

文章编号: 1006-9941(2008)04-0387-04

一种新型柔性相变材料薄膜的制备及性能

邱 勇^{1,2}, 周伯昭¹, 何颖波², 张 凯²

(1. 国防科学技术大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073;

2. 中国工程物理研究院总体工程研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:利用复合乳化工艺配制出了性能稳定的十八烷/天然胶乳液, 并采用浸渍成型工艺制备出了复杂形状的相变材料柔性薄膜, 实现了室温相变材料的有效定型。实验研究表明, 该工艺制备的相变薄膜材料具有良好的力学(扯断伸长率 1135%)、热学(相变潜热 $237.1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)及密封性能(透气系数为 $3.71 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 相变温度为 $27.4 \text{ }^\circ\text{C}$, 在低温环境中降温缓慢, 可以用于特殊的储能和控温目的。

关键词:有机高分子材料; 相变材料; 柔性薄膜; 制备技术; 性能

中图分类号: TJ55; O631

文献标识码: A

1 引 言

相变材料(phase change materials, PCMs)是一类特殊的含能材料, 在发生相变的过程中, 吸收或释放能量, 温度可以几乎保持恒定。利用这一特点, 将一定量的相变材料与基体材料复合后制成相变复合材料, 可用于地面或空中军事目标诱饵。在使用中通过材料的相变释放潜热来补偿热量损失, 从而消除或模糊诱饵与目标之间的温差, 在军事伪装研究方面具有重要意义。此外, 利用相变复合材料的这种吸热—放热的现象, 可以做成各种贮能装置, 在能源、航天、军事、农业、建筑、化工、冶金等领域得到广泛应用。自 20 世纪 90 年代开始, 美国宇航和太空总署(NASA)、空军(USAF)、海军(NAVY)、能源部(DOE)、农业部(DOA)和美国国家自然科学基金(NSF)等陆续多次资助相变材料的研究工作, 取得的成果已经在许多高科技领域获得了应用^[1-3]。

通常使用的固—液相变材料具有液相流动的特点, 在使用过程中, 为了在外形上保持固体形状, 通常采用复合材料的形式。相变复合材料的主要成分有两种: 一种成分是工作物质, 利用它的固—液相变特性来进行储能。另一种成分是载体基质, 其作用是保持材料的不流动性和可加工性^[1-3]。

常用的相变复合材料的制备方法主要有两种: 一种是共混^[4], 即利用工作物质与载体基质的相容性, 熔融后混合在一起而制成成分均匀的相变材料。另一种

方式是采用封装技术, 即把载体基质做成微胶囊^[5]或多孔泡沫塑料^[6]或三维网状结构^[7], 然后将工作物质灌注于其中, 这样微观上是发生固—液相变进行储能控温, 但相变材料的整个宏观结构仍然保持其固体形状。

以上制备方法适用于硬性相变材料塑料制品的制备, 尚未见相变材料柔性薄膜制备方法的报道。而军事装备伪装的对象不仅具有外型复杂的特点, 而且要求所使用的伪装材料具有良好的柔韧性、气密性、稳定性。因而, 迫切需要研究柔性相变材料薄膜的制备技术。

本工作首先采用复合乳化工艺制备出了性能稳定的十八烷/天然胶乳液, 然后采用浸渍成型工艺制备出了复杂形状的相变材料柔性薄膜, 并对其相关性能进行了表征, 为下一步在军事目标诱饵方面的应用提供技术依据。

2 相变材料柔性薄膜制备技术

2.1 主要实验原料

正十八烷($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$), 分析纯, 北京百灵威化学试剂有限公司; OP 乳化剂、Span 乳化剂、Tween 乳化剂, 化学纯, 成都联合化工公司; 天然胶乳及相应助剂, 工业级, 成都海尔斯新材料有限公司。

