

聚乙二醇/二醋酸纤维素相变材料的组成与储能性能间的关系*

姜 勇 丁恩勇** 黎国康

(中国科学院广州化学研究所纤维素化学开放实验室 广州 510650)

摘 要 以刚性的二醋酸纤维素(CDA)链为骨架,接枝上聚乙二醇(PEG)柔性链段,可得到一种具有固固相变性能的网状储能材料.利用该材料的 PEG 支链从结晶态到无定形态间的相转变,可以实现储能和释能的目的.具体研究了 PEG 的百分含量及 PEG 的分子量对材料储能性能的影响.研究表明,通过改变 PEG 的百分含量与 PEG 的分子量,可以得到不同相变焓和不同相变温度的材料.

关键词 聚乙二醇,二醋酸纤维素,固固相变,储热材料,热性能

利用相变材料的潜热来进行热能的储存或释放,可制造出各种提高能源利用率的设施;同时利用相变材料在相变时温度近似恒定的特性,可以用于控制温度的目的.因此在能源供给渐趋紧张的今天,相变材料必将得到更加普遍地应用.目前这类材料已被广泛地应用于太阳能利用、余热废热回收、智能化自动空调建筑物、玻璃暖房、相变蓄能型空调、电器恒温、保温服装、储能炊具等民用和军用领域^[1],并且应用范围正在不断扩大.

传统的相变材料是通过固液相变进行储能和释能的,在相变中有液相产生,必需有容器密封封装,这在很大程度上束缚了固液相变材料的应用.而固固相变材料是通过固固相之间的转变进行储能和释能,无液体和气体产生或吸收,在实际使用过程中也就无需容器密封封装,且材料本身可以直接加工成形,使用简便,是很有应用开发前途的一类新型功能材料^[1].

较早的固固相变材料主要有多元醇类和无机物类,但各自存在一些难以克服的缺点.多元醇类材料虽然是固固晶态之间的相变,但材料易升华损失,使用中仍需容器密封封装^[2,3],从而导致使用成本的提高和使用范围上的限制.无机物类主要有层状钙钛矿、 Li_2SO_4 、 KHF_2 等代表性物质,其相变温度均较高,不适合在常温范围内使用,并且相变焓太小,难以满足实际需要,因此也很少被使用.

高分子类固态相变材料的研究开发相对较晚,它们是通过性能较好的固液相变材料进行改性,使它具有固态相变特性.这类材料既具有固

态相变特性,又具有高分子类材料机械性能好和容易加工等特性,因此非常具有发展前途并可望在实际中得到使用^[4~9].制备中常用的改性方法主要有物理共混法^[10~15]和化学反应法^[4~9].

物理共混法是利用物理相互作用把固液相变材料固定在载体上,包括吸附作用^[14,15](如分子间作用力或氢键力)或包封技术^[10~13](如微胶囊或多孔结构).由于物理作用力相对较小,材料经多次使用时易发生固液相变材料与载体的脱附、泄漏渗出以及宏观的两相分离等现象,该类材料在本质上仍进行固液相变,在文献上常被称为形状稳定的相变材料(Shape-stabilized PCM or form-stable PCM)^[12,13].

为了克服目前相变材料的缺点,改善材料的储能性能和热稳定性^[4~6],可以采用化学反应法进行改性.目前国内外这方面的工作较少,也没有明确提出化学反应法改性的概念.本实验室在高分子类固态相变材料方面做了一系列研究工作,利用嵌段共聚或接枝共聚等化学方法^[7,8]进行改性,已成功地得到了主链型和侧链型的固态相变材料.其中先把固液相变材料 PEG 进行改性,然后通过采用化学键联的改性方法,进行接枝共聚可以把它接枝在 CDA 骨架材料上,合成了一种 PEG/CDA 网状材料,即是一种侧链型的储能功能高分子材料.DSC、TG 和 X-ray 等分析结果表明该材料具有很好的固固相变性能和很高的热稳定性^[7,8].该种材料制备简便,具有十分广阔的应用前景.

