(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101880452 A
(43)申请公布日 2010.11.10

(21)申请号 200910107077.8

(22)申请日 2009.05.08

(71)申请人 深圳先进技术研究院
地址 518067 广东省深圳市南山区南海大道1019号南山医疗器械产业园3A

(72)发明人 王依海 孙蓉 赖茂柏 吴晓琳 于淑会 杜如虚

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224
代理人 曾旻辉

(51)Int.Cl.
C08L 75/04(2006.01)
C08K 5/101(2006.01)
C08K 5/09(2006.01)
C08K 9/04(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08K 3/26(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54)发明名称

具有调温功能的高分子复合纳米材料及其制备方法

(57)摘要

一种具有调温功能的新型高分子复合纳米材料及其制备方法属于新型纳米材料的技术领域。这种具有调温功能的新型高分子复合纳米材料，其特征在于：在聚氨酯高分子材料体相中引入特定的相变储能材料、复合纳米填料和稳定剂；其相变储能材料的添加量为10-30wt%，相变潜热值为115-175J·g^{-1};其纳米填料和稳定剂的添加量分别为1.5-7.5wt%和2-6wt%。该具有调温功能的新型高分子复合纳米材料的调温有效区间可以在5-50℃之间。本发明还提供了制备这种具有调温功能的新型高分子复合纳米材料的方法。这种具有调温功能的新型高分子复合纳米材料具有调温储能效果明显、性能稳定、成本低、制备方法简便易行等优点，是一种具有广阔应用前景的新型高分子复合纳米材料。

CN 101880452 A

1. 一种具有调温功能的新型高分子复合纳米材料，其特征在于，含有聚氨酯高分子材料、有机相变储能材料、复合纳米填料和稳定添加剂，各组分含量比为：

聚氨酯高分子材料：60-85wt％；

有机相变储能材料：10-30wt％；

复合纳米填料：1.5-7.5wt％；

稳定添加剂：2-6wt％。

2. 如权利要求 1 所述的具有调温功能的新型高分子复合纳米材料，其特征在于，所述的有机相变储能材料为硬脂酸乙酯、硬脂酸异丙酯、硬脂酸丁酯、碳数为 14-21 的脂肪族正烷烃、月桂酸、癸酸及肉豆蔻酸中的一种或两种以上。

3. 如权利要求 1 所述的具有调温功能的新型高分子复合纳米材料，其特征在于，所述的复合纳米填料为表面经过修饰的纳米二氧化硅颗粒、纳米碳酸钙颗粒及纳米磷酸钙颗粒中的一种或两种以上。

4. 如权利要求 3 所述的具有调温功能的新型高分子复合纳米材料，其特征在于，所述的纳米二氧化硅颗粒、纳米碳酸钙颗粒或纳米磷酸钙颗粒是通过液相原位反应进行了表面修饰，表面带有长碳链或官能团的纳米颗粒。

5. 如权利要求 1 所述的具有调温功能的新型高分子复合纳米材料，其特征在于，所述的稳定添加剂为聚乙二醇或聚甲基丙烯酸甲酯。

6. 如权利要求 1 所述的具有调温功能的新型高分子复合纳米材料，其特征在于，该新型高分子复合纳米材料的调温有效区间在 5-50℃之间。

7. 一种制备具有调温功能的新型高分子复合纳米材料的方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供包含的有机相变储能材料的溶液；

将的复合纳米填料加入上述包含有机相变储能材料的溶液中形成溶液 A；

制备包含催化剂的溶液 B；

提供加入的稳定添加剂的经多元醇类反应得到的含有的聚氨酯高分子材料的溶液 C；

将溶液 A、溶液 B、溶液 C 混合并搅拌均匀；

加入异氰酸酯、发泡剂和固化剂，混合后搅拌均匀，迅速倒入模具中保温发泡成型；

所加入的各种材料的量满足使生成的复合纳米材料中具有如下比例：聚氨酯高分子材料：60-85wt％、有机相变储能材料：10-30wt％、复合纳米填料：1.5-7.5wt％、稳定添加剂：2-6wt％。

