

硬脂酸丁酯/膨润土复合相变材料的制备 及其在储热建筑材料中的应用

张正国, 庄秋虹, 张毓芳, 方晓明

(华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:提出了先将有机相变材料硬脂酸丁酯与膨润土进行复合制备硬脂酸丁酯/膨润土复合相变材料,再将其掺入到普通硅酸盐水泥中制备储热复合水泥板的方案。以无水乙醇为溶剂,采用液相插层法制备出了硬脂酸丁酯/膨润土复合材料。X 射线衍射和 DSC 测试结果表明硬脂酸丁酯嵌入到了有机改性膨润土的纳米层间。制得的硬脂酸丁酯/膨润土复合储热材料的相变潜热与基于复合材料中有机相变物质量百分率的计算值相当。硬脂酸丁酯/膨润土复合相变材料具有很好的性能稳定性,与普通硅酸盐水泥之间具有良好相容性,制得的储热复合水泥板的抗压强度合格,而且其导热性能明显优于由纯硬脂酸丁酯制得的储热水泥板。

关键词:相变材料;储热建筑材料;硬脂酸丁酯;膨润土

中图分类号:TU528

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0131-04

Preparation of butyl stearate/bentonite composite phase change material and its application in thermal energy storage building materials

ZHANG Zheng-guo, ZHUANG Qiu-hong, ZHANG Yu-fang, FANG Xiao-ming

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conversion, the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A novel route for preparing thermal energy storage building materials has been proposed as follows: firstly a butyl stearate/bentonite composite phase change material (PCM) was prepared by intercalating butyl stearate into the nanolayers of an organic modified bentonite, then the prepared composite was mixed into a building material to prepare a thermal energy storage building material. The butyl stearate/bentonite composite PCM was prepared by a liquid intercalation method using anhydrous ethanol as a solvent. The XRD and DSC showed that the butyl stearate had been intercalated into the nanolayers of modified bentonite and the latent heat of the nanocomposite phase change material was equivalent to the calculated value based on the mass ratio of the butyl stearate in the composite. This nanocomposite exhibited good stabilities of structure and property, and there was good compatibility between the nanocomposite and the Portland cement. The thermal energy storage cement block manufactured exhibited eligible mechanical properties, and its thermal conductivity is superior to that of the block only with butyl stearate.

Key words: phase change materials; thermal energy storage building materials; butyl stearate; bentonite

采用储热建筑材料是实现建筑节能的一条重要途径,储热建筑材料除必须满足储热材料本身的要求(如储热密度大、性能稳定、导热系数高、无毒、无腐蚀性、成本低等)外,还必须满足建筑材料在应用中的要求,主要是相变温度(要求在人体舒适温度 20℃附近)、与建筑材料的相容性以及不增大可燃性,国内外储热建筑材料研究主要集中在有机相变材料。具有在建筑材料中应用合适相变温度的有机物相变材料主要包括正十八烷、硬脂酸丁酯、十二醇及一些有机酸混合物等^[1]。然而有机物相变材料的

导热系数普遍比无机相变物的低,而且还具有一定的可燃性,这些问题需要在实际应用中解决。目前相变材料与建筑基材的结合工艺主要有以下 3 种:①采用浸泡法^[2-5];②将有机相变材料与某些高聚物进行交联复合,使相变储热材料包裹在高聚物的网络内,制备出定型(即相变前后均能维持固态)的复合相变储热材料^[6-7],然后再将其应用于建筑材料中;③制备微胶囊复合相变储热材料,目的是将有机物相变材料包裹在外壳由高分子材料构成的微胶囊体内,从而构成定型的复合相变储热材料^[8]。第

收稿日期:2005-10-15

基金项目:国家自然科学基金(50208008);广东省科技计划项目(2003C105016);教育部留学回国人员基金资助项目

作者简介:张正国(1968-),男,博士,副教授,主要从事储热材料研究,020-87112997,cezhang@scut.edu.cn。

一种方法带来了液相渗漏问题,而后 2 种也有恶化传热性能、降低建筑材料机械性能的缺点,3 者也都未能从根本上解决储热材料的可燃性问题。针对现有储热建筑材料存在的有机相变材料的相容性和稳定性差、液相泄漏及可燃性等问题,笔者提出了先将有机相变材料硬脂酸丁酯与无机物膨润土进行复合制备硬脂酸丁酯/膨润土复合相变材料,再将其掺入到普通硅酸盐水泥中制备储热复合水泥板的方案。

1 实验部分

1.1 硬脂酸丁酯/膨润土复合相变材料的制备

1.1.1 主要原料与试剂

膨润土,蒙脱石质量分数 92% ~ 97%,阳离子交换容量 80 ~ 95 mmol/100 g,南海市非金属开发公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分析纯,新华活性材料研究所;硬脂酸丁酯,分析纯,上海恒信化学试剂有限公司。

