

多元醇二元体系固-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)

(2014年1月10日收到; 2014年3月25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. 本文以红外光谱测试结果以及量热实验结果为基础, 探讨了新戊二醇/季戊四醇二元体系的固-固相变焓与氢键的关系: 二元体系中部分分子间氢键变弱, 变弱的氢键更易于断裂; 温度上升到一定值, 新戊二醇在季戊四醇中的相向塑性晶体相相变时保留下来的氢键断裂, 形成二元体系的量热曲线的第二个吸收峰; 高新戊二醇浓度的二元体系, 可能保留下来的氢键数量少, 第二个吸收峰对应的焓值小, 但保留的氢键受新戊二醇影响更大, 第二个吸收峰对应的温度更低.

关键词: 固-固相变, 相变焓, 氢键, 红外光谱

PACS: 65.40.-b, 65.90.+i, 05.70.-a, 05.90.+m

DOI: 10.7498/aps.63.136501

1 引言

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, 适宜作为相变蓄热材料, 从而引起了研究者浓厚的兴趣. 多元醇新戊二醇(NPG, 2, 2-Dimethyl-1, 3-Propanediol, Neopentylglycol, $C_5H_{12}O_2$)、三羟甲基乙烷(PG, 2-Hydroxymethyl-2-Methyl-1, 3-Propanediol, Pentaglycerino, $C_5H_{12}O_3$)、季戊四醇(PE, 2, 2-Bis(Hydroxymethyl)-1, 3-Propanediol, Pentaerythritol, $C_5H_{12}O_4$)、三羟甲基氨基甲烷(TRIS, Trishydroxymethyl aminomethane, $C_4H_{11}O_3N$)等在一定温度下将由有序的结晶状态转变为无序的塑性晶体(plastic crystal)状态, 文献[1]以红外(IR, Infrared Spectroscopy)光谱测试结果以及量热实验结果为基础, 定量探讨了NPG, PG, PE一元体系的固-固相变焓与氢键的关系. 大量文献报道了它们的IR吸收光谱、固-固相变焓、相变温度以及相图[2-13].

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, TRIS二元体系固-固相变焓的规律, 解释了二元体系NPG/PE的相变机理.

2 实验

2.1 药品准备

NPG, TRIS, PE (均为化学纯)经干燥后研磨, 干燥皿中放置24 h取出待用. 称取适量NPG, PE, TRIS, 混合后组成不同摩尔比的NPG/PE, NPG/TRIS二元体系, 将各二元体系分别放入铜坩埚中加热至晶亮的液体, 冷却后研磨成粉末, 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: $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

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

* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 21106048)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xwwnag@scut.edu.cn

3 实验结果

3.1 NPG, TRIS, PE的IR光谱分析

图1为PE的傅里叶变红外光谱实验曲线,表1给出了常温下NPG, PE, TRIS以及TRIS/NPG二元体系的IR吸收光谱(w_{NPG} 表示NPG在二元体系中的摩尔比,比如在NPG/TRIS(PE)二元体系中, $W_{\text{NPG}}:0.4$,指的是0.4 mol NPG +0.6 mol TRIS (PE)). 3200—3300 cm^{-1} 范围内的吸收波段,是缔合成分子间氢键的—OH特征吸收峰, 2700 cm^{-1} 附近是缔合成分子间氢键的—NH₂特征吸收峰. 从表1中可以看出, NPG中—OH的特征吸收频率 ν 比PE中—OH的吸收频率大,说明分子中—OH数目越多则分子间缔合的氢键越强. TRIS/NPG二元体系中的—NH₂特征吸收频率大于纯TRIS中—NH₂特征吸收频率,这和文献[2]中报道的NPG/PE二元体系中—OH特征吸收频率大于纯NPG中—OH特征吸收频率的规律一致,说明在二元体系中形

成的氢键要弱. 从表1中还可以看出, NPG浓度越高,—NH₂特征吸收频率越大,说明NPG/TRIS中—NH₂缔合的氢键随NPG浓度增加而减弱,这和文献[2]中报道的NPG/PG中—OH缔合的氢键随NPG浓度增加而减弱的规律一致.

