

# 三羟甲基乙烷/新戊二醇二元体系的 DSC 研究

李发学 张广平 吴丽莉 俞建勇

(东华大学纺织学院, 上海, 200051)

摘要: 利用差示扫描量热法研究了三羟甲基乙烷/新戊二醇二元体系的固-固相变过程。结果表明, 该二元体系的固-固相变温度和相变热与其组成有依赖关系。其结果可以指导储热材料的组成。

关键词: 相变材料 三羟甲基乙烷 新戊二醇 DSC 法

中图分类号: TS 340.47 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2004)05-0059-03

三羟甲基乙烷(PG)、新戊二醇(NPG)等多元醇因其在相变过程中具有较高的相变热、体积变化小、无腐蚀、热效率高等特点受到研究者的重视。两组分所形成的二元体系具有较低的相变温度、较高的相变热和较宽的相变温度范围, 因而更具实际应用价值<sup>[1]</sup>。近年来国内外对其进行了许多基础和应用的研究, 在保暖纤维和服装中均得到广泛应用<sup>[2-5]</sup>, 且已延伸到医疗、保健、汽车、军用等领域<sup>[6]</sup>。通过复合相变温度与环境温度相一致的相变材料, 制成调温蓄热的纺织品, 并结合近红外伪装技术, 可制成一类新型红外伪装服。该类服装能可逆地吸收或释放大量的潜热(人体或探测仪发射的热红外能量), 且物体表面温度始终保持与环境温度一致, 从而使这种服装对于主、被动式红外探测仪均具有伪装效果。

本文采用差示扫描量热仪(DSC)研究了 PG/NPG 二元体系固-固转变过程中转变温度和相变热, 从而为选取适宜于服装防伪的具有合适相变温度、相变热的二元体系提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

新戊二醇: 化学纯(CP), 上海化学试剂一厂; 三羟甲基乙烷: 保证试剂(GR), 东京化成工业株式会社。

### 1.2 试样准备

将 PG 和 NPG 分别进行研磨, 按 PG 的质量百分数为 0%、12.5%、25%、50%、75% 和 100% 与 NPG 混合制样。为使组分混合均匀, 在密封玻璃管内缓慢加热混合物直至变成清亮的液体, 冷却后再研磨成细粉, 取样供 DSC 测试之用。

### 1.3 方法

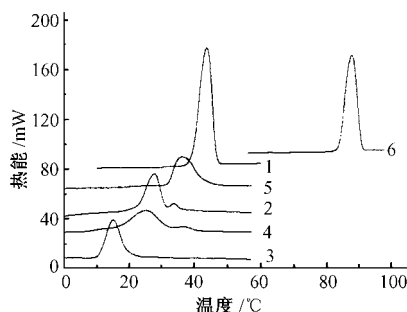
热分析采用美国 Perkin Elmer 公司的 Pyris1 DSC 差示扫描量热仪。以铟(In)和正庚烷(n-Heptane)进行校正, 测试过程中氮气流保护(流量为

20 mL/min), 液氮作为冷却介质。称取 5 mg 左右样品, 置于铝坩埚中密封, 用密封的空坩埚作参考物, 进行动态 DSC 扫描。先以 20 °C/min 的升温速率加热至出现固相转变峰, 再升温 30 °C 后保温 5 min, 然后以 20 °C/min 的降温速率冷至 -20 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PG/NPG 二元体系的升温行为

图 1 为 PG/NPG 二元体系的升温 DSC 曲线。可以看出, 二元体系的固-固转变峰与两纯组分相比明显向左偏移, 转变峰的高度也比纯组分低。在测量的温度范围内混合物的升温 DSC 曲线均为单峰, 表明混合已达分子水平。因为多元醇的羟基之间易于形成结合力牢固的氢键<sup>[7]</sup>, 组分间相容性好。表 1 是根据图 1 获得的转变过程参数。



曲线 1~6 对应 PG 含量为: 0%、12.5%、25%、50%、75% 和 100%。

图 1 PG/NPG 的 DSC 升温曲线(20 °C/min)

