

# 十六酸-十四醇二元复合相变材料的制备及热性能研究

蒋达华\*, 张鑫林, 廖绍璠, 费 华, 顾庆军

(江西理工大学建筑与测绘工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:**通过熔融共混法制备了一系列十六酸-十四醇共晶系,利用步冷曲线法和低共熔混合物相变温度理论计算确定十六酸-十四醇二元混合物最低共熔点的质量比为 18:82,共晶温度为 34.03℃,并且随着十六酸掺入量的增加,共晶系的过冷度逐渐下降。DSC 和 FT-IR 测试结果表明,十六酸-十四醇最低共熔点的熔化温度为 35.90℃,相变潜热为 122.6 J/g,凝固温度为 30.46℃,相变潜热为 119.3 J/g,并且各组分之间无化学反应。从加速冷热循环结果来看,十六酸-十四醇共晶系具有良好的热稳定性。因此,该二元复合相变材料适用于建筑节能领域。

**关键词:**十六酸;十四醇;低共熔混合物;相变材料;热性能

**中图分类号:**TB34

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2019)10-0146-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.10.032

## Preparation of hexadecane acid-tetradecanol composite phase change materials and study on their thermal properties

JIANG Da-hua\*, ZHANG Xin-lin, LIAO Shao-fan, FEI Hua, GU Qing-jun

(School of Architectural and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:**A series of hexadecane acid-tetradecanol eutectic systems are prepared by melt blending method. By means of the step cooling curve method and the eutectic mixture phase transition temperature theory, it is determined that the lowest eutectic point of binary mixture forms when the mass ratio of hexadecane acid to tetradecanol is 18:82 and the eutectic temperature is at 34.03°C. Meanwhile, the subcooling degree of the eutectic system gradually decreases with the increase of the amount of hexadecane acid. DSC and FT-IR test results show the melting temperature, phase change latent heat, solidification temperature and phase change latent heat of hexadecane acid-tetradecanol system at the lowest eutectic point are 35.90°C, 122.6 J·g<sup>-1</sup>, 30.46°C and 119.3 J·g<sup>-1</sup>, respectively. There is no chemical reaction happened between the components. From the results of accelerated hot and cold cycle, the hexadecane acid-tetradecanol eutectic system has a good thermal stability. Therefore, this composite phase change material is suitable for energy conservation of buildings.

**Key words:**hexadecane acid; tetradecanol; eutectic mixture; phase change materials; thermal property

近 10 年来中国建筑运行能耗占社会总能耗的比例维持在 20%~25% 以及粗放式发展导致我国能源需求过快增长<sup>[1]</sup>,建筑节能成为国家节能规划和科研工作的重点。在建筑材料中添加相变材料能提高建筑的能源利用效率,缓解能源供求之间不匹配的矛盾<sup>[2]</sup>。然而在实际工程中,单一的脂肪酸相变材料相变温度大多数在 40℃ 以上,很难直接应用于建筑围护结构<sup>[3-5]</sup>。将多种相变材料按照一定的质量比混合可以得到相变温度较低、相变温度适宜的共晶系混合物,进而保证其能在建筑领域正常使用<sup>[6]</sup>。如 Sari 等<sup>[7]</sup>和 Liu 等<sup>[8]</sup>分别制备了癸酸-棕榈酸和癸酸-月桂酸 2 种二元低共晶混合物,其共晶混合物的相变温度远低于单一脂肪酸的相变温度。

笔者通过实验和理论配置出一系列不同质量比

的十六酸-十四醇二元共晶系,确定 2 组共晶系合适的质量比,分析了复合相变材料的相关热性能和化学兼容性。

## 1 实验及表征

### 1.1 实验原料及仪器

**实验原料:**十六酸(hexadecane acid, HA),分析纯,天津博迪化工股份有限公司生产;十四醇(tetradecanol, TD),分析纯,淮安和元化工有限公司生产。

**实验仪器:**电子天平,JA2003 型,上海良平仪器仪表有限公司生产;数显恒温三用水箱,HH-W600 型,金坛市晶玻实验仪器厂生产;恒温恒湿培养箱,HWS-250B 型,北京市恒诺利兴科技有限公司生产;温度巡检仪,THJ082K 型,精度±0.5% FS,余姚