2.2 主要实验步骤

图 1 为相变材料柔性薄膜成型工艺流程图, 成型过程中主要分为两个步骤。

(1) 室温相变乳状液的制备: 将配方量的 OP 乳化剂及 Tween 乳化剂加入盛有去离子水的磨口瓶中, 磁力搅拌成均相体系 A; 将配方量的 Span 乳化剂加入盛有正十八烷的磨口瓶中, 磁力搅拌成均相体系 B; 在十八烷相变温度($28.2 \text{ }^\circ\text{C}$)以上, 将 B 缓慢滴加到 A, 滴加完毕后, 持续搅拌 12 h 即可获得稳定性优良的十八烷/水乳状液。

收稿日期: 2008-01-11; 修回日期: 2008-03-19

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术预先研究基金(20050868)

作者简介: 邱勇(1971—), 男, 博士研究生, 副研究员, 研究方向为飞行器动力学、突防技术等。

(2) 柔性橡胶薄膜的成型: 将制备的性能稳定的十八烷/水乳状液加入到配好的天然胶乳液中,待混合均匀后,抽真空排泡。然后在室温条件下,进行浸渍成型。待胶膜干燥后,放入烘箱内进行硫化处理,即得相变材料柔性薄膜(相变材料含量为40%)。

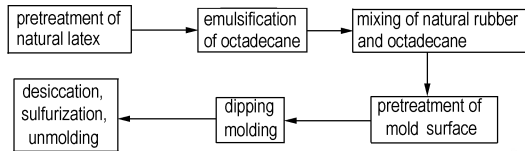


图1 相变材料柔性薄膜成型工艺流程图

Fig.1 Process chart of phase change pliable composite film

3 性能测试及讨论

用摄影生物显微镜 MINGCA1800 观测乳液中内相粒子的形貌并拍照;用 LS-800 型激光粒度分析仪测试乳液中内相粒子的大小及粒径分布;用 756 型紫外-可见分光光度计测试吸光度随时间的变化,以考查乳液内相粒子的分散稳定性,测定波长为 500 nm;用 EXSTAR 热分析仪(DMS6100)测试相变柔性薄膜在升温过程中热量的变化,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;用 Instron 1196 试验机测试相变柔性薄膜的力学性能;用超低温调温箱(PG-2G/M)测试相变柔性薄膜在低温环境中的控温特性。

3.1 室温相变乳状液的影响因素

影响十八烷/天然胶乳液稳定性的因素很多,如乳化剂的组分及性质、乳化剂用量、助添加剂、掺水率和水质、贮存温度、乳化温度、乳化剂加入形式、乳化方式及乳化时间,油品的性质和化学组分等^[8-10]。本实验针对乳化剂用量、乳化温度、乳化剂加入形式、乳化方式及乳化时间等几个主要因素进行研究,提出了采用复合型非离子乳化剂、界面复合物生成法的加料和高温超声乳化的乳化工艺,制备出的十八烷/天然胶乳液在室温下贮存半年,未出现十八烷分层析出现象。

在成型过程中最关键的一步是性能稳定的十八烷/天然胶乳液的配制。十八烷为含有十八个碳原子的直链烷烃,相变点为 $28.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热为 $243.0\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而天然胶乳液是橡胶粒子在水中的分散体系,当加入油性的十八烷时,两相界面之间存在的表面张力差使二者无法混溶成均匀稳定的乳液,同时由于十八烷在相变温度左右表现出不同的相态,采用常规的乳化分散方法难以实现十八烷在基体中的均匀分散,因此必须采用复合乳化手段,使十八烷渗透入

