

# HDPE/EG/石蜡导热定形相变材料的制备及性能

Preparation and Properties of HDPE/EG/Paraffin  
Thermal Conducting Shape-stabilized  
Phase Change Material

刘菁伟<sup>1,2</sup>, 杨文彬<sup>1,2</sup>, 谢长琼<sup>1,2</sup>, 张 凯<sup>3</sup>, 范敬辉<sup>3</sup>

(1 西南科技大学 四川省非金属复合与功能材料国家重点实验室  
培育基地, 四川 绵阳 621010; 2 西南科技大学 教育部生物质  
材料工程研究中心, 四川 绵阳 621010; 3 中国工程  
物理研究院 总体工程研究所, 四川 绵阳 621900)

LIU Jing-wei<sup>1,2</sup>, YANG Wen-bin<sup>1,2</sup>, XIE Chang-qiong<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Kai<sup>3</sup>, FAN Jing-hui<sup>3</sup>

(1 State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and  
Functional Materials, Southwest University of Science and Technology,  
Mianyang 621010, Sichuan, China; 2 Engineering Research Center of  
Biomass Materials (Ministry of Education), Southwest University of  
Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;  
3 Institute of System Engineering, China Academy of  
Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China)

**摘要:** 采用熔融共混法制备高密度聚乙烯(HDPE)/膨胀石墨(EG)/石蜡导热定形相变材料(PCM), 并对其渗漏率、微观形貌、导热性能和相变潜热进行研究。结果表明: 导热定形相变材料中, HDPE、EG 和石蜡三种组分具有较好的相容性; PCM 中添加 EG 时渗漏率有所提高, 但渗漏率随 EG 含量的增加而降低; EG 含量为 15% (质量分数) 时, PCM 渗漏率低于 0.6%; PCM 热导率随 EG 含量的增加而增加, EG 含量为 15% 时, 热导率达到 1.265 W/(m·K); PCM 的相变潜热随 EG 含量的增加变化不大。

**关键词:** 相变材料; 渗漏率; 热导率; 相变焓

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.04.008

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)04-0042-05

**Abstract:** The high density polyethylene(HDPE)/expanded graphite(EG)/paraffin thermal conducting shape-stabilized phase change materials(PCM) was prepared by melt blending method. The leakage rate, microstructure, thermal conductivity and latent heat of the composites were studied. The results show that the HDPE, EG and paraffin could be uniformly mixed. The leakage rate of PCM increases when EG is added, but decreases with the increasing of EG content. When the mass fraction of EG is 15%, the leakage rate of PCM is less than 0.6%. The thermal conductivity of PCM increases with the increasing of EG content. The value of thermal conductivity is 1.265 W/(m·K) when the mass fraction of EG is 15%. The latent heat of PCM is not changed with the increasing of the EG content.

**Key words:** phase change material; leakage rate; thermal conductivity; phase change enthalpy

作为传统的固-液相变储能材料, 石蜡具有相变潜热大、化学稳定性好、无过冷和相分离现象、来源广泛、价格低廉等优点, 在相变储能材料领域得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。但是, 石蜡导热性能差、需封装的缺点, 制约

了其在相变储能技术中的应用<sup>[2]</sup>。目前, 对石蜡类相变材料的研究主要从两个方面进行: (1) 利用聚合物对石蜡的包覆作用, 制备聚合物/石蜡复合相变储能材料<sup>[3-6]</sup>; (2) 利用 EG 的层状结构及其高热导率, 制备

EG/石蜡复合相变储能材料<sup>[7-10]</sup>。制备聚合物/石蜡相变材料的聚合物与石蜡的热导率都比较低,因此,相变材料热导率一般较小,使得其吸放热速率较慢,阻碍了材料的有效应用<sup>[11]</sup>。改进此类相变材料热导率的研究也有报道<sup>[12-15]</sup>。丁剑红等<sup>[14]</sup>研究了掺杂对定形相变材料导热性能的影响,掺杂石墨含量为 20%时,定形相变材料的热导率为 0.482W/(m·K)。汪向磊等<sup>[15]</sup>制备了不同石蜡含量的 HDPE/EG/石蜡相变储能材料,测试表明,EG 含量为 10%时,样品的热导率提高 594%,而相同质量分数的鳞片石墨热导率提高 83%。EG 与石蜡共混制备的复合相变材料,由于没有聚合物形成的网络支架结构,在使用过程中需要封装材料,限制了其有效使用。因此,研究具有较高导热性能、且在使用过程中可保持其结构的相变材料具有良好的应用前景和使用价值。

