

聚乙二醇基复合相变材料的制备与热性能研究

陈冬梅 徐 芬* 孙立贤* 夏永鹏 魏 胜 张焕芝

(广西信息材料重点实验室 & 广西新能源材料结构与性质协同创新中心,
桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘 要 利用聚乙二醇(PEG)为相变材料、以羟丙基甲基纤维素为分子骨架,采用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯作为交联剂,用化学接枝法成功合成了一种新型复合相变材料。采用红外光谱、差示扫描量热仪、热重仪、扫描电镜和 X 射线衍射仪对该复合相变材料的化学结构、相变性能、热稳定性、微观形貌和晶体结构等性能进行了表征。结果表明:该复合相变材料的相变过程表现为固-固相变的性质,其相变温度在 309~323.2K 范围内,相变焓值在 89.8~106.8J/g 之间。可见,通过化学接枝法得到的复合相变材料具有较好的相变行为,且克服了聚乙二醇在相变过程中的泄露问题。

关键词 聚乙二醇,羟丙基甲基纤维素,相变材料,固-固相变

Preparation and thermal property of PEG based composite phase change material

Chen Dongmei Xu Fen Sun Lixian Xia Yongpeng Wei Sheng Zhang Huanzhi

(Guangxi Key Laboratory of Information Materials & Guangxi Collaborative Innovation Centre of Structure and Property for New Energy and Materials, School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004)

Abstract A novel composite phase change material was synthesized by chemical grafting method, in which polyethylene glycol(PEG) as phase change molecular chain, hydroxy propyl methyl cellulose as molecular skeleton and 4,4'-two phenyl methane diisocyanate as crosslinking agent were used. The chemical structure, phase transformation performance, thermal stability, micromorphology and crystal structure of the composite were investigated by differential scanning calorimetry, thermogravimetry, fourier transform infrared, scanning electronic microscopy and X-ray diffraction. The results showed that the phase transition process of the composite held a behavior of solid-solid phase change material. Its phase transition temperature was in the range of 309~323.2K, and its phase transition enthalpy was from 89.0 to 106.8J/g. Therefore, the composite prepared by chemical grafting method had good phase change behavior, and could solve the leakage problem of PEG during its phase change process.

Key words polyethylene glycol, hydroxypropyl methyl cellulose, phase change material, solid-solid phase change

目前,全球范围内共同面对的能源和环境问题日益严峻,人们对高效清洁的能源与储能装置的需求也在变得日渐强烈。相变材料作为一种储能装置,在保护环境和能源循环利用等方面具有突出的优点,因而被广泛关注。经过多年发展,固-固相变材料、固-液相变材料、固-气相变材料和液-气相变材料均被深入研究;而后两种相变材料因其相变过程中会有较大的体积变化,考虑到加工与运输成本,在实际应用中受到了极大限制。固-固相变材料与固-

液相变材料相比,相变过程中无液体产生,不需要用特别封装材料包装,有较大的储能密度和较小的相变体积,所以在新能源开发和二次能源循环利用等方面具有显著的优势^[1],成为相变材料的研究热点。在专注于能源问题的各国专家与学者的共同努力下,相变材料已经广泛应用于太阳能存储与释放^[2-4]、工业废热的回收与利用、智能调控温度的建筑材料^[5]、电子器件恒温保护、纺织工业中的智能保温服装^[6]和军事伪装等领域^[7]。

基金项目:国家自然科学基金(U1501242 和 51671062);广西新能源材料结构与性能协同创新中心(2012GXNSFGA06002);广西科学技术团队(AD17195073);广西创新驱动发展专项基金(AA17202030-1);广西信息材料重点实验室(161002-Z 和 161002-K)

