

复合相变蓄热材料研制及性能分析

方贵银¹ 李 辉²

(1. 南京大学物理系, 江苏 南京 210093; 2. 南京大学材料科学与工程系, 江苏 南京 210093)

摘要: 制备了一种复合相变蓄热材料, 该蓄热材料是由两种相变材料(硬脂酸和石蜡油)组成, 通过物理吸附的方法将其复合在固态支撑材料中, 通过实验分析了所研制的蓄热材料的相变点、相变热、热稳定性及微相结构等性能。测试结果表明该蓄热材料具有较高的相变潜热和较好的热稳定性。

关键词: 复合蓄热材料; 相变; 性能

中图分类号: TQ645

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)12-0030-02

Preparation and analysis of a heat storage phase change composite material

FANG Gui-yin¹, LI Hui²

(1. Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Department of Material Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: A heat storage phase change composite material was prepared, based on two kinds of phase change materials (stearic acid and paraffin oil), and physically adsorbed by a solid skeleton material. The properties of the heat storage material including phase change temperature, phase change latent heat, thermal stability and microstructure were analyzed, and the results show that the composite material has higher latent heat and better thermal stability.

Key words: heat storage composite material; phase change; performance

目前常用的相变蓄热材料主要包括无机物和有机物两大类。绝大多数无机物相变蓄热材料具有腐蚀性而且在相变过程中具有过冷和相分离的缺点, 影响了其蓄热能力。而有机物相变蓄热材料不仅腐蚀性小、在相变过程中几乎没有相分离的缺点, 且化学性能稳定、价格便宜, 但导热系数通常较低, 致使其在蓄热系统的应用中传热性能差、蓄热利用率低, 从而降低了系统的效能。针对现有蓄热材料存在的种种不足, 国内外都进行了一些相变蓄热材料的制备及其性能的研究, 并取得了一些有价值的研究成果^[1-6]。

笔者研制了一种复合相变蓄热材料, 该蓄热材料是 2 种有机相变材料组成, 通过物理吸附的方法将其复合在固态支撑材料中, 并通过实验分析了该复合相变蓄热材料的各种性能。

1 实验部分

1.1 蓄热材料的制备

该蓄热材料是由硬脂酸和石蜡油 2 种相变材料

组成, 硬脂酸为主, 石蜡油为辅(主要起调整相变温度的作用)。首先将硬脂酸和石蜡油按质量比 90:10 装入烧杯中, 然后将该烧杯盛入到 70℃ 的恒温水浴中加热, 边加热边搅拌该蓄热材料, 待其融化成均匀的液态为止。再准备适量的固态多孔支撑材料, 该材料呈微小颗粒状, 按蓄热材料与固体支撑材料的质量比 47:53 倒入盛有液态蓄热材料的烧杯中, 并使其混合均匀。由于分子间作用力和表面张力的作用, 蓄热材料被吸附在固体支撑材料中, 使蓄热材料在宏观上失去了流动性, 但是在微观上仍是固-液相变的形式, 该类蓄热材料不需容器盛装, 根据需要可以做成各种形状。

1.2 蓄热材料的测试

蓄热材料的相变潜热采用 Pyris 1 DSC 差示扫描量热仪(美国 Perkin-Elmer 公司)进行测试, 采用铜作为标准样品, 试样降温过程从 60℃ 降至 -30℃, 升温过程从 -30℃ 升至 60℃, 其升降温速率为 5℃/min。

收稿日期: 2003-09-02

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(Bphase change K2003072)

作者简介: 方贵银(1963-), 男, 博士, 副教授, 主要从事蓄能材料的研究, 025-3593076, gyfang@nju.edu.cn。

为了测试该复合蓄热材料的热稳定性,用 Pyris 1 TGA 热重分析仪将其从室温 20℃ 加热到 70℃,加热速率为 10℃/min,然后在 70℃ 温度下恒温保持 20 min,测试其质量变化情况。

