

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160058

石蜡-蒙脱土复合储能调温涂布纸的制备及表征

华飞果^{1,2}, 杨仁党¹, 童树华², 谭静¹

(1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640; 2. 浙江金昌特种纸股份有限公司, 衢州 324000)

摘要: 制备了石蜡-蒙脱土复合相变颜料, 制得了石蜡-蒙脱土复合储能调温涂布纸. 结果表明: 石蜡和蒙脱土质量比为 2 : 1 时, 制备的石蜡-蒙脱土复合相变颜料的相变潜热为 68.4 J/g. 相变颜料在涂料的填料当中所占比例为 10% 时, 制备的相变涂料的比定压热容为 2.044 8 J/(g·K), 相变潜热为 2.2 J/g. 用相变涂料涂布后的纸张比未用相变涂料涂布后的纸张 Cobb 值降低了 38%, 抗水性能明显增强. 制备的石蜡-蒙脱土复合储能调温涂布纸除了具有储能调温功能之外, 还具有较好的抗水性能.

关键词: 石蜡-蒙脱土; 相变颜料; 储能调温

中图分类号: TS762.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2017)04-0052-05

Preparation and Characterization of Paraffin-montmorillonite Coated Energy-storage and Thermo-regulating Paper

HUA Feigu^{1,2}, YANG Rendang¹, TONG Shuhua², TAN Jing¹

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Zhejiang Jinchang Special Paper Co., Ltd., Quzhou 324000, China)

Abstract: Paraffin-montmorillonite phase change pigments (PMPCPs), phase change coating and paraffin-montmorillonite coated energy-storage and thermo-regulating paper were prepared. Results show that the phase change enthalpy of PMPCPs was 68.4 J/g when the mass ratio of paraffin to montmorillonite was 2 : 1. When the ratio of PMPCPs in the fillers of the coating was 10%, the specific heat capacity and the phase change enthalpy of the phase change coating were 2.044 8 J/(g·K) and 2.2 J/g, respectively. The Cobb value of the paper coated with phase change coating decreased by 38% compared with that of the paper without phase change coating, and its water-proof property also greatly improved. The paraffin-montmorillonite coated energy-storage and thermo-regulating paper can not only store energy and regulate temperature but also prevent water in some degree.

Key words: paraffin-montmorillonite; phase change pigment; energy-storage and thermo-regulate

随着工业的快速发展, 传统能源正在以惊人的速度被消耗, 社会正面临前所未有的能源危机. 相变材料作为一种新兴的功能材料, 因其调温、储能、环保的特点越来越多地受到人们的关注. 相变材料依靠相态间的转变来达到储能调温的效果. 以固-液相变材料为例, 当外界的环境温度达到所选相变材料的相变温度时, 相变材料就会由固态转变为液态, 同时吸收大量的热量; 相反, 当外界的环境温度低于相变材料的凝固点时, 相变材料则会发生由液态转变为固态的

逆转变, 同时释放热量到外界环境中, 从而起到储能调温的作用^[1]. 目前, 相变材料在能源电力、工农业生产、纺织、航空航天及建筑等领域已经得到了广泛的应用^[2-4].

石蜡-蒙脱土复合相变材料由于具有较高的相变潜热、无过冷及析出现象、性能稳定、无毒、价格便宜等优点, 已经成为近年来相变材料领域研究的热点之一^[5-8], 但将其应用于储能调温涂布纸的研究还鲜有报道. 将石蜡与蒙脱土复合之后制成的石蜡-蒙脱土

收稿日期: 2016-02-29; 修回日期: 2016-04-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(X2qs-D2171020)

作者简介: 华飞果(1990—), 男, 河南商水人, 硕士研究生; 通信作者: 杨仁党, 教授, rdyang@scut.edu.cn

复合相变颜料(PMPCP)加入到涂料当中,经涂布制成石蜡-蒙脱土复合储能调温涂布纸,将其应用于家居装饰领域,通过相变潜热的存储和释放来调节室内温度,不仅可以提高居住环境的舒适度,减少“空调病”的产生,也可以节约能耗.因此,进行石蜡-蒙脱土复合储能调温涂布纸的研究具有十分重要的意义.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

