



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114214040 A

(43) 申请公布日 2022.03.22

(21) 申请号 202210095435.3

(22) 申请日 2022.01.26

(71) 申请人 北京市科学技术研究院分析测试研究所(北京市理化分析测试中心)

地址 100089 北京市海淀区西三环北路27号

(72) 发明人 刘卫卫 李亚莉 邹涛 黎爽
王小飞 邓平晔

(74) 专利代理机构 北京市恒有知识产权代理事务所(普通合伙) 11576

代理人 郭文浩 尹文会

(51) Int. Cl.

C09K 5/06 (2006.01)

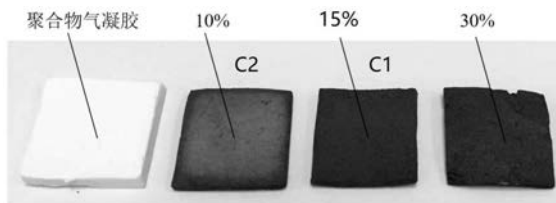
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种有机相变复合材料的制备方法和制备的相变复合材料

(57) 摘要

本发明属于相变材料制备技术领域,具体涉及了一种有机相变复合材料的制备方法和制备的相变复合材料,旨在解决现有有机相变材料热导率低导致系统局部过冷或过热且储热性能降低的问题。一种有机相变复合材料的制备方法,包括如下步骤:步骤一:将聚合物气凝胶浸渍在碳水化合物水溶液中,冷冻干燥后再低温碳化处理,形成碳包覆的气凝胶材料;步骤二:采用真空浸渍的方法将气凝胶材料真空浸渍在有机相变材料熔体中,之后加热去除未被吸附的有机相变材料,得到聚合物气凝胶有机相变复合材料。该方法制备的气凝胶有机相变复合材料增大了气凝胶载体与有机相变材料的润湿性,同时增加了材料的导热系数。



1. 一种有机相变复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一:将聚合物气凝胶浸渍在碳水化合物水溶液中,冷冻干燥后再低温碳化处理,形成碳包覆的气凝胶材料;

步骤二:采用真空浸渍的方法将所述气凝胶材料真空浸渍在有机相变材料熔体中,之后加热去除未被吸附的所述有机相变材料,得到聚合物气凝胶有机相变复合材料。

2. 根据权利要求1所述的有机相变复合材料的制备方法,其特征在于,

所述聚合物气凝胶包括聚酰亚胺类、聚酰胺类、聚氨酯类、聚磷腈类、聚苯并唑类或聚芳醚酮类。

3. 根据权利要求2所述的有机相变复合材料的制备方法,其特征在于,

所述聚合物气凝胶包括聚酰亚胺、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、聚醚酮、聚醚醚酮中的一种或几种;

所述聚合物气凝胶的形态是粉末状、纤维状、片层结构或块状。

4. 根据权利要求1所述的有机相变复合材料的制备方法,其特征在于,

所述碳水化合物包括单糖、二糖、低聚糖或多糖。

5. 根据权利要求4所述的有机相变复合材料的制备方法,其特征在于,

所述碳水化合物包括葡萄糖、果糖、半乳糖、麦芽糖、蔗糖、乳糖、淀粉、果胶中的一种或几种;

所述碳水化合物水溶液的质量浓度为0.5%~50%。

6. 根据权利要求5所述的有机相变复合材料的制备方法,其特征在于,

步骤一中所述浸渍的反应条件是在室温常压或室温真空下浸渍0.5~36小时;

所述浸渍过程在超声条件下进行,超声功率为200~600W,超声时间为0.5~3小时。

7. 根据权利要求6所述的有机相变复合材料的制备方法,其特征在于,

步骤一中所述低温碳化反应条件为在惰性气体气氛下,碳化温度为250~450℃处理1~10小时;

