

橡胶在相变材料封装中的应用研究进展

杨敬亭, 张春梅, 杜明欣, 杜华太

(山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031)

摘要: 相变材料主要用于建筑、热防护、纺织和储能等领域, 节能环保。三元乙丙橡胶和硅橡胶用于石蜡和硬脂酸等有机相变材料的封装具有很好的效果, 泄漏率较低, 且随着相变材料含量的增大, 复合相变材料的相变焓增大, 相变温度变化不大, 橡胶作为相变材料封装材料, 具有十分广泛的应用前景。对导热性要求高的相变材料, 可以在橡胶中添加导热填料进行改性, 常用的导热填料有三氧化二铝、膨胀石墨、氮化物等, 目前橡胶的导热改性技术已较为成熟。

关键词: 三元乙丙橡胶; 硅橡胶; 相变材料; 封装; 导热性能

中图分类号: TB34; TQ333.4/.93

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)08-0635-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.08.0635



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

工业革命以来, 人类的生产力不断提高, 但伴随着的是化石能源不断消耗, 而且能源的消耗量还在逐年上升, 目前已经面临严重的能源危机^[1]。因此, 节能环保材料开始受到广泛关注^[2]。相变材料是近年来研究较多的一种储能材料, 其本质是物质在发生相变时会吸收或放出大量的热, 而且在发生相变时温度几乎不会改变, 相变材料的这一性质被用来储存或释放热量, 在多个领域中均已有所应用^[3]。橡胶由于具有密度小、渗透性低、弹性优异等特点, 可以用于相变材料的封装。

1 橡胶在相变材料中的应用研究概况

固-液相变材料由于相变焓大, 相变温度适中, 应用最为广泛。但是固-液相变材料存在一个普遍的问题, 即相变过程中会有液相产生, 液体容易泄漏, 导致其性能下降, 也易引起腐蚀, 因此需要封装。橡胶作为一种化学性质十分稳定且具有很好热稳定性的物质, 常被用于相变材料的封装。

程金旭等^[4]采用溶液共混法, 以三元乙丙橡胶(EPDM)为载体, 将石蜡封装起来, 两者具有很好的相容性, 制得的复合相变材料泄漏率理想, 且相变焓较大, 是一种具有优异力学性能的弹性定

形相变材料, 其断面扫描电子显微镜(SEM)照片如图1所示。试验表明: 随着石蜡用量的增大, 复合相变材料的相变焓增大, 力学性能提高, 泄漏率下降; 当石蜡/EPDM用量比为60/40时, 复合相变材料的热学和力学性能最优, 相变焓达到148.52 J·g⁻¹。

丁泽等^[5]采用乳化法将EPDM和石蜡乳化, 乳化液经过冷冻干燥所得的固形物采用硫化热压成型得到定形相变材料, 该相变材料具有较大的相变焓值、较低的泄漏率以及较好的力学性能。

田雁晨等^[6]分别采用EPDM和高密度聚乙烯(HDPE)作为封装材料, 通过热熔法制备了不同石蜡含量的定形相变储能材料, 并进行了性能对比。热老化试验后, EPDM封装的相变材料质量变化率远小于HDPE封装的相变材料; 在恒温水浴试验中, 水浴时间延长, 定形相变材料的质量损失率增大, 在相同条件下, EPDM封装的相变材料的封装效果优于HDPE封装的相变材料。

王学晨等^[7]采用双螺杆挤出机将乙丙橡胶、聚乙烯和正二十烷挤出造粒, 随着混合物中正二十烷含量的增大, 复合相变材料的相变焓增大, 相变温度与正二十烷十分接近。

周晓明^[8]采用熔融聚合法, 以EPDM和苯乙烯为原材料制备吸油树脂型相变材料, 随着EPDM用量的增大, 吸油树脂对石蜡的吸附量先增大, 但进一步增大EPDM用量, 吸油树脂对石蜡的吸附量反

