

松香基 IPDI 型聚氨酯的制备及性能研究

陈 勇¹ 余彩莉^{2*} 邵金涛¹ 张发爱^{2*}

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 桂林 541004;

2. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘 要 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、丙烯酸松香与甲基丙烯酸缩水甘油酯合成的酯类二元醇(RAG)为原料,通过先预聚后扩链的方法制备了松香基 IPDI 型聚氨酯(PU)树脂。采用傅里叶变换红外光谱、热重分析和差示扫描量热法对产物进行了分析表征,探讨了单体比例对 PU 相对分子质量、黏度、热稳定性、玻璃化转变温度(T_g)、耐水性及涂膜性能的影响。结果表明:成功制备了松香基 IPDI 型 PU;随着 PU 中 RAG 物质的量的增加,PU 的耐水性、热稳定性均提高,而相对分子质量、黏度及 T_g 下降。在扩链剂为 1,6-己二醇(HDO), $n(\text{RAG}):n(\text{HDO}):n(\text{IPDI})=0.8:0.4:1.2$,预聚反应温度为 70℃ 的条件下,制备的 PU 涂膜性能较好,60°光泽度为 151,硬度为 3H,柔韧性为 2mm,附着力为 2 级,耐冲击强度为 40kg·cm。

关键词 松香,异佛尔酮二异氰酸酯,聚氨酯,黏度,涂膜性能

Preparation and property of rosin based IPDI polyurethane

Chen Yong¹ Yu Caili² Shao Jintao¹ Zhang Faai²

(1.College of Chemical and Biology Engineering,Guilin University of Technology,Guilin 541004;

2.College of Materials Science and Engineering,Guilin University of Technology,Guilin 541004)

Abstract Acrylic rosin and glyceryl methacrylate ester (RAG) was used as diol to react with isophorone diisocyanate (IPDI), a rosin-based IPDI polyurethane (PU) was prepared by pre-polymerization and chain extension. The product was characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The effects of monomer ratio on molecular weight, viscosity, thermal stability, glass transition temperature, water resistance and film properties of the PU were investigated. The results showed that the rosin-based IPDI PU was prepared successfully. With the increase of RAG content in PU resin, the water resistance and thermal stability of PU increased, and the molecular weight, viscosity and glass transition temperature decreased. The preparation conditions of PU with better performance were as follows: the reaction temperature 70℃, the chain extender was 1,6-hexanediol (HDO), the monomer ratio of RAG, IPDI and HDO at 0.8:1.2:0.4. The coating performances under the conditions were: 60 with a gloss of 151, hardness of 3H, flexibility of 2mm, adhesion of 2, impact strength of 40kg·cm.

Key words rosin, IPDI, PU, viscosity, coating performance

聚氨酯(PU)是一种主链上含有大量氨基甲酸酯基(—NHCOO—)的合成树脂,其结构和性能可通过分子设计进行调节。将生物质分子引入 PU 结构中,不仅能有效利用生物质分子结构的特性改善 PU 的综合性能,而且能缓解石油资源日益紧张的趋势^[1-2]。松香作为一种丰富的天然可再生植物资源^[3-4],其结构中的三元菲环具有良好的机械性能、

耐水性和耐热性,将其引入 PU 主链中,可有效弥补脂肪族 PU 刚性不足的缺点^[5-7]。目前松香改性 PU 的研究已经由最初的以松香为原料直接合成发展到以松香衍生物作为原料合成 PU 的阶段^[8]。

本研究将丙烯酸松香与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)反应,合成了酯类二元醇(RAG)^[9]。以 RAG、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为原料,通过先

基金项目:国家自然科学基金(51863007)

作者简介:陈勇(1992-),男,硕士研究生,研究方向为精细化学品合成与技术。

联系人:余彩莉(1965-),女,教授,研究方向为天然产物化学。

张发爱(1964-),男,教授,博士生导师,研究方向为天然产物化学、聚合物基复合材料。

预聚再扩链制备了 PU 树脂,考察了单体比例对 PU 涂膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