天然胶乳中形成弹性相变材料微胶囊^[8]。

从十八烷在不同温度下的相态变化的显微照片(见图2)中可以清晰地观察到,随着温度的不断升高,十八烷经历了一个固态 \rightarrow 固液态 \rightarrow 液态的过程。当 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (低于相变温度 T_c)时,固态十八烷呈典型的结晶态,体系中全部是较大的柱状晶体存在;随着温度的升高,当 $T=28\text{ }^{\circ}\text{C}$ (接近 T_c)时,体系中的柱状晶体的体积减小,数量减少,已经出现了液滴状十八烷;当 $T=29\text{ }^{\circ}\text{C}$ (略高于 T_c)时,体系中已经很难看到大的柱状晶体,十八烷从固态向液态的转变已经基本完成;当 $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (高于 T_c)时,十八烷已经完全处于液态,由于表面张力的区别,在玻片上形成了液斑。十八烷的热学特性的掌握,可为确定合理的乳化工艺条件,制备稳定性好的十八烷/天然胶乳液提供技术支持。

用不同体系的十八烷/天然胶乳液的吸光度变化曲线(见图3)可以间接表征乳液的稳定性。从图3中可知,1#体系的稳定性最好,这一点也可以从表1中数据得到证明,采用复合超声乳化方式所制备的十八烷/天然胶乳液的分散相液珠粒径远远小于用常规乳化方式制备的乳液,稳定性大幅度提高。当超声乳化条件为 $300\text{ W}\times 20\text{ min}$ 时,分散相液珠粒径仅为 $1.16\text{ }\mu\text{m}$,已经接近布朗运动的粒子条件($\leq 1.0\text{ }\mu\text{m}$)。

3.2 相变材料柔性薄膜的性能

稳定性优异的十八烷/天然胶乳液的配制成功,为相变材料柔性薄膜的研制成功奠定了基础。采用浸渍成型工艺,实现了不同形状的相变复合薄膜的制备,其主要性能数据见表2。

由表2可见,制备的相变复合薄膜具有很高的扯断伸长率,柔软性能优异;同时,透气系数很低,可以

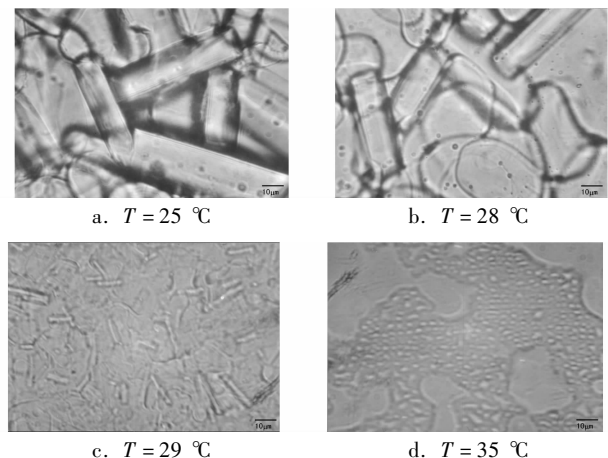


图2 十八烷在不同温度下的相态变化显微照片

Fig.2 Micrographs of phase state of octadecane at different temperatures

达到良好的密封效果；相变潜热大，可以实现较长时间的温度控制；相变温度接近室温，可以用于大多数军事装备的表面伪装。

图 4 为十八烷、天然橡胶薄膜及相变复合薄膜的 DSC 曲线，从图 4 中可知，纯天然橡胶薄膜在升温过程中无放热或吸热现象，而添加了十八烷的相变材料柔性薄膜则在 27.4 °C 出现了吸热峰，对应于十八烷的相变过程。同时，也可发现含十八烷的相变材料柔性薄膜的相变点相对于十八烷而言有所降低，这是由于相变材料液珠的小尺寸效应、乳液杂质等造成了在相变过程中过冷现象的发生^[11-13]。

图 5 为天然橡胶薄膜及相变复合薄膜（相变材料含量为 40%）的控温特性曲线，主要考察相变复合薄膜在 -20 °C 环境中的控温特性，从图中可以看出，含相变材料的天然橡胶薄膜与不含相变材料的表现出截然不同的温度变化曲线，含相变材料的天然橡胶薄膜

