

相变材料的封装定型技术研究进展

王 鑫¹ 方建华^{1*} 吴 江¹ 刘 坪¹ 冯彦寒¹ 林 旺¹ 孙 正²

(1.中国人民解放军陆军勤务学院,重庆 401331;2.中国人民解放军 95696 部队,重庆 401329)

摘 要 相变材料作为能源贮存媒介,能有效地提升太阳能、工业废热等不可再生能源的利用率,成为现今国内外能源领域研究的热点,而相变材料的定型封装技术直接影响到其储能性能及使用耐久性。从基本原理、制备工艺等方面介绍了目前应用范围最广的固-液相变材料的 3 种主流封装定型技术:多孔载体复合法、微胶囊法和复合纺丝法,以期对相变材料的封装定型提供建议。

关键词 相变材料,熔融浸渗法,微胶囊,界面聚合法,湿法纺丝

Development of packaging technology for phase change material

Wang Xin¹ Fang Jianhuan¹ Wu Jiang¹ Liu Ping¹ Feng Yanhan¹
Lin Wang¹ Sun Zheng²

(1.Department of Oil, Army Logistics University, Chongqing 401331;
2.95696 Troops, People's Liberation Army of China, Chongqing 401329)

Abstract Phase change materials as an energy storage medium can effectively improve the utilization rate of non-renewable energy sources such as solar energy and industrial waste heat. It has become a research focus in the energy field at home and abroad, and the packaging technology of phase-change materials directly affects its energy storage performance and durability. Three main packaging technologies of solid-liquid phase change materials, including porous carrier composite method, microcapsule coating method and composite spinning method, were introduced from the aspects of basic principle and preparation technology, which provided suggestions for the packaging finalization of phase change materials.

Key words phase change material, melt infiltration, microcapsule, interfacial polymerization, wet spinning

随着化石燃料的日益枯竭,自然环境的日趋恶化,太阳能、氢能、工业废热等新型环保能源的利用越来越受到人们的重视。但新型能源存在供给稳定性较差、受地域环境影响较大、收集利用率较低等缺点,所以找到一类能够高效存储新能源的方法能大大提升新型能源的利用价值。相变材料(PCM)是一类能随环境温度变化,通过自身相态变化来进行蓄热或制冷的材料。相变材料因其储能密度大、造价成本低、化学稳定性好等优点,被大量运用于能源(尤其是热能)的交换与储存。1949 年, Telkes 首先开始了利用相变材料储存太阳能的研究^[1], 因此寻求一种稳定的封装定型方法, 保证相变材料在相态转变后仍能维持其整体形态, 提升使用性, 仍是研究者们探讨研究的重点。笔者主要综述了目前应用范围最广的固-液相变材料的 3 种主流封装技术: 多孔

载体复合法、微胶囊法和复合纺丝法^[2]。

1 与多孔载体复合法

相变材料-多孔载体复合法最早由 Petri 等基于显热/潜热陶瓷基复合储能材料的研究上提出^[3], 随后我国于 20 世纪 90 年代开始无机盐/陶瓷基复合储能材料的研制, 并应用于工业炉废热的储存、炼铁热风炉的余热回收和建筑的节能保温等领域^[4]。

1.1 熔融浸渗法

熔融浸渗法是操作工艺较为简单的载体复合法, 目前常用于熔融浸渗的多孔载体材料孔径均在微米级。相变材料在熔融状态下与无机多孔材料(如膨胀珍珠岩、蒙脱土等具有高强度、高热稳定性、无腐蚀性的陶瓷基颗粒)复合, 使得相变材料分子在载体空洞内以毛细吸附力固定。熔融浸渗法一般采

