

冷链物流中二元有机相变储能材料的制备与热物性能

李妍 郭彦峰 付俊 梁静

Preparation and thermophysical performance of organic phase change energy storage materials in cold chain transportation

LI Yan, GUO Yanfeng, FU Jun, LIANG Jing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210721.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同乳化剂作用下三聚氰胺-甲醛@正十八烷微胶囊相变复合材料微观形貌和热性能

Effect of different emulsifier on the micro-structure and thermal properties of melamine-formaldehyde@n-octadecane micro-encapsulated phase change composites

复合材料学报. 2017, 34(3): 661–667 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.025>

二元脂肪酸/硅藻土助滤剂定形相变复合材料的制备及性能

Preparation and properties of binary fatty acid mixture/diatomite filter aid form-stable phase change composite

复合材料学报. 2018, 35(9): 2558–2565 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171223.001>

基于FTIR和RBF网络的二元脂肪酸/SiO₂相变储湿复合材料热湿性能优选预测

Optimization thermal-humidity performance forecast of binary fatty acid/SiO₂ phase change humidity storage composite materials by FTIR and RBF neural network

复合材料学报. 2018, 35(8): 2246–2251 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171026.003>

三维网笼状聚N-羟甲基丙烯酰胺/聚乙二醇半互穿网络复合相变微球的制备及热性能

Preparation and thermal properties of three-dimensional cage-like PolyN-methylethylamine/Polyethylene glycol semi-interpenetrating network composite phase change microspheres

复合材料学报. 2021, 38(4): 1098–1106 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200831.004>

相变储湿纤维/石膏复合材料的制备及综合性能

Preparation and comprehensive performance of phase change and humidity storage fibers/gypsum composite

复合材料学报. 2018, 35(6): 1566–1573 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170905.003>

硫铝酸盐水泥基复合相变储能砂浆的制备及其性能

Preparation and properties of sulphoaluminate cement-based composite phase change storage mortar

复合材料学报. 2018, 35(8): 2124–2131 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170925.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210721.002

冷链物流中二元有机相变储能材料的
制备与热物性能



分享本文

李妍^{1,2}, 郭彦峰^{*1}, 付俊², 梁静¹

(1. 西安理工大学 包装工程系, 西安 710048; 2. 中科院宁波材料技术工程研究所 慈溪医工所, 宁波 315201)

摘 要: 有机相变储能材料相变潜热高、化学性质稳定、无过冷度和相分离现象。通过对正癸酸、月桂酸甲酯、正癸醇、月桂酸及十四烷进行热力学分析并进行两两复配, 得到正癸酸-月桂酸甲酯(摩尔比为 30 : 70)、正癸酸-正癸醇(摩尔比为 36 : 64)及月桂酸-十四烷(摩尔比为 21 : 79)三种二元有机复配物, 其相变温度均在 0~5℃ 且相变焓较高。利用聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)凝胶对二元有机复配物分别吸附, 得到一类适用于果品保质包装与物流技术的相变储能材料; 并在凝胶制备过程中加入聚乙二醇 1000(PEG1000)致孔剂, 可有效提高凝胶在二元有机复配物的溶胀度。结果表明, PNIPAM-40%PEG1000/正癸酸-月桂酸甲酯相变储能材料的相变温度为 3.2℃, 相变潜热为 188.10 J/g; PNIPAM-40%PEG1000/正癸酸-正癸醇相变储能材料的相变温度为 1.2℃, 相变潜热为 177.74 J/g; PNIPAM-40%PEG1000/月桂酸-十四烷相变储能材料的相变温度为 4.2℃, 相变潜热为 206.17 J/g。

关键词: 二元有机复配物; 聚 N-异丙基丙烯酰胺凝胶; 致孔剂; 相变温度; 相变潜热

中图分类号: TQ325.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)06-2679-11

Preparation and thermophysical performance of organic phase change energy storage materials in cold chain transportation

LI Yan^{1,2}, GUO Yanfeng^{*1}, FU Jun², LIANG Jing¹

(1. Packaging Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. Cixi Institute of BioMedical Engineering, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Ningbo 315201, China)

Abstract: The organic phase change energy storage materials have high phase change latent heat, stable chemical properties, no supercooling and phase separation. Through thermodynamic analysis of decanoic acid, methyl laurate, 1 decanol, lauric acid and tetradecane, and compounding them in pairs, three binary organic compounds of decanoic acid-methyl laurate (molar ratio 30 : 70), decanoic acid-1 decanol (molar ratio 36 : 64), and lauric acid-tetradecane (molar ratio 21 : 79) were obtained. Their phase transition temperature is all between 0-5℃ and corresponding latent heats of phase transition are higher. A kind of phase change energy storage material suitable for fruit packaging and logistics was acquired through the adsorption performance of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) gel on binary organic compound, moreover the adding of polyethylene glycol 1000 (PEG1000) porogen during the gel preparation process can effectively improve the swelling ratio of the gel in the binary organic compound. The results show that, the phase change temperature of PNIPAM-40%PEG1000/decanoic acid-methyl laurate phase change energy storage material is 3.2℃, and the latent heat of phase change is 188.10 J/g, and the phase change temperature of PNIPAM-40%PEG1000/decanoic, acid-1 decanol phase change energy storage material is 1.2℃, and the latent heat of phase change is 177.74 J/g. The phase change temperature of PNIPAM-40%PEG1000/lauric acid-tetradecane phase change energy storage material is 4.2℃, and the latent heat of phase change is 206.17 J/g.

收稿日期: 2021-05-26; 修回日期: 2021-06-28; 录用日期: 2021-07-05; 网络首发时间: 2021-07-21 14:10:45
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210721.002>
基金项目: 国家质检总局科技项目(2014QK131); 陕西省教育厅重点实验室科学研究计划项目(15JS074); 浙江省基础公益研究计划项目(LGG19E080004)
通信作者: 郭彦峰, 博士, 教授, 研究方向为智能运输包装与缓冲材料、果品保鲜储运工程 E-mail: guoyf@xaut.edu.cn
引用格式: 李妍, 郭彦峰, 付俊, 等. 冷链物流中二元有机相变储能材料的制备与热物性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2679-2689.
LI Yan, GUO Yanfeng, FU Jun, et al. Preparation and thermophysical performance of organic phase change energy storage materials in cold chain transportation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2679-2689(in Chinese).

Keywords: binary organic compound; poly(N-isopropylacrylamide) gel; porogen; phase change temperature; latent heat of phase change

果蔬、食品、乳酸菌、血液、疫苗等对环境温度敏感的物质，采用冷链物流耗能较大，而利用材料在相变过程中储存或释放能量调节周围环境的温度，可以改进并解决其保质运输与储存的问题。相变储能材料 (PCMs) 储能密度大、相变温度稳定、装置简单、设备灵活，能快速解决能源在时间及空间上不匹配的矛盾^[1-2]，在军工、航天、纺织、制冷设备、食品及农产品等领域有广泛的工程应用价值^[3-9]。在冷链物流包装中，大多数果品贮藏温度为 0~8℃，且具有相变温度稳定性好、相变潜热高等优点。相变储能材料按照材料类别可以分为无机相变储能材料、有机相变储能材料及共晶相变储能材料^[10-11]。无机相变材料具有较高导热性和相变潜热，主要应用于中高温材料系统^[12]，但是普遍存在严重的过冷和相分离现象^[13]。有机相变储能材料基本没有过冷度及相分离现象，化学性能稳定且成本低，但是储能密度相对较低，主要应用于中低温材料系统^[14-15]。共晶相变储能材料是由两种或两种以上的成分组成的低共熔物，在一定程度上克服了有机相变储能材料与无机相变储能材料的局限性，但在导热性能、循环稳定性和储热性能方面仍需改善^[10]。

