

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610117546.0

[51] Int. Cl.

C09K 5/02 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 5 月 9 日

[11] 公开号 CN 1958711A

[22] 申请日 2006.10.25

[21] 申请号 200610117546.0

[71] 申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城区人民
北路 2999 号

[72] 发明人 顾晓华 西 鹏 沈新元 高 屹
陈必成 纪贤炎 何卉伦

[74] 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所
代理人 黄志达 谢文凯

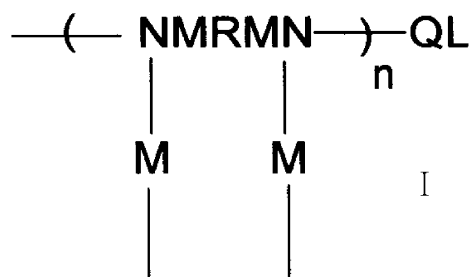
权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

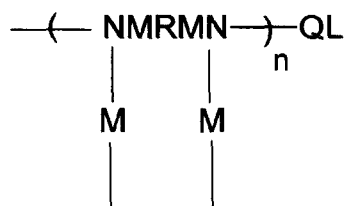
蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料及其制备方法。该材料是以聚乙二醇类为软段，脂肪族和芳香族异氰酸酯、带三羟基的物质为硬段，分子结构如下式 I，其制备方法包括如下(1)聚乙二醇端基异氰酸根活化样品预聚物的制备；(2)蛋白石/聚氨酯固-固相转变材料的制备。本发明制得的材料价格低廉、产品无毒害作用、制备工艺简单，而且天然绿色的纳米材料无机纳米蛋白石的加入不仅提高了相变焓值、提高了材料的热响应速率，又降低了材料的成本。它作为储能控温的智能材料，能够有效的节约能源，在农业、能源、纺织、建筑、电子等各种领域，具有广泛的应用前景。



1. 一种蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料, 其特征在于聚合物以聚乙二醇类为软段, 脂肪族和芳香族异氰酸酯、带三羟基的物质为硬段, 分子结构如下:



R 为聚乙二醇, 分子量为 200~2, 000, 000,

M 为二异氰酸酯的衍生物, N 为带三羟基的物质, Q 为溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料, 其特征在于: 聚乙二醇 R, 分子量为 1000~10000。
3. 根据权利要求 1 所述的一种蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料, 其特征在于: 二异氰酸酯的衍生物 M 选自 4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)、4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI), 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、己二异氰酸酯 (HDI)、1, 5-萘二异氰酸酯 (NDI)、多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI)、2, 6-二异氰酸基己酸甲酯 (LDI)、间苯二甲亚甲基二异氰酸酯 (XDI)、对二苯二异氰酸酯、间二苯二异氰酸酯中的任意一种。
4. 根据权利要求 1 所述的一种蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料, 其特征在于: 三羟基的物质 N 是甘油、三羟甲基丙烷、己三醇或三乙醇胺。
5. 根据权利要求 1 所述的一种蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料, 其特征在于: 溶剂 Q 是酮、醚、环醚、芳烃、酯或酸。
6. 一种蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料的制备方法, 其特征在于包括步骤如下:
- (1) 聚乙二醇端基异氰酸根活化样品预聚物的制备
- 取 0.005~0.05mol 的异氰酸酯类溶解在 10~30ml 的溶剂中, 滴加催化剂, 搅拌均匀, 加入 0.1g 无机纳米蛋白石, 在 N₂ 气保护的情况下加入 20~50ml 含有 0.002~0.02mol 的聚乙二醇溶液, 搅拌 5~30min, 加热回流, 反应 2~3 小时;
- (2) 蛋白石/聚氨酯固-固相转变材料的制备
- 取 0.005~0.05mol 的带三羟基的物质溶解在 10~30ml 的溶剂中, 滴加催化剂, 搅拌均匀, 在 N₂ 气保护下加热至回流, 反应 2~3 小时, 将产物的溶剂烘干。
7. 根据权利要求 6 所述的一种蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料的制备方法, 其特征在于:

