

# 相变材料胶囊 制备与应用

张兴祥 王馨 吴文健 等编著

XIANGBIAN  
CAILIAO  
JIAONANG  
ZHIBEI  
YU  
YINGYONG

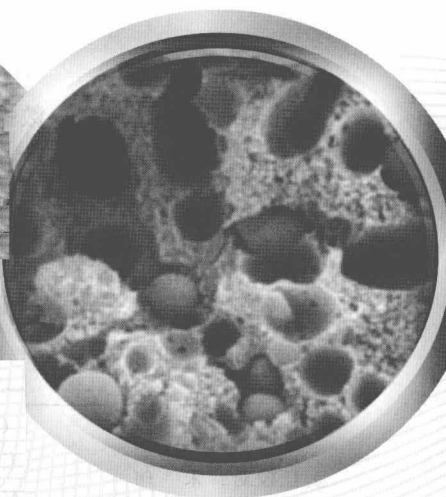


化学工业出版社

# 相变材料胶囊 制备与应用

张兴祥 王馨 吴文健 等编著

XIANGBIAN  
CAILIAO  
JIAONANG  
ZHIBEI  
YU  
YINGYONG



化学工业出版社  
· 北京 ·

ISBN 7-122-10000-0

相变材料胶囊是一种含有相变材料的微小容器,其胶囊化技术在航空航天、建筑、汽车、环境保护、纺织服装、医疗卫生、电子器件冷却和军事伪装等领域有广泛的应用前景,是目前研究的热点。本书在介绍相变材料的基础知识以及相变胶囊材料常用的囊壁、囊芯材料的基础上,重点叙述了相变材料胶囊的建筑应用、热流体应用、纤维和纺织品及服装应用、伪装应用、电子器件恒温应用等,力图使读者迅速、全面地掌握该领域的发展情况。

本书可供从事相变材料研究和相关应用领域的工程技术人员参考,也可供高校相关专业的师生参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

相变材料胶囊制备与应用/张兴祥,王馨,吴文健等  
编著. —北京:化学工业出版社,2009.9  
ISBN 978-7-122-06618-3

I. 相… II. ①张…②王…③吴… III. 相变-材料-  
胶囊(橡胶) IV. TB34 TQ336

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第155580号

---

责任编辑:仇志刚  
责任校对:宋玮

文字编辑:刘志茹  
装帧设计:杨北

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印刷:北京永鑫印刷有限责任公司  
装订:三河市万龙印装有限公司  
720mm×1000mm 1/16 印张16 $\frac{1}{4}$  字数331千字 2009年10月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899  
网 址:<http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:59.00元

版权所有 违者必究

# 前 言

能够发生固-固、固-液、液-气或固-气四种相变中的任意一种相变的物质，均可称为相变材料（phase change material, PCM）。相变材料胶囊（encapsulated phase change materials, EPCMs）是以相变材料为囊芯，以有机或无机聚合物、高分子和金属（合金）等为囊壁制成的一种颗粒状储能材料。相变材料胶囊作为一种清洁的、可重复使用的储能材料，其研究和开发对节能减排、可持续发展有重要意义。自 20 世纪 70 年代以来，世界各国对 EPCMs 的制备、表征和应用开发研究越来越重视，研究涉及直径  $1\mu\text{m}$  以下的纳胶囊、直径  $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$  的微胶囊和直径  $1\text{mm}$  以上的大胶囊等多种规格，以及直接将相变材料灌充在金属或塑料容器中制成的储热容器。相变材料胶囊的应用领域涉及航空航天、建筑、汽车、环境保护、纺织服装、医疗卫生、电子器件冷却和军事伪装等诸多领域。

鉴于近年来国内外对相变材料胶囊的研究和报道越来越多，涉及的资料种类繁多，为便于相关技术人员和新进入本领域的技术人员及研究生迅速掌握相关研究、开发状况，我们编著了本书。本书的内容涉及相变材料的基本情况、相变材料胶囊的制备与表征、相变材料胶囊的建筑应用、热流体应用、纤维和纺织品及服装应用、伪装应用、电子器件恒温应用等，力图使读者迅速、全面地掌握该领域的发展情况。在本书的编著过程中，我们也从他人的工作中获得了新的启迪。

