

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.10.020

聚乙二醇定形相变材料的热稳定性^{*}

陈立贵,贾仕奎,付蕾,王忠,张显勇

(陕西理工大学材料科学与工程学院,陕西汉中 723003)

摘要:利用热重分析仪对不同分子量、不同支撑材料、不同配方的聚乙二醇(PEG)定形相变材料的热稳定性进行了分析。结果表明,机械加工方法有可能会对PEG分子链有破坏作用,PEG定形相变材料具有良好的热稳定性。随着PEG分子量的增加,PEG定形相变材料的热分解温度越来越高,热稳定性更好。活性炭颗粒(ACG)和膨胀石墨(EG)都会使PEG相变材料的热分解温度降低,热稳定性有所降低。随着PEG定形相变材料中支撑材料含量的增加,定形相变材料的热稳定性降低。

关键词:定形相变材料;聚乙二醇;活性炭颗粒;膨胀石墨;热稳定性

中图分类号:TQ321 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)10-0094-04

Thermal Stability of PEG-Based Shape-Stability Phase Change Material

Chen Ligui, Jia Shikui, Fu Lei, Wang Zhong, Zhang Xianrong

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Sci-Tech University, Hanzhong 723003, China)

Abstract: The thermal stability of polyethyleneglycol (PEG)-based shape-stability phase change materials (PCMs) based on different molecular weight, supporting materials and component ratio were analyzed by thermogravimetry (TG), respectively. The results show that PEG-based PCMs have fine thermal stability and mechanical mixing can destroy molecular chains of PEG. Moreover, thermal decomposition temperature of the PEG increase with the increase of PEG molecular weight. However, thermal decomposition temperature of the PEG decrease with the introduction of active carbon granules (ACG) and expanded graphite (EG), and with supporting materials content increasing.

Keywords: shape-stability phase change materials; polyethyleneglycol; active carbon granule; expanded graphite; thermal stability

相变储能是利用相变材料的相变潜热进行能量储存的一项新型环保节能技术^[1-4]。由于相变储能材料能够在发生相变的过程中吸收或放出大量的有效存储热和释放能量,并且具有热效率和储能密度高,贮热容器体积小,以及相变前后温度恒定等优点,在太阳能、建筑保温、蓄热调温织物以及医疗等领域有着广阔的应用前景^[5-8]。在实际的开发应用中,以有机低分子烷烃、脂类、酸类和醇类作为相变材料的储能介质具有独特的优势,如较高的相变焓、低的相变温度、低的过冷度、无毒、性能稳定、性价比高、长期使用可靠性等而得到广泛的关注。

聚乙二醇(PEG)分子链结构规整,结晶度高,具有较高的相变焓(约250 J/g)和适宜的相变温度(65℃左右),常被用作中低温相变材料的主材料^[9-12],但由于其在使用过程中出现变形、渗漏等问题。研究者利用物理吸附法^[13-16]将PEG与具有较强吸附性和导热特性的支撑材料[如活性炭颗粒(ACG)、膨胀石墨(EG)等]进行熔融共混,当温度

升高时,相变材料发生结晶态与无定形态之间的相互转化,支撑材料利用其较强的吸附作用束缚相变材料分子链,材料宏观上仍表现为固体状态,从而成功制备了PEG定形相变材料^[5-6]。PEG定形相变材料是一类相变焓比较高,并且热滞后效应比较低的相变储能材料,但其热稳定性是决定其应用领域和应用效果的重要影响因素之一。笔者对不同分子量、不同支撑材料、不同配方的PEG定形相变材料的热稳定性进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PEG:化学纯,分子量分别为4000,6000,10000,20000,天津市科密欧化学试剂有限公司;

ACG, EG:化学纯,ACG颗粒平均粒径为1.0

^{*}陕西省高校科协青年人才托举计划项目(203890022),陕西省教育厅2015年重点科学研究计划项目(15JS017)

联系人:陈立贵,副教授,从事高分子材料的制备与改性研究

收稿日期:2016-07-26

~2.0 mm, EG 的片层厚度为 10~50 μm , 天津市天达净化材料精细化工厂。

1.2 仪器及设备

热重分析 (TG) 仪: TGA/DSC-1/1600HT 型, 美国梅特勒托利多仪器有限公司;

球磨机: KEQ-2L 型, 江苏启东市宏宏仪器设备有限公司;