本文主要采用 DSC 分析手段,详细地分析了

* 1999-08-19 收稿,1999-11-10 修稿; ** 通讯联系人,现工作地址:华南理工大学高分子材料科学与工程系,广州,510641

这类接枝共聚的相变材料中,PEG 的质量百分比变化和 PEG 分子量变化对储能性能(相变熔和相变点)的影响,得到了材料组成与储热性能关系间的一些基本规律,希望能够为这类材料的性能改进和实际应用提供一些理论依据。

1 实验部分

1.1 样品制备

PEG,化学纯,平均分子量 2000、4000、6000、10000 和 20000,日本进口,广州化学试剂玻璃仪器批发部分装。二醋酸纤维素(CDA),群力塑料厂,上海化学试剂采购供应站试剂厂分装。结合醋酸(wt%):53~56;粘度(mPa·s):300~500;游离酸(wt%): ≤ 0.01 ;透明度(cw): ≥ 10 ;含湿量(%): ≤ 5 ;热稳定性($^{\circ}\text{C}$): ≥ 200 。甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI-80),化学纯,日本进口。丙酮,分析纯,广州化学试剂厂出品。

先利用交联剂 TDI 和 PEG 的端羟基进行预反应,把 PEG 的端羟基改造成异氰酸根,然后它可以和 CDA 上的侧羟基反应而接枝在 CDA 主链上,形成梳状或交联网状结构^[7,8],即制成了这种侧链型的固固相变储能材料。具体制备过程如下:首先是各种原料的干燥和纯化过程。PEG 用硅胶干燥剂干燥;CDA 置于烘箱中 110°C 干燥 4h 以上,直至恒重。溶剂丙酮先分批加入 KMnO_4 纯化直至 KMnO_4 的红色不褪去,再用无水硫酸钙(其用量为丙酮的 5wt% 左右)干燥 4h 左右,最后蒸馏提纯即可。处理过的 PEG 和 CDA 分别与丙酮以 1/3 和 1/10 的质量比配成溶液。向 PEG 溶液中加入一定量 TDI(其用量是保证整个制备过程中异氰酸根的物质是 PEG 和 CDA 中羟基的物质的量的 1.1 倍)和少量的催化剂二月桂酸二丁基锡(其用量为 TDI 的 0.1%),混合液在回流条件下预反应 30min。最后加入一定比例的 CDA(其用量是计算得到,以保证产物中 PEG 的质量百分含量为各种所需要的比例)溶液,混合均匀后置于烘箱中 40°C 保持 4h,让其充分反应。反应完全后混合物成凝胶状,挥发除去溶剂丙酮后再彻底干燥,即得到所需的材料。

1.2 性能测试

相变点和相变熔采用的是美国 Perkin-Elmer 公司的 DSC-2C 差示扫描量热仪进行测量的。测试温度及热焓用高纯铟(纯度 99.999%)标样校准,用高纯氮气保护,氮气流量 40mL/min,加热

速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,扫描温度范围 273K~373K。样品量为 10mg 左右,由于用 DSC 对样品储热性能的测定均在完全相同的实验条件下进行的。因此,所得的相变熔和相变温度等结果之间相互具有可比性。

X-ray 衍射法测定 日本 Rigaku D/max-1200 型 X-ray 衍射仪、 $\text{CuK}\alpha$ 射线、Ni 片滤波、 $\lambda = 1.54 \times 10^{-10}\text{m}$ 、扫描范围 $2\theta = 6^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 、步距 $\Delta 2\theta = 0.1^{\circ}$,3s,以分峰法计算结晶度。

2 结果讨论

PEG 是作为相变功能基团进行储能和释能的,它是由 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ 组成的长链高分子,其两端为羟基;它的结构简单^[15],容易结晶且具有较大的相变熔,并且相变点也在常温范围内。CDA 是用作骨架材料支撑整个材料的结构,其性能稳定,在 PEG 的相变过程中能保证很好的机械强度;同时,CDA 上有很多侧羟基,可作为接枝反应的活性基团。

在本实验室中,采用了接枝共聚的化学改性法制备了上述的相变材料,同时也采用物理共混法制备了类似材料进行比较;并用 IR、X-ray、DSC、TG、TEM 和偏光显微镜等对材料的链结构、凝聚态结构、结晶度、储能性能、热稳定性进行了研究^[7,8]。比较反应物和产物的 IR 曲线图,由 $-\text{NCO}$ 特征峰的消失和酰胺 I 带、酰胺 II 带和苯环共振振动峰等的产生,可说明 PEG 确实通过化学反应接枝在 CDA 上了;由 X-ray 的特征峰可表明产物仍具有反应物的基本链结构^[7]。TEM 和偏光显微镜的结果发现化学法制备的相变材料具有固固相变性能和很好的热稳定性;而共混材料在有限次的相变循环中性能较稳定,但在较长时间或较高温度下就会出现 PEG 的脱附和泄漏现象^[8]。