8. 如权利要求 7 所述的制备具有调温功能的新型高分子复合纳米材料的方法，其特征在于，提供包含有机相变储能材料的溶液的步骤中，将有机相变储能材料在恒温 30℃的条件下以 200rpm 的搅拌速度搅拌 25 分钟。

9. 如权利要求 7 所述的制备具有调温功能的新型高分子复合纳米材料的方法，其特征在于，复合纳米填料至少分两次加入包含有机相变储能材料的溶液，加入的时间间隔不小于 2 分钟。

10. 如权利要求 7 所述的制备具有调温功能的新型高分子复合纳米材料的方法，其特征在于，溶液 A、溶液 B、溶液 C 混合的顺序及条件为：

先将溶液 A 与溶液 C 混合搅拌 10 分钟，再加入溶液 B 混合搅拌 8-10 分钟，整个混合搅

拌的温度维持在 30℃ -35℃。

11. 如权利要求 7 所述的制备具有调温功能的新型高分子复合纳米材料的方法，其特征在于，将溶液 A、溶液 B、溶液 C 混合之前，将以 2，4- 二异氰酸基甲苯为封端剂的聚己二酸乙二醇酯与溶液 A 混合搅拌，其中聚己二酸乙二醇酯添加量不超过有机相变储能材料含量的 15wt％。

具有调温功能的高分子复合纳米材料及其制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种复合纳米材料及其制备方法，尤其是涉及一种具有调温功能的高分子复合纳米材料及其制备方法。

【背景技术】

[0002] 以纳米 (10^{-9}m) 材料为代表的小尺度新材料，因为具备不同于传统材料的性能，在诸多领域具有广阔的应用前景。纳米材料可分为纳米相材料和纳米复合材料：纳米相材料是指分散的纳米颗粒，又称纳米晶体；纳米复合材料是包含了纳米颗粒与纳米颗粒复合、纳米颗粒与较大尺度块体复合以及复合纳米薄膜等。通过设计，将选定纳米颗粒或者纳米结构作为添加成分，与高分子材料基体复合，会为高分子材料带来性能上的增强和优化。随着纳米材料研究的深入，人们对于纳米材料的特殊性能发挥于各种实用领域拥有很高期待。

[0003] 在能源领域，纳米材料与能源相关的研究包括：储能、能量转化、改进制造工艺（通过节省原材料和提高速率）、节能、可再生能源的开发等。例如，在节能方面，利用纳米技术可以提供更好的绝热材料、发展效率更高的照明和燃烧体系、运输部门可以使用更轻却更坚固的材料。

[0004] 在环境领域，纳米材料具有极高的比表面积，本身还有许多特殊性质，作为化学催化剂的研究已经在燃料电池、光催化反应、有机合成反应等领域展开。而纳米材料在废水处理、空气净化等方面的应用也未被忽视。

[0005] 另一方面，随着当今环境和能源问题被日益关注，绿色节能和可持续发展的理念深入人心，具有调温功能的相变储能材料以其独特的性质在新型节能材料领域成为又一个极有应用潜力的热点。相变储能材料 (Phase Change Materials，PCM) 是利用相变物质在温度高于相变点时吸收热量而发生相变（熔化吸热过程），当温度下降至相变点以下时，发生逆向相变（凝固放热过程）进行工作的。在相变区间内，相变储能材料能够吸收（或放出）热量，使其温度不再升高（或降低）或升高（或降低）较少，其相结构的变化是可逆的，所以可以循环使用。研究表明，应用相变储能材料调控温度有如下优点：(1) 简单的配置，不必要成套的管路装置和设备；(2) 管理和维护简便，方便使用；(3) 可充分利用太阳能和废热（冷），有显著的节能效率；(4) 在大规模推广前提下，价格会相当便宜。相变储能材料的研究一直是备受材料科学领域研究者的关注，针对其进行的各类研究涉及的内容十分广泛。美国的Mavleous和Desy利用相变材料制成了具有加热背垫的衣服。美国的Outlast公司在纺织品中使用了这类材料，用于生产特种调温服装和床上用品，日本的大和公司也研制了调节冷热功能的服装，令穿着者感觉舒适。在被动式太阳能房领域，Dr.Maria Telkes和她的同行们做了大量工作。这项工作最早开展于二战后，Dr.Maria Telkes，Dr.G.A.Lane等系统研究了多种备选材料的理化性能和制备方案，并在马萨诸塞州建立了世界上第一座太阳能暖房。1983年，Dr.G.A.Lane主编并出版了《太阳能存储：潜热材料》(Solar heat storage：latent heat material)，对这一领域以前的工作作出归纳总结。上世纪六十年代后，随着载人空间技术的飞跃发展，美国国家航空和宇宙航行局 (NASA) 大力发展了相变储