由表 1 可见, 随着 PG/NPG 二元体系中 PG 含量的变化, 固-固转变的起始温度( $T_{on}$ )、转变峰温( $T_p$ )和转变终了温度( $T_{end}$ )均是先随 PG 含量增大而降低, 当 PG 含量达到 25% 时, 该二元体系的固-固转变温度达到最小值, 而当 PG 含量超过 50% 时, 该二元体系的固-固转变温度随着 PG 含量的增加又趋于上升。NPG 的固-固转变峰温为 44.0 °C, PG 的转变峰温为 88.4 °C, 两纯组分的转变温度为二元体系组成两端的高点。这与二元体系的固液平衡相

图是类似的,表明多元醇二元体系的固-固转变遵循相同的规则。从转变峰宽  $\Delta T_m (= T_{on} - T_{end})$  看,多元醇二元体系的转变峰宽均较纯组分大,在 PG 含量为 50% 时更达到 16.9 °C,这对于相变材料适应较宽的环境温度范围是有利的。

表 1 PG/NPG 升温过程固-固转变结果

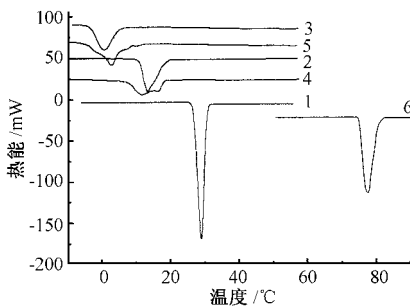
PG(%)	$T_{on}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
0	39.8	46.2	44.0	6.4	117.6
12.5	22.9	30.8	27.9	7.9	82.3
25	11.0	19.0	15.0	8.0	67.9
50	15.5	32.4	25.2	16.9	80.2
75	32.4	42.6	36.2	10.2	87.2
100	84.3	90.5	88.4	6.2	173.4

注:升温速度为 20 °C/min。

该二元体系的相变热较纯组分大幅降低,当 PG 含量为 25% 时,相变热  $\Delta H$  达到最低值 67.9 J/g。当 PG 含量偏离这个最低点时,该二元体系的相变热逐渐增加。在选择相变材料蓄热体系的组成时,要同时考虑它们的转变温度和相变热,即这种组成的体系其转变温度是符合需要的,同时相变热又要比较高。从图 1 可知,当 PG 含量不超过 50% 时,体系的固-固转变温度均在常温附近,且转变温度范围较宽,均满足新型红外伪装服所复合相变材料的转变温度之要求。由文献[8]可知,该二元体系固-固相变热明显高于无机水合盐、石蜡类固-液相变材料,故可作为研制新型红外伪装服所需的系列相变材料。通过计算发现,经过熔融混合后的二元体系的摩尔相变热小于两种组分按相同摩尔比计算得到的摩尔相变热。其原因可能是由于 PG、NPG 每一分子中所含羟基数目不同,当它们形成共融二元体系时,一些氢键将发生弯曲、扭转,从而在相变时不再是所有的氢键都断裂放出氢键能。体系的摩尔加和性表明该二元体系是非理想体系的。

2.2 PG/NPG 二元体系的降温行为

图 2 为 PG/NPG 二元体系的降温 DSC 曲线。表 2 为相应的转变过程参数。



曲线 1~6 对应 PG 含量为: 0%, 12.5%, 25%, 50%, 75% 和 100%

图 2 PG/NPG 的 DSC 降温曲线(20 °C/min)

表 2 PG/NPG 降温过程固-固转变结果

PG(%)	$T_{on}$ (°C)	$T_{end}$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta T_m$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
0	30.3	27.2	29.1	3.1	-109.6
12.5	18.4	11.2	13.5	7.2	-81.5
25	5.2	-3.0	0.8	8.2	-61.2
50	6.0	-1.6	2.9	7.6	-62.9
75	18.3	7.4	11.8	10.9	-63.5
100	80.6	75.3	77.7	5.3	-166.3