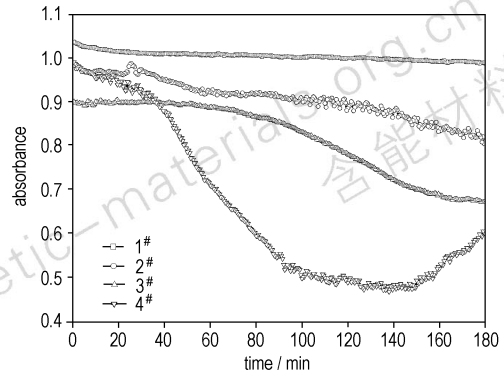


图 3 不同体系的十八烷/天然胶乳液的吸光度变化曲线
1#—复合超声乳化体系，2#—复合乳化体系，
3#—常规乳化体系，4#—高速混合体系

Fig. 3 Absorbance-time curves of different octadecane/nature rubber latex

1#—composite ultrasonic emulsification, 2#—composite emulsification, 3#—general emulsification, 4#—high speed intermixing

表 1 不同体系的十八烷/天然胶乳液的分散相液珠粒径

Table 1 Dispersion phase sizes of different octadecane/nature rubber latex

emulsification method	composite ultrasonic emulsification			composite emulsification	general emulsification	high speed intermixing
	100 W × 5 min	300 W × 10 min	300 W × 20 min			
size of particle/μm	5.15	1.28	1.16	12.24	67.30	156.37

表 2 相变材料柔性薄膜的主要性能

Table 2 Major properties of phase change pliable composite films

σ_b /MPa	η /%	Q /m ² · Pa ⁻¹ · s ⁻¹	ρ /g · cm ⁻³	C /kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹	T_c /°C	H /kJ · kg ⁻¹
0.93	1135	3.71×10^{-17}	2.60	1936	27.4	237.1

Note: σ_b is tensile strength; η is elongation factor at divulsion; Q is air transmission coefficient; ρ is density; C is specific heat; T_c is phase change temperature; H is phase change latent heat.

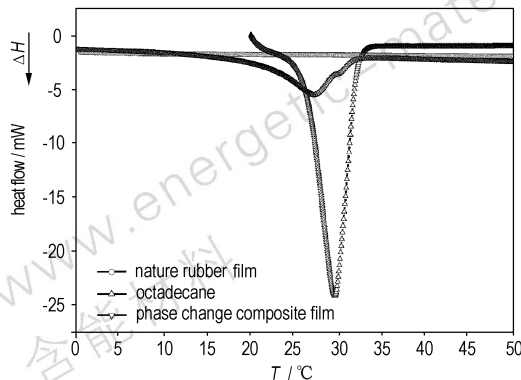


图 4 十八烷、天然橡胶薄膜及相变复合薄膜的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of octadecane, nature rubber films and phase change composite films

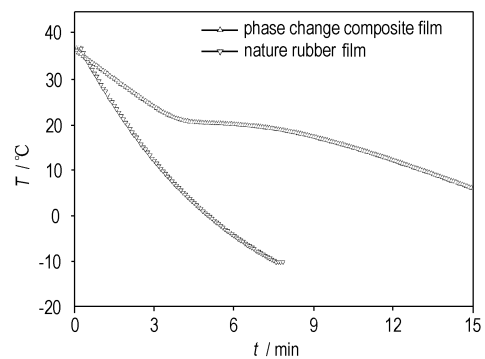


图 5 天然橡胶薄膜及相变复合薄膜的控温特性曲线
Fig. 5 Time-temperature curves of nature rubber films and phase change composite films

温度下降较慢,在降温过程中出现了一个温度恒定的平台区,对应于相变材料的潜热释放区,这表明利用相变材料的相变释热是可以实现控温的。

为了考察储能材料的热稳定性,认识相变薄膜在使用过程中因环境温度上下波动所带来的热循环性能变化,本文针对所制备的柔性相变薄膜开展了热循环试验。结果表明,相变薄膜在经过 100 次反复相变循环(15 °C→40 °C→15 °C 为 1 个循环)后,其相变温度和相变潜热的变化很小,说明所制备的柔性相变薄膜具有优异的热稳定性,可以反复多次使用。