本工作采用熔融共混法制备出石蜡含量为 70% (质量分数,下同),EG 含量分别为 0%,3%,5%,7.5%,10%,12.5%和 15%的 HDPE/EG/石蜡导热定形相变材料,并对复合材料的微观形貌、渗漏率、导热性能和相变潜热等性能进行表征。

1 实验

1.1 试剂及仪器

切片石蜡(熔点为 48~50℃),宜兴试剂二厂;HDPE(DGDB2480),佳运美塑胶原料有限公司;膨胀石墨(膨胀容积 180mL/g,粒度 50 目),青岛天元石墨有限公司;抗氧剂 1010,南京经天纬化工有限公司;丙酮(分析纯 AR),成都市科龙化工试剂厂。

主要仪器:电炉(DL-1),真空干燥箱(DZF-6050A),导热分析仪(C-ThermTCi™),扫描电子显微镜(TM-1000),热分析仪(TGA/SDTA851),差示扫描量热仪(Q500)。

1.2 HDPE/EG/石蜡复合相变储能材料的制备

采用两步法制备 PCM(图 1)。第一步:制备 EG。将可膨胀石墨置于 60℃真空干燥箱中干燥 10h。每次取 3.0~4.0g 干燥的可膨胀石墨置于 900℃高温炉中,高温膨胀 60s,得到 EG;第二步:PCM 试样的制备。将 HDPE 和石蜡的混合物加热到 150℃,使其全部熔融且混合均匀。加入微量抗氧剂 1010,以防止石蜡和 HDPE 的热氧化降解。在混合物中加入 EG,150℃

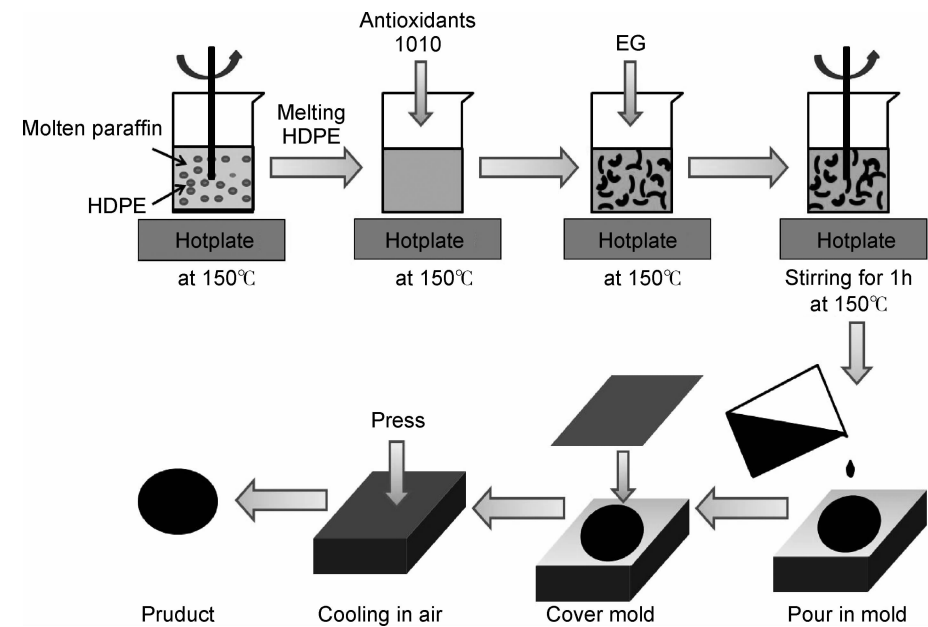


图 1 PCM 试样的制备工艺流程图  
Fig. 1 Flow chart for the PCM sample preparation

下持续搅拌 1h,使其混合均匀。将混合物置于模具中,压制成型,空气中降温、脱模,得到 PCM。实验中各样品石蜡的质量分数均为 70%,EG 质量分数分别为 0%,3%,5%,7.5%,10%,12.5%和 15%。

