

低熔点石蜡微胶囊保温砂浆的热性能

晏华¹, 张剑², 陈淑莲¹, 王雪梅¹

(1. 解放军后勤工程学院 化学与材料工程系, 重庆 401311; 2. 中国人民解放军 77160 部队 65 分队, 四川 犍为 614400)

摘要:以低熔点石蜡微胶囊为相变材料, 制备石蜡微胶囊保温砂浆。测试了保温砂浆的热焓、相变温度、导热系数和相变蓄热性能。结果表明:石蜡微胶囊保温砂浆具有良好的蓄热、调温功能和较长的热循环寿命, 砂浆体系的相变温度为 33 °C, 相变潜热 13.42 J/g; 随着偶联剂和粘结剂掺量的增加, 保温砂浆的导热系数呈下降趋势; 随着石蜡微胶囊掺量增加, 保温砂浆的导热系数先减后增; 与空白试件相比较, 相变蓄热砂浆的升降温速率明显要滞后, 呈现出较好的蓄热、调温性能。

关键词:保温砂浆; 石蜡微胶囊; 相变材料; 建筑节能; 热性能

中图分类号: TU551.2 文献标志码: A 文章编号: 1674-4764(2012)04-0157-04

Thermal Properties of Low Melting Point Microencapsulated Paraffin Insulation Mortar

YAN Hua¹, ZHANG Jian², CHEN Shulian¹, WANG Xuemei¹

(1. Department of Chemistry and Material Engineering, Logistical Engineering University, Chongqing 401311, P. R. China; 2. 65 Branch Troops, Army 77160, Qianwei 614400, Sichuan, P. R. China)

Abstract: Microencapsulated paraffin insulation mortar (MPIM) was prepared by using low melting point microencapsulated paraffin (MCP) as phase change material. The phase change temperature, enthalpy, thermal conductivity coefficient and phase change thermal storage properties were tested. The result shows phase change temperature and enthalpy of the MPIM are 33 °C and 13.42 J/g, respectively. The thermal conductivity coefficient decreases with the increase in the dosage of silane coupling and binder. The thermal conductivity coefficient decreases with the increase in the dosage of the MCP, and then increases. Compared with blank specimens, the heating rate and cooling rate of the MPIM is definitely lagged, and it has good thermal storage properties.

Key words: insulation mortar; microencapsulated paraffin; phase change material; thermal property

保温砂浆是建筑节能领域重要的热功能材料。近年来,随着建筑节能相关法规的实施和人们节能意识的提高,将相变材料与普通建材复合成新型的保温材料,解决建筑物能量供求在时间和强度上不匹配的矛盾,已经成为建筑节能领域发展的新方向^[1-9]。

能用于建筑节能的相变材料首先必须具备较高的相变潜热和适宜的相变温度,其次是必须与建筑材料有较好的相容性。在众多的相变材料中,低熔点石蜡具有相变温度范围宽、储能密度大、价格便宜、不过冷、化学性质稳定、无毒无腐蚀等优点^[10],尤其是其具有较高的相变潜热和接近人体舒适温度

的相变温度,将其应用于建筑节能领域既能提升墙体的保温能力、节约能源,又能提高室内热舒适性,是理想的相变材料。目前,将相变石蜡应用于建筑节能领域其他国家已有工程实例。德国的 BASF 公司将含石蜡微胶囊 10%~25% 的石蜡砂浆抹在墙上,2 cm 厚的该砂浆的蓄热能力相当于 20 cm 厚的砖木结构^[11]。中国在这方面的研究也比较多,但仅仅局限在相变石蜡的微胶囊制备及其在工程应用中保温隔热效果的模拟评估上,真正将其应用于建筑砂浆的研究还比较少。

笔者所在课题组前期致力于高熔点石蜡微胶囊

收稿日期:2011-10-11

基金项目:重庆市科委科技攻关资助项目(CSTC,2010AC4033)

作者简介:晏华(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事功能高分子材料和功能涂料研究,(E-mail)yanhuacq@sina.com。

