

脂肪酸低熔混合物的制备及强化传热研究

包艳华, 王庭慰

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 利用差示扫描量热仪测定了羊蜡酸-棕榈酸二元混合物的热性能, 确定其低熔混合物配比, 并采用激光导热仪分析了添加微米级导热填料对提高该低熔混合物作为相变材料(PCM)的导热性的效果。结果表明, 将20质量份数的改性SiC粉加入100份PCM中, 其导热率增加100%且相容性较好, 而添加同量的 α -Al₂O₃粉和玻璃粉, 其导热率分别提高66%和44%。DSC热性能分析表明, 填料的使用会使PCM的熔点增加3~5℃, 但随着添加量的增加熔点基本保持不变, 而熔融焓则会随着添加剂量的增加而递减。以上结果表明, 对导热率提高效果最明显的是改性SiC粉。

关键词: 羊蜡酸; 棕榈酸; 相变材料; 导热; 热性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)03-0043-03

Preparation and heat transfer enhancement performance of eutectic mixture of fatty acids as phase change material

BAO Yan-hua, WANG Ting-wei

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The thermal property of eutectic mixture of capric-palmitic acid as phase change material (PCM) is determined by the method of differential scanning calorimeter (DSC). The heat transfer enhancement performance of the eutectic mixture is investigated by the method of laser thermal conductivity device, using thermal conducting fillers like modified corundum (SiC) powder, alumina (α -Al₂O₃) powder or glass dust. The results show that the thermal conductivity of the PCM increases by 2.0 times with adding 20 mass fraction of modified SiC powder, while with the same addition of α -Al₂O₃ powder or glass dust, the conductivity increases by 1.66 or 1.44, respectively. The thermal analysis indicates that the addition of additives increases the melting temperature to nearly a constant value, while the fusion enthalpy decreases with the increase of the addition of additives. The best result of heat transfer enhancement performance is observed when modified corundum powder is used as additive.

Key words: capric acid; palmitic acid; phase change material; thermal conductivity; thermal property

潜热蓄热 (Latent Heat Thermal Energy Storage, 简称 LHTES) 与显热蓄热或化学反应蓄热相比而言是最具有应用前景的一种蓄热方式, 它通过 PCM 以潜热形式在近乎恒温状态下进行储热和放热从而达到储能目的。目前已有大量 PCM 被研究报道, 包括石蜡、脂肪酸和无机水合盐等, 这些 PCM 能在某一特定温度熔融和固化, 可应用于各种不同的温度领域。在所有 PCM 中, 脂肪酸相变材料具有诸多优势, 例如共融和共结晶特性、高热焓、不燃性、无毒无腐蚀性、相变过程中体积膨胀小以及良好的化学稳定性和热稳定性等特点, 并且来源稳定可靠 (来自自动植物油脂)。同时, 将脂肪酸进行二元复合可以制备一系列熔点可调的新型相变材料^[1-6]。

脂肪酸作为一种有机 PCM, 与无机 PCM 相比, 其最大优势是无过冷和相分离现象, 但导热性却比无机 PCM 低得多。这也是阻碍脂肪酸 PCM 应用于实际 LHTES 系统的主要缺陷之一。因此, 需要增加脂肪酸类 PCM 的导热性能从而提高储存于 PCM 内部的潜热的使用效率。Zhang 等^[7] 利用外部翅管结构进行了 LHTES 体系的传热增强分析。Strith^[8] 研

究了以翅片作为传热增强媒介的石蜡的热累积量。Ettouney 等^[9] 评估了填充有石蜡和金属球珠的球囊在相变储能体系中的传热增强效果。Mazman 等^[10] 利用高热填料如不锈钢片、铜片和膨胀石墨等研究了脂肪酸二元混合物和传热流体之间的传热增强效果。实验发现不锈钢管对传热性能无明显影响, 而铜管和石墨块都可以显著提高传热速率。以铜管为传热增强材料时, 传热流体流速对传热速率有一定影响; 而对于 PCM-石墨复合材料, 传热流体流速对传热速率无明显影响。结果表明, 对传热增强效果最佳的是 PCM-石墨复合材料。笔者以羊蜡酸-棕榈酸低熔混合物作为 PCM, 研究了添加不同导热填料对 PCM 传热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

