

1003-7713/2005/03-457-6

丙三醇浓溶液玻璃化转变与结构松弛参数 DSC 分析*

高 才, 周国燕, 胥 义, 胡桐记, 华泽钊**
(上海理工大学低温医学与食品冷冻研究所, 上海 200093)

摘 要: 利用差示扫描量热仪研究了 5 种高浓度丙三醇水溶液(60%、70%、80%、90%、100%)的玻璃化转变行为,以考察水分含量和升降温速率对其玻璃化转变行为和结构松弛参数的影响.采用 4 种线性升降温速率(10、15、20、25 K/min)获得玻璃化转变的相关参数.利用 Gordon-Taylor 方程对玻璃化转变温度的分析结果表明,水对丙三醇增塑常数的计算结果与升降温速率和玻璃化转变温度的读取方法有很大关系.玻璃化转变过程的比热容变化不仅随水分含量的增加而增加,而且与升降温速率也有一定的依赖关系.结构松弛活化能的计算结果表明,随体系水分含量的增加,体系的结构松弛活化能和动力学脆度都逐渐降低.随水分含量的变化,热力学脆度和动力学脆度表现出相反的变化趋势.

关键词: 玻璃化转变; 丙三醇; 差示扫描量热法; 增塑常数; 热容; 松弛活化能; 脆度
中图分类号: O645 文献标识码: A

Glass Transition and Structure Relaxation Parameters of Glycerol/Water Mixtures with High Concentrations: A DSC Study*

Gao Cai, Zhou Guoyan, Xu Yi, Hu Tongji, Hua Zezhao**

(Institute of Cryomedicine and Food Refrigeration, Shanghai University for Science and Technology, Shanghai 200093)

Abstract In order to examine the effects of water contents and heating/cooling rates on the glass transition and the structure relaxation parameters of glycerol/water mixtures, five aqueous solutions (60%, 70%, 80%, 90% and 100%) were investigated using the differential scanning calorimetry. Four scanning rates (10, 15, 20, 25 K/min) were used to obtain the glass transition parameters. The fitting results of plasticization constants indicated that Gordon-Taylor relationship could not be used effectively without considering scanning rates and that point on calorimetric step was chosen as the glass transition temperature. The specific heat changes during glass transition processes were relative not only to water content but also to heating rates. With the increasing of water contents in glycerol aqueous solutions, the structure relaxation activation energies and dynamic fragilities were decreased. Since the thermodynamic fragilities were increased with the increasing of water content, so the dynamic fragility and thermodynamic fragility were changed inversely if the water contents were changed in glycerol/water mixtures.

Key words Glass transition, Glycerol, DSC, Plasticization constant, Specific heat, Activation energy, Fragility

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50376040, 50206013), Key Specialty Foundation of Shanghai Municipal Education Commission, Young Foundation of Shanghai Municipal Education Commission(02GQ25).

** Corresponding author, Tel: 021-65685291, Email: tchua@sh163.net

Received 9 April 2004; in final form 20 September 2004.

1 引言

丙三醇(甘油)具有很强的玻璃形成能力,常用于细胞和胚胎的玻璃化保存^[1]. 实用的玻璃化溶液有相当一部分含有丙三醇. 近期从低温保护的角度研究丙三醇及其水溶液较多^[2-7],但大多数是研究其水溶液的玻璃化转变温度与浓度的关系,或者丙三醇水溶液的成核和冰晶生长性质. 在非晶态物理学、物理化学、热化学、材料学等领域,也常见到关于醇类玻璃化转变和结构松弛的相关报道,但主要是研究单组分的情形^[8-10]. 食品科学中尽管也研究一些水溶液的玻璃化转变和结构松弛,但主要是针对一些糖类^[12,13],而多元醇通常不能用作食品添加剂. 这使得关于多元醇水溶液结构松弛参数的数据相当缺乏. 对于冷冻干燥产品而言,玻璃态基质结构松弛会对其中的活性成分的保存质量产生重要影响^[11]. 因此,研究醇类水溶液的玻璃化转变和结构松弛对于低温保存和冷冻干燥都具有重要意义.