2.1 PEG 的百分含量与储热性能的关系

对相变材料进行 DSC 测试后,把相变熔数据进行统计处理,得到相变熔随 PEG 的质量百分含量的变化规律曲线,如图 1 所示,(a)、(b)、(c)、(d)分别为由不同分子量 PEG 制备的样品的相变熔与 PEG 重量百分含量之间的关系。由图 1 发现,对于不同分子量的 PEG 制备的样品,相变熔的变化规律基本相同,均随着 PEG 的重量百分含量的减少而急剧下降,并且当 PEG 的重量百分含量降到一定值时,样品的相变熔为 0。

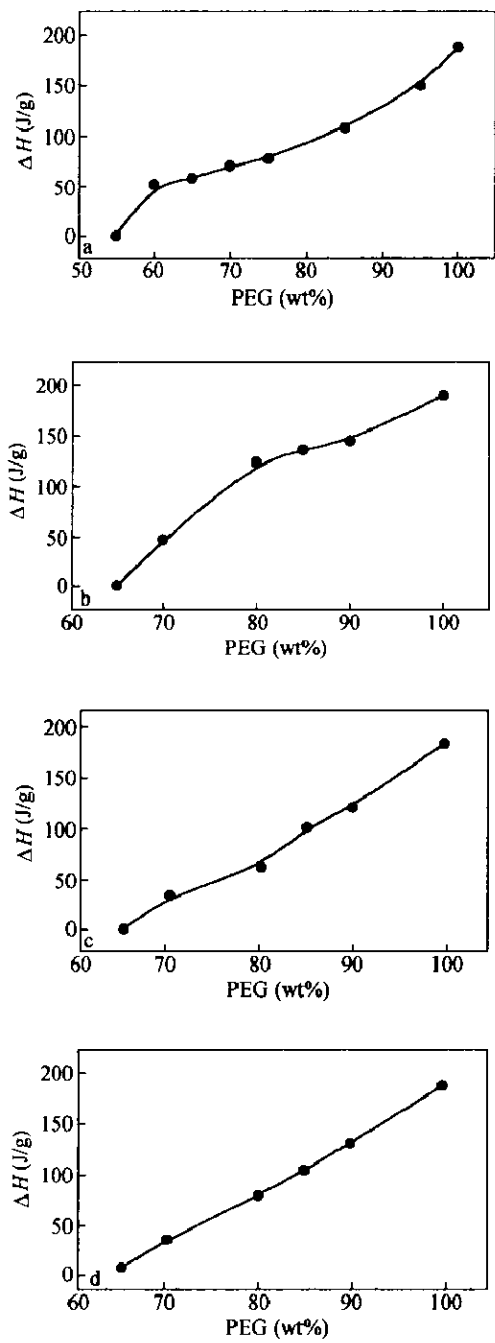


Fig. 1 Relationship between enthalpy and weight percentage of PEG
a) PEG 20000; b) PEG 10000; c) PEG 6000; d) PEG 4000

图 1 中不同分子量的 PEG 所得的材料,其相变焓为 0 时的 PEG 的百分含量分别为 55%、65%、65% 和 65%,基本上没有太大的变化,都是随着 PEG 分子量的提高,相变焓为 0 时的 PEG 的百分含量值降低.因为 PEG 的分子量越大,越容易聚集在一起形成结晶,并且接枝后其有效结晶链节就越多,因此分子量为 2.0×10^4 时,相变焓为 0 时的 PEG 的百分含量值降低.另外,图 1

中的 4 条曲线基本保持线性规律,虽然(a)和(b)与线性有一点偏差,但与(c)和(d)相比仍处在误差范围之内.

同样,可得到相变温度随着 PEG 百分含量变化的曲线,见图 2.相变温度的变化规律与相变焓类似,随着 PEG 百分含量的降低而降低.但是,值得一提的是,材料的相变温度降低得非常显著,最大降低程度超过了 30°C .

