

石蜡-正辛酸/石墨相变材料的制备及热物性分析

周璐, 付志强, 张蕾, 赵星星, 郭凯雯

(天津科技大学 轻工科学与工程学院, 天津 300222)

摘要: **目的** 为了减少产品在运输过程中由于温度而造成的损坏, 研发一种石蜡-正辛酸/石墨相变材料, 并探究其性能。 **方法** 主要通过热物性实验, 包括差示扫描量热、TEMPOS 热特性来分析石蜡-正辛酸/石墨相变材料的性能。 **结果** 配置了 6 种不同质量比的石蜡和正辛酸, 质量比为 0.2 : 0.8 的石蜡-正辛酸达到共晶点, 相变潜能为 161.31 J/g, 相变温度为 13.4 °C; 以质量比 0.2 : 0.8 的石蜡-正辛酸为原料, 添加不同添加量的石墨来提高导热性能, 发现当石墨质量分数为 20% 时, 导热系数提高了 3.9 倍, 且循环稳定性好。 **结论** 从相变潜能、相变温度和导热系数等 3 个方面考虑, 当质量分数为 20% 的石墨添加在质量比为 0.2 : 0.8 的石蜡-正辛酸相变材料中, 可得最佳石蜡-正辛酸/石墨相变材料, 满足 10~20 °C 运输环境的要求。

关键词: 石蜡-正辛酸/石墨; 相变潜能; 相变温度; 导热系数

中图分类号: TS205.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2021)17-0150-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.17.019

Preparation and Thermophysical Analysis of Paraffin-Octanoic Acid/Graphite Phase Change Materials

ZHOU Lu, FU Zhi-qiang, ZHANG Lei, ZHAO Xing-xing, GUO Kai-wen

(School of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: In order to reduce the damage caused by temperature during the transportation of the products, the paraffin-octanoic acid/graphite phase change material was prepared and its properties were investigated. Its performance was analyzed through thermophysical experiments, including differential scanning calorimetry and TEMPOS thermal characteristics, were used to analyze its performance. Six kinds of paraffin and octanoic acid with different mass ratios were prepared. The paraffin-n-octanoic acid with a mass ratio of 0.2 : 0.8 reached the eutectic point, with a phase transition potential of 161.31 J/g and a phase transition temperature of 13.4 °C. The thermal conductivity of paraffin-octanoic acid with a mass ratio of 0.2 : 0.8 was improved by adding different contents of graphite. It was found that the thermal conductivity increased by 3.9 times and cycle stability became good when the graphite content was 20%. Considering three aspects such as phase transition potential, phase transition temperature and thermal conductivity, the conclusion is that the best paraffin-octanoic acid/graphite phase change material can be obtained by adding 20% graphite to the paraffin-octanoic acid/graphite phase change material with a mass ratio of 0.2 : 0.8, which can meet the requirements of transportation environment of 10-20 °C.

KEY WORDS: paraffin-octanoic acid/graphite; phase transition potential; phase transition temperature; thermal conductivity

收稿日期: 2020-12-09

基金项目: 天津市教委科研计划 (自然科学) (2019KJ209)

作者简介: 周璐 (1996—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻包装材料。

通信作者: 付志强 (1982—), 男, 博士, 天津科技大学讲师, 主要研究方向为微波食品包装材料及其数值模拟技术。

相变材料 (Phase change materials, PCMs) 被广泛应用于冷链运输中, 是学者重点研究的对象。工作原理一般通过储能材料的相变过程来吸收周围的热量, 使周围环境在一段时间内保持一定的温度, 通常被应用于食品保鲜、医药运输、建筑行业等诸多领域^[1-2]。