1.1.2 膨润土的有机改性

在大烧杯中加入 30 g 膨润土和 800 mL 去离子水,搅拌均匀;将一定量的十六烷基三甲基溴化铵溶于水后,加入到膨润土悬浮液中,调节混合液的 pH 值,在 75℃ 下搅拌 3 ~ 5 h;然后过滤悬浮液,并用蒸馏水洗涤沉淀物,直至用 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液检查不出溴离子;干燥至恒重,得到有机改性膨润土。

1.1.3 硬脂酸丁酯/膨润土复合相变材料的制备

在三口烧瓶中加入一定量的有机改性膨润土和无水乙醇,搅拌至改性土分散均匀;将一定量的硬脂酸丁酯溶解于有机溶剂后,加入到改性膨润土悬浮液中,搅拌分散一定时间后,再将悬浮体系升温到一定温度(高于有机溶剂的沸点温度),保温,不断搅拌,并冷凝回收蒸出的有机溶剂,直至溶剂快蒸发完全时,将产物取出,放入烘箱中干燥至恒重,即得硬脂酸丁酯/膨润土复合相变储热材料。

1.1.4 复合相变材料的结构及性能表征

用日本 D/max-3A 型 X 射线衍射仪(XRD)进行样品的物相分析,衍射源为铜靶(CuK_α),管流 30 mA,管压 30 kV;用美国 TA 仪器公司的 DSC2910 测定样品的差示扫描量热(DSC)曲线,氮气气氛,升温速率 5℃/min;将复合相变储热材料加热到其相变温度之上进行熔融而发生相变,再让其自然冷却,如此反复 1 500 次,进行冷热循环试验,以测试复合相变储热材料的结构和性能稳定性。

1.2 储热复合水泥板的制备及性能测定

1.2.1 仪器及设备

振动台,振动频率为(50 ± 3) Hz,空载振幅约为

0.5 mm;砂浆搅拌机;试件模具为 7.07 cm × 7.07 cm × 7.07 cm 标准试模以及 10.0 cm × 10.0 cm × 1.0 cm 自制试模。

1.2.2 储热复合水泥板的制备

将试模擦拭干净,并在试模内表面涂一层薄矿物油脂层;将硬脂酸丁酯/膨润土相变复合材料和普通硅酸盐水泥按实验预定质量配比混合,并按一定水灰比加入水,再用砂浆搅拌机搅拌均匀;将所得拌合物一次装入试模(按不同性能测试仪器要求选用不同的试模),然后将试模放在振动台上固定后,振至拌合物表面呈现水泥浆为止;振动结束后,沿边缘将多余的拌合物刮去,并将表面抹平;将成型后的试件覆盖(为防止水分蒸发),并在室温下至少静置 1 天(但不得超过 2 天),然后拆模;拆模后的试件立即放入温度为(20 ± 3)℃ 的不流动水中养护 3 天后干燥,即得储热复合水泥板待测试件。

1.2.3 储热复合水泥板的性能测试

采用先将待测试件在 105 ~ 110℃ 烘箱中干燥,至恒重,冷却至室温后,进行称重,再用游标卡尺量出试件尺寸,通过计算得到储热水泥板试件的表观密度;依照 GB/T50082—2002,使用 7.07 cm × 7.07 cm × 7.07 cm 标准试模制备待测水泥板试件,在压力试验机(精度不低于 ± 2%)上进行抗压强度试验;采用准稳态导热系数测定仪(哈尔滨工业大学热工教研室研制)测定储热复合水泥板试件的导热系数。

2 结果与讨论

2.1 复合相变材料的结构和性能分析

2.1.1 X 射线衍射分析

图 1 为钠基膨润土、有机改性膨润土和硬脂酸丁酯/膨润土复合相变储热材料的 XRD 图谱。从图中可以看出,钠基膨润土只有一个强峰,其(001)晶面距为 1.2618 nm。经过 CTAB 改性后,出现了 2 个强峰,(001)晶面距增大为 3.2218 nm,(002)晶面距为 2.0532 nm,可见十六烷基三甲基铵离子已进入蒙脱石层间,使层间距扩大。这是因为体积大的有机阳离子与蒙脱石层间的阳离子进行离子交换,进入层间,并以一定角度排列,使体系发生膨胀^[9]。虽然钠基膨润土的有机改性已有大量实验研究报道,但对钠基膨润土有机改性后可能出现 2 个强峰的机理目前尚未完全弄清。文献[10]对钠基膨润土有机改性后出现第 2 个强峰的可能原因进行了初步分析。从图 1 中还可以看出,有机相变储热材料硬脂酸丁酯嵌入到有机膨润土纳米层后,硬脂酸丁酯/膨润土

