

肉豆蔻酸-十四醇二元复合相变材料的相变特性研究

刘 晓¹ 孙志高^{1,2*} 陈之帆¹ 李 娟¹ 李翠敏¹ 黄海峰¹

(1.苏州科技大学环境科学与工程学院,苏州 215009;2.江苏省建筑智慧节能重点实验室,苏州 215009)

摘 要 以肉豆蔻酸(MA)和十四醇(TD)为原料,采用熔融共混法制备了 MA-TD 二元复合相变材料,利用步冷曲线法测定不同质量比的 MA-TD 复合相变材料的结晶温度,绘制相图获得二元体系低共晶点,确定了 MA-TD 共晶混合物的质量比为 36:64,其结晶温度为 32.7℃。差示扫描量热测试结果表明 MA-TD 共晶混合物的相变潜热为 227.08kJ/kg。傅里叶变换红外光谱测试表明,复合相变材料中 MA 和 TD 的分子结构未发生变化,两者为物理复合。经过 500 次 0~60℃ 冷热循环,MA-TD 二元复合相变材料的相变温度基本不变,说明该复合相变材料的热稳定性较好。

关键词 肉豆蔻酸,十四醇,低共晶,相变材料

Phase transition property of MA-TD binary composite phase change material

Liu Xiao¹ Sun Zhigao^{1,2} Chen Zhifan¹ Li Juan¹ Li Cuimin¹ Huang Haifeng¹

(1.School of Environmental Science and Engineering,Suzhou University of Science and Technology,Suzhou 215009;2.Jiangsu Province Key Laboratory of Intelligent Building Energy Efficiency,Suzhou 215009)

Abstract A kind of binary composite phase change material(PCM)was prepared by the melt blending method with myristic acid (MA) and tetradecyl alcohol (TD) as raw materials.The cooling curve method was used to measure the freezing points of the different components of PCM,the eutectic point of MA-TD binary system was determined by phase diagram drawn according to the cooling curves.It was shown that MA-TD binary system achieved the eutectic point at about 32.7℃ and the mass ratio of MA and TD was 36:64.The DSC test results showed that the phase change latent heat of MA-TD eutectic mixture was about 227.08kJ/kg.The Fourier transform infrared spectrum (FT-IR) of binary eutectic mixture showed that the molecular structure of MA and TD in composite materials did not changed,and the mixing was physical recombination. After 500 times cold-heat cycle between 0 to 60℃, the phase change temperature of PCM was almost unchanged.It was shown that the PCM had good thermal stability.

Key words myristic acid,tetradecyl alcohol,low eutectic point,phase change material

能源短缺、温室气体的排放等问题日益受到社会关注,能源问题已经成为工业发展和社会进步的瓶颈^[1-2]。相变储能是一种新型的节能与环保技术,利用相变材料在相变过程中的吸热/放热,进行冷热能的存贮和温度的调控。将相变材料与建筑材料相结合能够有效控制室内环境温度,降低室内温度峰值,达到减少空调能耗的目的^[3-5]。

有机相变材料如脂肪酸、脂肪醇,具有相变焓大、过冷度小、无毒无腐蚀、廉价易得和化学稳定性好等优点^[6]。但单一类型脂肪酸的相变温度往往无法满足建筑领域中室内热舒适的要求,单一组分的

脂肪醇在凝固过程中常常会发生晶型转变,生成多个凝固点,制约其应用。因此,通常将 2 种或 2 种以上的相变材料按照一定的比例进行复合,得到共晶混合物,以满足建筑行业对相变温度的要求^[7-9]。杨颖等^[10]将辛酸与十四醇混合制备了起始熔化温度为 6.9℃、相变潜热为 151kJ/kg 的低共熔复合相变蓄冷材料。于永生等^[11]将十六醇、十六酸和十二酸进行三元复合,获得相变温度为 26.5℃的低共熔混合物,经过多次热循环后混合物热稳定性良好。李志广等^[12]将十六醇与硬酯酸、十六酸、十四酸和癸酸混合,获得多种稳定性较好的低共晶混合物。

基金项目:江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJA480001);江苏省自然科学基金项目(BK20170382);江苏省住建厅科技项目(2016ZD134);苏州市建设科研项目(2017-20);江苏省研究生科研创新计划项目(KYCX17-2066)