RAG 甲苯溶液(质量分数 49%,黏度 10mPa·s,数均分子量 $M_n=547$,酸值 5.6mg KOH/g),实验室自制^[9];IPDI、1,6-己二醇(HDO),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;甲苯、丙酮、二正丁胺、盐酸,分析纯,西陇化工股份有限公司;二丁基二月桂酸锡(DBTDL),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;乙醚,分析纯,中国石油化工集团公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,IS10 型),美国 Thermo-Scientific 公司;热重分析仪(TG,SDT-Q600 型),美国 TA 公司;差示扫描量热仪(DSC,DSC 204 型),德国 Netzsch 公司;凝胶渗透色谱仪(GPC,515 型),美国 Waters 公司;接触角测试仪(XG-CAM 型),上海轩轶创析工业设备有限公司;旋转式粘度计(NDJ-79 型),上海平轩科学仪器有限公司;干燥试验器(GZQ 型)、漆膜冲击器(QCJ 型)、铅笔硬度计(PPH-1000 型)、漆膜弹性试验器(QTX 型),上海现代环境工程技术有限公司;指针型磁阻法测厚仪(BC-100A 型),上海磁凌工贸有限公司;自动型划圈法附着力测定仪(BGD 501 型),广州标格达实验室仪器用品有限公司;多角度光泽仪(WGG-20/60/85 型),上海普申化工机械有限公司。

1.2 松香基 IPDI 型 PU 的制备

取一定量的 RAG 甲苯溶液及 DBTDL(用量为混合单体质量的 0.5%)混合物,加入带有搅拌器、回流冷凝管、温度计、 N_2 保护装置的 100mL 三口烧瓶中,设置转速为 400r/min,待温度达到指定温度后,加入一定量的 IPDI,每隔 30min 采用丙酮-二正丁胺法测定体系中游离的异氰酸基($-NCO$)含量,当 $-NCO$ 含量达到理论值时加入 HDO 进行扩链反应,继续反应至 $-NCO$ 含量接近零时结束反应,得到棕色松香基 IPDI 型 PU 乳液。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行测试,测试条件:氮气流速 100mL/min,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度 $25\sim 600^\circ\text{C}$ 。采用热重分析仪对样品进行热失重测试。采用差示扫描量热仪测定样品的热稳定性,测试条件: N_2 氛围,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 130°C 消除热历史,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 10°C ,最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 130°C ,取第二次 PU 的热焓变化

作为测试结果。采用凝胶渗透色谱仪测定 PU 的相对分子质量,测试条件:样品质量浓度为 5mg/mL,流速 1mL/min,柱温 35°C 。采用接触角测试仪测定水接触角,平行测试 5 次取平均值。采用旋转式粘度计测定固含量为 40.0% 的 PU 乳液的黏度,测试条件:转速 750r/min,温度 25°C 。

按照 GB 1727—1992《漆膜一般制备法》,将固含量为 40% 的 PU 涂覆在马口铁板和玻璃板表面,48h 后按照 GB/T 1728—1989《漆膜、腻子膜干燥时间测定法》测定涂膜实际干燥时间。按照 GB 1764—1989《漆膜厚度测定法》测定涂膜厚度。按照 GB/T 1720—1989《漆膜附着力测定法》测定涂膜附着力。按照 GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击性测定法》测定冲击强度。按照 GB/T 9754—2007《色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜的 20° 、 60° 和 85° 镜面光泽的测定》测定涂膜 60° 光泽度。按照 GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》测定涂膜硬度。按照 GB/T 1731—1993《漆膜柔韧性测定法》测定涂膜柔韧性。按照 HG/T 3344—2012《漆膜吸水率测定法》测定涂膜吸水率。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

IPDI、RAG 和 PU 的 FT-IR 谱图见图 1。从 IPDI 的 FT-IR 谱图可以看出: 2950cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰; 2869cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰; 2260cm^{-1} 处为 $-\text{NCO}$ 的特征吸收峰。从 RAG 的 FT-IR 谱图可以看出: 3486cm^{-1} 处为 $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰; 1724cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰; 1243cm^{-1} 和 1162cm^{-1} 处分别为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动和振动吸收峰; 1641cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰; 813cm^{-1} 处为双键的 $=\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动吸收峰。与 IPDI 和 RAG 相比,PU 的 FT-IR 谱图中位于 2260cm^{-1} 处的 $-\text{NCO}$ 吸收峰和位于 3486cm^{-1} 处的羟基吸收峰消失,而位于 3373cm^{-1} 和 1527cm^{-1} 处分别出现 $-\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 2950cm^{-1} 处 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰相对增强,其