马沸炉: SX2-8-13A 型, 天津天有利科技有限公司。

1.3 PEG 定形相变材料的制备与表征

在制备相变材料前, 先利用球磨机将 ACG 研磨为平均粒径为 1.0~5.0 μm 的粒子, 利用马沸炉在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下对 EG 进行膨胀化, 得到片径为 1.0~10 μm 粒子。再采用机械熔融混合加工方法制备试样, 将 PEG 与支撑材料按表 1 和表 2 的配方进行配料 (均为质量分数), 然后进行熔融共混制得混合料, 并对混合料进行研磨、再熔融, 将此过程重复多次即制得 PEG 定形相变材料, 储存备用。

表 1 不同支撑材料 PEG4000 定形相变材料配方 %

样品编号	PEG4000	ACG	EG
P4	100	0	0
P4AC1	96	4	0
P4AC2	92	8	0
P4AC3	88	12	0
P4AC4	84	16	0
P4AC5	80	20	0
P4AC6	76	24	0
P4AC7	72	28	0
P4G1	96	0	4
P4G2	92	0	8
P4G3	88	0	12
P4G4	84	0	16
P4G5	80	0	20
P4G6	76	0	24
P4G7	72	0	28

表 2 不同支撑材料 PEG6000, PEG10000 及 PEG20000

定形相变材料配方 %			
样品编号	PEG	ACG	EG
P6	PEG6000	0	0
P6AC	PEG6000	16	0
P6G	PEG6000	0	16
P10	PEG10000	0	0
P10AC	PEG10000	16	0
P10G	PEG10000	0	16
P20	PEG20000	0	0
P20AC	PEG20000	16	0
P20G	PEG20000	0	16

1.4 性能测试

将不同分子量的 PEG 及其复合材料的共混料在 TG 上进行热分解温度测试。测试条件为氮气

气氛, 流速为 40 mL/min, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升降温范围均为 30~550 $^{\circ}\text{C}$, 试样质量 8~10 mg。

2 结果与讨论

2.1 不同支撑材料含量对 PEG 定形相变材料热稳定性的影响

图 1 为不同 ACG 含量 PEG4000 定形相变材料 TG 曲线。从图 1 可看出, 以 ACG 为支撑材料的 PEG4000 定形相变材料的 TG 曲线在前期基本重合, ACG 质量分数在 24% 和 28% 两种配比的情况下, 温度在 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右时就开始出现失重, 这是定形相变材料含有少量的水分挥发导致。随着 ACG 含量的增加, PEG4000 定形相变材料的热稳定性有所降低, 其主要原因是 ACG 含量的增加, PEG 分子链之间的相互作用力减弱, 材料的结晶度降低。但 ACG 的加入, 改善了 PEG4000 材料的传热率, 提高了材料的传热性能, 使材料的热滞后效应降低。

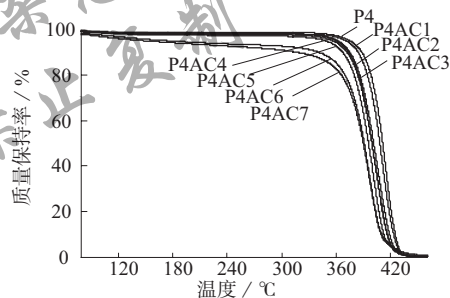


图 1 不同 ACG 含量 PEG4000 定形相变材料 TG 曲线

图 2 为不同 EG 含量 PEG4000 定形相变材料 TG 曲线。

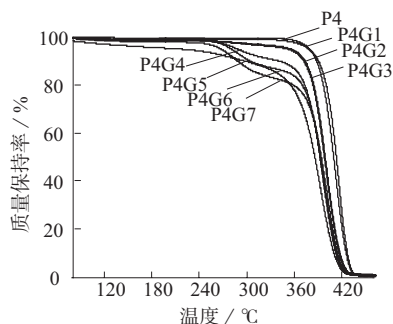


图 2 不同 EG 含量 PEG4000 定形相变材料 TG 曲线

从图 2 可看出, 以 EG 为支撑材料的 PEG4000 相变材料的 TG 曲线在前期基本重合, 当 EG 的质量分数达到 16% 以上时, 定形相变复合材料在 300 $^{\circ}\text{C}$ 的时候出现了一次快速失重, 质量保持率在 80%~95% 之间, 这是由于 EG 是刚性的片状粒子, 在强烈搅拌作用下打断了部分 PEG 分子链, 产生的小分子在这个温度分解产生失重。ACG 为介孔的