为了观测蓄热材料与固体支撑材料的结合情况,采用扫描电镜放大 3 000 倍观察其微相结构。

2 结果与讨论

如图 1 所示为相变蓄热材料融化过程的 DSC 曲线。由图 1 可知,蓄热材料测试样品质量为 3.186 mg,起始融化温度 48.522℃,峰值融化温度 53.469℃,融解潜热 163.576 J/g;起始凝固温度 51.089℃,峰值凝固温度 50.206℃,凝固潜热 163.062 J/g。图 2 为复合相变蓄热材料融化过程的 DSC 曲线,测试样品质量为 11.499 mg,起始融化温度 50.005℃,峰值融化温度 54.646℃,其融解潜热 117.862 J/g,起始凝固温度 50.495℃,峰值凝固温度 48.542℃,凝固潜热 107.717 J/g。由图 1 和图 2 可以看出,相同质量的蓄热材料在固体支撑材料中的蓄热能力比纯蓄热材料强,若将蓄热材料仅是简单地与固体支撑材料混合,按混合比例计算,其相变潜热值应为 76.881 J/g,而实测值则为计算值的 1.53 倍,这说明样品中的蓄热材料与固体支撑材料的结合是分子水平上的,分子间作用力和表面张力有助于改善复合蓄热材料的蓄热能力。另外,纯蓄热材料的起始凝固温度与起始融化温度相差 2.57℃,而复合蓄热材料的起始凝固温度与起始融化温度几乎相等,说明固体支撑材料有助于蓄热材料凝固成核,它不仅对蓄热材料起到支撑作用,还起到成核作用。

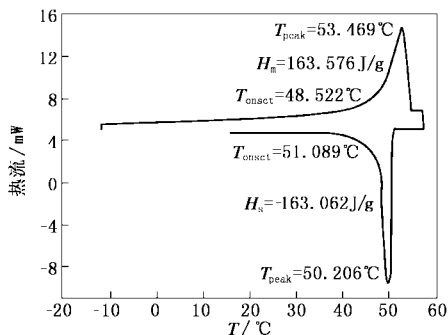


图 1 相变蓄热材料的 DSC 曲线

如图 3 所示为复合相变蓄热材料的热重(TG)曲线,由该图可见,在恒温 70℃、20 min 的情况下,其失重率仅为 2.94%,这主要是样品的脱水失重,因为在材料的制备过程中空气中的少量水会吸附在固

体支撑材料上,当其加热时,这部分水要首先脱除掉,而固体支撑材料中的蓄热材料并没有损失掉。

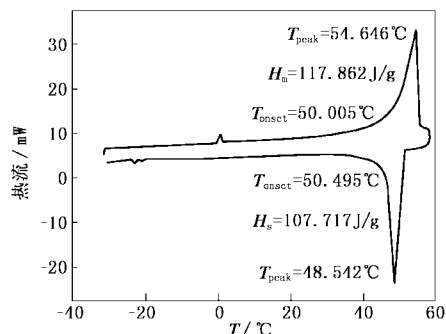


图 2 复合相变蓄热材料的 DSC 曲线

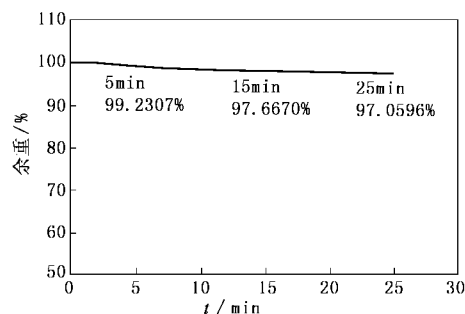


图 3 复合相变蓄热材料的 TG 曲线

如图 4 所示为复合相变蓄热材料扫描电镜图,从该图中可以观察到致密的蓄热材料(图中为白色)吸附在固体支撑材料中,并与支撑材料熔为一体。这主要是由于固体支撑材料具有较大的比表面积,其界面的相互作用较强,能将蓄热材料和固体支撑材料充分地结合起来。



图 4 复合相变蓄热材料扫描电镜图

3 结论

采用物理吸附的方法将蓄热材料复合到固态支撑材料中,制得复合相变蓄热材料。通过 DSC、TG、SEM 的测试分析,表明该蓄热材料在固态支撑材料中的蓄热能力得到提高,发生相变时其热性能稳定,

(下转第 33 页)