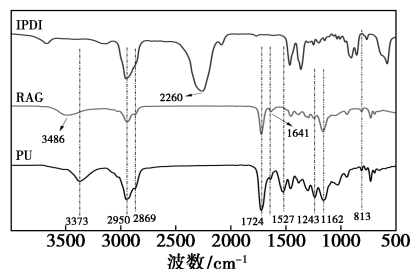


图 1 IPDI、RAG 和 PU 的 FT-IR 谱图

余吸收峰仍然存在,说明 IPDI 已经与 RAG 和 HDO 发生反应,成功制备了 PU。

2.2 相对分子质量及黏度测试

单体摩尔比不同条件下,PU 样品的相对分子质量和黏度测试数据见表 1。由表可以看出,PU 样品的数均分子量 M_n 和黏度随单体中 RAG 物质的量的增加而减小,而相对分子质量分布 $PDI(M_w/M_n)$ 逐渐变宽。原因为:相对于 RAG 的复杂结构,小分子的 HDO 更容易与 IPDI 反应形成线性分子链,所以 HDO 对聚合物相对分子质量的影响大于 RAG,而 RAG 为 PU 提供长而柔的支链;当 RAG 物质的量增多,小分子 HDO 物质的量减少,意味着在 PU 主链上引入了更多的支链,使得 PU 相对分子质量下降,而相对分子质量分布变宽^[10]。此外,黏度与相对分子质量通常成正相关关系^[11],因此 PU 黏度也下降。通过实验发现,在储存初期 PU 的黏度有小幅增加,主要是由于反应完成后 PU 中残留有少量的一NCO,一NCO 与空气中的水蒸汽发生反应生成脬,但随着储存时间的延长,60d 内黏度基本保持不变,表明 PU 树脂具有良好的储存稳定性。

表 1 单体摩尔比不同时 PU 样品的相对分子质量及黏度

样品	$n(\text{RAG}):n(\text{HDO}):n(\text{IPDI})$	M_n	M_w	PDI	黏度/ (mPa·s)
PU-1	0.8:0.4:1.2	6642	12022	1.81	72.3
PU-2	0.9:0.3:1.2	5863	10671	1.82	50.0
PU-3	1.0:0.2:1.2	5284	9775	1.85	41.1
PU-4	1.1:0.1:1.2	4713	8860	1.88	37.1

注: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量;PDI 为相对分子质量分布。

2.3 TG 分析

PU 样品的热失重(TG)-热失重速率(DTG)曲线图见图 2。由图可知,PU 热分解过程分为 3 个阶段:第 1 阶段热分解发生在 80~150℃之间,主要是一些未参与反应的小分子化合物分解导致的失重^[12];第 2 阶段热分解发生在 330℃左右,主要是硬段氨基甲酸酯的分解引起的失重^[13];第 3 阶段热分解发生在 415℃左右,主要是软段 RAG 中三元菲环、酯基和脂肪族链热分解引起的失重^[14-15]。由分析可知,第 2 阶段 PU 样品失重率随 RAG 物质的量的增加而减少,表明 PU 中氨基甲酸酯的含量随 RAG 物质的量的增加而减少;第 3 阶段样品失重率随 RAG 物质的量的增加而提高,这与 RAG 物质的

量的变化趋势相吻合。另外,第 2、第 3 阶段样品最大分解温度都随单体中 RAG 物质的量的增加而提高,表明 PU 的热稳定性随 RAG 物质的量的增加而增强,原因归结于 RAG 中三元菲环骨架结构和酯基具有良好的热稳定性。

