

文章编号: 1000-8055(2005) 04-0651-05

应用于强化传热的相变材料微胶囊 的制备及特性

饶 宇¹, 林贵平¹, 罗 燕², 陈水林², 王 亮¹
(1. 北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100083;
2. 东华大学化学与化工学院, 上海 200051)

摘要: 相变材料微胶囊(MEPCM)悬浮液是一种高热容冷却介质, 其应用可大幅提高高功率设备液体冷却性能。本文对相变材料微胶囊的制备及其热特性进行了研究, 研制了以蜜胺树脂为壁材、22 烷为芯材、粒径 10 微米、不同芯材含量且适合于电子设备液体冷却的双层壁 MEPCM。通过光学显微镜以及扫描电镜(SEM)观察到包覆完好的圆球状 MEPCM。研究了制备过程中影响粒径以及包覆特性的因素。最后的 DSC 热分析表明了 MEPCM 具有很高的蓄热能力。
关 键 词: 航空、航天推进系统; 相变材料; 微胶囊; 强化传热
中图分类号: TK124 文献标识码: A

Preparation and Thermal Properties of Microencapsulated Phase Change Material for Enhancing Heat Transfer

RAO Yu¹, LIN Gui-ping¹, LUO Yan², CHEN Shui-lin², WANG Liang¹
(1. School of Aeronautic Science and Technology,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering,
Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: Microencapsulated Phase Change Material (MEPCM) suspension liquid is a coolant with high heat capacity, which can enhance considerably liquid cooling performance. MEPCM with a double-layered shell containing paraffin and melamine resin as wall material was prepared. Its surface condition and thermal characteristics were obtained through SEM and DSC respectively. The spherical shape particles were observed to be well-wrapped by using optical microscope and Scanning Electronic Microscope (SEM). The influence of different parameters in terms of radius distribution and encapsulation properties on the characteristics of the MEPCM has been investigated. Very high heat sink capacity of the MEPCM was found by DSC method.

Key words: aerospace propulsion system; phase change material; microcapsule;
heat transfer

现代高功率设备正广泛应用于航空、航天、机 车、通讯等工业领域, 在这些应用中, 如何解决高

收稿日期: 2004- 06- 07; 修订日期: 2004- 11- 15
基金项目: 国家自然科学基金资助(50176004)
作者简介: 饶宇(1978-), 男, 江西冬乡人, 北京航空航天大学航空科学与工程学院博士生, 主要从事微尺度传热和电子设备冷却研究。

功率设备的冷却问题已越来越突出。半导体器件工作可靠性与接点温度紧密相关(接点温度每上升 20℃, 电子设备故障率翻 1 倍), 且电子设备的冷却有其苛刻的要求: 在低温范围(< 100℃)解决高热流密度(约 100 W/cm²)的冷却。因此为保障高功率设备可靠、安全地运行, 必须发展先进的冷却技术。

液体对流冷却是解决高功率设备冷却的有效方法, 液体的导热率、密度和热容均较空气高, 因此可获得较高换热性能。液体对流换热的基础研究表明:

$$\dot{Q} = \dot{Q} C_p \Delta T_f \quad \text{且} \quad Nu \propto C_p^n \quad (1)$$
式中: $\dot{Q}$ 为换热率, C_p 为流体比热, ΔT_f 为流体进出口温差, Nu 为流体对流换热努谢尔特数。可以看出提高液体介质热容可明显强化液体对流换热的性能, 降低冷却介质的运行温度(从而降低器件界面温度), 冷却介质流量、泵功耗等均可降低。本研究制备的微胶囊相变材料(Microencapsulated Phase Change Material, MEPCM), 正是为提高液体介质的热容, 强化高功率设备冷却性能。

MEPCM 是一种微米级颗粒(粒径分布从几个微米至数十微米)。颗粒内核是相变材料, 颗粒壁材通常用高分子聚合物(如蜜胺树脂、脲醛树脂、明胶等)。将 MEPCM 悬浮在液体介质中, 形成一种二元潜热型悬浮液。将这种二元潜热型悬浮液作为电子设备的冷却液, 直接的好处是, MEPCM 悬浮液具有大热容(由于 MEPCM 内 PCM 相变产生的), 且 PCM 相变前后, 冷却液体积和流动结构不发生变化(这有别于液体流动沸腾换热)。早期的研究表明^[2, 3], MEPCM 悬浮液能够提供 10~40 倍于一般流体的等效热容, 使 Nu 数提高 2~3 倍。这样在相同冷却功率的要求下, 冷却系统所需的泵功耗、冷却液流速及热沉体积均可大幅减小。