收稿日期:2018-12-29;修回日期:2019-08-12

基金项目:江西省自然科学基金项目(20192BAB206040);江西省教育厅科研项目(GJJ180459)

作者简介:蒋达华(1977-),男,博士,讲师,研究方向为相变储能材料,通讯联系人,dahuajustanyue@126.com。

市腾辉温控仪表厂生产;PT100 热敏电阻,精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ,北京华盛世达电子有限公司生产。

### 1.2 实验过程

十六酸-十四醇二元共晶系的制备:称取不同质量比的十六酸和十四醇置于烧杯内,用玻璃棒搅拌数分钟进行初步混合。随后将烧杯置于 $80^\circ\text{C}$ 的水浴锅进行恒温加热,待固态相变材料融化成液态后,在水浴条件下再次用玻璃棒搅拌 10 min,使之均匀混合,并在室温下进行冷却凝固,即可得到二元体系的相变材料。

二元共晶系的步冷曲线测试:将带有二元共晶系材料的试管置于温度为 $80^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅中进行融化,在其融化状态下稳定 15 min。将试管移至空调房间中进行自然缓慢冷却,直至相变材料全部凝固成固态。同时将热敏电阻置于试管内,用温度巡检仪连接电脑记录试管内温度变化,记录间隔为 5 s。整理数据,绘制步冷曲线。

二元共晶系的热循环稳定性测试:将装有十六酸-十四醇二元体系相变材料的试管置于 $70^\circ\text{C}$ 的水浴中进行融化,并在融化状态下保持 15 min。随后再将试管置于恒温恒湿培养箱,恒温恒湿培养箱设置为 $15^\circ\text{C}$ ,使得试管内的二元体系相变材料降温凝固,待凝固完全,在培养箱保持 15 min。重复上述过程 400 次,并且每间隔 50 次,采用步冷曲线法记录试样的温度变化曲线。

### 1.3 实验表征

利用差式扫描量热仪 DSC Q200 对十六酸、十四醇及其二元共晶系进行热物理性能测试;利用 Nicolet iS10 傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对十六酸、十四醇及其二元共晶系进行官能团结构分析。

## 2 十六酸-十四醇共晶系最低共熔理论计算

由热力学第二定律和相平衡理论得到共晶系固-液相平衡图和二元复合相变材料的液相线方程<sup>[9-10]</sup>,可以解出二元复合相变材料的最低共熔点温度及各组分摩尔分数:

$$\begin{cases} T_m = 1/(1/T_A - R \ln X_A/H_A) \\ T_m = 1/(1/T_B - R \ln X_B/H_B) \\ X_A + X_B = 1 \end{cases} \quad (1)$$

式中: $T_A$ 、 $T_B$ 、 $T_m$  分别为 2 种单元相变材料及其二元体系共晶混合物的熔点温度, K;  $H_A$ 、 $H_B$ 、 $H_m$  分别为 2 种单元相变材料及其二元体系共晶混合物的融化相变潜热, J/mol;  $X_A$ 、 $X_B$  分别为 2 种单元相变材料

在二元体系共晶混合物中所占的摩尔分数,两者之和为 1;  $R$  为气体常数,为  $8.315 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

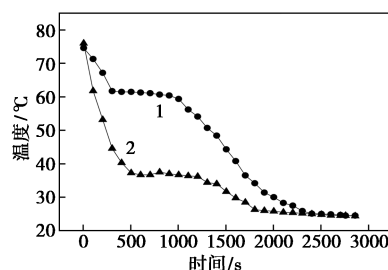
将十六酸和十四醇的分子质量、熔点温度和相变潜热代入式(1)即可计算得出共晶系的最低共熔点及其配比,整理后得到十六酸-十四醇最低共熔点方程:

$$\begin{cases} T_m = 1/(1/335.36 - 8.315 \ln X_{\text{HA}}/55\ 619.667) \\ T_m = 1/(1/310.86 - 8.315 \ln(1 - X_{\text{HA}})/57\ 949.617) \end{cases} \quad (2)$$