本工作选择丙三醇水溶液为模型系统,研究在高浓度区,水分含量对玻璃化转变行为及相关松弛参数的影响. 选择高浓度是为了避免在降温过程中形成冰晶,从而可以消除冰晶对玻璃化行为的影响. 我们的研究已表明,冰晶对玻璃态基质的玻璃化转变行为有明显影响^[14]. 本工作虽然只选择了丙三醇水溶液为研究对象,得出的结论会对其他多元醇水溶液的玻璃化行为的研究具有借鉴意义.

2 材料与方法

丙三醇为国产分析纯试剂(上海生化试剂有限公司),含水量小于0.2%. 溶液用二次蒸馏水按质量浓度配制. 共选择5种浓度,分别是60%、70%、80%、90%、100%,分别称作G60、G70、G80、G90、G100. 实验采用的功率补偿型差示扫描量热仪是DSC-Pyris Diamond(Perkin-Elmer, Newark, CT). 温度标定采用环戊烷(纯度大于99.9%)的晶-晶转变点(-135.06 °C, 降温)和纯水(二次蒸馏)的熔点(0 °C, 升温)进行两点标定;热焓标定采用纯水(二次蒸馏)的融化潜热(333.88 J/g)进行单点标定. 标定速率10 K/min. 冲洗气体为高纯度氦气(纯度大于99.999%),流量25 mL/min并保持不变. 样品皿为标准液体铝皿,参比侧放一个与样品皿相同的空皿. 实验中取试样量10~15 mg,置于样品皿中央. 采用三个平行样,每个样重复三次.

玻璃化转变温度在升温过程中读取. 所采用的降温速率(q^-)与升温速率(q^+)相同. 选择了四种升降温速率,即 $q^- = q^+ = 10、15、20、25$ K/min. 利用扫描量热测量玻璃化转变温度时,升温速率对测量结果稍有影响. 升温速率提高,则测量得到的玻璃化转变温度偏高. 在进行温度标定时,采用了仪器软件中的延迟补偿技术^[15].

玻璃化分析计算软件为Pyris Software 5.0(Perkin-Elmer)^[15]. 比热容计算采用两线法,计算软件采用Perkin-Elmer的比热容计算软件. 数据拟合采用的是Matlab[®]曲线拟合工具.

3 实验结果

功率补偿型利用差示扫描量热仪(DSC)直接量取的是热流. 当样品质量和扫描速率已知时可计算出样品的比热容. 图1给出的是在10 K/min的升温速率下,不同浓度的丙三醇水溶液玻璃化转变区域的比热容变化. 升温前先以10 K/min降温到-140 °C,稍加平衡并让热流归零后,以10 K/min

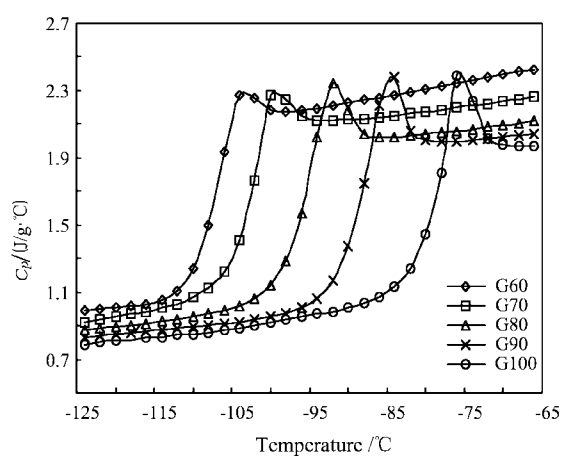


图1 丙三醇浓溶液玻璃化转变区域比热容变化
Fig. 1 Specific heat change during glass transition of glycerol aqueous solutions

升温. 图中的台阶状变化即是玻璃化转变过程. 可见,随水分含量的增加,玻璃化转变温度逐渐降低. 在玻璃化转变前后,体系的比热容都随水分含量的增加而增加. 这是显而易见的,因为水的比热容比丙三醇的比热容大. 在玻璃化转变区域的高温侧,有一个吸热峰,这是由结构松弛引起的焓恢复过程. 浓度越高,则峰越大. 这是因为浓度高则玻璃化转变温度高,在相同的升降温速率下,处在玻璃化转变温度以下的时间较长,松弛程度要大一些. 在量热曲线上,