作者简介:陈冬梅(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为相变材料。

联系人:徐芬(1963-),女,教授,博士研究生导师,主要研究方向为相变材料,新能源等。

孙立贤(1962-),男,教授,博士研究生导师,主要研究方向为相变储能材料等。

聚乙二醇(PEG)作为一种具有相变焓值高、热滞后效应低、无相分离、相变温度接近人体承受范围、无毒无污染、热稳定性和热循环性能良好等诸多优点的固-液相变材料,但当加热到高于相变温度时会完全变成液体,不利于其运输、储存和应用。近年来众多科研人员对聚乙二醇的改性研究不断深入,通过物理或化学方法将其改性合成为具有固-固相变特征的材料,以满足不同场合下人们对相变材料的需求与应用。牟思阳等^[8]将衣康酸与丙烯腈反应,之后将丙烯腈-衣康酸共聚物接枝到聚乙二醇上合成了具有良好亲水性能及优异热储能性能的固-固相变材料。潘万里等^[9]分别运用山梨醇、双季戊四醇和肌醇作为分子骨架、用化学方法合成了 3 种不同交联结构的六羟基化合物为骨架的高分子固-固相变材料,合成的复合相变材料具有良好的循环性能、热稳定性且相变焓值较高。Liu 等^[10]通过自由基聚合法制备了两组分的聚乙二醇基复合相变储能材料,一种组分是先合成以聚乙二醇为基础的聚丙烯酸酯预聚物,再加入熔融状态的低黏度的纯聚乙二醇制备的聚合物 A;另一种组分是由 1,6-己二烯二丙烯酸酯和过氧化苯甲酰合成聚合物 B,之后再与聚合物 A 与聚合物 B 复合,制备出定型相变材料 FSPCM。其合成的定型相变材料具有较高的相变焓值(149.9~157.4 J/g)和较好的热稳定性,其焓值高于传统的定型相变材料。Li 等^[11-13]先后利用聚乙二醇作为相变材料,膨胀蛭石为支撑材料,在其中加入碳化硅或银纳米线以增强其热导率,制备了一系列定型相变材料。其合成方法简单、易操作,为之后提高相变材料的导热性提供了新的思路。Tang 等^[14-15]利用聚乙二醇与三(4-异氰酸苯酯基)甲烷乙酸乙酯反应合成三维网状结构,再将石蜡浸渍其中,合成高相变潜热的定型相变材料;之后,又用聚乙二醇与 SiO₂、碳纤维合成了高导热性能的相变材料。

本研究利用含有大量羟基的、安全无毒的羟丙基甲基纤维素作为复合相变材料的分子骨架,聚乙二醇作为相变分子链,用化学接枝法合成具有不同聚乙二醇质量分数的新型复合相变材料,并通过各种测试方法研究了其结晶性能、相变行为及热稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

聚乙二醇(PEG,分子量为 6000,分析纯,熔点为 333~338K)、4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯

(MDI),阿法埃莎化学有限公司;羟丙基甲基纤维素(HPMC,分子量为 10000),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯),国药集团化学试剂有限公司,在使用前需干燥蒸馏去除溶剂中的水分。

1.2 样品制备

1.2.1 异氰酸酯基-聚乙二醇(NCO-PEG)预聚物的制备

在反应前,先将一定量的 PEG6000 置于 393K 鼓风干燥箱中,干燥 3~4h 去除其中的水分。将干燥之后的 PEG6000 加入到 50mL DMF 中搅拌溶解;在通入氩气的条件下,将一定量 MDI 加入到 250mL 三口烧瓶中、再加入 30mL DMF 搅拌溶解;在 348K 恒温油浴和氩气条件下,将 PEG6000 溶液缓慢滴加到上述装有 MDI 溶液的三口烧瓶中(控制滴加速率为 15mL/h),搅拌反应、冷凝回流 6h,即得 NCO-PEG 预聚物。

1.2.2 复合相变材料的制备

将一定量的 HPMC 加入到 50mL DMF 中搅拌、溶解,在氩气、348K 恒温油浴的条件下,缓慢加入到上述 NCO-PEG 预聚物中(控制滴加速率为 25mL/h)、搅拌反应、冷凝回流 24h,即得交联聚合物。将上述交联聚合物溶液倒入烧杯、置于 383K 鼓风干燥箱中、干燥至恒重;最后将样品研磨得到所需的固-固相变材料,标记为 SSPCM1、SSPCM2、SSPCM3 和 SSPCM4,其对应的 PEG 质量分数分别为 77.4%、68.46%、66.49%和 64.12%。

