

多元醇及其二元混合物固 - 固相变的 IR 研究*

冯海燕 刘晓地 何书美¹ 武克忠 张建玲

(河北师范大学化学系,¹河北师范大学实验中心 石家庄 050016)

关键词: 多元醇, 固 - 固相变, 红外光谱, 氢键

学科代码: B030802

固 - 固相变储能物质多元醇类以其有适宜的转变温度、较高的转变焓、具有经济和技术潜力而受到人们的重视,已在热力学和动力学等方面对其进行广泛和深入的研究^[1-3],并通过红外光谱法研究了几种纯多元醇固 - 固转变的机理^[1].本文对几种多元醇及其二元混合物进行变温红外光谱的测定,进一步探讨了变化的规律.

1 实 验

1.1 药品:

新戊二醇(NPG)为保证试剂(日本东京化成株式会社),三羟甲基乙烷(PG)超纯(日本东京化成株式会社),季戊四醇(PE)化学纯(北京化学试剂公司).

1.2 仪器

美国 PE 公司 M-1730 型富里叶变换红外光谱仪;日本 E-01-2A 号 HITACHI 红外变温控制器;美国 PE 公司 DSC-7 型差示扫描量热仪;日本理学电机转靶 X 射线衍射仪.

1.3 样品的制备

将预先干燥过的三种多元醇研磨后部分留用测试,其余按不同比例精确称量,配制成不同的二元体系.由于多元醇高温的面心立方晶体态的高挥发性,为使组成准确,采用密封玻璃管加热熔化的方法,熔化后缓慢冷却以避免亚稳态物质的出现^[3],冷却后取出研磨.由于样品易发生过冷,需陈化 45 天后待用.

1.4 红外光谱的测定

取少量待测样品与适量无水 KBr 粉末混合,用 KBr 压片,按如下条件测定不同温度下各样品的红外光谱.扫描范围: $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数: 4,分辨率: 4 cm^{-1} ,升温速率: $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果和讨论

2.1 三种纯多元醇的变温红外光谱分析

图 1 绘制了不同温度下的 NPG、PG、PE 的红外图谱.由图知,作为官能团羟基的吸收峰位

1998-11-20 收到初稿,1999-03-04 收到修改稿,联系人:刘晓地,*河北省教委专项科研基金资助项目(97116)

置随温度的变化而明显改变,其余基团的吸收峰位置随温度的变化较小.三种多元醇具体的OH吸收峰位置随温度的变化列于表1.通过计算相邻测试温度区间波数移动的数值,不难看出,三种多元醇都有一个波数移动的最大值.这个最大值所对应的温度范围恰好与差示扫描量热(DSC)实验^[3]得出的这三种多元醇的固-固转变温度相吻合,而且波数移动的最大值与转变焓呈一定关系,波数移动的最大值越大,该多元醇固-固转变焓也越大(见表2).