本书第 1 章、第 2 章、第 3 章和第 6 章由天津工业大学张兴祥研究员编著，第 4 章和第 5 章由清华大学王馨副研究员编著，第 7 章和第 9 章和由天津工业大学王建平教授编著，第 8 章由国防科学技术大学吴文健教授和满亚辉博士编著，附录 1、附录 2 和附录 3 由天津工业大学张兴祥研究员整理。天津工业大学博士研究生李伟、由明和硕士研究生单新丽参与了第 3 章的校阅，清华大学硕士研究生姜峰参与了第 4 章的编写与整理，清华大学博士研究生曾若浪参与了第 5 章的编写与整理，天津工业大学韩娜博士、硕士研究生张丽和高希银参与了第 6 章的校阅。

本书的很多研究内容是在中国高科技发展计划（863 计划）、国家自然科学基金、教育部博士学科点专项基金、天津市应用基础研究计划（重点项目）及国家军工配套科研计划等资助下完成的，天津市 131 人才培养工程计划为本书的出版提供了资助，特此致谢。有多位同事、博士研究生、硕士研究生和本科生在相变材料胶囊的知识创新和资料收集方面做出了贡献，限于篇幅的原因没有列出，在此一并致谢。

如前所述，国内外对相变材料胶囊的研究和报道逐年增多，相关研究的某些方面还不很成熟，所以本书的内容还存在需要完善之处。另外，限于作者的水平，难免有不妥之处，请读者不吝指教。

编者  
2009年7月

# 目 录

第 1 章 绪论 .....	1
1.1 相变材料微胶囊的主动泵送应用 .....	2
1.2 相变材料微胶囊的被动式应用 .....	5
1.3 相变材料大胶囊的被动式应用 .....	8
参考文献 .....	9
第 2 章 相变材料 .....	13
2.1 相变材料 .....	13
2.2 相变材料的研究过程 .....	14
2.3 相变材料的种类 .....	14
2.4 相变材料的相变性能 .....	15
2.4.1 固-固相变材料 .....	15
2.4.2 固-液相变材料 .....	25
参考文献 .....	33
第 3 章 相变材料胶囊制备技术 .....	37
3.1 概述 .....	37
3.2 相变材料微胶囊的制备方法 .....	37
3.2.1 原位聚合法 .....	38
3.2.2 界面聚合法 .....	40
3.2.3 悬浮聚合法 .....	42
3.2.4 复凝聚法 .....	43
3.2.5 喷雾干燥法 .....	44
3.2.6 流化喷涂法 .....	44
3.2.7 凝聚-原位聚合法 .....	45
3.3 已微胶囊化的相变材料 .....	45
3.4 囊壁材料 .....	47
3.4.1 蜜胺树脂和脲醛树脂 .....	47
3.4.2 酚醛树脂 .....	48
3.4.3 聚脲树脂 .....	49
3.4.4 聚苯乙烯 .....	50
3.4.5 聚丙烯酸酯 .....	51
3.4.6 明胶、阿拉伯胶 .....	51
3.4.7 交联聚酰胺和芳香聚酰胺 .....	52

3.4.8	聚乙烯醇	52
3.4.9	硅玻璃	52
3.4.10	环氧树脂	52
3.4.11	蛋白囊壁	53
3.5	相变材料微胶囊的粒径	53
3.5.1	乳化时间对相变材料微胶囊粒径的影响	54
3.5.2	乳化机转速对相变材料微胶囊粒径的影响	54
3.5.3	乳化剂含量对相变材料微胶囊粒径的影响	55
3.5.4	乳化剂分子量对相变材料微胶囊粒径的影响	55
3.5.5	环己烷含量对相变材料微胶囊粒径的影响	56
3.5.6	相变材料种类	56
3.5.7	温度对相变材料微胶囊直径及其分布的影响	56
3.5.8	微胶囊化过程对相变材料微胶囊直径及其分布的影响	56
3.6	相变材料微胶囊的性能	57
3.6.1	熔融温度	57
3.6.2	结晶温度	57
3.6.3	相变材料微胶囊的囊芯含量	59
3.6.4	相变材料微胶囊的机械强度	60
3.6.5	相变材料微胶囊的耐热稳定性	60
3.6.6	耐渗透性	62
3.6.7	相变材料微胶囊的形貌	63
3.6.8	残余甲醛含量	64
3.6.9	相变材料微胶囊的耐久性	65
3.6.10	相变材料微胶囊的其他性能	65
3.7	相变材料纳胶囊	65
3.8	相变材料大胶囊及其制备	67
3.8.1	灌装法	67
3.8.2	原位聚合黏合法	68
3.8.3	锐孔法	69
3.8.4	电镀法	69
3.8.5	其他方法	69
3.9	相变材料微胶囊的结构和性能评价	69
3.9.1	相变材料微胶囊的生成	70
3.9.2	乳滴和相变材料微胶囊的粒径	70
3.9.3	相变材料微胶囊的表面形貌	71
3.9.4	相变材料微胶囊中的相变材料含量	71
3.9.5	相变材料微胶囊中相变材料的结晶机理和晶型	72
3.9.6	相变材料微胶囊的相变性能	72