目前常用的有机相变储能材料主要包括石蜡、酯、脂肪酸、醇和烷烃等，固体成型性好、不易燃、不易发生过冷和相分离现象^[16-18]。脂肪酸的过冷度小，有可逆的融化和凝固性能，是性能良好的有机相变储能材料。月桂酸、正癸酸、棕榈酸、肉豆蔻酸及它们的共混物是应用比较多的相变材料^[19-22]。石蜡是一种固-液相变材料，具有相变潜热高、无过冷和相分离、熔点低、化学性质稳定、价格低廉等优点，通常用来改善正十二烷、正十四烷等烷烃的导热性能或熔点^[23-24]。在 0℃ 左右的有机相变储能材料中，正癸醇结构简单、相变潜热较高、性质稳定，是一种适合的相变材料，通常将其与其他材料复配得到可调节相变温度的材料^[17]。

由于单一有机相变储能材料存在相变温度不可调、相变潜热较低等缺点，无法满足冷链物流相变储能材料熔点为 0~8℃、相变潜热高的要求，且部分有机相变储能材料价格昂贵，无法在生产生活中大量应用。因此，本文选用正癸酸、月桂酸甲酯、正癸醇、月桂酸及十四烷，通过物

理共混法制备正癸酸-月桂酸甲酯、正癸酸-正癸醇、月桂酸-十四烷三种二元有机复配物，并针对二元有机复配物在相变过程中的泄漏问题利用凝胶对其进行吸附以期获得适用于果品保质包装与物流技术的有机相变储能材料。

1 实验部分

1.1 原材料

正癸酸，99%，分析纯；正癸醇，98%；月桂酸，99%，优级纯；十四烷，98%；月桂酸甲酯，99%；N-异丙基丙烯酰胺，98%；N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)，99%；过硫酸铵，≥98%，分析纯；四甲基乙二胺，99%；聚乙二醇 1000；聚乙二醇 4000，化学纯；聚乙二醇 8000，分析纯；聚乙二醇 10000，上海阿拉丁生化科技股份有限公司。聚乙二醇 200，化学纯，北京国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 凝胶的制备方法

利用在氧化还原体系下引发单体进行原位自由基聚合的方法制备凝胶。首先，选择 1 mol/L 的 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 作为单体，MBA 为交联剂，为单体总质量的 0.5%，聚乙二醇 1000(PEG1000) 为致孔剂，为单体总质量的 40%，将 NIPAM、MBA、PEG1000 共同溶解于去离子水中。其次，在过硫酸铵 (APS) 和四甲基乙二胺 (TEMED) 氧化还原体系中保持 20℃ 引发聚合反应 24 h，形成以 PEG1000 作致孔剂的聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 凝胶，凝胶的命名规则为 PNIPAM-*y*%PEG_{*x*}，*x* 代表聚乙二醇的分子量，*y* 代表聚乙二醇占 NIPAM 质量的百分比 (表 1)。例如，PNIPAM-40%PEG1000 为以 PEG1000 作为致孔剂的 PNIPAM 凝胶，且致孔剂含量为 NIPAM 质量的 40%。制备过程如图 1 所示。APS 广泛应用于

表 1 聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM)-聚乙二醇 (PEG) 凝胶的命名
Table 1 Naming of poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)-polyethylene glycol (PEG) gel

Sample	Mass ratio of PEG : NIPAM/%	Molecular weight of PEG
PNIPAM- <i>y</i> %PEG _{<i>x</i>}	<i>y</i>	<i>x</i>

Note: NIPAM—N-isopropylacrylamide.

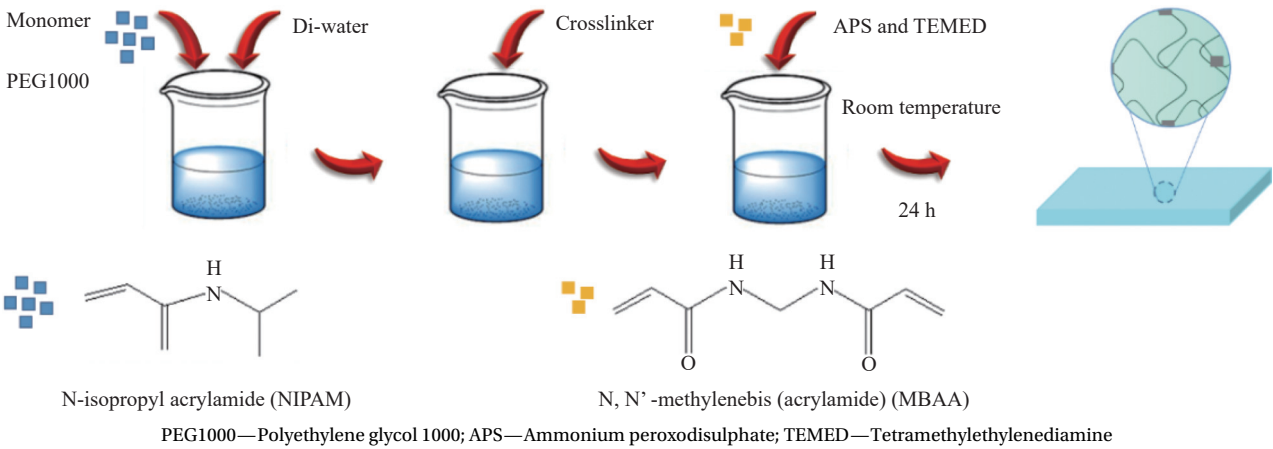


图 1 PNIPAM-40%PEG1000 凝胶制备过程

Fig. 1 PNIPAM-40%PEG1000 gel preparation process

水相自由基聚合，TEMED 作为促进剂用于加快聚合反应的进行。第三步，将制备好的凝胶在去离子水中浸泡三天，每 6 h 换一次去离子水，以去除多余的单体及不参与反应的 PEG1000，将浸泡处理之后的 PNIPAM 取出并放置于-25℃ 的冰箱中冷冻 24 h，随后将冷冻好的 PNIPAM 凝胶放进冷冻干燥机 (LGJ-10C 型，江苏金坛市环宇科学仪器厂) 冷冻干燥 72 h，冷阱温度为-55~-50℃，真空度为 0.5~50 Pa。

1.2.2 二元有机复配物的制备方法

依据混合物凝固点下降原理，利用两种单一物质的物理共混加热法制备二元有机复配物，均匀的二元有机复配物体系的 FTIR 图谱如图 2 所示。首先，称取一定摩尔比的正癸酸、月桂酸甲酯于透明玻璃瓶中，将其置于 60℃ 的恒温水浴锅中融化 10 min，正癸酸融化完全。其次，用旋涡振荡仪 (XW-80A 型，佛山予华仪器科技有限公司) 混合 10 min，再用超声波振荡仪将混合物震荡 2 min，正癸酸与月桂酸甲酯充分混合，得到正癸酸-月桂酸甲酯二元有机复配物体系，二元有机复配物体系没有分离现象，正癸酸-正癸醇及月桂酸-十四烷二元有机复配物体系采用相同的方法制备。

1.2.3 相变材料的制备方法

NIPAM 的分子链上同时具有亲水性的酰胺基团和亲油性的异丙基团。当 NIPAM 通过自由基聚合形成 PNIPAM-40%PEG1000 凝胶，具有大分子网状结构，凝胶在液体中可显著溶胀。将冷冻干燥后的 PNIPAM-40%PEG1000 凝胶浸泡于二元有机复配物中进行溶胀。PNIPAM-40%PEG1000 凝胶在二元有机复配物中的溶胀过程实际上是两种相

