

文章编号: 1673 - 9620 (2007) 04 - 0013 - 04

石蜡/ 交联聚乙烯高分子固 - 固相变贮能材料的制备*

丁永红, 俞 强, 陈学竞

(江苏工业学院 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以硅烷交联聚乙烯为骨架, 以石蜡为相变贮能材料, 采用“溶解 - 交联”和“交联 - 溶胀”两种不同工艺方法制备了石蜡/ 交联聚乙烯高分子固 - 固相变贮能材料, 并对其热机械性能、力学性能及使用性能进行了研究。研究表明, 制得的相变材料具有较高的相变焓。经过一段时间 (10 h 左右) 稳定性测试, 石蜡的迁移量不再增加, 材料性能基本稳定, 相变材料的相变焓、相变温度变化不大。

关键词: 石蜡; 交联聚乙烯; 硅烷; 固 - 固相转变材料

中图分类号: TB 34

文献标识码: A

Preparation of Paraffin/ Crosslinking PE Solid - Solid Phase Change Material

DING Yong - hong, YU Qiang, CHEN Xue - jin

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Through “dissolving - crosslinking” and “crosslinking - swelling” techniques, Paraffin/ XLPE polymeric solid - solid phase - change energy storage material, in which Si - XLPE served as supporting material and paraffin served as phase change material, was prepared. Then thermo - mechanical properties, mechanical properties and its practical application were studied. The results showed that the obtained phase change - energy storage material showed high phase change enthalpy and the properties of phase change material varied as the function of paraffin contents. The stability test showed that after about 10 hours, the quantity of transferred paraffin did not increase any more, the mechanical properties of material became stable, the phase change enthalpy and phase change temperature did not change too much, either.

Key words: paraffin; XLPE; silane; solid - solid phase change material

高分子固 - 固相转变材料 (PCM)^[1~4], 主要是指一些高分子交联树脂: 如交联聚烯烃类、交联聚酯类和一些接枝共聚物 (如纤维素接枝共聚物、聚醚类接枝共聚物、聚苯乙烯接枝共聚物、硅烷接枝共聚物)。高分子固 - 固相变材料可以广泛

应用于民用和军事的各个领域^[5,6], 如太阳能、热能的贮存和利用, 自动温度控制等。高分子类固 - 固相变材料目前种类少, 尚处在研究开发阶段。

石蜡是分子质量比较低的聚烯烃, 它是典型的固 - 液相转变材料之一。由于聚乙烯和石蜡可以达

* 收稿日期: 2007 - 09 - 05

基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目 (04 KJB430029)

作者简介: 丁永红 (1964 -), 男, 江苏泰兴人, 硕士, 副教授。

到分子尺度的分散, 所以我们考虑把石蜡和硅烷接枝聚乙烯按比例混溶, 使石蜡进入交联聚乙烯的网络中, 以交联聚乙烯为骨架, 束缚住石蜡分子。这样, 在微观上仍是石蜡的固-液相转变, 但是石蜡并不能自由流动, 所以在整体上它们是固-固相转变材料^[7,8]。本文研究的重点是: 通过“溶解-交联”和“交联-溶胀”两种不同工艺方法制备石蜡/交联聚乙烯高分子固-固相变贮能材料, 并对其热机械性能、力学性能及使用性能进行研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

本实验使用的主要原材料见表 1。

表 1 主要实验原材料

Table 1 The materials used in the experiment

原料名称	规格或标准	产地
HDPE	5000S	大庆石化
HDPE	2200J	扬子石化公司
LDPE	2102TN60	齐鲁石化公司
LLDPE	7042	大庆石化
A172	工业品	美国奥斯特佳
DCP	重结晶精制	
D120	工业品, 纯度 90 %	
DB TDL		上海试剂一厂
切片石蜡	熔点 80	宜兴试剂二厂

1.2 实验仪器与设备

实验使用主要仪器设备见表 2。

表 2 实验仪器与设备

Table 2 The experimental device and instruments

设备名称	型号	产地
双螺杆混炼挤出机组	TE-34	化学工业部化工机械研究院
拉力试验机	LJ-500	广州试验仪器厂
差示扫描量热仪	DSC-4	美国 Perkin-Elmer
热机械分析仪	RJ-1	晨光化工研究院