3.9.7	相变材料微胶囊的耐热性能 .....	72
3.9.8	相变材料微胶囊的物理力学性能 .....	73
	参考文献 .....	73
<b>第4章</b>	<b>相变材料胶囊在建筑围护结构中的应用 .....</b>	<b>80</b>
4.1	相变材料在节能建筑中的应用背景 .....	80
4.2	相变储能建筑围护结构应用形式及传热机理 .....	81
4.3	相变储能建筑材料的研制 .....	84
4.3.1	相变材料的特点及建筑用相变材料的选取 .....	84
4.3.2	相变材料与建筑材料的掺混方法 .....	85
4.3.3	使用相变材料微胶囊制备相变储能建筑材料 .....	86
4.4	相变储能建筑材料在被动式蓄能围护结构中的应用 .....	90
4.4.1	相变储能建筑材料在墙体中的应用 .....	90
4.4.2	相变储能建筑材料在采暖地板中的应用 .....	93
4.4.3	相变储能建筑材料在屋顶中的应用 .....	94
4.4.4	相变储能建筑材料在窗户中的应用 .....	94
4.5	相变储能建筑材料在主动式蓄能围护结构中的应用 .....	95
4.5.1	相变储能建筑材料在采暖地板中的应用 .....	95
4.5.2	相变储能建筑材料在吊顶中的应用 .....	98
	参考文献 .....	99
<b>第5章</b>	<b>相变材料微胶囊在传热流体中的应用 .....</b>	<b>102</b>
5.1	概述 .....	102
5.2	相变材料微胶囊悬浮液强化换热机理 .....	102
5.2.1	数值模型 .....	102
5.2.2	对流与导热的相似性 .....	104
5.2.3	相变强化换热机理 .....	105
5.2.4	有效热导率增大强化换热机理 .....	106
5.2.5	换热强化的机理总结 .....	107
5.3	相变材料微胶囊悬浮液传热研究进展 .....	108
5.3.1	层流圆管换热研究 .....	108
5.3.2	湍流圆管换热研究 .....	110
5.3.3	微小通道内换热研究 .....	111
5.3.4	方腔中的自然对流研究 .....	112
5.4	相变材料微胶囊悬浮液的物性 .....	112
5.4.1	相变潜热及相变温度 .....	113
5.4.2	密度 .....	113
5.4.3	比热容 .....	114
5.4.4	热导率 .....	115
5.4.5	黏度 .....	116



5.5	集中空调中的相变材料微胶囊悬浮液系统 .....	116
5.6	工业废热回收系统 .....	118
5.7	电子器件冷却装置 .....	120
5.7.1	被动式电子器件冷却装置 .....	120
5.7.2	主动式电子器件冷却装置 .....	122
5.8	其他应用 .....	124
5.8.1	输热应用 .....	124
5.8.2	切削液应用 .....	124
5.8.3	热存储系统 .....	126
	参考文献 .....	126
<b>第6章</b>	<b>相变材料微胶囊和纳胶囊的纤维和纺织品应用 .....</b>	<b>130</b>
6.1	储热调温纺织品的调温机理 .....	130
6.2	储热调温纤维的制备方法 .....	131
6.2.1	相变材料微胶囊纺丝法 .....	131
6.2.2	相变材料微胶囊静电纺丝法 .....	134
6.2.3	聚乙烯醇/相变材料复合纺丝法 .....	135
6.3	储热调温织物 .....	138
6.4	储热调温纤维和织物的其他性能 .....	141
6.5	储热调温泡沫 .....	141
6.6	储热调温薄膜 .....	143
6.7	储热调温纤维织物的性能评价 .....	144
6.7.1	相变性能 .....	144
6.7.2	热流 .....	145
6.7.3	动态热阻 .....	146
6.7.4	温度调节系数 .....	147
6.7.5	内部温差 .....	148
6.7.6	红外热像仪测试 .....	148
6.7.7	气候舱测试 .....	148
6.7.8	试穿实验 .....	149
6.8	储热调温纤维、织物、泡沫和薄膜的应用 .....	150
6.8.1	军用服装 .....	150
6.8.2	民用服装 .....	150
6.8.3	家用装饰、床上用品 .....	150
6.8.4	汽车内织物 .....	150
6.8.5	保护性装置 .....	151
6.8.6	医疗卫生用品 .....	151
	参考文献 .....	151