反趋势的平衡过程，溶剂分子试图渗透到网络内部，使得凝胶体积溶胀从而导致三维分子网络的伸展平衡，交联点之间的分子链的伸展降低了它的构象熵值，分子网络的弹性收缩力使网络收缩。当两种相反的倾向互相抵消时，达到溶胀平衡，凝胶的溶胀程度用溶胀率 (Swelling ratio, SR) 表示。PNIPAM-40%PEG1000 凝胶在三种二元有机复配物中溶胀(水浴 60℃)，得到 PNIPAM-40%PEG1000/正癸酸-月桂酸甲酯、PNIPAM-40%PEG1000/正癸酸-正癸醇和 PNIPAM-40%PEG1000/月桂酸-十四烷三种相变储能材料。

1.3 性能测试与结构表征

1.3.1 傅里叶红外测试

参考 GB/T21186—2007^[25]“傅里叶变换红外光谱仪”的实验方法，利用傅里叶红外扫描仪 (Nicolet 6700 型，赛默飞世尔 Thermo-fisher 科技(中国)有限公司) 对正癸酸、月桂酸甲酯、正癸醇、月桂酸、十四烷、正癸酸-月桂酸甲酯、正癸酸-正癸醇及月桂酸-十四烷进行红外测试，将单一有机物的图谱与二元有机复配物的图谱进行对照，考察二元有机复配物是否有新的吸收峰生成，判断两种单一有机物的化学相容性。

1.3.2 差示扫描量热分析测试

参考 GB/T 19466.3—2004^[26]“塑料 差示扫描量热法 (DSC)”的实验方法，利用差示扫描量热仪 (TGA/DSC1 型，梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司 (METTLER TOLEDO)) 对正癸酸、月桂酸甲酯、正癸醇、月桂酸、十四烷、正癸酸-月桂酸甲酯、正癸酸-正癸醇及月桂酸-十四烷进行 DSC 测试，测定其相变初始温度、相变终止温度

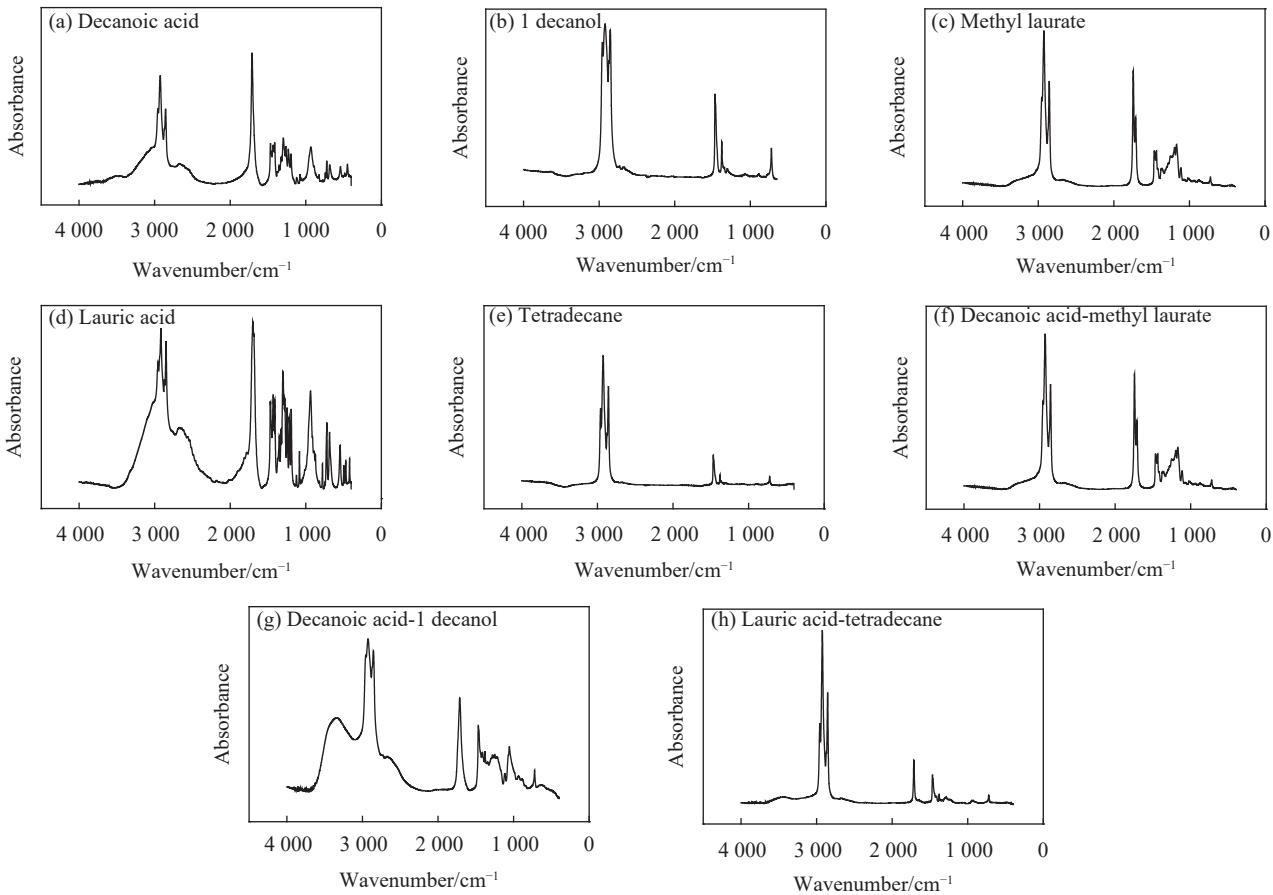


图2 二元有机复配物 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of binary organic compound

及相变潜热。称取 10 mg 左右的样品放置于铝坩埚中，精确度为 0.01 mg，用压样机进行压制，实验参比侧放置了一个标准的空铝坩埚。将温度从 30℃ 降温至 -30℃ (速度：20℃/min)，再升温至 30℃ (速度：20℃/min)，这个升降温过程重复进行两次，去除材料的热历史，将物质在 30℃ 恒温保持 5 min，再降温至 -30℃ 得到冷冻放热曲线 (速度：5℃/min)，然后再升温至 30℃ 得到融化吸热曲线 (速度：5℃/min)。月桂酸、正癸酸这两种物质的温度设置为 0~80℃。DSC 升降温速率是由 N₂ 作用控制的，其中 N₂ 作为反应气的速率为 20 mL/min，N₂ 作为保护气的速率为 150 mL/min。月桂酸甲酯、正癸醇、十四烷、正癸酸-月桂酸甲酯及正癸酸-正癸醇的测试温度为 -30~30℃，而正癸酸、月桂酸及月桂酸-十四烷的测试温度为 -30~50℃。

参考 GB/T 14797.3—2008^[27] “浓缩天然胶乳硫化胶乳溶胀度的测定”的实验方法，对凝胶在二元有机复配物的溶胀性能进行测试。将冷冻干燥好的凝胶称重 (万分之一天平，AR224CN 型，

奥豪斯仪器有限公司)W₁，将其浸入二元有机复配物中，在 60℃ 的水浴环境下充分溶胀 24 h，过程中每 6 h 测量一次凝胶的重量 W₂，并计算凝胶在二元有机复配物中的溶胀率 Q：

$$Q = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \tag{1}$$

其中：Q 为凝胶在二元有机复配物中的溶胀率；W₁、W₂ 为凝胶溶胀前、后的质量。

2 二元有机复配物热物性能估算

基于表 2 所示的正癸酸、月桂酸甲酯、正癸

表 2 有机物的热物性数据

Table 2 Thermophysical data of organic matter

Sample	Phase transition temperature/℃	Latent heats of phase transition/(J·g ⁻¹)
Decanoic acid	31.39	153.72
Methyl laurate	4.74	179.25
1 decanol	6.13	200.31
Lauric acid	44.54	181.14
Tetradecane	5.68	215.85

