

科学研究

制备方法对 PEG/石墨烯复合相变材料
热性能的影响

付蕾 王忠 陈立贵 贾仕奎 张显勇

(陕西理工大学材料科学与工程学院, 汉中 723000)

摘要 采用熔融共混的方法制得聚乙二醇(PEG)/石墨烯复合相变材料,并利用真空吸附、添加助剂的方法改善 PEG 与石墨烯的结合度。研究表明:石墨烯的加入可以增加 PEG 的结晶度,提高复合相变材料的储能密度,偶联剂的加入和真空吸附能进一步提高 PEG 的结晶度,在 PEG 用量为 95%(wt,质量分数),石墨烯用量 5%(wt,质量分数),采用真空吸附法制得的 PEG/石墨烯复合相变材料(样品 D)的熔融焓为 138.62J/g、结晶焓为 121.60J/g,在所有样品中最高。

关键词 聚乙二醇,石墨烯,热性能,偶联剂,真空吸附

Influence of preparation method on thermal property of PEG/graphene
composite phase change material

Fu Lei Wang Zhong Chen Ligui Jia Shikui Zhang Xianyong

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology,
Hanzhong 723000)

Abstract Polyethylene glycol (PEG)/graphene composite phase change material was prepared by melt blending, and the degree of adhesion between PEG and graphene was improved by vacuum adsorption and additives. The research results showed that graphene could increase the crystallinity of PEG, improved the energy density of material, coupling agent and vacuum adsorption can improve PEG crystallinity, when PEG dosage was 95wt%, the graphene content 5wt%, samples prepared by vacuum adsorption D, the melting enthalpy and enthalpy of crystallization were 138.62J/g and 121.60J/g respectively, the highest in all samples.

Key words polyethylene glycol(PEG), graphene, thermal property, coupling agent, vacuum adsorption

能源的大量消耗使得储热技术研究越来越重要,相变材料作为一种有效的潜热储热材料在潜热储热系统中占据重要地位。聚乙二醇(PEG)因其分子量分布宽泛,具有相变点可调、相变焓高和清洁可再生等优点受到广泛关注,但有机相变材料也存在热导率低和固-液相转变时液相渗漏等缺点^[1]。石墨烯是由碳原子紧密堆积成的具有单层二维蜂窝状晶格结构的纳米材料,是真正意义上的二维晶体材料,其理论厚度仅为 0.35nm。独特的结构赋予了石墨烯许多卓越的物理和化学性质。石墨烯具有超

大的比表面积,达到 2630m²/g,导热系数是金刚石的 3 倍^[2-3]。将石墨烯和 PEG 有效的结合起来,利用石墨烯大的比表面积和强的导热性,改善 PEG 相变渗漏和导热性差的缺点。

复合高分子相变材料的制备有化学法和物理法,化学法工艺复杂,物理法原理及操作过程都相对简单,但由于范德华力、毛细管力等作用力比较弱,这类产品在实际过程中易发生材料泄漏等现象。为了提高制备效率和实用性,科研人员探索利用各种方法将支撑材料与高分子材料结合起来。这些方法

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2017JQ5071)

作者简介:付蕾(1971-),女,本科,高级实验师,研究方向为高分子复合材料。

避免了复杂的合成过程,极大地简化了制备工艺,而且能够高效、系统地调节材料的各种性能^[4-5]。

本研究采用分子量为 10000 的 PEG 为相变主材料,石墨烯为支撑材料,采用熔融共混、真空吸附和添加助剂的方法,制得 PEG/石墨烯复合相变材料,并对其导热、耐热和储热性能进行测试,研究不同的物理制备方法对 PEG/石墨烯复合相变材料热性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚乙二醇(PEG₁₀₀₀₀,化学纯),天津科密欧化学试剂有限公司;石墨烯(化学纯),苏州行球科技有限公司;偶联剂(KH550),东莞山一塑化有限公司。

同步热分析仪(TG/DSC1 型),瑞士梅特勒-托利多有限公司;导热系数测试仪(DRL-Ⅲ型),湘潭市仪器仪表有限公司;恒速搅拌器(S212 型),上海梅颖浦仪器制造有限公司;立式注塑机(TC-150-P 型),东莞天成机械有限公司;高温真空烘箱(DZF-6090 型),吴江市永联机械设备厂;粉碎机(FW135 型),天津泰斯特仪器有限公司。