因为在这种改性材料中,PEG 作为储能功能基因,仍然通过它的结晶态到无定形态之间的转换来进行储能和释能的;而 CDA 作为骨架材料起到支撑作用和对 PEG 的束缚作用,从而保证了材料的固态相变特性.通过 TEM 对这种相变材料进行观察,可以明显地发现两相呈微相分离的结构^[8],这种微相分离结构有助于 PEG 的结晶微区的生成,从而提高相变焓.同时 PEG 和 CDA 是通过化学键连接起来的,因此即使 PEG 形成一个独立的微相区或处于无定形态时,它仍通过化学键牢牢地固定在 CDA 骨架上,失去宏观流动性,不会象共混改性材料那样使宏观上的两相分离而导致 PEG 宏观上的流趟.由此可知,该材料确实是固固相变材料.

在该材料中,CDA 的加入导致相变焓降低的原因是多方面的.首先,CDA 的加入使 PEG 比例减少而导致相变焓降低,但这只是相变焓降低的表面原因.更深入的分析可知,CDA 本身在 PEG 结晶相变的温度范围内很稳定,对整个材料的相变焓没有作用.从 PEG 的结晶过程来说,CDA 是作为一种杂质存在的,这会影响 PEG 结晶的完美性,使得结晶区内缺陷增多,从而降低其结晶度,也导致结晶在较低的温度就会被破坏,造成材料中 PEG 相变温度的下降.另外,由于 PEG 的链端通过化学反应接枝固定在 CDA 的主链上,因此 PEG 链端附近的几个链节的位置就被限定下来,无法自由地排列进入晶区,使实际能够参与结晶的链节数目减少,类似于 PEG 分子量的降低,这也导致相变焓和相变温度的下降.此外,PEG 的一端或两端被固定下来后,由于链端的空间位阻和牵制作用,会使得整条 PEG 长链的自由运动受到限制,导致其晶格无法整齐排列,从而也影响 PEG 晶区的规整性,引起相变焓的减少,也使材料的相变点比原料 PEG 有很大程度的下降.

综上所述,随着 PEG 百分含量的降低,引起相变点降低的因素就越大,导致相变点的进一步

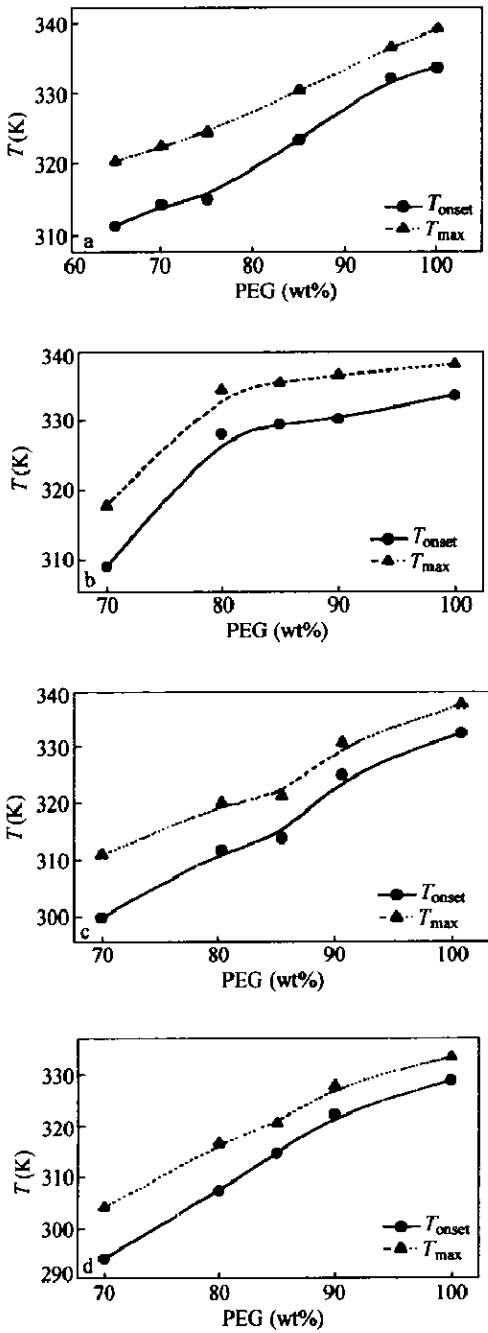


Fig. 2 Relationship between transition temperature and the weight percentage of PEG

a) PEG 20000; b) PEG 10000; c) PEG 6000; d) PEG 4000

下降,最大可达 30℃.同时,随着 PEG 百分含量的降低,其链段的结晶性受其它物质的影响就越大,从而导致 PEG 结晶微相区的减小以至于难以相互凝聚形成微相区.因此当 PEG 的百分含量降到一定程度时,PEG 无法相互凝聚形成结晶,也无法实现由结晶到无定型之间的相转变,所以相变焓就为 0.