作者简介:刘晓(1992-),女,硕士研究生,主要从事建筑节能技术研究工作。

联系人:孙志高(1966-),男,博士,教授,从事储能与节能技术研究。

Liston 等^[13]将月桂酸甲酯与棕榈酸甲酯熔融混合,获得二元低共晶混合物。本研究将肉豆蔻酸(MA)和十四醇(TD)按不同比例熔融共混,制成 MA-TD 二元复合相变材料,通过差示扫描量热、傅里叶变换红外光谱分析和热稳定实验研究了复合相变材料的相变特性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

MA(相对分子质量 228.3、熔点 53~55℃、纯度 $\geq 98.0\%$); TD(相对分子质量 214.39、熔点 36.5~39.5℃、纯度 $\geq 98.0\%$),均为分析纯,天津市光复精细化工研究所。

电子天平(BSA224S 型,精度 $\pm 0.1\text{mg}$),德国赛多利斯;高低温交变试验箱(ETE-GDW-200L 型,温度范围 $-40\sim 150^\circ\text{C}$),无锡索亚特公司;数据采集仪(34970A 型),美国安捷伦公司;温度传感器(Pt100 型),赛亿林公司;恒温水浴(THD-2015 型,温控范围 $-20\sim 99^\circ\text{C}$),天恒公司;数控超声波清洗器(KQ-100DE 型,功率 100W),傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Vertex 70 型),德国 Bruker 公司;差示扫描量热仪(DSC, Pyris Diamond 型,温度精度 $\leq \pm 0.01^\circ\text{C}$),美国 PE 公司。

1.2 复合相变材料的制备

分别称取一定量的 MA 和 TD 置于试管,将试管放入 70℃ 的恒温水浴中加热熔化。待试剂完全熔化,用玻璃棒搅拌 5min,使其熔融共混。将得到的混合液放入温度 70℃、功率为 100W 的数控超声波清洗器中搅拌 20min,使其分散均匀。将试管取出,置于空气中冷却至室温,得到质量比不同的 MA-TD 二元复合相变材料。将 MA 与 TD 质量比为 36:64 的二元复合相变材料作为 MA-TD 共晶混合物进行低共晶点研究。

1.3 性能测试

1.3.1 步冷曲线测试

步冷曲线法是依据晶体结晶时放出潜热而使温度变化的过程中发生转折,因此可以根据转折的位置判定结晶温度。通过绘制质量比不同的 MA-TD 二元复合相变材料的步冷曲线得到材料的相图,由相图可以得到不同组分的相变温度及结晶温度。将高低温交变试验箱温度设为 60℃,将装有 MA-TD 二元复合相变材料的试管置于 70℃ 的热水浴中,待其完全融化后,迅速取出置于高低温交变试验箱中,待试管中 MA-TD 二元复合相变材料的温度达到

60℃ 后稳定 20min;接着将高低温交变试验箱环境温度设为 10℃,降温速率在 0.5~0.7℃/min 之间,直至试验箱内温度达到设定温度并保持稳定,确保 MA-TD 二元复合相变材料完全结晶。利用数据采集仪记录温度变化,数据记录时间间隔为 100s,根据实验过程中温度随时间的变化绘制步冷曲线图。

1.3.2 DSC 测试

采用差示扫描量热仪测量 MA-TD 共晶混合物的相变潜热。称取 MA-TD 共晶混合物 2~3mg 置于铝制坩埚中进行压片,然后放入炉腔,冲洗气体及保护气体均为高纯度氮气。利用仪器自带软件设定实验过程和实验条件:将样品冷却至 0℃,以 5℃/min 的升温速率从 0℃ 升温至 60℃ 完成 MA-TD 共晶混合物的熔化过程。

1.3.3 FT-IR 测试

采用溴化钾压片法,通过傅里叶变换红外光谱仪测试 MA、TD 以及 MA-TD 共晶混合物的 FT-IR 谱图。将已准备好的溴化钾粉末空白片及 1~2mg 的样品压片,再将压制好的溴化钾空白片放入样品架上,采集参比样品光谱,采集完后将待测样品放入光谱仪进行分析处理。测试条件:扫描范围 600~4000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 16 次。