目前, 二元相变材料的相变温度和相变潜能易改变, 应用范围较广^[3-6]。相变温度和相变潜能是衡量相变材料好坏的 2 种重要指标。相变温度是指物质在不同相之间转变的临界温度; 相变潜能指一定质量下, 不同相之间转变所吸收或放出的能量。对于冷链运输而言, 相变潜能越高越好, 相变温度则取决于所要运输的物品。石蜡和正辛酸因各自的优势被广泛应用于相变材料中, 石蜡不仅有相对较高的相变焓, 且价格低廉, 还具有在热循环下的结构稳定性。Yan 等^[7]研究了脂肪酸和液体石蜡二元混合物的储热性能, 发现癸酸与硬脂酸、棕榈酸、月桂酸、肉豆蔻酸以及液体石蜡/月桂酸的相变温度为 20~30 °C, 相变潜热高。Hadjieva 等^[8]对 $C_{22.2}H_{44.1}$ 和 $C_{23.2}H_{40.4}$ 等 2 种含油量分别为 2.09% 和 1.89% 的石蜡进行了 900 次的热循环, 结果显示, 反复热循环前后总潜热差异不显著, 没有明显的降解。相较其他低温相变材料, 正辛酸成本低廉、性价比高。李玉洋等^[9-10]将质量比为 71:29 的正辛酸与癸酸制成相变温度为 1.7 °C, 相变潜能为 122.1 J/g 的二元复合相变材料, 用于药品运输。

导热系数是发挥相变材料作用的又一项指标, 导热系数越大, 热传递越快, 能够快速达到产品的保存温度。为了提高相变材料的导热系数, 不少学者进行了研究^[11]。Wang 等^[12]在辛酸/肉豆蔻酸中分别加入质量分数为 7% 的石墨, 质量分数为 0.01% 的碳纳米管, 测试其导热系数, 导热系数分别提高了 235.75% 和 22.58%。Li 等^[13]分别将质量分数为 3%~10% 的石墨加入辛酸/月桂酸中, 确定质量分数为 7% 时, 导热系数提高了 2.8 倍, 潜热吸热率提高了 70.7%, 潜热释放率提高了 66.7%, 达到了最佳性能。

文中将石蜡和正辛酸作为原料, 混合制备出相变温度为 10~20 °C 的二元相变材料, 加入石墨可提高其导热系数, 用来运输南方的热带水果, 如香蕉和绿番茄等。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂: 正辛酸, 分析纯, 天津三江赛瑞达商贸科技有限公司; 石墨粉, 分析纯, 天津三江赛瑞达商贸科技有限公司; 切片石蜡, 天津三江赛瑞达商贸科技有限公司。

主要仪器: 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101SZ, 上海予申仪器有限公司; 数控超声波清洗器, KQ-400DE, 昆山市超声仪器有限公司; 热特性分析仪, TEMPOS, 美国 METER 集团有限公司; 差示扫描量热分析仪 (DSC), PerkinElmer, 铂金埃尔默 (上海) 有限公司北京分公司; 分析天平, Q/SGYN 1003, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司。

1.2 预测石蜡-正辛酸体系共晶点比例和相变温度的理论计算

低共熔点为 2 种物质, 代入式 (1) 中的曲线交点, 可预测混合质量比和相变温度^[14]。

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_i} - (R \ln X_i) / H_i \quad i=1,2 \quad (1)$$

式中: T_m 为混合物的相变温度 (K); T_i 为第 i 种物质的相变温度 (K); X_i 为第 i 种物质的摩尔分数; H_i 为第 i 种物质的相变潜热 (J/mol); R 为气体常数, $R=8.315 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

正辛酸的相变潜能为 149.06 J/g, 相变温度为 13.8 °C; 石蜡的相变潜能为 196.64 J/g, 相变温度为 45 °C, 见图 1。通过式 (1), 得出在质量比为 0.88:0.12 时, 低共熔点温度为 10.29 °C。

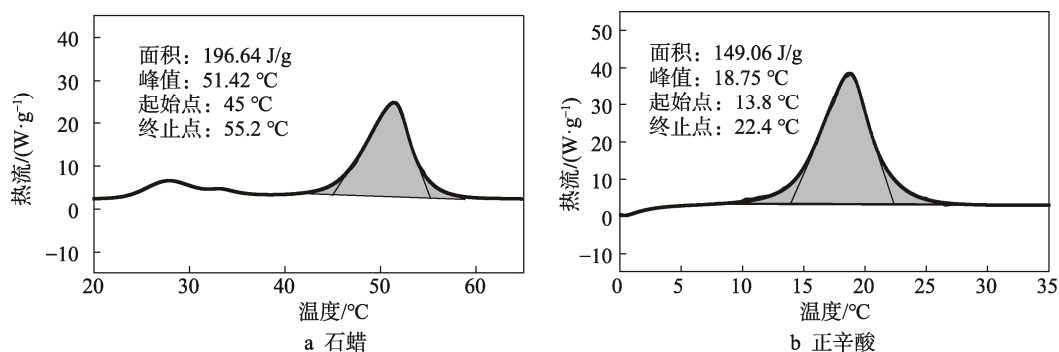


图 1 石蜡和正辛酸的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curves of paraffin and octanoic acid