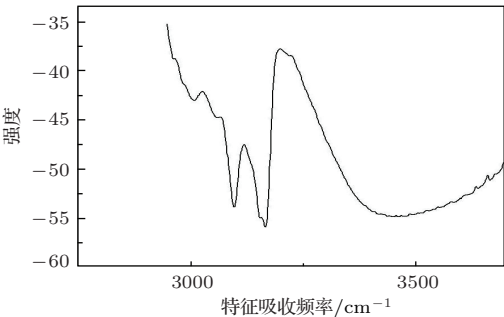


图1 PE傅里叶变红外光谱实验曲线

3.2 NPG, TRIS, PE的量热分析

NPG, TRIS, PE一元体系的固-固相变量热实验数据见表2, NPG/PE二元体系的固-固相变量热实验数据见图2.

表1 常温下NPG, PE, TRIS以及TRIS/NPG二元体系傅里叶变红外光谱实验数据

本实验	NPG	PE	TRIS	TRIS/NPG ($W_{\text{NPG}}:0.6$)	TRIS/NPG ($W_{\text{NPG}}:0.4$)	TRIS/NPG ($W_{\text{NPG}}:0.25$)
ν/cm^{-1}	3334	3291	2896	2955	2934	2927
文献[2]	NPG	PE	TRIS	PE/NPG ($w_{\text{NPG}}:0.85$)	PE/NPG ($w_{\text{NPG}}:0.55$)	PE/NPG ($w_{\text{NPG}}:0.31$)
ν/cm^{-1}	3369	3338	—	3348	3339	3338

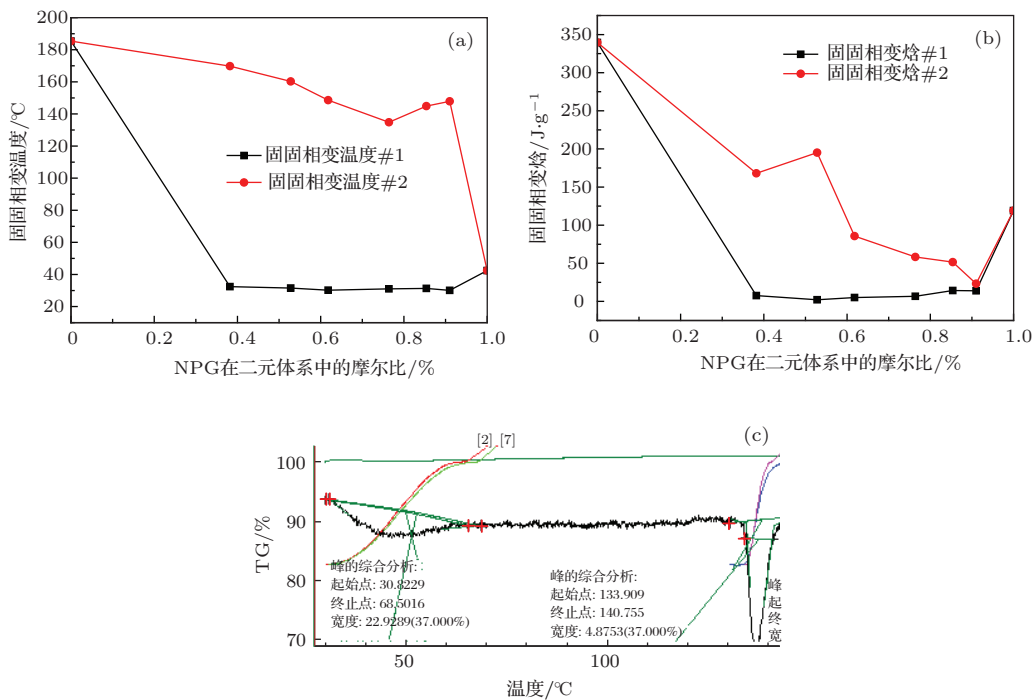


图2 NPG/PE二元体系量热数据 (a)相变温度;(b)相变焓;(c) NPG/PE($W_{\text{NPG}}:0.764$)二元体系量热曲线

表2 NPG, PE, TRIS, NPG/PE 的固-固相变温度和相变焓

	本实验 固-固相变温度/°C	文献 [3] 固-固相变温度/°C	本实验 固-固相变焓/J·g ⁻¹	文献 [3] 固-固相变焓/J·g ⁻¹
NPG	42.4	41.5	119.10	119.2
PE	185.4	188.4	339.55	304.1
TRIS	132.4	134.4	295.61	275.7