1.3.4 热稳定性测试

将 MA-TD 共晶混合物放入高低温交变试验箱中,通过熔化-结晶热循环过程考察其热稳定性。首先设定试验箱温度为 60℃,待 MA-TD 共晶混合物完全融化后,将试验箱温度设定为 0℃ 降温,直到 MA-TD 共晶混合物完全结晶后,再进行升温/降温循环实验,共循环 500 次。利用数据采集仪记录温度变化,比较第 1 次、50 次、100 次、200 次、300 次、400 次和 500 次 MA-TD 共晶混合物的相变温度变化。

2 结果与讨论

2.1 MA-TD 二元复合相变材料的相变温度及组成

MA 和 TD 的步冷曲线图如图 1 所示。由图可

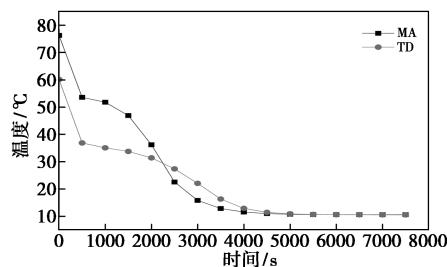


图 1 MA 和 TD 的步冷曲线图

知,在降温过程中,MA 和 TD 均发生相变,MA 和 TD 的结晶温度分别为 53.9°C 、 37.2°C 。

图2为MA质量分数不同的MA-TD二元复合相变材料的步冷曲线图。由图可以看出:MA质量分数不同的MA-TD二元复合相变材料均发生了结晶现象;MA质量分数为20%、30%、40%、50%、60%、70%和80%时,MA-TD二元复合相变材料的结晶温度分别为 34.8°C 、 33.7°C 、 34.4°C 、 35.4°C 、 37.6°C 、 45.0°C 和 48.5°C ;MA质量分数为60%时,MA-TD二元复合相变材料的过冷度为 0.8°C 。MA质量分数为30%和40%时,MA-TD二元复合相变材料的结晶温度相对较低,由此可判断MA-TD二元复合相变材料的共晶点在MA质量分数为30%~40%的范围内。

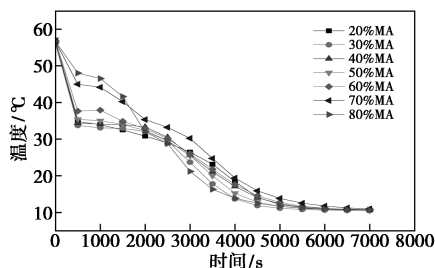


图2 MA质量分数不同的MA-TD二元复合相变材料步冷曲线图

为进一步确认低共晶点的组成,对MA质量分数为30%~40%的MA-TD二元复合相变材料进行步冷曲线测试,结果如图3所示。由图可知:MA质量分数为30%~40%的MA-TD二元复合相变材料均出现结晶现象。当MA质量分数分别为32%、34%、35%、36%、37%、38%时,MA-TD二元复合相变材料的结晶温度分别为 33.1°C 、 33.0°C 、 32.9°C 、 32.7°C 、 32.9°C 、 33.2°C 。由此可以确定,MA质量分数为36%的MA-TD二元复合相变材料为MA-TD共晶混合物。根据MA质量分数不同的MA-TD二元复合相变材料的结晶温度绘制的相图如图4所示。

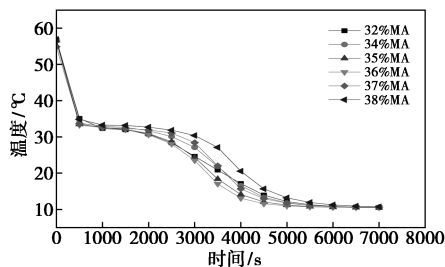


图3 MA质量分数为30%~40%的MA-TD二元复合相变材料步冷曲线图

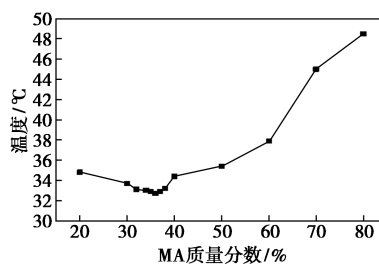


图4 MA质量分数不同的MA-TD二元复合相变材料的相图

2.2 DSC 分析

图5—图6分别为MA、TD的DSC曲线图,图7为MA与TD质量比为36:64的MA-TD共晶混合物的DSC曲线图。由图5—图7可知:MA和TD的相变潜热分别为 226.73kJ/kg 、 221.40kJ/kg ,MA-TD共晶混合物的相变潜热为 227.08kJ/kg 。