切片石蜡(SP),熔点 $52 \sim 54 \text{ }^\circ\text{C}$,上海懿祥仪器有限公司提供;十六烷基三甲基溴化铵改性后蒙脱土(CTAB-MMT),阳离子交换量 $280 \text{ mmol}/100 \text{ g}$,浙江纳尔科有限公司提供;胶乳,固含量 50% ,溧阳市布耐特胶乳有限公司;羧甲基纤维素(CMC),相对分子质量约为 $17\ 000$,上海煜涛实业有限公司;聚羧酸钠盐(分散剂),潍坊大东化工有限公司;聚酰胺聚脲树脂(抗水剂),潍坊市金水源化工有限公司;涂布白卡纸(基纸),定量 $220 \text{ g}/\text{m}^2$,浙江永泰纸业集团股份有限公司.

DF-101S 型集热式恒温水浴锅,巩义市予华仪器有限公司;JJ200 型电子天平,常熟市双杰测试仪器厂;LVDV-II 型黏度计,德国博勒飞有限公司;101-1 型电热恒温干燥箱,广州市康恒仪器有限公司;JB90-D 型高速分散机,上海右一仪器有限公司;K101 型自动涂布机,上海秦迈仪器有限公司.

1.2 石蜡-蒙脱土复合相变颜料的制备

首先将切片石蜡放于烧杯中加热熔化,然后将熔化后的切片石蜡和十六烷基三甲基溴化铵改性后蒙脱土(以下简称改性蒙脱土)按照质量比 $1:1$ 和 $2:1$ 的比例在研钵中混合,充分研磨混合均匀后放入 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中 2 h ,待蒙脱土充分完全吸附石蜡之后取出.冷却后继续研磨得到石蜡-蒙脱土复合相变颜料.

1.3 相变涂料的配方

1号涂料配方:高岭土 35 g ,改性蒙脱土 15 g ,水 100 g ,胶乳 15 g ,分散剂 0.25 g ,抗水剂 0.25 g ,羧甲基纤维素 0.25 g .

2号涂料配方:高岭土 35 g ,改性蒙脱土 10 g ,石蜡-蒙脱土复合(质量比 $2:1$)相变颜料 5 g ,水 100 g ,胶乳 15 g ,分散剂 0.25 g ,抗水剂 0.25 g ,羧甲基纤维素 0.25 g .

1.4 石蜡-蒙脱土复合储能调温涂布纸的制备

采用已制得的两种涂料对涂布白卡纸基纸进行

涂布,涂布量控制在 $15 \text{ g}/\text{m}^2$.采用2号涂料制得的涂布纸即为石蜡-蒙脱土复合储能调温涂布纸.

1.5 测试

采用德国布鲁克光谱仪器公司生产的 TENSOR27 型红外光谱仪测定样品的红外光谱;采用美国 TA 公司生产的 Q500 型热重分析仪对样品进行热重(TG)分析;采用美国 TA 公司生产的 Q200 型差示扫描量热仪(DSC)测定样品的相变潜热;采用德国卡尔蔡司公司生产的 Merlin Compact 型高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表现形貌.

2 结果与讨论

2.1 石蜡-蒙脱土复合相变颜料的性能与表征

2.1.1 红外表征

不同样品的红外光谱图如图 1 所示.由图 1 可知:改性蒙脱土在 $1\ 028 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了 Al—O 和 Si—O 的弯曲振动峰^[9],这是蒙脱土的特征吸收峰.在 $2\ 925 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 854 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰是 C—H 的非对称和对称伸缩振动峰,在 $1\ 398 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 472 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了—CH₂ 和—CH₃ 的 C—H 面内弯曲振动峰,这都是十六烷基三甲基溴化铵的特征吸收峰^[10].无论是切片石蜡与改性蒙脱土质量比为 $1:1$ 的复合相变颜料还是质量比为 $2:1$ 的复合相变颜料,都出现了改性蒙脱土的特征吸收峰,而且在 $1\ 398 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 472 \text{ cm}^{-1}$ 处—CH₂ 和—CH₃ 的 C—H 面内弯曲振动峰明显加强,这是因为切片石蜡本身就是烷烃类化合物,含有大量的—CH₂ 和—CH₃ 基团.改性蒙脱土与切片石蜡复合之后并没有新的吸收峰产生,说明改性蒙脱土与切片石蜡只是简单的物理吸附,并没有发生化学反应.