玻璃化转变是在一定的温度区间内完成的, 选择台阶上的哪一点作为玻璃化转变温度目前尚无统一规定. 表 1 给出不同浓度、不同降温速率、不同读取方

法获得的玻璃化转变温度. 表 2 给出不同浓度丙三醇水溶液玻璃化转变过程中的比热容变化.

表 1 DSC 测得的丙三醇水溶液玻璃化转变温度 T_g ($^{\circ}\text{C}$)

Table 1 Glass transition temperature T_g ($^{\circ}\text{C}$) of glycerol aqueous solutions measured by DSC

$q/(K/min)$	Solutions	Onset	Half C_p	Half width	Point of Inflection	Limited fictive temperature
10	G60	-110.79	-109.14	-108.96	-107.48	-111.10
	G70	-105.04	-103.35	-103.27	-101.70	-105.05
	G80	-98.91	-97.13	-96.93	-95.33	-99.18
	G90	-91.46	-89.83	-89.64	-87.86	-91.63
	G100	-81.67	-80.10	-79.94	-78.21	-81.74
15	G60	-109.20	-107.08	-107.05	-105.97	-109.52
	G70	-104.47	-102.70	-102.54	-100.94	-104.73
	G80	-97.75	-96.02	-95.82	-94.06	-97.93
	G90	-90.70	-88.88	-88.75	-86.82	-90.59
	G100	-80.94	-79.37	-79.12	-77.40	-81.60
20	G60	-109.42	-107.40	-107.28	-105.67	-109.73
	G70	-103.72	-101.83	-101.72	-99.88	-103.67
	G80	-97.27	-95.32	-95.17	-93.48	-97.29
	G90	-90.12	-88.29	-88.12	-86.28	-90.30
	G100	-80.38	-78.66	-78.42	-76.28	-81.01
25	G60	-108.81	-106.81	-106.7	-105.08	-108.68
	G70	-103.09	-101.19	-101.05	-99.21	-103.01
	G80	-96.73	-94.69	-94.57	-92.74	-96.61
	G90	-89.56	-87.72	-87.51	-85.51	-89.83
	G100	-79.94	-78.02	-77.84	-75.97	-80.24

表 2 不同浓度丙三醇水溶液玻璃化转变过程比热容变化 ΔC_p 及其与扫描速率的关系 (J/g K)

Table 2 Specific heat change ΔC_p during glass transition of glycerol aqueous solutions and scanning rate dependence (J/g K)

$q/(K/min)$	C_p				
	G60	G70	G80	G90	G100
10	0.998 ± 0.005	0.978 ± 0.011	0.964 ± 0.004	0.940 ± 0.006	0.865 ± 0.013
15	0.973 ± 0.007	0.961 ± 0.012	0.949 ± 0.003	0.931 ± 0.004	0.852 ± 0.009
20	0.962 ± 0.012	0.946 ± 0.014	0.932 ± 0.009	0.918 ± 0.009	0.832 ± 0.007
25	0.947 ± 0.014	0.939 ± 0.007	0.920 ± 0.008	0.914 ± 0.011	0.813 ± 0.011

4 讨论

4.1 水的增塑作用

水-溶质二元系的玻璃化转变温度会随着水分

含量的增加而降低(如图 1 和表 1 所示),称为水的增塑作用. Gordon-Taylor 方程是描述水的增塑作用的方程^[16],具有如下形式:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2}}{w_1 + kw_2} \quad (1)$$

其中, T_g 为二元系玻璃化转变温度; T_{g1} 和 T_{g2} 分别为纯溶质的玻璃化转变温度和水的玻璃化转变温度 ($T_{g2} = -135 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[17]); w_1 和 w_2 分别为溶液中溶质和水的质量分数; $k = \Delta C_{p2} / \Delta C_{p1}$, 被称为是增塑常数; ΔC_{p1} 和 ΔC_{p2} 分别为纯溶质和纯水在玻璃化转变过程中的比热容变化. 通常, ΔC_{p1} 是比较容易测定的. 但对于纯水而言, 由于实现玻璃化的条件极为苛刻, 因此通常是用拟合得到的 k 值计算纯水的 ΔC_{p2} . 利用 Gordon-Taylor 方程拟合水对丙三醇的增塑效果时, 获得的结果存在较大的偏差^[18].