本文针对应用于高功率设备冷却的相变材料微胶囊(MEPCM)的制备及其特性进行了研究, 对 MEPCM 制备工艺、壁材及芯材的选取进行了分析, 制备了平均粒径约 10 Lm、芯含量分别为 50%、60% 和 70% 的双层壁 MEPCM, 并进行了扫描电镜观察和差示扫描(DSC)热分析。

1 微胶囊相变材料的制备

微胶囊在生物医药、农业以及食品等轻工业领域已得到广泛应用, 微胶囊包覆技术自 20 世纪 50 年代以来发展已相当成熟。根据微胶囊在各领域应用要求的不同(密封性、耐酸碱性等), 发展了原位聚合法(Situ Polymerization)、凝聚相分离法(Coacervation)、喷雾干燥法(Spray drying)等多种微胶囊制备工艺。微胶囊壁材的选取也十分广泛, 从无机材料的石墨、铝、铜等, 到有机材料中的明胶、树脂、纤维素等。微胶囊制备工艺以及壁材的选取, 应视微胶囊的具体应用要求及经济性要求而定^[4-5]。

本研究中, MEPCM 的壁材为蜜胺树脂, 芯材为 22 烷; 包覆工艺采用原位聚合法。选蜜胺树脂作为 MEPCM 壁材是基于如下考虑: 蜜胺树脂具有优良的耐水、耐酸碱性、耐磨, 具有较好的强度, 长期使用温度可在 100℃以上。这些特性很适合 MEPCM 在冷却系统中泵循环使用的工况。MEPCM 芯材的选取基于如下考虑: 相变材料的相变温度应在一般的高功率设备许可运行温度的 100℃以下, 且固-液相变潜热应尽可能大, 化学及物理性质稳定等。蜜胺树脂热物理性质如下: 密度为 1500 kg/m³, 导热率为 0.2 W/(m·K), 比热为 1.68 kJ/(m·K)。表 1 是蜜胺树脂和几种可供选择的适合于高功率设备冷却的相变材料的热物性参数^[6~8]。

用于制备 MEPCM 的原位聚合法是一种常

表 1 相变材料热物理性质
Table 1 Thermal properties of paraffin

名称	熔点/(℃)	溶解热/(kJ/kg)	密度/(kg/m ³)	导热系数/(W/(m·K))	比热/(kJ/(kg·K))
14 烷	5.5	226	固 825 液 771	0.15	2.07
16 烷	16.7	237	固 835 液 776	0.151	2.11
18 烷	28	243	固 814 液 778	0.151	2.16
20 烷	36.7	247	固 856 液 780	0.151	2.2
22 烷	44.4	249	液 780	0.151	2.12

最终制得的 MEPCM 粒径是由乳化阶段的乳化转速以及分散剂的用量决定的, 因此要控制

微胶囊的粒径分布,应在乳化阶段调好乳化转速及分散剂用量,乳化时间也应足够长(10~15 min)。

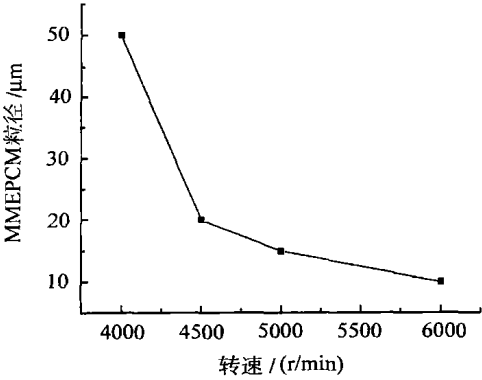


图3 MEPCM 粒径与转速关系

Fig. 3 Size of MEPCM with stirring rate

图3是乳化转速与MEPCM粒径的关系。需要注意的是,通过机械搅拌形式获得的最小粒径有个极限($>1\text{ }\mu\text{m}$),而且粒径的大小与搅拌头形状也关系密切^[6]。