粒子,而 EG 是蠕虫状的片状粒子,低分子量的 PEG 极易从蠕虫状的间隙中流淌出来,在 EG 极好的导热作用下,使得流淌出来的 PEG 分子迅速分解。

2.2 不同支撑材料对 PEG 定形相变材料热稳定性的影响

图 3 示出以 ACG 和 EG 为支撑材料,PEG4000 定形相变复合材料的 TG 曲线。从图 3 可以看出,以 ACG 为支撑材料的 PEG4000 定形相变材料与纯的 PEG 材料 TG 曲线在前期基本重合,但比纯 PEG 材料达到最大分解速率早,热稳定性稍差。以 EG 为支撑材料的相变材料前期就出现缓慢失重,而且达到最大分解速率比纯 PEG 和以 ACG 为支撑材料的都早。在刚开始升温就出现失重,这可能是由于在机械熔融混合过程中,片状的 EG 粒子使得 PEG 分子链遭到破坏,从而在 280℃ 有一个明显的分解,同时由于 EG 极高的导热率和蠕虫状的间隙,导致 PEG 分子链极易受热且加速分解,最终以 EG 为支撑材料的 PEG 相变材料的分解温度提前,其热稳定性较纯 PEG 和 PEG/ACG 相变材料的差。

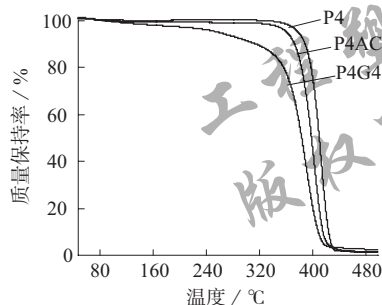


图 3 不同支撑材料 PEG4000 定形相变材料 TG 曲线

图 4 为不同支撑材料的 PEG20000 定形相变材料的 TG 曲线。

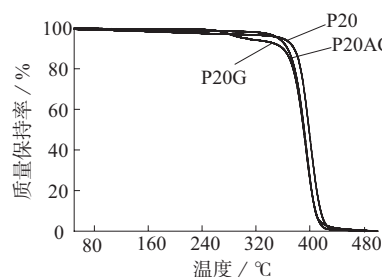


图 4 不同支撑材料 PEG20000 定形相变材料 TG 曲线

从图 4 可看出,以 ACG 为支撑材料时, TG 曲线与纯 PEG20000 基本重合;以 EG 为支撑材料在开始加热时就出现较小的失重现象,添加 ACG 和 EG 支撑材料的 PEG 定形相变材料的 TG 曲线比纯 PEG20000 最大热失重速率的温度低,这说明添加导热性的 ACG 和 EG 后其复合材料的热稳定性降

低。这是因为 ACG 和 EG 提高了 PEG 复合材料的导热性,使其更易达到 PEG 的最大热分解温度。

2.3 不同分子量 PEG 定形相变材料的耐热稳定性

图 5 示出 PEG4000, PEG6000, PEG10000 和 PEG20000 的 TG 曲线。

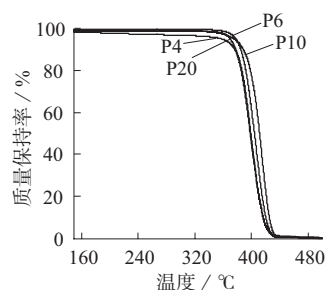


图 5 不同分子量 PEG 的 TG 曲线

从图 5 可以看出,与 PEG4000 相比,随着 PEG 的分子量的增加,PEG6000 和 PEG10000 的初始热分解温度和最大热分解温度均有升高,热稳定性有所提高,主要原因是随着分子量的增加,聚合物分子链间缠结的机会增加,分子间作用力增强,使得热稳定性增强。但 PEG20000 较 PEG6000 和 PEG10000 的热稳定性略有降低,主要是由于当分子量增大到一定程度后,分子链增长后分子链的规整度有所下降,导致其结晶度下降,最终热稳定性出现一定程度的下降。

图 6 示出 ACG 为支撑材料,不同分子量的 PEG 定形相变材料的 TG 曲线。

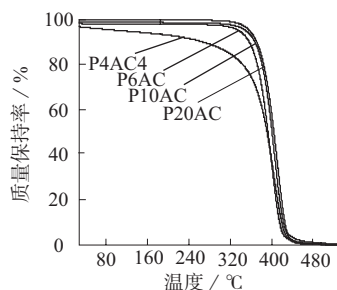


图 6 不同分子量 PEG/ACG 的 TG 曲线

从图 6 可以看出,当支撑材料 ACG 质量分数为 16% 时,PEG 分子量决定着定形相变材料的热稳定性,随着分子量的增加,热分解温度不断增加,定形相变材料的热稳定性增加。与图 5 相比,PEG20000 的定形相变材料的最大热分解温度最高,这也说明,ACG 的添加使得不同分子量的 PEG 的结晶度都有一定程度的降低,最终使得 PEG20000 定形相变材料的热分解温度高于 PEG4000, PEG6000 和 PEG10000 的。