1.2 样品制备

样品原料配方及制备工艺见表 1。各个样品的制备按照表 1 的配方和工艺。

表 1 样品原料配方及制备工艺^①

样品 编号	PEG 用量/%	石墨烯 用量/%	KH550 用量/%	真空吸附 工艺
A	100	—	—	—
B	95	5	—	—
C	95	5	1	—
D	95	5	—	采用
E	90	10	—	—
F	90	10	1	—

注:①PEG、石墨烯和 KH550 的用量均为质量分数。

样品 A 为 PEG 原料。

PEG/石墨烯复合相变材料样品 B、样品 E 的制备:采用恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)将经过采用高温真空烘箱(DZF-6090 型,吴江市永联机械设备厂)干燥后的 PEG 和石墨烯混合均匀,采用立式注塑机(TC-150-P 型,东莞天成机械有限公司)在 70℃ 条件下,注塑成型,即制得样品。

PEG/石墨烯复合相变材料样品 C、样品 F 的制

备:称取适量采用高温真空烘箱(DZF-6090 型,吴江市永联机械设备厂)干燥后的石墨烯,加入 1%(wt,质量分数,下同)偶联剂(KH550),采用恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)搅拌均匀后,再添加 PEG 搅拌均匀,采用立式注塑机(TC-150-P 型,东莞天成机械有限公司)在 70℃ 条件下,注塑成型,即制得样品。

PEG/石墨烯复合相变材料样品 D、样品 G 的制备:采用恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)将经过采用高温真空烘箱(DZF-6090 型,吴江市永联机械设备厂)干燥后的 PEG 和石墨烯混合均匀,采用高温真空烘箱(DZF-6090 型,吴江市永联机械设备厂)在 70℃ 条件下加工 4h,降温冷却,采用粉碎机(FW135 型,天津泰斯特仪器有限公司)进行粉碎,将粉碎后的物料采用立式注塑机(TC-150-P 型,东莞天成机械有限公司)在 70℃ 条件下,注塑成型,即制得样品。

1.3 样品测试

采用同步热分析仪(TGA/DSC-1 型,梅特勒托利多仪器有限公司)对样品进行耐热性测试,样品用量 10~15mg,升温速率 10℃/min,N₂ 为保护气,气体流量 50mL/min。

采用差示扫描量热仪(DSC-1 型,梅特勒托利多仪器有限公司)对样品进行储热性能测试,样品用量 10~15mg,升/降温速率 10℃/min,N₂ 为保护气,气体流量 50mL/min。

采用导热系数测试仪(DRL-Ⅲ型,湘潭市仪器仪表有限公司)对样品进行导热性能测试,样品为直径 30mm,厚度 10mm 的块状固体,测试热极温度为 45℃,压力 100~150N。

2 结果与讨论

2.1 耐热性分析

热重分析(TG)是研究物质受热分解过程的重要工具,具有简单、方便、快速和准确的特点。PEG/石墨烯复合相变材料的 TG 曲线见图 1。PEG/石墨烯复合相变材料的 TG 测试数据见表 2。从图 1 和表 2 可知,添加了石墨烯的 PEG/石墨烯复合相变材料的热分解起始温度都低于纯 PEG 的热分解起始温度,说明石墨烯的加入可以使 PEG 的导热性能提高,使得 PEG/石墨烯复合相变材料在更低的温度就能均匀受热,进而降低了热分解温度;添加偶联剂可以进一步降低热分解温度,这是因为偶联剂的加入,使得具有无机性能石墨烯和 PEG 的结合更

紧密,导热性更好;真空吸附也可使复合材料中的石墨烯和 PEG 的结合更紧密,进而降低热分解温度;从表 2 还可以看出,3 种制备方法中,在 PEG 用量为 95%,石墨烯用量 5%,采用真空吸附法制得的 PEG/石墨烯复合相变材料(样品 D),分解起始温度最低为 378.10℃,说明这种方法使复合材料的各组分结合最好;石墨烯的加入量增大,并不能使热分解温度进一步降低,说明一定量的石墨烯已经可以有效改善复合材料的导热性,过多的加入,石墨烯的吸附能力会阻止 PEG 的分解;尽管 PEG/石墨烯复合相变材料的分解温度降低,但降低幅度极小,不足以影响复合材料的使用。