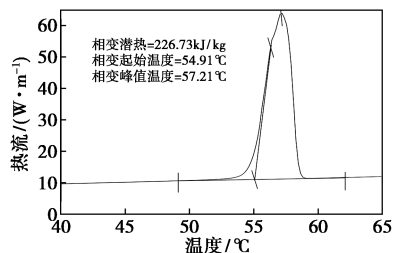


图5 MA的DSC曲线图

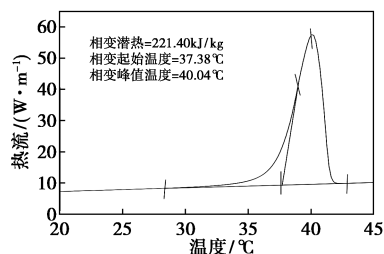


图6 TD的DSC曲线图

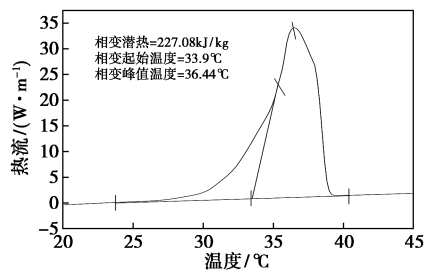


图7 MA-TD共晶混合物的DSC曲线图

2.3 FT-IR 分析

图8为MA、TD和MA-TD共晶混合物的FT-IR谱图。由MA的FT-IR谱图可以看出:2500~ 3300cm^{-1} 附近出现了很宽很强的一OH伸缩振动吸收峰; 2910cm^{-1} 、 2829cm^{-1} 处分别出现 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰; 1701cm^{-1} 处出现二聚

体的羧基 C=O 的伸缩振动吸收峰; 1480cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_2$ 的剪式振动吸收峰; 1420cm^{-1} 、 920cm^{-1} 处分别出现 $-\text{OH}$ 的面内和面外弯曲振动吸收峰; 1310cm^{-1} 处出现 C—O 伸缩振动吸收峰; 710cm^{-1} 处出现 $-(\text{CH}_2)_{12}$ 的弯曲振动吸收峰。由 TD 的 FT-IR 谱图可以看出: 3328cm^{-1} 处出现 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰; 2920cm^{-1} 、 2849cm^{-1} 处分别出现 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰; 1478cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_2$ 的剪式振动吸收峰; 1429cm^{-1} 、 669cm^{-1} 处分别出现 $-\text{OH}$ 的面内和面外弯曲振动吸收峰; 1060cm^{-1} 处出现 C—O 的伸缩振动吸收峰; 709cm^{-1} 处出现 $-(\text{CH}_2)_{12}$ 的弯曲振动吸收峰。由 MA-TD 共晶混合物的 FT-IR 谱图可以看出: 3330cm^{-1} 、 2920cm^{-1} 、 2849cm^{-1} 、 1701cm^{-1} 、 1480cm^{-1} 、 1060cm^{-1} 和 710cm^{-1} 处都出现吸收峰, 其他特征峰只是位置发生转移或者强弱发生变化, 没有新特征峰出现或消失现象, 说明 MA-TD 共晶混合物没有出现新的基团, MA 和 TD 的混合主要是分子间作用力, 未出现化学反应, 两者为物理混合。