1.3 分析与测试

采用 TM-1000 型扫描电子显微镜观测 PCM 断

面结构,试样置于液氮环境下脆断,并进行断面喷金处理;渗漏实验在真空干燥箱中进行,先用丙酮清洗试样,擦干后称重(初始质量),然后放入真空干燥箱 1h,取出擦干表面石蜡,冷却到室温称重。如此进行反复实验,计算出其渗漏率,每个配方取三组试样的平均值;采用 C-ThermTCi™ 型导热分析仪,以瞬态平面向

原理测定 PCM 的热导率;采用 TGA/SDTA851 热分析仪,空气气氛下,以 20℃/min 升温速率,由室温升至 600℃,测试 PCM 的 TG 曲线,分析其热稳定性;采用 Q500 型差示扫描量热仪,氮气气氛下,以 10℃/min 升温速率,由室温升至 200℃,测试 PCM 的相变潜热。

2 结果与分析

2.1 微观形貌分析

图 2 为 EG 的微观形貌。可以看出,实验中所用 EG 为松散的蠕虫状结构。此结构由连续的微胞构成,微胞内部含有大量孔隙。表面积的扩大和孔隙的存在使蠕虫状 EG 对熔融石蜡具有良好的吸附能力。同时,作为导热填料,结构松散的 EG 在 PCM 中容易形成导热通路,有利于 PCM 热导率的提高。

图 3 是 PCM 的断面形貌。可知,HDPE 和石蜡能够很好混合。HDPE 可形成网络结构,对石蜡具有很好的包覆作用(图3(a));由图3(b)观察到,由于没

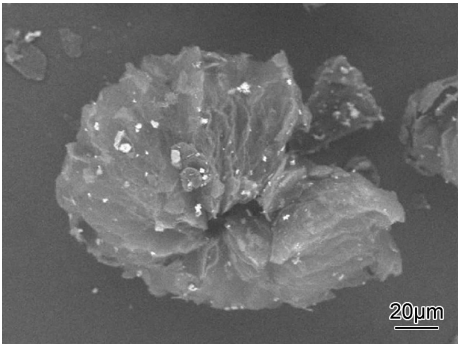


图 2 EG 的微观形貌  
Fig. 2 The microstructure of EG

有 HDPE 的存在,EG 在石蜡中的分布较为松散,EG 的蠕虫状结构未受到破坏。图 3(c)是 HDPE/EG/石蜡 PCM 的断面形貌。可以看出,在 HDPE/EG/石蜡 PCM 中,三组分可以良好相容,HDPE 形成的交联网状结构将石蜡和 EG 紧紧束缚。EG 仍然保持了良好的蠕虫状结构,且蠕虫状 EG 分布致密,有利于 PCM 中导热通路的形成。

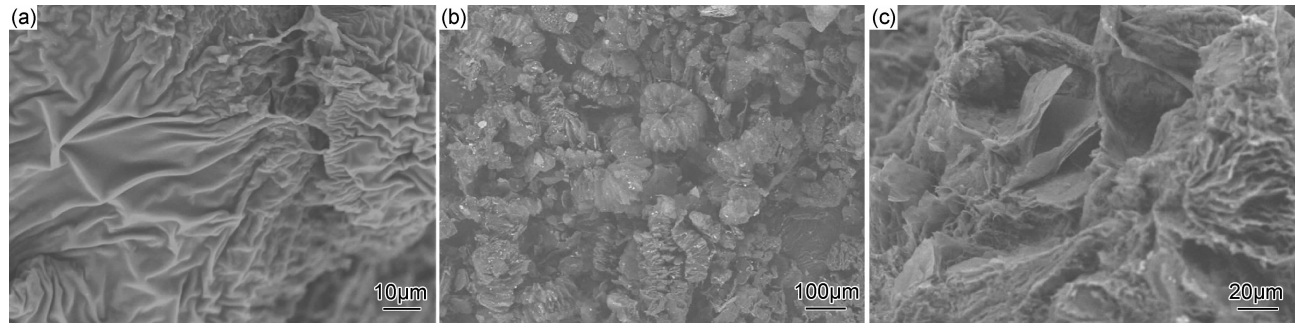


图 3 PCM 的断面形貌  
(a) HDPE/石蜡=30/70;(b)EG/石蜡=10/90;(c) HDPE/EG/石蜡=15/15/70  
Fig. 3 The fracture morphologies of PCM  
(a) HDPE/paraffin=30/70;(b)EG/paraffin=10/90;(c) HDPE/EG/paraffin=15/15/70