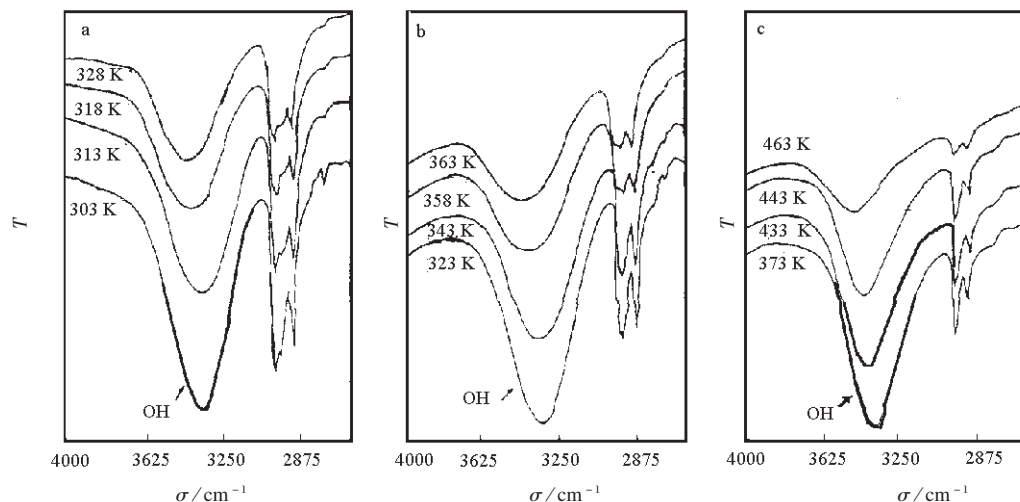


图1 不同温度下的红外图谱

Fig. 1 IR spectra at various temperatures

a)NPG, b)PG, c)PE

表1 NPG、PG及PE在不同温度下的羟基吸收峰位置

Table 1 Absorption peak of -OH of NPG、PG and PE at various temperatures

Sample												
NPG	<i>T</i> /K	293	303	313	318	323	333					
	σ/cm^{-1}	3369	3368	3368	3392	3399	3392					
PG	<i>T</i> /K	293	313	323	333	343	358	363				
	σ/cm^{-1}	3338	3338	3338	3367	3368	3401	3401				
PE	<i>T</i> /K	293	313	333	353	373	393	413	433	443	463	468
	σ/cm^{-1}	3338	3338	3338	3338	3343	3349	3350	3359	3367	3415	3420

表2 NPG、PG及PE的IR和DSC实验结果

Table 2 IR and DSC experimental results of NPG、PG and PE

Sample	<i>T_i</i> /K	DSC		IR	
		$\Delta H_i / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta T_{\Delta\sigma_{\text{max}}} / \text{K}$	$\Delta\sigma_{\text{max}}$	<i>n</i>
NPG	317	116.54	313 - 318	24	2
PG	355	172.58	343 - 358	33	3
PE	458	209.45	443 - 463	48	4

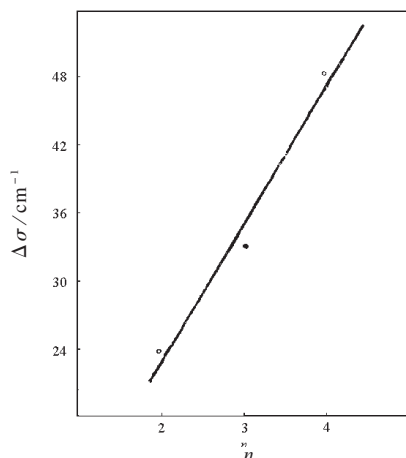


图2 三种多元醇波数移动值 $\Delta\sigma$ 与羟基数 n 的关系

Fig. 2 Relation between wave number shifts $\Delta\sigma$ and hydroxyl number n for three polyols

最大值也越来越大。由表 2 数据绘制波数移动值 $\Delta\sigma$ 与羟基数 n 关系曲线, 近似呈正比例关系 (见图 2)。

2.2 PE-NPG 和 PG-NPG 二元体系的变温红外分析

对 PE-NPG 二元体系某些组成的混合物进行变温红外光谱的测试, 实验结果列于表 3。通

表 3 PE-NPG 体系在不同温度下羟基吸收峰的位置及 DSC 数据

Table 3 Absorption peak of -OH and data of DSC of PE-NPG at various temperatures

w_{PE}	T/K						$\Delta\sigma_{max}$	$\Delta T_{\Delta\sigma_{max}}$	$T_i^{a)}$
	293	303	313	323	333	338			
	σ/cm^{-1}								
14.72	3339	3348	3364	3367	3372	3374	16	303-313	311
28.53	3338	3338	3349	3349	3354	3354	11	303-313	311
34.80	3338	3338	3348	3348	3354	3353	10	303-313	310
45.12	3339	3339	3349	3349	3349	3349	10	303-313	310
49.86	3338	3338	3348	3349	3349	3348	10	303-313	310
54.28	3338	3339	3342	3342	3342	3341	3	303-313	312
66.95	3338	3338	3343	3343	3343	3343	5	303-313	311
69.88	3338	3338	3334	3338	3338	3338			
81.12	3338	3338	3338	3338	3338	3338			

a) Temperature of phase transition measured by DSC

过各不同组成的混合物波数移动的最大值相应的温度区间可粗略地判断相转变温度, 与用 DSC 法测定的固-固相转变温度是相符的。波数移动的最大值与 DSC 法测定的固-固相转变焓大小变化规律也是一致的。由表 3 可见几种不同组成的混合物在 303-313K 之间均存在波

多元醇中羟基的吸收峰位置之所以随温度发生变化, 是因为在低温时羟基存在分子间形成的较强氢键, 使羟基处于缔合状态; 随着温度的升高, 分子间氢键逐渐被削弱, 羟基的键强度增大, 吸收峰位置移向高波数^[5-7]。尤其是当温度达到相转变温度时, 分子间氢键被极大地削弱和破坏, 羟基的键强度显著增大, 出现波数的最大移动。固-固转变由低温时的低对称性层状分子晶体到高温时的高对称性面心立方晶体^[11], 所吸收的能量(转变焓)用来破坏分子间氢键, 同时引入振动无序和转动无序。按 NPG、PG、PE 的顺序, 分子中羟基数 n 依次增大, 分子间形成氢键的机会增大, 破坏分子间氢键所需能量逐渐增大, 转变焓则逐渐加大; 同时, 由于羟基数增大的变化, 羟基的键强度增大的趋势也逐渐加大, 波数移动的最