- (1) 聚乙二醇 (M=2000) /4-甲苯二异氰酸酯预聚物的制备

取 0.01mol 的 4-甲苯二异氰酸酯溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，滴加催化剂，搅拌均匀，加入 0.1g 的无机纳米蛋白石的微粉，在 N₂ 气保护下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 2000 的聚乙二醇丙酮溶液，搅拌 10min 以后，加热至回流，反应 3 小时。

(2) 聚乙二醇 (M=2000) /4-甲苯二异氰酸酯/丙三醇/无机纳米蛋白石固-固相变材料的制备

取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，滴加催化剂，搅拌均匀，在 N₂ 气保护的情况下加热至回流，反应 3 小时后，将溶剂烘干。

8. 根据权利要求 6 所述的一种蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料的制备方法，其特征在于：

(1) 聚乙二醇 (M=10000) /4-甲苯二异氰酸酯预聚物的制备

取 0.01mol 的 4-甲苯二异氰酸酯溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，滴加催化剂，搅拌均匀，加入 0.1g 的无机纳米蛋白石微粉，在 N₂ 气保护下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 10000 的聚乙二醇丙酮溶液，搅拌 10min 以后，加热至回流，反应 3 小时后。

(2) 聚乙二醇 (M=10000) /4-甲苯二异氰酸酯/丙三醇/无机纳米蛋白石固-固相变材料的制备

取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，滴加催化剂，搅拌均匀，在 N₂ 气保护下加热至回流，反应 3 小时，将产物的溶剂烘干。

蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料及其制备方法

技术领域

本发明属于具有储能功能的固-固相变材料及其制备方法。具体涉及蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料及其制备方法。

背景技术

在信息、能源、材料作为三大支柱产业的时代，储能材料已受到越来越多的重视。相变储能及相变材料（phase change material, PCM）是近年来国内外在能源利用和材料科学方面开发研究的热点之一。目前应最广泛的是固-液相变材料和固-固相变材料。

固-液相变材料在相变过程中会出现液体状态，所以在使用时需要容器将相变材料与传热体分开，通过换热器实现传热流体与相变材料之间的热交换。这不仅增加了系统的成本，也限制了其使用范围。

固-固相变材料在相变化过程中一直保持固体状态，无需容器盛装，因此固-固相变较之固-液相变材料在应用上具有优势。常见的固-固相变材料有多元醇类和高分子类，其中多元醇储能材料在将其加热到固-固相变温度以上，由晶态固体变成塑性晶体时，因塑晶有很大的蒸汽压，易挥发损失，以致其使用时仍需要容器密封，也难以广泛应用。在这类相变材料，高分子固-固相变材料以其贮热容量大、容易制成各种形态、可以直接用作系统的结构材料等特点成为相变储能材料最有发展前途的研究领域。它主要分为两类：第一类为交联型结晶聚合物相变材料，第二类则是一些聚合物为基体的复合相变材料。

交联型结晶聚合物相变材料主要有聚烯烃类相变材料和聚乙二醇类相变材料。聚烯烃类相变材料中使用最多的是高密度聚乙烯，它价格低廉，相变潜热高，而且容易加工成各种形态。但也有很大缺点，如中国专利 CN1482204A，储能材料在发生相变时体积发生变化，反复的膨胀与收缩会缩短其使用寿命。聚乙二醇相变材料链结构简单，较易结晶，并可以通过调节相对分子质量来调节相变温度，起到提高焓值的作用，故具有较宽的应用范围。但聚乙二醇（PEG）本身却是一种固-液相转变材料，虽经各种处理后可将其转变为固-固相变材料，但却仍有许多不足之处，中国专利 CN1710012A，应用聚乙二醇形成的共混物不具有热塑性，吸附在纤维表面的聚乙二醇量较少，影响储热，恒温时间短。而且它的制备工艺复杂，使用的溶剂体系价格高，难以回收，致使该材料的成本相对提高。

另一类是以聚合物为基体的复合相变材料。当复合材料中的固-液相转变成分发生伴随有能量吸收或释放的相转变时，聚合物基体起到包覆和结构骨架的作用。虽有很多优点，但缺点也较为显著。如以石蜡为相变储能交联材料，虽有储热能力大、来源丰富、价格低廉等优

