

石蜡基复合相变材料的制备及储热性能研究

王 辉

四川建筑职业技术学院 四川德阳 618000

摘 要: 为适应建筑业绿色发展要求, 积极探究符合建筑业新发展的建筑用复合相变材料, 本文以液体石蜡、固体石蜡为原材料, 设置不同质量比, 通过熔融共混的方法制备低共熔混合物。通过步冷曲线、DSC、FT-IR以及冻融循环等手段测试低共熔混合物的性能。结果表明两材料质量比为5:5时的低共熔混合物在43.2℃左右温度下降趋势变缓慢, 且持续时间较长, 相变温度为24.52℃, 相变潜热88.11J/g, 并且在整个过程中材料未发生化学变化, 仅为物理复合, 冻融300次混合物温度变化小, 材料热稳定性良好。

关键词: 石蜡; 复合相变材料; 热物性能

Preparation and heat storage properties of paraffin-based composite phase change materials

Hui Wang

Department of Civil Engineering, Sichuan College of Architectural Technology, Deyang 618000, China

Abstract: In order to meet the requirements of green development of the construction industry and actively explore the composite phase change materials for construction in line with the new development of the construction industry, this paper takes liquid paraffin and solid paraffin as raw materials, set different quality ratios, and prepared low co-melting mixture through the method of melting and mixing. The performance of the low co-melt mixture was tested by step-cooling curve, DSC, FT-IR and freeze-thaw cycle. The results show that the two material mass ratio of 5:5 is about 43.2℃, and the temperature decrease trend is slow, the phase transition temperature is 24.52℃, the latent heat 88.11J/g, and no chemical change, the material is only physical composite, the temperature change of 300 times, and the material thermal stability is good.

Keywords: Paraffin; Phase change materials; The thermal performance

基金项目: 四川建筑职业技术学院2021年院级课题(2021KJ03), 四川省教育重大科研项目: 集团化培养四川门窗产业人才路径研究。

随着工业化发展, 给社会带来较大的生活便利, 同时也带来系列问题, 全球变暖、臭氧层被破坏、能源短缺以致价格上涨幅度大, 越来越多的环境问题引起大众关注; 同时随着社会经济的发展, 越来越多的人注重健康生活, 追求有品质的生活状态, 人们对工作及生活环境舒适度要求越来越高。在工作及生活中所用采暖、通风和制冷能耗逐年增加, 给电力资源的集中供应带来高要求^[1-4], 同时生活成本增加。为了解决上述问题, 不同地区制定了相应的用电政策, 但没有从根源上解决能源供给与需求不匹配的问题^[5-7]。针对能源问题, 我国在“十三五”期间就开始推进能源革命, 尤其是在建筑节能领域, 开展重大技术研究, 控制能源消耗总量, 为满足能源供给与需求相匹配、提高现有能源利用率, 在这种需求下, 潜热储能技术研究如雨后春笋涌现, 相变材料组建运用到建筑材料中^[8-11]。

随着绿色建筑、建筑节能标准不断提高, 建筑材料, 尤

其是围护结构材料性能要求也不断提高, 在满足保温隔热性能基础上, 还要有足够的蓄热储能性能, 相变材料刚好满足这一要求。

尽管目前世上已知的相变材料已达6000余种, 种类、数目繁多, 目前人类研究涉及500余种, 但仅有1%具有使用价值^[12], 并且大多是中、高温相变材料。能用到建筑中的材料相对较少, 任然是研究的重点。建筑应用的相变储能材料需要满足具备良好的热力学性能、化学性能、经济性, 目前已有的、能直接使用的相变材料较少, 本文以固、液石蜡熔融共混后的低共熔混合物为研究对象, 探究使用建筑的复合相变材料。