数移动的最大值,可认为在 303 – 313K 温度区间存在三相线,对照 DSC 实验数据,三相线温度为 311K. 几种不同组成的混合物在此温度下(311K)实际发生与 NPG 同晶型的 α 固熔体和与 PE 同晶型的 β 固熔体转变为面心立方晶体的三相转变过程,这与有关文献所得出的结论是相同的^[8]. 34. 80%、45. 12%、49. 86% 三组成波数移动的最大值相等,文献中用 DSC 得出的此组成范围内固 - 固相转变焓的值也基本相等^[2].

PG-NPG 体系变温红外光谱的测试结果与用 DSC-7 仪所测实验数据见表 4. 其中 10. 33%、

表 4 PG-NPG 体系不同组成在不同温度下羟基吸收峰的位置
Table 4 Absorption peak of -OH of PG-NPG at various temperatures

w_{PG}		$\Delta T_{\Delta\sigma_{max}}/K$							T_i^a		
10. 33	T/K	293	303	308	313	323					
	σ/cm^{-1}	3368	3367	3367	3391	3393	308 – 313			309	
27. 71	T/K	293	298	308	313	323	333				
	σ/cm	3368	3369	3370	3393	3392	3395	308 – 313			309
32. 16	T/K	293	298	303	313	323	333				
	σ/cm	3363	3370	3368	3391	3393	3392	303 – 313			309
49. 45	T/K	293	303	308	318	333	343				
	σ/cm	3338	3338	3343	3372	3371	3379	308 – 318			313
53. 70	T/K	293	298	308	323	333	348	358	373		
	σ/cm	3337	3343	3353	3359	3383	3385	3392	3391	323 – 333	
67. 61	T/K	293	303	313	323	333	343	363	373		
	σ/cm	3338	3344	3353	3361	3386	3392	3393	3398	323 – 333	
76. 00	T/K	293	303	318	323	328	338	358	373		
	σ/cm	3338	3349	3353	3365	3392	3392	3397	3392	323 – 328	
80. 79	T/K	293	303	313	323	333	343	353	373		
	σ/cm	3338	3343	3349	3358	3366	3398	3398	3400	333 – 343	
92. 25	T/K	293	303	313	328	333	343	353	373		
	σ/cm	3338	3343	3343	3347	3355	3392	3398	3401	333 – 343	

a) Temperature of phase transition measured by DSC

27. 71% 和 32. 16% 三个组成波数移动的最大值的温度区间相同,相应的 DSC 实验相转变温度也相同(309K),其它的随组成增大固 - 固相转变温度呈增大趋势. 可以认为在低 PG 百分组成范围内存在一条三相线,相应温度为 309K,在该温度发生 α 固熔体(与 NPG 同晶型)和 β 固熔体(与 PG 同晶型)转变为面心立方晶体三相转变过程. 这与文献上报导的 PG-NPG 体系的情况相吻合^[8].

为了进一步验证上述结论,我们利用液氮淬冷方法作了几种不同组成的 PG-NPG 体系混合物不同温度下的 X 射线衍射图,所得数据列于表 5. 由表 5 看出,PG 质量分数 10. 33% 的混合物其室温晶面间距 d 值与纯 NPG 的大致相同,可认为室温下该混合物为与 NPG 同晶型的 α 固熔体; 80. 79% 组成的混合物的 d 值与纯 PG 的基本相同,该混合物为与 PG 同晶型的 β 固熔

体; 27. 71% 组成的混合物的 d 值既有与 NPG 相近的 d 值, 又有与 PG 相近的 d 值, 说明室温下为 α 固熔体与 β 固熔体两相共存区; 而在固 - 固相变点以上, 27. 71% 组成混合物的 d 值明显不同于 α 固熔体和 β 固熔体, 而与文献^[4]中面心立方晶体态 d 值相近, 说明已转变为面心立方晶体.