所述惰性气体的流量为1~100mL/min。

8. 根据权利要求1所述的有机相变复合材料的制备方法,其特征在于,

步骤二中所述有机相变材料包括石蜡类、脂肪酸类或多元醇类。

9. 根据权利要求8所述的有机相变复合材料的制备方法,其特征在于,

所述有机相变材料熔体为在所述有机相变材料的熔点以上10~30℃状态下的相变材料,所述浸渍时间为6~36小时。

10. 一种聚合物气凝胶有机相变复合材料,其特征在于,采用如权利要求1-9任一项所述的有机相变复合材料的制备方法制备。

一种有机相变复合材料的制备方法和制备的相变复合材料

技术领域

[0001] 本发明属于相变材料制备技术领域,具体涉及了一种有机相变复合材料的制备方法和制备的相变复合材料。

背景技术

[0002] 由于化石能源的短缺和能源的短缺,能源危机在世界范围内引起了越来越多的关注。蓄热正在成为合理高效利用现有能源的最有效的方法之一。在所有的蓄热方法中,潜热蓄热由于其优异的相变特性和高的蓄热容量而在许多领域得到了广泛的研究和应用。相变材料是一种蓄热材料,它可以随着环境温度的变化,通过调节自身的相变来储存和释放潜热。近年来,相变材料在电池热管理、建筑节能、纺织温度调节、太阳能、热回收系统等方面得到了广泛的应用。

[0003] 相变材料主要分为有机相变材料(如石蜡、月桂酸和烷烃)和无机相变材料(包括合金、金属、盐和盐水合物)。有机相变材料具有潜热储存能力强、化学稳定性好、成本低、无腐蚀性、无毒性、无相分离、固态时成型较好等优点。然而,有机相变材料热导率低,容易造成系统局部过冷或过热,并且在相变过程中容易发生泄露,导致储热系统的储热性能下降,限制了其应用范围。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种有机相变复合材料的制备方法,以缓解现有方法制备的有机相变材料热导率低导致系统局部过冷或过热且储热性能降低的问题。

[0005] 为了缓解上述技术问题,本发明提供的技术方案在于:

[0006] 一种有机相变复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0007] 步骤一:将聚合物气凝胶浸渍在碳水化合物水溶液中,冷冻干燥后再低温碳化处理,形成碳包覆的气凝胶材料;

[0008] 步骤二:采用真空浸渍的方法将气凝胶材料真空浸渍在有机相变材料熔体中,之后加热去除未被吸附的有机相变材料,得到聚合物气凝胶有机相变复合材料。

[0009] 更进一步地,聚合物气凝胶包括聚酰亚胺类、聚酰胺类、聚氨酯类、聚磷腈类、聚苯并咪唑类或聚芳醚酮类。

[0010] 更进一步地,聚合物气凝胶包括聚酰亚胺、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、聚醚酮、聚醚醚酮中的一种或几种;聚合物气凝胶的形态是粉末状、纤维状、片层结构或块状。

[0011] 更进一步地,碳水化合物包括单糖、二糖、低聚糖或多糖。

[0012] 更进一步地,碳水化合物包括葡萄糖、果糖、半乳糖、麦芽糖、蔗糖、乳糖、淀粉、果胶中的一种或几种;碳水化合物水溶液的质量浓度为0.5%~50%;优选为5%~25%。

[0013] 更进一步地,步骤一中浸渍的反应条件是在室温常压或室温真空下浸渍0.5~36小时,以使聚合物气凝胶的网络结构完全浸润;浸渍过程在超声条件下进行,超声功率为

200~600W,超声时间为0.5~3小时。此步骤目的是使聚合物气凝胶的网络结构与碳水化合物溶液充分浸润。

[0014] 更进一步地,步骤一中低温碳化反应优选在管式炉中进行,惰性气体气氛下,碳化温度为250~450℃处理1~10小时;惰性气体的流量为1~100mL/min。惰性气体为氮气、氩气、氦气中的一种、两种或更多种。

[0015] 更进一步地,步骤二中有机相变材料包括石蜡类、脂肪酸类或多元醇类;优选地,包括月桂酸、硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、癩酸、季戊四醇、新戊二醇、碳原子数17~36的石蜡、平均分子量600~10000的聚乙二醇中的一种、两种或更多种。