<b>第7章 相变材料大胶囊的恒温服装应用</b>	155
7.1 恒温服的结构	155
7.1.1 恒温服用相变材料大胶囊的类型	157
7.1.2 铠甲式恒温服的结构	158
7.1.3 改进型相变材料大胶囊恒温服	161
7.2 恒温服的性能	162
7.2.1 人体热调节系统数学模型	162
7.2.2 相变材料大胶囊的有限差分格式模型	166
7.2.3 恒温服性能实测举例	170
7.3 恒温服的应用	180
7.3.1 航空航天领域	180
7.3.2 航海领域	180
7.3.3 军事领域	180
7.3.4 医疗领域	181
7.3.5 体育领域	181
7.3.6 其他领域	182
参考文献	182
<b>第8章 相变材料的伪装应用</b>	184
8.1 伪装的概念及其对相变材料的需求	184
8.1.1 伪装的概念	184
8.1.2 红外辐射及其军事应用	185
8.1.3 相变材料用于伪装隐身的研究现状	186
8.2 相变材料的伪装应用设计	188
8.2.1 相变材料伪装应用方式探讨	188
8.2.2 典型装备的红外热成像特征分析	189
8.2.3 相变过程模拟分析及其实验验证	190
8.3 相变材料伪装应用的关键技术难题	194
8.3.1 提高相变潜热	194
8.3.2 相变材料成型封装技术	198
8.3.3 相变材料快速加热技术	200
参考文献	201
<b>第9章 相变材料及相变材料胶囊的其他应用</b>	203
9.1 电子元件冷却应用	203
9.1.1 PCM 选取原则	204
9.1.2 电子元件相变温控原理	204
9.1.3 相变温控装置基本结构	204
9.1.4 几种典型电子元件冷却装置及其性能	205
9.2 医疗卫生应用	225

9.2.1 用于治疗 .....	225
9.2.2 用于储藏与运输 .....	226
9.3 航空、航天应用 .....	228
9.4 未来研究方向 .....	229
9.4.1 新型廉价固-固相变型 PCM 开发 .....	229
9.4.2 新型导热增强体开发 .....	230
9.4.3 相变温控装置结构优化 .....	230
9.4.4 相变温控与其他温控方式结合 .....	230
参考文献 .....	230
<b>附录</b> .....	<b>233</b>
附录 1 相变材料性能表 .....	233
附录 2 商品化相变材料 .....	242
附录 3 商品化的相变材料微胶囊 .....	248

# 第 1 章 绪 论

20 世纪 60 年代, 美国宇航和太空总署 (NASA) 为了保护宇宙飞船内的精密仪器和宇航员不受外界剧烈变化的温度的影响<sup>[1]</sup>, 资助马绍尔空间飞行中心 (Marshall Space Flight Center, MSFC) 一项研究, 开展相变材料 (phase change material, PCM) 方面的研究工作, 先后研究了 500 余种 PCM 的性能, 发现 PCM 在热能储存和控制材料方面存在很大的应用潜力。

20 世纪 70 年代初, 美国国家基金委员会 (NSF) 资助了一项 PCM 在太阳能方面应用的研究。1975 年, 道化学公司的 G. A. Lane 等人在国际会议上报道了他们的研究成果<sup>[2]</sup>。E. M. Mechalick 等人在 NSF 和美国能源部 (DOE) 资助下开展的相变储能材料研究也于同期完成。