羊蜡酸 (CA)、棕榈酸 (PA), 上海晶纯试剂有限公司, 均为分析纯; 改性 SiC 粉 (偶联剂 KH-570 改性, 粒度 5 μ m)、 α -Al₂O₃ 粉 (粒度 3 μ m)、玻璃粉 (粒度 40 μ m), 均为工业级。CDr-34P 型差示扫描

收稿日期: 2010-10-08

作者简介: 包艳华 (1982-), 女, 硕士生, baoyanhua@gmail.com; 王庭慰 (1960-), 男, 硕士, 教授, 主要从事高分子材料研究, 通讯联系人, ttwang@njut.edu.cn。

量热仪 (DSC); 德国耐驰公司 LFA447 型激光导热仪。

1.2 脂肪酸二元混合物的制备

将不同质量比的 CA 和 PA 熔融共混后再自然降至室温即得到一系列不同组分比的脂肪酸二元混合物。利用 DSC 分析其热性能, 找出其低熔混合物配比。DSC 测试在常压、氮气环境中进行, 温度扫描速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度变化范围为 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。相变材料的融化温度对应于 DSC 曲线的外推起始温度, 峰的外推起始温度 (T_c) 是通过峰的起始边线性部分所引的切线与前基线延长线相交处的温度; 峰的外推终止温度 (T_e) 是通过峰的下降边线性部分所引的切线与后基线延长线相交处的温度。相变焓 ΔH_{fus} 由 DSC 曲线吸收峰下面的面积通过数值积分法计算而得。

1.3 强化传热

将一定质量的导热填料分别加入熔融态的 PCM 中持续搅拌并自然冷却至室温。以 100 份 PCM 为基准, 填料的添加质量分别为 10、20、30 份和 40 份。分别将纯的和含有填料的 PCM 制备成尺寸为 $\Phi 12.6 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的圆形块状样品, 热导率通过激光导热仪来测定, 测试原理如图 1 所示。测得样品的热扩散系数 α 和比热 C_p 后, 再由实际测量得到样品的密度 ρ , 根据式 (1) 计算导热率 λ 。

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (1)$$

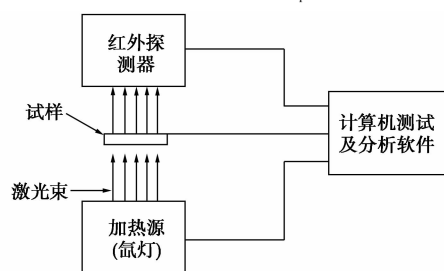


图 1 LFA447 型导热仪测量原理图

2 结果与讨论

2.1 DSC 热性能分析

利用熔融共混法制备的 CA-PA 二元混合物的

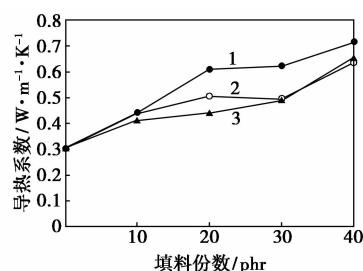
DSC 热性能测试结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, CA-PA 二元混合物的熔点比单个脂肪酸的熔点低且熔程变宽, 越接近低熔混合物配比, 其熔点越低。CA-PA 二元混合物除了熔点可调, 其熔融焓也在合理范围, 可以作为 PCM 应用于 LHTES 体系。本文将 CA-PA 质量比为 0.79:0.21 的低熔混合物作为强化传热用 PCM。