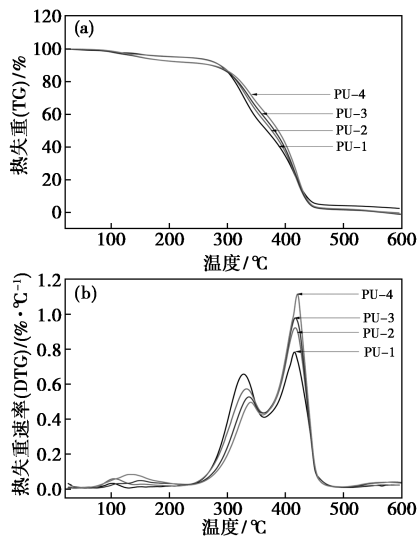


图 2 PU 样品的 TG(a)-DTG(b)曲线图

2.4 DSC 分析

图 3 为 IPDI 分别与 RAG 和 HDO 等摩尔反应制备的 PU 样品的 DSC 曲线图。由图可知:IPDI 与 HDO 反应制备的 PU 样品其玻璃化转变温度(T_g)为 110.4℃^[16-17],高于 RAG 与 IPDI 反应制备的样品的 T_g (63.2℃)。说明与小分子 HDO 相比,RAG 会降低 PU 的 T_g ,这主要是 RAG 提供的柔而长的支链和分子结构中的双键造成的。

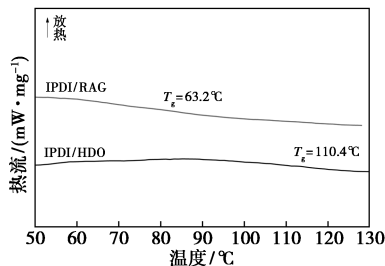


图 3 IPDI 分别与 RAG 和 HDO 等摩尔反应制备的 PU 样品的 DSC 曲线图

图 4 为 PU 样品的 DSC 曲线图。由图可知:PU 样品的 T_g 在 65.3~76.8℃之间;随着 RAG 物质的量的增加,HDO 物质的量减少,PU 样品的 T_g 从 76.8℃下降到 65.3℃,与 RAG 和 IPDI 合成的产物的 T_g (63.2℃)接近。降低相对分子质量和增加 RAG 引入的支链,都会造成具有活性的端基数量增加,从而引起分子链自由体积增加,导致 T_g 向

低温方向移动^[18-19]; RAG 物质的量增加, 硬段 HDO 等物质的量减少, 软段成分增加, 硬段部分下降, 导致链段运动所需的能量减少, T_g 下降^[20]。

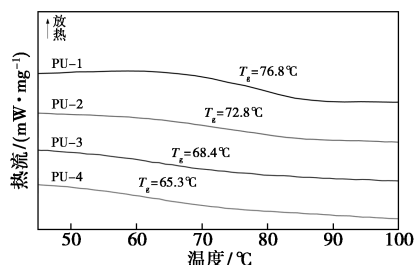


图 4 PU 样品的 DSC 曲线图

2.5 耐水性分析

PU 涂膜样品的耐水性能见表 2。由表可知: PU 涂膜样品静态水接触角在 70°左右; 随着单体中 RAG 物质的量的增加, 样品静态水接触角逐渐增大 (从 69.3°增加到 76.4°), 而吸水率逐渐下降 (从 2.95% 降到 1.06%)。静态水接触角逐渐增大, 吸水率逐渐降低, 即 PU 涂膜样品耐水性能随着 RAG 物质的量的增加而增大。原因主要是 RAG 中疏水的三元菲环结构和酯基阻碍了水的迁移, 单体中 RAG 物质的量增加, 则疏水基团含量增加, 增强了 PU 涂膜对水分子的屏蔽作用, 从而提高了 PU 的疏水能力^[5]。

表 2 PU 涂膜样品的耐水性能

项目	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4
静态水接触角/°	69.30	69.50	74.91	76.40
吸水率/%	2.95	2.62	2.50	1.06

2.6 单体比例对涂膜性能的影响

保持 IPDI 物质的量不变, 以 HDO 为扩链剂, 在催化剂 DBTDL 用量为单体 IPDI 和 RAG 总质量的 0.5%, 反应温度为 70°C 条件下, 考察单体比例对 PU 涂膜性能的影响。PU 涂膜样品的性能见表 3。