## 3 结果与讨论

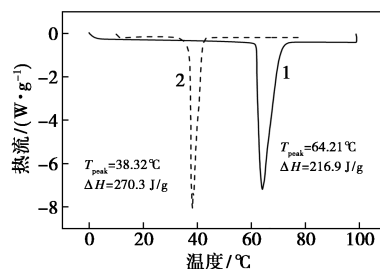
### 3.1 十六酸-十四醇二元体系共晶温度

十六酸及十四醇的步冷曲线和 DSC 曲线分别如图 1 和图 2 所示。



1—十六酸;2—十四醇

图 1 十六酸和十四醇步冷曲线



1—十六酸;2—十四醇

图 2 十六酸和十四醇 DSC 曲线

从图 1 中可以看出,十六酸与十四醇分别在 $61.7^\circ\text{C}$ 和 $37.5^\circ\text{C}$ 开始发生结晶现象。从图 2 可以看出,十六酸的融化温度为 $64.21^\circ\text{C}$ ,相变潜热为 $216.9 \text{ J/g}$ ;十四醇的融化温度为 $38.32^\circ\text{C}$ ,相变潜热为 $270.3 \text{ J/g}$ 。2 种测试方法所得到的十六酸和十四醇的相变温度差别不大,表明步冷曲线法可用来测试二元共晶系的相变温度,便于后续相关研究。

不同组分质量比下的十六酸-十四醇二元共晶系的步冷曲线如图 3 所示。

由图 3 可以看出,不同质量比下的二元共晶系的相变温度具有可观的差异。当十六酸的质量分数分别为 10%、30%、50%、70%、90%时,其步冷曲线的“平台温度”(即相变温度)分别为 $34.71^\circ\text{C}$ 、 $38.71^\circ\text{C}$ 、

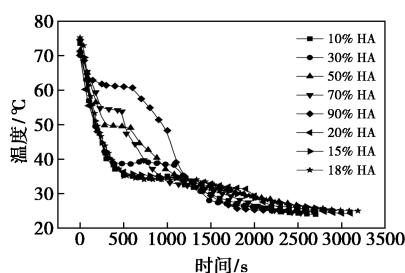


图 3 十六酸-十四醇共晶系步冷曲线

49.53、54.32、61.08℃。在十六酸质量分数为 10% 和 30% 之间继续做更进一步的细分。HA 的质量分数为 20% 和 15% 的相变温度分别为 34.72℃ 和 34.17℃, 并且当十六酸质量分数为 18% 时, 十六酸-十四醇二元共晶系达到最低共熔点, 此时相变温度为 34.03℃。

根据共晶系最低共熔计算理论绘制十六酸-十四醇共晶系最低共熔点配比示意曲线, 如图 4 所示, 同时将十六酸各质量分数的结晶温度绘制成平衡相图, 如图 5 所示。比较图 4、图 5 可以看出, 他们的变化趋势基本一致, 十六酸-十四醇二元共晶系的结晶温度均呈现先减小后增大的趋势, 当十六酸质量分数为 18% (理论计算最低共熔点摩尔分数为 16%, 换算成质量分数与实验测试相同均为 18%) 时, 其最低共熔温度为 34.03℃, 理论计算最低共熔点为 35.24℃, 实验与理论计算误差为 3.4%。同时, 在其他质量分数下, 共晶系的相变温度计算值与实验值的吻合度良好, 表明最低共熔计算理论对于配置不同相变温度的十六酸-十四醇二元共晶系具有重要的指导意义。