表 5 PG-NPG 体系不同组成混合物的晶面间距值

Table 5 Distance between crystal faces of some PG-NPG mixtures binary system

Sample	d /nm													
NPG 293K	0. 738	0. 547	0. 521	0. 501	0. 480	0. 455	0. 435	0. 402	0. 393	0. 369	0. 359	0. 319	0. 298	
	0. 295	0. 287	0. 275	0. 264	0. 237									
PG 293K	0. 504	0. 446	0. 431	0. 341	0. 309	0. 304	0. 289	0. 266	0. 259	0. 250				
10. 33% 293K	0. 738	0. 547	0. 516	0. 504	0. 480	0. 444	0. 404	0. 392	0. 369	0. 359	0. 319	0. 294	0. 288	
	0. 284	0. 275	0. 264	0. 246	0. 237									
27. 71% 293K	0. 738	0. 547	0. 513	0. 501	0. 480	0. 448	0. 427	0. 402	0. 392	0. 369	0. 359	0. 319	0. 310	
	0. 303	0. 294	0. 284	0. 275	0. 264	0. 260	0. 251							
333K	0. 519	0. 446												
80. 79% 293K	0. 504	0. 448	0. 429	0. 310	0. 304	0. 267	0. 259	0. 250						

3 结 论

(1) 利用变温红外光谱的 -OH 吸收峰波数位移来确定多元醇及其混合物的固 - 固相转变温度, 分析其转变机理; 通过 DSC 及 X 射线衍射方法进行验证, 说明变温红外方法对类似于多元醇的固 - 固相转变过程的测定是可行的.

(2) 纯多元醇和多元醇二元混合物两相区的固 - 固相转变是层状晶体转变为面心立方晶体过程; 而多元醇二元混合物在三相线上固 - 固相转变是两种固熔体转变为面心立方晶体过程.

(3) 对 PG 和 PE 而言, PG 与 NPG 结构更相近一些, 故该二元体系的固态互熔区范围更大一些.

参 考 文 献

- 1 Benson D K., Burrows R W, Webb J D., *Solar Energy Materials*, **1986**, **13**: 133
- 2 Xing Dengqing, Chi Guangshan, Ruan Deshui. *Acta Engineering Solaris sinica*, **1995**, **16**(2): 131; 邢登清, 迟广山, 阮德水. *太阳能学报 (Taiyangneng Xuebao)*, **1995**, **16**(2): 131
- 3 Ruan Deshui, Zhang Taiping, Zhang Daosheng. *Acta Engineering Solaris sinica*, **1994**, **15**(1): 19; 阮德水, 张太平, 张道圣. *太阳能学报 (Taiyangneng Xuebao)*, **1994**, **15**(1): 19
- 4 Teisseire M., Chanh N. B., Cuevas M. A., *et al. Thermochim. Acta.*, **1991**, **181**: 1
- 5 Chen Jie, Song Qize, *Organic spectrum analysis*. Beijing: Beijing University of Science and Engineering Press, 1996. 52p; 陈洁, 宋启泽. *有机光谱分析*. 北京: 北京理工大学出版社, 1996. 52p
- 6 Wu Jinguang. *Modern Fourier transformation technology and application, first volume*. Beijing: Scientific and technical literature Press, 1994. 178p; 吴谨光. *近代傅里叶变换技术及应用, 上册*. 北京: 科技文献出版社, 1994. 178p

- 7 Wang Zongming , He Xinxiang, Sun dianqing . Practical infrared spectroscopy . Beijing: Oil chemical industrial Press, 1978. 282p; 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿 . 实用红外光谱学 . 北京: 石油化学工业出版社, 1978. 282p
- 8 Barrio M, Font J, Lopez D O, *et al.*, *J. Thermal Analysis*, **1991**, *37*: 397

Studies on Solid-Solid Phase Transition of Polyols and their Binary Mixtures by Infrared Spectroscopy

Feng Haiyan Liu Xiaodi He Shumei Wu Kezhong Zhang Jianling
(Department of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016)

Abstract FT-infrared spectrometer was used to obtain a series of infrared spectra at various temperatures of pentaerythritol (PE) 、pentaglycerine (PG) 、neopentylglycol (NPG) and their binary mixtures. The shifts of –OH absorption peak reveal the solid-solid phase transition mechanisms and the connection of wave number shifts with temperature and enthalpies of phase transition. The solid-solid phase transitions of the three polyols and their binary mixtures are known to transform from a low symmetric layered crystal structure to a highly symmetric face centered cubic structure. Experimental results support a mechanism which involves reversible breaking of nearest-neighbor hydrogen resonance bonds in the molecular crystals at the transformation temperature. Infrared spectra show reversible increase in the wave number of the absorption peak of –OH groups with reversible breaking of the hydrogen bonds. This is in agreement with the experimental results of X-ray diffraction and thermal analysis.

Keywords: Polyols, Solid-solid phase transition, Infrared spectra, Hydrogen bonds

Received 1998-11-20, revised 1999-03-04. Correspondent: Liu Xiaodi. * Project of Scientific and Technical Special Fund of Hebei Provincial Educational Committee (97116)