1 低共熔混合物的制备

用于建筑结构的相变材料需要有潜热大、适宜的相变温度、相变过程仅与温度相关、稳定性良好、具有良好的导热性、化学性能稳定、性价比高等性能, 本文为了制备满

足上述要求的建筑领域的相变材料,选用固、液石蜡,按比例混合,制备低共熔混合物,探究出适用建筑结构的相变材料最佳质量比。

1.1 实验材料

石蜡因其良好的储热性能,是一种适用于建筑结构的相变材料。石蜡相变潜热高、极少出现过冷现象稳定性好、无腐蚀性等良好性能,相变温度可以随碳原子数量进行调节,所以石蜡作为相变材料具有较大的发展潜力,也是现在研究的热点。

单一的石蜡的相变温度、相变潜热无法满足实际建筑结构中,因此选择多种适量复合,制备适宜相变温度、高潜热的复合相变材料。本文选用48#精炼固体石蜡以及分析纯液体石蜡。

1.2 低共熔混合物的制备

本问设计制备的相变材料主要适用于四川盆地中部地区的住宅建筑,该地区温差一般在5~35℃,为制备使用稳定性好、相变潜热高的相变材料,本温探究制备相变温度在20~25℃之间、相变潜热大于75J/g的相变材料。称取不同质量比的固、液石蜡加热到80℃、磁力搅拌器恒温搅拌6h熔融共混,得到低共熔混合物,本文设计固、液质量比分别为9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9共九组。

2 低共熔混合物性能测试

2.1 步冷曲线测试

本实验将制备好的不同质量比的低共熔混合物放入水浴锅中,加热至50℃。使混合物充分融化,保持这个温度稳定10分钟,取出容器,将其放在自然环境中冷却至室温。降温过程使用热电偶连接到数据采集仪进行温度数据采集,每秒记录一次温度变化情况。从温度下降到45℃开始采集,直至温度降低至15℃,绘制低共熔混合物体系相图。通过观察温度数据和相图,确定低共熔混合物的相变温度区间。

2.2 差式扫描量热(DSC)测试

本实验使用DSC Q2000差式扫描量热仪,称取3~5mg的低共熔混合物放入铝制坩埚中,在差示扫描量热仪中进行测试,使用氮气作为样品的保护气体;氮气的流速应保持在30ml/min,确保在测试过程中样品不受氧气或其他气体的影响,以5℃/min的升温速率将温度从0℃升温至80℃,记录温度升高时样品的热性质变化。

2.3 傅里叶红外光谱(FT-IR)测试

本实验傅里叶变换中/远红外光谱仪选取一种质量比的低共熔混合物进行测试,选用固液质量比为5:5的低共熔混合物样品,样品可以是粉末状固体、薄膜状固体或溶液的形式,用傅里叶红外光谱测试,设置数据采集范围为4000~500 cm⁻¹,收集的光谱数据将包含样品中的官能团信息,分析吸收峰的位置和强度,可以确定样品中存在的官能团种类。

2.4 热稳定性测试

热稳定性是通过将样品融化-结晶热循环过程来确定。取一定质量的低共熔混合物放在试管中置于温度为60℃的

干燥箱中,保持5min,取出置于温度为-5℃的冰箱中保持5min,此过程为1次冻融循环,在冻融循环过程中用数据采集仪记录样品冻融循环过程中温度的变化,在多次冻融循环过程中,记录每次循环温度曲线,重复上述步骤,进行300次冻融循环。比较冻融循环0、10、50、100、150、200、250、300次试样的结晶温度变化。

3 实验结果与讨论

3.1 步冷曲线分析

本实验选取7组低共熔混合物,分别为8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8,熔融共混物温度-时间曲线如图3-1。由图看出质量比为7:3、6:4、5:5三组低共熔混合物在42.3℃左右开始温度降低有减缓趋势,减缓幅度较明显。图中质量比为5:5的低共熔混合物温度降低持续时间最长,温度从35℃降低至15℃用时3200s,表明质量比5:5组在35~15℃范围内相变过程持续时间较长,蓄放热效果好,用于建筑材料中能有效调节人体舒适温度范围。