表 1 CA-PA 二元混合物的热性能

| $m(\text{CA}):m(\text{PA})$ | $T_m/^{\circ}\text{C}$ | 熔程/ $^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_{\text{fus}}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|--|
| 0.00:1.00 | 57.37 | 54.28 ~ 59.22 | 205.25 |
| 0.70:0.30 | 23.72 | 19.48 ~ 26.26 | 195.83 |
| 0.78:0.22 | 19.04 | 14.35 ~ 21.85 | 199.85 |
| 0.79:0.21 | 17.76 | 13.72 ~ 20.18 | 190.11 |
| 0.80:0.20 | 18.00 | 14.41 ~ 20.15 | 196.07 |
| 0.90:0.10 | 23.66 | 18.97 ~ 26.47 | 170.45 |
| 1.00:0.00 | 26.69 | 23.78 ~ 28.44 | 187.88 |

2.2 导热率提高效果

含有不同填料的 PCM 的导热率变化趋势如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 导热系数随填料含量的增加总体呈增加趋势。将 20 质量份数的改性 SiC 粉加入 100 份 PCM 中, PCM 导热系数由 $0.3038 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高到 $0.6110 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而添加同量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉和玻璃粉只能使其导热系数分别提高到 $0.5051 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.4403 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。由于 SiC 经偶联剂改性, 提高了其与 PCM 的相容性, 在反复熔融-固化过程中无须持续不间断搅拌也不会出现无机粉末填料沉降现象。



1—改性 SiC 粉; 2— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉; 3—玻璃粉

图 2 填料对热导率的影响

(上接第 42 页)

- [11] Shah R K, Shum H C, Rowat A C, *et al.* Designer emulsions using microfluidics [J]. *Mater Today*, 2008, 11 (4): 18 - 27.
- [12] Chen G, Niu C H, Zhou M, *et al.* Phase transition behaviors of poly (*N*-isopropylacrylamide) microgels induced by tannic acid [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 343 (1): 168 - 175.
- [13] Zhang Q S, Zha L S, Ma J H, *et al.* A novel route to the preparation

of poly (*N*-isopropylacrylamide) microgels by using inorganic clay as a cross-linker [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28 (1): 116 - 120.

- [14] Zhu L P, Li Y G, Zhang Q H, *et al.* Fabrication of monodisperse, large-sized, functional biopolymeric microspheres using a low-cost and facile microfluidic device [J]. *Biomed Microdevices*, 2010, 12 (1): 169 - 177. ■

添加 30 质量份数 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉,PCM 的导热系数有所下降,这可能是由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒径较小,并且未经改性增加其与 PCM 的相容性,以及手动操作等因素,导致填料在基体中分布不均,彼此间不能接触导热或在相互作用之前不能形成有效的导热通路。

基体热导率不仅与材料本身有关,而且与导热填料的粒径分布和百分比^[11]、填料的形态和取向及其在基体中的具体分布情况^[12]、界面接触和表面处理^[13]、分子内部的结合程度等因素密切相关。考虑到球形填料颗粒间的接触面积较小,而纤维状或箔片状的导热填料有方向性的控制要求。因此,将球形填料和纤维状填料复合使用,可以构建出一个有效的导热网链结构,从而以最少的填料用量达到最好的导热效果。

DSC 热性能分析曲线表明填料的使用会使 PCM 的熔程变短,这与其导热性能增加相一致。从表 2 热性能分析结果可以看出,PCM 的熔点随添加剂含量的增加而增加,增加了 3 ~ 5℃,熔融焓则随添加剂含量的增加而递减。改性 SiC 粉用量为 20 份时,熔点和熔融焓分别为 21.81℃ 和 167.49 J/g。