作者简介: 杨敬亭(1996—), 男, 山东济南人, 山东非金属材料研究所助理工程师, 硕士, 主要从事高分子类热控管理材料研究。

E-mail: jingting0528@163.com

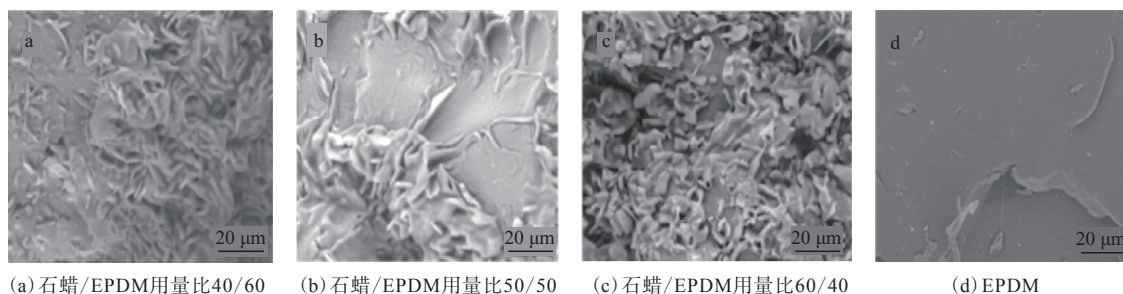


图1 复合相变材料断面SEM照片

而减小;当EPDM/苯乙烯质量比为6/4时,吸油树脂对石蜡的吸附量达到最大,相变材料相变温度为 21.5°C ,且在整个相变过程中无液体漏出,封装性能良好。

武卫莉等^[9]使用正十八烷为相变材料,以苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的聚合物为壁材,硅橡胶为载体制备储能相变材料,得到的微胶囊复合相变材料的力学性能和热稳定性较好。

刘春英^[10]使用硅橡胶与铁质金属壳粘结在一起用以封装液态硬脂酸以制备相变材料。与未经过硅橡胶处理的封装壳体相比,经硅橡胶处理的封装壳体变形明显更小,硅橡胶起到了缓解膨胀应力的作用,减小了相变材料的膨胀位移。

综上所述,橡胶在相变材料中主要用于封装,可以有效地解决液体相变材料泄漏的问题,得到的复合相变材料均具有较好的力学性能和热稳定性,且相变温度变化不大,对于提高相变材料的安全性和实际应用性具有重要意义。封装相变材料常用的胶种有EPDM和硅橡胶两种。EPDM具有较高的化学稳定性和热稳定性,还具有优异的耐臭氧、耐老化和耐天候性能^[11-12],这些特性是其成为合格封装材料的必要条件。硅橡胶在 $-60\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下均具有较好的弹性,固-液相变时无吸放热和体积变化,电性能和化学稳定性优良,耐水、耐臭氧和耐天候性能良好^[13],是一种性能上佳的封装材料。

此外,橡胶不仅可以单独作为封装材料使用,还可以与其他材料并用,均可以有效地封装石蜡类和硬脂酸类等相变材料。制备复合相变材料的工艺多样,乳化法、热熔法以及共混挤出法均可用于制备复合相变材料。目前,橡胶用于相变材料的研究较少,但其综合性能较好且加工工艺简单,

具有十分广泛的应用前景。

2 提高封装材料用橡胶导热性能的方法

虽然橡胶已经在相变材料封装领域有所应用,但是还存在一些问题。相变材料要求有较高的热导率,若热导率过低,会导致相变材料吸放热时间延长,与环境之间的热交换性能变差,凝固或熔化不完全,影响其储热效率^[14]。然而目前大多数相变材料,尤其是有机相变材料的热导率很低,橡胶作为一种有机材料导热性能也很差,因此需要提高其热导率。可以通过改性的方法改善封装相变材料用橡胶的导热性能。

2.1 提高硅橡胶导热性能的方法

一般硅橡胶的热导率只有 $0.2\text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 左右,可以通过在硅橡胶中添加导热填料的方式提高其热导率,目前常用的导热填料有氧化镁、三氧化二铝(Al_2O_3)、氧化锌、氮化硼(BN)、氮化铝(AlN)和碳化硅(Si_3N_4)等。这些填料均可对硅橡胶的导热性能进行改善,以满足硅橡胶作为相变材料封装材料的性能要求。

2.1.1 添加金属氧化物

金属氧化物一般具有较高的热导率,将其适量添加到硅橡胶中可以改善胶料的导热性能,且保证胶料的物理性能较好。 Al_2O_3 因具有热导率高、绝缘性能好、填充量大、价格低廉等优点,在导热硅橡胶复合材料中应用最为广泛^[15]。陈波等^[16]研究了不同粒径和用量的 Al_2O_3 以及不同品种和用量的硅烷偶联剂对高温硫化硅橡胶性能的影响, Al_2O_3 粒径和用量对高温硫化硅橡胶性能的影响如表1所示。在高温硫化硅橡胶中,大量的 Al_2O_3 粒子键可以链接到硅橡胶基体上,因而与室温硫化硅橡胶复合材料相比,高温硫化硅橡胶复合材料具