2.2 PEG 的分子量与储热性能的关系

在分析了相变材料中 PEG 的百分含量对其热物性的影响后,再考察 PEG 分子量对储能性能的影响.其中,该储能材料的相变焓与 PEG 分子量的关系曲线见图 3.从图可以看出,在 PEG 含量相同的情况下,材料的相变焓对 PEG 的分子量有明显的依赖性.

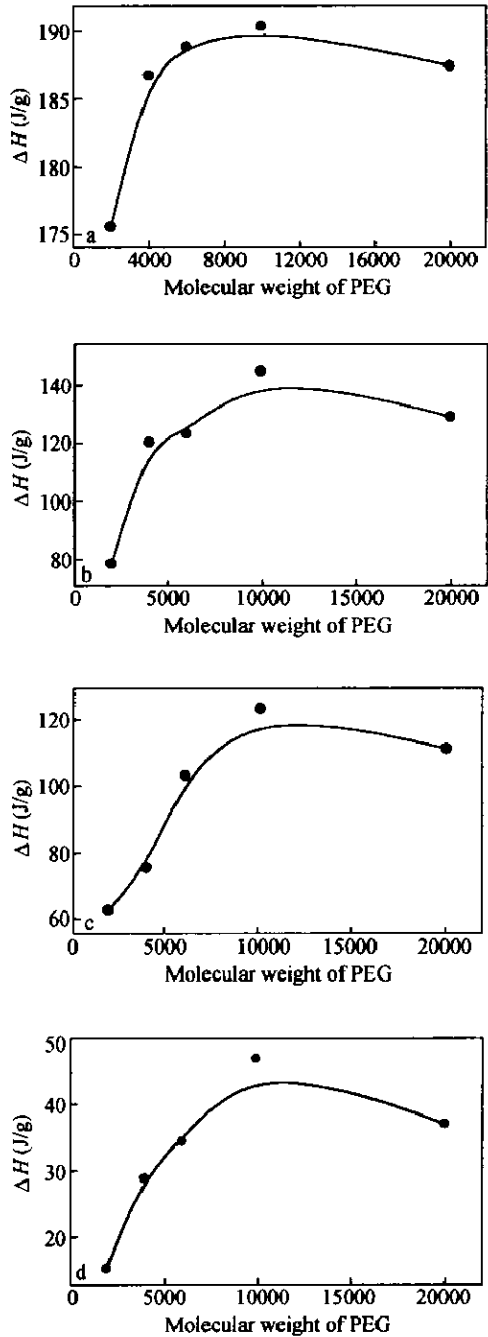


Fig. 3 Relationship between enthalpy and molecular weight of PEG

a) pure PEG; b) PEG = 90wt %; c) PEG = 80wt %; d) PEG = 70wt %

图 4 为纯 PEG 的结晶度与分子量的关系曲线,该结晶度是由 X-ray 衍射图用峰法得到的.由图 4 可见,PEG 的结晶度随着分子量的变化而改变,在其分子量为 6000 至 10000 时达到最大值.