能材料的热控技术。在阿波罗 15 号 (The Apollo 15 Lunar Rover Vehicle) 中，这种新材料已经被成功地应用于信号处理单元、驱动控制电子器件和月球通讯中继单元，Apollo 15 飞行中产生的热被相变储能材料储存，在两次飞行间隙通过辐射方式散向空间。空间实验室 (The Skylab)SL-1 采用了相变储能材料以防止液体循环辐射器系统中返回液体温度的过度变化。70 年代早期，日本三菱公司和东京电力公司联合进行了用于采暖和制冷系统的调温储能材料的研究。德国材料学家 Krichel 的兴趣则更倾向于基础理论的研究和基本数据的测量，并提出了若干种材料最适合在 100℃以下使用。德国的西门子公司还研究了相变储能材料在多孔陶瓷材料中的应用。上个世纪九十年代后，研究者发现，小尺度分散的材料被封装入连续相基质中，能量传递的效率虽比表面积的大幅增大而增大，而对基质本体的机械性能影响很小。这一优势对于调温储能材料的实际应用具有根本性的影响，相关研究工作在基础研究和应用领域再次成为焦点，取得了一系列重要成果。

[0006] 国内的研究者在相变储能材料的研究领域也做了出色的工作。清华大学的张寅平和同行们在相变材料的研究和热物理问题的研究方面做了系统性的基础和应用研究工作。同济大学的张东和吴科如以石膏、水泥为基体，制备了含有相变储能材料的新型建筑材料，该材料耐久性较好。西安交通大学的孙志林和屈宗长关注的目标是相变储能技术在太阳能热泵中的应用。上海交通大学的马捷和夏冬莺研制了一种固 - 液相变材料常压下热膨胀率和作功量数字测量装置。但是应该注意到，对相变储能材料的应用研究仍存在很多空白点，或者有理论构想而欠缺实用方案。

[0007] 另外，应用广泛的聚氨酯类高分子，是聚氨基甲酸酯的简称。凡是在高分子主链上含有重复 -NHCOO- 基团的高分子化合物通称为聚氨酯。工业上生产的一类聚氨酯高分子材料是聚醚多元醇或聚酯多元醇与异氰酸酯反应，是常用的保温节能材料，其保温和节能效果在现有基础上，还有相当的提升空间。

[0008] 将纳米材料、相变储能材料与高分子材料三个重要的材料研究方向结合起来，可以得到新型的复合材料，兼具三者的优点，这一构想正受到国内外研究者的重视。利用这种构想可以将聚氨酯高分子材料的保温节能效果显著提高，但在此方面欠缺可操作性的方案报道。