表 2 含不同添加剂的 PCM 的热性能

| 导热填料 | 添加质量份数 | $T_m/^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{\text{fus}}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ |
|----------------------------------|--------|----------------------|--|
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 | 10 份 | 20.49 | 165.14 |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 | 20 份 | 21.02 | 143.48 |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 | 30 份 | 20.59 | 116.53 |
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 | 40 份 | 20.79 | 96.53 |
| 玻璃粉 | 10 份 | 20.67 | 147.72 |
| 玻璃粉 | 20 份 | 20.33 | 139.13 |
| 玻璃粉 | 30 份 | 22.21 | 127.36 |
| 玻璃粉 | 40 份 | 20.73 | 111.14 |
| 改性 SiC 粉 | 10 份 | 22.28 | 178.17 |
| 改性 SiC 粉 | 20 份 | 21.81 | 167.49 |
| 改性 SiC 粉 | 30 份 | 21.60 | 144.22 |
| 改性 SiC 粉 | 40 份 | 21.87 | 127.29 |

3 结语

(1) 制备了一系列熔点可调且熔融焓适宜的 CA-PA 二元混合物相变材料。

(2) 研究了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉、玻璃粉和改性 SiC 粉 3 种导热填料对提高 CA-PA 低熔混合物作为 PCM 的传热性能的效果。结果表明,改性 SiC 粉用量为 20 份时可将 PCM 导热性能增加 1 倍且能保持合适的熔点和熔融焓,可作为 PCM 应用于 LHTES 体系中。

(3) 由于球形导热填料颗粒间的接触面积较小,而纤维状或箔片状的导热填料有方向性的控制要求。因此,可以考虑将球形填料和纤维状填料复合使用,构建出一个有效的导热网链结构,从而以最少的填料用量达到最好的导热效果。

(4) 将添加导热填料强化传热后的 PCM 与高分子材料(如 PMMA、PE、PP)等支撑材料进行复合可以制备成传热性能良好的新型定型 PCM,应用于各种蓄能保温领域。

参考文献

- [1] Sharma S D, Buddhi D, Sawhney R L. Accelerated thermal cycle test of latent heat-storage materials [J]. *Solar Energy*, 1999, 66 (6): 483 - 490.
- [2] Sari A. Thermal reliability test of some fatty acids as PCM used for solar thermal latent heat storage applications [J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44: 2277 - 2287.
- [3] Sari A. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2005, 25: 2100 - 2107.
- [4] Sari A, Sari H, Onal A. Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials [J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45: 365 - 376.
- [5] 田胜利, 张东, 肖德炎, 等. 脂肪酸相变储能材料热循环行为的试验研究 [J]. *材料开发与应用*, 2006, 21 (1): 9 - 12.
- [6] 张东. 脂肪酸分子合金相变材料的热稳定性 [J]. *建筑材料学报*, 2008, 11 (3): 283 - 287.
- [7] Zhang Y, Faghri A. Heat transfer enhancement in latent heat thermal energy storage system by using an external radial finned tube [J]. *Journal of Enhanced Heat Transfer*, 1996, 3 (2): 119 - 127.
- [8] Stritih U. Heat transfer enhancement in latent heat thermal storage system for buildings [J]. *Energy and Buildings*, 2003, 35: 1097 - 1104.
- [9] Ettouney H, Alatiqi I, Al-Sahali M, et al. Heat transfer enhancement in energy storage in spherical capsules filled with paraffin wax and metal beads [J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47: 211 - 228.
- [10] Mazman M, Cabeza L F, Mehling H, et al. Heat transfer enhancement of fatty acids when used as PCM in thermal energy storage [J]. *International Journal of Energy Research*, 2008, 32: 135 - 143.
- [11] He H, Fu R, Han Y, et al. Thermal conductivity of ceramic particle filled polymer composites and theoretical predictions [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42: 6749 - 6754.
- [12] Ohashi M, Kawakami S, Yokogawa Y, et al. Spherical aluminum nitride fillers for heat conducting plastic packages [J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88 (9): 2615 - 2618.
- [13] Dong H, Fan L H, Wong C P. Effect of interface on thermal conductivity of polymer composite [C] // IEEE Electronic Components and Technology Conference, Piscataway, NJ, USA, 2005: 1451 - 1454. ■