保温砂浆的制备与性能研究^[12-14],通过偶联剂和粘结剂对石蜡微胶囊表面改性解决了有机相变材料与无机凝胶材料相容性差、体系粘结力小的问题,采用纤维增韧技术解决了相变砂浆制备过程中易开裂等问题。在此基础上,利用差示量热-热重同步分析仪(DSC-TGA)对样品进行分析和表征,采用导热系数仪检测砂浆试件的导热系数,考察了偶联剂、粘结剂、石蜡微胶囊掺量变化对砂浆导热系数的影响规律,并通过多路温度巡检仪对砂浆的蓄热调温效果进行了检测,研究了石蜡微胶囊保温砂浆的相变蓄热性能,为低熔点石蜡微胶囊保温砂浆在建筑节能工程领域的应用提供依据。

1 实验部分

1.1 主要材料及试剂

水泥:P. O42. 5R,重庆拉法基水泥厂生产;砂:标准砂;石蜡微胶囊:按文献[13]方法进行中试制备;偶联剂:KH-550,即 γ -氨基三乙氧基硅烷,南京曙光化工集团生产;粘结剂:乙烯-乙酸乙烯酯共聚乳液(40%),北京汇能橡塑化工有限公司生产;纤维:聚丙烯纤维,武汉市远城集团中生化制造厂生产;水:饮用水,符合JGJ 63-89《混凝土拌合用水标准》。

1.2 石蜡微胶囊保温砂浆的制备

将石蜡微胶囊用硅烷偶联剂、粘结剂混合,并搅拌均匀;将改性后的石蜡微胶囊混合物与水泥、砂干拌均匀,再将分散的纤维加入并注入水,在搅拌机内搅拌5 min;按照《水泥胶砂强度检验方法(ISO)》(GB 17671-1999)成型,带模标准养护3 d,脱模后再在空气中自然养护25 d。

1.3 性能测试

采用PERKIN-ELMER DSC7 差示量热-热重同步热分析仪(DSC-TGA)测定石蜡微胶囊及其保温砂浆的相变温度和相变潜热,气氛为氮气,升温速率为5 °C/min,升温区间为20~350、20~100 °C。

利用CD-DR3030A 导热系数测定仪测定保温砂浆的导热系数,试件规格为30 mm×300 mm×300 mm。测试前将样品置于110 °C的烘箱中烘干至恒重,实验温差为15 °C,采样3次,结果取平均值。

在保温砂浆试块中预埋热电阻,利用KYL8 多路温度巡检仪测试样品在烘箱中加热升温以及样品放置于室外自然降温时温度随时间的变化情况。其中热电阻为pt100, A级;温度巡检仪的基本误差为 $\pm 0.2\%F \cdot S$ 。

2 结果与讨论

2.1 相变材料及保温砂浆的相变温度和热焓

相变材料的蓄热性能包括相变温度、相变焓、相

变温度范围等。图1是石蜡微胶囊和石蜡微胶囊保温砂浆的DSC图,其中保温砂浆中石蜡微胶囊含量为10%。从图1(a)看出,石蜡微胶囊相变温度为33.81 °C,相变焓为106.1 J/g,相变温度范围为30~80 °C,相变峰值温度为42.70 °C;从图1(b)可知石蜡微胶囊保温热砂浆的相变温度为33.66 °C,相变焓为13.17 J/g,相变峰值温度为38.21 °C,相变温度范围为30~80 °C。比较石蜡微胶囊及保温砂浆的DSC图可知:石蜡微胶囊应用于建筑砂浆体系中,相变温度、峰值和相变温度范围与石蜡微胶囊基本吻合,且热焓大小基本保持了石蜡微胶囊在砂浆中的添加比例,由此说明复合在砂浆中的石蜡微胶囊并未改变其相变蓄热性能。