表1 Al_2O_3 粒径及用量对硅橡胶性能的影响

项 目	Al_2O_3 用量/份							
	5	10	25	50	100	200	300	400
Al_2O_3 粒径为0.8 μm								
拉伸强度/MPa	3.90	4.95	5.02	5.48	6.69	7.20	5.56	6.32
拉伸伸长率/%	307	343	286	262	209	124	53	57
热导率/ $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$	0.242	0.256	0.291	0.323	0.450	0.715	0.964	1.299
Al_2O_3 粒径为5 μm								
拉伸强度/MPa	4.53	3.97	4.97	5.49	5.34	5.31	6.31	6.11
拉伸伸长率/%	333	307	343	285	227	148	104	83
热导率/ $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$	0.228	0.244	0.288	0.321	0.427	0.657	0.958	1.223

有更好的热导率和抗腐蚀性能。

2.1.2 添加膨胀石墨(EG)

天然石墨经过氧化、插层反应在不同层间插入化合物,化合物高温分解气化,使石墨迅速膨胀成疏松多孔的蠕虫状,可得EG。与石墨相比,EG热导率更高,其疏松多孔的形状使其比表面积更大,因此EG比石墨更适合做导热填料。C. M. Ye等^[17]分别以石墨和EG为填料填充高密度聚乙烯,当石墨和EG占复合材料的体积分数均为0.07时,EG填充复合材料的热导率约为石墨填充复合材料的热导率的2倍。

2.1.3 添加氮化物

氮化物导热填料主要有AlN, BN和 Si_3N_4 等。氮化物可以作为填料使用,是因为其热导率高、电绝缘性能好且耐高温。

BN属六方晶系,结构与石墨相似,都是层状结构,热导率高、膨胀系数小和热稳定性能好。S. Kemalolu等^[18]将粒子尺寸和形状不同的BN添加到硅橡胶中,分析BN粒子尺寸和形状对复合材料热导率的影响,试验发现:BN使得硅橡胶的模量、硬度和热导率均有所增大;在加入相同用量BN的条件下,添加纳米BN的硅橡胶比添加微米BN的硅橡胶热导率更高。

Si_3N_4 是人工合成的一种新材料,属六方晶系。潘大海等^[19]将纳米 Si_3N_4 添加到室温硫化硅橡胶中,制备出的复合材料导热性能较好,且不影响其原有的加工性能。

2.2 提高EPDM导热性能的方法

EPDM作为一种绝热材料,热导率非常低,但添加多种填料均可显著提高其热导率。

2.2.1 添加埃洛石纳米管(HNTs)

HNTs是一种天然纳米管,结晶良好且价格低

廉,一般由多个片层卷曲而成,HNTs外径为10~50 nm,内径为5~20 nm,长度为2~40 μm ,是一种天然的多壁纳米管。HNTs独特的纳米管状结构可以使其与基体材料结合良好,不仅可以提高复合材料的力学性能,还可以提高其导热性能及热稳定性。刘大晨等^[20]采用机械共混法将HNTs加入到EPDM中,复合材料的热导率随着HNTs用量的增大先增大后减小,在HNTs用量为40份时复合材料的热导率最高,且其综合力学性能有明显提升。

2.2.2 添加氧化物

冷增杰等^[21]以氧化镁为导热填料,研究其用量对橡胶性能的影响,试验表明,随着氧化镁用量的增大,复合材料的热导率显著提高,分解温度逐渐提高。

纳米氧化锌作为一种无机纳米材料,导热性能优异,是一种被广泛使用的橡胶助剂。王振华等^[22]对比了未改性纳米氧化锌/EPDM复合材料与硅烷偶联剂Si69原位改性纳米氧化锌/EPDM复合材料的性能,结果表明,复合材料的热导率随着纳米氧化锌用量的增大呈线性提高,未改性纳米氧化锌与原位改性纳米氧化锌复合材料的热导率差距并不明显。

2.2.3 添加碳纳米管

碳纳米管由石墨片卷曲而成,为无缝纳米级管状结构,径向尺寸为纳米量级,轴向尺寸为微米量级,管径小、长径比大。由于独特的结构,碳纳米管具有优良的力学性能和导热性能。马琳等^[23]采用酚醛树脂包覆改性碳纳米管,将改性后的碳纳米管添加到橡胶基体中,对复合材料导热性能进行测试,结果表明,改性后碳纳米管对复合材料导热性能的提升幅度比未改性碳纳米管高得多,且随着酚醛树脂用量的增大,复合材料的热导率