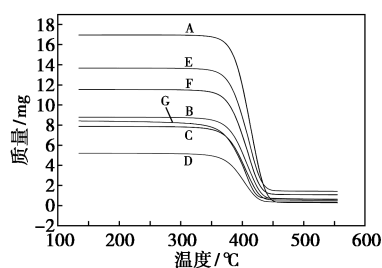


图 1 PEG/石墨烯复合相变材料的 TG 曲线图

表 2 PEG/石墨烯复合相变材料的 TG 测试数据

样品编号	A	B	C	D	E	F	G
分解起始温度/℃	389.16	380.97	379.42	378.10	383.15	381.81	379.69
失重率/%	95.94	87.04	88.20	88.08	84.75	85.31	84.87
计算失重率 ^① /%	95.94	91.14	91.14	91.14	86.35	86.35	86.35

注:①计算失重率:纯 PEG 失重率×复合材料中 PEG 的百分含量。

从表 2 可知,实际测得的 PEG/石墨烯复合相变材料的失重率低于计算所得失重率,也就是 PEG/石墨烯复合相变材料中的 PEG 没有完全分解,进一步说明石墨烯对 PEG 有很好的吸附作用。

2.2 储热性分析

相变材料的相变温度和相变焓是衡量相变材料储能能力的重要指标。PEG/石墨烯复合相变材料的 DSC 曲线见图 2。PEG/石墨烯复合相变材料的 DSC 测试数据见表 3。从图 2 和表 3 可知,添加了石墨烯的 PEG/石墨烯复合相变材料的熔融温度比纯 PEG 低,添加量越多,降低越多;结晶温度比纯 PEG 高,添加量越多,提高越多,这进一步说明,石墨烯可以改善复合材料对热的传导;偶联剂的加入和真空吸附的方法都可以使复合材料的熔融温度降低,结晶温度升高,但真空吸附的方法,对复合材料导热性的改善效果更好;从相变焓数据可知,PEG/

石墨烯复合相变材料的相变焓较纯 PEG 的高,且不同石墨烯掺量的 PEG/石墨烯复合相变材料的相变焓增长率(10%~12%),PEG/石墨烯复合相变材料的熔融焓和结晶焓均高于纯 PEG,说明石墨烯的加入可以使 PEG 的结晶度增加,也就是提高了复合相变材料的储能密度,偶联剂的加入和真空吸附也会进一步提高 PEG 的结晶度。从表 3 还可知,在 PEG 用量为 95%,石墨烯用量 5%,采用真空吸附法制得的 PEG/石墨烯复合相变材料(样品 D)的熔融焓为 138.62J/g、结晶焓为 121.60J/g,在所有样品中最高。

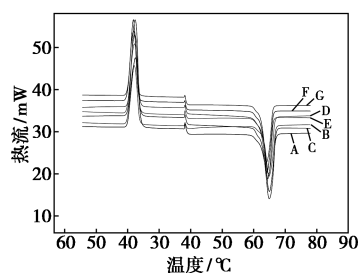


图 2 PEG/石墨烯复合相变材料的 DSC 曲线图

表 3 PEG/石墨烯复合相变材料的 DSC 测试数据

样品编号	A	B	C	D	E	F	G
熔融温度/℃	66.21	66.06	65.88	65.59	64.91	64.27	64.04
熔融焓/(J·g ⁻¹)	122.81	131.45	135.51	138.62	121.65	122.81	129.65
计算熔融焓/(J·g ⁻¹)	122.81	116.67	116.67	116.67	110.53	110.53	110.53
结晶温度/℃	40.22	40.85	40.68	40.87	40.78	41.42	41.86
结晶焓/(J·g ⁻¹)	111.18	116.57	118.88	121.60	113.57	114.85	114.69
计算结晶焓/(J·g ⁻¹)	111.18	105.62	105.62	105.62	100.06	100.06	100.06

注:①计算焓值:纯 PEG 焓值×复合材料中 PEG 的百分含量。

2.3 导热性分析

相变材料是利用相转变过程中的热量吸收与释放进行能量的存储,解决能源供需在时间和空间上不匹配的矛盾,相变材料能否将所储存的能量快速的释放,或者将环境中的能量快速的输出,是衡量相变材料很重要的性能指标,导热系数(λ)的计算公式见式(1)。

$$\lambda = \frac{\phi \delta}{A \cdot \Delta T} \quad (1)$$

式中, λ 为导热系数, W/m℃; ϕ 为热流量,即单位时间传递的热量, W; A 为物体的面积, cm²; δ 为物体的厚度, mm; ΔT 为物体两侧面温度之差。