【发明内容】

[0009] 有鉴于此，有必要提供一种具有调温功能的新型高分子复合纳米材料，将纳米材料、相变储能材料与高分子材料的优点结合，使高分子材料的保温节能效果显著提高。

[0010] 此外还提供一种制备该新型高分子复合纳米材料的方法。

[0011] 一种具有调温功能的新型高分子复合纳米材料，含有 ：

[0012] 聚氨酯高分子材料，有机相变储能材料，复合纳米填料和稳定添加剂，各组分含量比为 ：

[0013] 聚氨酯高分子材料 ：60-85wt％ ；

[0014] 有机相变储能材料 ：10-30wt％ ；

[0015] 复合纳米填料 ：1.5-7.5wt％ ；

[0016] 稳定添加剂 ：2-6wt％。

[0017] 包含了纳米材料、相变储能材料与高分子材料的新型高分子纳米材料将三者的优

点结合起来，使高分子材料的保温节能效果显著提高。

[0018] 优选地，所述的有机相变储能材料为硬脂酸乙酯、硬脂酸异丙酯、硬脂酸丁酯、碳数为 14-21 的脂肪族正烷烃、月桂酸、癸酸及肉豆蔻酸中的一种或几种。

[0019] 优选地，所述的复合纳米填料为表面经过修饰的纳米二氧化硅颗粒、纳米碳酸钙颗粒及纳米磷酸钙颗粒中的一种或几种。

[0020] 在优选的实施例中，所述的纳米二氧化硅颗粒、纳米碳酸钙颗粒或纳米磷酸钙颗粒是通过液相原位反应进行了表面修饰，表面带有长碳链或官能团的纳米颗粒。有助于纳米颗粒在多元醇体系中均匀分散。

[0021] 其中，所述的稳定添加剂为聚乙二醇或聚甲基丙烯酸甲酯。

[0022] 该新型高分子复合纳米材料的调温有效区间在 5-50℃之间。

[0023] 一种具有调温功能的新型高分子复合纳米材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

[0024] 提供包含有机相变储能材料的溶液；

[0025] 将复合纳米填料加入上述包含有机相变储能材料的溶液中形成溶液 A；

[0026] 制备包含催化剂的溶液 B；

[0027] 提供加入稳定添加剂的多元醇类溶液 C；

[0028] 将溶液 A、溶液 B、溶液 C 混合并在一定的条件下搅拌均匀；

[0029] 加入异氰酸酯、发泡剂和固化剂，混合后搅拌均匀，迅速倒入模具中保温发泡成型；

[0030] 所加入的各种材料的量满足使生成的复合纳米材料中具有如下比例：聚氨酯高分子材料：60-85wt％、有机相变储能材料：10-30wt％、复合纳米填料：1.5-7.5wt％、稳定添加剂：2-6wt％。

[0031] 在优选的实施例中，提供包含有机相变储能材料的溶液的步骤中，将有机相变储能材料在恒温 30℃的条件下以 200rpm 的搅拌速度搅拌 25 分钟。

[0032] 在优选的实施例中，复合纳米填料至少分两次加入包含有机相变储能材料的溶液，加入的时间间隔不小于 2 分钟。

[0033] 溶液 A、溶液 B、溶液 C 混合的顺序及条件为：

[0034] 先将溶液 A 与溶液 C 混合搅拌 10 分钟，再加入溶液 B 混合搅拌 8-10 分钟，整个混合搅拌的温度维持在 30℃ -35℃。

[0035] 在优选的实施例中，将溶液 A、溶液 B、溶液 C 混合之前，将以 2,4- 二异氰酸基甲苯为封端剂的聚己二酸乙二醇酯与溶液 A 混合搅拌，其中聚己二酸乙二醇酯添加量不超过有机相变储能材料含量的 15wt％。这个处理可以提高该新型有机高分子纳米材料的耐久度。

【具体实施方式】

[0036] 本发明涉及将纳米材料、相变储能材料与高分子材料结合起来形成具有调温功能的新型高分子复合纳米材料，该新型高分子复合纳米材料包含聚氨酯高分子材料，有机相变储能材料，复合纳米填料和稳定添加剂，各组分含量比为：