醇、月桂酸和十四烷的热物性数据,利用凝固点下降定律、热力学第二定律和相平衡关系,评估两种或多种物质共混时的相变温度。

利用 Schrodter Van Laar 公式从理论上估算二元有机复配物体系的相变温度,即

$$\begin{cases} T = \frac{1}{\frac{1}{T_A} - \ln X_A \frac{R}{\Delta H_A}} \\ T = \frac{1}{\frac{1}{T_B} - \ln X_B \frac{R}{\Delta H_B}} \\ X_A + X_B = 1 \end{cases} \quad (2)$$

其中: T 为二元有机复配物的最低共熔点温度 (K); X_A 、 X_B 为组分 A、组分 B 是摩尔分数 (%); T_A 、 T_B 为组分 A、组分 B 的理论熔点 (K); R 为气体常数且取值为 $8.315 \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$; ΔH_A 、 ΔH_B 为组分 A、组分 B 的相变焓 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

对于表 2 所列的单一有机物的热物性数据,由式 (2) 分别得到五种物质的 Schrodter Van Laar 公式:

正癸酸-月桂酸甲酯:

$$\begin{cases} \ln X_A = 10.46 - 3184.58/T \\ \ln X_B = 16.63 - 4620.83/T \\ X_A + X_B = 1 \end{cases} \quad (3)$$

正癸酸-正癸醇:

$$\begin{cases} \ln X_A = 10.46 - 3184.58/T \\ \ln X_B = 13.64 - 3809.57/T \\ X_A + X_B = 1 \end{cases} \quad (4)$$

月桂酸-十四烷:

$$\begin{cases} \ln X_A = 13.47 - 4369.92/T \\ \ln X_B = 18.47 - 5150.03/T \\ X_A + X_B = 1 \end{cases} \quad (5)$$

通过 MATLAB 软件分别计算上述方程组 (3)~(5), 获得正癸酸-月桂酸甲酯、正癸酸-正癸醇和月桂酸-十四烷二元复合物体系的理论共熔点及对应的摩尔比, 如表 3 所示。显然, 这三种二元有机复配物的理论最低共熔点在 $-1\sim 4^\circ\text{C}$ 的范围内, 接近于目标相变温度 $0\sim 8^\circ\text{C}$, 故可进一步通过实

验分析来探究它们的热物性能。

3 实验结果与讨论

3.1 二元有机复配物的热物性能

图 2 为正癸酸、月桂酸甲酯、正癸醇、月桂酸、十四烷及二元有机复配物 (正癸酸-月桂酸甲酯、正癸酸-正癸醇、月桂酸-十四烷) 的 FTIR 图谱, 由单一有机材料物理共混加热得到二元有机复配物, 其 FTIR 图谱中并没有新的官能团生成, 这说明二元有机复配物各组分之间能够共存, 即共混过程不发生化学反应。

图 3 和图 4 分别描述了不同二元有机复配物的差示扫描量热曲线及热物性数据, “ $\uparrow \text{exo}$ ” 表示放热方向, T_0 、 T_1 、 ΔH 分别表示起始温度、终止温度和相变焓。通过对比分析这两幅图, 可获得二元有机复配物的热物性能。

对于正癸酸-月桂酸甲酯二元有机复配物, 当组分摩尔比在 3 : 97~30 : 70 范围内, 月桂酸甲酯能够溶解正癸酸, 差示扫描量热曲线光滑且只有一个吸热峰。当组分摩尔比在 33 : 67~66 : 34 范围内, 月桂酸甲酯饱和, 无法溶解过量的正癸酸, 在室温下有不溶物质, 正癸酸-月桂酸甲酯的差示扫描量热曲线出现第二个吸热峰, 如图 3(a)、图 3(b) 和图 3(c) 所示。当组分摩尔比在 3 : 97~66 : 34 范围内, 二元有机复配物相变初始温度在 $1.62\sim 3.48^\circ\text{C}$ 的范围内变化, 波动比较小, 相变潜热处于 $165.35\sim 193.40 \text{ J/g}$ 之间。当正癸酸与月桂酸甲酯的摩尔比为 30 : 70, 相变初始温度为 1.62°C 、相变终止温度为 8.15°C 、相变焓为 193.40 J/g , 如图 4(a) 所示, 此时相变潜热最高, 性价比最高, 相变初始温度和相变终止温度合适, 适用于果品保质包装与物流技术。

对于正癸酸-正癸醇二元有机复配物, 当组分摩尔比在 3 : 97~36 : 64 范围内, 正癸醇能够溶解正癸酸, 差示扫描量热曲线光滑且只有一个吸热峰。当组分摩尔比在 39 : 61~66 : 64 范围内, 正癸醇饱和, 无法溶解过量的正癸酸, 在室温下有不溶物质, 正癸酸-正癸醇的差示扫描量热曲线出现第二个吸热峰, 如图 3(d) 和图 3(e) 所示。当组分摩尔比在 3 : 97~66 : 34 范围内, 二元有机复配物的相变初始温度在 $-2\sim 8^\circ\text{C}$ 范围内变化, 相变潜热处于 $154.97\sim 198.27 \text{ J/g}$ 之间。相变初始温度先从 4.6°C 降低到 -2°C , 当正癸酸摩尔比达到 24% 时, 相变初始温度开始上升到 0°C 以上, 最后稳

表 3 二元有机复配物最低共熔点

Table 3 The lowest common melting point of binary organic compound

Sample	The lowest common melting point/ $^\circ\text{C}$	Molar ratio
Decanoic acid-methyl laurate	-0.86	29 : 71
Decanoic acid-1 decanol	-0.74	29 : 71
Lauric acid-tetradecane	3.58	13 : 87