2.2 渗漏率分析

图 4 是 EG 含量对 PCM 渗漏率的影响。可以看出,HDPE/石蜡 PCM 的渗漏率最低,EG 的加入使其渗漏率略有增加。这是由于 HDPE 与石蜡为同系物,具有良好的相容性,EG 的加入从一定程度上破坏了 HDPE 对石蜡的包覆作用。且由于 EG 具有良好的导热性,EG 的加入提高了 PCM 的导热性能。故在相同温度下,加入 EG 后 PCM 的热量传递速率加快,温度高于石蜡熔点时,PCM 中石蜡的熔融也加快。但随着 EG 含量的增加,PCM 的渗漏率有降低的趋势。这是由于 EG 的蠕虫状结构对石蜡有良好的吸收和包覆作用。随着 EG 含量的提高,PCM 对石蜡吸附能力增加造成渗漏率降低的趋势远远超过了其热导率增加造成渗漏率增高的趋势。可以发现,在开始的几个小时内,

PCM 的渗漏率增加较快。在 6h 以后 PCM 的渗漏率增加变缓。这是由于,加热情况下,处于 PCM 表面的石蜡很快渗漏出来,造成 PCM 渗漏率迅速增加。处于 PCM 内部的石蜡由于 HDPE 和 EG 良好的吸附能力,迁移较慢,故 6h 以后 PCM 的渗漏率增加的幅度放缓。

2.3 热导率分析

表 1 是 PCM 的热导率。图 5 是 PCM 热导率随 EG 含量的变化曲线。从图 5 和表 1 中数据可以看出,HDPE/石蜡复合材料的热导率较低,为 0.517W/(m·K)。随着 EG 含量的增加,PCM 的热导率增大,并在 EG 含量为 5%和 10%时出现拐点。当 EG 含量低于 5%时,体系内的热导率增幅缓慢,这是由于 EG 分散在 HDPE 与石蜡中,被 HDPE 和石蜡包裹,彼此

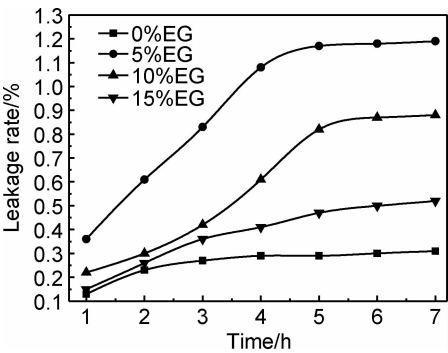


图 4 EG 含量对 PCM 渗漏率的影响

Fig. 4 Effect of EG content on leakage rate of PCM

不能接触,导致 EG 粒子之间的声子传递被抑制,周围的 HDPE 与石蜡贡献大部分的热量传递<sup>[16]</sup>,HDPE 与石蜡所引起的热界面阻抗极大地影响了体系的热导率。EG 含量为 5%~10% 时,PCM 热导率增长迅速,这是由于,随着 EG 含量的增加,EG 蠕虫状结构在 HDPE 与石蜡中起到的“桥接”作用,提供了较好的热流通道的缘故。热流通道的形成,导致 PCM 的热导率增加较快。当 EG 含量超过 10% 以后,PCM 热导率的增加趋于平缓,这是由于 PCM 中的导热网络已经形成,虽然其热导率随 EG 含量持续增加,但其增长率趋于平缓。图 5 内图是 EG 含量分别为 5%,10%,15% 的 PCM 样品图。可以看出,PCM 的颜色呈深黑色,外观均匀稳定,有很好的相容性。从表 1 还可以看出,EG 含量为 15% 时,导热率达到  $1.265\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,增长率达 144.68%。纯石蜡在充热过程中的自然对流是其主要换热方式,而放热过程中导热是主要换热方式<sup>[17]</sup>。对于 HDPE/EG/石蜡 PCM 来说,其导热能力较 HDPE/石蜡定形相变材料有很大提高,但由于添加了 EG 而削弱其对流换热,其换热方式以导热为主。

