

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.028

聚合物相转移材料在建筑节能中的应用进展

翁梅

(河南工业职业技术学院,河南南阳 473009)

摘要: 随着能源危机的加剧,具有保温和储能性质的相转移材料对合理利用能源有着重要的价值和意义。就目前国内外关于聚合物相转移材料的研究现状进行了综述。介绍了目前聚合物相转移材料的分类,不同种类的聚合物相转移材料的性能、聚合物相转移材料在储热方面的应用技术等。讨论了聚合物相转移材料在建筑节能中的发展现状、研究和应用进展以及当前存在的主要问题,提出了聚合物相转移材料研究面临的挑战和需要解决的问题。

关键词: 聚合物相转移材料;建筑节能;应用进展

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0127-04

Progress of Phase Change Composites Materials in Application of Building Energy Efficiency

Weng Mei

(Henan Polytechnic Institute, Nanyang 473009, China)

Abstract : Since the energy crisis, phase transfer material having heat preservation and energy storage properties has important value and significance for rational utilization of energy. The study status of polymer phase transfer composites at home and abroad were reviewed. The classification of polymer phase transfer materials, different kinds of polymer phase transfer material's performance, application technology of polymer phase transfer materials in thermal storage etc were introduced. The present situation, research and application progress of polymer phase transfer materials in construction, also including existing main problems were discussed. The research challenges and the problem need to solve of the polymer phase transfer materials were put forward.

Keywords : polymer phase change material ; building energy efficiency ; application progress

随着全球气候的变化和能量供给需求的增加,传统化石燃料的储量已明显难以应对人类生产生活对能源的需求。提高建筑物的能源利用效率是在全球范围内有益于使用能源的重要方法之一^[1-3]。我国目前不管是民用建筑还是工业建筑能耗均高于西方发达国家数倍,能源危机的加剧,促使有效提高建筑物的保温性能和隔热性能成为人们重点关注的问题。使用传统化石燃料可以暂时满足人们对能源的需求,但难免对全球环境造成一定程度的危害。面对日益增长的能源需求,可替代性新型能源不断涌现,其中包括可再生能源氢能、太阳能或潮汐能和地热能等。现如今在建筑物中使用其中的一种能量来提高能源利用效率也比较常见,如建筑物使用光伏太阳能来供给能源^[3-5]。这些新技术的出现可以降低建筑物对传统能源的使用,其中的一些技术涉及到在建筑物墙体中添加一些隔热材料等。除了隔热材料之外,聚合物相转移材料在建筑物节能方面同样受到了人们极大的关注。聚合物相转移材料通过相变原理在能量供给充足时吸收能量,在能量供给不足时释放能量^[6-7]。正确地使用聚合物相转移材料可以降低建筑物生热和冷却负荷的峰值。比如降低对能源的使用,降低建筑物室内的温度变化幅度,为人们提供相对舒适的居住环境^[8-10]。在过去的几十年,关

于聚合物相转移材料在建筑物热量储存和提高室内环境舒适度方面已经有了大量的研究^[11-15]。聚合物相转移材料在建筑物方面的应用是十分广泛的,其中前人已经研究的一些方面包括建筑物通风系统、被动加热和冷却系统、地板、屋顶以及墙体使用聚合物相转移材料等。不仅如此,聚合物相转移材料还可以用于建筑材料的直接应用,比如 F. Kuznik 等的研究把其应用于墙板的制作^[16],使其在建筑物设计之初就以更小的应用元件参与建筑物的建设。笔者介绍了聚合物相转移材料的分类、不同种类聚合物相转移材料的性能、聚合物相转移材料在储热方面的应用技术,并综述了聚合物相转移材料在建筑中的应用,最后探讨了聚合物相转移材料在未来研究中可能面临的挑战和存在的主要问题。

1 相转移材料的一般特性

相转移材料是通过使用相变原理在一定的范围内控制温度。当温度上升超过了阈值,相转移材料中的化学键将会开始断裂,同时相转移材料开始进行吸热过程,该过程中相转移材料的存在状态由固态变为液态。随着温度的下降,相转移材料将会释放出能量重新返回为固态。其中用来改变