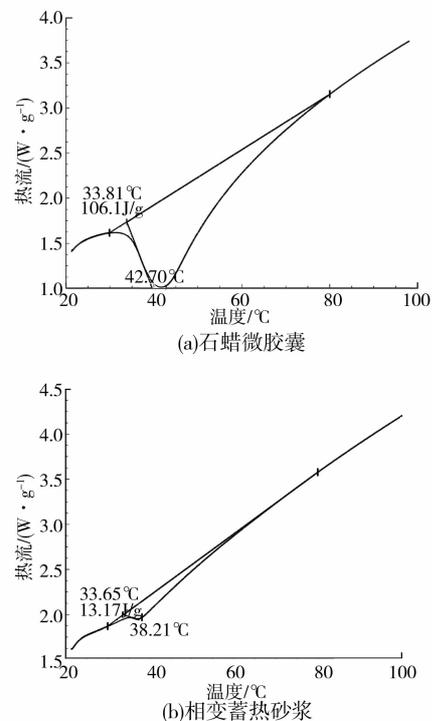


图1 石蜡微胶囊和相变蓄热砂浆的DSC图

2.2 相变材料的热稳定性和热循环寿命

相变材料的热稳定性和热循环寿命是影响相变材料在工程应用中的一个重要因素,其性能好坏直接决定了其使用前景。图2是石蜡的热失重曲线和微胶囊的热循环图。从图2(a)可以看出样品在加热到220 °C开始分解,说明相变石蜡在墙体使用的温度范围内具有良好的热稳定性。从图2(b)看出石蜡微胶囊经4、16、24次DSC热循环后,其峰型和峰谷变化一致,说明石蜡微胶囊在相变过程中无过冷现象和泄漏,经多次热循环后仍具有良好的使用效果,适合应用于建筑节能领域。

2.3 低熔点石蜡微胶囊保温砂浆的导热系数

导热系数是反映保温材料保温性能优劣的重要

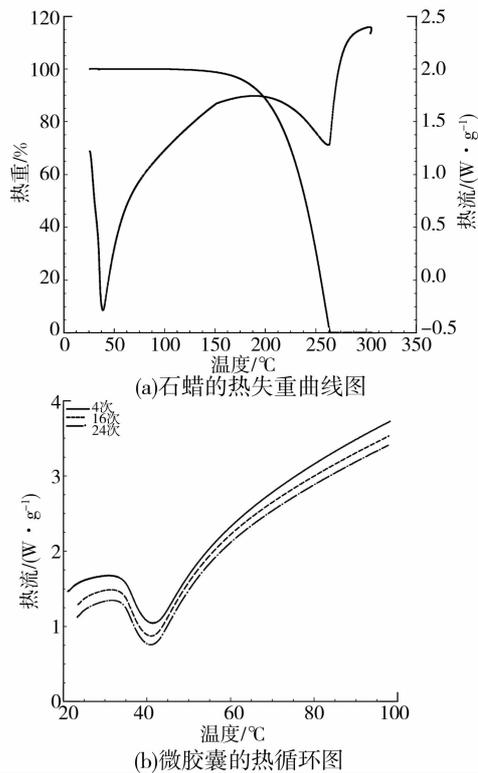


图2 石蜡的热失重曲线图(a)和微胶囊的热循环图(b)

参数,合理调节砂浆组分配比,对于改善保温砂浆的热工性能至关重要。从材料的导热机制看,材料的导热系数取决于材料的组成与结构、孔隙的大小与特性,降低导热系数就应尽量降低材料的表观密度,同时尽可能增加材料内部的孔隙数量^[15-16]。笔者针对各组分(偶联剂、粘结剂、石蜡微胶囊)掺量变化对砂浆导热系数的影响进行分析研究。

2.3.1 偶联剂和粘结剂掺量变化对导热系数的影响 表1是不同掺量的偶联剂和粘结剂对砂浆导热系数的影响,其中砂浆体系中石蜡微胶囊掺量为10%,偶联剂、粘结剂含量以水泥质量的百分数表示。

表1 不同掺量的偶联剂和粘结剂对砂浆导热系数的影响

偶联剂含量/%	导热系数/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	粘结剂含量/%	导热系数/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
0	0.43	0	0.26
4	0.29	2	0.24
8	0.26	4	0.23
12	0.22	6	0.22
16	0.24	8	0.23

从表1可以看出随着偶联剂和粘结剂掺量的增加,砂浆体系的导热系数呈现下降趋势。可能是由于偶联剂的加入改善了石蜡微胶囊与水泥基材的相容性,使得石蜡微胶囊颗粒能均匀的分布在砂浆体