图 7 为以 EG 为支撑材料,不同分子量的 PEG

定形相变材料的 TG 曲线。从图 7 可看出,当支撑材料 EG 质量分数都为 16% 时,PEG 分子量决定着定形相变材料的热稳定性,随着分子量的增加,热分解温度不断增加,定形相变材料的热稳定性增加。这说明,EG 的添加并未改变分子量对热稳定性的贡献。

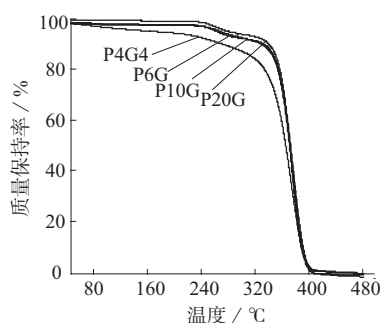


图 7 不同分子量 PEG/EG TG 曲线

3 结论

(1) 随着添加的支撑材料的含量不断的增加,定形相变材料的热稳定性有所降低。支撑材料的加入,改善了 PEG 定形相变材料传热率,提高了材料的传热性能,使材料的热滞后效应降低。

(2) 添加支撑材料,使相变材料的热稳定性降低,EG 对 PEG 定形相变材料热稳定性的影响比 ACG 更大一些。

(3) 随着 PEG 分子量的增加,定形相变材料的热分解温度不断升高,热稳定性增加。

参考文献

- [1] Ahmet S, Alper B. Preparation and thermal energy storage properties of building material-Based composites as novel form-stable PCMs[J]. *Energy and Buildings*, 2012, 51:73–83.
- [2] Michal P, Per H, Zhang Yinping. Review of thermal energy storage technologies based on PCM application in buildings[J]. *Energy and Buildings*, 2013, 67:56–69.
- [3] Ahmet S. Composites of polyethylene glycol (PEG600) with gypsum and natural clay as new kinds of building PCMs for low temperature-thermal energy storage[J]. *Energy and Buildings*, 2014, 69:184–192.
- [4] Zhai Xiqi, Wang Xinliang, Wang Tian, et al. A review on phase change cold storage in air-conditioning system: Materials and applications[J]. *Renewable and Sustain Energy Reviews*, 2013, 22:108–120.
- [5] Zhang Peng, Ma Zhiwei. An overview of fundamental studies and applications of phase change material slurries to secondary loop refrigeration and air conditioning systems[J]. *Renewable and Sustain Energy Reviews*, 2012, 16(7):5 021–5 058.
- [6] Akram H M A, Yu Weidong. Analysis of the thermal regulating properties of firefighting protective clothing with an incorporated phase change materials[J]. *Heat Transfer Research*, 2015, 46(7):657–671.
- [7] Mu Siyang, Guo Jing, Gong Yumei, et al. Synthesis and thermal properties of poly(styrene-co-acrylonitrile)-graft-polyethylene glycol copolymers as novel solid–solid phase change materials for thermal energy storage[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26(11):1 364–1 366.
- [8] 朱洪洲,李菁若,刘可,等.不同分子量聚乙二醇/二氧化硅定性相变材料的性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(8):42–45.
- [9] 土勋勋,曹智杰,袁萍,等.HDPE/石蜡/活性炭颗粒三元相变储能材料的制备及热性能研究[J]. *塑料科技*, 2015, 43(7):67–69.
- [10] Ali K, Ahmet S, Kamil K. Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications[J]. *Renewable Energy*, 2007, 32:2 201–2 210.
- [11] 陈立贵,王忠,付蕾,等.PEG/活性炭颗粒相变材料的制备及其性能[J]. *工程塑料应用*, 2011, 39(2):31–33.
- [12] 康丁,西鹏,段玉情,等.聚乙二醇/膨胀石墨相变储能复合材料的研究[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(3):106–108.
- [13] 何丽红,李文虎,李菁若,等.聚乙二醇定形相变材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2014, 28(1):71–74.
- [14] 尚建丽,麻向龙,张磊,等.多孔载体相变材料的热湿综合性能[J]. *浙江大学学报:工学版*, 2016, 50(5):879–886.
- [15] Liu Xing, Liu Hongyan, Wang Shujun, et al. Preparation and thermal properties of form stable paraffin phase change material encapsulation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(15):15–16.
- [16] Feng Lili, Zheng Jie, Yang Huazhe, et al. Preparation and characterization of polyethylene glycol/active carbon composites as shape-stabilized phase change materials[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(2):644–650.