

分散紫 HFRL 的同质异晶现象与晶型热稳定性的鉴别

赵曙辉 周小寅 陈坚钢

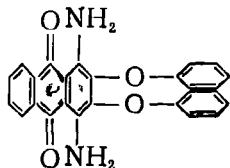
(中国纺织大学) (上海染料化工厂)

【摘要】 本文对分散紫 HFRL 的两种不同晶型进行了研究。从 DSC 谱上发现, 砂状 β -型为较稳定的晶型, 针状 α -型在 180°C 时转变为砂状 β -型。这一结果进一步地为加热 180°C 时晶型的 X-射线衍射图所证实。最后运用燃烧热法再次证实了分散紫 HFRL 不同晶型的热稳定性。确定了稳定性的序列为: 砂状 β -型 $>$ 针状 α -型。

一、前言

分散染料有同质多晶现象已为许多人熟知, 一种染料往往可以制备成几种晶型。分散染料晶型的研究是七十年代初提出的^[1]。分散染料的结晶型态(即晶型)对染料应用性能的影响, 已经愈来愈引起人们的关注^[2]。研究分散染料的不同晶型, 区分不同晶型的稳定性, 可以预测染料的染色性能, 并为生产上实现定向制备优良晶型的分散染料提供线索。

分散紫 HFRL 属于蒽醌型染料, 1, 4-二氨基-2, 3-二苯氧基蒽醌, 其结构式为:



我们对分散紫 HFRL 进行了晶型及其晶型稳

定性的研究。本文应用燃烧热法^[3]测定了分散紫 HFRL 不同晶型的生成热焓 $\Delta H_f^{\circ}(\alpha)$ 或 (β) , 并运用 DSC 图谱判断了不同晶型的稳定性。

二、实验部分

1. 染料提纯和晶型制备

分散紫 HFRL (上海染料化工厂、原染料) 染料提纯和晶型制备按资料方法^[1]。

2. 分散紫 HFRL α 型和 β 型的红外光谱

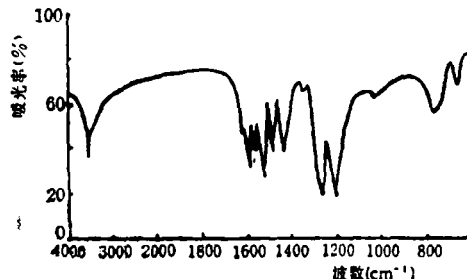


图 1 分散紫 HFRL 两种晶体的红外光谱图

表 1 两种晶型的 x 射线衍射数据

晶型	X射线衍射数据											
	2θ	7.3°	8.74°	10.6°	12.68°	14.56°	14.86°	17.94°	18.38°	18.82°	20.12°	21.56°
α	I/I_1	100	24	39	12	23	52	12	16	15	28	34
	2θ	25.52°	26.42°	27°	36.72°	43.18°						
		15	12	11	10	10						
β	2θ	7.34°	9.04°	9.92°	10.42°	13.92°	15.58°	17.08°	18.72°	20.76°	21.1°	21.44°
	I/I_1	55	24	32	41	100	17	40	34	13	12	14
	2θ	22.36°	23.22°	23.78°	26.54°	27.08°	32°	41.96°	43.02°			
	17	16	14	18	17	23	14	14				

测定

仪器：日本岛津制作 IR-408。测试结果表明分散紫 HFRL α 型和 β 型的红外光谱图相同。红外光谱图见图 1。

3. X-射线衍射测定

仪器：日本理学株式会社产 Dmax-r β X-射线衍射仪辐射力射线：CuK α 。工作电压和电流：40kV，30mA；扫描速度：8"/min。

将分散紫 HFRL 的 α 型和 β 型分别进行了 X 射线衍射测定。经过 X 射线图谱分析， α 型和 β 型具有不同的结晶型态。这两种晶型的主要 X 射线衍射角 2θ 和相对强度值列于表 1。

