

共混法制备高分子固-固相变材料及其表征*

王 忠, 陈立贵, 付 蕾, 李雷权

(陕西理工学院材料科学与工程学院, 汉中 723003)

摘要 通过共混法制备了 PEG/CDA 高分子固-固相变材料, 用 DSC 差示扫描量热法对其相变行为进行了研究, 讨论了 PEG/CDA 质量比对所得相变材料相变行为的影响。结果表明, 该材料呈现出固-固相转变特性; 其相变温度和相变焓比纯 PEG 低, 并随着 PEG 含量的增加而升高。

关键词 聚乙二醇 二醋酸纤维素 固-固相变 共混

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Preparation of Polymeric Solid-Solid Phase Change Materials by Blending and Their Characterization

WANG Zhong, CHEN Ligui, FU Lei, LI Leiquan

(School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723003)

Abstract PEG/CDA solid-solid phase change materials are prepared by blending. Their phase change properties and crystallization behavior of polyethylene glycol(PEG)/diacetate cellulose(CDA) are analyzed by DSC. The influence of the weight ratio of PEG/CDA on the behavior of the phase change materials is investigated. During the transition, the whole polymers remain in the solid state, and they have solid-solid phase transition properties. Compared with pure PEG, the phase change temperature and enthalpies decline. The phase change temperature and the value of phase change enthalpies increase with the increasing content of PEG.

Key words polyethylene glycol(PEG), diacetate cellulose(CDA), solid-solid phase change, blending

与固-液相变材料相比, 固-固相变材料具有很多的优点: 无需容器盛装, 可以直接加工成型; 固-固相变膨胀系数较小, 体积变化小; 无过冷现象和相分离现象, 导热性好; 原料无毒、无污染; 性能稳定, 使用寿命长; 使用方便, 装置简单^[1~4]。因此, 固-固相变材料受到越来越多的关注^[5,6], 成为近年来新兴的最有前途的研究方向之一。目前制备高分子相变材料主要采用物理法(如吸附、封装或物理共混)和化学法。化学法主要采用接枝共聚或嵌段共聚的方法。本文将具有相变特征的聚乙二醇(PEG)与二醋酸纤维素(CDA)物理共混, 得到了性能稳定的高分子固-固相变材料, 并对其相变行为进行了研究。

1 实验

1.1 材料

聚乙二醇(PEG), $\bar{M}_w = 7000 \sim 9000$, 化学纯, 广东石岐化工厂; 二醋酸纤维素(CDA), 化学纯, 上海化学试剂采购供应试剂厂; 丙酮, 分析纯, 西安三浦精细化工厂。

1.2 PEG/CDA 共混物的制备

首先将 PEG 用硅胶干燥剂干燥; CDA 置于烘箱中, 110°C 下干燥 4h。然后把 PEG 和 CDA 分别溶解在丙酮中, 各自配成浓度为 10% 的溶液。按一定的比例将 PEG 溶液和 CDA 溶液

混合, 搅拌 4h 后静置 2h; 最后过滤除去丙酮, 在 40°C 温度下恒温干燥 5h, 得到 PEG/CDA 固态共混物, 实验工艺和流程见图 1。

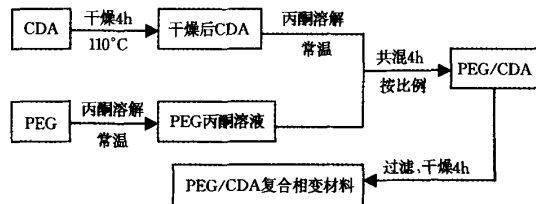


图 1 实验工艺和流程图

Fig. 1 Flow chart of experimental procedure

1.3 表征

采用上海精密仪器有限公司制造的 DSC-2C 差示扫描量热仪测定共混物的相变温度和相变焓, 氮气流速 100mL/min , 升温范围 $0 \sim 100^\circ\text{C}$, 升温速率 10°C/min , 试样量为 $3 \sim 10\text{mg}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PEG/CDA 共混物的相变行为

PEG 作为相变功能基团进行储存和释放能量, 其结构简单, 容易结晶且具有较大的相变焓, 相变温度也较低; CDA 用作

* 陕西理工学院科研基金资助项目(SLG0601)

王忠: 1961年生, 副教授, 主要从事高分子材料制备与改性以及高聚物加工的研究工作 Tel: 0916-2291079 E-mail: wangzhong@sunt.edu.cn