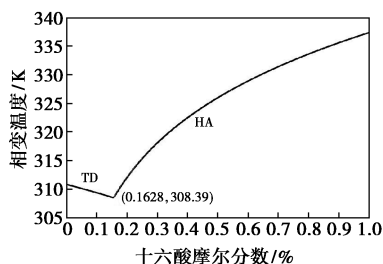


图 4 十六酸-十四醇共晶系理论平衡相图

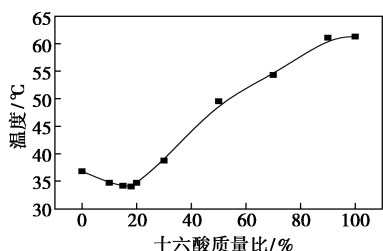


图 5 十六酸-十四醇共晶系实验平衡相图

18% HA+82% TD 二元复合相变材料的 DSC 曲线如图 6 所示。

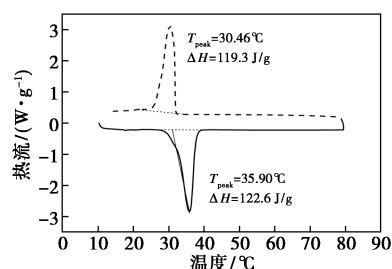


图 6 十六酸-十四醇最低共熔点 DSC 曲线

由图 6 可以看出, 十六酸-十四醇最低共熔点的熔化尖峰温度为 35.90℃, 相变潜热为 122.6 J/g, 凝固尖峰温度为 30.46℃, 相变潜热为 119.3 J/g。比较 DSC 曲线、步冷曲线和最低共熔计算理论的相变温度, 三者的数值差别不大。从图 6 中还可以看出, 所制备的十六酸-十四醇共晶系只有 1 个吸热峰和放热峰, 表明该 18% 十六酸-82% 十四醇能均匀混合, 形成共晶体。

### 3.2 十六酸-十四醇共晶系热稳定性

十六酸-十四醇二元复合相变材料的 400 次冷热加速循环后的相变温度变化曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 复合相变材料在经过 1、100、200、300、400 次冷热加速循环后的相变温度分别为 34、33.1、32.9、32.6、32.5℃。十六酸-十四醇共晶系则是在热循环 350 次以后相变温度开始趋于稳定, 与初次热循环相比, 其相变温度下降了约 1.5℃。相变温度变化幅度不大, 并且多次热循环后不再发生明显变化, 说明 2 种共晶系混合物具有良好的相变可逆性, 可保证在工程中长期循环使用。

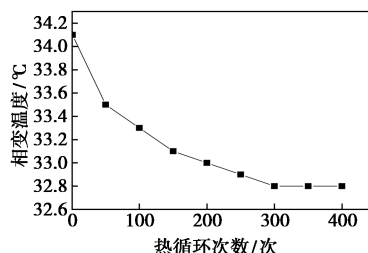


图 7 十六酸-十四醇最低共熔点热循环实验

### 3.3 十六酸-十四醇共晶系过冷度

过冷现象会导致相变材料凝固过程加长、热传递效率降低, 进而影响到相变材料在实际工程的使用效果<sup>[11-12]</sup>。十六酸-十四醇共晶系各组分质量分数的过冷度如图 8 所示。由图 8 可以看出, 不同质量分数的十六酸-十四醇共晶系的过冷程度不同, 十四醇的过冷度为 0.7℃, 并且随着十六酸质量分

数的增长,二元混合物的过冷度逐渐下降。最低共熔点为  $0.3^{\circ}\text{C}$ ,当十六酸的质量分数超过 30%时,十六酸-十四醇二元体系不再出现过冷现象,可见十六酸的掺入一定程度上可以缓解纯十四醇存在过冷现象。

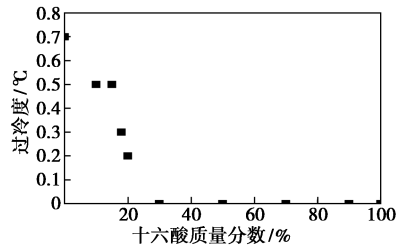


图8 十六酸-十四醇共晶系过冷度

### 3.4 十六酸-十四醇共晶系红外光谱分析

十六酸、十四醇及二元共晶系的红外光谱图如图9所示。

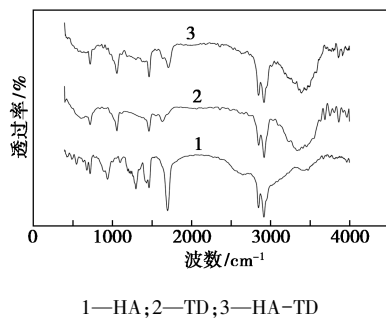


图9 十六酸、十四醇及其共晶系 FT-IR 曲线

由图9可以看出,十六酸出现明显特征峰位置分别为  $3\ 476.97$ 、 $2\ 850.14$ 、 $1\ 700.44$ 、 $1\ 465.75$ 、 $1\ 435.16$ 、 $1\ 300.65$ 、 $940.97\ \text{cm}^{-1}$ 。十四醇出现明显特征峰位置分别为  $3\ 343.96$ 、 $2\ 852.13$ 、 $1\ 633.88$ 、 $1\ 464.88$ 、 $1\ 060.32$ 、 $721.47\ \text{cm}^{-1}$ 。十六酸-十四醇共晶系的红外光谱的特征峰位置与2种组分相变材料的特征峰位置相同,尚未出现新的特征峰,表明十六酸和十四醇是因为分子作用力均匀融合,两者之间未发生化学反应产生新物质。