PEG/石墨烯复合相变材料的热导率测试数据

见表4。PEG/石墨烯复合相变材料的热导率见图3。从表4和图3可以看出,添加了石墨烯的PEG/石墨烯复合相变材料的热导率明显提高,添加量越大导热性越高,说明材料复合后,石墨烯依旧具有高的导热性;加入偶联剂和采用真空吸附的方法都可以改善PEG/石墨烯复合相变材料的热导率,但采用真空吸附的方法更好,说明PEG/石墨烯复合相变材料越致密,导热性越好。

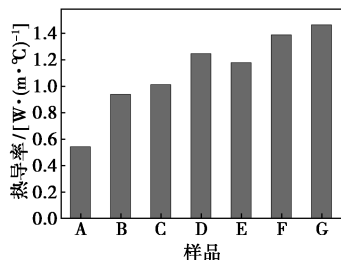


图3 PEG/石墨烯复合相变材料的热导率图

表4 PEG/石墨烯复合相变材料的热导率测试数据

样品编号	A	B	C	D	E	F	G
热导率/ [W·(m·°C) ⁻¹]	0.543	0.939	1.013	1.247	1.179	1.389	1.465

3 结论

(1)熔融共混的方法可以制备PEG/石墨烯复

合相变材料,真空吸附和加入偶联剂均可以使PEG与石墨烯的结合度提高;实际测得的PEG/石墨烯复合相变材料的失重率低于计算所得失重率,进一步说明石墨烯对PEG有很好的吸附作用;(2)PEG/石墨烯复合相变材料的热分解温度低于纯PEG,说明石墨烯的加入可以提高复合材料的热导率;通过导热性测试,进一步说明石墨烯可以提高复合材料的导热性;(3)DSC测试表明:石墨烯的加入可以提高PEG的结晶度,使熔融焓和结晶焓均高于纯PEG。

参考文献

- [1] 黄雪,崔英德,张步宁,等.脂肪酸类相变材料传热及液相渗漏的研究进展[J].化工进展,2014,33(10):2676-2680.
- [2] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3):902-907.
- [3] Pettes M T, JoI Rao Z, Shi L. Influence of polymeric residue on the thermal conductivity of suspended bilayer graphene[J]. Nano Lett, 2011, 11(3):1195-1200.
- [4] 李彦,汪树军,史全,等.储能相变材料制备方法研究进展[J]. 功能材料, 2015, 46(6):6008-6014.
- [5] 李菁若.聚乙二醇/不饱和聚酯树脂复合相变储热材料的性能[J].高分子材料科学与工程, 2016, 32(10):84-88.

收稿日期:2016-12-14

修稿日期:2017-12-29

2018(第十七届)中国国际化工展览会将在上海隆重开幕

中国国际化工展由中国石油和化学工业联合会主办,中国化工信息中心和中国贸促会化工行业分会承办,自1992年创办以来,已成功举办了16届,现已成为国内外石油和化工界影响力较高的行业品牌展会。本届展会规模庞大,展出内容丰富,聚焦行业热点,引领行业方向,将于2018年9月19~21日展览亮相上海新国际博览中心E5、E6、E7、N1、N2、N3、N4、N5等8个展馆,展出规模达10万m²,是目前石油和化工行业高水准、大规模、展贸结合的国际盛会。

本届展会主题是“智慧化工——创新引领未来”,围绕我国石油和化工行业“十三五”规划发展思路与重点,展示最新的产品与理念,开展贸易洽谈、技术交流、经济合作、信息发布、专题会议等系列活动。展会同期召开“2018国际智慧化工大会”,业内企业家、专家、学者将聚集上海共谋行业发展大计。展会以“形式创新、服务创新”为宗旨,

整合石油化工、橡胶与轮胎、胶粘与密封剂、定制化学品、工业与环保、水处理与造纸化学品等行业优质展会,集中优势资源全新打造一年一度的化工行业国际盛会。展品范围涵盖基础化学品及原料、精细与专用化学品、工业水处理化学品、橡胶与轮胎、化工新材料、化工品储运与包装、石油化工及新能源、化工器械及成套设备、化工新产品与新技术成果等。

欢迎广大石油、石化、化工、环保等行业的生产企业、贸易公司、科研院所及相关行业企业报名参展。目前尚有少量展位,欲购从速,先到先选,并可享受展前预览、网上宣传、市场推广、新闻发布等展前宣传活动。

2018化工展组委会办公室电话/传真:010-64419605

联系人:王东升 手机 13701182864

QQ:2292921920 E-mail:wangds@cncic.cn