

光热转换纤维的蓄热性能研究

Research on Heat-storage Properties of the Photothermal Conversion Fiber

石海峰, 张兴祥, 王学晨, 牛建津

(天津工业大学功能纤维所, 天津 300160)

SHI Hai-feng, ZHANG Xing-xiang, WANG Xue-chen, NIU Jian-jin

(Institute of Functional Fiber, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

摘要: 采用红外测温仪和点温计等手段测试了碳化锆和氧化铝的红外线吸收性能, 以及含有不同重量的聚丙烯纤维的光热转换性能和热性能。结果表明, 碳化锆具有良好的近红外线吸收性能, 而氧化铝具有良好的远红外线吸收性。含有 4% 碳化锆的纤维具有最大近红外线吸收功能, 近红外线照射下的升温速度明显大于普通丙纶。

关键词: 光热转换纤维; 蓄热性; 光热转换陶瓷; 碳化锆

中图分类号: TS102.528 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 10-0019-04

Abstract: The white light and infrared ray absorbing, i. e. photothermal conversion, properties of Zirconium carbide (ZrC), aluminum oxide (Al_2O_3) powder and PP fibers with different ZrC content were measured by IR and dot thermometer and DSC. The results show that ZrC has better near infrared ray absorbing property than Al_2O_3 . And the Al_2O_3 has better far infrared ray absorbing property than ZrC. The fiber that contains about 4% (mass fraction) ZrC has best near infrared ray absorbing ability than any others. The surface temperature of the samples that contain ZrC is higher than the control PP fiber nonwoven when exposed under near infrared ray.

Key words: photothermal conversion fiber; photothermal conversion; heat-storage; zirconium carbide

近年来, 随着国际竞争的日益激烈, 纤维工业的发展越来越呈现两极分化的现象: 即常规产品以降低生产成本、稳定质量、提高市场竞争力为目标的日益规模化生产, 如涤纶的生产规模已由 20 世纪 80 年代初的万吨级, 迅速发展到了 90 年代末的二十万吨级, 并且年产量在百万吨的涤纶纤维厂也已经进入推广阶段; 另一方面, 舒适性、功能性和高附加值及智能化的新型纤维却日益以小批量、多样化、高功能为特征, 该类纤维在改善人们生活、促进产业进步方面的重要性日益显现^[1]。

光热转换纤维作为一种新型的保暖性功能纤维, 可以选择性地吸收太阳光线并将其转换为热能, 从而有效提高保温效果, 在运动服装、冬季保暖服装和游泳衣方面具有良好的应用前景。日本尤尼吉卡公司和三菱人造丝公司先后研究开发了光热转换纤维, 其商品名为“太阳-^[2]”和“热力捕-^[3]”, 但对不同光热转换陶瓷含量和照射波长对纤维光热转换性能的影响却报道很少。

本研究通过将光热转换陶瓷加入到聚丙烯切粒中纺丝, 采用多种温度测量手段研究了不同光热转换

陶瓷、含量和照射波长对纤维热性能的影响。

1 实验方法

1.1 原材料

碳化锆 (ZrC), 工业原料, 纯度 72%, 经搅拌磨粉碎加工及分级加工至平均颗粒直径 4 μ m。

Al_2O_3 , 工业原料, 纯度 90%, 经气流粉碎加工至平均颗粒直径 12 μ m。

聚丙烯, 型号 71035, 熔融指数 30 ~ 35g/10min, 熔点 160 $^{\circ}$ C。

1.2 实验仪器

摄影灯, 中心波长 1 μ m;

红外灯, 功率 250W, 中心波长为 1 ~ 2.5 μ m;

硅碳棒 (外接调压器), 中心波长 8 ~ 15 μ m;

红外测温仪, 测量波长范围 7 ~ 14 μ m;

点温计, SDW 型, 测量温度范围 0 ~ 100 $^{\circ}$ C;

双螺杆混练挤出机, 30 型;