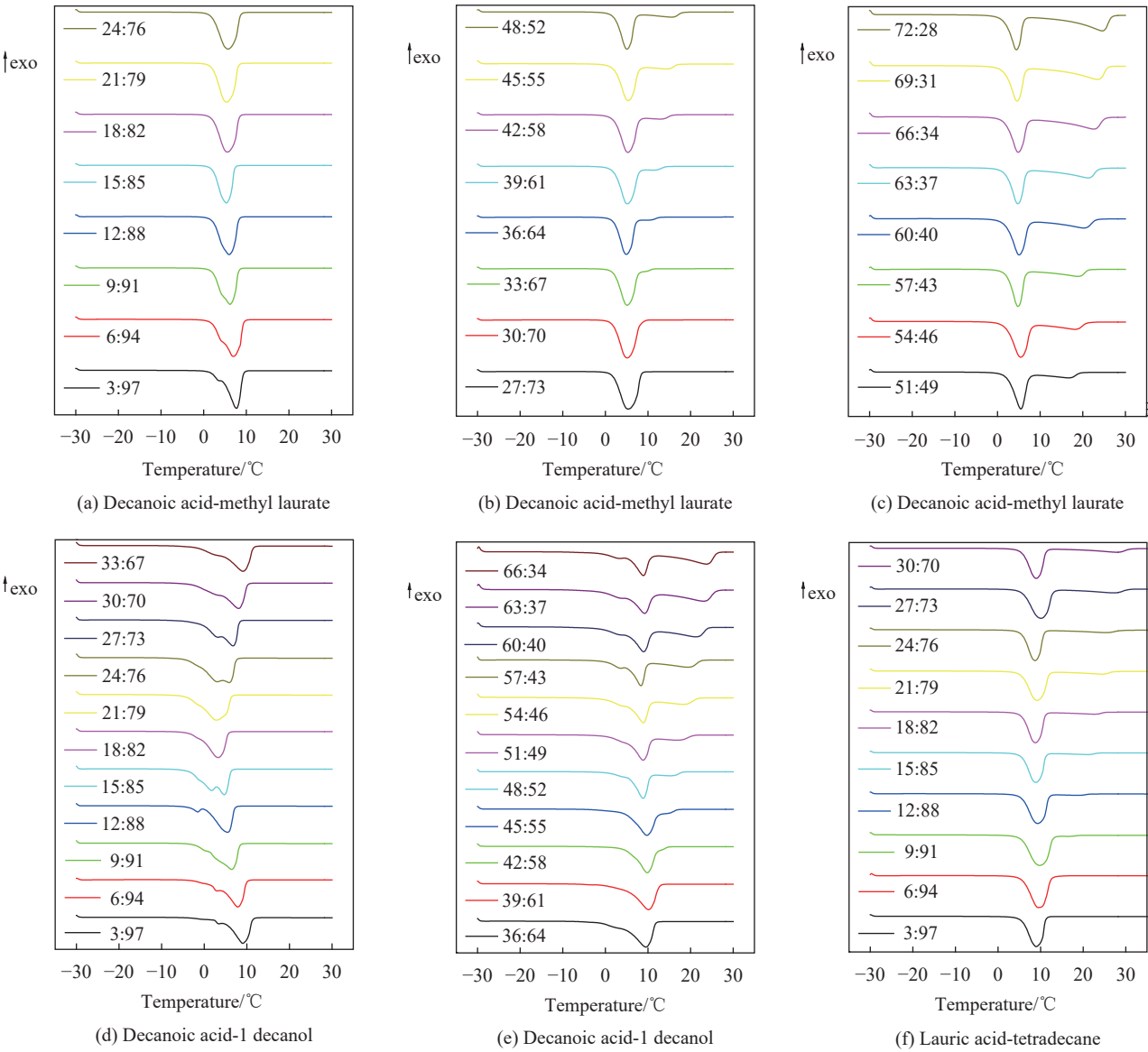


图 3 二元有机复配物的差示扫描量热曲线

Fig. 3 Differential scanning calorimetry curves of binary organic compound

定到 4℃ 左右，波动较大。正癸酸-正癸醇二元复配物的相变初始温度范围广、相变潜热较高、规律性较明显。当正癸酸与正癸醇的摩尔比为 36 : 64，相变初始温度为 3.80℃、相变终止温度为 11.72℃、相变焓为 180.94 J/g，如图 4(b) 所示，此时相变潜热较高，性价比最高，相变初始温度和相变终止温度合适，亦适用于果品包装。

对于月桂酸-十四烷二元有机复配物，当组分摩尔比在 3 : 97~21 : 79 范围内，十四烷能够溶解月桂酸，差示扫描量热曲线光滑且只有一个吸热峰。当组分摩尔比在 24 : 76~30 : 70，十四烷饱和，无法溶解过量的月桂酸，在室温下有不溶物质，

月桂酸-十四烷的差示扫描量热曲线出现第二个吸热峰，如图 3(f) 所示。二元有机复配物的相变初始温度为 5~6℃ 且波动最小，相变潜热为 205.80~217.94 J/g。十四烷成本较高，它与月桂酸的复配有 利于大幅度降低成本。当月桂酸与十四烷的摩尔比为 21 : 79，相变初始温度为 5.51℃、相变终止温度为 26.74℃、相变焓为 216.46 J/g，如图 4(c) 所示，此时相变潜热较高，性价比最高，也适用于果品包装。

3.2 相变储能材料的热物性能

3.2.1 MBA 交联剂含量对溶胀程度的影响

PNIPAM 凝胶在二元有机复配物的溶胀程度

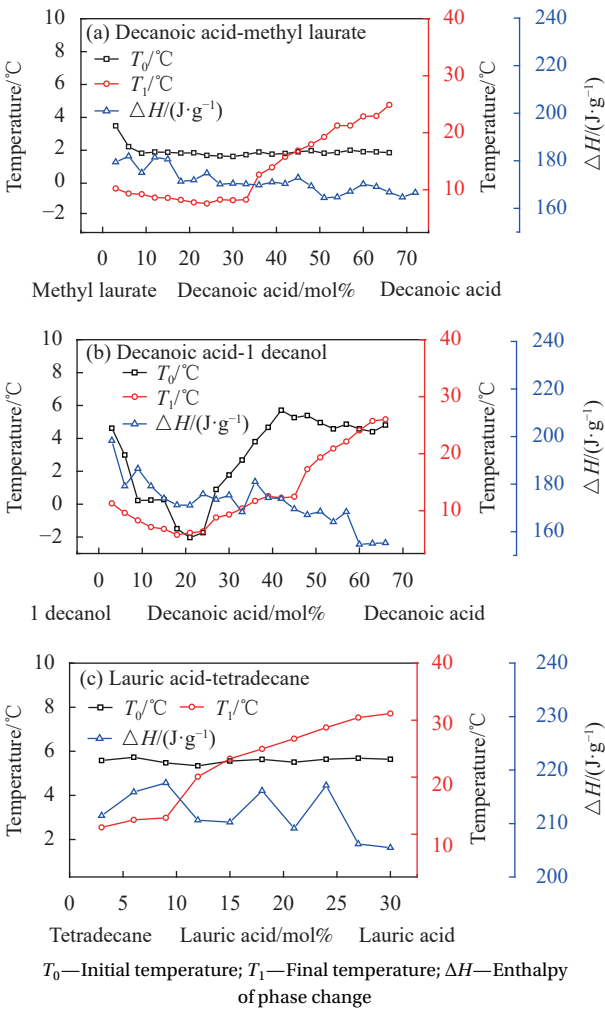


图 4 二元有机复配物的热物性数据

Fig. 4 Thermophysical data of binary organic compound

取决于 pH 值、温度以及凝胶的交联强度等，选用单体浓度分别为 0.5 mol/L、1 mol/L、1.5 mol/L 和 2 mol/L 的 PNIPAM 凝胶进行溶胀，以探究单体浓度对溶胀程度的影响。由于 NIPAM 浓度为 0.5 mol/L 的凝胶成胶性弱，无法得到成型性好的

凝胶，故无法进行溶胀实验。如图 5(a) 所示，单体浓度为 1 mol/L 的 PNIPAM 凝胶具有最高的溶胀度，在其他条件不变时，单体浓度越小，越有利于凝胶对二元有机复配物的吸附。选用交联剂含量分别为 NIPAM 质量的 0.25%、0.5%、0.75% 和 1% 的 PNIPAM 凝胶进行溶胀，进一步探究 MBA 交联剂含量对溶胀程度的影响。图 5(b) 所示的实验结果表明，交联剂含量为 NIPAM 质量的 0.25% 的 PNIPAM 凝胶具有最高的溶胀度，在其他条件不变时，交联剂越少，越有利于凝胶对二元有机复配物的吸附，但是交联剂含量为 NIPAM 质量的 0.25% 的 PNIPAM 凝胶在溶胀之后过于柔软，形状稳定性不好。因此制备 PNIPAM 凝胶的单体浓度为 1 mol/L，交联剂含量为 NIPAM 质量的 0.5%。

