

癸酸-十四烷酸二元体系的相变性能

高桂波, 钱春香

(东南大学材料科学与工程学院, 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189)

摘要 以癸酸(CA)-十四烷酸(MA)二元体系的理论预测相图为指导, 测量了该体系不同组成超声波混合后的步冷曲线, 绘制了该体系的实验相图, 判断出最低共熔温度与组成范围; 采用 DSC 测试最低共熔组成的相变性能, 采用 IR 检测最低共熔组成 300 次热循环前后的波形变化. 实验结果表明, CA-MA 二元体系最低共熔组成范围为(76%~82%) CA + (24%~18%) MA, 最低共熔温度为 294.45 K, 最大过冷度为 274.75 K, 相变过程中无分层现象; DSC 和 IR 的测试结果表明, 组成为 78% CA + 22% MA 的相变焓为 149.02 J/g, 开始相变温度为 292.80 K, 热稳定性好.

关键词 癸酸; 十四烷酸; 步冷曲线; 相图; 相变性能

中图分类号 O642.5; O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)08-1658-04

相变材料(Phase Change Materials, PCM)是指在相变过程中能够吸收或放出大量热量, 并在此过程中保持温度相对稳定的材料^[1]. 由于 PCM 潜热高, 相变过程中温度变化小, 所以可以利用这一特点来控制周围环境温度的变化. 近年来, PCM 已广泛应用于能量储存、系统温控、工业废热回收、供暖和空调系统以及建筑外围护结构等领域^[2, 3].

癸酸(Capric acid, CA)和十四烷酸(Myristic acid, MA)作为 PCM 具有潜热大、过冷度小、相变过程中体积变化率小、无毒、化学稳定性与热稳定性优良等性能^[4]. 但其熔点不在空调和太阳能利用领域最有效的温度区域(288.15~298.15 K)^[5]. 将两种或多种相同属性的 PCM 以适当比例混合, 可能得到具有更低熔点的共熔物, 这为寻找新型 PCM 提供了一条途径^[6]. 但理论预测数值与实验结果往往存在很大差距^[7], 所以在寻找复合 PCM 的研究中, 还需通过实验研究最低共熔点的准确组成以及所形成共熔物的性能, 这些性能也决定了复合 PCM 的应用价值和前景.

本文通过 CA-MA 二元体系的理论预测结果为指导设计 CA 和 MA 的混合比例, 采用超声混合后^[8, 9], 测量不同组成的二元混合物冷却过程中的温度变化, 绘制其步冷曲线和实验相图, 寻找最低熔点以及此时的二者组成比例, 并研究了最低共熔组成的相变性能和热稳定性.

1 CA-MA 二元体系最低共熔温度与组成的理论预测

以热力学第二定律和相平衡理论为基础, 可推导出组分 A 的液相线方程为^[7]

$$\ln x_A = \frac{H_A}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right) \quad (1)$$

式中, x_A 为组分 A 的摩尔分数; H_A 为组分 A 的相变焓; T 为混合物的相变温度; T_A 为组分 A 的相变温度; R 为气体常数.

将 CA 的分子量为 172.27、熔点为 304.65 K 和相变热为 155.5 J/g 及 MA 的分子量为 228.37、熔点 324.75 K 和相变热 204.5 J/g 分别代入式(1), 设 x_{CA} 和 x_{MA} 分别为 CA 和 MA 的摩尔分数, 在 CA-MA 二元体系中, $x_{CA} + x_{MA} = 1$.

以 CA 为溶剂, MA 为溶质. MA 的溶解度可表示为

收稿日期: 2008-09-26.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50539040)、国家重点基础发展计划基金(批准号: 2009CB623200)和东南大学优秀博士学位论文基金(批准号: YBJJ0725)资助.