熔融纺丝机, XSS-300 型, 喷丝板孔径 0.3mm, 孔数 24 个。

1.3 光热转换纤维的研制

将不同比例的碳化锆粉末与聚丙烯切粒高速混合均匀,然后在双螺杆混炼挤出机上熔融制成切粒,切粒干燥后用于纺丝,切粒中的碳化锆含量如表1。将得到纤维试样经齿轮挤压卷曲后切断、梳理,制成 $350\text{g}/\text{m}^2$ 的非织造布,用于测试。

表1 试样组成

Table 1 Component of sample

试样编号	X0	X1	X2	X3	X4	X6	X8
碳化锆含量/%	0	1	2	3	4	6	8

1.4 光热转换纤维热性能

在Perkin-Elmer DSC-7 差示扫描量热仪上测试纤维粉末的吸放热性能,高纯氮气保护,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,分别记录其测试曲线。

1.5 光热转换陶瓷粒子表面温度的测定^[4]

为了测定光热转换陶瓷粉的光吸收特性,用中心波长范围为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的摄影灯对试样进行照射,通过使用红外测温仪和温度传感器测量一定厚度的陶瓷粉末试样的表面温度。试验装置如图1所示。

图1中反光灯与陶瓷粉末试样的表面距离为 55cm ,红外测温仪距试样 30cm 处,温度计的传感器埋在试样内距上表面 0.2cm 。在环境温度为 $19\pm 1^\circ\text{C}$ 时,将 5g 陶瓷粉末试样放入实验装置内,反光灯进行照射,每 2min 测定一次试样的表面温度。

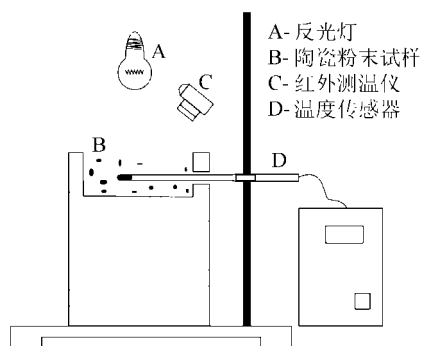


图1 光热转换陶瓷表面温度测定实验装置

Fig. 1 The instrument of testing photothermal conversion ceramic surface temperature

1.6 光热转换纤维非织造布的光蓄热实验

根据基尔霍夫定律可知^[5],能够发射红外辐射的物体也能吸收红外辐射,并且发射本领越强其吸收本领越强。因此,可推测非织造布吸收的红外线越多,其表面温度也越高。使用红外灯照射非织造布,用红外测温仪和温度传感器测定非织造布试样的温度,每 2min 记录一次非织造布试样的表面温度。在红外灯

照射非织造布试样一段时间后,停止照射,每隔 2min 测量一次试样的表面温度。实验装置如图2所示。

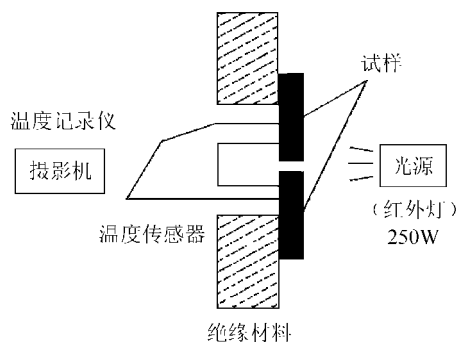


图2 光热转换纤维非织造布表面温度测定实验装置

Fig. 2 The instrument of testing material surface temperature

1.7 光源种类对光热转换纤维非织造布光蓄热性的影响

为了能够掌握光热转换纤维非织造布的敏感波长,将波长不同的光源照射在不同含量的非织造布试样以及丙纶试样上,设定光源与试样之间的距离。使用可外接调压器的硅碳棒和红外灯分别照射试样,使用红外测温仪和温度传感器测定试样在照射过程中的表面温度和内部温度,以及在照射停止后试样的表面温度和内部温度。

1.8 光热转换陶瓷粒子最佳理论添加量的实验

把光热转换陶瓷粒子与纤维级聚丙烯按照不同的重量配比制造光热转换纤维,将得到纤维试样经齿轮挤压卷曲后切断、梳理,制成等质量厚度的非织造布试样。用红外灯照射非织造布试样,每 2min 用温度传感器测定一次非织造布试样的温度。