[0016] 更进一步地,有机相变材料熔体为在有机相变材料的熔点以上10~30℃状态下的相变材料,浸渍时间为6~36小时。

[0017] 一种聚合物气凝胶有机相变复合材料,采用上述的有机相变复合材料的制备方法制备。

[0018] 本发明中的有机相变复合材料的制备方法及制备的聚合物气凝胶有机相变复合材料的有益效果分析如下:

[0019] 1、本发明提供的聚合物气凝胶有机相变复合材料的制备方法通过将聚合物纳米纤维气凝胶浸润碳水化合物溶液和低温碳化,在纤维外壁包覆碳层,再经真空浸渍有机相变材料制备气凝胶有机相变复合材料,经济环保;

[0020] 2、聚合物气凝胶外包覆的碳层不仅增大了气凝胶载体与有机相变材料的润湿性,同时增加了材料的导热系数;

[0021] 3、发明采用热分解温度较高的聚合物气凝胶作为载体材料,提高了相变复合材料的热稳定性;

[0022] 4、因聚合物气凝胶极低的密度、极高的孔隙率和比表面积,本发明采用聚合物气凝胶作为相变材料的载体材料可大大提高封装率(即负载率,指有机相变材料与整体复合材料的质量比);

[0023] 5、聚合物气凝胶易成型,可制备纳米颗粒、纤维状或片层结构,可根据不同需求进行设计,以满足不同应用场景;

[0024] 6、本发明提供的聚合物气凝胶有机相变复合材料具有封装率高、导热率高、相变潜热高、循环稳定性好等优点,可用于太阳能利用、新型绿色建筑、工业热回收、通讯、服装等领域;

[0025] 7、该有机相变复合材料的制备方法工艺简单,操作方便,对设备要求低,可进行大规模制备,具有工业化生产的应用前景。

附图说明

[0026] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或相关技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或相关技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0027] 图1为聚合物气凝胶浸渍不同浓度的蔗糖溶液碳化处理后的样品图;

[0028] 图2为实施例1中聚合物气凝胶包覆碳层后及其有机相变复合材料的扫描电子显

微镜图；

[0029] 图3为实施例1制备的聚合物气凝胶有机相变复合材料的DSC谱图；

[0030] 图4为实施例1制备的聚合物气凝胶有机相变复合材料的失重谱图。

具体实施方式

[0031] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明，即所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。

[0032] 因此，以下对提供的本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围，而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明的实施例，本领域技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0033] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法；下述实施例中所用的试剂、材料等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

[0034] 实施例1：

[0035] 将聚对苯二甲酰对苯二胺气凝胶(孔隙率94.7%)浸渍在蔗糖溶液(蔗糖15g,水85g)中,抽真空并将系统置于超声清洗机中(200W)超声1.5小时,取出后进行冷冻干燥;之后将浸渍了蔗糖的聚对苯二甲酰对苯二胺气凝胶置入管式炉的石英管中,对系统充氩气,氩气流量为10~20mL/min,使石英管中无氧气等活泼气体,碳化的温度为350℃,时间为3小时,形成碳包覆的气凝胶材料。

[0036] 采用真空浸渍的方法,将上述碳包覆的气凝胶材料真空浸渍在聚乙二醇(平均分子量4000)熔体中(80℃),24小时后取出浸渍了聚乙二醇的气凝胶材料放入100℃烘箱中加热至恒重,得到聚合物气凝胶有机相变复合材料,标记为C1。

[0037] 制得的聚合物气凝胶分别浸渍在10%、15%和30%的蔗糖溶液碳化处理后的结果,请参考图1,可以看出浸渍的蔗糖溶液浓度越高,包覆碳层越厚。

[0038] 请参考图2,左图为聚合物气凝胶包覆碳层后的扫描电子显微镜图,聚合物气凝胶的网络结构外壁包覆碳层;右图为浸入聚乙二醇后得到的有机相变复合材料C1的扫描电子显微镜图。