3.2.2 PEG 作致孔剂对 PNIPAM-y%PEGx 凝胶物化性能的影响

在 PNIPAM 凝胶的制备过程中加入致孔剂 PEG，得到 PNIPAM-y%PEGx 凝胶，可以有效增加凝胶中胞元的尺寸。致孔剂聚乙二醇在 PNIPAM-y%PEGx 凝胶形成的过程中并不参与反应，只是占据一定的空间，在凝胶形成之后，可以通过去离子水浸泡法去除致孔剂聚乙二醇。图 6 为 PNIPAM、PNIPAM-40%PEG1000 两种凝胶的 FTIR 图谱，显然两种凝胶的 FTIR 图谱相同。其中 3 300 cm^{-1} 为 NH 的伸缩振动，2 945 cm^{-1} 为聚合物主链上饱和 CH_3 的振动吸收，1 650 cm^{-1} 属于 $\text{C}=\text{O}$ 的双键伸缩振动(酰胺 I 带)，1 540 cm^{-1} 属于 CNH 的摇摆振动(酰胺 II 带)，1 387 cm^{-1} 和 1 459 cm^{-1} 为 CH_3 的吸收峰，在 $\text{PN}_{1000}40$ 凝胶的 FTIR 图谱中 1 150~1 050 cm^{-1} 处没有观察到典型的 COC 吸收，说明 PNIPAM-40%PEG1000 凝胶中没有 PEG1000，

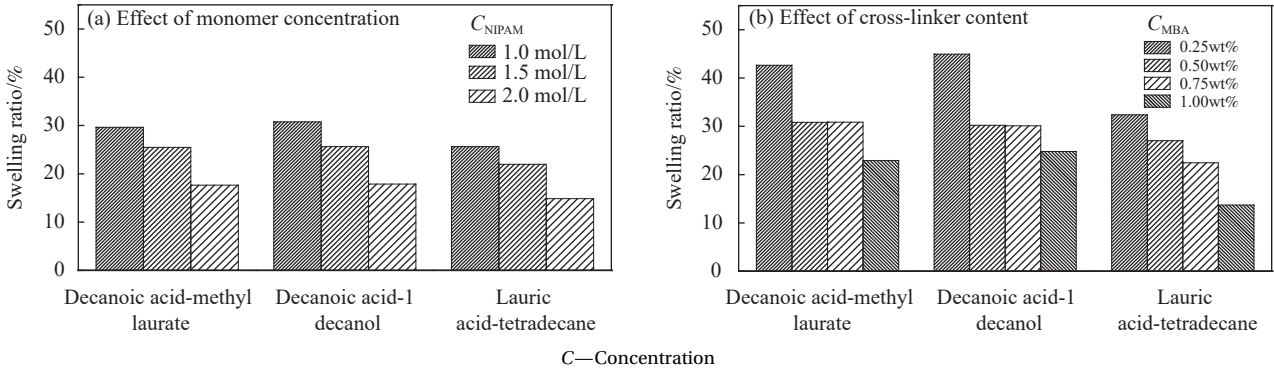


图 5 PNIPAM 凝胶在二元有机复配物中的溶胀度

Fig. 5 Swelling ratios of PNIPAM gels in binary organic compounds

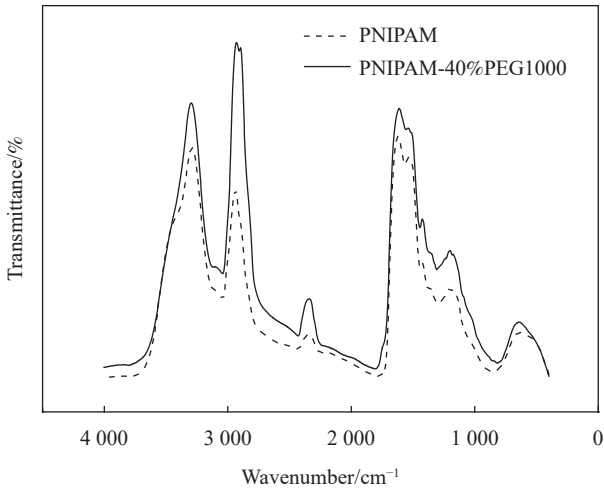


图6 PNIPAM 和 PNIPAM-40%PEG1000 凝胶的 FTIR 图谱

Fig. 6 FTIR spectra of the gel PNIPAM and PNIPAM-40%PEG1000

PEG1000 分子仅在凝胶聚合过程中充当致孔剂，没有参与 PNIPAM-40%PEG1000 凝胶的形成反应，在反应完成后通过在去离子水中浸泡除去。

3.2.3 PEG 分子量及含量对溶胀程度的影响

凝胶 PNIPAM 与凝胶 PNIPAM- $y\%$ PEG x 内部含有丰富的微胞结构，如图 7 所示，从凝胶 PNIPAM 及 PNIPAM- $y\%$ PEG x 的 SEM 图像 (S4800 场发射扫描电镜冷场，S4800 型，日立 Hitachi 公司) 可以看出，PEG 分子量越大，形成胞元的尺寸越大，但是溶胀度不会随着其一直增大，溶胀结果见图 8 所示。实验结果表明，PNIPAM-40%PEG1000 凝胶在二元有机复配物中具有最高的溶胀率：在正癸酸-月桂酸甲酯中，PNIPAM-40%PEG1000 凝胶的溶胀度可以达到 53.31%；在正癸酸-正癸醇中，PNIPAM-40%PEG1000 凝胶的溶胀度可以达到 53.70%；在月桂酸-十四烷中，PNIPAM-40%PEG1000 凝胶的溶胀度可以达到 52.47%。这主要是由于当 PEG 的分子量为 4 000、8 000 和 10 000 时，由于微胞尺寸较大且毛细管力较弱，造成微胞之间导热性能较低且凝胶吸附能力差；当不含 PEG 或 PEG 分子量为 200 时，凝胶为微胞单元较小，吸附二元有机复配物的能力较差，相应所得的有机相变储能材料的相变潜热也较小。凝胶完全浸没在二元有机复配物中成为一个整体，整个微胞呈现出有些透明凝胶状态，这表明此时二元有机复配物的质量超过了凝胶的饱和吸附量。用自封袋分别装入 100 g 的 PNIPAM-40%PEG1000/正癸酸-月桂酸甲酯、PNIPAM-40%PEG1000/正癸酸-正癸

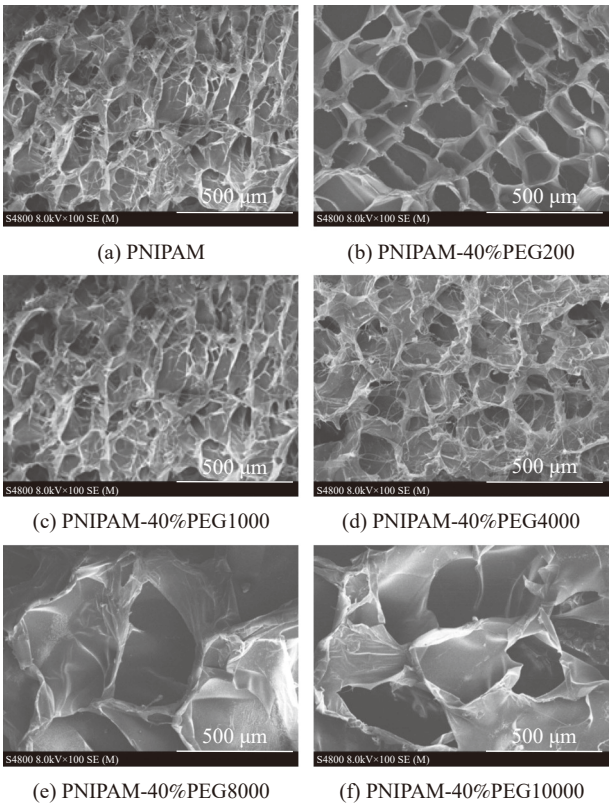


图7 PNIPAM- $y\%$ PEG x 凝胶的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of the PNIPAM- $y\%$ PEG x gels