表 1 PCM 的热导率

Table 1 Thermal conductivity of PCM

Mass fraction of EG/%	Thermal conductivity/ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Increase rate/%
0	0.517	
3	0.548	6.00
5	0.604	16.83
7.5	0.815	57.64
10	1.015	96.32
12.5	1.186	129.40
15	1.265	144.68

2.4 热稳定性分析

图 6 为 PCM 的热重曲线。可以看出,PCM 的质

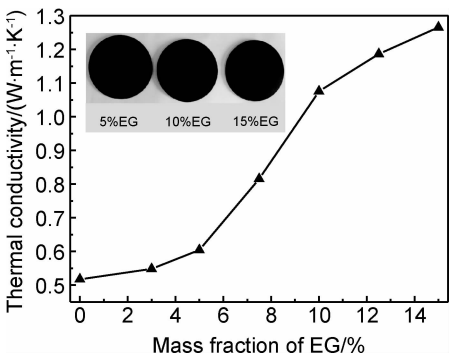


图 5 EG 含量对 PCM 热导率的影响

Fig. 5 Effect of EG content on thermal conductivity of PCM

量在 200℃ 左右开始迅速下降,到 300℃ 基本完成第一次降解,此阶段为石蜡的降解。在 420℃ 左右时,PCM 质量开始第二次下降,到 480℃ 左右基本完成第二次降解,此阶段为 HDPE 的降解。不含 EG 时 PCM 在 500℃ 基本降解完全,而含有 EG 的 PCM 质量残余率与 EG 的含量相当,说明 500℃ 左右时 PCM 中的 EG 并未降解。加入 EG 后,PCM 的起始分解温度略有降低,这主要是因为 EG 作为导热填料,提高了 PCM 的热导率,使得热量可以较快传递到复合材料体系,从而导致 PCM 起始分解温度降低。

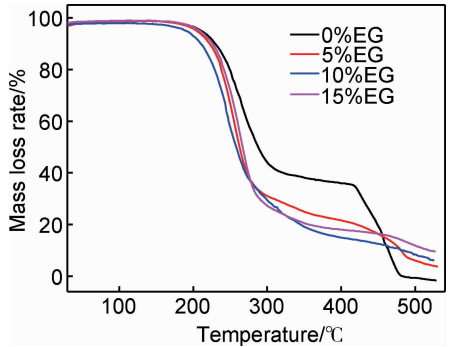


图 6 PCM 的热重曲线

Fig. 6 TGA curves of PCM

2.5 潜热分析

图 7 为石蜡和 PCM 的 DSC 曲线。可以看出,PCM 中石蜡的熔融温度与纯石蜡的熔融温度相近且略有增加,这是由于 HDPE 和石蜡具有良好的相容性,HDPE 的存在导致石蜡的熔融温度略有提高。通过比较不同 EG 含量的相变潜热可知,随 EG 含量的不同 PCM 相变潜热变化不大,均在 155.0J/g 左右,这与石蜡含量的对应值相当。