表 3 PU 涂膜样品的性能

项目	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4
60°光泽度	151	152	153	155
铅笔硬度/H	3	3	3	3
摆杆硬度/s	360	355	334	321
柔韧性/mm	2	2	1	1
附着力/级	2	3	4	4
耐冲击强度/(kg·cm)	40	40	40	45

由表 3 可知: 在涂膜厚度相同的条件下, 随着

RAG 物质的量的增加, 涂膜样品的光泽度变化不大; 样品铅笔硬度均为 3H, 但摆杆硬度显示涂膜硬度有变软的趋势; 柔韧性和耐冲击强度均变好, 附着力逐渐变差。出现上述现象的原因为: 随着 RAG 物质的量的增加, 小分子 HDO 物质的量减少, 受 RAG 分子结构中三元菲环结构的影响, PU 分子链中 —NCO 与 —OH 的聚合反应受阻, 导致涂膜硬度下降; 同时分子链中 —NHCOO— 的含量因扩链剂 HDO 物质的量的减少而下降, 导致 PU 中能与基材作用的化学键、氢键和物理吸附点减少, 从而降低了 PU 与马口铁板之间的物理吸附能力, 导致涂膜附着力下降^[21]。另一方面, 受 RAG 柔性链的影响, 涂膜的柔韧性和耐冲击强度随 RAG 物质的量的增加而变好。

3 结论

(1) 以 RAG 为软段、IPDI 为硬段, HDO 为扩链剂, 采用预聚体法成功制备了松香基 IPDI 型 PU。

(2) PU 树脂的热稳定性和耐水性随着 RAG 物质的量的增加而增大, PU 相对分子质量、黏度和 T_g 随着 RAG 物质的量的增加而减小。

(3) 在 $n(\text{RAG}):n(\text{HDO}):n(\text{IPDI})=0.8:0.4:1.2$, 扩链剂为 HDO, 反应温度为 70°C 条件下, 制备的 PU 涂膜性能较优。

参考文献

- [1] Wilbon P A, Chu F, Tang C. Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2013, 34(1): 8-37.
- [2] Mou Z, Feng S, Chen Y X. Bio-based difuranic polyol monomers and their derived linear and cross-linked polyurethanes[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(8): 1593-1602.
- [3] 游胜勇, 戴润英, 董晓娜, 等. 环氧松香封端有机硅聚合物的合成及性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(7): 67-69.
- [4] Ma C, Zhang W, Zhang G, et al. Environmentally friendly anti-fouling coatings based on biodegradable polymer and natural antifoulant[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(7): 6304-6309.
- [5] Yang Y, Shen M, Huang X, et al. Synthesis and performance of a thermosetting resin: acrylated epoxidized soybean oil curing with a rosin-based acrylamide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(9): 44545.
- [6] Si H, Liu H, Shang S, et al. Preparation and properties of maleopimaric acid-based polyester polyol dispersion for two-component waterborne polyurethane coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 90: 309-316.