醇及 PNIPAM-40%PEG1000/月桂酸-十四烷，并进行冷冻处理，随后将其放置于 30℃ 的恒温恒湿箱中 8 h(模拟夏季高温情况)，最后从自封袋中取出相变储能材料并进行称重，质量损失率分别为 2.8%、5.7% 和 5.1%，说明 PNIPAM-40%PEG1000 凝胶能够有效减少二元有机复配物的泄露量。

3.2.4 相变温度和相变潜热

相变温度和相变潜热是决定相变储能材料能否适用于冷链物流的重要条件。通过 PNIPAM- $y\%$ PEG x 凝胶对二元有机复配物进行吸附得到相变储能材料，添加致孔剂 PEG 可以提高凝胶内部微胞的尺寸，提高凝胶的溶胀率，但是胞元越大，凝胶的毛细管作用力就越小，因此凝胶的溶胀率不会随着致孔剂分子量及含量的增加而一直增加，如图 8 所示。PNIPAM-40%PEG1000 凝胶在三种二元有机复配物中的溶胀效果最好，相变潜热最高，如图 9 所示。这三种相变储能材料的热物性能为：(1) 正癸酸-月桂酸甲酯(摩尔比 30 : 70)对应的相变储能材料为 PNIPAM-40%PEG1000/正癸酸-月桂酸甲酯，其相变初始温度为 3.2℃、相变焓为 188.10 J/g；(2) 正癸酸-正癸醇(摩尔比 36 : 64)对

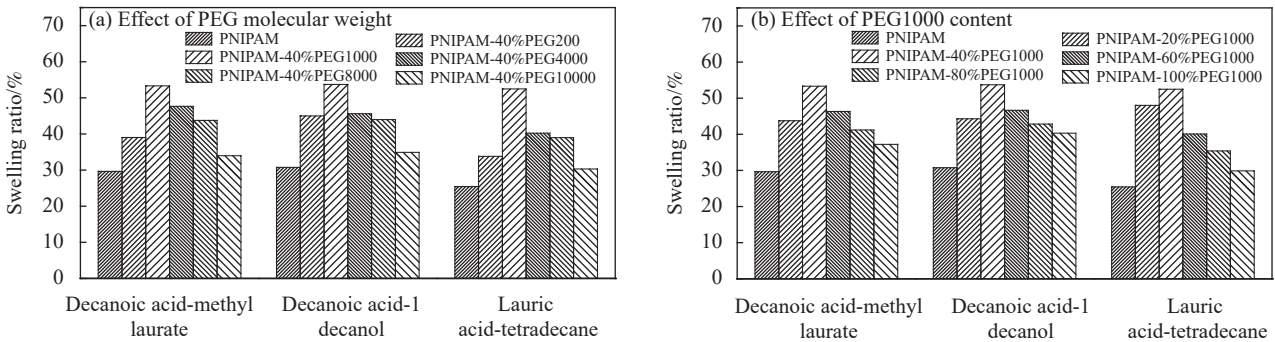


图 8 PNIPAM-y%PEGx 凝胶在二元有机复配物中的溶胀性能

Fig. 8 Swelling performance of PNIPAM-y%PEGx gel in binary organic compounds

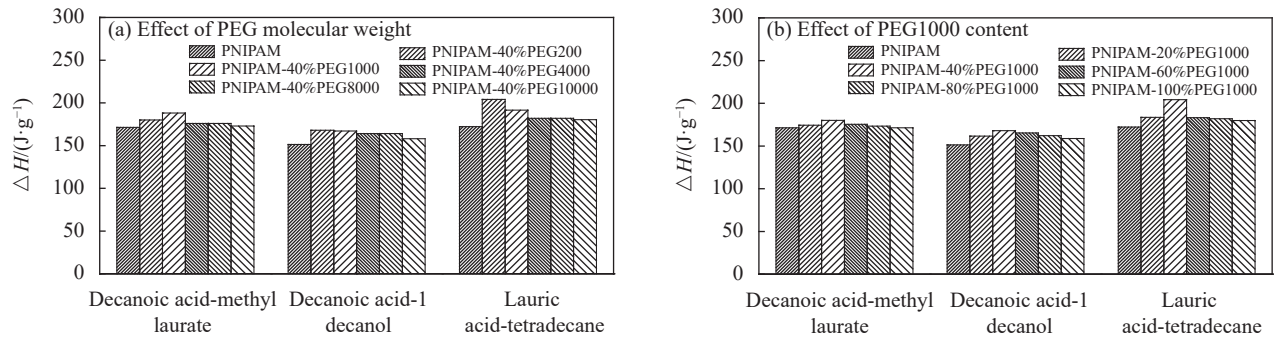


图 9 PNIPAM-y%PEGx/二元有机复配物的相变焓

Fig. 9 Enthalpy of phase transition of PNIPAM-y%PEGx/binary organic compounds

应的相变储能材料为 PNIPAM-40%PEG1000/正癸酸-正癸醇相变储能材料，其相变初始温度为 1.2℃、相变焓为 177.74 J/g；(3) 月桂酸-十四烷(摩尔比 21 : 79)对应的相变储能材料为 PNIPAM-40%PEG1000/月桂酸-十四烷相变储能材料，其相变初始温度为 4.2℃、相变焓为 206.17 J/g。

4 结论

(1) 通过物理共混法得到三种相变温度适当、相变潜热较高的二元有机复配物：正癸酸-月桂酸甲酯、正癸酸-正癸醇和月桂酸-十四烷，这三种二元有机复配物无过冷和相分离现象、相变温度范围是 0~5℃，且具有可逆的熔化和凝固性能，满足果品保鲜包装的要求。

(2) 由于二元有机复配物在相变过程中会有液相生成，不可避免地会发生泄漏，利用聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 凝胶的吸油性可以对三种二元有机复配物进行吸附，可以减少其在应用过程中的泄漏量。

(3) 当在 PNIPAM 凝胶的制备过程中加入致孔剂聚乙二醇 1000(PEG1000)，凝胶在二元有机复配物的溶胀度提高，制备出三种适用于果品保质包

装与物流技术的有机相变储能材料：PNIPAM-40%PEG1000/正癸酸-月桂酸甲酯、PNIPAM-40%PEG1000/正癸酸-正癸醇及 PNIPAM-40%PEG1000/月桂酸-十四烷相变储能材料。

参考文献：

[1] 孙士嵩, 汪致洵, 林湘宁, 等. 含热电联供型光热电站与建筑相变储能的离网型综合能源系统[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(20): 5926-5937.
SUN S T, WANG Z X, LIN X N, et al. Off-grid integrated energy system with combined heat and power CSP plants and phase change storage building[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(20): 5926-5937(in Chinese).
[2] 翟天尧, 李廷贤, 作斯, 等. 高热膨胀石墨/硬脂酸定形相变储能复合材料的制备及储/放热特性[J]. 科学通报, 2018, 63(7): 674-683.
ZHAI T Y, LI T X, WU S, et al. Preparation and thermal performance of form-stable expanded graphite/stearic acid composite phase change materials with high thermal conductivity[J]. Chinese Science Bulletin, 2018, 63(7): 674-683(in Chinese).
[3] HADIYA J P, SHUKLA A K N. Thermal energy storage using phase change materials: A way forward[J]. International Journal of Global Energy Issues, 2018, 41: 108-127.