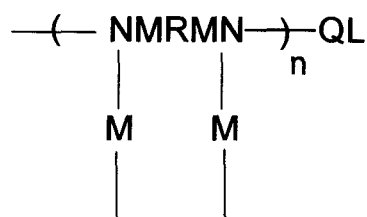
点, 但如中国专利 CN1754937A, 在材料的储热能力与形态稳定性之间却存在控制平衡较难的问题。多元醇/聚合物复合相变材料相变潜热比较大, 而且通过将 2 种以上多元醇物质按不同的比例进行混合可以改变相变温度和相变潜热, 以适应不同的应用领域。但也有一定的缺点, 在升高温度时多元醇的性能很不稳定、易挥发, 所以经过多次热循环后相变体系就会逐渐分解而失效, 寿命较短。

综上所述, 如何选择具有高相变焓、高效的热响应速率、高稳定性、适宜可控的相变温度、使用寿命长的固-固相变储能材料将成为人们研究的热点。

发明内容

本发明的目的是提供一种蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料及其制备方法, 该材料应用广泛, 工艺简单, 溶剂可以回收循环利用。

本发明所提供的蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料, 是以聚乙二醇类为软段, 脂肪族和芳香族异氰酸酯、带三羟基的物质为硬段, 分子结构如下:



所述 R 为聚乙二醇, 分子量为 200~2, 000, 000, 最佳分子量为 1, 000~10, 000 的任意一种;

所述 M 为二异氰酸酯的衍生物, 选自 4-甲苯二异氰酸酯 (TDI)、4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、己二异氰酸酯 (HDI)、1, 5-萘二异氰酸酯 (NDI)、多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI)、2, 6-二异氰酸基己酸甲酯 (LDI)、间苯二亚甲基二异氰酸酯 (XDI)、对二苯异氰酸酯、间二苯异氰酸酯的任意一种;

所述 N 为带三羟基的物质, 选自甘油、三羟甲基丙烷、己三醇、三乙醇胺的任意一种;

所述 Q 为溶剂, 选自酮、醚、环醚、芳烃、酯或酸中的任意一种。

所述 L 为催化剂, 选自三亚乙基二胺、三乙胺、N, N 二甲基环己基胺、辛酸亚锡、二丁基锡二月桂酸酯的任意一种。

上述的聚乙二醇 R, 它与两个单体进行聚合后得到固-固相变材料。该材料其相变温度为 20℃~70℃之间, 相变焓值为 60~160J/g, 其相变温度可逆, 是一种相变过程可逆的固-固相转变材料, 其相变焓值和相变温度的变化是可以控制和调节的。该材料的相变焓明显高于同类产品, 即具有更好的相变储热性能。而且由于它具有嵌段兼微交联的聚氨酯结构, 因此具

有较好的化学稳定性和机械性能。

本发明蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料的制备方法包括如下步骤：

(1) 聚乙二醇端基异氰酸根活化样品预聚物的制备

称取 0.005~0.05mol 的异氰酸酯类溶解在 10~30ml 的溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，加入 0.1g 无机纳米蛋白石 (opal)，在 N₂ 气保护的情况下加入 20~50ml 含有 0.002~0.02mol 一定分子量的溶剂溶解的聚乙二醇 (PEG) 溶液，搅拌 5~30min 以后，加热至回流，反应 2~3 小时后，即得到活化样品；

(2) 蛋白石/聚氨酯固-固相转变材料的制备

称取 0.005~0.05mol 的带三羟基的物质溶解在 10~30ml 的溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，待滴加完毕，在 N₂ 气保护的情况下加热至回流，反应 2~3 小时后，将得到的产物放入真空烘箱中将溶剂烘干即得到蛋白石/聚氨酯固固相转变材料。

所述的蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料，是以一定分子量的聚乙二醇类为软段，脂肪族和芳香族异氰酸酯、带三羟基的物质为硬段的微交联嵌段共聚物，其中固-固相变过程中起主要作用的是聚乙二醇的软段，聚乙二醇的软段在温度升高到相变温度时，链段开始变软，但是不能够宏观的流动，因为材料硬段微区的存在，在材料中起着物理交联点的作用，从而限制了 PEG 的自由运动，使聚乙二醇 (PEG) 两端接在硬段微区的骨架上，因此即使固-固相变材料加热到高于 PEG 熔点 30~40℃ 时，所以仍不会发生宏观流动而呈现固态。