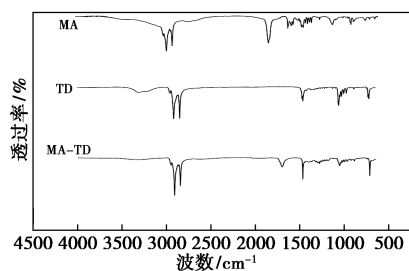


图 8 MA、TD 及 MA-TD 共晶混合物的 FT-IR 谱图

2.4 热稳定性研究

图 9 为 MA-TD 共晶混合物在高低温交变试验箱中经过 500 次冷热循环的步冷曲线图。由图可知: MA-TD 共晶混合物在经过第 1 次、第 50 次、第 100 次、第 200 次、第 300 次、第 400 次和第 500 次冷热循环之后, 相变结晶温度分别为 32.7°C 、 32.9°C 、 32.4°C 、 32.4°C 、 32.4°C 、 32.6°C 和 32.6°C 。500 次冷热循环测试结果表明, MA-TD 共晶混合物的结晶温度在 100 次冷热循环后基本不变, 其最高

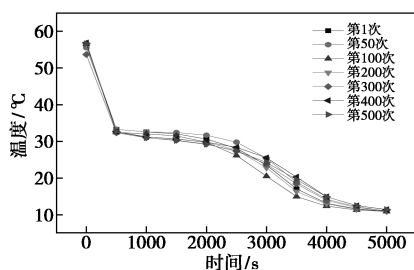


图 9 MA-TD 共晶混合物的冷热循环步冷曲线图

温度和最低温度的差值不大于 0.2°C , 说明 MA-TD 共晶混合物的热稳定性良好。

3 结论

(1) 以 MA 和 TD 为原料, 通过熔融共混方法制备出 MA-TD 二元复合相变材料, 确定了 MA-TD 共晶混合物的质量比为 36:64。MA-TD 共晶混合物的相变温度为 33.9°C , 相变潜热为 227.08kJ/kg 。MA-TD 二元复合相变材料仅在 MA 和 TD 质量比为 6:4 时出现过冷现象, 过冷度为 0.8°C 。实验过程中未发现混合物相分离现象, MA 和 TD 为物理混合。

(2) 500 次熔化-结晶循环实验表明, MA-TD 二元复合相变材料具有良好的热稳定性, 经过 100 次冷热循环实验后, 其相变温度变化不大于 0.2°C , 热稳定性良好。

参考文献

- [1] Fang Y, Wei H, Liang X, et al. Preparation and thermal performance of silica/*n*-tetradecane microencapsulated phase change material for cold energy storage[J]. Energy & Fuels, 2016, 30: 9652-9657.
- [2] 张东, 康樟, 李凯莉. 复合相变材料研究进展[J]. 功能材料, 2007, 12(38): 1936-1940.
- [3] Ke G, Pei J, Zhu K. Preparation and properties of electro spun PAN/LA-SA composite phase change fibers[J]. Industria Textila, 2017, 68(4): 250-255.
- [4] 蔡伟, 孙志高, 马鸿凯, 等. 月桂酸-十四醇二元复合相变材料的相变特性[J]. 太阳能学报, 2017, 38(9): 2493-2497.
- [5] 郭静, 张渤, 牟思阳, 等. 二元脂肪酸/生物基 SiO_2 复合相变材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2674-2680.
- [6] Yuan Y, Li T, Zhang N, et al. Investigation on thermal properties of capric-palmitic-stearic acid/activated carbon composite phase change materials for high-temperature cooling application[J]. Therm Anal Calorim, 2016, 124: 881-888.
- [7] 李琳, 琚诚兰, 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): 46-51.
- [8] 张爱军, 孙志高, 蔡伟, 等. 二元有机复合相变材料性能实验研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 127-129.
- [9] 左建国, 李维仲, 徐士鸣, 等. 辛酸/月桂酸作为相变蓄冷材料的热性能研究[J]. 太阳能学报, 2012, 33(1): 131-134.
- [10] 杨颖, 张伟, 董昭, 等. 冷藏车用新型复合相变蓄冷材料的制备及热性能研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(11): 41-43.
- [11] 于永生, 井强山, 宋方方, 等. 十六醇/十六酸/十二酸三元复合相变体系研究[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(1): 97-101.
- [12] 李志广, 黄红军, 徐雷, 等. 相变储能材料十六醇-脂肪酸热力学性质的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(增刊): 1582-1584.
- [13] Liston L C, Farnam Y, Krafcik M, et al. Binary mixtures of fatty acid methyl esters as phase change materials for low temperature applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 96: 501-507.

收稿日期: 2018-04-05

修稿日期: 2019-05-04