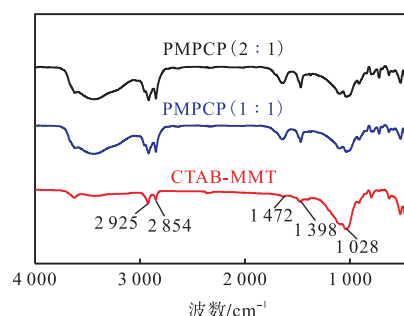


图 1 不同样品的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of different samples

2.1.2 热重分析

采用热重分析仪对不同比例的石蜡-蒙脱土复合

相变颜料进行表征,结果如图 2 所示.根据图 2 可以得出不同样品在 300 °C时的失重率和 690 °C时的最大失重率,结果见表 1.

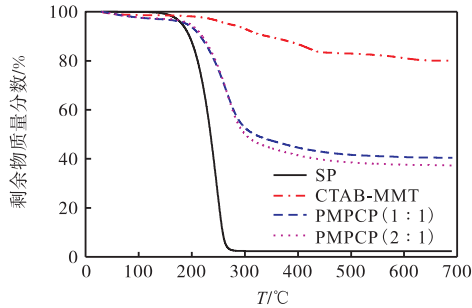


图 2 不同样品的 TG 曲线
Fig. 2 TG curves of different samples

表 1 不同样品失重率及切片石蜡含量

Tab. 1 Mass loss rates and paraffin contents of different samples

样品	失重率/%	
	300 °C时	最大值
PMPCP (1 : 1)	47.70	59.60
PMPCP (2 : 1)	52.20	62.60
SP	97.75	97.75
CTAB-MMT	5.60	20.00

由图 2 可知:在温度为 200 °C时,由于切片石蜡的气化和水分的挥发,切片石蜡质量开始快速下降,温度升高到 275 °C时,切片石蜡的剩余质量已经几乎接近为零,可以认为此温度下切片石蜡已经完全挥发损失^[11].改性蒙脱土在 0 ~ 300 °C内的失重率为 5.6%,改性蒙脱土质量的减少主要是因为改性蒙脱土表面吸附水和层间自由水的消失^[11]; 300 ~ 450 °C内质量下降相对较快,其质量下降的主要原因为改性蒙脱土当中改性剂十六烷基三甲基溴化铵的分解; 450 ~ 690 °C内质量呈现出缓慢下降的趋势,其原因可以归结为硅酸盐晶片中—OH 的脱去^[12].正好石蜡-蒙脱土复合相变颜料的 TG 曲线变化趋势是切片石蜡和改性蒙脱土 TG 曲线的复合,无论是质量比 1 : 1 还是 2 : 1,复合相变颜料都是在 200 °C左右质量开始显著下降,到 300 °C左右质量的下降速率有所减慢,450 ~ 690 °C质量缓慢下降. 200 ~ 300 °C这一温度范围内质量的下降主要是复合相变颜料内切片石蜡的挥发损失所致,300 ~ 450 °C这一温度范围内质量的下降主要是改性剂十六烷基三甲基溴化铵的分解所致,450 ~ 690 °C这一温度范围内质量的下降主要是硅酸盐晶片中—OH 的脱去所致.