4 结 论

(1) 提出了采用复合型非离子乳化剂、界面复合物生成法的加料和高温超声乳化的乳化工工艺,制备出的十八烷/天然胶乳液在室温下贮存半年,未出现十八烷分层析出现象。

(2) 所制备的相变薄膜具有柔韧性好,相变潜热高,气密性好,热性能稳定等特点。

(3) 相变材料柔性薄膜的相转变温度为 27.4 °C,相对于十八烷而言有所降低,是由于相变材料液珠的小尺寸效应造成了在相变过程中过冷现象的发生。

(4) 相变材料柔性薄膜在 -20 °C 环境中的温度下降明显慢于纯天然橡胶薄膜,降温过程中出现了一个温度恒定的平台区,对应于相变材料的潜热释放区,表明利用相变材料的相变释热是可以实现控温的。

参考文献:

[1] 方贵银,李辉. 复合相变蓄热材料研制及性能分析[J]. 现代化工,2003,23(12): 30-33.

FANG Gui-yin, LI Hui. Preparation and analysis of a heat storage phase change composite material [J]. *Modern Chemical Industry*, 2003, 23 (12): 30-33.

[2] Zalba B, Marin J M. Review on thermal energy storage with phase change materials, heat transfer analysis and applications [J]. *Thermal Applied Engineering*, 2003, 23: 251-283.

[3] 张寅平. 相变储能—理论和应用[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1996.

[4] Salyer I O. Thermoplastic, moldable, non-extruding phase change materials: USP 5565132 [P], 1996.

[5] Colvin, David P B. Thermal insulating coating employing microencapsulated phase change material and method: USP 5804297 [P], 1998.

[6] Grupe Cara. Passive thermal capacitor for cold water diving garments: USP 6120530 [P], 2000.

[7] Salyer I O. Phase change material incorporated throughout the structure of polymer fibers: USP 5885475 [P], 1999.

[8] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理、性能及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[9] 崔正刚,殷福珊. 微乳化技术及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.

[10] 沈钟,王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 中国科技大学出版社, 2002.

[11] 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.

CHEN Ai-ying, WANG Xue-ying, CAO Xue-zeng. Research and application of phase change material (PCM) used as energy storing material [J]. *Materials Review*, 2003, 17(5): 42-44.

[12] Jorge L Alvarado, Charles Marsh, Chang Sohn, et al. Thermal performance of microencapsulated phase change material slurry in turbulent flow under constant heat flux [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, 50: 1938-1952.

[13] Sandnes B, Rekstad J. Supercooling salhydrates: Stored enthalpy as a function of temperature [J]. *Solar Energy*, 2006, 80: 616-625.

Preparation and Properties of a New Type of Pliable Phase Change Material Composite Film

QIU Yong^{1,2}, ZHOU Bo-zhao¹, HE Ying-bo², ZHANG Kai²

(1. College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Institute of System Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Pliable composite films were prepared based on phase change materials (PCM) through the following steps. Firstly, octadecane/nature rubber latex with high stability was prepared with composite emulsion technology. Secondly, phase change pliable composite films with complex shape were prepared through dipping process. Finally, major properties of the composite films were measured, including mechanical property, thermal property and sealing property. Results show that the composite PCM film is a favorable energy storing media with latent heat of 237.1 kJ · kg⁻¹. It also has excellent mechanical and air-proof properties with elongation factor at divulsion of 1135% and air transmission coefficient of 3.71 × 10⁻¹⁷ m² · Pa⁻¹ · s⁻¹ respectively. Therefore, it can be used for energy storing purpose of geometrically complicated structure.

Key words: organic polymer materials; phase change materials; pliable composite film; preparation; property