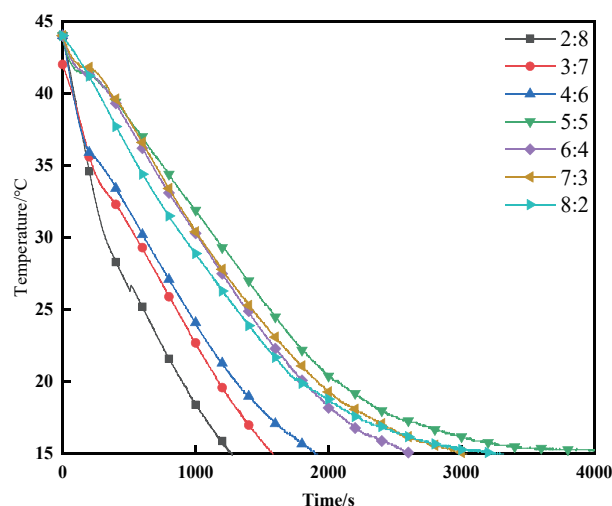


图3-1 不同固、液PA质量比的熔融共混物步冷曲线分析

3.2 差式扫描量热(DSC)分析

本实验选取质量比分别为8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8的7组材料进行DSC分析。其中质量比为8:2、7:3两组实验测试温度下降几乎无延缓趋势,质量比为2:8冷却至常温状态仍呈液体状态,无法满足要求料。各比例的热物性参数见表3-1。温度从0℃上升到80℃的过程中,不同质量比的低共熔混合物均出现吸热峰。

表3-1 不同质量比的液、固体PA熔融共混物热物性参数

固、液质量比	相变温度/℃	相变峰值温度/℃	相变潜热/J·g ⁻¹	融化结束温度/℃
3:7	12.24	34.98	39.51	41.92
4:6	18.56	35.01	59.73	44.26
4.5:5.5	23.19	31.71	81.68	48.57
5:5	24.52	32.20	88.11	49.05
6:4	27.11	29.76	99.78	50.74

由差式扫描量热分析得出,随着固体石蜡质量的减少,相变温度逐渐降低,相变潜热也逐渐降低。根据本

实验针对建筑使用要求,最佳相变温度范围为20~25℃,相变潜热尽可能大。质量比为4:6相变温度接近20℃,质量比为5:5相变温度为24.52℃,因此增加固、液质量比为4.5:5.5组,测试结果如表3-1。质量比为4.5:5.5、5:5的相变温度均满足要求,5:5组相变潜热为88.11J/g,明显高于81.68J/g,相变效果更优,能充分利用,更适合本地区使用,因此质量比为5:5组作为相变石蜡。

3.3 傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

根据液态、固态以及相变石蜡傅里叶红外光谱图。石蜡是烷烃类化合物,主要组分为直链烷烃,在1375cm⁻¹、1460cm⁻¹以及2800-2960cm⁻¹之间等处有较为明显的烷基吸收峰。质量比为5:5的红外光谱与液态、固态石蜡两条曲线峰位十分吻合,吸收峰一一对应,因此没有新的基团产生,未伴随化学反应。