1.3 分析与测试

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NICOLET 6700 型,美国 Thermo Fish 公司)对样品的化学结构以及官能团进行表征,溴化钾(KBr, Aldrich 公司)压片,扫描范围为 500~4000cm⁻¹;样品微观结构的表征是在 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)上进行,采用 Cu-K α 辐射、辐射管电压为 40kV、测试范围为 2 θ =10~50°、步长为 0.01°、停留时间为 0.2s;采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LV 型,日本 JEOL 公司)对样品的微观形貌进行表征,导电胶粘剂上,均匀分散少量粉末样品,在测试前喷金以提高样品的导电性;样品的热稳定性及热分解温度的测试是在热分析仪(TG, SDTQ600 型,美国 TA 公司)上进行,高纯氮气作为载气,气体流速控制为 100mL/min,升温速率控制在 10K/min,温度测试范围为 303~823K;采用差式扫描量热仪(DSC, DSC250 型,美国 TA 公司)对

样品的相变及热循环稳定性进行测试,氮气流速为 270 mL/min,升温及降温速率为 10℃/min,温度测试范围为 263~383 K。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

HPMC、MDI、PEG6000 和 SSPCM1—4 的 FT-IR 谱图见图 1。由图可见,在纯 PEG6000 的 FT-IR 谱图中存在羟基碳氧 C—O 伸缩振动吸收峰(1108 cm⁻¹左右)、羟基伸缩振动吸收峰(3438 cm⁻¹)及 C—H 键特征吸收峰(2888 cm⁻¹、1467 cm⁻¹和 962 cm⁻¹)。对于纯 MDI 的 FT-IR 谱图,2280 cm⁻¹ 处的吸收峰为 MDI 的端基异氰酸酯基—NCO 的特征吸收峰。对于纯 HPMC,出现了羟基伸缩振动吸收峰(3468 cm⁻¹和 1059 cm⁻¹)、C—H 键伸缩振动(2929 cm⁻¹)和 C=C 键伸缩振动(1643 cm⁻¹)。

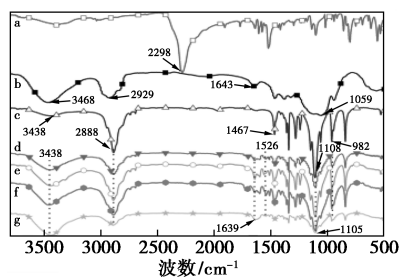


图1 HPMC、MDI、PEG6000 和 SSPCM1—4 的 FT-IR 谱图

(a: MDI; b: HPMC; c: PEG; d: SSPCM1; e: SSPCM2; f: SSPCM3; g: SSPCM4)

而在 SSPCM1—4 的 FT-IR 谱图中观察到了在 3442 cm⁻¹ 和 1106 cm⁻¹ 左右的吸收峰,这是复合材料的羟基—OH 或 N—H 和羟基碳氧 C—O 伸缩振

动造成的。但在 1526 cm⁻¹ 处的吸收峰应为 C—N 伸缩振动谱带,1639 cm⁻¹ 的吸收带为酰胺中 C=O 伸缩振动;同时发现,2275 cm⁻¹ 处异氰酸酯基(—NCO)的特征吸收峰消失。这归于 HPMC 富含—OH 基,NCO-PEG 预聚物的两端基团很可能均与 HPMC 上的—OH 基生成—NHCOO—氨基甲酸酯^[16],从而形成了交联网状产物。结合文献[9]可知,该复合物即为预期的交联共聚物。

2.2 SEM 分析

PEG6000 和 SSPCM2—4 的 SEM 图见图 2,放大倍数为 5000 倍。由图可见,纯 PEG6000 是表面光滑的晶体结构,而复合材料中随着 PEG 质量分数的减小,材料的表面光滑度下降、结晶型态变差。

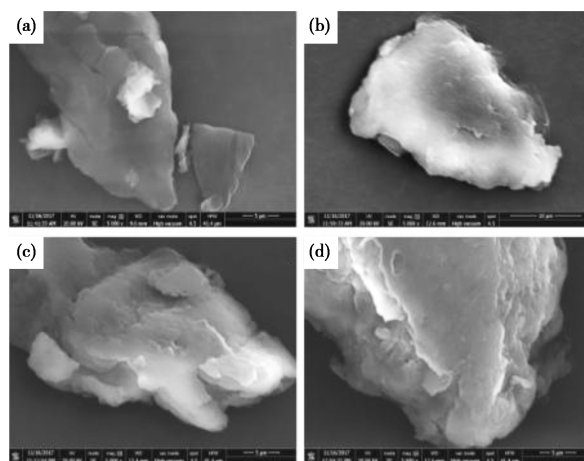


图2 PEG6000 和 SSPCM2—4 的 SEM 图

[(a) PEG; (b) SSPCM2; (c) SSPCM3; (d) SSPCM4]