作者简介:王鑫(1995-),男,硕士,主要从事相变材料方面的研究。

联系人:方建华。

用相变熔体无压浸透(自发浸透)或减压浸透^[5]。无机多孔材料有较大的比表面积,稳定的骨架结构,较高的水、热稳定性,有些还具备特殊的基团使得相变材料在孔道内吸附时能产生更强的分子间作用力甚至是化学键。比如硅基有序介孔材料,其孔道表面有丰富的硅醇键,非常适宜作为载体材料进行金属、金属氧化物和金属有机化合物等相变材料的吸附组装,从而形成稳定的相变复合材料。但由于部分载体孔径过大,复合材料在多次相变循环后会产生疲劳性脱附,导致相变材料热物性能下降、泄露,载体被破坏等情况发生^[6]。

郭启霖^[7]使用赤藓糖醇作为相变材料,膨胀石墨作为载体材料,分别采用了直接混合法、混合超声法、预超声混合法和预制块法制备复合相变材料。分析复合材料可发现,赤藓糖醇是靠物理作用吸附在膨胀石墨孔隙中,两者不发生化学反应所制得的复合相变材料致密度更高,循环使用性有较大的改善。

1.2 混合烧结法

混合烧结法是一类制备形状特定、强度较高的复合相变材料的工艺方法。该法通过在无机陶瓷载体材料中混入一定比例的相变材料与添加剂(如分散剂、粘结剂等),然后压制成预制块进行高温烧结。经高温烧结后,相变材料结合在陶瓷基体内的网络多孔状微结构中,形成了比毛细吸附力更强的结合形式^[8-9]。该法对相变材料要求能耐高温,具有较高的潜热与熔点,若相变原材料熔点较低,则在烧结过程中会产生流失和蒸发,并且所制得的复合块机械强度较差。对于陶瓷基体则要求在高温环境下与相变材料不发生化学反应,并且应具有适宜的颗粒度、相对性状分布于比表面积,使得熔融相变材料在陶瓷基体内具有不流动性与保持性,使烧得的复合材料成分均匀,有较好的使用耐久性^[10]。

混合烧结法所制复合相变材料的性能不仅与材料本身性质有关,也与烧结工艺条件有关^[11]。

(1)烧结温度与保温时间直接影响复合材料的致密度。实验前要选取合适的原材料与烧结温度,避免因温度过高导致相变原材料的蒸发损耗与温度过低导致陶瓷基体成型不完全,其烧得的复合材料致密度较差,严重影响其蓄热性能。

(2)预制块的成型压力能提升复合材料的致密度。适当提升成型压力能有效提升复合材料的致密度,若压力过大,则不宜于预制块的成型。

(3)添加剂能提升复合材料的性能。如在预制块的制备过程中加入适量的粘结剂,能减少颗粒之间的摩擦,提升材料的可塑性与粘结性,提高预制块的强度等。

2 微胶囊法

在特殊工况要求下,为了避免相变材料的泄露而造成基体腐蚀和材料总体热物性能下降,研究者们采用微胶囊技术使用壁材(多为有机高聚物)将相变材料包裹,成为直径在微米级的颗粒。微胶囊技术对壁材的要求较高,必须具有很高的熔点、无毒无害、具有良好的化学稳定性和机械强度等特性,能在引发剂的作用下在内核相变材料表面聚合生长直至把内核完全包裹。相变材料微胶囊化后,不仅增大了比表面积,具有更好的热传导性能,并且还解决了相变材料泄露、相分离等问题,极大提升了相变材料的循环使用性。目前制备相变微胶囊材料的常用方法有界面聚合法、复凝聚法、原位聚合法和喷雾干燥法,下面着重介绍前2种方法^[12-13]。

表1 常用的微胶囊壁材及其特点

类别	壁材物质	特点
天然材料	明胶、阿拉伯胶树脂、淀粉、糊精、蜡、松脂、壳聚糖、海藻酸钠等	成膜性好,稳定性好,无毒
半合成高分子材料	甲基纤维素、乙基纤维素、邻苯二甲酸醋酸纤维素、羧甲基纤维素等	黏度大,毒性小,但易水解,不耐高温
全合成高分子材料	聚苯乙烯、聚丁二烯、聚丙烯、聚醚、聚脲、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚酰胺、聚丙烯酰胺等	成膜性好、化学稳定性好