[0037] 聚氨酯高分子材料：60-85wt％；

[0038] 有机相变储能材料：10-30wt％；

[0039] 复合纳米填料：1.5-7.5wt％；

[0040] 稳定添加剂：2-6wt％。

[0041] 所形成的新型有机高分子复合纳米材料兼具纳米材料、相变储能材料与高分子材料的优点，使高分子材料的保温节能效果显著提高。

[0042] 采用以下步骤制备具有保温功能的新型高分子复合纳米材料：

[0043] 1. 提供包含有机相变储能材料的溶液，理论上，任何材料都能作为相变储能材料，但实际上相变储能材料一般要满足下面一些条件：①相变温度和使用目标相匹配；②相变潜热大；③价廉易得；④化学稳定性好；⑤和存储容器的相容性好；⑥热稳定性好；⑦具有良好的传热及流动性能；⑧具有较低的蒸汽压。另外，储能材料还应具有无毒、无味、相变时体积变化小、无过冷或过冷度小、无相分凝现象、不易燃等性质。有机物具有相变温度适应性好、相变潜热大、理化性能稳定等优点，因而被广泛使用。本发明中优选的有机相变储能材料为硬脂酸乙酯、硬脂酸异丙酯、硬脂酸丁酯、碳数为 14-21 的脂肪族正烷烃、月桂酸、癸酸或肉豆蔻酸中的一种或几种。在制备过程中，使用正烷烃作为主要成分，在30℃的温度下融化后，加入少量其他有机相变储能材料，并搅拌均匀。

[0044] 2. 将复合纳米填料加入上述包含有机相变储能材料的溶液中形成溶液 A，复合纳米填料是通过液相原位反应进行了表面修饰，表面带有长碳链或官能团的纳米颗粒。有助于纳米颗粒在其后的制备步骤中的多元醇溶液中的均匀分散。优选为纳米二氧化硅颗粒、纳米碳酸钙颗粒或纳米磷酸钙颗粒中的一种或几种。为保证纳米颗粒的均匀分散，还可以采取分多次加入复合纳米填料的方式，每次加入都进行搅拌。

[0045] 3. 制备包含催化剂的溶液 B。

[0046] 4. 提供加入稳定添加剂的多元醇类溶液 C，稳定添加剂为聚乙二醇或聚甲基丙烯酸甲酯，多元醇优选为 1,3- 丙二醇。

[0047] 5. 将溶液 A、溶液 B、溶液 C 混合搅拌，优选的实施例中，三种溶液混合的顺序及条件为：首先将溶液 A 和溶液 C 混合搅拌 10 分钟，然后将溶液 B 加入混合 8-10 分钟，混合搅拌的温度维持在 30℃ -35℃之间。

[0048] 6. 加入异氰酸酯、发泡剂和固化剂，混合后搅拌均匀，迅速倒入模具中保温发泡成型。发泡剂优选为少量的二氯甲烷和水，固化剂优选为二苯甲基二异氰酸酯。

[0049] 实施例 1

[0050] 1. 将 6g 正十七烷加热至 30℃融化，边搅拌边滴加 1g 正十六烷、0.5g 正十八烷和 0.25g 硬脂酸乙酯，恒温 30℃搅拌 25min，搅拌速度为 200rpm。

[0051] 2. 将 1.8g 表面修饰的油溶性二氧化硅纳米颗粒分 10 次加入 1 中所述的处于搅拌和恒温条件下的混合液中，每次添加相隔不少于 2min。搅拌至分散均匀，此溶液以下简称为溶液 A。

[0052] 3. 在 20℃下，将 16g 甲苯二异氰酸酯与 0.14g 硅油混合搅拌 15min，搅拌速度为 400rpm。待搅拌 10min 后，加入 0.012g 的三乙烯二胺，0.036g 的辛酸亚锡，搅拌均匀，并恒温至 30℃。此溶液以下简称为溶液 B。

[0053] 4. 将 32g 的 1,3- 丙二醇与 0.8g 聚乙二醇混合，搅拌 5min，搅拌速度为 200rpm，并恒温至 30℃。此溶液以下简称为溶液 C。