2.3 复合相变材料的相变性能分析

将所制的复合相变材料放入 418 K 干燥箱中加热 2~4 h,考察样品是否泄露,加热前后的图片见图 3。

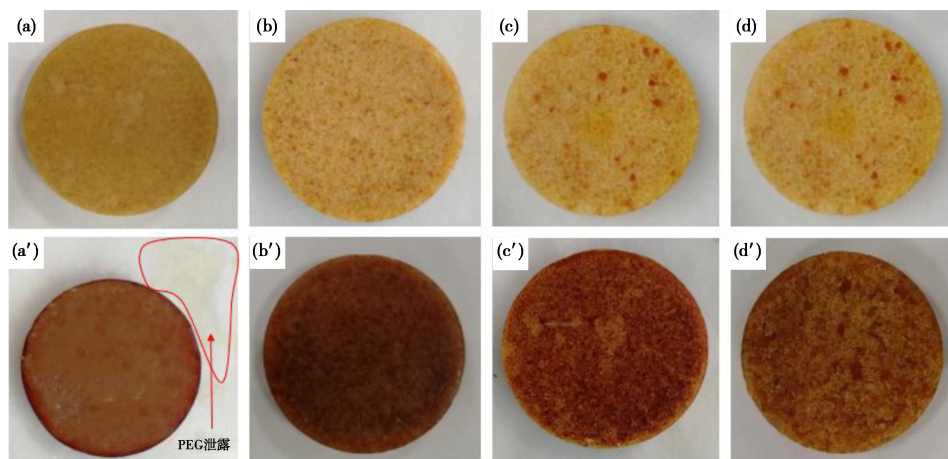


图3 复合相变材料加热前后的实物图

〔加热前(a) SSPCM1; (b) SSPCM2; (c) SSPCM3; (d) SSPCM4; 加热后(a') SSPCM1; (b') SSPCM2; (c') SSPCM3; (d') SSPCM4〕

由图可见,SSPCM1—4 在加热前为淡黄色固体,加热之后 SSPCM2—4 没有出现液体泄漏现象;而 SSPCM1 出现了液体泄漏现象。这表明该复合相变材料 SSPCM2—4 (PEG 质量分数分别为 68.46%、66.49%和 64.12%)在加热后仍能保持稳定的固态,且不发生泄露。可见,所合成的 SSPCM2—4 即表现为固-固相变材料的特性。

在该复合相变材料中,PEG 是相变储能材料,HPMC 为骨架材料。由于 PEG 是由 $(O-CH_2-CH_2-O)_n$ 组成的两端含有羟基的线型高分子长链,其结构简单、易结晶且具有较大的相变焓^[17],是一种良好的固-液相变材料。并且,HPMC 在 PEG 相变温度范围内性能稳定,且可为接枝提供活性基团。由于该复合相变材料的 PEG 是通过化学反应和 HPMC 连接,PEG 在相变时受到 HPMC 的束缚,所以复合相变材料在宏观上呈现固-固相变材料的特性。

对 SSPCM1—4 进行 DSC 测试,所得相变温度与相变焓值列于表 1。实验发现,复合相变材料的熔融峰与结晶峰宽均大于纯 PEG6000,这是由于复合材料中的 PEG 链两端是通过化学键固定在 HPMC 主链上,其折叠比较困难,因此,其熔融与结晶受到了一定的限制。而主链 HPMC 在复合材料只起骨架作用,本身不发生相变。因此,增加其含量会使复合材料的相变焓减小。

表 1 不同质量分数的 PEG6000 接枝共聚物的相变温度与相变焓值

样品	PEG	SSPCM1	SSPCM2	SSPCM3	SSPCM4
PEG 质量分数 $\omega/\%$	100.00	77.40	68.46	66.69	64.12
升温过程					
峰温 T_p/K	334.8	332.7	331.5	330.5	328.3
相变温 T_m/K	328.5	326.2	323.2	321.8	320.6
相变焓 $/(J \cdot g^{-1})$	181.2	114.5	106.8	93.0	91.7
理论焓值 $/(J \cdot g^{-1})$	181.2	140.2	124.0	120.8	116.2
降温过程					
峰温 T_p/K	313.1	311.1	310.4	309.3	306.9
相变温 T_c/K	315.9	313.4	312.6	311.7	309.0
相变焓 $/(J \cdot g^{-1})$	179.2	113.5	105.0	90.2	89.8
理论焓值 $/(J \cdot g^{-1})$	179.2	138.7	122.7	119.5	114.9