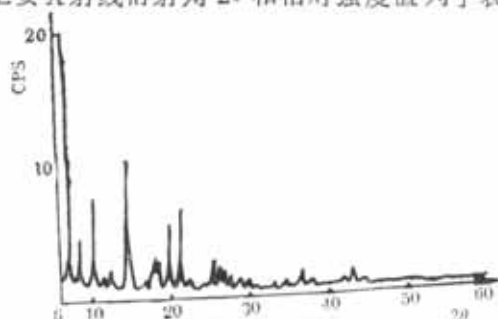


图 2 α -型分散紫 HFRL 的粉末 X-射线衍射图

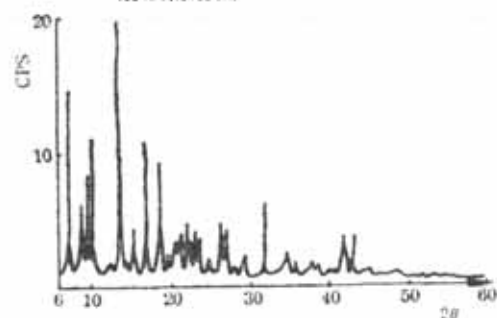


图 3 β 型分散紫 HFRL 的粉末 X-射线衍射图

衍射谱见图 2~3。

4. 分散紫 HRL 不同晶型的特性

晶型	晶体外形	颜色
α 型	针状	红紫色
β 型	砂糖状	黑褐色

5. 电子显微镜摄像

为了观察各种不同晶型的微观形态，采用英国剑桥产 COM-SCAM 电子显微镜进行摄像，获得的电子显微镜照片，见图 4、5。



图 4 针状 α 晶型电镜照片49000倍



图 5 砂糖状 β 晶型电镜照片4900倍

6. 两种不同晶型分散紫 HFRL 的 DSC 测试

本文使用美国杜邦公司产的差示扫描热量仪 (Dupont 9900) 测定了分散紫 HFRL 两种晶型的 DSC

谱。测试条件： N_2 气，升温速度 $10^\circ/\text{min}$ ，它们的 DSC 谱见图 6、7。

从 DSC 谱上可以看出，砂糖状 β 型的熔点为 194.68°C ，针状 α 型有两个放热峰，第一

表 2 经过 180℃ 烘箱处理后的 α 型 HFRL 染料的 X-射线衍射数据

2θ	7.32°	9.12°	9.76°	10.4°	11.66°	12.98°	13.82°	14.44°	15.54°	17°	18.58°	19.04°	20.66°	21.44°
I/I ₁	33	23	36	100	13	15	22	18	52	54	52	27	44	61

2θ	22.24°	23.2°	23.72°	26.54°	27.04°	28.18°	29.44°	32.04°	33.6°	34.86°	37.46°
I/I ₁	46	22	30	83	40	11	21	12	11	12	10

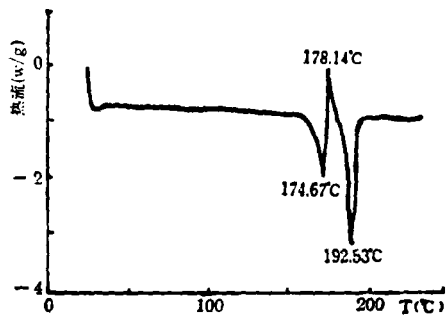


图 6 针状 α-型的 DSC 图

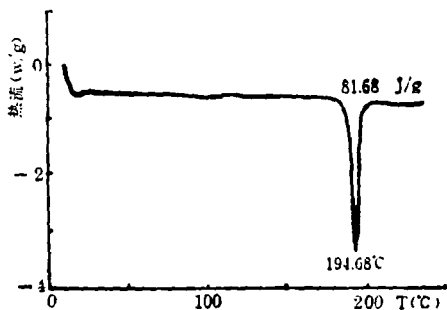


图 7 砂状 β-型的 DSC 图

个熔点为 174.67℃，第二个熔点为 192.53℃，从而说明针状 α 型比之 β 型而言，是热力学上不稳定的，针状 α 型在 178.14° 转变为稳定的 β 型。

为了证实针状 α 型在 178℃ 左右转变为砂状 β 型，我们将针状 α 型 HFRL 染料样品在 180℃ 烘箱里保温 10 分钟后再缓冷，然后测定其 X-射线衍射图。得到的图谱明显地不同于原 α 型，而具有原 β 型的特征谱线。其衍射图和衍射数据分别见图 8 和表 2。

7. 不同晶型分散紫 HFRL 燃烧热的测定

实验仪器：氧弹热卡燃烧仪、热敏电阻。

为了进一步证实不同晶形 HFRL 的热稳定性，测定了两种不同晶型的 HFRL 的燃烧热，按资料方法进行，见表 3 [3]。

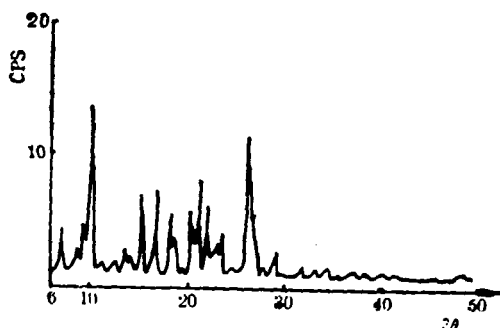


图 8 经过 180℃ 烘箱处理后的 α 型 HFRL 染料的 X-射线衍射图

表 3 不同晶型分散紫 HFRL 的恒容燃烧热 Q_v，恒压燃烧热 ΔH_c^o 或 ΔH_c^o、晶型生成热 ΔH_f^o 或 ΔH_f^o kJ/mol

染料	砂状 β 型	针状 α 型
Q _v	-12318	-12344
ΔH _c ^o	-12324	-12350
ΔH _f ^o	-412	-386

根据资料 [4]，得知 ΔH_{α→β} 是 β 和 α-型的晶型生成热焓之差，或是 β-和 α-晶型的晶格能之差。由表 3 晶型生成热数据可算得晶型之间的生成热焓差，结果为：

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = -412 - (-386) = -26 \text{ kJ/mol}$$

由此可见，稳定性是砂状 β 型 > 针状 α 型。与上面 DSC 谱和 X-射线衍射结果一致。

三、结 论

1. 本文报导了两种不同晶型的分散紫 HFRL，它们分别为针状的 α-型和砂状的 β 型。α 型的外观颜色为红紫色，β 型的外观颜色为黑褐色。

2. 由 DSC 图和燃烧热测得砂状 β 型比针状 α 型稳定。并且表明在 178-180℃ 时晶型发生转变，从不稳定的针状 α 型转变成砂状 β

型。

参 考 资 料

- [1] Biedermann, W: J. S. D. C., 87, No4, p105(1971).
- [2] Melliand, Textilberichte.(English Ed-

ition), Februry, p15—164(1980).

- [3] 《华东纺织工学院学报》，第4期，p73(1985)。
- [4] 《染料工业》，第4期，p1(1985)。
- [5] 杨新玮、张澍声，《分散染料》，化学工业出版社，p245。