1.3 二元相变材料的制备

1.3.1 石蜡-正辛酸相变材料的制备

由理论公式得出石蜡和正辛酸的共晶点质量比为 0.12 : 0.88, 在其配比附近设置了 6 组质量比, 分别为 0.1 : 0.9, 0.12 : 0.88, 0.15 : 0.85, 0.18 : 0.82, 0.20 : 0.80 和 0.22 : 0.78。首先, 在电子天平上称量对应质量的辛酸、石蜡放入 100 mL 的烧杯中; 再将正辛酸-石蜡混合物放在磁力搅拌器中加热搅拌, 搅拌时间为 30 min, 搅拌温度为 95 °C; 然后将烧杯置于超声波震荡仪中, 控制时间为 30 min, 在温度为 60 °C 的条件下进行超声波震荡; 最后将震荡后的烧杯进行加热搅拌, 搅拌时间为 2.5 h, 再将混合物取出, 得到石蜡-正辛酸复合相变材料。

1.3.2 石蜡-辛酸/石墨相变材料的制备

将质量比为 0.20 : 0.80 的石蜡-正辛酸二元相变材料与不同质量的石墨混合, 制备 5 组复合相变材料, 石墨的质量分数分别为 10%, 15%, 20%, 25%, 30%。首先, 在电子天平上称量对应质量的正辛酸-石蜡相变材料和石墨放入 100 mL 烧杯; 再将正辛酸-石蜡/石墨混合物加热 (95 °C) 搅拌, 搅拌时间为 30 min; 然后将烧杯置于超声波震荡仪中, 控制时间为 30 min, 在温度为 60 °C 的条件下进行超声波震荡; 最后将震荡后的烧杯进行加热搅拌, 搅拌时间为 2 h, 再将混合物取出, 得到石蜡-辛酸/石墨复合相变材料。

1.4 性能测试

1.4.1 DSC 测试

采用差示扫描量热仪测试不同比例的正辛酸-石蜡、不同含量石墨的正辛酸-石蜡/石墨复合相变材料的相变温度和相变潜能。称取约 7 mg 样品制样后放入差示扫描量热仪进行热处理, 并记录第 2 次升温曲线。在扫描温度为 -15 °C, 氮气流速为 60 mL/min 的条件下, 以 10 °C/min 的扫描速率, 先升温到 50 °C, 并保持 2min; 然后再以 10 °C/min 的速率降温至 -15 °C, 保持 2min; 最后以 10 °C/min 的速率升温至 50 °C, 得到该相变材料的相变曲线。

1.4.2 导热系数测试

采用 TEMPOS 热性能分析仪测试不同含量石墨的正辛酸-石蜡/石墨复合相变材料的导热系数。首先, 将 SH-3 传感器插入 Delrin 块的预钻孔中平衡至少 15 min; 然后, 将 SH-3 传感器插入复合相变材料块中, 平衡 15 min 读取数据。

2 结果与讨论

2.1 石蜡-正辛酸的 DSC 分析

不同质量比的石蜡-正辛酸的 DSC 曲线见图 2。由图 2 可知, 当石蜡的质量分数 $\leq 20\%$ 时, 由于石蜡比正辛酸的相变潜能大, 随着石蜡含量的增加, 相变