2.1 原位聚合法

原位聚合法是制备相变微胶囊最简单常用的方法,该方法中壁材预聚单体与引发剂、催化剂均可溶于分散介质(或连续相)中,而最后合成的聚合物则不可溶。反应过程共分3步,首先壁材基体在引发剂的作用下,在溶液中预聚成分子量较小的预聚体;随后聚合反应不断进行,预聚体的尺寸不断变大,逐渐在相变芯材表面沉积;最后交联聚合反应不断进行,直至形成致密的胶囊外壳,完全包覆住相变芯材^[14]。许多高分子合成反应均可用原位聚合法制备微胶囊,如以苯乙烯、丁二烯为主体的单体均聚反应;以乙烯-丙烯酸、丁二烯-丙烯腈为主体的二元共聚反应;以蜜蜡(三聚氰胺)-甲醛、尿素-甲醛预聚体为主体的缩聚反应。原位聚合法按合成工艺可分为

乳液聚合、本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合,其主要区别就是聚合单体在分散介质(或连续相)中存在的形式差异^[15]。

潘守伟等^[16]以液体石蜡为相变芯材,密胺树脂为高分子壁材,采用原位聚合法合成密胺树脂/石蜡相变微胶囊。探究了通过改变三聚氰胺与甲醛配比、乳化剂用量等因素对微胶囊产率和装载量的影响。

2.2 界面聚合法

界面聚合也称界面缩聚,是 Morgan 在 1957 年提出的界面缩聚方法。这是一类不可逆的单体聚合反应,它能使多种在高温下不能熔融缩聚的单体稳定地进行缩聚反应,增大了可选用微胶囊壁材单体的范围。界面聚合法的原理是两种反应活性很高的单体在两种互不相溶的溶剂界面间发生聚合反应,在内核支撑体(相变材料)上生成致密的保护层,最终形成相变微胶囊。聚合物在界面处的生成速度很快,因此对单体的纯度与分子量大小要求不严格。聚合反应过程的温度较低,所用设备简单,但对反应单体要求较高,应具有高反应特性^[17-18]。

Pascu 等^[19]以环氧树脂和羧酸为单体材料,采用界面聚合法合成相变微胶囊。通过探究转速对微胶囊颗粒大小的影响可发现,在低转速下,微胶囊粒径较大(100~400 μm),增大转速后微胶囊粒径大大减小(10~50 μm)。并且通过核磁共振对微胶囊表征,发现酯基转移和环氧树脂的开环过程是影响聚合物交联程度的主要因素,同时也是影响微胶囊相变材料表面相貌的主要因素。

Hansen 将 CO_2 溶液以中空填充法复合进纤维中制得储能纤维,标志着复合纺丝法这一具有定向应用的相变材料封装技术就此兴起。复合纺丝法是将相变材料交联或溶于纺丝基体中,然后通过纺丝技术制得储能纤维。根据所需成品与纺丝技术的不同,复合纺丝法又分为湿法纺丝、干法纺丝、静电纺丝和熔融纺丝等方法^[20]。

3 复合纺丝法

3.1 湿法纺丝

湿法纺丝是化学纤维主要的纺制方法之一,主要工艺路线是首先将相变材料与纤维基体高聚物(如聚丙烯腈)溶于纺丝原液中。溶剂向高聚物内部渗入,使其分子之间距离不断扩大发生溶胀,再经过滤和脱泡操作,除去其中的凝胶块等杂质,得到性质

稳定相态均一的原液。随后原液进入纺丝机,在高压下从喷丝头(孔径为 0.05~0.08mm)中以细流进入凝固浴,得到初生纤维。最后,初生纤维中的溶剂在凝固浴(多为浓硫酸)中扩散,初生纤维细流达到临界浓度在凝固浴中析出形成复合相变纤维。湿法纺丝的纤维主要用于纺制维纶、氨纶、腈纶等织品,是制作相变保暖/制冷织物的主要原材料^[21]。