3 结论

(1)采用熔融共混法将 HDPE,EG 和石蜡共混可

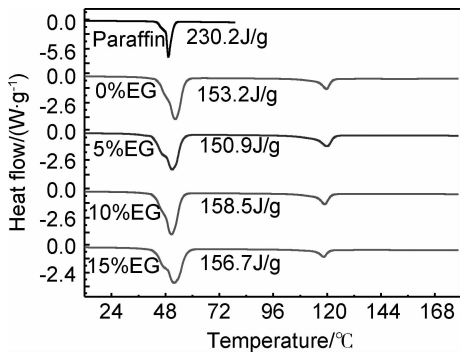


图7 石蜡和PCM的DSC曲线

Fig. 7 DSC curves of PCM and paraffin

以制备出渗漏率低、热导率高的复合相变储能材料。

(2)EG的加入使PCM的渗漏率增加,但其渗漏率随EG含量的增加而降低。EG含量为15%时,相变材料的渗漏率低于0.6%。

(3)EG的加入使PCM的热导率显著提高,且随着EG含量的增加热导率增加。EG含量为15%时,PCM的热导率达到1.265W/(m·K)。

(4)随EG含量的增加PCM的相变焓变化不大。

#### 参考文献

- [1] HADJIEVA M, KANEV S, ARGIROV J. Thermophysical properties of some paraffins applicable to thermal energy storage[J]. *Solar Energy Storage Materials & Solar Cells*, 1992, 27(2): 181—187.
- [2] SHARMA A, TYAGI V V, CHEN C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(2): 318—345.
- [3] ZHANG Y L, WANG S F, RAO Z H, et al. Experiment on heat storage characteristic of microencapsulated phase change material slurry[J]. *Solar Energy Storage Materials & Solar Cells*, 2011, 95(10): 2726—2733.
- [4] MOLEFI J A, LUYTA S, KRUPA I. Comparison of LDPE, LL-DPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft Fischer-Tropsch paraffin wax[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 500(1—2): 88—92.
- [5] SARI A. Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(13—14): 2033—2042.
- [6] 秦鹏华, 杨睿, 张寅平, 等. 定形相变材料的热性能[J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2003, 43(6): 833—835.
- [7] QIN P H, YANG R, ZHANG Y P, et al. Thermal performance of shape-stabilized phase-change materials[J]. *Journal of Tsinghua University: Science & Technology*, 2003, 43(6): 833—835.
- [8] ZHANG Z G, ZHANG N, PENG J, et al. Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/expanded graphite composite phase change material[J]. *Applied Energy*, 2012, 91(1): 426—431.
- [9] ZHANG Z G, FANG X M. Study on paraffin/expanded graphite

composite phase change thermal energy storage material[J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(3): 303—310.

- [9] SARI A, KARAIPEKLI A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2007, 27(8—9): 1271—1277.
- [10] 张秀荣, 朱冬生, 高进伟, 等. 石墨/石蜡复合相变储热材料的热性能研究[J]. *材料研究学报*, 2010, 24(3): 332—336.
- [11] ZHANG X R, ZHU D S, GAO J W, et al. Study on thermal properties of graphite/paraffin composites as phase change heat storage material[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2010, 24(3): 332—336.
- [12] FAN L W, KHODADADI J M. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1): 24—46.
- [13] ZHANG P, HU Y, LEI S, et al. Effect of expanded graphite on properties of high-density polyethylene/paraffin composite with intumescent flame retardant as a shape-stabilized phase change material[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 94(2): 360—365.
- [14] PINCEMIN S, OLIVES R, PY X, et al. Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, 92(6): 603—613.
- [15] 丁剑红, 张寅平, 王馨, 等. 掺杂对定形相变材料导热系数的影响[J]. *太阳能学报*, 2005, 26(6): 853—856.
- [16] DING J H, ZHANG Y P, WANG X, et al. The influence of doping materials to the thermal conductivity of shape-stabilized phase change material[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2005, 26(6): 853—856.
- [17] 汪向磊, 郭全贵, 王立勇, 等. 高导热定形聚乙烯/石蜡/膨胀石墨相变复合材料的研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(23): 1—5.
- [18] WANG X L, GUO Q G, WANG L Y, et al. Thermal conductivity enhancement of form-stable HDPE/paraffin by expanded graphite addition[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(23): 1—5.
- [19] YU A P, RAMESHP, SUN X B, et al. Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet-carbon nanotube filler for epoxy composites[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(24): 4740—4744.
- [20] 夏莉, 张鹏, 周圆, 等. 石蜡与石蜡/膨胀石墨复合材料充/放热性能研究[J]. *太阳能学报*, 2010, 31(5): 610—614.
- [21] XIA L, ZHANG P, ZHOU Y, et al. Study on the charging/discharging characteristics of paraffin and paraffin/expanded graphite composite material[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2010, 31(5): 610—614.

**基金项目:**国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目(11176025);四川省教育厅重大培育项目资助(14CZ0011);四川省科技创新苗子工程重大项目资助(2014-14);西南科技大学研究生创新基金资助项目(14ycx021)

**收稿日期:**2014-01-03;**修订日期:**2014-11-16

**通讯作者:**杨文彬(1971—),男,教授,从事高分子复合材料研究工作,联系地址:四川省绵阳市涪城区西南科技大学材料科学与工程学院(621010),E-mail: yangwenbin@swust.edu.cn