

The Preparing of Phase Chang Material Polyethylene Glycol 6000 - Cellulose and the Study of Its Thermodynamic Property

Zhi-guang Li¹, Wei-juan Mi², Hong-jun Huang¹, Xiao-mei Wang¹

¹Section of Physics-Chemistry, Mechanical Engineering College, Shijiazhuang, Hebei, China, 050003

²Department of Communication Technology, Hebei Institute of communication, Shijiazhuang, Hebei, China, 050003

Email: lzgmwj@sohu.com

Abstract: The polyethylene glycol (PEG) 6000–cellulose (CELL) composite was prepared by grafting PEG 6000 to CELL chemically and analyzed with fourier transform infrared spectrum analyzer. The spectrum graph indicated that the PEG - CELL had been changed into graft composite. The PEG - CELL composite thermodynamic property was also measured with differential thermal analyzer (DTA). It was found that the PEG-CELL composite exhibited solid-solid phase change behavior. In comparison with PEG 6000, the PEG-CELL composite has lower phase change enthalpy. But the phase change temperature does not change much more. The PEG-CELL composite has good thermal stability during phase transition without sublimation or decomposition. So the PEG-CELL composite can be used as a new kind of solid-solid phase change material for thermal energy storage and temperature control.

Keywords: polyethylene glycol 6000, cellulose, preparing of composite, thermodynamic property

聚乙二醇 6000-纤维素相变材料的制备及其性质的研究

李志广¹, 米伟娟², 黄红军¹, 王晓梅¹

¹军械工程学院理化教研室, 河北石家庄, 中国, 050003

²河北传媒学院信息技术系, 河北石家庄, 中国, 050003

Email: lzgmwj@sohu.com

摘要: 应用化学偶联法将聚乙二醇 (PEG) 6000 的两端羟基偶联到纤维素 (CELL) 分子链上, 形成 PEG (6000) 和 CELL 接枝复合物, 利用红外光谱分析仪分析了接枝复合物的红外吸收变化状况, 由红外光谱图, 表明 PEG 与 CELL 间形成了接枝共聚物。PEG 与 CELL 形成的接枝物表现固态相变行为, 由差示扫描量热仪 (DSC) 分析得到复合物的相变焓较低, 但是相变温度变化不大。该复合物相变过程中表现出很好的热稳定性, 因而是一类性能优异的复合高分子固态相变材料, 在热能贮存和温度控制领域将具有很好的应用前景。

关键词: 聚乙二醇6000, 纤维素, 相变材料, 复合物的制备, 热力学性质

1 引言

相变材料 (PCM) 在相变过程中能够保持等温或近似等温过程^[1]。相变材料就是利用在相变过程中伴随的大量吸热和放热效应进行能量储存和温度调控的^[2-3], 它特别适用于温度变化较频繁的场所。

目前研究较为成熟的相变储能材料为固-液相变储能材料^[4-5], 但由于固-液相变材料在相变过程中会出现液体状态, 必须用容器包装, 这样不但增加系统的成本, 而且不能应用于许多无法携带的场所, 使其应用范围受到一定的限制。近年来, 固-固相变材料^[6-7] (solid-solid

phase change materials) 的研究和应用得到迅速的发展。聚乙二醇 (PEG) 是由 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ 组成的长链高分子, 其两端为羟基, 它的结构简单, 容易结晶且具有较大的相变焓, 并且相变点也在常温范围内, 但是其发生相变时, 均为固-液相变, 使用起来很不方便^[8-10]。纤维素性能稳定, 且有很多侧羟基, 可以作为接枝反应的活性基团。

本文应用化学偶联法将聚乙二醇 6000 的两端羟基偶联到纤维素分子链上, 形成聚乙二醇 6000 和纤维素接枝复合物, 虽然该复合物的相变焓降低了, 但是其表现出了固-固相变的特性, 因而具有一定的应用价值。

2 聚乙二醇接枝物的制备

2.1 实验试剂

本实验所用试剂聚乙二醇 (PEG), 分子量 6000; 纤维素 (CELL); 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI); N, N-二甲基甲酰胺 (DMF); 无水乙醇均为分析纯。