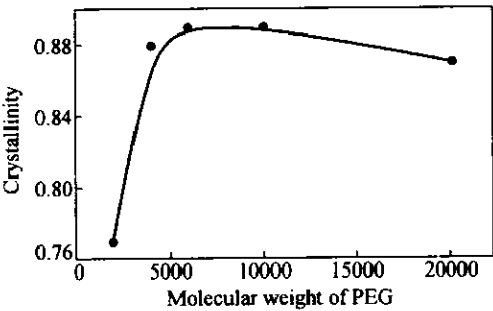


Fig. 4 Relationship between crystallinity and molecular weight of pure PEG

图 3a 是纯 PEG 的相变焓与其分子量的关系图.从此图可知,PEG 在分子量为 10000 时的相变焓最大,而分子量大于或小于此数值的 PEG 其相变焓均下降.这一点和图 4 的结晶度与分子量的关系曲线基本一致.这是因为当 PEG 分子量为 10000 即其(CH₂-CH₂-O)链节数为 227 左右时,PEG 的结晶度最大.如在此基础上减少 PEG 的链节数,则其端点较多,能参与结晶的链节的百分含量下降,晶体中缺陷增多,从而导致结晶度的降低.链节数大于 227 时,这时 PEG 链太长,相互之间很容易发生缠结,也会阻碍它形成规整的结晶,造成结晶度的下降,进而导致相变焓的降低.因此,两种因素相互制约,导致分子量 10000 的 PEG 的相变焓最大.这种现象在分子中是比较常见的现象,如聚乙烯等都有类似的规律.图 3 中(b)、(c)和(d)是 PEG 百分含量分别为 90%、80% 和 70% 的储能材料的相变焓与分子量的关系曲线.由(b)、(c)和(d)三图可知所得样品的相变焓变化规律和纯 PEG 的变化规律基本相同.

由上述的分析可知,为了获得尽可能大的相变焓,除了采用改变 PEG 在材料组成中的百分含量外,还可以采用调节 PEG 分子量的方法.

图 5 为制备的相变材料的相变温度和 PEG 分子量的关系曲线.首先图 5a 为纯 PEG 的相变温度与其分子量的曲线图.由此图可得,当 PEG 分子量小于 6,000 时,其相变温度随着分子量增加有较大幅度的增加,当分子量大于 6,000 时,相变温度基本上趋于稳定不变,最终趋于相变温度

的最大值 338K.这一点和其他有机高分子一样,因为高分子的相变点本质上是由高分子的组成结构决定的,每种物质都有其固定的相变点;而分子量的大小也对相变点产生一定程度的影响,一般来说,物质的相变点随着分子量的增加而增大.上述两种因素共同作用,导致图 5a 曲线的非线性形状.

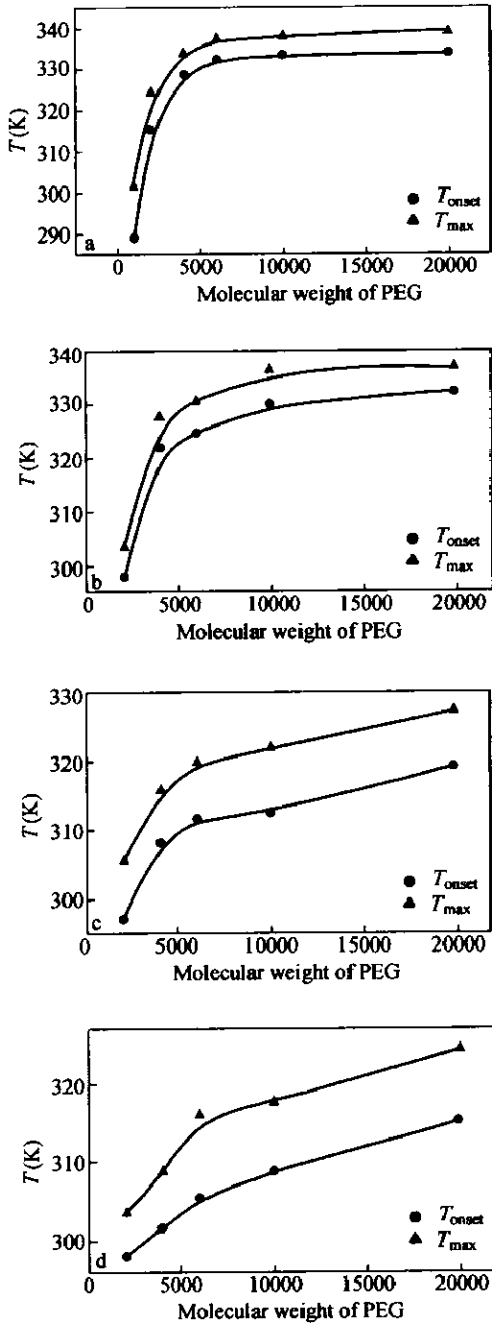


Fig. 5 Relationship between Transition temperature and molecular weight of PEG

a) Pure PEG; b) PEG = 90wt% ; c) PEG = 80wt% ; d) PEG = 70wt%

图5b为PEG质量百分含量均为90%的不同PEG分子量的相变点曲线,由于此时PEG仍然占有较大的比例,所以此图仍然和图5a有大致类似的规律.但随着PEG百分含量降低为80%和70%时,相变温度和分子量的关系曲线形状逐渐发生了变化.这时,对小分子量的PEG(分子量小于6,000)而言,相变温度变化变得平缓了一点,对于稍大一点分子量的PEG(分子量在6,000~

20,000之间)而言,相变温度的变化加快了,总的变化趋势是向线性化发展.造成这种变化的原因,有待进一步的研究探明.