2 结果与讨论

2.1 反应条件对胶粘剂力学性能的影响

2.1.1 引发剂浓度对胶粘剂强度的影响

引发剂浓度的变化对于胶粘剂力学强度的影响,如图1所示。

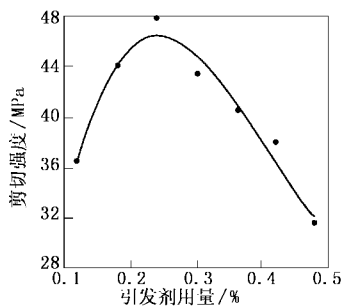


图1 引发剂与胶粘剂力学强度的关系

从图1可见,当Semi-IPN体系的引发剂用量在0.24%(相对于丙烯酸丁酯的质量)时,胶粘剂剪切强度达到最大值47.8 MPa,而低于或者高于0.24%时,胶粘剂的剪切强度就比较低。原因是对于Semi-IPN体系,引发剂浓度为一适当值时,丙烯酸丁酯经过预聚合形成聚合物链缠绕在环氧树脂预固化所形成的网络上,聚丙烯酸丁酯链具有较大的活动空间,对环氧树脂大分子网络的活动影响较小,可以与环氧树脂网络共同承担外力的冲击,增加了环氧树脂的韧性。而引发剂太多或太少时,预聚合后的聚丙烯酸丁酯链不能很好地缠绕在环氧树脂大分子网络上,无法更好地增韧环氧树脂。

对比2种体系可以发现,Semi-IPN型改性环氧树脂胶粘剂的力学性能高于Full-IPN型改性环氧树脂胶粘剂的力学性能。这是因为Full-IPN体系是2个网络互相贯穿,网络之间空间较小,彼此之间相互限制了分子链的活动性,因此Full-IPN体系对环氧树脂韧性的提高增幅较小。而Semi-IPN体系中,聚丙烯酸丁酯没有形成网络,仅仅是聚丙烯酸丁酯链缠绕在环氧树脂大分子网络上,彼此分子链之

间相互限制较小,分子链活动性较高,可以较好地承担外力的冲击,因此Semi-IPN体系能够大幅度提高环氧树脂的力学性能,取得高于Full-IPN体系改性环氧树脂的力学强度。

2.1.2 交联剂对胶粘剂力学强度的影响

Full-IPN改性环氧树脂胶粘剂力学强度与交联剂用量的关系,见表1。作为比较,未加交联剂的环氧树脂胶粘剂和Semi-IPN改性环氧树脂胶粘剂的剪切强度分别为33.0和47.8 MPa。

表1 交联剂与Full-IPN改性环氧树脂胶粘剂力学强度的关系

交联剂用量/%	剪切强度/MPa
1.2	40.22
1.8	41.90
2.4	42.42
3.0	43.02
3.6	43.50
4.2	40.60
4.8	38.70

可以看出Semi-IPN改性环氧树脂胶粘剂的力学强度高于Full-IPN改性环氧树脂胶粘剂。主要原因可能是Semi-IPN体系中,聚丙烯酸丁酯没有形成网络,仅仅是聚丙烯酸丁酯链缠绕在环氧树脂大分子网络上,彼此分子链之间相互限制较小,分子链活动性较高,可以较好地承担外力的冲击。而Full-IPN体系是2个网络互相贯穿,网络之间空间较小,彼此之间相互限制了分子链的活动性,因此该体系对环氧树脂韧性的提高增幅较小。所以Semi-IPN体系能够大幅度提高环氧树脂的力学性能,取得高于Full-IPN体系改性环氧树脂的力学强度。

2.1.3 丙烯酸丁酯含量对胶粘剂力学强度的影响

从图2可见,当丙烯酸丁酯含量为环氧树脂质量的10%时,Semi-IPN型改性环氧树脂胶粘剂剪切强度达到了最大值,为47.8 MPa,增幅达44.8%。

(上接第31页)

蓄热材料能与固态支撑材料很好地结合,可被应用于蓄热和热能回收系统中。

参考文献

- [1] Sarit A, Kaygusuz K. [J]. Solar Energy, 2001, 71(6): 365 - 376.
 [2] Dimaano M N R, Takayuki Watanabe. [J]. Applied Thermal Engineer-

ing, 2002, 22: 365 - 377.

- [3] Hideo Inaba, Kenji Sato. [J]. International Journal of Heat Mass Transfer, 1997, 40(13): 3189 - 3200.
 [4] 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3): 173 - 175.
 [5] 徐伟亮. [J]. 科学通报, 1999, 15(4): 288 - 291.
 [6] 陈传福, 刁复, 潘增福, 等. [J]. 中国空间科学技术, 1995, (5): 31 - 36. ■