## 4 结论

以熔融共混法将十六酸(HA)和十四醇(TD)制备了不同质量比十六酸-十四醇二元共晶体系。利用步冷曲线法、差式扫描量热法和红外光谱法对十六酸-十四醇共晶系进行热物性和热循环稳定性进行分析,得到以下结论:

(1)利用最低共熔理论计算和步冷曲线法确定十六酸-十四醇二元共晶系的最低共熔点质量比为 18:82,其相变温度为  $35.24^{\circ}\text{C}$ 。采用逐步逼近方法

测试二元混合物的共晶温度发现,2组复合相变材料的最低共熔点质量比均和理论计算值相同,由步冷曲线法测试得十六酸-十四醇复合相变材料最低共熔点为  $34.03^{\circ}\text{C}$ ,两者与理论计算值相比,差值很小。

(2)采用差式扫描量热法和红外光谱法对十六酸-十四醇共晶物进行测试,得到十六酸-十四醇复合相变材料在最低共熔点时的相变温度为  $32.35^{\circ}\text{C}$ ,相变潜热为  $122.6\ \text{J/g}$ 。从红外光谱分析结果来看,十六酸与十四醇只是通过分子间作用力结合在一起,二元混合物未发生化学反应。

(3)热循环实验表明,十六酸-十四醇共熔物随着热循环次数的增加,其相变温度逐渐降低,其结晶温度最终趋于稳定,此时结晶温度比初始结晶温度降低了  $1.5^{\circ}\text{C}$ 。同时,十六酸-十四醇复合相变材料在十六酸质量分数小于 20%情况下有过冷现象,在共晶处的过冷度为  $0.3^{\circ}\text{C}$ 。

## 参考文献

- [1] 清华大学建筑节能研究中心.中国建筑节能年度发展研究报告 2016[R].北京:中国建筑工业出版社,2016.
- [2] Tyagi V V, Buddhi D. PCM thermal storage in buildings; A state of art [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11: 1146-1166.
- [3] 于永生,井强山,孙雅倩.低温相变储能材料研究进展[J].化工进展,2010,29(5):896-900.
- [4] Han G G D, Deru J H, Cho E N, et al. Optically-regulated thermal energy storage in diverse organic phase-change materials[J]. Chemical Communications, 2018, 54(76):10722-10725.
- [5] Tumirah K, Mohd Z H, Zulkarnain Z, et al. Encapsulation techniques for organic phase change materials as thermal energy storage medium; A review [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 143(12):78-98.
- [6] 袁艳平,白力,牛犇.脂肪酸二元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测[J].材料导报(研究篇),2010,24(1):111-113.
- [7] Sari A, Bicer A, Alahmed A, et al. Silica fume/capric acid-palmitic acid composite phase change material doped with CNTs for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 179:353-361.
- [8] Liu S Y, Yang H M. Stearic acid hybridizing coal-series kaolin composite phase change material for thermal energy storage[J]. Applied Clay Science, 2014, 101:277-281.
- [9] Zhang Yinping, Jiang Yi. A simple method, the T-history method of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change material [J]. Measurement Science and Technology, 1999, 10(3):201-205.
- [10] Hong H, Chang H P, Ju H C, et al. Improvement of the T-history method to measure heat of fusion for phase change materials[J]. International Journal Of Air-Conditioning and Refrigeration, 2003, 11(1):32-39.
- [11] 蔡伟.复合相变材料储能特性实验研究[D].苏州:苏州科技大学,2016.
- [12] 李琳,璐诚兰,戴浩,等.脂肪酸类相变储能建筑材料的研究及应用[J].现代化工,2015,35(8):46-49,51. ■