



(21) 申请号 202010711334.5

审查员 赖焕然

(22) 申请日 2020.07.22

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111793473 A

(43) 申请公布日 2020.10.20

(73) 专利权人 三峡大学

地址 443002 湖北省宜昌市西陵区大学路8号

(72) 发明人 周昌林 杨营 肖宇 汪磊 刘杨

李永双 李德江 谈云志

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

42103

代理人 成钢

(51) Int. Cl.

C09K 5/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

形状稳定相变材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低密度、高相变焓值的形状稳定相变储热(蓄冷)材料,解决了相变材料使用过程中的易泄露和不耐形变的缺点。本发明分为两部分:一方面对现有胶凝材料进行重新设计,采用低成本的自身模板法,以热固性高分子材料作为胶凝材料,制备高负载量的形状稳定相变材料,从而实现相变材料具有较大的相变焓值;另一方面,采用具有“栅格”且耐迁移的复合包装材料装载上述相变材料,进一步提高相变材料体系的耐迁移和抗形变特性,从而整体上实现相变储热(蓄冷)材料的轻量化和高相变焓值。

1. 形状稳定相变材料的制备方法,其特征在于,具体制备方法如下:

(1) 将SBS和/或SEBS、过氧化物交联剂和相变材料混合均匀,然后将上述混合物放置于低于相变材料相变温度5℃下,并在该温度期间保持24h,使相变材料结晶,相变材料为石蜡、有机醇、有机酸、高级脂肪酸与醇的酯化物中的一种或多种,使SBS和/或SEBS与过氧化物交联剂富集于相变材料结晶体之外并形成浓度富集,所述的SBS或SEBS的材料中苯乙烯与丁二烯比例为60:40-90:10,在25%wt甲苯溶液黏度 $\geq 1000\text{cp}$ ,分子结构为线型或星型结构,SBS或SEBS、过氧化物交联剂和相变材料的质量比为100:0.1-1.0:300-1000;

(2) 将上述体系置于60-120℃之间进行反应,使SBS或SEBS与过氧化物交联剂反应的凝胶网络形成于相变材料结晶体之间,形成的凝胶网络,从而制得形状稳定相变材料。

2. 根据权利要求1所述的形状稳定相变材料的制备方法,其特征在于,过氧化物交联剂包括过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、双叔丁基过氧化二异丙苯中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的形状稳定相变材料的制备方法,其特征在于,所述的有机醇、有机酸、高级脂肪酸与醇的酯化物包括癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十四烷酸、软脂酸、十二醇、十四醇、十六醇、棕榈酸丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸异丙酯、硬脂酸丁酯中的任意一种或多种。