本工作的分析结果表明, 水对丙三醇的增塑常数不仅与玻璃化转变温度的读取方法有很大关系, 而且也 and 实验选择的升降速率有关, 如图 2 所示. 显然, 利用玻璃化转变的外推起始温度和极限假想温度拟合得到的值较大, 用半比热温度和半宽温度获得的值大体相当, 用拐点温度拟合得到的值最小. 随升降速率的提高, k 值也逐渐降低. 误差分析的结果表明, 用极限假想温度和外推起始温度获得的结果误差限最小, 而用拐点温度获得的结果误差限最大. 而且, 随升降速率的提高, 误差限也逐渐变大, 这是因为升降速率较高时仪器的控温精度下降, 数据的重复性也下降. 由于拟合误差限实际上表示了数据的重复性. 因此, 可以判断极限假想温度和外推起始温度是玻璃化转变过程中的稳定点, 而拐点温度是不稳定的. 在本实验条件下, k 值在 1.245 ~ 1.858 波动. 显然, 不注明玻璃化转变温度读取方法和升降速率的 k 值是毫无意义的.

4.2 玻璃化转变过程中的比热容变化

从表 2 中可以看出, 丙三醇水溶液玻璃化转变过程比热容变化随水分含量的增加而增加. 这表明对于过冷丙三醇水溶液, 比热容中的位形部分随水分含量的增加而增加. 高的热容变化值表明, 当温度降低到体系的玻璃化温度以下, 液体结构会发生较大的改变. 由于 DSC 方法测量玻璃化转变温度是通过跟踪玻璃化转变过程的比热容变化实现的, 因此, 只要在降温过程中不形成冰晶, 体系中水分含量的增加反而会加强对玻璃化转变的鉴别. 而通常人们认为体系中水分含量越高, 玻璃的形成趋势越不明显. 这是因为水分含量超过一定限度 (即较稀的水溶液), 就会在降温过程中形成一部分冰晶, 从而弱化玻璃化转变的比热容变化信号. 所以这些看法与

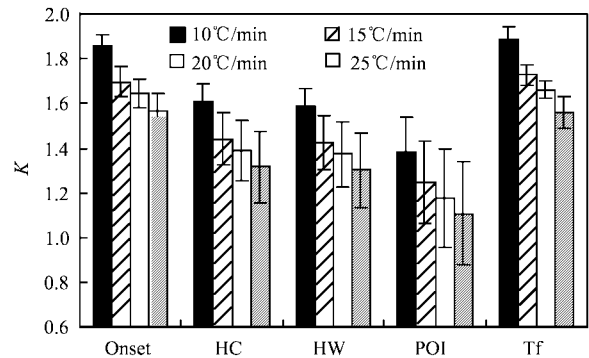


图 2 水对丙三醇增塑常数 K 的拟合结果与玻璃化转变温度的读取方法和升降速率的关系

Fig. 2 Plasticization constant K calculated using glass transition temperature obtained by different methods and its dependence of scanning rates

我们在浓溶液中发现的现象并不矛盾. 从表 2 中还可以看出, ΔC_p 与通过玻璃化转变区域的升温速率也有关系, 在我们所选择的四种升降速率下, 随着升降速率的增加, ΔC_p 值略有降低. 从升温的角度来解释, 如果升温速率大, 则玻璃体的松弛程度就小, 由此引起的玻璃化转变前的热流下冲就小. 对于多数低温保护剂而言, 由于玻璃化转变前的热流下冲信号很微弱, DSC 很难检测到, 但对于丙三醇玻璃形成系统, 则可以检测到较明显的热流下冲信号^[8]. 由于 DSC 不是直接测量比热容, 而是根据热流数据计算比热容, 因此较小的热流下冲对应较小的 ΔC_p . 这也说明, 松弛动力学不仅影响玻璃化转变温度, 也影响玻璃化转变过程中的比热容变化.