从图2中可以看出,二元体系NPG/PE出现了两个吸收峰,第二个吸收峰对应的相变焓随NPG比例增加而减少.

4 二元体系中分子间氢键与相变的关系

表3给出的是文献[4, 5]中报道的NPG, PE, TRIS相变前后的晶体结构参数.

纯多元醇分子在相变前,由—OH或者—NH₂构成分子间氢键, NPG沿基矢*a*方向通过—OH形成的分子间氢键具有链状结构, PE在垂直于基矢*c*平面内通过—OH形成的分子间氢键具有正方形结构. 相变时, 根据晶体结构变化情况可以推断出NPG, 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[6], 文献[2]报道的3600 cm⁻¹

IR吸收频率正是氢键断裂后的自由—OH的特征吸收频率, 另一部分—OH仍旧保留氢键, 但氢键能必然减弱[1,2].

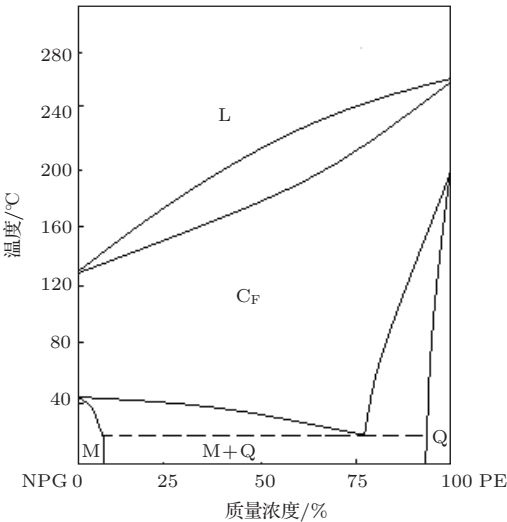


图3 NPG/PE相图

表3 NPG, PE, TRIS 的晶体结构参数 [4,5]

	NPG		PE		TRIS	
	晶型	晶格常数/nm	晶型	晶格常数/nm	晶型	晶格常数/nm
相变前	简单	<i>a</i> = 0.5985	体心	<i>a</i> = 0.6079	简单	<i>a</i> = 0.8853
	单斜	<i>b</i> = 1.0877	四方	<i>c</i> = 0.8745	正交	<i>b</i> = 0.7804
	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>c</i> = 1.0101 (<i>β</i> = 99.75°)	<i>I</i> 4		<i>Pn</i> 2 ₁ <i>a</i>	<i>c</i> = 0.880
相变后	面心立方	<i>a</i> = 0.8860	面心立方	<i>a</i> = 0.8995	体心立方	<i>a</i> = 0.6888

多元醇二元体系相变之前, 由于NPG, PE, TRIS具有不同的晶型结构, 两两之间互溶性很小[4]. NPG, PE的塑性晶相具有相同的晶型和相近的晶格常数, 分子结构也相似, 可以视为完全互溶. NPG/PE二元体系的固固相变温度均低于两纯组分固固相变温度, NPG/PE二元体系固固相变属于共析反应. 以NPG/PE二元体系量热实验数据所做相图如图3所示. 以M相代表PE在NPG中的相, Q相代表NPG在PE中的相, C_F相为共溶的塑性晶体相, L相代表液相. 当温度上升到