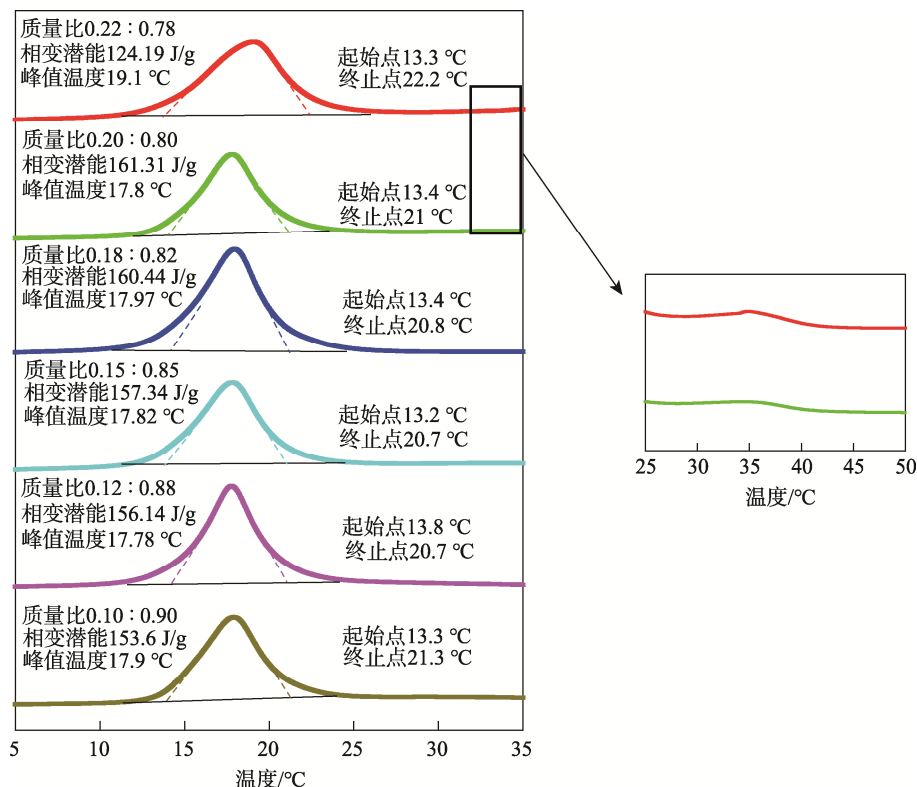


图 2 不同质量比的石蜡-正辛酸的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of paraffin-octanoic acid with different mass ratios

潜能增加。当石蜡-正辛酸质量比为 0.2:0.8 时, 相变潜能的增加量开始减少; 当石蜡-正辛酸质量比为 0.22:0.78 时, 相变潜能开始下降, 是因为当石蜡质量分数为 20% 时, 隐约开始出现 2 个吸热峰。当石蜡质量分数为 22% 时, 明显出现 2 个吸热峰, 第 2 个峰的出现使之损失了一部分能量。反之, 正辛酸含量过大并没有出现双吸热峰, 是由于复合相变材料的相变温度与正辛酸的熔点过于接近, 将 2 个峰融合为 1 个峰。对于峰值温度而言, 当石蜡的质量分数 $\leq 20\%$ 时, 变化较小; 当石蜡的质量分数为 22% 时, 开始升高, 相变温度一直保持在 13.3 左右, 变化较小, 因此, 从相变潜能和温度 2 个方面考虑, 选取最佳质量比为 0.2:0.8 来进行导热系数的实验。

2.2 石蜡-正辛酸/石墨的导热系数分析

不同石墨添加量的石蜡-正辛酸/石墨相变材料的导热系数见图 3。由图 3 可知, 随着石墨含量的增加, 导热系数不断上升。在石墨质量分数为 10%~20% 时, 导热系数提高较快, 当质量分数大于 20 后, 石墨对相变材料的导热系数影响变小。取石墨质量分数为 20% 来测试其相变潜能与相变温度, 进而得到最佳效果质量比。

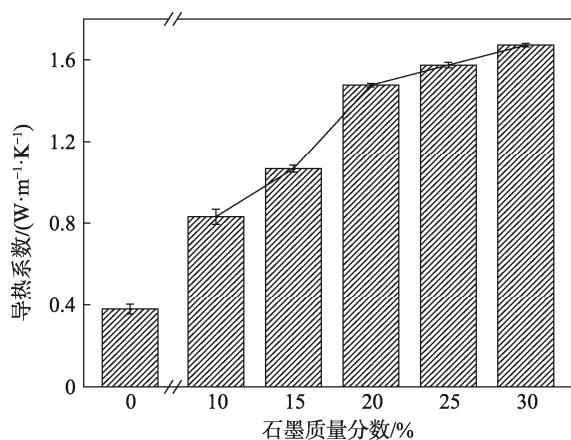


图 3 石蜡(质量分数为 20%)-正辛酸/石墨的导热系数
Fig.3 Thermal conductivity of paraffin (20%)-octanoic acid/graphite