通过对化学改性法制备的PEG/CDA网状相变材料的研究,发现通过改变PEG的百分含量与PEG的分子量,可以得到不同相变焓和不同相变温度的一系列固固相变材料,可以更好地适应各种不同的应用需要.

REFERENCES

- 1 Jiang Yong(姜勇), Ding Enyong(丁恩勇), Li Guokang(黎国康). Guangzhou Chemistry(广州化学), 1999, (3): 52~58
- 2 Barrio C O, Muntasell P J, Lopez P D, Font F J, Tamarit M J L, Span E S. C09K5/00, 2 047 409. 1994-02-16
- 3 Chandra D, Helms J H, Majumdar A. J Electrochem Soc, 1994, 141(7): 1921~72
- 4 Bruno J S, Vigo T L. Am Dyest Rep, 1994, 83(2): 34~37
- 5 Vigo T L. Polym News, 1996, 21(3): 82~86
- 6 Vigo T L. Polym Adv Tech, 1997, 8(5): 281~288
- 7 Jiang Yong(姜勇), Ding Enyong(丁恩勇), Li Guokang(黎国康). Journal of Cellulose Science and Technology(纤维素科学与技术), 2000 (1): 17~25
- 8 Jiang Yong(姜勇), Ding Enyong(丁恩勇), Li Guokang(黎国康). Journal of Cellulose Science and Technology(纤维素科学与技术), 2000 (2): 36~41
- 9 Tsubaki K, Sei M, Takahama K, Sugawara A, Kado H, Yabunochi N. JP, C09K5/06, 08 41 450, 1996-02-13
- 10 Saitoh T S, Hoahi A. Proc Intersoc Energy Convers Eng Conf, 1996, 31: 2090~2094
- 11 Kishimoto Y, Tsuruki M. JP, C09K5/00, 07 48 561, 1995-02-21
- 12 Lim J S, Fowler A J, Bejan A. J Heat Transfer, 1993, 115(4): 1044~1050
- 13 Inada H, Yoneda A, Horibe A, Ozaki K. Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, B-hen, 1997, 63(605): 282~289
- 14 Liang Xuehai, Guo Yuanqiang, Gu Lianzhen, Ding Enyong. Macromolecules, 1995, 28: 6551~6555
- 15 Han Seongok, Kim Chongyoun, Kwon Dongsook. Polymer, 1997, 38(2): 317~323

RELATIONSHIPS BETWEEN COMPOSITION AND ENERGY STORAGE PROPERTIES FOR CROSSLINKED PHASE CHANGE MATERIALS PREPARED FROM PEG/CDA

JIANG Yong, DING Enyong, LI Guokang

(*Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry Guangzhou Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650*)

Abstract New kinds of solid-solid phase change materials (PCMs) with netted structure have been prepared. In these materials, a flexible polymer PEG (polyethylene glycol) has been taken as functional branches, with which the energy storage and energy release can be proceeded by phase transition between its crystal state and amorphous state. And a rigid polymer CDA (cellulose diacetate) has been taken as skeleton, which ensures the solid-nature of PCMs during the phase transition. IR, X-ray, TG, DSC, TEM, polarizing microscopy and so on were used to study the structure and properties of PCMs. The former studies showed that these new PCMs have typical solid-solid phase transformation property, quite good energy storage effect and have better thermal stability. In this paper, the effects of molecular weight and weight percentage of PEG in composition on energy storage properties were discussed in detail. The results showed that PCMs with different latent heat, different phase transition temperature and different mechanical strength can be obtained by means of modifying the molecular weight and weight percentage of PEG.

Key words Phase change material (PCM), Polyethylene glycol (PCM), Cellulose diacetate (CDA), Solid-solid phase change, Thermal property