[0054] 5. 先将 A、溶液 C 混合并搅拌 10min，然后与溶液 B 混合搅拌 8-10min，维持反应体

系温度在 30-35℃之间，同时迅速滴加 1mL 的二氯甲烷和 2-3 滴水作为发泡剂，2-3 滴二苯甲基二异氰酸酯为固化剂。

[0055] 6. 将 5 中的混合液迅速倒入备好的模具中，并维持反应体系温度在 30-35℃之间。

[0056] 7. 1 小时后打开模具，即可得到含有相变储能材料的新型聚氨酯泡沫。

[0057] 得到的复合纳米材料中聚氨酯高分子材料含量为 82wt％，有机相变储能材料含量为 13wt％。

[0058] 实施例 2

[0059] 1. 将 7.5g 正十七烷加热至 30℃融化，边搅拌边滴加 2g 正十六烷和 0.4g 硬脂酸异丙酯，恒温 30℃搅拌 25min，搅拌速度为 200rpm。

[0060] 2. 将 1.5g 表面修饰的碳酸钙纳米颗粒分 5 次加入 1 中所述的处于搅拌和恒温条件下的混合液中，每次添加相隔不少于 2min。搅拌至分散均匀，此溶液以下简称为溶液 A。

[0061] 其他步骤中与实施例 1 中相同。

[0062] 得到的复合纳米材料中聚氨酯高分子材料含量为 81wt％，有机相变储能材料含量为 17wt％。

[0063] 实施例 3

[0064] 1. 将 6g 正十七烷加热至 30℃融化，边搅拌边滴加 0.4g 正十六烷、1g 正十八烷的石蜡和 0.2g 硬脂酸丁酯，恒温 30℃搅拌 25min，搅拌速度为 200rpm。

[0065] 2. 将 1g 油溶性二氧化硅纳米颗粒与 0.5g 表面修饰的磷酸钙纳米颗粒分 10 次加入 1 中所述的处于搅拌和恒温条件下的混合液中，每次添加相隔不少于 2min。搅拌至分散均匀，此溶液以下简称为溶液 A。

[0066] 其他步骤中与实施例 1 中基本相同。

[0067] 其中在第 5 步中，加入溶液 B 混合之前，将 0.8g 2,4- 二异氰酸基甲苯为封端剂的聚己二酸乙二醇酯加入溶液 A 与溶液 C 的混合溶液中。

[0068] 得到的复合纳米材料中聚氨酯高分子材料含量为 83wt％，有机相变储能材料含量为 13wt％。

[0069] 实施例 4

[0070] 1. 将 7g 正十六烷加热至 30℃，边搅拌边滴加 1g 正十五烷、1g 正十四烷、0.4g 硬脂酸丁酯和 0.1g 月桂酸，恒温 30℃搅拌 25min，搅拌速度为 200rpm。

[0071] 2. 将 0.9g 表面修饰的碳酸钙纳米颗粒分 5 次加入 1 中所述的处于搅拌和恒温条件下的混合液中，每次添加相隔不少于 2min。搅拌至分散均匀，此溶液以下简称为溶液 A。

[0072] 3. 在 20℃下，将 7g 甲苯二异氰酸酯与 0.07g 硅油混合搅拌 15min，搅拌速度为 400rpm。待搅拌 10min 后，加入 0.006g 的三乙烯二胺，0.018g 的辛酸亚锡，搅拌均匀，并恒温至 30℃。此溶液以下简称为溶液 B。

[0073] 4. 将 14g 的 1,3- 丙二醇与 0.6g 聚乙二醇混合，搅拌 5min，搅拌速度为 200rpm，并恒温至 30℃。此溶液以下简称为溶液 C。

[0074] 5. 先将 A、溶液 C 混合并搅拌 10min，然后与溶液 B 混合搅拌 8-10min，维持反应体系温度在 30-35℃之间，同时迅速滴加 0.55mL 的二氯甲烷和 1-2 滴水作为发泡剂，1-2 滴二苯甲基二异氰酸酯为固化剂。

