

多元醇固—固相变机理的研究*

王小伍[†] 徐海红

(华南理工大学物理系, 广州 510640)

(2010年5月29日收到; 2010年6月24日收到修改稿)

多元醇在一定温度下发生固—固相变, 大量文献都报道了它们的固—固相变焓、相变温度以及相图, 并认为相变焓与氢键有关. 本文以 IR 光谱测试结果以及量热实验结果为基础, 定量探讨了 NPG (neopentylglycol), PG (pentaglycerino), PE (pentaerythritol) 的固—固相变焓与氢键的关系, 进一步解释了相变的机理: NPG, PG, PE 分子在发生固—固相变前, —OH 形成分子间氢键, 分子具有层状结构. 相变后, NPG, PG, PE 分子沿着层面移动, 移动过程中部分氢键断裂, 分子发生相变时所吸收的能量主要用于断裂部分氢键和改变保留的氢键的振动能.

关键词: 固—固相变, 相变焓, 氢键, 红外光谱

PACS: 05.50.+q, 05.70.Fh, 64.70.K-

1. 引言

近年来, 相变蓄热材料得到了越来越多的重视和研究, 一些无机蓄热材料已经应用到工程上. 具有固—固相变特性的有机材料, 由于其适宜的相转变温度、较高的相变焓、弱腐蚀性和相变时较小的体积变化也引起了研究者浓厚的兴趣. 多元醇 NPG (2, 2-dimethyl-1, 3-propanediol, neopentylglycol), PG (2-hydroxymethyl-2-methyl-1, 3-propanediol, pentaglycerino), PE (2, 2-bis(hydroxymethyl)-1, 3-propanediol, pentaerythritol) 等在一定温度下将由有序的结晶状态转变为无序的塑料晶体状态, 大量文献都报道了他们的固—固相变焓、相变温度以及相图^[1-4]. 本文以 IR 光谱测试结果以及量热实验结果为基础, 探讨了 NPG, PE, PG 发生固—固相变时, 氢键与相变焓的关系, 进一步解释了相变机理.

2. 实验

2.1. 药品准备

NPG, PG, PE 经干燥后研磨, 干燥皿中放置 24 h 取出待用.

2.2. 仪器和实验

德国布努克傅里叶变换红外光谱仪, 型号: TENSOR27, 氮气氛围, KBr 压片, 分辨率: 0.5 cm^{-1} , 扫描次数: 5, 扫描范围: $400-4000 \text{ cm}^{-1}$.

日本岛津公司 DT-40 热分析仪, 氮气氛围, 升温速率: $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 参比物: $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$, 精确度: 0.1°C .

3. 实验结果

3.1. NPG, PG, PE 的红外光谱分析

表 1 给出了常温下 NPG, PE 两种多元醇的红外吸收光谱, 吸收波段在 $3200-3300 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 这是缔合成分子间氢键的—OH 特征吸收峰, 从表 1 中可以看出, 特征吸收频率 ν 随分子的—OH 数增加而减小, 说明分子中—OH 数目越多则分子间缔合的氢键越强.

表 1 常温下 NPG, PE 分子间氢键的傅里叶变红外光谱实验数据

	ν/cm^{-1}	$\nu_{1/2}/\text{cm}^{-1}$
NPG	3217	139
PE	3295	270

3.2. NPG, PG, PE 的量热分析

本 NPG, PG, PE 的固—固相变量热实验数据见

* 华南理工大学中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: X2LXD2104550)资助的课题.

[†] E-mail: journey5@163.com

表2 NPG, PG, PE 的固—固相变温度和相变焓

	每分子—OH 数	固—固相变温度/°C	固—固相变焓/(kJ/mol)	固—液相变温度/°C	固—液相变焓/(kJ/mol)
NPG	2	42.4	12.4	126.4	3.2
文献数据		42 ^[5]	12.8 ^[5]	129.5	4.3
PG	3	86	19.4		
文献数据		84.8 ^[5]	21.1 ^[5]	199.4	4.8
PE	4	185.4	44.2	257.4	5.7
文献数据		186.4 ^[5]	41.2 ^[5]	259.3	5.3

表2. 表2中同时列出了文献[5]报道的固—固相变量热实验数据.

从表2中可以看出, 固—固相变焓随分子的一OH数增加而增加, 但与分子的一OH数不成正比.

4. 分子间氢键与相变焓的关系

文献[6]认为 NPG, PE 的固—固相变焓可以用以下公式表示:

$$\Delta H = T_s \Delta S = nB_h + \Delta H_0, \quad (1)$$

ΔH_0 为非氢键能对相变焓的贡献, B_h 为平均氢键能, 对于 NPG, PE, B_h 大约为 9.7 kJ/mol, n 为每一分子多元醇中的平均氢键数目, 与每分子中—OH 数目 N 的关系为 $n = \frac{N^2}{4}$.