共析温度时, M相、Q相将首先向共析点转变. 如图4(a)所示, M相中, 基底NPG沿基矢*a*方向通过—OH形成的分子间氢键具有链状结构, 加入PE后, PE占据NPG晶格位置, 由于PE有4个—OH, 如图4(b)所示, 可能在基矢*b*方向上也形成氢键, 在NPG中晶格常数*b* > *a*, 因此基矢*b*方向上的氢键更容易断裂, 氢键断裂释放出的能量有助于基矢*a*方向氢键断裂, 因此, NPG/PE二元体系相变温度比纯NPG低. 如图4(c)所示, Q相中, 基底PE在垂直于基矢*c*平面通过—OH形成的分子间

氢键具有正方形结构, 加入NPG后, NPG占据PE晶格位置, 由于NPG只有2个—OH, 如图4(d)所示, 原来的正方形氢键可能变为三角形, 键长变长的氢键更容易断裂, 氢键断裂释放出的能量有助于基底PE中基矢方向的氢键断裂, 因此, NPG/PE二元体系相变温度比纯PE低. 表1中的IR实验数据和文献[2]中报道的IR实验结果都证实了二元体系中存在变弱的氢键.

随着温度升高, M相和Q相均经由共析点向 C_F 相转变, Q相中的PE分子在沿着层面移动的过程, 部分氢键断裂, 部分氢键仍旧存在不会断裂的

可能, 并且这部分氢键可以保留在 C_F 中, 但与纯PE相比, 这些氢键受周围NPG组分影响, 温度继续升高到低于纯PE相变温度时便开始断裂, 形成NPG/PE二元体系的第二个吸收峰. 对于高NPG浓度的NPG/PE二元体系, Q相含量低, 因此可能保留下来的氢键数量少, 第二个吸收峰对应的焓值小于低NPG浓度的NPG/PE二元体系第二个吸收峰对应的焓值, 但高NPG浓度的NPG/PE二元体系中, 保留的氢键也受NPG影响更大, 因此如图2所示, 第二个吸收峰对应的温度更低.