联系人简介: 钱春香, 女, 博士, 教授, 主要从事环保建筑材料方面的研究. E-mail: cxqian@seu.edu.cn

$$\ln x_{\text{MA}} = \frac{H_{\text{MA}}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) = \frac{204.5 \times 228.37}{8.315} \left(\frac{1}{324.73} - \frac{1}{T} \right) = 17.296 - \frac{5616.56}{T} \quad (2)$$

以 MA 为溶剂, CA 为溶质, CA 的溶解度可表示为

$$\ln x_{\text{CA}} = \frac{H_{\text{MA}}}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) = \frac{155.5 \times 172.27}{8.315} \left(\frac{1}{304.64} - \frac{1}{T} \right) = 10.575 - \frac{3221.646}{T} \quad (3)$$

利用式(2)和(3)得到 CA-MA 体系的理论相图见图 1. 图 1 中右半部分的曲线是 MA 的凝固点降低曲线, 左半部分的曲线是 CA 的凝固点降低曲线. 两条曲线在 297.85 K, $x_{\text{MA}}=0.21$ 处相交. 由理论预测相图可知, CA 与 MA 形成最低共熔点的摩尔分数组成 $x_{\text{CA}}:x_{\text{MA}}=0.79:0.21$, 质量组成 $m_{\text{CA}}:m_{\text{MA}}=0.74:0.26$, 最低共熔温度为 297.85 K.

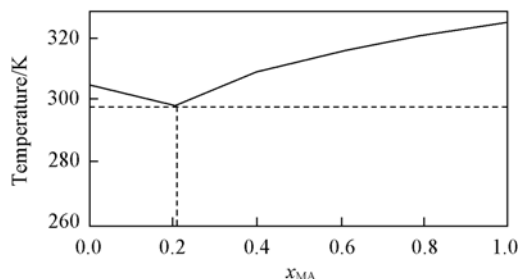


Fig. 1 Academic phase diagram of the CA-MA binary system

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

CA 和 MA 均为国药集团化学试剂有限公司分析纯试剂. CA 含量 $\geq 98.5\%$, MA 含量 $\geq 98.0\%$.

测温装置, 测量精度 0.1 K; JY96-II 超声细胞粉碎机(宁波新芝生物科技有限公司); Diamand DSC 差热分析测量仪(美国 P. E 公司); 670 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); 精度为 0.001 g 的天平; 恒温水槽(309.15 ~ 338.15 K).

2.2 实验过程

将 CA 和 MA 两种物质按配比分别称量并均匀混合, 在 363.15 ~ 373.15 K 的水浴中加热并不断搅拌, 降温至 324.15 K 并保温 30 min 后, 超声搅拌 2 min. 之后将液体移入 273.15 K 环境中测量冷却过程中的温度变化, 绘制不同组分的步冷曲线. 根据步冷曲线判断不同组分的过冷度, 并绘制 CA-MA 二元体系的实验相图, 判断最低共熔温度与组成. 为了快速准确地找到 CA-MA 二元体系的最低共熔组成, 降低实验量, 在理论预测的最低共熔组成附近缩小组成变化幅度.

在通过实验确定出 CA-MA 二元体系的最低共熔组成后, 采用 DSC 差热分析测量仪检测最低共熔组成的相变性能; 采用 IR 检测最低共熔组成在 300 次热循环前后的波形变化, 判断其热稳定性.

3 结果与讨论

3.1 CA-MA 二元体系最低共熔温度与组成

根据温度测量结果, 绘制 CA-MA 二元体系不同组分的步冷曲线, 如图 2 所示. 其中图 2(A) 为组分变化较大时的步冷曲线. 图 2(B) 和(C) 分别在理论预测最低共熔组成附近不同组分的步冷曲线.

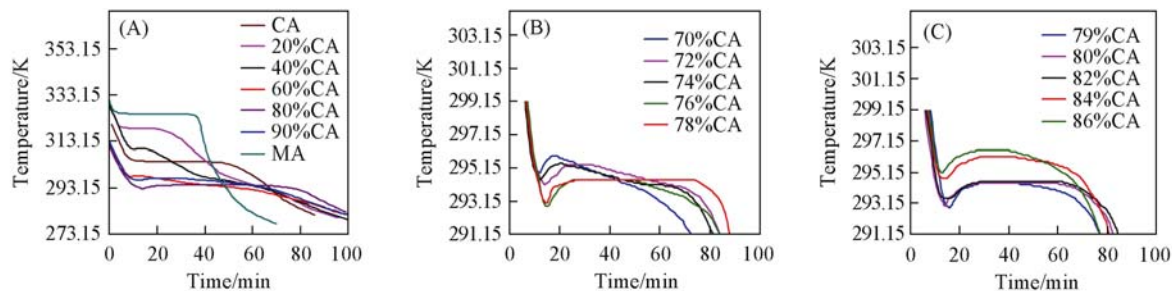


Fig. 2 Cooling curves of different composition of the CA-MA binary system

由图 2 可以判断出不同组成的相变温度和过冷度. 根据不同组分的相变温度与对应的组成关系作图, 可得到 CA-MA 二元体系的实验相图, 如图 3 所示. 由图 3 可知, CA-MA 二元体系的最低共熔组成

是一个范围,而不是像理论预测相图那样是一个点,最低共熔点组成的质量比为(76%~82%)CA+(24%~18%)MA,最低共熔温度为294.45 K.