## 形状稳定相变材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于相变储热(蓄冷)领域,具体涉及相变储热(蓄冷)材料的凝胶化制备和耐迁移、抗形变的柔性相变储热(蓄冷)材料。

### 背景技术

[0002] 在相变储热(蓄冷)材料应用中,为了满足不同应用领域的要求,已经发现诸多相变材料可以满足不同应用领域的温度要求。如应用于低温保鲜领域的相变材料有相变温度为 $-30\sim 24^{\circ}\text{C}$ 的无机盐溶液、石蜡、聚乙二醇(PEG)、有机醇等;应用于空调节能、建筑恒温环境中,有无机盐水合物、石蜡、PEG、有机酸等。这些相变储热(蓄冷)材料在相变前后均存在固液转变,因此这些相变材料统称为固液相变材料。未经任何包覆(负载)和凝胶化改性的固液相变材料在相变温度以上为液体,在使用过程中为了防止固液相变材料出现泄漏,目前主要采用以下三类方式:通过塑料容器或袋子封装固液相变材料、通过物理吸附或增容固液相变材料制备成形状稳定相变材料、通过化学反应将具有反应活性的固液相变材料如PEG通过聚氨酯合成转变为固固相变材料。然而,目前上述方法如塑料容器封装相变材料存在额外的容器重量、增加运输成本、容器回收利用性差、导致使用成本高等缺点。采用柔性聚乙烯塑料袋封装无机相变蓄冷剂如冰袋已经得到广泛应用;虽然解决了塑料容器的问题,但是目前该类聚乙烯柔性包装应用于有机相变材料如石蜡、有机醇等固液相变材料封装时,聚乙烯等柔性包装材料对其阻隔性差,储存及使用过程中有机相变材料分子一直向外渗透,容易对运输物产生污染。严重时渗透出来的有机小分子相变材料在静电作用下也会产生火灾等隐患。另外,现有的柔性聚乙烯封装袋抗形变性能差,特别是对于装载密封大量相变材料后,受重力影响,易出现下端聚集大量液体,上端仅少量相变材料的问题,不利于相变材料的均匀分布,引起温度分布不均匀等问题,导致部分医药品失效。采用吸附剂如多孔材料或高比表面粉末材料吸附固液相变材料制备成形状稳定相变材料虽然可以解决固液相变材料的泄露问题,但是传统廉价的多孔材料如膨胀石墨、二氧化硅、木粉等材料对固液相变材料的负载量低(通常只有 $100\sim 200\%$ ),导致该类方法制备的形状稳定相变材料焓值低。近年来,为了提高固液相变材料的负载量实现高相变焓值,以牺牲模板法、冰模板-冷冻干燥法等制备的介孔碳材料、石墨烯等无机气凝胶材料陆续报道出来,并具有很高的固液相变材料负载量( $>1000\%$ ),同时具有几乎与固液相变材料相当的相变焓值。但是上述材料存在制造成本高昂、无法实现产业化应用等缺点。实际上形状稳定相变材料中当固液相变材料负载量超过 $900\%$ 以后,其相变焓值已经和原固液相变材料几乎一致,继续提高负载量,相变焓值的提升空间已经不大,且过大的负载量导致材料受挤压后,固液相变材料犹如海绵里的水一样会明显泄露。固固相变材料虽然也可以很好解决固液相变材料的泄露,但也存在相变焓值低等问题,这主要是由于固液相变材料接枝到分子链上,受交联体系的影响,相变分子链段结晶受阻,结晶不完善。

[0003] 因此开发一种具有负载量高( $>400\%$ )、阻隔性优良、抗形变的封装形状稳定相变材料体系对于相变储热(蓄冷)体系,特别是对于目前医药品、水果、海鲜等冷链运输具有重

要意义。

## 发明内容

[0004] 针对现有的相变材料存在的缺点和不足,本发明提供了一种采用固液相变材料自身模板法构建高固液相变材料负载量的形状稳定相变材料的方法,并采用具有栅格结构的多层复合柔性包装材料封装上述形状稳定相变材料构建相变储热(蓄冷)材料系统。该方法通过有机固液相变材料结晶过程中固液相变材料分子自身结晶如球状、片状或针状晶体,对其他分子形成“排异”效应,从而有效将高分子包覆材料浓缩到晶体之间,进一步通过交联反应形成网络状交联高分子结构,从而实现高固液相变材料负载量(或包覆率)的形状稳定相变材料;同时为了使该相变储热(蓄冷)体系更具有抗形变特性,在上述材料封装于具有栅格结构的柔性阻隔包装材料内部,形成具有高相变焓值、耐迁移和抗形变的相变储热(蓄冷)体系。

[0005] 本发明采用固液相变材料自身结晶为模板控制合成高分子交联网络,从而进一步制备形状稳定相变材料。其具体实施方法为:首先将热固性高分子材料预聚体或者可交联高分子材料与有机或无机相变材料混合均匀,接着加入相应的交联剂并充分混合均匀后,备用。然后将上述混合液装载于具有“栅格”且耐迁移的复合包装材料内,密封后放置于相变材料相变温度以下0-20℃并保持12-30h,使热固性高分子材料预聚体或者可交联高分子材料与相应交联剂被相变材料结晶“排除”到晶体之外,并在晶体之外形成预聚体或者可交联高分子材料与相应交联剂的浓度富集,利于高分子凝胶网络形成于相变材料结晶体之间,从而有利于降低凝胶材料的用量即提高相变材料的负载量和形状稳定相变材料的相变焓值。最后,将上述体系置于40-120℃之间,使预聚体或者可交联高分子材料与相应交联剂充分反应,形成凝胶网络并实现对相变材料的包覆,即可得到高负载量、高相变焓值且形状稳定的相变材料。

[0006] 针对上述问题,本发明提供形状稳定相变材料的制备方法,具体制备方法如下:

[0007] 首先,将SBS或SEBS、过氧化物交联剂和相变材料混合均匀,然后将上述混合物放置于低于相变材料相变温度下,使相变材料结晶,并在该温度期间保持12-30h,使SBS或SEBS与过氧化物交联剂富集于相变材料结晶体之外并形成浓度富集;

[0008] 最后,将上述体系置于60-120℃之间进行反应,使SBS或SEBS与过氧化物交联剂反应的凝胶网络形成于相变材料结晶体之间,形成的凝胶网络,从而制得形状稳定相变材料。

[0009] SBS或SEBS的材料中苯乙烯与丁二烯比例为60:40-90:10,在25%wt甲苯溶液黏度 $\geq 1000\text{cp}$ ,分子结构为线型或星型结构。

[0010] 过氧化物交联剂包括过氧化氢、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、双叔丁基过氧化二异丙苯中的一种或多种。

[0011] 相变材料为石蜡、有机醇、有机酸、高级脂肪酸与醇的酯化物及其组合物。

[0012] 所述的相变材料中,石蜡选用相变温度为0-140℃的石蜡,有机醇、有机酸、高级脂肪酸与醇的酯化物为癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十四烷酸、软脂酸、十二醇、十四醇、十六醇、棕榈酸丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸异丙酯、硬脂酸丁酯。

[0013] SBS或SEBS、过氧化物交联剂和相变材料的质量比为100:0.1-1.0:300-1000。

[0014] 本发明与现有技术相比,具有以下优点及突出性效果:通过自身模板法形成高分

子材料交联网络,可有效降低凝胶材料的用量,提高固液相变材料的负载量(或包覆率),从而提高形状稳定相变材料的相变焓值。通过本方法,可有效避免牺牲模板法或者冰模板法制备多孔材料的工艺过程,简化形状稳定相变材料的制备工艺。同上述方法相比,具有能耗低、成本低、可规模化生产等优势,利于本技术的规模化应用和推广。通过具备栅格结构的柔性复合包装封装,可实现相变储热(蓄冷)材料的轻量化和低成本化,在食品、医药品冷链运输中具有广阔的应用前景。

### 具体实施方式

#### [0015] 实施例1

[0016] 以相变石蜡、有机醇、有机酸等固液相变材料为包覆对象的形状稳定相变材料体系的制备方法为:

[0017] 首先将SBS(10%wt甲苯溶液黏度 $\sim 1000\text{cp}$ ,B/S为60/40)1000g和SEBSS(星型结构,巴陵石化-604,B/S为67/33)1000g、过氧化二异丙苯40g和Sasol相变石蜡RT-2、十二醇固液相变材料按照质量比1:1混合均匀,取12000g,然后将上述混合物放置于低于相变材料相变温度下,使相变材料结晶,并在该温度期间(相变温度 $5^{\circ}\text{C}$ )保持24h,使SBS和SEBS与过氧化物交联剂富集于相变材料结晶体之外并形成浓度富集,利于后期SBS、SEBS与过氧化物交联剂反应的凝胶网络形成于相变蓄冷剂结晶体之间,从而有利于降低凝胶材料的用量。

[0018] 最后,将上述体系置于 $120^{\circ}\text{C}$ 之间,使SBS、SEBS与过氧化物交联剂充分反应,形成的凝胶网络,从而制得相变石蜡、有机醇形状稳定相变材料。并将该果冻状凝胶挤出,灌注于柔性复合包装材料之间,再通过热封封口,使相变凝胶材料固化在柔性复合包装材料栅格之间,最终形成具有耐迁移和抗形变的相变储热(蓄冷)体系。

#### [0019] 实施例2

[0020] 同实施例1制备过程,其中SEBS(巴陵石化503T线型,B/S为67/33)2000g,交联剂双叔丁基过氧化二异丙苯30g,固液相变材料为上海焦耳相变蜡(型号为2T8)、十四醇,按照质量比1:1混合均匀,取10150g。详细配方见表1。

#### [0021] 实施例3

[0022] 同实施例1制备过程,其中SEBS(巴陵石化688星型,B/S为87/13)2000g,交联剂双叔丁基过氧化二异丙苯35g,固液相变材料为Sasol相变石蜡RT-27、月桂酸,按照质量比1:1混合均匀,取10175g。详细配方见表1。