注:理论相变焓按文献^[18]方法计算。

由表 1 可见,随 PEG 质量分数的减少,其熔化温度在 320.6 ~ 326.2K 范围内、相变焓值由 114.5J/g 减小到 91.7J/g;结晶温度在 309.0 ~

313.4K 范围内、结晶焓由 113.5J/g 减小至 89.8J/g。可见,该复合材料的熔融焓值与结晶焓值基本相当,说明该复合材料具有较好的热稳定性。其中,SSPCM2 具有较高的相变潜热;并且在加热到高于相变温度后它没有出现泄露现象。这表明 SSPCM2 是一种较好的相变材料。

另外,SSPCM2—4 的相变焓值均低于其理论计算值,产生这种差异的原因可能是因为复合相变材料是一个多嵌段共聚物,由软段和硬段相构成,由于热力学不相容,软段和硬段将形成各自的微区^[19];硬段微区连接于软段的末端,软段和硬段微区之间有一个交界区,在此交界区的 PEG 分子链节不能自由排列进入软段晶区,使实际参与结晶的 PEG 链节数目减少,相当于 PEG 的分子量降低,所以相变焓值和相变温度都将下降^[17]。

对 SSPCM2 进行 150 次热循环实验,结果表明,SSPCM2 在第 1 和 10 次循环时,其熔融过程的相变温度分别为 323.2K 和 323.1K,相变焓值分别为 106.8J/g 和 106.0J/g;结晶过程的相变温度分别为 312.6K 和 313.3K,相变焓值为 105.0J/g 和 105.6J/g。而循环 150 次之后,其熔融过程的相变温度为 323.3K,相变焓值为 106.5J/g;结晶过程的相变温度为 313.3K,相变焓值为 106.2J/g。与第 1 次循环相比,150 次循环之后的材料熔融和结晶时的相变焓值和相变温度基本没有变化,说明所制备的复合相变材料具有良好的热循环稳定性。

对 150 次循环之后的复合相变材料 SSPCM2 进行 FT-IR 分析,结果见图 4。由图可见,复合相变材料的吸收峰位置没有出现偏移或消失现象,也没有出现新的吸收峰,这进一步说明该复合相变材料具有良好的热循环稳定性。

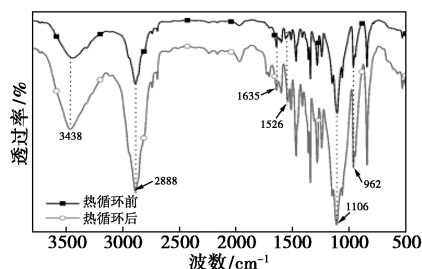


图 4 SSPCM2 热循环前后的 FT-IR 谱图

2.4 复合相变材料的热分析

HPMC、PEG6000 和 SSPCM2—4 的 TG 曲线见图 5。由图可见,纯 PEG6000 的热分解温度在 665K 左右、纯 HPMC 的热分解温度在 612K 左右;而该复合相变材料 SSPCM2—4 的热分解温度均在

650K 左右。由于该复合相变材料的相变温度范围在 300~340K 之间,所以该材料在其相变过程中不会发生热分解,这进一步表明该复合相变材料具有良好的热稳定性。