由于切片石蜡在加热到 275 °C时已经完全挥发

损失,因此可以认为当温度升高到 300 °C时,复合相变颜料内的切片石蜡也已经完全挥发损失,而此时改性蒙脱土的质量损失还较小,因此可以将复合相变颜料加热到 300 °C时的失重率粗略地当作复合相变颜料中石蜡的含量,复合相变颜料当中的实际石蜡含量要低于这个值.由此得出石蜡与改性蒙脱土质量比 1 : 1 复合相变颜料的石蜡含量约为 47.7%,石蜡与改性蒙脱土质量比 2 : 1 复合相变颜料的石蜡含量约为 52.2%.石蜡含量都低于两者的理论值 50% 和 67%,这可能是因为在复合相变颜料的制备过程中,部分石蜡在干燥过程中气化挥发,也有部分石蜡冷却后粘在了制备容器的器壁上而未被改性蒙脱土吸附,尤其是石蜡与改性蒙脱土质量比 2 : 1 复合相变颜料,其石蜡的大概含量与理论含量相差 14.8%,说明此配比下改性蒙脱土对石蜡的吸附已经达到了饱和.同时,由表 1 可知,制得的两种复合相变颜料的石蜡含量相差并不是很大,而在制备这两种复合相变颜料时,石蜡的添加量却相差一倍,造成这种结果的原因之一是上面提到的石蜡在制备过程中有损失,添加量越大,石蜡的损失也会越大.另外一个原因是切片石蜡熔化之后黏度较大,流动性差,只能通过搅拌研磨尽量使其与载体基质改性蒙脱土混合均匀,但是无法保证两者的绝对均匀,而进行 TG 检测时所需要的样品量又非常少,只有几毫克,即使同一样品的平行样之间的测试结果有时也会有较大的差别,所以在实验中虽然石蜡的添加量相差了一倍,但最后的结果却相差不大.

2.1.3 DSC 分析

不同样品的 DSC 曲线如图 3 所示.

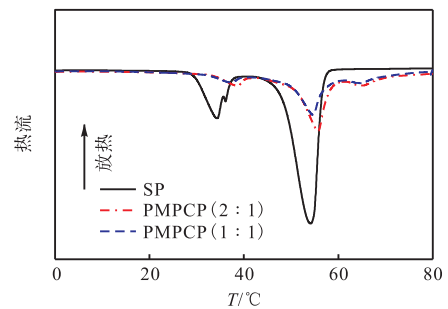


图 3 不同样品的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of different samples

由图 3 可知,切片石蜡和石蜡-蒙脱土复合相变颜料都有两个转变峰,一个在较低的温度范围(34 ~ 40 °C)内,且峰较小;一个在较高的温度范围(52 ~ 56 °C)内,且峰较大.这是因为石蜡在相变过程中会

发生固-固和固-液两种转变^[13]. 在低温时石蜡为结晶状态,随着温度的升高,石蜡先转变为具有柔性的旋转体固态,发生固-固相变,在 DSC 曲线上形成一个较小的转变峰;温度继续上升,石蜡转变成液态,发生固-液相变,吸收大量热量,在 DSC 曲线上形成一个较大的转变峰. 石蜡-蒙脱土复合相变颜料因为发生相变的是其中的石蜡组分,所以其相变曲线与切片石蜡的大致相同. 由图 3 求出不同样品的相变温度和相变潜热列于表 2 中.

由表 2 可以看出,复合相变颜料的相变温度与切片石蜡相比略有改变,这是因为蒙脱土的包覆使得石蜡分子的链运动受到一定的阻碍,但是由于其复合为物理复合,而影响石蜡相变温度的主要因素为范德华力^[14],所以其相变温度变化不大. 因为样品石蜡含量

为切片石蜡>石蜡与蒙脱土质量比 2:1 复合相变颜料>石蜡与蒙脱土质量比 1:1 复合相变颜料,所以其相变潜热也依次递减.

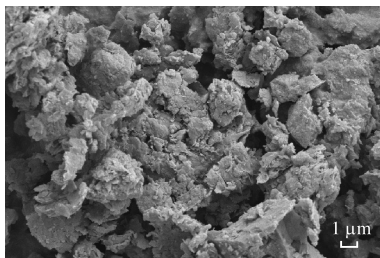
表 2 不同样品的相变温度和相变潜热

Tab. 2 Phase change temperature and enthalpies of different samples

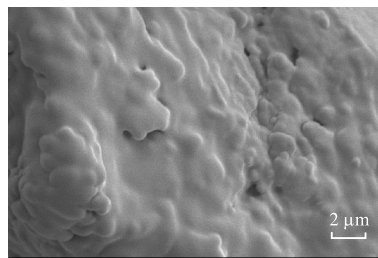
样品	相变温度/°C		相变潜热/(J·g ⁻¹)
	固-固	固-液	
SP	34.2	53.8	183.8
PMPCP(2:1)	39.1	55.6	68.4
PMPCP(1:1)	37.8	54.5	46.8

2.1.4 扫描电镜(SEM)分析

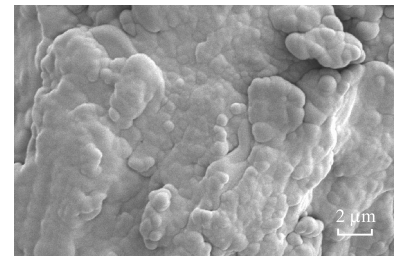
对石蜡-蒙脱土复合相变颜料进行 SEM 表征,结果见图 4.