联系人: 翁梅, 讲师, 主要从事土木工程技术及相关材料研究

收稿日期: 2016-01-27

相转移材料相变的能量是由人们所需要的舒适环境的室内温度来决定着相转移的温度,如此将会使得室内有一个更为稳定和舒适的环境。所以,聚合物相转移材料具有储存热量的能力。特别是在低热密度的建筑物中,该类建筑物温度变化范围主要依赖于所使用的相转移材料。J. Schröder 等^[17]总结了相转移材料应该具有的主要性质。包括:(1) 每个结构单元具有较高的熔化热,使用较少体积的相转移材料得到较大的储能效果,相转移的温度要与建筑物的要求相匹配,大部分的相转移材料的相转移温度要与气候以及建筑物的位置或类型所需要的温度相一致。(2) 在操作温度范围内具有较低的蒸汽压,由于聚合物相转移材料是包覆在建筑物内,气压应该越小越好,从而避免额外的能源损耗和可能发生的危险。(3) 相转移材料要具有化学稳定性,较低的腐蚀速率。(4) 相转移材料应不具有危险性或毒性。(5) 具有可再生性且可以重复结晶。对于很多具有相同化学稳定性的相转移材料可以经过上千次的相转移过程而重复结晶,这样可以极大的提高相转移材料的使用寿命。(6) 在凝结为固体的过程中体积变化不大,如果有较大的体积变化意味着外部包覆的材料允许相转移材料膨胀,如此会降低包覆材料对相转移材料的包覆数量。(7) 较高的导热性,具有较高导热性的相转移材料可以允许热量更快的储存或离开相转移材料,相转移材料可以以较高的速率吸收或释放热量。(8) 廉价且原材料丰富,价廉物美的相转移材料可以极大提高该项技术的使用范围。

2 聚合物相转移材料的特点

相转移材料主要分为三类:有机相转移材料,无机相转移材料以及共熔合金相转移材料,其中有机相转移材料又可以分为链烷烃相转移材料和非链烷烃相转移材料两大类。通常来讲,与其他两种相转移材料不同的是,有机相转移材料不经过相分离过程,在结晶过程中只有很少或几乎没有过冷现象^[18-20]。烷烃类相转移材料具有较大范围的相转移温度。除了在建筑节能方面应用以外,有机烷烃类相转移材料还可以在很多不同的领域有着广泛的应用。在经过反复固液转换循环之后,烷烃类相转移材料没有表现出相分离痕迹^[21-25]。同时烷烃类相转移材料有着较低的蒸汽压。然而,烷烃类相转移材料也有一些缺点,比如它的导热系数小、熔点较低,不与塑料容器兼容同时其易燃性不好。可以用于相转移材料的非烷烃类主要包括脂肪酸、脂肪酸酯、醇类、乙二醇等。脂肪酸应用于节能建筑物中作为相转移材料已经受到了较大的关注,Yuan Yi 等^[26]为此专门综述了脂肪酸作为相转移材料的应用和进展,其中主要研究了脂肪酸和脂肪酸酯以及醇类有潜能作为相转移材料。值得一提的是可以作为相转移材料的脂肪酸是月桂酸、肉豆蔻酸、十六烷酸和硬脂

酸。和烷烃类相转移材料一样,它们同样具有较低的导热系数,导热范围在 $0.15 \sim 0.17 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 之间^[27-28]。总之,有机相转移材料应用于建筑节能方面有着很多的优点,然而,很多有机相转移材料的易燃性也是其最为主要的缺点,当其作为相转移材料应用于建筑节能领域时应当从安全方面加以考虑。有机相转移材料、无机相转移材料以及共熔合金相转移材料的优缺点见表 1。

表 1 相转移材料的优劣比较

材料种类	优点	缺点
有机相转移材料	无过冷现象;无相分离;操作温度范围内具有较低的蒸汽压;较宽温度范围内易结晶;化学稳定性强;可再生性;熔化温度较高	可燃;导热系数较低;单位体积储热性能较低;
无机相转移材料	单位体积储热性能较高;导热系数较高;低损耗;不易燃;相转移较快	易腐蚀金属;易产生过冷现象;相分离有较高的体积变化
共熔合金相转移材料	熔化较快;具有满足特殊要求的相转移性质	不同的合金组合有很多有限的热物理性质;高损耗、成本高