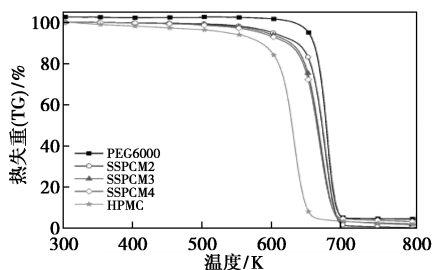


图5 HPMC、PEG6000 和 SSPCM2—4 的 TG 曲线图

2.5 XRD 分析

HPMC、PEG6000 和 SSPCM2—4 的 XRD 谱图见图 6。由图可见,HPMC 仅在 15~25° 范围内有一个馒头峰,说明 HPMC 为无定形态的非晶结构;纯 PEG6000 和复合相变材料分别在 19.3° 和 24.6° 处有明显的衍射峰,但复合相变材料的峰强度较纯 PEG6000 的峰强度明显减弱,说明复合相变材料中 PEG6000 链段的结晶度小于纯 PEG6000^[16]。这说明化学键对 PEG6000 的晶体结构和晶胞无明显影响,但对 PEG6000 链段的结晶度有较大影响。这归于复合相变材料中 HPMC 链限制了 PEG 的空间运动,而 PEG 链段在 SSPCM 分子中的运动自由度是影响 SSPCM 结晶性能的关键因素。因此,PEG 原有的结晶度降低^[20]。

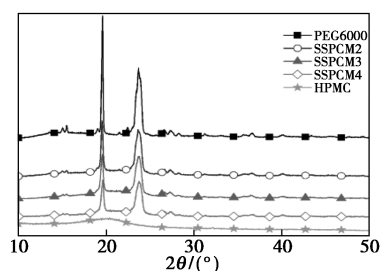


图6 HPMC、PEG6000 和 SSPCM2—4 的 XRD 谱图

3 结论

以 PEG 为相变材料、HPMC 为分子骨架,采用化学接枝法合成了一种新的复合相变材料。该复合相变材料呈现出稳定可逆的固-固相变特征。结果表明,随着复合材料中 PEG 质量分数的增加,相变焓值也逐渐增加,但相变温度没有明显变化;当 PEG 质量分数达到 77.4% (SSPCM1) 时会出现轻

微泄漏现象。在所制备的 4 种复合相变材料中,SSPCM2 表现出较好的固-固相变性能,其相变温度和相变焓分别为 323.2K 和 106.8J/g;且经 150 次的热循环实验证明该复合相变材料具有很好的热循环稳定性。可见,本实验制备的相变材料成功地克服了 PEG 在相变过程中的泄露问题,有望在实际应用中得到广泛的应用。

参考文献

- [1] Wang Z L, Xu D, Wang H G, et al. In situ fabrication of porous graphene electrodes for high-performance energy storage [J]. ACS Nano, 2013, 7(3): 2422-2430.
- [2] Zhao Y, Kong W, Jin Z, et al. Storing solar energy within Ag-paraffin@halloysite microspheres as a novel self-heating catalyst [J]. Applied Energy, 2018, 222: 180-188.
- [3] Zhang X, Qiao J, Zhang W, et al. Thermal behavior of composite phase change materials based on polyethylene glycol and expanded vermiculite with modified porous carbon layer [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(18): 13067-13080.
- [4] Ramakrishnan S, Wang X, Sanjayan J. Thermal enhancement of paraffin/hydrophobic expanded perlite granular phase change composite using graphene nanoplatelets [J]. Energy & Buildings, 2018, 169: 206-215.
- [5] Elabdein R Z. Critical review of latent heat storage systems for free cooling in buildings [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018, 82(3): 2843-2868.
- [6] Wu Y, Chen C, Jia Y, et al. Review on electrospun ultrafine phase change fibers (PCFs) for thermal energy storage [J]. Applied Energy, 2018, 210: 167-181.
- [7] Long C, Chen X, Jiang L, et al. Porous layer-stacking carbon derived from in-built template in biomass for high volumetric performance supercapacitors [J]. Nano Energy, 2015, 12: 141-151.
- [8] 牟思阳, 郭靖, 齐善威, 等. 丙烯酸-衣康酸共聚物接枝聚乙二醇固-固相变材料的制备及表征 [J]. 高等化学学报, 2015, 36(12): 2557-2562.
- [9] 潘万里, 陈长中, 柳文敏, 等. 六羟基化合物为骨架的高分子固-固相变材料的合成与性能 [J]. 化学通报, 2016, 79(3): 254-258.
- [10] Liu Z, Wu B, Fu X, et al. Two components based polyethylene glycol/thermosetting solid-solid phase change material composites as novel form stable phase change materials for flexible thermal energy storage application [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017, 170: 197-204.
- [11] Deng Y, Li J, Nian H. Polyethylene glycol-enwrapped silicon carbide nanowires network/expanded vermiculite composite phase change materials: form-stabilization, thermal energy storage behavior and thermal conductivity enhancement [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 174: 283-291.

(下转第 84 页)