2.3 合适的芯/壁投料比

一个恰当的芯/壁投料比应是使壁材将囊芯完全包覆,且囊壁具有一定厚度(强度)足以承受芯材固-液相变产生的体积变化。为获得这样一个恰当的芯/壁投料比,对所投料中芯材含量分别为50%,60%和70%的3种MEPCM包覆特性进行了如下测试。通过芯/壁材的投料质量比,可以估计微胶囊的壁厚及密度。

将这3种MEPCM分别用80℃水浸泡15分钟,在这过程中,MEPCM内的22烷均发生了固-液相变,未包覆完全以及囊壁脆弱的MEPCM内的液态22烷肯定溢出并漂浮在水面。油状的液态22烷在光线下闪亮,极易辨认。通过这种简单的方法,可大致得到较合适的芯/壁投料比范围。

测试现象如表2。

表2 MRPCM 浸泡测试

Table 2 Soaking test for appropriate core/wall ratio

芯材 含量	估计壁 厚/ μm	估计密度 (g/cm^3)	测试 现象
50%	0.66	1.043	无22烷析出
60%	0.48	0.984	无22烷析出
70%	0.33	0.93	有一薄层22烷析出

因此,投料中合适的芯材含量应不超过70%;否则制备出的MEPCM可能包覆不完全或囊壁过薄。

2.4 分散剂的用量

在以原位聚合法制备微胶囊的实验中,通常要加入分散剂。分散剂在整个微胶囊包覆实验过程中起着非常重要的作用,它保持液滴在连续相(这里是水)中稳定分散,并且参与控制壁材预聚体的聚合反应,以便获得粒径分布集中的微胶囊颗粒。一般认为,分散剂的加入量通常为水相的0.1%~5%。本实验用苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)胺盐溶液作为分散剂。这是一种较为理想的分散剂,由于其带有亲水基和疏水基两种基团,不仅能防止微胶囊颗粒聚集,而且还在芯材液滴周围形成一个负电场,使富集在液滴周围的蜜胺预聚体更容易发生缩聚反应^[9~13]。表3是分散剂的用量对粒径分布的影响。

2.5 MEPCM 蓄热特性

MEPCM的蓄热特性通过差示扫描热分析(DSC)获得。图4和图5是囊芯(22烷)和70%芯含量的MEPCM热分析图。可看出,MEPCM具有很高的蓄热能力(156 kJ/kg),且其热性能在0~180℃范围稳定;22烷经过胶囊化后,热性能基

表3 MEPCM 粒径与分散剂用量的关系

Table 3 Size of MEPCM with SMA

代号	石蜡/g	MS 水溶液/g	TMM/g	HMM/g	粒径分布/ μm
MS40	50	40	71	37	5~10
MS30	50	30	71	37	10~30
MS20	50	20	71	37	10~30
MS10	50	10	71	37	20~50