同时，加入天然纳米无机材料蛋白石后，由于蛋白石富含天然的纳米孔，其纳米尺寸的效应，使无机材料的比表面积比较大，不仅提高了材料的相变焓值，而且提高了其结晶性能，使聚合物在短时间内迅速以蛋白石为晶核进行结晶，结晶速率加快，促使材料的热响应速率加快，传热效率高，而且呈现很规则和完整的球晶状态。并且天然纳米无机材料蛋白石的矿藏在我国蕴藏量丰富，价格低廉，这样可以降低固-固相变储能材料的成本。

蛋白石/聚氨酯型固-固相变储能材料具有可控的高相变焓值和适宜相变温度、热响应速率快、稳定性强、使用寿命长，广泛应用于民用和军用领域等多种场合，如农用大棚薄膜、太阳能利用、余热回收、智能化自动空调建筑物、玻璃暖房、相变储能型空调、电器恒温、保温服装等。又由于它无毒无害、成本低，具有可工业化大规模生产的应用前景。还具有制备方法工艺简单、溶剂可以回收循环利用、价格低廉等优点。

具体实施方式

实施例 1

(1) 聚乙二醇 (M=2000) /TDI 预聚物的制备

称取 0.01mol 的 TDI 溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，加入 0.1g 的 opal 的微粉，在 N_2 气保护的情况下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 2000 的 PEG 丙酮溶液，搅拌 10min 以后，加热至回流，反应 3 小时后，即得到活化样品。

(2) 聚乙二醇 (M=2000) /TDI/丙三醇/opal 固-固相变材料的制备

称取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，待滴加完毕，在 N_2 气保护的情况下加热至回流，反应 3 小时后，将得到的产物，放入真空烘箱中将溶剂烘干即得到固固相转变材料。

实施例 2:

(1) 聚乙二醇 (M=5000) /TDI 预聚物的制备

称取 0.01mol 的 TDI 溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，加入 0.1g 的 opal 的微粉，在 N_2 气保护的情况下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 5000 的 PEG 丙酮溶液，搅拌 10min 以后，加热至回流，反应 3 小时后，即得到活化样品。

(2) 聚乙二醇 (M=5000) /TDI/丙三醇/opal 固-固相变材料的制备

称取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，待滴加完毕，在 N_2 气保护的情况下加热至回流，反应 3 小时后，将得到的产物，放入真空烘箱中将溶剂烘干即得到固固相转变材料。

实施例 3:

(1) 聚乙二醇 (M=10000) /TDI 预聚物的制备

称取 0.01mol 的 TDI 溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，加入 0.1g 的 opal 的微粉，在 N_2 气保护的情况下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 10000 的 PEG 丙酮溶液，搅拌 10min 以后，加热至回流，反应 3 小时后，即得到活化样品。

(2) 聚乙二醇 (M=10000) /TDI/丙三醇/opal 固-固相变材料的制备

称取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，待滴加完毕，在 N_2 气保护的情况下加热至回流，反应 3 小时后，将得到的产物，放入真空烘箱中将溶剂烘干即得到固固相转变材料。

实施例 4:

(1) 聚乙二醇 (M=2000) /MDI 预聚物的制备

称取 0.01mol 的 4, 4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 基溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，加入 0.1g 的 opal 的微粉，在 N_2 气保护的情况下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 2000 的 PEG 丙酮溶液，搅拌 10min 以后，加热至回

流，反应 3 小时后，即得到活化样品。

(2) 聚乙二醇 (M=2000) /MDI/丙三醇/opal 固-固相变材料的制备

称取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，待滴加完毕，在 N₂气保护的情况下加热至回流，反应 3 小时后，将得到的产物，放入真空烘箱中将溶剂烘干即得到固固相转变材料。

实施例 5:

(1) 聚乙二醇 (M=5000) /MDI 预聚物的制备

称取 0.01mol 的 4, 4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 基溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，加入 0.1g 的 opal 的微粉，在 N₂气保护的情况下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 5000 的 PEG 丙酮溶液，搅拌 10min 以后，加热至回流，反应 3 小时后，即得到活化样品。

(2) 聚乙二醇 (M=5000) /MDI/丙三醇/opal 固-固相变材料的制备

称取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，待滴加完毕，在 N₂气保护的情况下加热至回流，反应 3 小时后，将得到的产物，放入真空烘箱中将溶剂烘干即得到固固相转变材料。

实施例 6:

(1) 聚乙二醇 (M=10000) /MDI 预聚物的制备

称取 0.01mol 的 4, 4-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 基溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，加入 0.1g 的 opal 的微粉，在 N₂气保护的情况下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 10000 的 PEG 丙酮溶液，搅拌 10min 以后，加热至回流，反应 3 小时后，即得到活化样品。

(2) 聚乙二醇 (M=10000) /MDI/丙三醇/opal 固-固相变材料的制备

称取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，待滴加完毕，在 N₂气保护的情况下加热至回流，反应 3 小时后，将得到的产物，放入真空烘箱中将溶剂烘干即得到固固相转变材料。

实施例 7:

(1) 聚乙二醇 (M=2000) /HDI 预聚物的制备

称取 0.01mol 的己二异氰酸酯 (HDI) 溶解在 10ml 的丙酮溶剂中，加入三颈瓶中，滴加加入适量的催化剂，搅拌均匀后，加入 0.1g 的 opal 的微粉，在 N₂气保护的情况下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 2000 的 PEG 丙酮溶液，搅拌 10min 以后，加热至回流，反应 3 小时后，

即得到活化样品。

(2) 聚乙二醇 (M=2000) /HDI/丙三醇/opal 固-固相变材料的制备

称取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中, 加入三颈瓶中, 滴加加入适量的催化剂, 搅拌均匀后, 待滴加完毕, 在 N_2 气保护的情况下加热至回流, 反应 3 小时后, 将得到的产物, 放入真空烘箱中将溶剂烘干即得到固固相转变材料。

实施例 8:

(1) 聚乙二醇 (M=5000) /HDI 预聚物的制备

称取 0.01mol 的己二异氰酸酯 (HDI) 溶解在 10ml 的丙酮溶剂中, 加入三颈瓶中, 滴加加入适量的催化剂, 搅拌均匀后, 加入 0.1g 的 opal 的微粉, 在 N_2 气保护的情况下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 5000 的 PEG 丙酮溶液, 搅拌 10min 以后, 加热至回流, 反应 3 小时后, 即得到活化样品。

(2) 聚乙二醇 (M=5000) /HDI/丙三醇/opal 固-固相变材料的制备

称取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中, 加入三颈瓶中, 滴加加入适量的催化剂, 搅拌均匀后, 待滴加完毕, 在 N_2 气保护的情况下加热至回流, 反应 3 小时后, 将得到的产物, 放入真空烘箱中将溶剂烘干即得到固固相转变材料。

实施例 9:

(1) 聚乙二醇 (M=10000) /HDI 预聚物的制备

称取 0.01mol 的己二异氰酸酯 (HDI) 溶解在 10ml 的丙酮溶剂中, 加入三颈瓶中, 滴加加入适量的催化剂, 搅拌均匀后, 加入 0.1g 的 opal 的微粉, 在 N_2 气保护的情况下加入 30ml 含有 0.005mol 分子量 10000 的 PEG 丙酮溶液, 搅拌 10min 以后, 加热至回流, 反应 3 小时后, 即得到活化样品。

(2) 聚乙二醇 (M=10000) /HDI/丙三醇/opal 固-固相变材料的制备

称取 0.01mol 的丙三醇溶解在 10ml 的丙酮溶剂中, 加入三颈瓶中, 滴加加入适量的催化剂, 搅拌均匀后, 待滴加完毕, 在 N_2 气保护的情况下加热至回流, 反应 3 小时后, 将得到的产物, 放入真空烘箱中将溶剂烘干即得到固固相转变材料。