2 结果与讨论

2.1 照射波长对陶瓷粉末温升的影响

摄影灯照射下试样内部的温度变化曲线如图3所示。

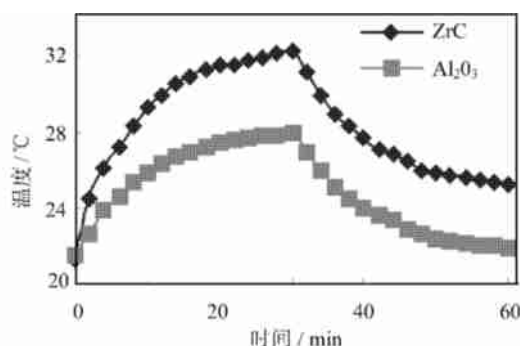


图3 试样内部的温升曲线

Fig. 3 Temperature-rising curves of interior sample

从图3中可以看出,两种试样的光照温升速度不同,碳化锆的升温速度明显大于三氧化二铝的升温速度,这表明碳化锆粉末较三氧化二铝在近红外波段和可见光波段具有更好的光热转换能力,这与文献报道的三氧化二铝是良好的远红外线吸收物质并不矛盾^[4]。

硅碳棒照射下的试样内部温度变化曲线如图4所示。从图4中可以看出,在波长为8~15 m的硅碳棒照射下,试样的温升曲线大致相似,即碳化锆粉末的升温速度要小于三氧化二铝的升温速度。这也就说明碳化锆粉末在远红外波段的光热转换能力相对较差。

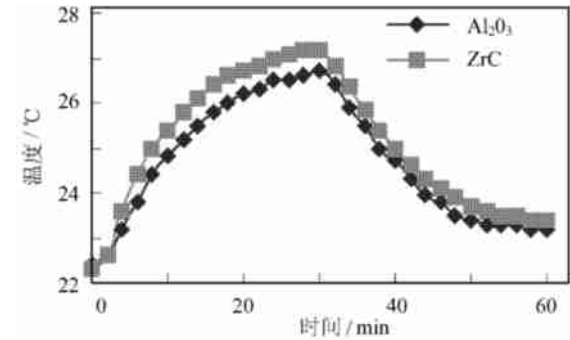


图4 试样内部的温升曲线

Fig. 4 Temperature rising curves of interior sample

2.2 碳化锆对纤维热性能的影响

由DSC测试出的试样的升温曲线如图5,降温曲线如图6所示。

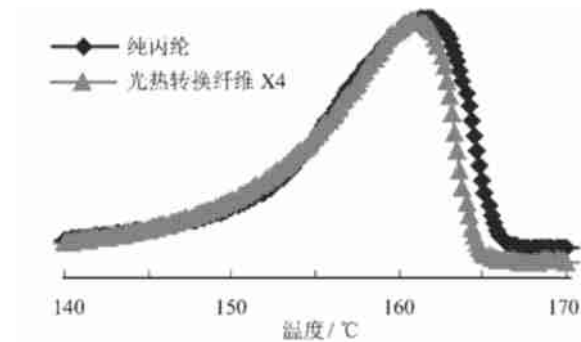


图5 试样的升温曲线

Fig. 5 DSC curves of sample

从图5可以看出,光热转换纤维的升温曲线与纯丙纶的升温曲线相似,熔点相当,这说明碳化锆粉末对光热转换纤维的结晶熔融温度影响不大,而熔融热略有降低。降温过程中含有碳化锆试样的结晶温度比纯丙纶试样高,但对熔融后的降温过程中的大分子结晶温度影响较大。这可以用碳化锆粉末在熔融物料中