复合相变储热材料仍然出现2个强峰,(001)晶面间距进一步增大为3.3438 nm,(002)晶面则变为2.1745 nm,可见硬脂酸丁酯的嵌入使其层间距进一步增大。有机化处理不仅增大了蒙脱石层间距,而且改善了无机物的界面极性和化学微环境,可使硬脂酸丁酯分子更容易嵌入到层间。

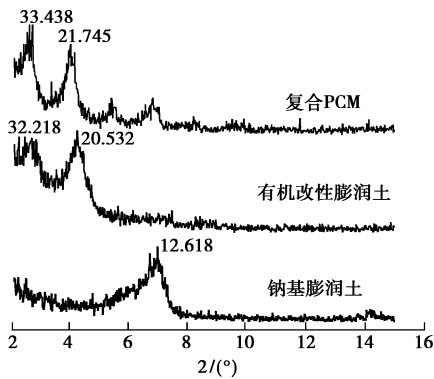


图1 XRD图谱

2.1.2 DSC分析

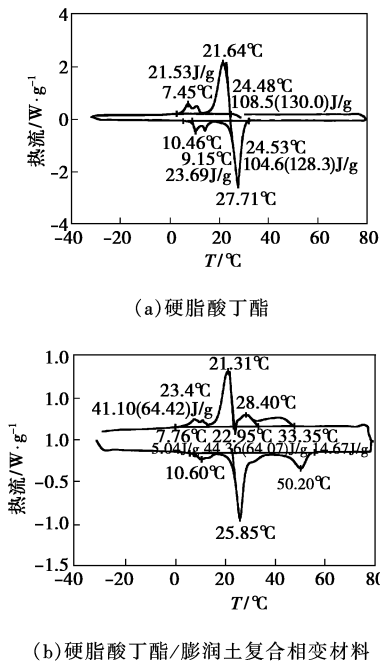


图2 DSC曲线

图2(a)和(b)分别为硬脂酸丁酯和复合相变储热材料的DSC图。从图2(a)可以看出,本文所用硬脂酸丁酯在9.15℃有一个固-固相变峰,相变潜热为23.69 J/g,在24.53℃发生固-液相变,其相变潜热为104.6 J/g。从图2(b)中可以看到,硬脂酸丁酯/膨润土复合相变储热材料的相变吸热以及放热峰由2个峰变成了3个峰,仍然存在固-固相变峰,但固-液相变峰发生了变化,一个峰的相变温度与

硬脂酸丁酯的相变温度相近(22.95℃),另一个峰的相变温度明显高于硬脂酸丁酯的相变温度。这可能是硬脂酸丁酯分别嵌入到膨润土2个不同尺度纳米层空间内,其不同的排列方式和不同的纳米尺度效应所导致。这种情况在硬脂酸/膨润土复合相变储热材料的研究中也出现^[11]。从图2(a)和(b)中还可以看出,硬脂酸丁酯的相变潜热为128.3 J/g,复合相变储热材料的相变潜热为64.07 J/g,其相变潜热为硬脂酸丁酯的50%左右,这与硬脂酸丁酯在复合相变储热材料中的质量分数相当。

2.1.3 复合相变材料的稳定性

将复合相变储热材料从20℃上升到70℃,再从70℃冷却到20℃,进行1500次反复循环实验,膨润土的表面未发现硬脂酸丁酯的析出,即使在70℃条件下也未发现有液态硬脂酸丁酯在膨润土表面渗出,证明硬脂酸丁酯/膨润土复合相变材料具有较好的结构稳定性。

2.2 储热复合水泥板的性能

2.2.1 表观密度

从图3可以看出,随着储热水泥板中复合相变材料含量的增大,储热水泥板的表观密度逐渐下降,但都大于1.0 g/cm³。在制备过程中观察到,硬脂酸丁酯/膨润土复合相变材料与普通硅酸盐水泥之间具有良好的相容性,所以制得的复合储热材料的水泥板的表观密度能满足要求。

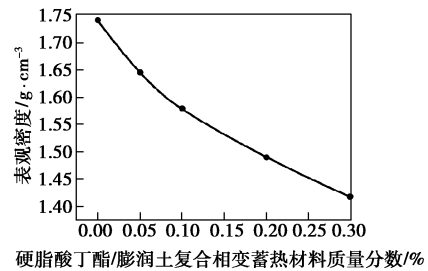


图3 储热复合水泥板的表观密度随复合相变材料质量分数的变化

2.2.2 抗压强度

从图4可以看出,当硬脂酸丁酯/膨润土复合相变材料的质量分数在0~30%变化时,制得的储热水泥板的抗压强度都大于10 MPa,能满足行业标准中对水泥板的抗压强度的要求。储热水泥板的抗压强度随着复合相变材料百分含量的变化趋势为,当复合相变材料质量分数由0变化到0.05%时,水泥板的抗压强度下降较快;进一步增大复合相变材料的含量,抗压强度呈缓慢下降趋势。这表明硬脂酸