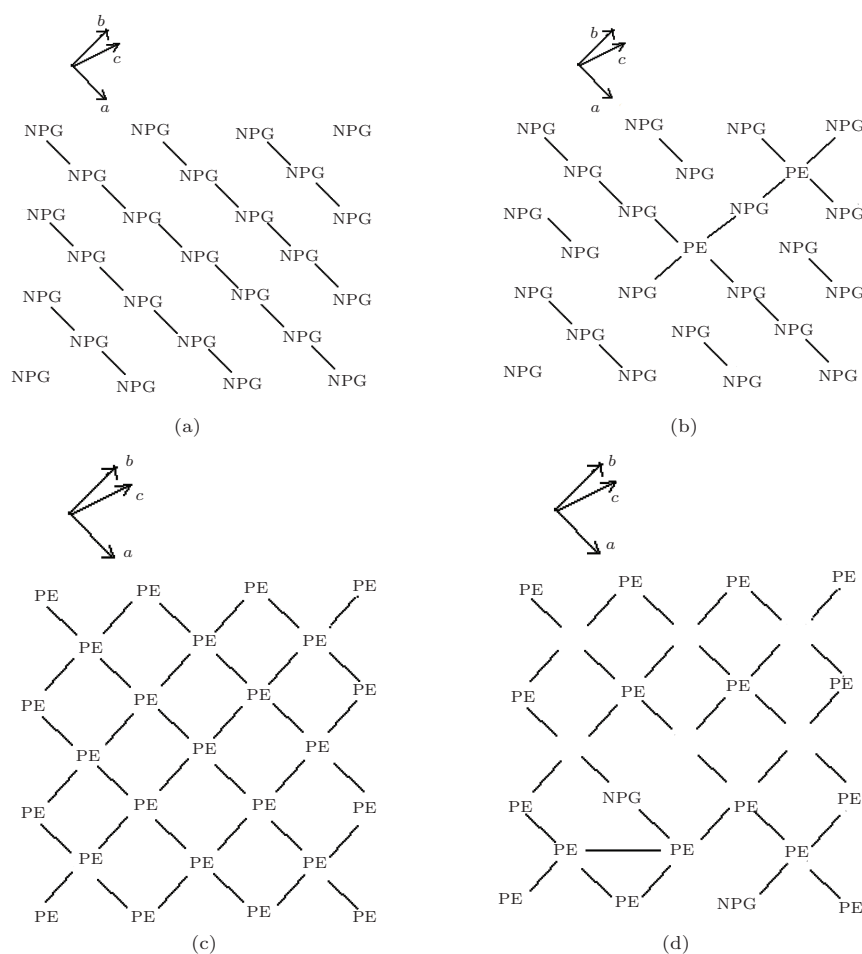


图4 二元体系NPG/PE中的氢键 (a) 纯NPG中氢键; (b) M相中氢键; (c) 纯PE中氢键; (d) Q相中氢键

5 结 论

多元醇二元体系红外光谱实验表明, NPG/PE中形成的部分分子间氢键变弱, 变弱的氢键更易于断裂. 温度上升到一定值时, Q相向 C_F 相相变时保留下来的氢键断裂, 形成了NPG/PE二元体系的量热曲线的第二个吸收峰. 高NPG浓度的

NPG/PE二元体系, 可能保留下来的氢键数量少, 第二个吸收峰对应的焓值更小, 但保留的氢键受NPG影响也更大, 第二个吸收峰对应的温度更低.

参考文献

- [1] Wang X W, Xu H H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 030507 (in Chinese)[王小伍, 徐海红 2011 物理学报 **60** 030507]

- [2] Feng H Y, Liu X D, He S H M, Wu K Z H, 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]
- [3] Sturz L, Witusiewicz V T, Hecht U, Rex S 2004 *Journal of Crystal Growth* **270** 273
- [4] Barrio M, Lo'pez D O, Li J, Negrier T P, Haget Y 1996 *Journal of Solid State Chemistry* **124** 29
- [5] Dhanesh Chandra, Raja Chellappa, Wen-Ming Chien 2005 *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** 235
- [6] Zhang Z H 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]
- [7] Barrio M, Font J, Muntasell J, Navarro J, Ll Tamarit J 1998 *Solar Energy Materials* **18** 109
- [8] 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]
- [9] Bettina Granzow 1996 *Journal of Molecular Structure* **381** 127
- [10] Benson D K, Burrows R W, Webb J D 1986 *Solar Energy Materials* **13** 133
- [11] Chen Z H, Chen C H 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]
- [12] Gu B, Zhang F S, Huang Y G, Fang X 2010 *Chin. Phys. B* **19** 030101
- [13] Font J, Muntasell J 1994 *Materials Research Bulletin* **29** 1091

Study of the solid-solid phase change in polyalcohol binary systems*

Wang Xiao-Wu[†] Xu Hai-Hong

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

(Received 10 January 2014; revised manuscript received 25 March 2014)

Abstract

Many polyalcohols can change from one crystal structure to another in solid state at certain temperatures. A lot of papers reported their phase transition enthalpy, transition temperatures, and phase diagrams. This paper investigates the relation between transition enthalpy and hydrogen bond for the NPG (Neopentylglycol) and PE (Pentaerythritol) binary system on the basis of infrared spectrum experimental data and calorimetric results. It is shown that in the binary system some of the associated hydrogen bonds become weaker and are easier to break up. When temperature rises to a certain value, the hydrogen bonds, which retain in the course of phase transformation from the phase of NPG in PE to the plastic phase, will break up and form the second endothermal peak on the calorimetric curve. The number of retained hydrogen bonds is larger for the binary system NPG/PE with higher NPG concentration, and as a result, the corresponding enthalpy for the second endothermal peak is larger. While the influence of NPG on the retained hydrogen bonds is larger for binary system NPG/PE with higher NPG concentration, and the corresponding temperature of the second endothermal peak is lower.

Keywords: solid-solid phase change, phase transition enthalpy, hydrogen bond, infrared spectrum

PACS: 65.40.-b, 65.90.+i, 05.70.-a, 05.90.+m

DOI: 10.7498/aps.63.136501

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21106048).

[†] Corresponding author. E-mail: xwwnag@scut.edu.cn