系内部,颗粒间的空隙得到了很好的填充;粘结剂的加入改善了砂浆结构的致密性,骨料与水泥水化产物已无明显的分离,二者紧密的联接在一起,大大地改善了保温性砂浆的界面结构。偶联剂和粘结剂同时作用,极大地减少了材料体系内部存在的盲孔(或连通孔)数量,从而砂浆的导热系数降低。当偶联剂含量为12%,粘结剂含量为6%时,砂浆体系的导热系数为最小0.22 W/(m·K)。

2.3.2 石蜡微胶囊掺量对导热系数的影响 图3是石蜡微胶囊掺量变化对砂浆导热系数的影响。由图3可见,保温材料的导热系数随石蜡微胶囊掺量的增加先减小后增大。保温砂浆的导热系数在石蜡微胶囊掺量为6.5%时,导热系数降到最低(0.13 W/(m·K))。可能是由于少量石蜡微胶囊的降低了砂浆的密实度,导致体系内存在大量的封闭孔隙,热阻较大,从而相变蓄热砂浆体系的导热系数相对空白试件降低;但是当石蜡微胶囊掺量过大时,保温材料内部的胶结组份相对不足,不能完全包裹住石蜡微胶囊颗粒,导致材料中形成大量的贯通的孔隙,热阻减小,导热系数增大。考虑到相变砂浆的保温隔热效果,石蜡微胶囊掺量在3%~10%范围为宜。

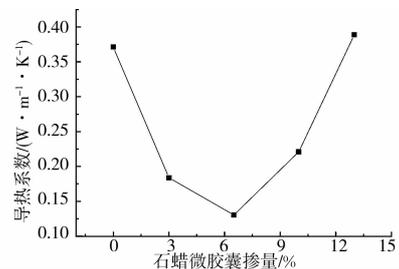


图3 石蜡微胶囊掺量对保温砂浆导热系数的影响

2.4 相变蓄热砂浆的蓄热调温性能

图4是利用KYL8多路温度巡检仪测试的相变蓄热砂浆升温(a)、降温(b)曲线。其中砂浆试件中石蜡微胶囊的含量分别为0、7.8%、10%。由图4温度随时间变化曲线的平缓程度可知:与空白试件相比,相变蓄热砂浆升降温速率明显要滞后,表现出良好的蓄热调温效果,且石蜡微胶囊含量越高,砂浆的蓄热调温效果越明显;在加热升温过程中,石蜡微胶囊开始发生固-液物相转变,相变蓄热砂浆的平均温度要比空白试件低约3~6℃;在自然降温过程中,石蜡微胶囊开始发生液-固物相转变,相变蓄热砂浆保持温度恒定的时间明显要比空白试件长。

3 结论

1)掺入砂浆中低熔点石蜡微胶囊相变材料保留了相变蓄热性能,呈现出良好的热稳定性和热循环

寿命,其相变温度为 33 °C,热焓为 13.42 J/g,相变温度范围为 30~80 °C。

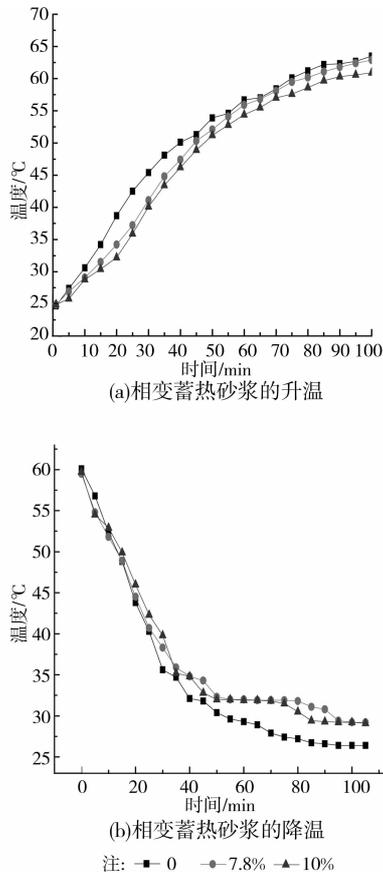


图4 相变蓄热砂浆的升温(a)、降温(b)曲线图

2)随着偶联剂和粘结剂的增加,保温砂浆的导热系数呈现下降趋势;随着石蜡微胶囊掺量的增加,保温砂浆的导热系数先减小后增大;当偶联剂含量为12%,粘结剂含量为6%时,石蜡微胶囊掺量为6.5%时砂浆体系的导热系数为最小 $0.13 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