[0075] 6. 将 5 中的混合液迅速倒入备好的模具中，并维持反应体系温度在 30-35℃之间。

[0076] 7.1 小时后打开模具，即可得到含有相变储能材料的新型聚氨酯泡沫。

[0077] 得到的复合纳米材料中聚氨酯高分子材料含量为 67wt%，有机相变储能材料含量为 29wt%。

[0078] 实施例 5

[0079] 1. 将 7g 正十七烷加热至 30℃融化，边搅拌边滴加 1g 正十六烷、1g 正十八烷、0.4g 硬脂酸丁酯和 0.1g 月桂酸，恒温 30℃搅拌 25min，搅拌速度为 200rpm。

[0080] 2. 将 1g 表面修饰的磷酸钙纳米颗粒分 5 次加入 1 中所述的处于搅拌和恒温条件下的混合液中，每次添加相隔不少于 2min。搅拌至分散均匀，此溶液以下简称为溶液 A。

[0081] 3. 在 20℃下，将 11.9g 甲苯二异氰酸酯与 0.11g 硅油混合搅拌 15min，搅拌速度为 400rpm。待搅拌 10min 后，加入 0.009g 的三乙烯二胺，0.027g 的辛酸亚锡，搅拌均匀，并恒温至 30℃。此溶液以下简称为溶液 B。

[0082] 4. 将 23.8g 的 1,3- 丙二醇与 0.7g 聚乙二醇混合，搅拌 5min，搅拌速度为 200rpm，并恒温至 30℃。此溶液以下简称为溶液 C。

[0083] 5. 先将 A、溶液 C 混合并搅拌 10min，然后与溶液 B 混合搅拌 8-10min，维持反应体系温度在 30-35℃之间，同时迅速滴加 0.8mL 的二氯甲烷和 2-3 滴水作为发泡剂，2-3 滴二苯甲基二异氰酸酯为固化剂。

[0084] 6. 将 5 中的混合液迅速倒入备好的模具中，并维持反应体系温度在 30-35℃之间。

[0085] 7.1 小时后打开模具，即可得到含有相变储能材料的新型聚氨酯泡沫。

[0086] 得到的复合纳米材料中聚氨酯高分子材料含量为 77wt%，有机相变储能材料含量为 21wt%。

[0087] 实施例 6

[0088] 1. 将 3g 正十五烷加热至 30℃，边搅拌边滴加 2g 硬脂酸异丙酯、3g 正十四烷和 0.4g 癸酸，恒温 30℃搅拌 25min，搅拌速度为 200rpm。

[0089] 2. 将 1.5g 表面修饰的油溶性二氧化硅纳米颗粒分 5 次加入 1 中所述的处于搅拌和恒温条件下的混合液中，每次添加相隔不少于 2min。搅拌至分散均匀，此溶液以下简称为溶液 A。

[0090] 3. 在 20℃下，将 9.8g 甲苯二异氰酸酯与 0.09g 硅油混合搅拌 15min，搅拌速度为 400rpm。待搅拌 10min 后，加入 0.007g 的三乙烯二胺，0.02g 的辛酸亚锡，搅拌均匀，并恒温至 30℃。此溶液以下简称为溶液 B。

[0091] 4. 将 19.6g 的 1,3- 丙二醇与 0.7g 聚乙二醇混合，搅拌 5min，搅拌速度为 200rpm，并恒温至 30℃。此溶液以下简称为溶液 C。

[0092] 5. 先将 A、溶液 C 混合并搅拌 10min，然后与溶液 B 混合搅拌 8-10min，维持反应体系温度在 30-35℃之间，同时迅速滴加 0.7mL 的二氯甲烷和 1-2 滴水作为发泡剂，2-3 滴二苯甲基二异氰酸酯为固化剂。

[0093] 6. 将 5 中的混合液迅速倒入备好的模具中，并维持反应体系温度在 30-35℃之间。

[0094] 7.1 小时后打开模具，即可得到含有相变储能材料的新型聚氨酯泡沫。

[0095] 得到的复合纳米材料中聚氨酯高分子材料含量为 74wt%，有机相变储能材料含量为 21wt%。

[0096] 上述实施例中的复合纳米材料的调温储能效果明显，可调温度在 5-50℃之间，能

够很好地满足需要调温储能的各种场合，具有广阔的应用前景。

[0097] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。