2.2 聚乙二醇接枝物的制备

(1) 实验材料准备

100℃ 温度下, 纤维素经过减压真空干燥箱干燥 48 小时, 充分除去纤维素中吸附的水分。将干燥后的纤维素加入到适量的 DMF 中, 搅拌加热至 100℃ 恒温 60min, 使纤维素完全溶解, 得到透明的纤维素的溶液, 质量浓度为 50%。将适量的聚乙二醇 6000 溶解到 DMF 中, 配成质量浓度为 35% 的溶液。

(2) 偶联反应

将一定量的聚乙二醇 6000 和 DMF 的混和溶液, 搅拌加热至 80℃, 加入适量的 MDI, 为了保证 MDI 的中两个异氰酸基团中的一个和 PEG 发生偶联反应, 另外一个和纤维素的侧羟基反应, 在反应过程中必须控制 MDI 的用量。反应 60min 后, 加入质量含量和聚乙二醇 6000 相同的纤维素溶液, 在 80℃ 恒温, 反应 120min, 最后将反应产物冷却至室温。

(3) 后期处理

将反应溶液倾注到无水乙醇中进行沉淀再生, 然后对沉淀物进行减压抽滤, 真空干燥 24h, 得到 PEG-CELL 接枝复合物。

3 结果与讨论

3.1 制备复合物的结构表征

实验制备的 PEG6000-CELL 接枝复合物, 采用美国 PE 公司 FT-IR170 型傅立叶变换红外光谱仪进行测定, 其红外吸收光谱图见图 1 所示。

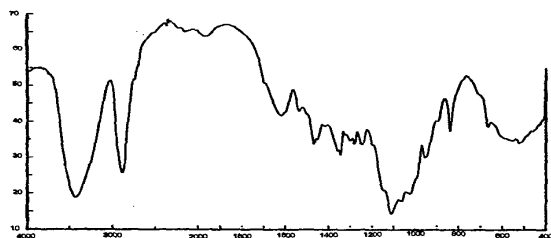


Figure 1. The FT-IR spectrum graph of PEG6000-CELL graft composite

图 1. PEG6000-CELL 接枝复合物的红外吸收光谱图

PEG 与 CELL 接枝反应实际是 PEG 的端羟基和 CELL 羟基与 MDI 的异氰基(N=C=O)发生偶联反应, 因而通过观察红外光谱中 N=C=O 特征吸收峰的变化情况可以分析 PEG 与 CELL 间的反应状况。从 PEG6000-CELL 接枝复合物的红外光谱图中可以看出, N=C=O 特征红外吸收峰(2267cm⁻¹)消失, 表明 MDI 参与了化学反应, PEG 与 CELL 间形成了接枝共聚物。

3.2 材料的相变行为分析结果

采用美国 PE 公司的 DSC-2910 型差示扫描量热仪, 试样量为 5mg 左右, 升温速率 10K·min⁻¹, 扫描温度范围从 0℃-120℃, 测试样品相变温度和相变焓。PEG6000 的测试结果见图 2 所示, PEG6000-CELL 接枝复合物的测试结果见图 3 所示。

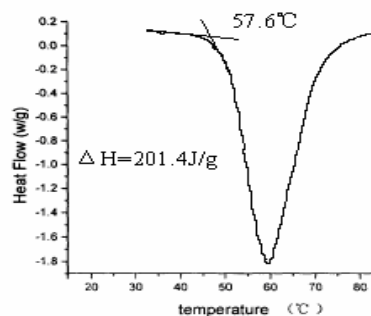


Figure 2. The DSC graph of PEG6000
图 2. PEG6000 的 DSC 谱图

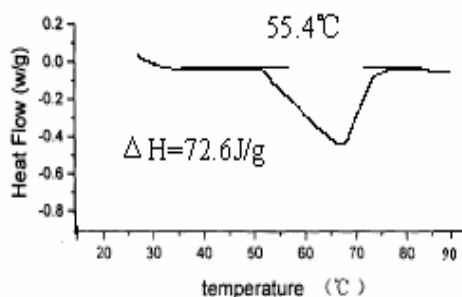


Figure 3. The DSC graph of PEG6000-CELL grafting composite
图 3. PEG6000-CELL 接枝复合物的 DSC 谱图