增大。

综上所述,硅橡胶和EPDM导热性能的提高可以通过多种途径实现。

3 相变材料的应用

3.1 在建筑领域的应用

在建筑领域应用的相变材料要满足两个基本条件:一是相变材料的相变温度必须处于人体适宜的温度区间(冬季18~22℃,夏季22~26℃);二是相变材料与建筑基体相容性要好,必须在建筑基体中稳定存在^[24]。目前相变材料在墙体、混凝土、石膏板以及地板中均有应用。使用相变材料可以有效减少建筑物的能源消耗,应用前景广阔。

3.2 在热防护领域的应用

相变材料在发生相变时吸收大量的热,可以避免器件在使用过程中温度过高,达到降温的目的。相变材料相变潜热大,系统结构简单,安全可靠,运行和维护成本低,可以应用在航空和军事领域。F. L. Tan等^[25]将相变材料运用到手机上,试验结果表明,采用相变材料后电子器件升温速度明显降低。美国ALLcell公司将石蜡/石墨复合材料应用在动力电池模块上并对其进行测试,结果显示4.5 C放电时电池组的最高温度依然在电池的安全使用范围内^[26]。美国航空航天局(NASA)曾使用相变材料对火星探测器的电池进行热保护^[27]。相变材料在热防护领域具有很好的应用潜力。

3.3 在纺织领域的应用

在20世纪70年代末相变材料开始应用在纺织品中,NASA空间研究所使用微胶囊封装方式,将相变材料加入到纺织品中,研制成具有温度调节功能的纺织品。我国自20世纪90年代初开始开展蓄热调温纺织品的研究工作,现在已由理论研究逐渐转向应用开发^[28]。相变材料纺织品主要应用在国防、航天航空、医疗卫生、装饰以及服用等领域。服用领域包括运动服、休闲服、工作服、军服、宇航服和鞋帽等。

3.4 在储能领域的应用

利用相变材料相变潜热较高的特点,即其环境温度高于相变温度时可以吸收储存大量的热,低于相变温度时吸收的大部分热量会被释

放出来,可以实现能量高效利用的目的。R. K. Mohammad等^[29]研究了一种发电系统,该系统首先利用相变材料将热量储存起来,然后利用其释放出的热量将液体加热,形成蒸汽而推动叶片运动,最终产生电能。此外,太阳能热电厂在光照高温的条件下利用相变材料将热量收集,在夜间温度降低时利用相变材料与环境的温差发电^[30]。金翼等^[31]建立了一套钢铁工业余热回收系统,该系统利用了以相变储能材料为基础的工业余热回收技术。

4 结语

相变材料作为一种新兴的材料,具有十分广泛的应用前景,对于能源的节约具有十分重要的意义。但是目前相变材料的制备技术并不成熟,固-液相变材料为综合性能最好的材料,但液相容易泄漏,影响了其应用,因此当前普遍对相变材料进行封装。橡胶由于优异的化学稳定性以及与有机相变材料很好的相容性,被用作相变材料的封装材料。采用EPDM和硅橡胶封装相变材料,得到的复合相变材料综合性能优异,且其制备工艺简单,因此用于相变材料的封装成为橡胶的一种新用途。对于导热性能要求高的相变材料可以在橡胶中加入导热填料,导热橡胶的制备工艺已十分成熟,将来可以应用在相变材料中。

参考文献:

- [1] 陈颖,姜庆辉,辛集武,等. 相变储能材料及其应用研究进展[J]. 材料工程,2019,47(7):1-10.
- [2] 王晓冬. 绿色环保节能建筑材料的现状[J]. 数码设计,2019(9):245.
- [3] 史巍,王传涛. 相变材料研究综述[J]. 硅酸盐通报,2015,34(12):3517-3522.
- [4] 程金旭,张凯,杨文彬,等. 三元乙丙橡胶/石蜡弹性定形相变材料的制备及性能表征[J]. 高分子材料科学与工程,2017,33(10):160-163.
- [5] 丁泽,程弘,张凯,等. 乳化法制备石蜡/三元乙丙橡胶定形相变材料及其性能[J]. 高分子材料科学与工程,2019,35(2):176-179.
- [6] 田雁晨,罗超云,林雪春,等. EPDM和HDPE包覆石蜡相变储能材料的研究[J]. 塑料科技,2011(8):17-20.
- [7] 王学晨,张兴祥,吴世臻,等. 相变材料及相变材料微胶囊/聚乙烯共混物的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2005,21(4):149-152.