3 聚合物相转移材料在储热方面的应用技术

有机相转移材料有着诸多的优势,比如具有较好的热稳定性、冻结过程不产生过冷现象、能够同成分熔融、能够自然成核、不易分离、反应活性弱、无毒等特点。石蜡和脂肪酸被认为是最具有利用价值的相转移材料。然而,由于有机相转移材料较低的导热系数,导致其在融化状态下出现过冷和渗漏的问题,限制了其在储能材料中的应用。直接使用脂肪酸作为储能材料的另外一项瓶颈是在加热过程和升华过程中的气味难闻,同时热稳定性也较差。在传统的方式中,有机聚合物相转移材料在应用方面还有一些不足,包括使用过程中必须依靠一些特殊的储热设备或者热交换表面,这无疑增加了其应用成本。围绕着如何增加相转移材料的储热性能以及降低其应用成本,科研工作者开展了很多有价值的工作,发展了很多新型技术来解决上述难题,比如纳米封装技术、定形保持复合技术、插层方法等。

3.1 纳米胶囊封装技术

纳米封装方法就是将单个粒子涂层或液滴通过薄膜包裹得到一个纳米尺度的胶囊的过程^[29]。常见的有微胶囊、纳米微粒、纳米微球等。这些胶囊的半径小于 1000 nm 的被称为纳米胶囊、纳米微粒或微球。这些有机相转移材料纳米胶囊主要有两部分组成,核心部分是有机相转移材料,还有一部分是位于外部的壳层,这些壳层是由聚合物或者无机材料组成的。壳层可以用来保护相转移材料不被外部环境污染。这些纳米胶囊可以以很多种不同的形状存在,比如球形、管状、椭圆形或其他不规则的形状。这种方法是保护敏感物质最有效的方法之一,同时也是得到具有特殊性能材料最为有效的生产方法之一。有机相转移材料的熔化温度范围是

在 $-10\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之间,在该温度区间范围内可以被包覆成为纳米胶囊。制备有机相转移胶囊材料的常用方法有力学方法、化学方法和物理化学方法。其中化学方法分为界面聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法。物理化学方法有溶胶凝胶方法和凝聚法两种。

3.2 定形保持复合技术

有机相转移材料胶囊把聚合物变成微米或纳米尺度的过程需要较高的制备成本。事实上,在微尺度范围内发展的大部分封装技术并不能够显著提高有机相转移材料的导热性。因此人们关注重点转移到了如何保持聚合物相转移材料形貌的技术上,这种技术被称为定形保持复合技术^[30-31]。定形保持相转移材料可以被定义为一种新的材料,它具有能够保持有机相转移材料形貌的能力,比如即使是在超过有机相转移材料熔点温度时仍然维持其固态存在。定形相转移材料可以通过一些辅助材料来制备。比如有机聚合物材料或无机多孔材料,这种技术的出现同样能够解决胶囊封装技术能够解决的一系列问题。如聚合反应方法和参数的不同导致有机聚合物相转移材料性能的差异。对于有机聚合物辅助材料制备的定形相转移材料,其形貌就为高分子结构,而对于用无机多孔材料制备的定形相转移材料,其形貌即多孔结构。图1为无机材料制备的多孔有机相转移材料的结构。

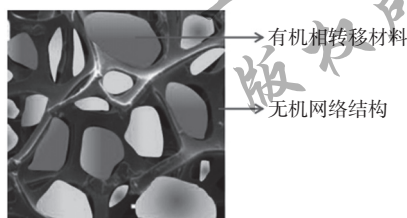


图1 多孔无机相转移材料结构示意图

3.3 插层技术

插层技术是制备定形有机相转移材料最为有效的方法之一^[32]。总体来讲,插层可以被定义为在分子和离子层插入一层无机物,使得材料变为层状结构。图2展示了有机相转移材料插入无机材料中形成的三明治结构。

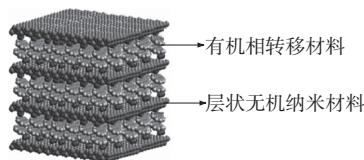


图2 无机纳米材料插层有机相转移材料示意图

有报道指出,有机相转移材料可以插入蒙脱石或石墨中得到结构稳定的物质。蒙脱石和石墨具有基底间距约为几个纳米的三明治结构。两种材料之间的夹层具有可以移动的离子或中性的分子。因此有机相转移材料可以被轻易地放置进入两种材料的夹层间从而形成定形有机相转移材