#### [0023] 实施例4

[0024] 同实施例1制备过程,其中SEBS(巴陵石化561线型+星型,B/S为66/34)2000g,交联剂双叔丁基过氧化二异丙苯20g,固液相变材料为上海焦耳相变蜡T5、2T8,按照质量比1:1混合均匀,取10100g。详细配方见表1。

#### [0025] 实施例5

[0026] 同实施例1制备过程,其中SEBS(巴陵石化561线型+星型,B/S为66/34)2000g,交联剂双叔丁基过氧化二异丙苯20g,固液相变材料为上海焦耳相变蜡T20、棕榈酸丙酯、硬脂酸丁酯,按照质量比1:1:1混合均匀,取10100g。详细配方见表1。

#### [0027] 实施例6

[0028] 本实例与实施例5凝胶材料相同,其中固液相变材料为上海焦耳相变蜡T20、棕榈

酸丙酯、硬脂酸丁酯,按照质量比1:1:1混合均匀,取5000g,意在减少固液相变材料负载量,对比所制备的形状稳定相变材料的焓值等性能差异。详细配方见表1。

[0029] 对比试验:按照实施例1配方:SBS(10%wt甲苯溶液黏度~1000cp,B/S为60/40)1000g和SEBSS(星型结构,巴陵石化-604,B/S为67/33)1000g、过氧化二异丙苯40g和Sasol相变石蜡RT-2、十二醇固液相变材料按照质量比1:1混合均匀,取12000g混合均匀,得到MIX2。为了与本发明中以相变材料自身作为模板法制备形状稳定相变材料形成对比,该对比试验不将MIX2冷却到固液相变材料相转变温度以下使其结晶,与本实施例1不同处为:直接将上述MIX2灌封于柔性复合包装材料内,并放置于120℃烘箱中,保持2h,使SBS、SEBS与过氧化物交联剂充分反应。待其充分反应后,对其包覆固液相变材料的性能进行泄露试验评价。

[0030] 将上述实施例1-5制备的相变储热(蓄冷)材料体系进行储能性能测试,并经过200次循环老化测试,并观察其迁移和泄露情况,结果列于表1。

[0031] 表1形状稳定相变材料的配方及性能

| 实施例      | 相变温度范围/℃            | 熔 化 焓 值<br>(J/g) | 形状稳定相变材料外观及迁移情况                                                                 | 室温到 80℃ 循环加热-冷却及泄露试验 |
|----------|---------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1        | 5℃, 26℃             | 270              | 包覆性良好, 相变温度以上为凝胶块状; 表面无迁移, 无油腻感                                                 | 可耐 200 次以上循环老化, 无泄露  |
| 2        | 2-8 ℃ ,<br>35℃      | 285              | 包覆性良好, 相变温度以上为凝胶块状; 表面无迁移, 无油腻感                                                 | 可耐 200 次以上循环老化, 无泄露  |
| 3        | 27℃                 | 210              | 包覆性良好, 相变温度以上为凝胶块状; 表面无迁移, 无油腻感                                                 | 可耐 200 次以上循环老化, 无泄露  |
| [0032] 4 | 2-8℃                | 267              | 包覆性良好, 相变温度以上为凝胶块状; 表面无迁移, 所有试验袋无液体泄漏                                           | 可耐 200 次以上循环老化, 无泄露  |
| 5        | 10-15 ℃ ,<br>20-22℃ | 215              | 包覆性良好, 相变温度以上为凝胶块状; 表面无迁移, 所有试验袋无液体泄漏                                           | 可耐 200 次以上循环老化, 无泄露  |
| 6        | 10-15 ℃ ,<br>20-22℃ | 178              | 相对 5#样品, 6#包覆性较好, 相变温度以上为凝胶块状; 表面无迁移, 所有试验袋无液体泄漏。但是其固液相变材料负载量只有250%, 导致焓值较 5#低。 | 可耐 200 次以上循环老化, 无泄露  |
| 对比试验     | --                  | --               | 无法对固液相变材料进行包覆, 相变温度以上为呈流动液体状; 表面无迁移, 无油腻感(主要是密封袋阻隔其不迁移)                         | 泄露                   |