4.3 结构松弛活化能

玻璃形成液体的结构松弛过程是一个受动力学因素制约的液体结构对外部环境参数 (如温度) 响应的过程. 玻璃化转变温度是一个与降温速率有关的量. 通常将降温速率 10 K/min 的条件下, 松弛时间 (延迟时间) 超过 100 s, 就认为体系发生了玻璃化转变^[19].

TNM (Tool-Narayanawamy-Moynihan) 模型^[20] 很好地描述了偏离平衡态的结构松弛过程, 形如:

$$\tau(T, T_f) = \tau_0 \exp \left[\frac{x \Delta H^*}{RT} + \frac{(1-x) \Delta H^*}{RT_f} \right] \quad (2)$$

其中, τ_0 为指前因子, 表示平衡态液体在无限高温下的松弛时间; ΔH^* 为结构松弛活化能 (表观活化能); R 为通用气体常数; x 为非线性参数, 将松弛时间 τ 分为依赖于温度 T 和依赖于假想温度 T_f (表征结构信息的温度) 两部分. 由于玻璃化转变温

度和升降速率有依赖关系,而松弛时间和结构松弛活化能有定量关系(式(2)),因此,通过考察玻璃化转变温度随扫描速率的变化就可求取松弛活化能. Moynihan 等人给出计算松弛活化能的公式^[21]:

$$\frac{d \ln |q|}{d(1/T_f')} = - \frac{\Delta H^*}{R} \quad (3)$$

其中 q 为降温速率; T_f' 为极限假想温度. 本工作采用 10、15、20、25 K/min 共 4 种线性升降温温度程序,且升温 and 降温速率相等,计算结果见图 3.

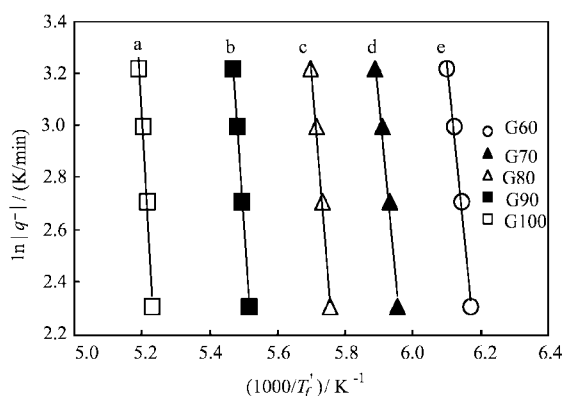


图3 丙三醇水溶液结构松弛活化能计算
离散点为实验数据,实线为最小二乘拟合曲线,
曲线的斜率即为 $-\Delta H^*/R(10^3 \text{ K})$.

Fig. 3 Plot of logarithm of cooling rates versus fictive
temperatures for glycerol/water mixtures

Points are experimental data, and solid lines
are the best-fit lines, and the slopes are
the $-\Delta H^*/R(10^3 \text{ K})$.

- $y = -23.794x + 126.78$, $R^2 = 0.9864$,
- $y = -19.242x + 108.44$, $R^2 = 0.9934$,
- $y = -16.665x + 98.232$, $R^2 = 0.9965$,
- $y = -14.487x + 88.574$, $R^2 = 0.9871$,
- $y = -12.984x + 82.455$, $R^2 = 0.9943$.

从图3中可以看出,随着水分含量的增加,丙三醇/水玻璃形成系统的结构松弛活化能逐渐降低.显然,这些活化能的值比简单转变(反应)的活化能要高很多,可以解释为协同松弛共享这一活化能^[21].在高浓度果糖/水二元系中, Mehl 发现体系的结构松弛活化能并不是随溶质浓度的增加而单调增加,而是在溶质的质量浓度大于 85% 后才开始单调增加.在此浓度之前,结构松弛活化能随浓度的增加呈现微小波动,但不表现出明显增加的趋势^[12].在本工作选择的浓度范围内($\geq 60\%$),并未发现这一现象.可能是因为丙三醇与水之间的相互作用要比果糖与水之间的相互作用简单.