料。这种技术的优势在于它可以提高有机相转移材料的导热性和阻燃性。有机相转移材料在储热方面的应用主要得益于材料封装技术的发展,利用不同的封装技术将有机相转移材料包覆得到具有特殊要求的储热材料是近年来研究的热点问题。封装技术主要分为三个主要方面,即微米或纳米胶囊封装、定形封装技术以及插层封装技术。选择哪种封装技术主要依赖于实际工业对有机相转移材料的特殊要求。封装后有机相转移材料的物理化学性质可以通过现有的三种不同的技术得以轻松实现。

4 聚合物相转移材料在建筑中的应用

相转移材料可以在一个比较宽泛的温度范围区间内使用,B. Zalba等^[33]给出了关于聚合物相转移材料在建筑中应用的诸多特性和优势,其中建议在三个温度范围内使用聚合物相转移材料,这三个温度范围包括: 21°C 以下(应用于制冷); $22\sim 28^{\circ}\text{C}$; $29\sim 60^{\circ}\text{C}$ (应用于加热)。

目前相转移技术和其他产品技术结合了起来,直接应用在了建筑物方面。相转移材料可应用于建筑物的墙壁、地板、通风系统、制热系统和水管等方面。Zhu Ni等^[34]报道了聚合物相转移材料在建筑物应用中的动态特征和能量转移的表现。

4.1 自然制冷

带有聚合物相转移材料的自然制冷系统工作原理是吸收外部冷气在建筑物内部释放冷气。比如使用聚合物相转移材料的建筑物可以在晚间吸收房屋外部的冷气,在白天释放冷气到房屋内部。或者相反,相转移材料可以在白天用来吸收热量,比如通过空调系统中的空气或管线中的水吸收热量,当建筑物温度较高需要降温时来冷却建筑物。这种工作原理需要配合建筑物环境温度的变换,共同来控制相转移材料在建筑物制冷或者制热方面的应用。此时环境温度必须要在白天高于相转移温度,而在晚上又必须低于相转移温度。A. H. Mosaffa等^[35]报道了使用聚合物相转移材料通过空气流动来控制建筑物的温度。在建筑物制冷方面的应用可以估计到必将利用其储热的性能在自然制冷空调系统中得以应用。

4.2 错峰用电

建筑物白天高峰用电对国家电网造成了巨大的压力,同时也导致了对热量、制冷以及空调系统对制热或制冷负载压力的增大。这最终必将导致一些高耗能的能源制造设备的出现。通过使用相转移材料来错过建筑物的用电高峰是一种有效节能的办法。C. K. Halford等^[36]解释了使用聚合物相转移材料对建筑物的用电高峰是如何降低和转移的。Sun Hui等^[37]报道了使用相转移材料达到错峰用电的策略以及目前大部分建筑物中正在使用的利用相转移材料控制

用电的方法。从其报道中可知,用电峰值的下降范围是从10%到57%不等。该过程中仅仅使用了较为简单的用电控制策略。

5 结语

相转移材料的理想特征就是单位体积和质量的相转移材料具有较高的储热性能。因此能够提高相转移材料储热性能的各种方法和新型材料不断出现。然而,正如之前所说,在考虑到提高相转移材料储热性能的前提下,尽量降低材料的生产和制造成本以及对环境的无危害性是尤为重要的。相转移材料封装技术的发展极大地降低了材料对环境的损害,但是封装技术却导致了材料潜热能力的下降。相转移材料作为建筑材料应用于节能建筑中有着广泛的应用空间。所以找到一种新的方法或材料来封装相转移材料,在降低环境危害和制造成本的同时极大地提高材料的储热能力是迫切希望实现的。其次提高聚合物相转移材料的热量转移能力也是未来关于相转移材料研究所面临的机遇与挑战之一,在以前的文献报道中早已指出很多聚合物材料导热系数较低的事实,一般仅为 $0.15 \sim 0.02 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。较低的导热系数必然导致材料吸收热量和释放热量效率的下降。在G. Evola等^[38]的研究中指出,对于使用相转移材料作为节能建筑的墙体材料,其对于相转移材料储热热量的利用率还不到45%。因此提高相转移材料的导热性能也必然是未来研究关注的重点。