(a) CTAB-MMT



(b) PMPCP(2:1)



(c) PMPCP(1:1)

图 4 不同样品的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of different samples

由图 4(a)可以看出:改性蒙脱土为层状结构,而且片层与片层之间存在着较大的空隙. 由 3 张图对比得知:将切片石蜡与改性蒙脱土复合之后,改性蒙脱土片层与片层之间原来存在的空隙被石蜡填充,同时也有部分石蜡在冷却后不可避免地粘附在改性蒙脱土颗粒的表面,使得改性蒙脱土颗粒原本锋利的边缘变得圆滑. 而且通过图 4(b)和图 4(c)也可以看出石蜡的添加量越多,残留在改性蒙脱土颗粒表面的石蜡也就越多,不同蒙脱土颗粒间的间隙就越不明显,蒙脱土颗粒的表面也变得更加圆滑.

2.2 相变涂料的性能与表征

2.2.1 相变涂料的物理性能

实验中选择相变潜热较大的 PMPCP(2:1)作为涂料的相变颜料,按照 1.3 节相变涂料的配方得到两种涂料,其物理性能见表 3.

表 3 相变涂料物理性能

Tab. 3 Physical properties of phase change coatings

样品	固含量/%	黏度/(mPa·s)	
		加 CMC 前	加 CMC 后
1 号涂料	34.5	1 338	1 560
2 号涂料	34.2	720	1 890

由表 3 可知:两种涂料的固含量相差不大,但是加入增稠剂 CMC 之前的黏度相差很大,相变颜料的加入可以显著降低涂料黏度,这是因为石蜡的疏水作用降低了水与颜料粒子之间的结合力,从而使涂料黏度降低. 石蜡-蒙脱土复合相变颜料的加入为制备出高固含量低黏度的涂料提供了一种途径,也为制备出具有更高相变颜料含量的涂料提供了可能. CMC 的加入可以在不同程度上提高涂料的黏度,尤其是 2 号涂料,加入少量 CMC 后涂料的黏度由 720 mPa·s 变为 1 890 mPa·s,增大了一倍还多. 这是因为 CMC 是一种增稠剂,通过水合膨胀的长链来达到增稠^[15]的目的,同时,CMC 也是一种辅助乳化剂,可以提高石蜡乳液的稳定性^[16]. 本实验中使用的石蜡-蒙脱土复合相变颜料中的蒙脱土是经过表面活性剂 CTAB 改性处理过的,在相变涂料的制备过程中,通过搅拌此相变颜料在 CTAB 的作用下均匀地分散于涂料体系当中^[17],并通过表面活性剂 CTAB 紧密地与 CMC 结合在一起,形成石蜡-蒙脱土复合相变颜料-CMC 复合物,再加上 CMC 的水胀作用,从而使得涂料的黏度显著增加.

2.2.2 相变涂料 DSC 分析

采用差示扫描量热分析仪对两种涂料进行 DSC 检测,结果如图 5 所示。

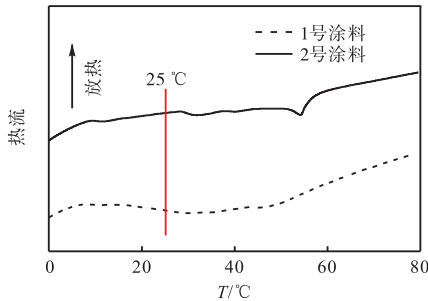


图 5 相变涂料 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of phase change coatings