1.3 实验方法

1.3.1 硅烷与聚乙烯的熔融接枝和交联

将硅烷、聚乙烯、引发剂、抗氧剂分别按一定配比混合, 密封放置 1 d, 在双螺杆挤出机上进行熔融接枝。将接枝物在 25 t 平板硫化机上压制成 2 mm 左右的薄片, 在薄片上均匀涂上一层二月桂酸二丁基锡催化剂后, 放入 80 的热水中浸泡 8 h, 可得到交联试片。

1.3.2 力学性能的测试

将试样压片用标准裁刀裁样, 按国标 GB/T

1040-92 进行拉伸试验。拉伸速率为 50 mm/min。

1.3.3 相变行为分析

试样经干燥处理后, 采用美国 Perkin-Elmer DSC-4 型差示扫描量热计进行 DSC 分析, 测定试样的相变焓和相变温度。测试条件: 以 10 /min 速度由 35 等速升温至 150 。

1.3.4 热机械曲线测定

在圆柱形片状试样上施加一定的载荷并对试样进行等速升温, 记录样品的温度和形变的变化, 从而得到热机械曲线。其中升温速率为 10 /min, 荷重 1 000 g, 形变量为 2 mm, 走纸速度为 60 cm/h。

1.3.5 相变材料制备

相变贮能材料制备方法有两种: 接枝聚乙烯溶解在石蜡中, 再进行交联, 形成包裹石蜡的交联网络; 硅烷接枝聚乙烯的粒料交联后再与石蜡溶胀, 同样得到交联的高分子固-固相转变材料。通过实验分别对这两种制备方法进行研究。

2 结果与讨论

2.1 硅烷接枝聚乙烯溶解-交联工艺

PE
硅烷 A172 } 熔融接枝 → 接枝物 } 溶解于石蜡 → 未交联样品 } 水煮交联
引发剂 DCP }
相变材料

这种工艺是先把硅烷接枝聚乙烯的粒料溶解于石蜡中, 然后再水煮交联, 得到交联的高分子固-固相转变材料。

由于硅烷接枝 HDPE 的接枝物中含有一定凝胶, 不易被石蜡溶解, 只能溶胀, 所以本实验中选用硅烷接枝 LDPE 和 LLDPE。

2.1.1 硅烷接枝聚乙烯在石蜡中的溶解和交联

将接枝聚乙烯按 PE/石蜡: 20/80、30/70、40/60、50/50 的比例分别溶解在石蜡中, 然后将溶解物用压机压制成 2 mm 左右的薄片, 在热水中进行交联。

本实验所用石蜡熔点为 80 , 考虑到石蜡的结晶状态和熔融状态可能会对聚乙烯分子链及硅烷的水解和缩合反应产生影响, 所以本文分别采用 60 和 90 两个温度测定了它们的交联曲线。

将压制的试片放在加有有机锡和肥皂粉的 60 及 90 的恒温水浴中交联, 过一定时间取 1 g 左右试样测凝胶含量 (以聚乙烯计)。如图 1 所

示。

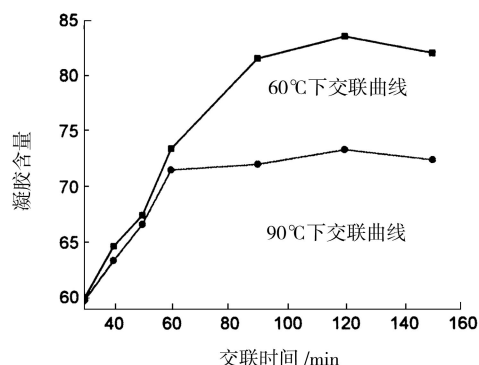


图1 硅烷接枝聚乙烯在石蜡基体中的交联曲线

Fig 1 Crosslinking curves of silane grafting with polyethylene in paraffin matrix

从图1可以看出在交联初期(0~90 min), 凝胶含量增加较快, 这表明交联速度很快。90 min以后交联速度明显降低, 凝胶含量增加很少。180 min之后, 凝胶含量基本不再增加, 说明交联基本完成。图1还表明石蜡的状态对相变材料的交联影响不大。