参考文献

- [1] Pomianowski M, et al. Energy & Buildings, 2013, 67:56–69.
- [2] Kumar R, et al. Defense Science Journal, 2011, 61:576–82.
- [3] Sánchez P, et al. Thermochimica Acta, 2010, 498:16–21.
- [4] Baetens R, et al. Energy & Buildings, 2010, 42:1361–1368.
- [5] Keyan K, et al. J Text Appar Technol Manag, 2012, 7:1–10.
- [6] Arce P, et al. Energy & Buildings, 2012, 44:88–93.
- [7] OróE, et al. Energy Procedia, 2012, 30:947–956.
- [8] Lu W, et al. Applied Energy, 2013, 112:1376–1382.
- [9] Oró E, et al. International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid, 2013, 36:102–109.
- [10] OróE, et al. Applied Energy, 2013, 109:449–453.
- [11] Günther E, et al. International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid, 2010, 33:1605–1611.
- [12] Lin Chaochao, et al. Building and Environment, 2009, 44:525–533.
- [13] Feldman D, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1991, 22:231–242.
- [14] Castell A, et al. Energy & Buildings, 2010, 42:534–540.
- [15] Cabeza L F, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90:1273–1282.
- [16] Kuznik F, et al. Energy & Buildings, 2008, 40:148–156.
- [17] Schröder J, et al. International Journal of Energy Research, 1981, 5:103–109.
- [18] Lan L, et al. Energy & Buildings, 2011, 43:1057–1062.
- [19] Latibari S T, et al. Energy, 2013, 61:664–672.
- [20] Liang Chao, et al. Energy Conversion and Management, 2009, 50:723–729.
- [21] Baetens R, et al. Energy & Buildings, 2010, 42:1969–1975.
- [22] Baetens R, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94:87–105.
- [23] Barreneche C, et al. Thermochim Acta, 2013, 553:23–26.
- [24] Cabeza L F, et al. Energy & Buildings, 2007, 39:113–119.
- [25] Cao Ling, et al. Energy & Buildings, 2015, 72:31–37.
- [26] Yuan Yi, et al. Energy Rev, 2014, 29:482–498.
- [27] Zhang Yan, et al. Measurement Science & Technology, 1998, 10(3):201–205.
- [28] Zhong Yang, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94:1011–1014.
- [29] Tyagi V V, et al. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15:1373–1391.
- [30] Özonur Y, et al. International Journal of Energy Research, 2006, 30:741–749.
- [31] Sari A, et al. Energy Sources:Part A, 2007, 29:873–883.
- [32] Li Ming, et al. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012, 16:2094–2101.
- [33] Zalba B, et al. International Journal of Refrigeration, 2004, 27:839–849.
- [34] Zhu Ni, et al. Energy Conversion & Management, 2009, 50:3169–3181.
- [35] Mosaffa A H, et al. Energy Conversion & Management, 2013, 67:1–7.
- [36] Halford C K, et al. Energy & Buildings, 2007, 39:298–305.
- [37] Sun Hui, et al. Chemical Engineering Science, 2012, 81:140–145.
- [38] Evola G, et al. Building & Environment, 2013, 59:517–527.

TEKNOR APEX 提供种类最广的医疗管材用化合物

Teknor Apex 公司开发出业内种类最广泛的管材用化合物,反映了该公司为医疗设备制造商提供多种聚合物替代产品的承诺。该公司将在2016中国国际橡塑展上重点展出这些产品。Teknor Apex 如今提供全面的医用级管材化合物产品组合,包括 Apex® 柔性 PVC, Flexalloy® PVC 弹性体,以及

Medalist® 热塑性弹性体。此外,该公司还开发出适用于管材连接器的 Apex SCR 抗应力龟裂刚性 PVC 化合物。

Teknor Apex 亚太区总经理 Stanly Tan 说:“由于 Teknor Apex 的医疗管材产品组合极其多样化,因此可以采用‘中性聚合物’方法来为客户提供支持,帮助客户准确选择合适的化合物,以满足特殊的性能或监管要求。” (中塑在线)