4.4 脆度

液体脆性的概念由 Angell 提出^[22-25]. 衡量液体脆性的指标称为脆度,其定义为^[26]:

$$m = \left. \frac{\partial \log \tau(T)}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (4)$$

m 也称为动力学脆度; $\tau(T)$ 为结构松弛时间. 上述定义式在量热方法中的具体形式^[27]为:

$$m = \frac{-\Delta H}{2.303RT_g} \quad (5)$$

式中 ΔH 为结构松弛活化能(kJ/mol). 在使用上式时,文献[28]推荐使用玻璃化转变台阶的拐点温度为玻璃化转变温度,但拐点属于不稳定点,波动较大,因此,本工作选择稳定性较好的 Onset 温度为玻璃化转变温度. m 的计算结果列于表 3.

表3 丙三醇水溶液的脆度
Table 3 Fragility of glycerol aqueous solutions

Solution	T_g/K^a	$(-\Delta H/R)/10^3 \text{ K}$	m
G60	162.05	12.984 ± 1.209	34.79 ± 3.24
G70	168.01	14.487 ± 1.052	37.42 ± 2.72
G80	173.76	16.665 ± 0.980	41.53 ± 2.45
G90	181.32	19.242 ± 1.111	45.99 ± 2.66
G100	191.21 ^b	23.794 ± 0.449 ^c	53.96 ± 1.02 ^d

- The values are measured during heating processes and the heating rate is 10 K/min.
- The values given in literature [29] is 193 K (adiabatic calorimetry) and 190 K is also given in literature [19] (method is not given).
- The value given in literature [19] is 26.
- The value given in literature [29] is 53.

从表3中可以看出,随着水分含量的增加,丙三醇/水二元玻璃化溶液的脆度明显降低,说明在玻璃化转变过程中,丙三醇水溶液的松弛行为受浓度的影响是显著的. 随水分含量的增加,脆度的变化也不像果糖/水二元玻璃化溶液^[12]那样出现反常,而是呈现简单的下降趋势. 由于玻璃化转变过程中的热容变化包含了结构松弛信息,因此也称为热力学脆度^[30,31]. Huang 等人对一些物质的热力学脆度和动力学脆度进行了总结^[30],发现物质的热力学脆度和动力学脆度有三类关系,一类是变化趋势相同,比如一些无机液体;一类是没有明显的关系,比如一些氢键小分子有机液体;一类是变化趋势相反,比如一些玻璃形成聚合物液体和有机小分子玻璃. 本工作热

力学脆度与动力学脆度的关系如图4所示. 显然, 二者的变化趋势相反.

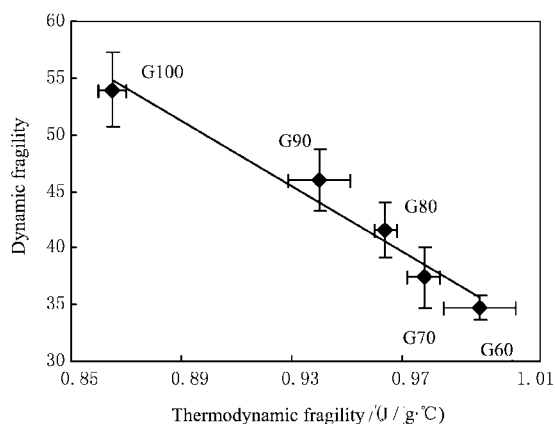


图4 五种浓度丙三醇水溶液动力学脆度与热力学脆度间的关系

直线是线性最小二乘拟合得到.

Fig. 4 Relationship between dynamic fragility and thermodynamic fragility of glycerol aqueous solutions
Solid lines is obtained by linear curve fitting.