由图 5 可以看出:1 号涂料因为没有相变颜料的添加,不具有相变潜热,所以没有相变吸收峰;2 号涂料添加有相变颜料,所以在 55 °C 时发生相变,产生相变吸收峰.但由于加入的相变颜料在填料当中的比例只有 10% 左右,导致其相变潜热较低,只有 2.2 J/g. 同时根据两种涂料的 DSC 曲线求得它们在 25 °C 时的比定压热容为:1 号涂料 1.257 6 J/(g·K),2 号涂料 2.044 8 J/(g·K). 2 号涂料的比定压热容与 1 号涂料的相比提高了 63%,而在 Lee 等^[18]对储能水

泥砖的研究中所使用的相变材料 55#石蜡的比热容也只有 2.04 J/(g·K),说明制备的相变涂料具有一定的应用价值,可以起到一定的储能调温作用。

2.3 涂布纸的性能与表征

分别用 1 号涂料和 2 号涂料对基纸进行涂布后得到 1 号涂布纸和 2 号涂布纸,2 号涂布纸即为石蜡-蒙脱土复合储能调温涂布纸.按照相关标准检测涂布纸的基本物理性能,结果见表 4.由表 4 可知:基纸定量为 220 g/m²,涂布后纸的定量约为 235 g/m²,涂布量约为 15 g/m²;由于改性蒙脱土为米白色,故涂布后得到的 1 号涂布纸和 2 号涂布纸的白度都下降;涂布后两种纸的拉毛强度和光泽度基本相同,也都较原纸稍差,这可能是因为涂料中所添加的胶黏剂较少,并且涂布后没有压光所致;对比 1 号和 2 号涂布纸的 Cobb 值可知,用相变涂料涂布后的 2 号涂布纸比 1 号涂布纸 Cobb 值降低了 38%,表明 2 号涂布纸抗水性能明显增强,这可能是因为相变颜料中石蜡本身具有疏水性,可以抑制水分向纸张内部空隙中的渗透作用.这也说明制备的石蜡-蒙脱土复合储能调温涂布纸除了具有一定的储能调温功能之外,还具有较好的抗水性能。

表 4 涂布纸物理性能

Tab. 4 Physical properties of coated paper

样品	定量/(g·m ⁻²)	涂布量/(g·m ⁻²)	厚度/μm	粗糙度/μm	光泽度/(°)	ISO 白度/%	Cobb 值/(g·m ⁻²)	拉毛强度/(m·s ⁻¹)
基纸	220	0	293	4.48	14.0	70.28	13.4	0.93
1 号涂布纸	236	16	320	7.64	5.2	68.22	100.0	0.76
2 号涂布纸	234	14	312	8.55	4.6	68.97	62.0	0.78

3 结 语

当石蜡与蒙脱土质量比为 2 : 1 时所制得的石蜡-蒙脱土复合相变颜料的相变潜热为 68.4 J/g,此相变颜料在填料当中的添加比例为 10% 左右时,制得的相变涂料的比定压热容与未添加相变颜料的涂料的比定压热容相比提高了 63%,说明相变颜料的加入显著提高了涂料的储能调温能力.石蜡-蒙脱土复合相变颜料的加入为制备出高固含量低黏度的涂料提供了一种途径,也为制备出具有更高相变潜热的涂料提供了可能.用相变涂料涂布后的纸张比未用相变涂料涂布的纸张 Cobb 值降低了 38%,抗水性能明显增强.综上所述:制得的石蜡-蒙脱土复合储能调温涂布纸除了具有储能调温功能之外,还具有较好的抗

水性能。

参考文献:

[1] 姜勇,丁恩勇,黎国康.相变储能材料的研究进展[J].广州化学,1999(3):48-54.
 [2] 王永川,陈光明,张海峰,等.相变储能材料及其实际应用[J].热力发电,2004,33(11):10-13.
 [3] Vakilattojjar S M, Saman W. Analysis and modelling of a phase change storage system for air conditioning applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2001, 21(3): 249-263.
 [4] 陈庆,曾军堂,杨欣宇.相变材料在建筑节能领域的应用研究[J].新材料产业,2008(11):54-58.
 [5] 苏磊静.石蜡复合定形相变储能材料的结构性能研究[D].北京:北京化工大学,2013.

(下转第 66 页)