本不变(相变吸热曲线相似);MEPCM 的相变起

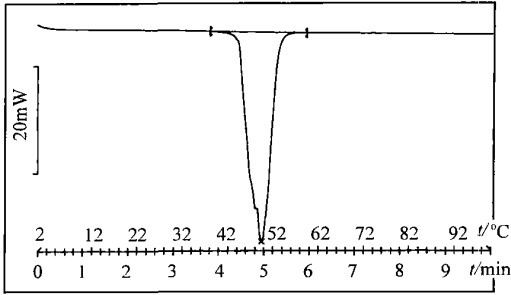


图 4 22 烷 DSC 测试图

Fig. 4 DSC test for n-docosane

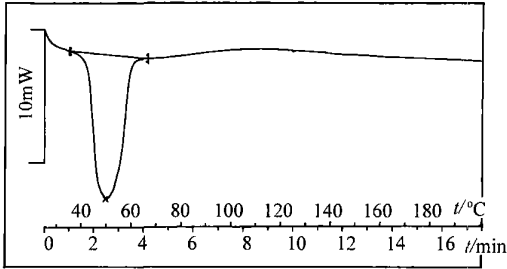


图 5 MEPCM DCS 测试图

Fig. 5 DSC test for MEPCM

始温度与 22 烷相近,但相变终了温度(Endset)较 22 烷提高了 7℃,这是由于囊壁延缓了相变过程。

3 结 论

为强化电子设备液体冷却性能,本研究成功应用原位聚合法制备了以蜜胺树脂为壁材、22 烷为芯材的相变材料微胶囊(MEPCM)。

(1) 研究了乳化转速以及分散剂用量对 MEPCM 粒径的影响;制备粒径 10 Lm 的微胶囊对应的转速为 6 000 r/min。

(2) 芯/壁投料比对 MEPCM 包覆完整性及强度有直接影响,投料中的芯材质量含量不应超过 70%。

(3) 芯含量 50% 的 MEPCM 扫描电镜观察表明,MEPCM 包覆完好,颗粒呈球形。

(4) DSC 热分析表明,MEPCM 具有很高的蓄热能力(156 kJ/kg),蓄热能力的大小依赖于 MEPCM 芯材含量的多少。MEPCM 在 0℃~180℃热性能稳定。

致谢 特别感谢北京航天生命医学工程研究所赵成坚和余青霓在 MEPCM 制备研究中提供的帮助。

参考文献:

[1] Issam Mudawar. Assessment of High-Heat-Flux Thermal Management Schemes[J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2001, 24: 1521~3331.

[2] David P Colvin, David B Moody, John C Driscoll, etc. Thermal Management of Electronic Systems Using Diamond Heat Spreaders and Microencapsulated PCM Coolants[R]. AIAA 97- 3888.

[3] Yasushi Yamagishi, Hiromi Takeuchi, Alexander T Pyatenko, et al. Characters of Microencapsulated PCM Slurry as a Heat Transfer Fluid[J]. AICHE Journal, 1999, 45 (4): 696~707.

[4] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.

[5] 宋健, 陈磊, 李效军. 微胶囊化技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社精细化工出版中心, 2001.

[6] 李克友, 张菊华, 向福如, 等. 高分子合成原理及工艺学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

[7] 罗河胜. 塑料材料手册[M]. 广州: 广东科技出版社, 1988.

[8] 陈冠荣, 陈樵远, 时钧, 等. 化工百科全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.

[9] Hawlader M N A, Uddin M S, Mya Khin. Microencapsulated PCM Thermal-Energy Storage System[J]. Applied Energy, 2003, 74: 195~202.

[10] Yan Luo, Shuilin Chen. Preparation and Properties of Disperse Dye Microcapsules[J]. Coloration Technology, 2003, 119(1): 37~40.

[11] 钱蕾, 陈水林. 压敏显色微胶囊的合成及性能研究[J]. 中国纺织工业大学学报, 1996, 22(5): 1~8.

Qian Lei, Chen Shuilin. A Study of Synthesis and Properties of Pressure-Sensitive Color-Developing Microcapsules [J]. Journal of China Textile University, 1996, 22(5): 1~8.

[12] 吕家华, 钱蕾, 陈水林, 等. 压敏显色微胶囊的合成及性能研究- 系统调节剂用量和胶囊浆液 pH 值对胶囊性能的影响[J]. 中国纺织工业大学学报, 1998, 24(1): 5~8.

Lu Jiahua, Qian Lei, Chen Shuilin. Synthesis and Properties of Pressure-Sensitive Color-Developing Microcapsule- Effects of the Dosage of system Modifier and the pH of Microcapsule Slurry on the Microcapsule Resulted[J]. Journal of China Textile University, 1998, 24(1): 5~8.

[13] 华文松, 陆大年, 谢贵欣. 镜面防雾剂微胶囊的制备与应用[J]. 印染助剂, 2001, 18(1): .

Hua Wensong, Lu Danian, Xie Xingui. Preparation and Application of Microcapsule Antifogging Agent Aiming at Mirror[J]. Textile Auxiliaries, 2001, 18(1): .

[14] 彭燕红, 李文东, 陈水林. 缓释香味微胶囊的研制[J]. 纺织染整, 1998(4): 53~55.

Peng Yanhong, Li Wendong, Chen Shuilin. Controlled Releasing Microcapsules with Essences[J]. Mellind China, 1998(4): 53~55.