[0039] 实施例1中制备的聚合物气凝胶有机相变复合材料C1的DSC谱图请参考图3,灰色为首次热循环曲线,黑色为100次循环后DSC曲线,可以看出有机相变复合材料C1热焓高,吸放热能力强,储热能力好。

[0040] 实施例1中制备的聚合物气凝胶有机相变复合材料C1的封装率通过称量计算为91.8%,通过测试得到的封装率为92.57%,请参考图4,具体说明如下:

[0041] 1、C1在350℃以内没有热失重,说明材料热稳定性好;

[0042] 2、超过350℃之后逐渐失重,来自于相变材料的分解,在大概600℃分解结束,失重达到了92.57%,说明相变材料的封装率高达92.57%,测试结果与计算结果基本一致。

[0043] 实施例2:

[0044] 此实施例与实施例1相似,除了将蔗糖溶液浓度变为蔗糖10g、水90g外,其他条件相同,得到聚合物气凝胶有机相变复合材料,标记为C2。

[0045] 实施例3:

[0046] 将聚对苯二甲酰对苯二胺气凝胶(孔隙率94.7%)浸渍在葡萄糖溶液(葡萄糖25g,水75g)中,抽真空并将系统置于超声清洗机中(300W)超声1.5小时,取出后进行冷冻干燥;之后将浸渍了葡萄糖的聚对苯二甲酰对苯二胺气凝胶置入管式炉的石英管中,对系统充氩气,氩气流量为10~20mL/min,使石英管中无氧气等活泼气体,碳化的温度为350℃,时间为4小时,形成碳包覆的气凝胶材料。

[0047] 采用真空浸渍的方法,将上述碳包覆的气凝胶材料真空浸渍在聚乙二醇(平均分子量4000)熔体中(80℃),18小时后取出浸渍了聚乙二醇的气凝胶材料放入100℃烘箱中加热至恒重,得到聚合物气凝胶有机相变复合材料,标记为C3。

[0048] 实施例4:

[0049] 将聚酰亚胺气凝胶(孔隙率91%)浸渍在淀粉溶液(淀粉5g,水95g)中,抽真空并将系统置于超声清洗机中(300W)超声1.5小时,取出后进行冷冻干燥;之后将浸渍了淀粉的聚酰亚胺气凝胶置入管式炉的石英管中,对系统充氩气,氩气流量为10~20mL/min,使石英管中无氧气等活泼气体,碳化的温度为400℃,时间为3小时,形成碳包覆的气凝胶材料。

[0050] 采用真空浸渍的方法,将上述碳包覆的气凝胶材料真空浸渍在十八醇熔体中(80℃),18小时后取出浸渍了十八醇的气凝胶材料放入80℃烘箱中加热至恒重,得到聚合物气凝胶有机相变复合材料,标记为C4。

[0051] 实施例5:

[0052] 将实施例4中的淀粉溶液改为蔗糖溶液(蔗糖15g,水85g),碳化的温度为300℃,时间为5小时,其他条件不变,得到聚合物气凝胶有机相变复合材料,标记为C5。

[0053] 对比例1:

[0054] 采用真空浸渍的方法,将聚对苯二甲酰对苯二胺气凝胶直接真空浸渍在聚乙二醇(平均分子量4000)熔体中(80℃),24小时后取出浸渍了聚乙二醇的气凝胶材料放入100℃烘箱中加热至恒重,得到聚合物气凝胶有机相变复合材料,标记为C6。

[0055] 对比例2:

[0056] 采用真空浸渍的方法,将聚酰亚胺气凝胶直接真空浸渍在十八醇熔体中(80℃),18小时后取出浸渍了十八醇的气凝胶材料放入80℃烘箱中加热至恒重,得到聚合物气凝胶有机相变复合材料,标记为C7。

[0057] 各实施例和对比例所制备聚合物气凝胶有机相变复合材料的封装率、相变潜热、相变温度和导热系数结果如下表所示:

样品	封装率	相变潜热	相变温度	导热系数 (W/m·K)
C1	91.8%	175 J/g / 161 J/g	65.2℃ / 33.0℃	1.05

C2	88.1%	175 J/g / 161 J/g	67.8°C / 34.5°C	0.87
C3	84.2%	148 J/g / 141 J/g	64.8°C / 35.7°C	1.1
C4	81.2%	156 J/g / 149 J/g	60.8°C / 53.3°C	0.73
C5	75.5%	135 J/g / 128 J/g	62.1°C / 51.4°C	1.21
C6	89.2%	145 J/g / 149 J/g	65.5°C / 34.8 °C	0.33
C7	80.2%	136 J/g / 127 J/g	61.5°C / 52.8 °C	0.43

[0058] 从上表数据可见,对比例1和实施例1~3相比,没有浸渍在碳水化合物溶液中,没有包覆碳层,导热系数显著降低。对比例2和实施例4和实施例5相比,没有浸渍在碳水化合物溶液中,没有包覆碳层,导热系数显著降低。

[0059] 本技术领域中的普通技术人员应当认识到,以上的实施例仅是用来说明本发明,而并非用作为对本发明的限定,只要在本发明的实质精神范围内,对以上所述实施例的变化、变型都将落在本发明的权利要求书范围内。