3)在升降温实验中,相变蓄热保温砂浆表现出良好的蓄热调温效果。与空白试件相变,升温过程中相变蓄热砂浆平均温度要低约 $3\sim 6 \text{ }^\circ\text{C}$,降温过程中相变蓄热砂浆维持温度恒定的时间明显要长。

参考文献:

- [1] Kuznik F, Virgone J. Experimental investigation of wallboard containing phase change material: data for validation of numerical modeling [J]. *Energy Buildings*, 2009, 41: 561.
- [2] Schossig P. Microencapsulated phase change materials integrated into construction materials [J]. *Solar Energy Material and Solar Cells*, 2005, 89(12): 297-306.
- [3] Luisa F C, Cecilia C, et al. Use of microencapsulated PCM in concrete walls for energy savings [J]. *Energy and Buildings*, 2007, 39: 113.
- [4] Hawlader M M A, Uddin M S, Khin M M.

Microencapsulated PCM thermal energy storage system [J]. *Applied Energy*, 2003, 1: 195-202.

- [5] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13: 318.
- [6] 尚红波,徐玲玲,沈艳华,等.微胶囊相变材料在建筑节能领域的研究与应[J].*材料导报*, 2005, 19(12): 42-45. SHANG Hongbo, XU Lingling, SHEN Yanhua, et al. Research and application of microencapsulated phase change material in energy-saving building [J]. *Journal of Materials Review*, 2005, 19(12): 42-45.
- [7] 闫全英,梁辰,张林.相变石蜡掺量对水泥墙传热性能的影响[J].*建筑材料学报*, 2009, 12(2): 236-238. YAN Quanying, LIANG Chen, ZHANG Lin. Effect of phase change paraffin on thermal performance of cement wall [J]. *Journal of Building Materials*, 2009, 12(2): 236-238.
- [8] 王立久,孟多.有机相变材料的建筑节能应用和研究[J].*材料导报*, 2009, 23(1): 97-100. WANG Lijiu, MENG Duo. Application and research of building energy conservation of organic phase change material [J]. *Journal of Materials Review*, 2009, 23(1): 97-100.
- [9] 王结良,李萌,张五龙,等.有机相变材料应用的研究进展[J].*材料导报*, 2010, 24(10): 61-65. WANG Jieliang, LI Meng, ZHANG Wulong, et al. Research progress in organic phase change materials and its applications [J]. *Journal of Materials Review*, 2010, 24(10): 61-65.
- [10] Verma P V, Singal S K. Review of mathematical modeling on latent heat thermal energy storage systems using phase change material [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12: 999-1031.
- [11] 梁才航,黄翔,李毅,等.相变材料在建筑中的应用[J].*建筑热能通风空调*, 2004, 23(4): 23-26. LIANG Caihang, HUANG Xiang, LI Yi, et al. Application of phase change materials on building [J]. *Journal of Building Energy and Environment*, 2004, 23(4): 23-26.
- [12] 晏华,陈淑莲,张亮,等.石蜡微胶囊相变蓄热砂浆的热性能与热红外性能[C]//赵光明.功能材料:第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集, 2010: 259-263.
- [13] 顾子迪,晏华,陈淑莲,等.石蜡微胶囊的一步法中试及热性能[C]//赵光明.功能材料:第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集, 2010: 326-327.
- [14] 晏华,陈淑莲,张亮,等.石蜡微胶囊相变蓄热砂浆力学性能的影响因素研究[C]//赵光明.功能材料:第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集, 2010, 10: 254-258.
- [15] 周竹发,王淑梅.低导热 EPS 保温砂浆的研究[J].*新型建筑材料*, 2008, 7: 21-24. ZHOU Zhufa, WANG Shumei. Study on EPS thermal insulation mortar in low coefficient of heat conduction [J]. *Journal of New Building Materials*, 2008, 7: 21-24.

(编辑 王秀玲)