- [4] YANG Y, PANG Y, LIU Y, et al. Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite as novel form-stable phase change material for indoor energy saving[J]. *Materials Letters*, 2018, 216: 220-223.
- [5] 纪旭阳, 金兆国, 梁福鑫. 相变材料在建筑节能中的应用[J]. 功能高分子学报, 2019, 32(5): 541-549.
JI X Y, JIN Z G, LIANG F X. Application of phase change materials in building energy conservation[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2019, 32(5): 541-549(in Chinese).
- [6] 王曼婷, 高泽华, 兰楚文, 等. 基于相变材料 $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ (GST)的微波可调超材料器件研究[J]. 电子元件与材料, 2019, 38(2): 64-70.
WANG M T, GAO Z H, LAN C W, et al. Microwave tunable metadvice based on phase-change materials $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ (GST)[J]. *Electronic Components and Materials*, 2019, 38(2): 64-70(in Chinese).
- [7] WEI F, LI Y, SUI Q, et al. A novel thermal energy storage system in smart building based on phase change material[J]. *Smart Grid, IEEE Transactions on*, 2019, 10: 2846-2857.
- [8] 李晓燕, 张晓雅, 邱雪君, 等. 相变蓄冷技术在食品冷链运输中的研究进展[J]. 包装工程, 2019, 40(15): 150-157.
LI X Y, ZHANG X Y, QIU X J, et al. Research progress of phase change cold storage technology in food cold chain transportation[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(15): 150-157(in Chinese).
- [9] 李玉洋, 章学来, 徐笑锋, 等. 正辛酸-肉豆蔻酸低温相变材料的制备和循环性能[J]. 化工进展, 2018, 37(2): 689-693.
LI Y Y, ZHANG X L, XU X F, et al. Preparation and cyclic properties of low temperature phase change materials of N-caprylic acid and myristic acid[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(2): 689-693(in Chinese).
- [10] 林胤志, 李传常. 相变储能材料及其冷链运输应用[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(3): 1040-1050
LIN N Z, LI C C. Phase change materials for energy storage in cold-chain transportation[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(3): 1040-1050(in Chinese).
- [11] 颜江龙, 魏霞. 相变储能材料在建筑节能中的研究进展与应用[J]. 现代化工, 2019, 39(11): 48-52.
JI J L, WEI X. Research progress in phase change energy storage materials and application in buildings energy saving[J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(11): 48-52(in Chinese).
- [12] FASHANDI M, LEUNG S N. Sodium acetate trihydrate-chitin nanowhisker nanocomposites with enhanced phase change performance for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 178: 259-265.
- [13] 何媚娟, 杨鲁伟, 张振涛. 无机相变材料 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的过冷特性[J]. 化工学报, 2017, 68(11): 4016-4024.
HE M Z, YANG L W, ZHANG Z T. Supercooling characteristics of inorganic phase change material $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2017, 68(11): 4016-4024(in Chinese).
- [14] 章学来, 徐蔚雯, 刘田田, 等. 月桂酸-癸酸/十四醇-十二烷复合相变储能材料的制备与性能研究[J]. 制冷学报, 2016, 37(1): 60-64.
ZHANG X L, XU W W, LIU T T, et al. Preparation and properties of lauric acid-decanoic/tetradecyl alcohol-dodecane composite as PCMs for thermal energy storage[J]. *Journal of Refrigeration*, 2016, 37(1): 60-64(in Chinese).
- [15] WANG Y, LIU Z, NIU X, et al. Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for low-temperature thermal energy storage[J]. *Energy and Fuels*, 2019, 33: 1631-1636.
- [16] 王朝贺. 有机复合相变蓄能传热材料的制备及性能研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2020.
WANG C H. Preparation and characterization of organic composite phase change energy storage and heat transfer materials[D]. Nanchang: Nanchang University, 2020(in Chinese).
- [17] 周孙希, 章学来, 刘升, 等. 癸醇-棕榈酸/膨胀石墨低温复合相变材料的制备与性能[J]. 化工学报, 2019, 70(1): 290-297.
ZHOU S X, ZHANG X L, LIU S, et al. Preparation and properties of decyl alcohol-palmitic acid/expanded graphite low temperature composite phase change material[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2019, 70(1): 290-297(in Chinese).
- [18] 贾蒲悦, 武卫东, 王益聪, 等. 新型复合低温相变蓄冷材料的研制及热物性优化[J]. 化工学报, 2019, 70(7): 2758-2765.
JIA P Y, WU W D, WANG Y C, et al. Preparation and thermophysical property optimization of a new composite phase change material for cold storage[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2019, 70(7): 2758-2765(in Chinese).
- [19] 左建国, 李维仲, 徐士鸣, 等. 辛酸/月桂酸作为相变蓄冷材料的热性能研究[J]. 太阳能学报, 2012, 33(1): 131-134.
ZUO J G, LI W Z, XU S M, et al. Thermal properties of caprylic acid and lauric acid as phase change cool storage material[J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2012, 33(1): 131-134(in Chinese).
- [20] 黄雪, 崔英德, 尹国强, 等. 正癸酸-棕榈酸-硬脂酸三元脂肪酸复合相变材料的热性能[J]. 化工新型材料, 2015, 43(1): 114-116.
HUANG X, CUI Y D, YIN G Q, et al. Thermal property of ternary fatty acid of decanoic acid-palmitic acid-stearic acid composite phase change materials[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(1): 114-116(in Chinese).
- [21] 李云涛, 晏华, 汪宏涛, 等. 正癸酸-月桂酸-硬脂酸三元低共熔

体系/膨胀石墨复合相变材料的制备与表征[J]. 材料导报, 2017, 31(2): 94-99.

LI Y T, YAN H, WANG H T, et al. Preparation and characterization of decanoic acid-lauric acid-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded graphene composite phase change material with a low eutectic temperature[J]. Materials Reports, 2017, 31(2): 94-99(in Chinese).

[22] TANG Y, ALVA G, HUANG X, et al. Thermal properties and morphologies of MA-SA eutectics/CNTs as composite PCMs in thermal energy storage[J]. Energy and Buildings, 2016, 127: 603-610.

[23] 方玉堂, 谢鸿洲, 梁向晖, 等. 聚苯乙烯-二氧化硅@十四烷复合纳米相变胶囊的表征及其乳液性能[J]. 化工学报, 2015, 66(2): 800-805.

FANG Y T, XIE H Z, LIANG X H, et al. Characterization of polystyrene-silica@N-tetradecane composite nano-encapsulated phase change material and Its emulsion performance[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2015, 66(2): 800-805(in Chinese).

[24] 周孙希, 章学来, 刘升, 等. 十四烷-正辛酸有机复合相变材料的制备和性能[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(4): 692-697.

ZHOU S X, ZHANG X L, LIU S, et al. Preparation and thermal property of a tetradecane-octanoic acid eutectic phase change material[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(4): 692-697(in Chinese).

[25] 中国国家标准化管理委员会. 傅里叶变换红外光谱仪: GB/T 21186—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Fourier transform infrared spectrometer: GB/T 21186-2007[S]. Beijing: China Standards Press, 2007(in Chinese).

[26] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 差示扫描量热法(DSC)第3部分: 熔融和结晶温度及热焓的测定: GB/T 19466.3—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics differential scanning calorimetry (DSC)-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization: GB/T 19466.3—2004[S]. Beijing: China Standards Press, 2004(in Chinese).

[27] 中国国家标准化管理委员会. 浓缩天然胶乳硫化胶乳溶胀度的测定: GB/T 14797.3—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

Standardization Administration of the People's Republic of China. Natural rubber latex concentrate- prevulcanized rubber latex-Determination of swelling capacity: GB/T 14797.3—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).