李佳佳等^[22]以 RT27 石蜡为相变芯材,正硅酸乙酯(TEOS)为微胶囊壁材,与聚乙烯醇配成纺丝原液,以湿法纺丝技术制备微胶囊储能纤维。通过储能纤维的截面扫描电镜图可以发现,微胶囊在纤维基体中分散均匀,未破坏其化学结构。用差示量热(DSC)表征纤维的储热性,得出其储能密度为 42.67J/g,相变温度为 27 $^{\circ}\text{C}$,储热性能较好。

3.2 干法纺丝

干法纺丝与湿法纺丝制备相变储能纤维的工艺步骤大部分相同,都是先将成纤聚合物基体与相变材料配成纺丝原液,在喷丝孔喷出原液细流。不同之处在于干纺的溶剂脱除方式是原液细流与周围热空气进行换热,致使原液细流固化,在卷绕拉力的作用下伸长变细变成初生纤维^[23]。纺制同一种纤维时,干纺所用的纺丝原液浓度和黏度应高于相应的湿纺原液,所纺纤维的结构也较为致密,机械性较好,但设备较为复杂,成本高。

李昭等^[24]采用干法纺丝制备以聚乙二醇为相变物质,聚乙烯醇为纤维基体的相变储能纤维,在纺丝原液中添加丁烷四羧酸(BTCA)交联剂,使得聚乙二醇以化学键的形式接枝在聚乙烯醇中,从而防止相变物质泄漏。最后得出在 BTCA 质量分数为 5%,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下热定型时间为 10min 时,纤维酯化反应最充分,聚乙二醇接枝在聚乙烯醇中的保留率最高为 98%。所得纤维的相变焓为 34J/g,并且在 400 余次升降温循环后,储能特性几乎没有变化。

3.3 静电纺丝

使用静电纺丝法制备纳米储能纤维材料是当前储能领域的研究热点。静电纺丝法的主要原理是根据 Formalas 发现的聚合物溶液在电极间的射流现象,即相变聚合物原液或者熔体在强静电场的作用下,从设备内的毛细管针头处以液滴的形式逐渐拉长变为圆锥(Taylor 锥),随后液锥继续克服表面张力而喷发成为细流,再经溶剂蒸发,固化后获得初生纤维。该法所纺得的纤维性能不仅与原液中聚合物的分子量、溶液性质有关,还决定于所加电动势大

小、毛细管与收集屏之间的距离、各环境参数等多项因素。静电纺丝法纺得的纤维结构致密,交联性较好,对相变材料有很好的封装作用,泄露失效率低,并且所得纤维有很大的比表面积,具有较好的热传导性。目前静电纺丝法被广泛应用于生物医药、航空工程和特种电池等领域^[25]。

柯惠珍等^[26]以单硬脂酸甘油酯(GMS)为相变材料,以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为纤维基体材料,采用静电纺丝法制得 GMS/PET 定形相变纤维。

4 结语

相变材料在太阳能利用、电能的移峰填谷、工业废热的收集再利用等领域发挥着越来越重要的作用。今后相变材料将向更高的储能密度、更低成本、更简便的生产工艺与环境友好型发展,其中最重要的就是封装技术的改进与革新。除了上述介绍的主流封装技术外,还可通过复合插层法、高聚物交联法、溶胶-凝胶法和真空注入法等方法对相变材料进行定性封装。

随着相变材料在各个领域的应用不断深化,其所倡导的绿色能源循环利用的理念将成为社会主流。在科研工作者的不断努力下,相变材料的使用耐久性与储能性能将会有极大提升,使其逐步成为社会不可或缺的能源媒介,为人类的可持续发展做出贡献。