2.1.2 相转变材料的热变形行为

图2为石蜡和含80%石蜡交联聚乙烯相变材料的热机械曲线。

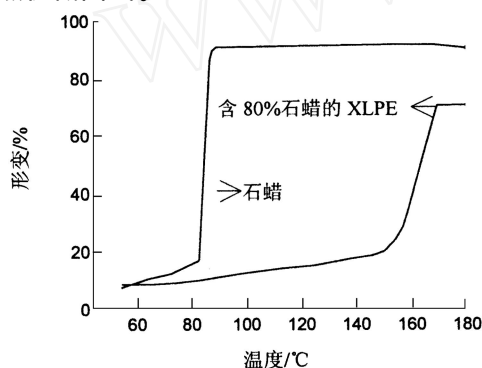


图2 压缩形变图

Fig 2 Compressive deformation curves

图2中石蜡的热机械曲线在80℃附近发生较大的变化, 当温度为90℃时形变已完全, 说明在此温度下石蜡已完全变为液态。而图中的热机械曲线B与石蜡相比已发生很大变化, 在石蜡的热变形温度(90℃)附近曲线表现出一个小的变形(与相变材料中石蜡的熔融相对应), 然后形变基本保持一定(即曲线出现平台), 直至温度达160℃后曲线出现第二次变形(与交联聚乙烯的结晶熔融相对应)。此时的温度也就是相变材料的使用上限温度。

2.2 硅烷接枝聚乙烯交联-溶胀工艺

PE
硅烷 A172 } 熔融接枝 → 接枝物
引发剂 DCP } 水煮交联 → 交联物
/ 交联 PE 相变材料

这种工艺是接枝聚乙烯交联后在石蜡中进行溶胀, 形成包裹有石蜡的交联网络。同样得到交联的高分子固-固相转变材料, 其性能与前一种工艺制备的相变材料类似。按前面所述实验步骤进行HDPE(2200J)溶胀实验, 结果见图3。

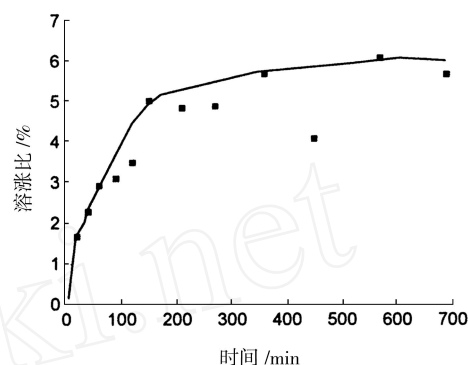


图3 硅烷交联聚乙烯溶胀曲线

Fig 3 Swelling curve of silane grafting with polyethylene

从上图可以看出硅烷交联聚乙烯溶胀比为5.5左右。溶胀平衡时间约为10 h。在同样条件下对凝胶含量为67.7%的HDPE(5000S)的硅烷交联物进行溶胀实验得出其溶胀比为3.54。

2.3 相转变材料的性能

2.3.1 相变材料的基本参数

取20 g交联HDPE的粒料用60℃石蜡在160℃下溶胀10 h, 取出已溶胀的PE用石油醚洗去表面石蜡并干燥得石蜡/HDPE交联型固-固相转变材料。表3为其主要参数。

表3 相变材料主要参数

Table 3 The main parameter of PCM

石蜡含量	表观密度	密度	t_f	H_f	t_c
/ %	/ (g/cm ³)	/ (g/cm ³)	/	/ (J/g)	/
76.4	0.5	0.98	61.7	140.7	60.2

2.3.2 相变材料中石蜡的迁移性

将制备的相变材料用100目铜网包成10包, 精确称量并编为1~10号, 按下列方法进行实验: 将1、2、3、4、5号放入95℃微沸水中, 每2 min取出再放入常温水中2 min, 4 min为一循环, 每60次循环取出一试样, 称重计算石蜡减少量 m 及 m/m , 实验结果见图4。将6、7、8、9、10号试样放入95℃水中, 每10 h取出一个试样, 计