虽然(1)式与 NPG, PE 的固—固相变焓实验数据符合很好, 但是, 很难对公式中 $n = \frac{N^2}{4}$ 作出合理的解释: 既然 B_h 为平均氢键能, n 代表的就应该是每摩尔物质相变时断裂的分子间氢键数目, 由于组成分子间氢键的 O 原子来自两个分子的一OH, PE 对应的 n 值不可能等于 4. 此外, PG 与 NPG, PE 的分子结构非常相似, 只是 NPG, PE 每分子—OH 数目 N 分别为 2, 4, PG 每分子—OH 数目为 3, 而且无论相变前后, PG 与 PE 还具有相同的晶形结构和接近的晶格常数, 但将(1)式运用到 PG, PG 对应的 ΔH_0 却为负值.

从量子力学角度, 分子的能量是量子化的, 平动能能级间距很小, 平动能可以认为是连续的, 转动能级和核能级不连续, 但能级差较小, 转动吸收光谱在微波段, 核能级的吸收已经落在无线电波范围. 振动能级比转动能级大, 吸收光谱在红外段. 电子能级比振动能级还要大很多, 吸收光谱在紫外和可见光范围.

当大量分子处于热平衡时, 分子在各个能量状态的分布满足 Boltzmann 统计分布

$$\frac{n_h}{n_l} = e^{-\Delta E/kT}, \quad (2)$$

n_h, n_l 分别表示高能级和低能级的分子数目, ΔE 为能级差, k 为 Boltzmann 常数, T 为温度.

把(2)式分别应用于常温和高温下(固—固相变后)的 NPG, PG, PE, 可以得出常温和高温下处于各个转动能级以及核能级的 NPG, PG, PE 分子数目相差不多, 进一步考虑到转动能级以及核能级相对较小, 因此, 在本文的讨论中忽略由于分子的转动能和核能变化对固—固相变焓的贡献.

把(2)式分别应用于常温和高温下(固—固相变后)的 NPG, PG, PE 的电子能级, 常温和高温下绝大多数的 NPG, PG, PE 分子都处于基态, 因此, 本文认为相变前后分子电子能级的变化对固—固相变焓没有贡献, NPG, PG, PE 的固—固相变焓主要产生于分子振动能量的变化以及氢键能.

根据量子力学, —OH 的振动能级可以表示为

$$\varepsilon_V = \left(V + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (3)$$

h 为 Planck 常数, V 为振动量子数. 根据跃迁选律, $\Delta V = \pm 1$, 也即振动频率等于红外吸收频率.

文献[7]报道了对 NPG, PG, PE 的变温红外光谱实验. 根据文献[7]的报道, 相变前后, NPG, PG, PE 分子的 CH_3, CH_2 基团的红外吸收频率基本没有明显变化, —OH 吸收峰在 $3300\text{—}3400 \text{ cm}^{-1}$ 内, 且随温度升高而向高频方向明显移动. 文献[5]也报道了—OH 官能团 $3300\text{—}3400 \text{ cm}^{-1}$ 内的吸收峰随温度移动这一现象. 此外, 文献[7]还报道了当温度高于各自相变温度后, 在高于 3600 cm^{-1} 处还可以观测到新的强的吸收峰.

文献[5, 7]报道的 $3300\text{—}3400 \text{ cm}^{-1}$ 内的吸收峰对应的是缔合—OH 的特征吸收频率. 随着温度

的升高,氢键变弱,O—H键变强,键长变短,因而—OH官能团的振动频率变大,红外吸收频率出现了随温度增加而向高频移动的结果。(1)式中的 ΔH_0 对应的正是分子中缔合—OH随温度升高而发生的振动能量的变化,由于—OH振动受偶极矩诱导,振动频率受折合质量和化学键的力常数影响,NPG,PG,PE中的缔合—OH具有不同的吸收频率,所以NPG,PG,PE对应的 ΔH_0 值有所不同,但至少PG对应的 ΔH_0 不为负数。

相变前,NPG,PG,PE通过—OH形成分子间氢键,分子具有层状结构.相变时,NPG,PG,PE分子必须要沿着层面移动,才能由低对称的晶体结构变为面心立方高对称结构,移动过程中部分氢键必然断裂^[8].文献[7]报道的 3600 cm^{-1} 正是氢键断裂后的自由—OH的特征吸收频率,即当NPG,PG,PE发生相变时,部分氢键断裂,形成了自由—OH,部分—OH仍旧保留氢键,但氢键能减弱,分子发生相变时所吸收的能量主要用于断裂部分氢键以及削弱剩余的氢键。

NPG相变前为单斜晶型($a = 5.985\text{ \AA}$, $b = 10.877\text{ \AA}$, $c = 10.101\text{ \AA}$, $Z = 4$, $\beta = 99.75^\circ$),相变后为面心立方晶型($a = 8.860\text{ \AA}$, $Z = 4$).PG相变前为四面体晶型($a = 6.052\text{ \AA}$, $c = 8.845\text{ \AA}$, $Z = 2$),相变后均为面心立方晶型($a = 8.866\text{ \AA}$, $Z = 4$).PE相变前为四面体晶型($a = 6.079\text{ \AA}$, $c = 8.754\text{ \AA}$, $Z = 2$),相变后为面心立方晶型($a = 8.995\text{ \AA}$, $Z = 4$)^[5].每分子NPG,PG,PE中—OH数分别为2,3,4,相变前NPG,PG,PE通过—OH形成的氢键具有层状结构,相变时NPG,PG,PE分子沿着层面移动^[9,10],移动过程中发生氢键断裂的分子摩尔比分别为 $(2 \times 1/2 + 8 \times 1/8)/4$, $(4 \times 1/4 + 1 \times 1/3)/2$, $(4 \times 1/4 + 1 \times$

$3/4)/2$.