起到了成核剂的作用解释,成核剂促使PP大分子在降温过程中迅速结晶,致使结晶温度向高温移动。

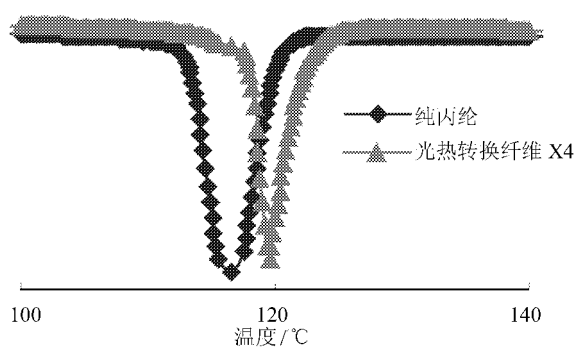


图6 试样的降温曲线

Fig. 6 DSC curves of sample

2.3 光热转换纤维非织造布的光蓄热性和保温性能

将非织造布试样在室温 19 ± 1 ,相对湿度为55%的室内条件下平衡一段时间,测试试样的温度随时间的变化情况。在测试过程中,以等质量厚度的纯丙纶非织造布作为参比,对比了试样在红外灯照射下的温升情况以及红外灯停止照射后试样的降温情况,其测试结果如图7所示。

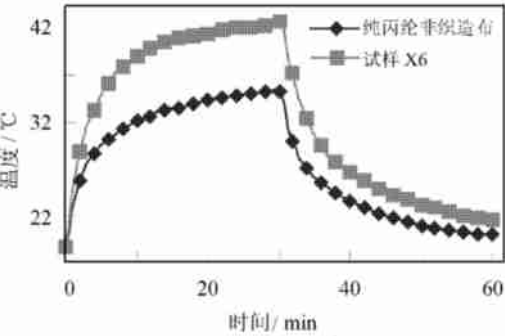


图7 试样的蓄热性和保温性对比关系图

Fig. 7 Heat-storage and temperature-retaining properties of the sample

由图7可以看出,非织造布试样在距红外灯一定距离的情况下进行照射,开始时非织造布试样的表面温度迅速升高,照射一段时间后,升温速率逐渐缓慢,之后非织造布试样的表面温度达到平衡。比较在红外灯照射加热过程中试样X6和丙纶非织造布的温度变化和最终表面平衡温度,可知试样X6的升温速率较快,且其最终表面平衡温度也比较高。在试样的加热升温过程中,试样X6与丙纶非织造布的最大温度差可达7.4 ;而在停止加热后,两者之间的最小温度差为1.6 。由此可见,红外灯照射下,光热转换纤维非织造布具有良好的光吸收热转换功能,由于其照射下

达到的温度较高，降温过程中其温度仍然高于普通丙纶，能够起到良好的蓄热和保暖的功效。

2.4 碳化锆粉末含量对纤维非织造布光蓄热性的影响

在环境温度为 19 ± 1 ，相对湿度为 55% 的室内条件下将试样 X2, X4, X6 及试样 X8 预先平衡一段时间后，使用红外灯分别照射试样。在相同的测试条件下分别测试了多组平均实验数据，其测试结果如图 8 所示。

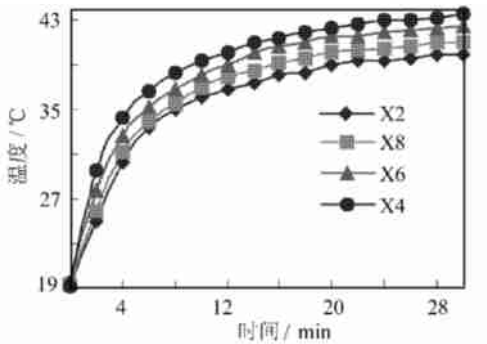


图 8 陶瓷含量对试样光蓄热性影响的关系图
Fig. 8 Ceramic contain vs photothermal conversion property

红外灯开始加热时温度升高得很快，之后升温速度逐渐减慢直至达到温度平衡。而在加热升温过程中，试样的温升速度关系是 $X4 > X6 > X8 > X2$ ，这也就说明光热转换陶瓷粒子含量的增加，其纤维非织造布的光蓄热性也随之增加；但是当陶瓷粒子加入量超过 4% 以后，表面温度不继续增加反而出现下降趋势，这可能是由于碳化锆含量的增大导致纤维传热性能的提高引起的。这一实验结果与古田常胜对阳光蓄热纤维织物中碳化锆含量超过 $2g/cm^2$ 后表面温度趋于平衡^[6]，基本保持不变不同，而与笔者此前对远红外陶瓷粉填加聚丙烯纤维体系的研究结果有相似之处，即体系的远红外辐射性能随陶瓷粉含量增大先增大后降低，远红外辐射率存在极值^[7,8]，造成这一结果的原因还有待进一步研究。