算石蜡减少量 m 及 m/m_0 , 实验结果见图 5。

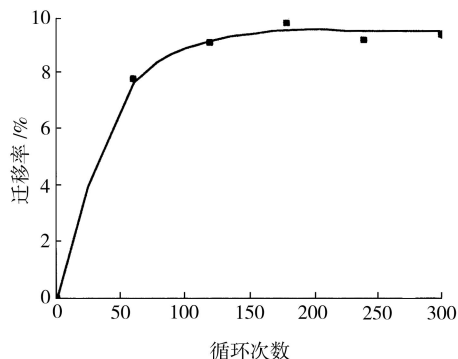


图 4 石蜡在冷水循环中迁移曲线

Fig 4 Transfer curve of paraffin in cold water

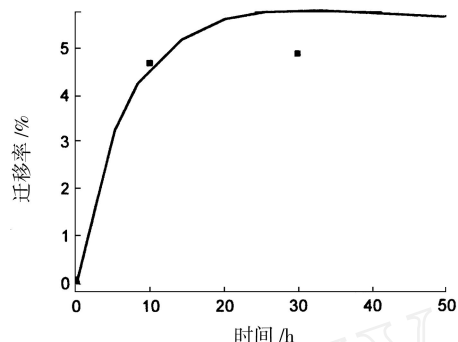


图 5 石蜡在热水中迁移曲线

Fig 5 Transfer curve of paraffin in hot water

由图 4 可以看出, 在循环初期, 石蜡迁移明显, 随循环次数的增加, 石蜡的迁移率逐渐呈一定值, 也就是相变材料中石蜡的含量经过一段时间 (大约 10 h, 循环 150 次) 后不再减少。

由图 4、图 5 显示石蜡仅在热水中的迁移率明显低于在热、冷水循环中的迁移率, 这可能是因为热冷循环时将发生交联网络的热胀冷缩而使交联网络产生收缩趋势, 95 时熔点为 80 的石蜡已变为液态, 而将相变材料从微沸的水中置于常温的水中时由于热惯性石蜡仍有部分保持液态, 因此交联网络的收缩将排出石蜡。而仅把相变材料置于热水中时仅仅发生分子链段的松弛, 由于分子的热运动而排出石蜡, 其量远低于循环排出的石蜡 (约为其 50%)。

2.3.3 相变材料相变形的稳定性

将制备的相变材料放入 95 微沸水中, 每 2 min 取出再放入常温水中 2 min, 4 min 为一次循环。每 60 次循环后取出试样用 DSC-4 型差示扫描量热仪测其相变热和相变温度。图 6 为相变热及相变温度随循环次数的变化曲线。

图 6 显示, 在最初的热循环过程中相变焓稍有下降, 但随着循环次数的增加相变热趋于一定值, 约为 130 J/g。而相变温度基本不随循环次数变化,

这表明制备的交联型高分子固-固相转变材料稳定性较好。

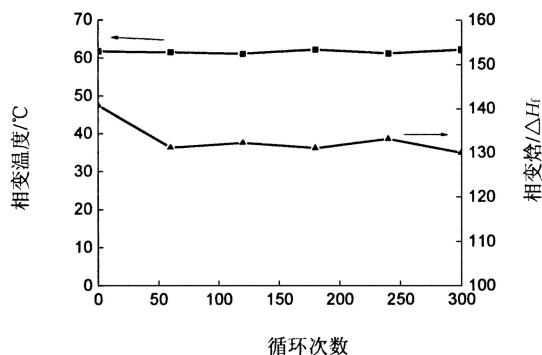


图 6 相变热及相变温度随循环次数的变化曲线

Fig 6 Variation of phase change heat and phase change temperature as a function of circulation times

3 结 论

通过“溶解-交联”或“交联-溶胀”工艺制备了石蜡/交联聚乙烯固-固相转变材料。制备的相变材料具有较高的相变焓, 且性能随石蜡含量的增加而变化。对制备的高分子固-固相转变材料进行稳定性测试表明, 经过一段时间 (10 h 左右), 石蜡的迁移量不再增加, 材料性能基本稳定。相变材料的相变焓、相变温度变化不大。

参考文献:

- [1] 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 178 - 191.
- [2] Wang Xiaowu, Liu Wenxian. Micromechanism of heat storage in a binary system of two kinds of polyalcohols as a solid - solid phase change material [J]. Energy Conversion and Management, 2000, 41 (2): 135 - 144.
- [3] Inaba H, Tu P. Evaluation of thermophysical characteristics on shape stabilized paraffin as a solid - liquid phase change material [J]. Heat and Mass Transfer, 1997, 32: 307.
- [4] Ye Hong, Ge Xin-shi. Preparation of polyethylene - paraffin polyethylene compound as a form stable solid - liquid phase change material [J]. Solar Energy Material & Solar Cells, 2000, 64: 37.
- [5] 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. 一种新型的相变储能功能高分子材料 [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (3): 173 - 175.
- [6] Yong J, Enyong D, Guokong L. Study on transition characteristics of PEG - CDA solid phase change materials [J]. Polymer, 2002, 43: 117 - 122.
- [7] Ahmet Sari. Form - stable paraffin/ high density polyethylene composites as solid - solid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties [J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45 (13 - 14): 2 033 - 2 042.
- [8] 肖敏, 龚克成. 良导热形状保持相变储能材料的制备及性能 [J]. 太阳能学报, 2001, 22 (4): 427 - 430.