对比 CA-MA 二元体系的理论相图和实验相图可知,理论预测的最低共熔温度比实际高 3.4 K,理论预测的最低共熔组成不在实际最低共熔组成范围内,但差别只有 2%. 所以可以根据理论相图来初步判断 CA-MA 二元体系最低共熔温度及其组成,并用于指导实验方案的设计.

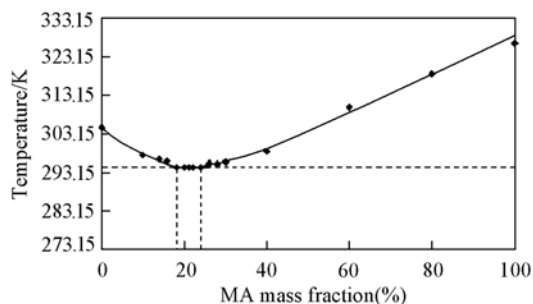


Fig. 3 Experimental phase diagram of the CA-MA binary system

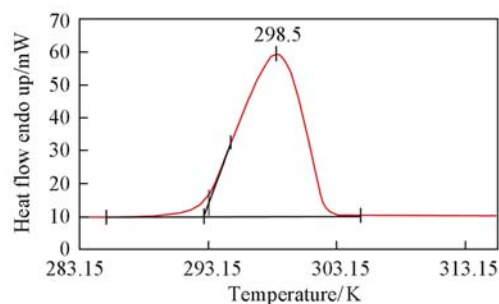


Fig. 4 DSC test results of 78% CA + 22% MA

3.2 CA-MA 二元体系最低共熔组成的相变性能

采用 Pyris Diamond DSC 差热分析测量仪检测最低共熔组成的相变性能. 组成为 78% CA + 22% MA 的最低共熔物 DSC 检测结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 78% CA + 22% MA 的最低共熔组成的相变焓为 149.02 J/g, 相变开始温度为 292.80 K, 最低共熔组成在 DSC 测试过程中只有一个吸热峰值出现, 与单质相变材料的 DSC 曲线非常相似.

根据对不同组成过冷度的测量结果, CA-MA 二元体系过冷度与组成的对应关系如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 单质 CA 和 MA 在相变过程中不存在过冷度; 随着 CA-MA 二元体系的组成向最低共熔组成趋近, 过冷度有增大的趋势. 而趋近于单质 CA 或 MA 的组成, 过冷度呈降低趋势. 这主要是因为, 在降温过程中, 在 CA 与 MA 最低共熔组成范围内的成核能力小于单质 CA 或 MA. 虽然最低共熔组成范围内过冷度有增大的趋势, 但最高只有 274.75 K, 说明在 CA-MA 二元体系中不同组分在相变过程中成核能力差别不大, 同时在实验过程中观察到 CA-MA 二元体系各组成在相变过程中均未出现分层现象.

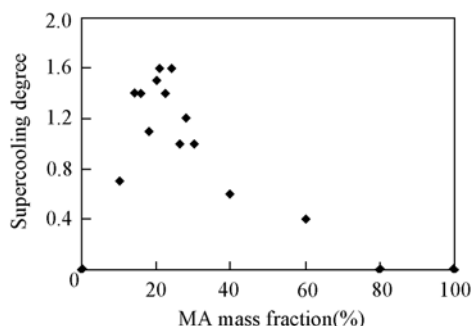


Fig. 5 Supercooling degree of the CA-MA binary system

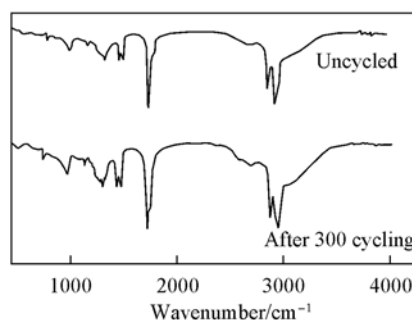


Fig. 6 Wave shape of 78% CA + 22% MA after 300 thermocycling

为了检验 CA-MA 二元体系最低共熔组成在热循环过程中的化学结构是否发生变化, 将组成为 78% CA + 22% MA 的样品升温到 323.15 K 并保温 10 min 后, 移入到 273.15 K 温度环境中直至完全固化, 多次重复该过程. 经过 300 次热循环前后的红外光谱如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 在组成为 78% CA + 22% MA 的最低共熔物经过 300 次热循环前后的红外光谱中, 几乎所有的波峰都是相同的, 这说明共熔物在热循环过程中的化学结构没有发生改变, 热稳定性良好.