2.5 光源波长范围与纤维非织造布光热转换性的关系

在进行光热转换纤维非织造布对多长范围的光源能够有效吸收的实验中，环境温度保持在 19 ± 1 ，相对湿度维持在 55%。设定光源与试样之间的距离，光源位于试样的正上方的方向。使用红外测温仪和温度计传感器测定试样的表面温度和内部温度，并以等质量厚度的丙纶试样作为参比。测试的数据结果如表 2 所示。

由图 8 可以看出，试样 X2, X4, X6 和试样 X8 在

表 2 光波长不同的光热转换特性
Table 2 The photothermal conversion property at different rays

试验名称			试验数据				
非织造布试样			丙纶	X2	X4	X6	X8
红外灯照射 (中心波长 1~2.5 μm)	照射 10min 后	表面温度/	32.3	42.8	46.5	44.1	46.0
		内部温度/	30.6	34.2	35.3	35.1	34.7
	照射停止 5min 后	表面温度/	24.7	24.5	26.3	26.2	26.2
		内部温度/	26.5	26.9	28.7	27.6	27.9
硅碳棒照射 (中心波长 8~15 μm)	照射 10min 后	表面温度/	29.8	31.0	30.9	30.3	30.2
		内部温度/	26.6	27.1	27.7	27.3	27.6
	照射停止 5min 后	表面温度/	21.9	21.6	21.7	21.5	21.0
		内部温度/	22.7	22.9	23.2	23.3	23.7

由表 2 可以看出，在不同波长光源的照射下，试样的升温速度不同。而且根据试样升温速度的不同，可以确定试样在哪种类型光源照射下易于发生光热转换。表 2 中的数据说明光热转换纤维非织造布在中心波长为 1~2.5 μm 的红外灯照射下升温速度大于在中心波长为 8~15 μm 硅碳棒照射下的升温速度。因此由以上试验结果可知，光热转换纤维非织造布在近红外光部分(波长 1~3 μm 附近)光的吸收效果比较好，

其升温速度较快，易于发生光热转换。

3 结论

(1) 不同波长红外线对陶瓷粉的吸热性能有显著影响，不同陶瓷粉的吸收波长不同，碳化锆较之三氧化二铝具有更好的近红外线吸收性能。

(下转第 25 页)

大,都必须伴随着液态原子向固态原子集团(晶核)处的扩散迁移,没有液态原子扩散迁移,晶核的形成、长大就不能进行,但是增加液态金属的过冷度就势必降低原子的扩散能力,形核、长大过程难以进行,有效晶核数目减少,即形核率降低。以上相互矛盾的因素,决定了形核率的大小。表2为ISA 图象分析仪晶粒数目的分析结果,由于过冷和原子扩散能力的影响,A356 铝合金在液相线附近保温时最佳保温温度为605 。此时形成的晶核数最多。在随后的长大过程中,晶核间彼此抑制,难以长大,表现为组织细小,分布均匀。

表2 不同条件下的晶粒数 (个/毫米²)
Table 2 Grain numbers at different conditions (个/毫米²)

温度/晶粒数	5	15	30	60
595	334	360	401	503
605	364	398	450	535
615	320	340	408	470
625	180	210	238	284

在60min 内随保温时间的延长,晶核长大得到的晶粒数目越多,分布越均匀。

形核并不是在瞬间完成的,它需要一定的保温时间才能形成稳定的晶核,保温时间延长有利于稳定晶核的形成。由于成分起伏,合金液的成分分布并不均匀,保温时间的延长有利于合金溶质分布均匀。

3 结论

(1) 由于过冷和扩散的共同影响,A356 铝合金液相线铸造最佳保温温度为605 。

(2) 在60min 时间内,晶核数随保温时间的延长而增加,且分布更加均匀。

参考文献

[1] Kirkwood D H, Kapranos P. Metal and materials, 1988, 11 (2): 16- 20.