参考文献

- [1] 陈爱英,汪学英,曹学增.相变储能材料的研究进展与应用[J].材料导报,2003,17(5):42-44.
- [2] 叶锋,曲江兰,仲俊瑜,等.相变储热材料研究进展[J].过程工程学报,2010,10(6):1231-1241.
- [3] 尚建丽,李乔明,王争军,等.相变材料的制备与研究[J].化工新型材料,2010,38(6):92-94.
- [4] 侯春光.相变材料在建筑节能中的应用综述[J].硅谷,2008(3):60-61.
- [5] 张寅平,胡汉平,孔祥东,等.相变储能-理论和应用[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1996,18-26.
- [6] 孙欣炎.结晶水合盐相变材料的研究[D].上海:华东理工大学,2014.
- [7] 郭启霖.膨胀石墨/赤藓糖醇相变复合材料的制备与热性能研究郭启霖[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [8] 郑立辉,宋光森,韦一良,等.石膏载体定形相变材料的制备及其热性能[J].新型建筑材料,2006,36(1):49-50.
- [9] 郭茶秀,刘树兰.固-液相变传热强化过程研究进展[J].广州化工,2011,39(12):32-33.
- [10] 李玉红,焦庆影,夏定国,等.常低温相变储热材料的研究和应用[J].化学教育,2004(10):9-13.
- [11] 阮德水,张太平,张道圣,等.水合盐相变热长期贮存的研究[J].太阳能学报,1993,14(1):16-22.
- [12] 陈玲.相变微胶囊的合成及其在导热复合材料中的应用[D].北京:北京化工大学,2011.
- [13] 刘先之,刘凌志,门永锋.石蜡相变微胶囊的制备与表征[J].应用化学,2012,29(1):9-13.
- [14] 徐箐,牛晓峰,张毅,等.用于自内冷溶液除湿的复配石蜡微胶囊的特性[J].过程工程学报,2016,16(5):812-818.
- [15] 李凤艳,钱浏滢,王鹏,等.提高石蜡/蜜胺树脂微胶囊芯材含量的影响因素研究[J].新型建筑材料,2016,43(4):1-5.
- [16] 潘守伟,汪海平.原位聚合制备液体石蜡微胶囊及表征[J].广东化工,2011,38(7):37-38,47.
- [17] 李雪珠,唐国翌,宋国林.采用悬浮聚合法批量制备相变材料微胶囊[J].当代化工,2014,43(12):2502-2505.
- [18] Tang B, Yang Z, Zhang S. Poly (polyethylene glycol methyl ether methacrylate) as novel solid-solid phase change material for thermal energy storage[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(2): 1377-1381.
- [19] Pascu O, Garcivalls R, Giamberini M. Interfacial polymerization of an epoxy resin and carboxylic acids for the synthesis of microcapsules[J]. Polymer International, 2008, 57(8): 995-1006.
- [20] 何厚康,张瑜,同卫东,等.相变纤维的研究与发展[J].合成纤维,2002,31(2):18-20.
- [21] 吴淑英,朱冬生,汪南.改善有机储热材料传热性能的研究进展及应用[J].现代化工,2009,29(10):19-23.
- [22] 李佳佳,陆艺超,叶光斗,等.纺丝原液原位合成相变材料微胶囊制备石蜡/PVA 储能纤维[J].复合材料学报,2012,29(3):79-84.
- [23] 刘树英.国际相变智能调温纤维发展趋势[J].中国纤维,2017(2):126-128.
- [24] 李昭,叶光斗,徐建军,等.聚乙二醇-聚乙烯醇相变储能纤维的制备及其性能[J].合成纤维,2015,44(7):14-18.
- [25] 杨建明,吴会军,钟支葵,等.石英玻璃纤维/气凝胶复合材料的导热率计算及优化[J].材料导报,2016,30(5):139-143.
- [26] 柯惠珍,逢增媛,宗雪.负载脂肪酸酯的定形相变复合纤维的制备与性能研究[J].功能材料,2014,45(11):11051-11055.

收稿日期:2018-10-28

修稿日期:2019-04-28