丁酯/膨润土复合储热材料的加入,会对水泥板的力学性能产生影响,但在 30% 的添加量之内,制得的储热水泥板能满足抗压强度要求。

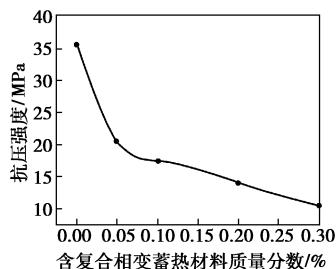


图 4 储热复合水泥板的抗压强度与复合相变材料质量分数之间的关系

2.2.3 导热系数

从表 1 可以看出,添加 5% 质量分数硬脂酸丁酯/膨润土复合相变材料的储热水泥板的导热系数为 $0.79 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比不含复合相变材料的水泥板 $0.81 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的导热系数略有减小,但明显大于直接将有机相变材料硬脂酸丁酯添加到水泥中制得的水泥板的导热系数。这表明与无机物膨润土进行复合可利用无机物较大的导热系数来增大有机相变材料的导热性能。

表 1 导热系数测定结果

水泥板组成(质量分数)	导热系数/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
水泥(100%) + 复合相变储热材料(0%)	0.81
水泥(95%) + 复合相变储热材料(5%)	0.79
水泥(95%) + 硬脂酸丁酯(5%)	0.51

3 结语

以无水乙醇为溶剂,采用液相插层法将硬脂酸丁酯嵌入到膨润土的纳米层间制备出硬脂酸丁酯/膨润土复合材料,制得的储热材料相变潜热与基于

复合材料中有机相变材料质量分数的计算值相当,1 500 次冷热循环试验表明硬脂酸丁酯/膨润土复合相变储热材料具有很好的性能稳定性。该材料与普通硅酸盐水泥之间具有良好相容性,制得的储热复合水泥板的抗压强度合格,由该材料制得的储热水泥板的导热性能明显优于由纯硬脂酸丁酯制得的储热水泥板的导热性能。

参考文献

- [1] Khudhair A M, Farid M M. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45: 263 - 275.
- [2] 冒东奎. 含相变材料的储能复合材料[J]. *新能源*, 1997, 19(11): 7 - 10.
- [3] 马芳梅. PCM 储能建筑材料的实验研究[J]. *华中理工大学学报*, 1996, 24(11): 92 - 95.
- [4] Feldman D, Banu D, Hawes D W. Development and application of organic phase change mixture in thermal storage gypsum wallboard[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1995, 36: 147 - 157.
- [5] Athienitis A K, Liu C, Banu D, *et al.* Investigation of the thermal performance of a passive solar test-room with wall latent heat storage[J]. *Building and Environment*, 1997, 32(5): 405 - 410.
- [6] 秦鹏华, 杨睿, 张寅平, 等. 定形相变材料的热性能[J]. *清华大学学报*, 2003, 43: 833 - 835.
- [7] Ye Hong, Ge Xinshi. Preparation of polyethylene-paraffin compound as a form-stable solid-liquid phase change material[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 64: 37 - 44.
- [8] Hawlader M N A, Vddin M S, Khin M M. Microencapsulated PCM thermal energy storage system[J]. *Applied Energy*, 2003, 74: 195 - 202.
- [9] Vaia R A, Teukolsky R K, Giannelis E P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates[J]. *Chem Mater*, 1994, 6: 1017 - 1022.
- [10] Fan X W, Xia C J, Rigoberto C, *et al.* Intercalation of polymerization initiators into montmorillonite nanoparticle platelets: Free radical vs. anionic initiator clays[J]. *Colloids and Surfaces: A, Physicochem Eng Aspects*, 2003, 219: 75 - 86.
- [11] 方晓明, 张正国, 文磊, 等. 硬脂酸/膨润土纳米复合相变储热材料的制备、结构与性能[J]. *化工学报*, 2004(4): 678 - 681. ■

瑞气空分设备有限公司

主要产品: 瑞气节能型变压吸附氮气设备

电 话: 0577 - 86531111

传 真: 0577 - 86554210

<http://www.rich-china.com>

昆山密友实业有限公司

主要产品: 超微粉碎机系列、机械密封件系列、超细粉体系列

电 话: 0512 - 57790006

57796666(日夜)

传 真: 0512 - 57791241

<http://www.miyou.com.cn>