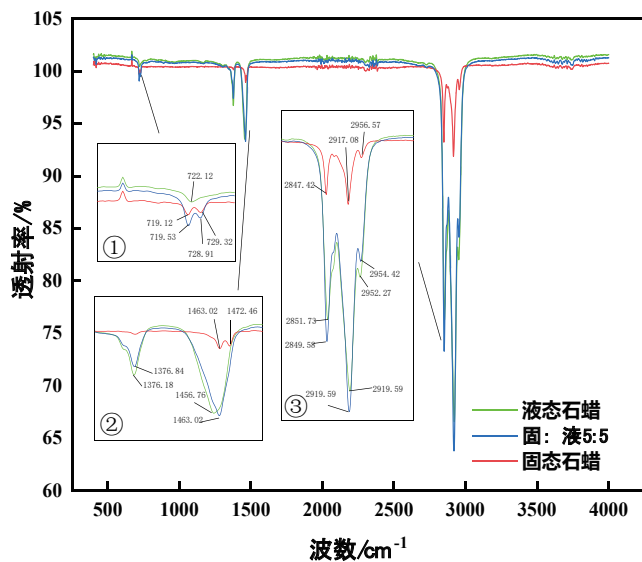


图3-2 固态、液态以及5:5低共熔混合物傅里叶红外光谱图

3.4 热稳定性分析

对选定质量比的低共熔混合物进行融化-结晶冷热循环

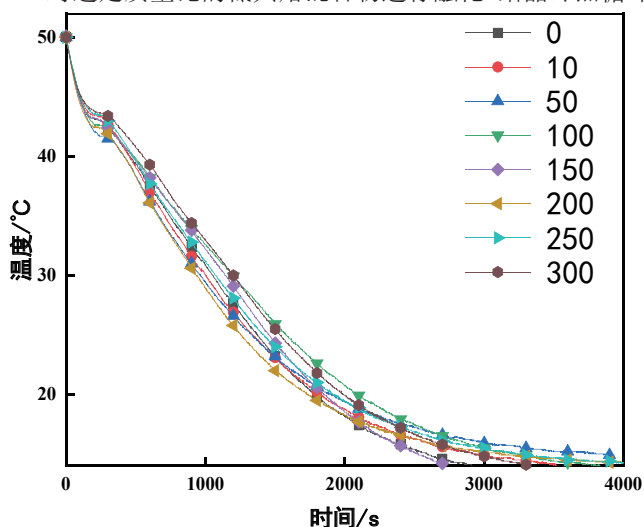


图3-3 低共熔混合物冻融循环后步冷曲线

进行热稳定性测试,图3-3是对冻融循环0、10、50、100、150、200、250、300次低共熔混合物绘制的步冷曲线图,冻融循环过程中,样品结晶温度变化较小,在1.5℃范围内波动,因此该材料稳定性好。

4 小结

本试验通过熔融共混的方法制备二元低共熔混合物,该过程中仅为物理复合,未伴随化学反应,材料具备良好的热稳定性;在质量比5:5得到适合的相变石蜡,相变温度为24.52℃,相变潜热为88.31J/g,且降温区间35~15℃范围内相变持续时间最长,且低共熔混合物未出现相分离、过冷现象以及多次相变现象,性能稳定,适合建筑领域使用,要实际运用到实际施工中,还需要后续对低共熔混合物进行封装,也是现在复合相变材料研究的重点。

参考文献:

- [1] 世界能源统计年鉴2019 [J]. 英国石油公司, 2019.
- [2] 王佳丽. 世界能源未来何去何从?——2018全球主要能源展望报告分析[J]. 能源, 2018, (09): 92-6.
- [3] 张振, 唐仁敏, 王大千. 世界能源转型面临的双重挑战——BP世界能源展望2019成果研讨[J]. 中国经贸导刊, 2019, (11): 11-6.
- [4] 侯恩哲. 《中国建筑能耗研究报告(2017)》概述[J]. 建筑节能, 2017, 45(12): 131.
- [5] 刘晓. 复合相变材料的制备及性能实验研究[D]; 苏州科技大学, 2019.
- [6] 蒋卓妮. 碳酸钙壳体石蜡相变微胶囊的制备与性能研究[D]; 西南科技大学, 2018.
- [7] 孟多, 王安琪, 杨籍. 石蜡/膨胀珍珠岩定形相变材料的制备、封装及性能[J]. 功能材料, 2019, 50(11): 11194-8.
- [8] ZHANG, GAOXN, CHENCX, et al. A capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage [J]. , 2016, 87(138-45).
- [9] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 科学出版社, 2009.
- [10] 王赛, 孙志高, 李娟, et al. 月桂酸/十四醇纳米复合相变材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2019, 50(11): 11166-71+77.
- [11] 吴陶俊. 多元复合相变材料的制备及其在建筑节能中的应用研究[D]; 沈阳建筑大学, 2015.
- [12] 李启金, 姜葱葱, 李国忠. 石膏基相变储能材料的性能研究[J]. 墙材革新与建筑节能, 2011, (11): 36-8.

作者简介:

王辉(1992—), 女, 硕士, 四川建筑职业技术学院教师, 研究方向: 安全功能材料、建筑工程质量控制与安全管理)。