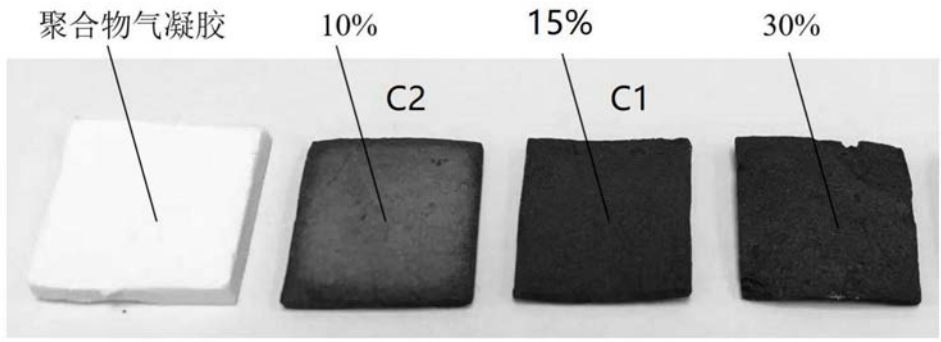


图1

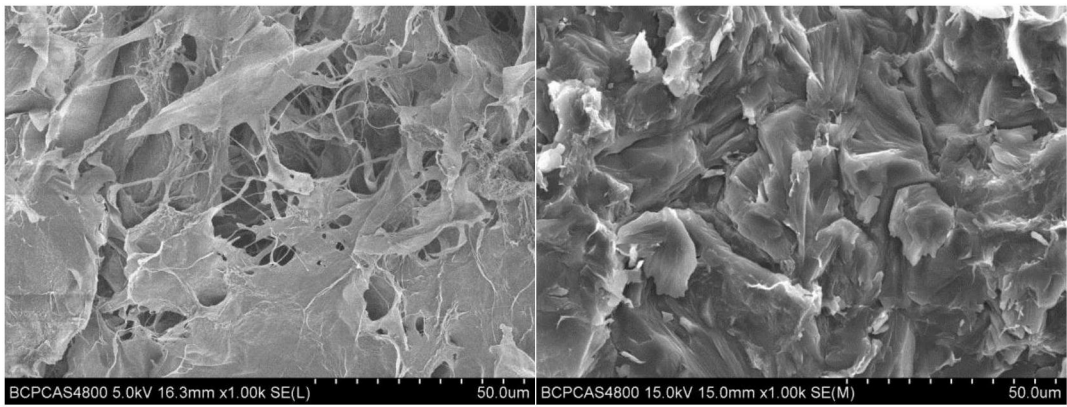


图2

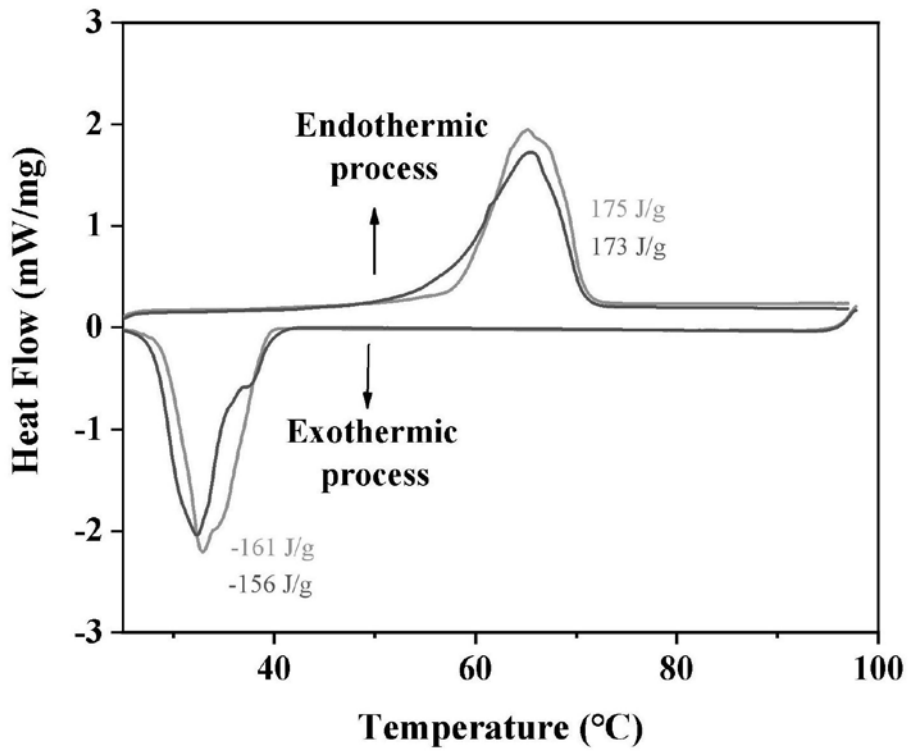


图3

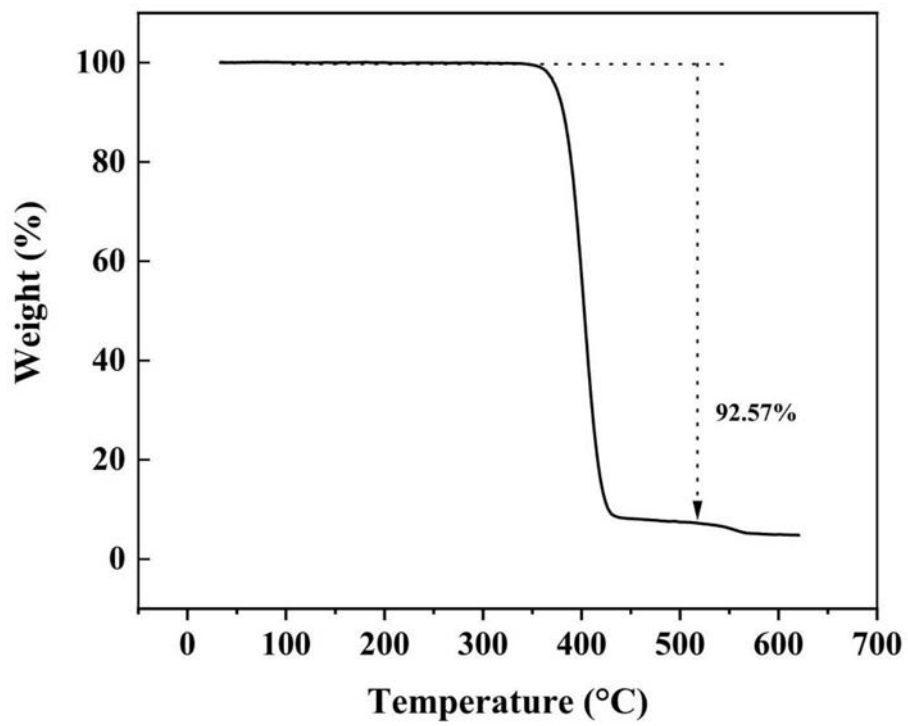


图4