注:降温速度为 20 °C/min。

由表 2 可见,在降温过程中,二元体系固-固转变的起始温度( $T_{on}$ )、转变峰温( $T_p$ )和转变终了温度( $T_{end}$ )、相变热变化趋势与体系升温过程相似,均是先随 PG 含量增大而降低,当 PG 含量达到 25% 时,该二元体系的固-固转变温度达到最小值。对照表 1 可以发现,每一体系的转变温度、相变热在降温过程中的绝对数值较升温过程低,这是由于体系的过冷引起的。

2.3 PG/NPG 二元体系的过冷特征

如图 3、4 为 PG/NPG 二元体系在升降温过程中转变峰温度和相变热与组分的关系。可以看出,PG/NPG 在降温过程中转变温度、相变热的变化趋势与升温过程基本一致。

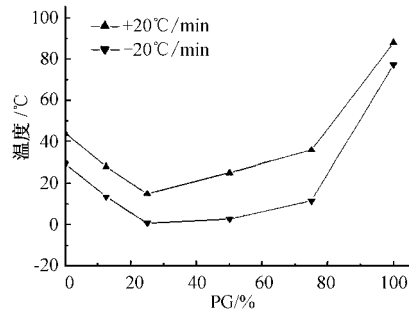


图 3 PG 含量对 PG/NPG 相变温度的影响

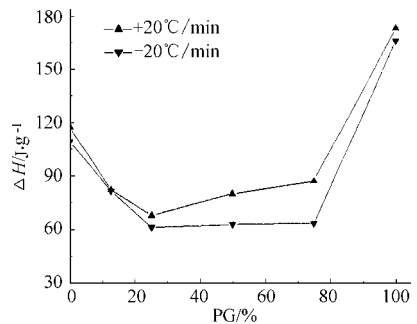


图 4 PG 含量对 PG/NPG 相变热的影响

PG/NPG 体系在降温过程中发生固-固转变的温度明显低于升温过程中固-固转变的温度,最大差值可达 24.4 °C,这就是固-固相变材料的过冷现象。因为过冷,降温过程中放出的热一部分需用于使过冷相变材料达到平衡温度,所以固-固转变放出的热量比蓄热时吸收热量少。过冷度太大,将使

吸热后的相变材料难以恢复平衡状态。为了减轻过冷度,可在相变材料中加入成核剂,如在 PG 中加 0.1 % 的石墨粉,其过冷程度便大大减轻。与无机水合盐相比较,多元醇二元体系的过冷度并不算严重,对热量的贮存实际应用影响不大<sup>[9]</sup>。

### 3 结 论

将多元醇 PG、NPG 按不同质量比混合形成的二元体系具有较宽的固 - 固转变温度,适合作为新型红外伪装服所需使用的相变材料。多元醇二元体系的比例关系对固 - 固相变热、转变温度影响很大。随着 PG 含量增加,PG/NPG 二元体系的转变温度、相变热均呈下降趋势,当 PG 含量为 25 % 时,该二元体系的转变温度、相变热达到最低值,当 PG 含量超

过 50 % 时,该二元体系的转变温度、相变热又开始上升。

### 参 考 文 献

- 1 刑登清等. 多元醇二元体系固 - 固相变贮热的研究. 太阳能学报,1995(4):131 ~ 137.
- 2 Font J et al. Solar Energy Materials,1987(15):299 ~ 310.
- 3 Font J et al. Solar Energy Materials,1987(15):403 ~ 412.
- 4 Barrio M et al. Solar Energy Materials,1988(16):109 ~ 115.
- 5 Benson DK et al. SERI/TR-255-1828,1985.
- 6 张锡玮. 相转变材料 PCM 在纺织品中的应用. 纺织科学研究,1999(4):39 ~ 41.
- 7 Benson D K et al. Solar Energy Materials,1986(13):133 ~ 152.
- 8 王剑峰. 相变储热研究进展. 新能源,2000(3):31 ~ 35.
- 9 张寅平等. 相变储热——理论与应用. 合肥:中国科学技术大学出版社,1996.