由以上检测结果可知, 组成为 78% CA + 22% MA 的共熔物相变温度为 292.80 °C, 相变焓为 149.02 J/g. 相变过程中无分层现象, 过冷度小, 热稳定性良好, 是一种具有良好应用前景的室温相变材料.

4 结 论

CA-MA 二元体系中最低共熔温度与组成的理论预测结果与实验结果差别较小; 实验测得 CA-MA 二元体系的最低共熔组成范围为(76% ~ 82%) CA + (24% ~ 18%) MA, 最低共熔温度为 294.45 K, 最大过冷度为 274.75 K, 相变过程中无分层现象, 过冷度随着二元体系的组成向最低共熔组成趋近有增大的趋势; 组成为 78% CA + 82% MA 的共融物 DSC 检测结果表明, 开始相变的温度为 292.80 K, 相变焓为 149.02 J/g; IR 检测结果表明, 300 次热循环前后共熔物的化学结构未发生变化, 热稳定性良好, 是一种性能优良的室温相变材料。

参 考 文 献

- [1] Pasupathy A., Athanasius L., Velraj R., *et al.*. Appl. Therm. Eng. [J], 2008, **28**(5): 556—565
- [2] WANG Shou-Xu(王守绪), DU Shi-Fa(杜世发), WENG Xiao-Long(翁晓龙), *et al.*. Functional Materials(功能材料)[J], 2007, **38**(4): 646—647
- [3] ZHANG Mei(张梅), NA Ying(那莹), JIANG Zheng-Hua(姜振华). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(1): 170—174
- [4] Karaipekli A., Sari A.. Renewable Energy[J], 2008, **33**(12): 2599—2605
- [5] ZENG De-Wen(曾德文), LIN Da-Ze(林大泽). Engineering Science(中国工程科学)[J], 2005, **7**(9): 301—305
- [6] Ahmet S.. Energy Convers. Manage[J], 2006, **47**(9): 1207—1221
- [7] ZHANG Yin-Ping(张寅平), SU Yue-Hong(苏跃红), GE Xin-Shi(葛新石). J. China University of Science and Technology(中国科学技术大学学报)[J], 1995, **25**(4): 474—478
- [8] TIAN Sheng-Li(田胜利), ZHANG Dong(张东). Energy Conservation(节能)[J], 2005, (6): 45—47
- [9] CHEN Zhong-Hua(陈中华), XIAO Chun-Xiang(肖春香), FENG Run-Cai(冯润财). Applied Chemical Industry(应用化工)[J], 2008, **37**(1): 1—3

Phase Transition Capability of the Binary System Capric Acid-Myristic Acid

GAO Gui-Bo, QIAN Chun-Xiang*

(School of Materials Science and Engineering, Southeast University,
Jiangsu Key Lab in Civil Engineering Materials, Nanjing 211189, China)

Abstract Cooling-curves of different composition after ultrasonic blend were measured with the guide of theory forecast results of the binary system of capric acid and myristic acid. The experiment phase diagram was protracted, eutectic temperature and composition range were discovered of the binary system. Phase change properties of eutectic composition were tested with DSC, the change of the wave shape of eutectic composition after 300 thermocycling was tested with IR. The experiment results showed that the eutectic composition range in the binary system CA-MA is (76%—82%) CA + (24%—18%) MA, the eutectic temperature is 294.45 K, the maximal supercooling degree is 274.75 K and the delaminating phenomena not appeared in the phase change process. The test results showed the phase transition enthalpy is 149.02 J/g, the onset temperature of phase change is 292.80 K and thermal stability is fine of 78% CA + 22% MA composition.

Keywords Capric acid; Myristic acid; Cooling curve; Phase diagram; Phase transition capability

(Ed.: S, I)