2.3 石蜡-正辛酸/石墨相变潜能与相变温度的分析

不同石墨添加量的石蜡-正辛酸/石墨相变材料相变潜能与峰值温度的变化见图 4。由图 4 可知, 随着石墨含量的增加, 石蜡-正辛酸/石墨相变材料的相变潜能不断下降, 峰值温度基本保持不变, 与其他学者研究结果相同^[15]。这是由于石墨在温度变化中并没有发生相变, 对相变材料不提供潜能值, 但却占据一部分的质量, 总体使得相变潜能下降。从相变潜能、峰值温度和导热系数等 3 个方面进行考虑, 选取石蜡

(质量分数为 20%)-正辛酸相变材料再加入石墨(质量分数为 20%) 为最佳石蜡-正辛酸/石墨相变材料。

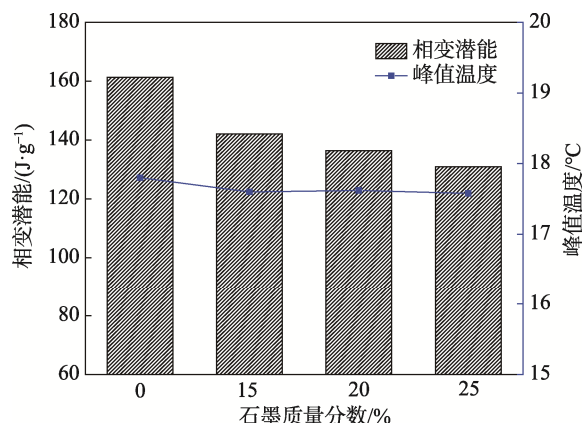


图 4 石蜡(质量分数为 20%)-正辛酸/石墨的相变潜能与峰值温度

Fig.4 Phase transition potential and peak temperature of paraffin (20%)-octanoic acid/graphite

2.4 复合相变材料的循环稳定性

最佳配比石蜡-辛酸/石墨相变材料的 100 次循环前后 DSC 对比见图 5。由图 5 发现, 复合相变材料的循环稳定性较好, 相变潜能较循环前下降了 0.54 J/g, 下降的趋势不大; 吸热峰整体向低温方向移动 1 °C 左右。

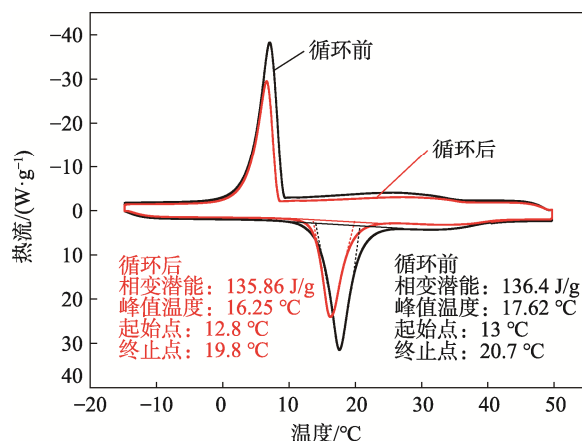


图 5 循环前后 DSC 曲线对比

Fig.5 Comparison of DSC curves before and after the cycle

3 结语

文中采用石蜡、正辛酸、石墨作为原材料制备了不同含量的石蜡-正辛酸/石墨相变材料, 得出以下结论。

1) 通过理论预测和实验测定石蜡与正辛酸的最佳质量比为 0.2:0.8, 相变潜能为 161.31 J/g, 相变

温度为 13.4 °C, 适合 10~20 °C 运输系统的应用。

2) 向石蜡(质量分数为 20%)-正辛酸中添加不同质量的石墨, 峰值温度基本不变, 相变潜能变化较小, 导热系数得到大幅提高。

3) 最佳比例石蜡-正辛酸/石墨相变材料循环 100 次前后, 相变潜能和相变温度变化较小, 稳定性较好, 可以在冷链运输中持续使用。

参考文献:

- [1] 刘方方, 刘欣伟, 张紫恒, 等. 果蔬保鲜用相变蓄冷剂的研制及性能研究[J]. 河北科技大学学报, 2018, 39(6): 540—545.
LIU Fang-fang, LIU Xin-wei, ZHANG Zi-heng, et al. Development and Properties of Phase Change Refrigerant for Fruit and Vegetable Preservation[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2018, 39(6): 540—545.
- [2] 黄雪, 崔英德, 尹国强, 等. 相变蓄冷材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(1): 19—22.
HUANG Xue, CUI Ying-de, YIN Guo-qiang, et al. Advances in Research on Phase Change Cold Storage Materials[J]. Chemical New Materials, 2020, 48(1): 19—22.
- [3] KE H. Phase Diagrams, Eutectic Mass Ratios and Thermal Energy Storage Properties of Multiple Fatty Acid Eutectics as Novel Solid-Liquid Phase Change Materials for Storage and Retrieval of Thermal Energy[J]. Applied Thermal Engineering, 2017(113): 1319—1331.
- [4] SARI A, SARI H, ÖNAL A. Thermal Properties and Thermal Reliability of Eutectic Mixtures of Some Fatty Acids as Latent Heat Storage Materials[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(3): 365—376.
- [5] SARI A. Eutectic Mixtures of Some Fatty Acids for Latent Heat Storage: Thermal Properties and Thermal Reliability with Respect to Thermal Cycling[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47(9/10): 1207—1221.
- [6] SARI A. Eutectic Mixtures of Some Fatty Acids for Low Temperature Solar Heating Applications: Thermal Properties and Thermal Reliability[J]. Applied Thermal Engineering, 2005, 25(14/15): 2100—2107.
- [7] YAN Q, SUN X. The Thermal Storage Performance of Mixtures Consisting of Liquid Paraffin and Fatty Acids[J]. International Journal of Sustainable Energy, 2017, 37(6): 549—557.
- [8] HADJIEVA M, KANEV S, ARGIROV J. Thermophysical Properties of Some Paraffins Applicable to Thermal Energy Storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1992(27): 181—187.
- [9] 李玉洋, 章学来. 低温复合相变材料正辛酸-癸酸的制备及性能分析[J]. 化工新型材料, 2019, 47(5): 127—130.
LI Yu-yang, ZHANG Xue-lai. Preparation and Property Analysis of N-Caprylic Acid in Low Temperature Phase Change Materials[J]. Chemical New Materials, 2019, 47(5): 127—130.
- [10] 李玉洋, 章学来. 正辛酸-癸酸-膨胀石墨低温复合相变材料的制备及热物性研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(8): 39—43.
LI Yu-yang, ZHANG Xue-lai. Preparation and Thermophysical Properties of N-Octanoic Acid-Decanoic Acid-Expanded Graphite Low-Temperature Phase Change Materials[J]. Chemical New Materials, 2019, 47(8): 39—43.
- [11] LIU L, SU D, TANG Y, et al. Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: A Review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016(62): 305—317.
- [12] WANG Y, ZHANG X, JI J, et al. Thermal Conductivity Modification of N-Octanoic Acid-Myristic Acid Composite Phase Change Material[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019(288): 111092.
- [13] LI Y, ZHANG X, MUNYALO J M, et al. Preparation and Thermophysical Properties of Low Temperature Composite Phase Change Material Octanoic-Lauric Acid/Expanded Graphite[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019(277): 577—583.
- [14] 袁艳平, 白力, 牛犇. 脂肪酸二元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测[J]. 材料导报, 2010, 24(2): 111—113.
YUAN Yan-pin, BAI Li, NIU Ben. Theoretical Prediction of Phase Transition Temperature and Latent Heat of Binary Low Eutectic Mixtures of Fatty Acids[J]. Materials Bulletin, 2010, 24(2): 111—113.
- [15] 于文艳, 王慧娟, 田瑞. 石蜡-硬脂酸-石墨复合相变材料的储热性能研究[J]. 功能材料, 2019, 50(4): 4104—4107.
YU Wen-yan, WANG Hui-juan, TIAN Rui. Study on Heat Storage Performance of Paraffin Wax-Stearate-Graphite Composite Phase Change Materials[J]. Functional Materials, 2019, 50(4): 4104—4107.