- [7] Gao L, Zheng G, Zhou Y, et al. Thermal performances and fire behaviors of rosin-based rigid polyurethane foam nanocomposites[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2015, 119(1): 411-424.
- [8] Jian F J, Yong L C, Wang D N, et al. Structures and physical properties of rigid polyurethane foam prepared with rosin-based polyol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 84(3): 598-604.
- [9] 许建本, 余彩莉, 边峰, 等. 丙烯酸松香加成物与 GMA 酯化物的合成与表征[J]. 生物质化学工程, 2017, 51(4): 47-52.
- [10] Zeng M, Pang T, Chen J, et al. Facile preparation of the novel castor oil-based benzoxazine-urethane copolymer with improved high-frequency dielectric properties[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2018, 29(7): 5391-5400.
- [11] Jiang Y, Liu Y, Gong J, et al. Microstructures, thermal and mechanical properties of epoxy asphalt binder modified by SBS containing various styrene-butadiene structures[J]. Materials & Structures, 2018, 51(4): 86.
- [12] Li H, Dan W, Liu H, et al. Cytotoxicity, dynamic and thermal properties of bio-based rosin-epoxy resin/castor oil polyurethane/carbon nanotubes bio-nanocomposites [J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2016, 27(11): 1100-1114.
- [13] Liu G, Wu G, Chen J, et al. Synthesis, modification and properties of rosin-based non-isocyanate polyurethanes coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 101: 461-467.
- [14] 许建本, 余彩莉, 边峰, 等. 含羟基的松香基聚合物微球的制备、表征及吸附性能[J]. 化工进展, 2017, 36(6): 2249-2254.
- [15] Carbonell-Blasco P, Martín-Martínez J M, Antoniac I V. Synthesis and characterization of polyurethane sealants containing rosin intended for sealing defect in annulus for disc regeneration [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2013, 42(4): 11-20.
- [16] Panwiriyarat W, Tanrattanakul V, Pilard J F, et al. Preparation and properties of bio-based polyurethane containing polycaprolactone and natural rubber [J]. Journal of Polymers & the Environment, 2013, 21(3): 807-815.
- [17] Gao L, Zhou L, Fang S, et al. New poly (urethane-methacrylate)s obtained by adjusting the structure of the polyols moieties; synthesis, transparent, thermal and mechanical properties [J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(4): 833-841.
- [18] Li C, Lou X, Li T, et al. Polyurethane foams based on crude glycerol-derived biopolyols; one-pot preparation of biopolyols with branched fatty acid ester chains and its effects on foam formation and properties [J]. Polymer, 2014, 55(25): 6529-6538.
- [19] Lei L, Xia Z, Lin X, et al. Synthesis and adhesion properties of waterborne polyurethane dispersions with long-branched aliphatic chains [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(12): 41688.
- [20] 许双喜, 曹彦海, 朱军, 等. 扩链剂种类和用量对高铁用聚氨酯减震垫成型及性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1): 73-78.
- [21] 李会录, 张挺, 邵康宸, 等. 热塑性聚氨酯热熔胶的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(1): 36-40.

收稿日期: 2018-09-02

修稿日期: 2019-11-06

(上接第 74 页)

- [8] 盛强, 邢玉明, 王泽. 泡沫金属复合相变材料的制备与性能分析[J]. 化工学报, 2013, 64(10): 3565-3570.
- [9] 程晓敏, 向佳伟, 喻国铭, 等. 硬脂酸甘油酯/泡沫金属相变材料储热性能[J]. 武汉理工大学学报, 2015, 37(8): 11-16.
- [10] 吴淑英, 汪南, 朱冬生, 等. 纳米铜/石蜡复合相变蓄热材料的导热性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(5): 104-106.
- [11] 陈杨华, 杨皓月, 郭文帅, 等. 石蜡/纳米铝在蓄能换热器中的热性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(5): 203-205.
- [12] Xu B, Li Z. Paraffin/diatomite/multi-wall carbon nanotubes composite phase change material tailor-made for thermal energy storage cement-based composites[J]. Energy, 2014, 72: 371-380.
- [13] Wang C, Cheng H, Hong C, et al. Lightweight chopped carbon fibre reinforced silica-phenolic resin aerogel nanocomposite: facile preparation, properties and application to thermal protection[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 112: 81-90.
- [14] 刘菁伟, 杨文彬, 谢长琼, 等. HDPE/EG/石蜡导热定形相变材料的制备及性能[J]. 材料工程, 2015, 43(4): 42-46.
- [15] 徐斌, 楼白杨, 曹小海, 等. 纳米铜修饰多壁碳纳米管/石蜡相变驱动复合材料的制备及热性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 427-434.
- [16] 王大伟, 余荣升, 晏华, 等. 碳纤维/石蜡/膨胀石墨复合相变材料的制备及强化传热研究[J]. 材料导报, 2014, 28(24): 70-73.
- [17] Bernardi D. A general energy balance for battery systems[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(1): 5.
- [18] Tian B, Yang W, Luo L, et al. Synergistic enhancement of thermal conductivity for expanded graphite and carbon fiber in paraffin/EVA form-stable phase change materials[J]. Solar Energy, 2016, 127: 48-55.

收稿日期: 2018-09-04

修稿日期: 2019-10-31