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良好的机械强度。物理共混法制备的 PEG/CDA 共混物能成为固-固相变材料,是因为 PEG 分子的两端被氢键或分子间作用力束缚于刚性的 CDA 分子链上,虽然 PEG 仍发生固-液相变,但整个共混物在相变过程中从宏观上看仍表现为固-固相变。本实验制备的相变材料在相变温度以下为白色不透明、坚硬而较脆的固体,把其放在铁丝网上,置于 100℃ 的烘箱中,无任何液态物质出现,且其质量保持不变,证明该材料为固-固相变材料。

2.2 PEG 百分含量与相变焓值的关系

对相变材料进行 DSC 测试,得到相变温度和相变焓随 PEG 质量百分含量变化的规律曲线图如图 2 和图 3。

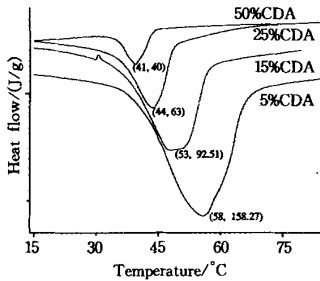


图 2 不同 CDA 含量共混物的 DSC 加热曲线

Fig. 2 DSC heating trace of the blends with different CDA percentages

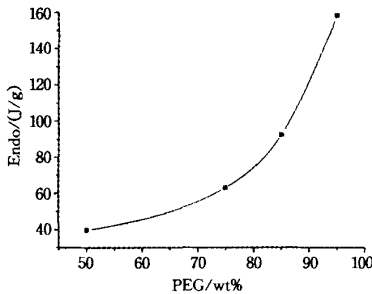


图 3 PEG 百分含量与相变焓的关系

Fig. 3 The influence of PEG percentages on the enthalpy

相变温度和相变焓随 PEG 质量百分含量的减少而下降。CDA 的加入导致相变温度和相变焓降低的原因是多方面的。首先,CDA 本身在 PEG 结晶相变的温度范围内很稳定,对整个材料的相变没有作用,从 PEG 的结晶过程来说,CDA 是作为一种杂质存在的,使得结晶区内缺陷增多,从而降低其结晶度,造成相变温度和相变焓下降;其次,由于通过氢键与 CDA 作用,PEG 链端附近的几个链节的位置被限定下来,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,这也导致相变温度和相变焓下降;最后,PEG 的 1 端或 2 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,从而影响 PEG 晶区的规整性,引起相变焓的减少。

2.3 CDA 含量对共混物宏观相变形态的影响

本文应用 DSC 和直接加热法分析测定了 PEG 与 CDA 不同质量比形成的共混物的宏观相变形态(见表 1),结果表明,PEG/CDA 共混物中 CDA 的含量直接决定和影响着共混物的宏观相变形态。当 PEG 与 CDA 按质量比 95/5 形成共混物时,在升温过程中发生了相转变,相转变焓高达 158.27J/g。但是,在直接加热中观察到,当温度升高到共混物的相转变温度时,共混物由白色的固体转变为粘稠状液体,说明共混物在相变过程中的宏观表现为固-液相变;当 CDA 的质量比超过 15% 时,共混物在宏观上才表现出固-固相变。

表 1 分子量为 7000 的 PEG 与 CDA 不同质量比共混物的宏观相变形态

Table 1 Phase change of the blends with different ratios of PEG₇₀₀₀/CDA

PEG/CDA 质量比	共混物的 ΔH/(J/g)	相变温度 ℃	相变行为
95/5	158.27	58	固-液
85/15	92.51	53	固-液
75/25	63.00	44	固-固
50/50	40.00	41	固-固

3 结论

- (1)通过共混法制备了 PEG/CDA 高分子固-固相变材料。
- (2)所得 PEG/CDA 共混物的相变温度和相变焓随着 PEG 含量的增加而逐渐增大。
- (3)当 CDA 的质量比超过 15% 时,PEG/CDA 共混物在宏观上才表现出固-固相变行为。

参考文献

1 张梅,那莹,姜振华. 接枝共聚法制备聚乙二醇(PEG)/聚乙烯醇(PVA)高分子固-固相变材料性能研究. 高等学校化学学报,2005,26(1):170

2 陈爱英,汪学英,曹学增. 相变储能材料的研究进展与应用. 材料导报,2003,17(5):42

3 尚燕,张雄. 相变储能材料应用研究. 西华大学学报(自然科学版),2005,24(2):87

4 戴或,唐黎明. 相变储热材料研究进展. 化学世界,2001,12:662

5 樊耀峰,张兴祥. 有机固-固相变材料的研究进展. 材料导报,2003,17(7):50

6 姜勇,丁恩勇,黎国康. 一种新型的相变储能功能高分子材料. 高分子材料科学与工程,2001,17(3):1