聚乙二醇 6000 是一种性能较好的固-液相变材料, 由图 2 表明其相变焓较大, 但是由于其发生相变时有液体的出现, 使用不方便, 而聚乙二醇 6000-纤维素接枝复合物却表现出了良好的固-固相变, 但是由图 3 表明其相变焓较低, 这主要是由于 PEG 支链从结晶态到无定型态间的相转变, 所以如何提高固-固相变焓, 这是今后研究的重点内容。

4 结论

通过化学接枝法制备出一种以刚性的纤维素链为骨架,以聚乙二醇柔性链段为支链的具有固-固相变性能储能材料。PEG 通过化学键牢牢地固定在纤维素骨架上,失去了宏观流动性,所以该材料是一种性能稳定的固-固 PCM。通过改变 PEG 的百分含量与 PEG 的分子量,可以得到不同相变焓和不同相变温度的一系列固-固 PCM,可以更好地适应各种不同的应用需要。

References (参考文献)

- [1] Bugaje I. M. Enhancing the thermal response of latent heat storage system[J]. *Int J. Energy Research*, 1997, 21(3):759~766.
- [2] Yong Huang, Guowen Cui. Phase Graph and Phase Change[M]. Beijing: Qinghua University Press, 1987,21-41.
黄勇,崔国文. 相图与相变[M]. 清华大学出版社,北京,1987,5.
- [3] B. Zalba, J. M. Marin, L. F. Cabeza, H. Mehling. Review on the thermal energy storage with phase change:materials, heat transfer analysis and applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2003, 23(6):251~283.
- [4] Ahmet Sari, Kaygusuz. Thermal Performance of myristic acid as a phase change material for energy storage application[J]. *Renewable Energy*, 2001, 24(3):303~317.
- [5] T. Sari A., Kaygusuz K. Thermal energy storage system using some fatty acids as latent heat energy storage materials[J]. *Energy Sources*, 2001, 23(3):275~285.
- [6] Yong Jiang, Enyong Ding, Guokang Li. Contrast Studies on Phase Change Materials of PEG/CDA Prepared by Chemical Reactions or Blendings[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2000, 8(1):17~25(ch).
姜勇,丁恩勇,黎国康. 化学法和共混法制备的 PEG/CDA 相变材料的性能比较[J]. *纤维素科学与技术*. 2000, 8(1):17~25.
- [7] Yingying Zhang, Gongzheng Zhang, Canqiang Liu. Preparation and Properties of Polyethylene Glycol/ Polyacrylamide Phase Change Materials[J]. *New Chemical Materials*, 2006, 34(1):45~47(ch).
张莹莹,张公正,刘灿强等. 聚乙二醇/ 聚丙烯酰胺相变材料的制备及性质研究[J]. *化工新型材料*, 2006,34(1):45~47.
- [8] Gulseren Baran, Ahmet Sari. Phase change and heat transfer characteristics of a eutectic mixture of palmitic and stearic acids as PCM in a latent heat storage system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44:3227~3246.
- [9] Guiyin Fang, Hui Li. Investigation on Shape-Stabilized Thermal Energy Storage Phase Change Composite Material[J]. *Vacuum & Cryogenics*, 2003,9(3):171~174(ch).
方贵银,李辉. 定形复合相变储能材料实验研究[J]. *真空与低温*, 2003,9(3):171~174.
- [10] Jianghui Fu, Dan xing Zheng. Heat Storage Performance of Phase Change Material of the Saturated Unitary Alcohol[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2004, 31(3): 18~21 (ch).
付江辉,郑丹星. 饱和一元脂肪醇类相变材料的蓄热特性[J]. *北京化工大学学报*, 2004, 31(3):18~21.