[2] Flemings M C, Piek R G, Young K P. Metallurgical Transactions, 1972, 17 (3): 1925- 1932.

[3] Fleming M C. Behavior of metal alloys in the semi-solid state [J] . Metallurgical Tanslations, 1991, 22B (6): 269- 291.

[4] Kenney M P, Courtois J A, Evans R D, et al. Metals handbook, 9th ed Ohio: ASM 1988, 15: 327- 338.

[5] Kiuchi M, Sugiyama S. Application of mashy state extrusion [J] . J Mater Shaping Technol, 1990, 8: 39- 51.

[6] Chiarmetta G .Thixoforming of automobile components[A] . In: Kirkwood D H and Kapranos P eds. Proceedings of the 4th International conference on semi-solid processing of alloy and composites [C] . Shetlied: The University of Sheffield, 1996, 204

- 207.

[7] Nakada Masayuki, shiohara Yuh, Flemings M C. Semi-solid processing of copper alloys for electric motor components [J] . [SI] International, 1990, 30 (1): 27- 33.

[8] G Lu, J Cui, J dong, K Xia. Continuous casting of al alloy 7075 for semi-solid forming [C] . 6th International Conference Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, (Italy) .

[9] 崔建忠, 路贵民, 刘丹, 等. 半固态浆制备技术的新进展 [J] . 哈尔滨工业大学学报, 2000, 32 (4): 110- 113.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59974009)
收稿日期: 2001-07-28
作者简介: 王平 (1964-), 男, 博士研究生, 现从事材料的半固态加工理论及应用方面的研究, 联系地址: 沈阳东北大学 317# (110004)。

* * * * *

(上接第22页)

(2) 陶瓷粉添加量影响光热转换纤维非织造布的性能,随着添加量增加,纤维非织造布的光热转换能力随之增加;但添加量达到4%以后光热转换能力将不再增加,继续增大添加量,非织造布表面温度反而有所下降。

(3) 光热转换纤维非织造布与丙纶纤维非织造布相比,具有良好的蓄热性能和保温性能,其两者之间的最大温差可达7.4 ,最小温差为1.6 。而且实验证实光热转换纤维在近红外波段和可见光波段具有较强的光吸收性,易于发生光热转换。

参考文献

[1] Tatsuya Honggu, Glyn O Philips. New Fibers (Second Edition) [M] . Woodheed Publishing Limited, 1997.

[2] 古田常胜. 蓄热保温纤维素材 [J] . 纤维工业, 1993, 49 (11): 399.

[3] 柳康夫, 河内博之, 细川宏. 白色系蓄保温·导电 开发 [J] . 纤维工业, 2000, 56 (9): 8- 11.

[4] 张兴祥. 远红外纤维和织物及其研究与发展 [J] . 纺织学报, 1994, 25 (11): 42- 47.

[5] 葛新石. 传热学 [M] . 北京: 科学出版社, 1980: 281- 286.

[6] 古田常胜, 阳光蓄热保温纤维的开发 [J] . 机能材料, 1992, 12 (1): 37- 44.

[7] 张兴祥, 王学晨, 马怡敬, 等. 含远红外辐射物质聚合物的组成与远红外发射性能 [J], 功能材料, 2000, 31 (1): 93- 95.

[8] 张兴祥, 张华, 王学晨, 等. 远红外丙纶的组成与远红外发射性能 [J], 红外技术, 1999, 21 (4): 44- 47.

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目 (003801711); 国家自然科学基金资助项目 (30073015)
收稿日期: 2001-07-16
作者简介: 石海峰 (1975-), 男, 河北省遵化市人, 天津工业大学在读硕士生, 从事功能纤维方面的研究, 联系地址: 天津工业大学功能纤维所 (300160)。