根据(2)式,(3)式以及文献[5]的结果,本文计算了NPG,PG,PE的固—固相变焓,结果见表3.计算中取NPG,PG,PE的氢键能平均值为 18 kJ/mol ^[11].

表3 根据IR数据计算的固—固相变焓

	固—固相 变焓 /(kJ/mol)	固—固相变时 发生氢键断裂 的分子摩尔比/%	氢键断裂 能对相变焓 的贡献率/%
NPG	11.3	50	79.3
PG	21.7	0.67	82.9
PE	37.4	87.5	84.1

与表2的实验数据相对比,NPG,PG的计算结果与实验结果符合较好,PE的计算结果误差稍大,这可能是由于平均氢键能的取值造成.从表1中可以看出,缔合氢键的特征吸收频率随分子的—OH数增加而减小,说明分子中—OH数目越多则分子间缔合的氢键越强,相变时,PE断裂的氢键数最多,因此,平均氢键能的取法造成了PE相对较大的误差。

5. 结 论

NPG,PG,PE分子在发生固—固相变前,—OH形成分子间氢键,分子具有层状结构.相变后,NPG,PG,PE分子必须沿着层面移动,移动过程中部分氢键断裂,分子发生相变时所吸收的能量主要用于断裂部分氢键以及削弱保留的氢键.根据此相变机理,利用IR实验数据,计算了NPG,PG,PE的固—固相变焓,计算结果与实验数据基本符合。

[1] Barrio M, Font J, Muntasell J, Navarro J, Tamarit J L 1998 *Solar Energy Materials* **18** 109
 [2] Barrio M, López D O, Tamarit J L, Negrier P, Haget Y 1996 *Journal of Solid State Chemistry* **124** 29
 [3] Dhanesh Chandra, Raja Chellappa, Wen-Ming Chien 2005 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** 235
 [4] Ji Z H, Zeng X H, Cen J P, Tan M Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1219 (in Chinese) [季正华,曾祥华,岑洁萍,谭明秋 2010 物理学报 **59** 1219]
 [5] Benson D K, Burrows R W, Webb J D 1986 *Solar Energy Materials* **13** 133

[6] Bettina Granzow 1996 *Journal of Molecular Structure* **381** 127
 [7] Feng H Y, Liu X D, He S M, Wu K Z, Zhang J L 1999 *Acta Physico-Chimica Sinica* **15** 850 (in Chinese) [冯海燕,刘晓地,何书美,武克忠,张建玲 1999 物理化学学报 **15** 850]
 [8] Zhang Z H, Han K, Li H P, Tang G, Wu Y X, Wang H T, Bai L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3160 (in Chinese) [张兆慧,韩奎,李海鹏,唐刚,吴玉喜,王洪涛,白磊 2008 物理学报 **57** 3160]
 [9] Chen Z H, Chen C L, Wen X L, Wen J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6277 (in Chinese) [陈钊,陈长乐,温晓莉,文军 2008 物理学报 **57** 6277]

[10] Gu B, Zhang F Sh, Huang Y G, Fang X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 036101-66

[11] Font J, Muntasell J 1994 *Materials Research Bulletin* **29** 1091

Mechanism of polyalcohol solid—solid phase change^{*}

Wang Xiao-Wu[†] Xu Hai-Hong

(*Applied Physics Department, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

(Received 29 May 2010; revised manuscript received 24 July 2010)

Abstract

Many polyalcohols will change from one crystal structure to another at certain temperatures. A lot of works had reported their phase change enthalpy, phase change temperature and phase diagram. It is taken that their phase change enthalpy must be related to their hydrogen bond. This article investigated quantitatively the relation between phase change enthalpy and hydrogen bond of NPG (neopentylglycol), PG (pentaglycerino) and PE (pentaerythritol) on the basis of infrared spectrum experimental data and calorimetric results. It was shown that before phase change, all the —OH are associated and as a result NPG, PG and PE form layer structure. After phase change, NPG, PG and PE move along the layer and as a result some hadrogen bonds break. Therefore the phase change enthalpy equals the energy used to break hydrogen plus the energy used to increase the vibration frequency of other still associated —OH.

Keywords: solid—solid phase change, phase change enthalpy, hydrogen bond, infrared spectrum

PACS: 05. 50.+ q, 05. 70. Fh, 64. 70. K –

^{*} Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. SCUT, X2LXD2104550).

[†] E-mail: jouney5@163. com