5 结论

采用差示扫描量热技术,研究了高浓度丙三醇/水玻璃形成系统的玻璃化转变行为和结构松弛参数. 作为增塑剂,水的含量不仅降低丙三醇/水体系的玻璃化转变温度,对玻璃化转变过程的比热容变化、结构松弛活化能、脆度等都有明显的影响. 分析表明,利用 Gordon-Taylor 方程描述水对丙三醇的增塑效果时,增塑常数是一个与玻璃化转变温度的读取方法和升降温速率都有关系的量. 玻璃化转变前后的比热容变化不仅和样品本身的组分有关,还和升降温速率有关. 随水分含量的增加和升降温速率的降低,玻璃化转变前后的热容变化值增加. 结构松弛活化能的分析结果表明,随体系水分含量的增加,结构松弛活化能逐渐降低. 脆度的计算结果表明,随体系水分含量的增加,动力学脆度明显降低,且热力学脆度和动力学脆度有明显的相关性,随水分含量的变化,热力学脆度和动力学脆度的变化方向相反.

参 考 文 献

[1] Hua Z Z (华泽钊), Ren H S (任禾盛). *Cryobiology and Cryomedicine Technology (低温生物医学技术)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1994.
[2] Vigier G, Vassouille R. *Cryobiology*, 1987, **24**: 345
[3] Hey J M, Macfarlane D R. *Cryobiology*, 1996, **33**: 205
[4] Hey J M, Macfarlane D R. *Cryobiology*, 1998, **37**: 119

[5] Iijima T. *Cryobiology*, 1998, **36**: 165
[6] Hey J M, Macfarlane D R. *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **211**: 262
[7] Gao C (高才), Zhou G Y (周国燕), Xu Y (胥义), et al. *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2004, **20**: 123
[8] Claudy P, Jabrane S, Létoffé J M. *Thermochim Acta*, 1997, **293**: 1
[9] Mehl P M. *Thermochim Acta*, 1996, **272**: 201
[10] Angell C A, Smith D L. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**: 3845
[11] Pikal M J. *Freeze-drying of Pharmaceutical and Biology Products*, Edited by Louis Ray, et al. Marcel Dekker, Inc. New York: Baseal, 1999.
[12] Mehl P M. *Thermochim Acta*, 1998, **324**: 215
[13] Mehl P M. *Proceeding of the 11th Congress on Thermal Analysis and Calorimetry*, Philadelphia, PA, 1996. 119
[14] Gao C (高才), Wang W H (王文华), Hu T J (胡桐记), et al. *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2004, **20**: 701
[15] Pyris Software 5.02 User Manual, Perkin-Elmer, 2002.
[16] Gordon M, Taylor J S. *J. Appl. Chem.*, 1952, **2**: 493
[17] Johari G P, Halbrucker A, Mayer E. *Nature*, 1987, **330**: 552
[18] Jabrane S, Létoffé M J, Counieux J J, Claudy P. *Thermochim Acta*, 1996, **290**: 31
[19] Hodge I M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **169**: 211
[20] Moynihan C T, Eastal A J, DeBolt M A, Tucker J. *J. Am. Ceramic Soc.*, 1976, **59**: 12
[21] Hodge I M. *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, **131/133**: 435
[22] Angell, C. A. *J. Phys. Chem. Solids*, 1988, **49**: 863
[23] Angell, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* 1991, **131/133**: 13
[24] Angell, C. A. *Science*, 1995, **267**: 1924
[25] Angell, C. A. *Polymer*, 1997, **38**: 6261
[26] Bohmer R, Ngaik L, Angell C A, Plazek D J. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 4201
[27] Simatos D, Blond G, Perez J. *Basic Physical Aspects of Glass Transition*, in: Barbosa-Canovas G V, Welti-Chanes J. Eds., *Food Preservation by Moisture Control: Fundamentals and Applications*, Thecnomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1995.
[28] Moynihan C T, Schroeder J. *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **160**: 52
[29] Angell C A. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 1997, **102**: 171
[30] Huang D, McKenna C B. *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**: 5621
[31] Roland C M, Santangelo P C, Nagi K L. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**: 5593