- [8] 周晓明. EPDM基吸油树脂型相变储能材料的制备与性能[J]. 塑料工业, 2012, 40(6): 110–112.
- [9] 武卫莉, 李江坤. 硅橡胶包覆十八烷/聚(St-MMA) 储能微胶囊复合材料制备及热性能[J]. 高分子通报, 2017(1): 71–77.
- [10] 刘春英. 相变储热材料的封装优化及在寒区村镇中的应用效果[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [11] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2009.
- [12] 甘胤嗣, 蒋正勇, 夏明慧, 等. 低烟无卤阻燃三元乙丙橡胶绝缘胶料的研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(6): 456–460.
- [13] 幸松民, 王一路. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2000: 656.
- [14] 朱洪宇. 相变复合材料的制备及其导热性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
- [15] 高本征, 胡姐, 黄山. 不同粒径球形氧化铝粉体填充硅橡胶热导率研究[J]. 当代化工, 2015, 44(7): 1503–1505.
- [16] 陈波, 罗晓峰, 黄强, 等. 三氧化二铝和硅烷偶联剂对导热高温硫化硅橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(1): 32–35.
- [17] Ye C M, Shentu B Q, Weng Z X. Thermal Conductivity of High Density Polyethylene Filled with Graphite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(6): 3806–3810.
- [18] Kemaloglu S, Ozkoc G, Aytac A. Properties of Thermally Conductive Micro and Nano Size Boron Nitride Reinforced Silicone Rubber Composites[J]. Thermochimica Acta, 2010, 499(1–2): 40–47.
- [19] 潘大海, 刘海, 孟岩. 导热绝缘室温硫化硅橡胶的研制[J]. 橡胶工业, 2004, 51(9): 534–537.
- [20] 刘大晨, 刘策, 吴子敬. 埃洛石纳米管/三元乙丙橡胶复合材料的导热机理及力学性能研究[J]. 沈阳化工大学学报, 2018, 32(4): 345–350.
- [21] 冷增杰, 赵树发, 张向东, 等. 导热氧化镁对三元乙丙导热橡胶性能的影响[J]. 弹性体, 2017, 27(2): 29–32.
- [22] 王振华, 卢咏来, 张立群. 纳米氧化锌/EPDM复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2009, 56(10): 581–587.
- [23] 马琳, 马连湘, 何燕. 改性碳纳米管对三元乙丙橡胶导热性能和物理性能的影响[J]. 橡胶工业, 2014, 61(10): 600–604.
- [24] 陈钦元, 余荣春. 相变材料在建筑工业中的应用研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(9): 10–13, 17.
- [25] Tan F L, Fok S C. Numerical Investigation of Phase Change Material Based Heat Storage Unit on Cooling of Mobile Phone[J]. Heat Transfer Engineering, 2012, 33(6): 494–504.
- [26] 胡春华, 孙玉钗. 相变材料在纺织品中的应用及存在的问题[J]. 化纤与纺织技术, 2009(2): 27–30.
- [27] Swanson T D, Birur G C. NASA Thermal Control Technologies for Robotic Spacecraft[J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23: 1055–1065.
- [28] Zhang X W. Thermal Analysis of a Cylindrical Lithium-Ion Battery[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3): 1246–1255.
- [29] Mohammad R K, Ehsan B, Mehdi M D. Numerical Analysis of a New Thermal Energy Storage System Using Phase Change Materials for Direct Steam Parabolic Trough Solar Power Plants[J]. Solar Energy, 2018, 170: 594–605.
- [30] 高升, 邢丽婧, 杜小泽, 等. 太阳能热发电系统相变储热材料选择及研发现状[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(3): 325–335.
- [31] 金翼, 冷光辉, 叶锋, 等. 中高温相变储热技术在工业余热回收中的应用[C]. 第一届全国储能科学与技术大会摘要集. 上海: 中国科学院过程工程研究所, 英国伯明翰大学, 2014: 1.

收稿日期: 2020-02-22

Research Progress of Application of Rubber in Phase Change Material Encapsulation

YANG Jingting, ZHANG Chunmei, DU Mingxin, DU Huatai

(Shandong Institute of Nonmetallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract: Phase change materials (PCMs) are widely used in building, thermal protection, textile and energy storage fields, and have the advantages of energy saving and environmental protection. Ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) and silicone rubber are good materials for the encapsulation of organic PCMs such as paraffin wax and stearic acid, and the encapsulated materials shows a low leakage rate. The phase change enthalpy of composite PCMs increases with the increase of PCMs content, and the phase transition temperature changes little. Rubber materials possess excellent application prospect as the encapsulation material of PCMs. PCMs with high thermal conductivity can be produced by adding heat conductive fillers, such as aluminum oxide, expanded graphite and nitride. At present, the heat conduction modification technology of rubber is mature.

Key words: EPDM; silicone rubber; phase change material; encapsulation; thermal conductivity