20 世纪 70 年代末, 为了提高太阳能应用领域材料的热储存性能, 将相变材料直接与其他材料共混制备高储热性材料。通用电器公司将相变材料微胶囊 (micro-encapsulated phase change materials, MicroPCMs) 添加在热流体中, 用于增加热流体的热传输性和储热性。通过将相变材料微胶囊化使得芯材与传输流体分离, 防止了系统内芯材的凝聚和沉积。尽管在流体中添加粒子改善热传输性在当时并不是一项新技术, 但在流体中添加 MicroPCMs 此前却从未见报道。随后多家公司参与开发 MicroPCMs, 并研究其悬浊液的性能。然而, 通用电器公司的这项研究最终却因为 MicroPCMs 的脆性大和结构强度差而以失败告终。最终证明, 泵送过程对于这种流体来说太过苛刻, 整个研究过程并没有获得多少有价值的数值。

1974 年, “第一次能源危机” 之后, 国际经济合作组织 (Organization for Economic Co-operation and Development, OECD) 成立了一个分支机构——国际能源机构 (International Energy Agency, IEA), 推进成员国之间、成员国与欧盟之间的能源合作项目。自 1977 年开始已经设立了 39 项涉及太阳能利用和低能耗建筑的研究项目, 第 32 项是关于“太阳和低能耗建筑的高级储能理论” 研究。2007 年该机构报道了由丹麦技术大学、西班牙莱里达大学、西瑞士应用大学和奥地利格拉茨技术大学等承担的相变材料填充球形储热器和 MicroPCMs 流体等方面的研究进展情况。

1982 年, R. Hart 和 E. Thornton 在美国俄亥俄州能源部资助下研制出了高强度的 MicroPCMs<sup>[3]</sup>, 同年美国阿贡 (Argonne) 国家实验室承担了一项将 MicroPCMs 用于太阳能应用的研究, 使得这项研究重新燃起了希望。

1983 年, 美国 Triangle 研究与发展公司 (Triangle Research and Development Corp. Inc., TRDC) 在中小企业研究计划 (SBIR) 的资助下开展了一系列创新性

的研究工作<sup>[3, 4]</sup>，最终实现了将 MicroPCMs 应用于主动式（或称为泵送式）流体，以及应用于纺织、服装、粉末、泡沫、涂层和复合材料。期间，其他一些公司也开展了 PCM 及 MicroPCMs 方面的研制和应用研究工作。

自 1983 年开始，TRDC 公司先后承担了 12 项来自 NASA、美国空军（USAF）、美国海军（NAVY）、国防部主动战略防御组织（SDIO）、美国健康与公共事业部（HHS）和美国国家基金（NSF）等机构的资助项目，研究 MicroPCMs 的主动式流体应用。洛克希德（Lockheed）高技术发展公司（LADC）、通用汽车公司和北卡州立大学也先后参与相变材料的开发研究。同期，NASA、USAF、NAVY、NSF 和 USDA 还资助了 TRDC 公司 17 项 MicroPCMs 在无泵送或被动式应用方面的研究计划，开发出了 MicroPCMs 粉末、复合材料、涂层和纺织纤维、泡沫及服装。麦道航空公司（McDonnell-Douglas Aerospace）也资助了该方面的研究工作。TRDC 授权的 Outlast 和 Frisby 公司开发了上千种涉及相变材料的商品投放市场。

20 世纪 80 年代，美国农业部南方实验室在农业部（DOA）资助下开展了相变材料在纺织方面的应用研究，T. L. Vigo 和 J. S. Bruno 等人将水合无机盐和聚乙二醇及脂肪醇填充在中空纤维内，或将聚乙二醇整理在织物表面得到了具有明显储热功能的产品，并测试该类织物在滑雪服和手术服等方面的应用效果<sup>[5]</sup>。

20 世纪 90 年代初，TRDC 公司开发出了直径为 3~4 mm 的相变材料大胶囊（macroencapsulated phase change materials, MacroPCMs）用于热容器和泵送冷却系统，MacroPCMs 还被用于冷却服装，目前该技术也已经授权美国德尔塔热（Delta Thermal）公司进行开发。

## 1.1 相变材料微胶囊的主动泵送应用

1983 年，TRDC 在 NASA/MSFC 的 SBIR（Small Business Innovation Research）研究计划资助下开发 MicroPCMs 和 MacroPCMs。该计划研究开发水基 MicroPCMs 流体以及 MacroPCMs 热容器在增加热传输和热容量方面的未来空间站应用。MacroPCMs 可以稳定等温流体循环，吸收系统内的不稳定热流波动。TRDC 的研究证实石蜡类 MicroPCMs 可以悬浮在水中，在封闭的系统内循环，并携带明显比水本身更多的热量。1985 年的 SBIR II 计划首次得到了无毒、有效热容增大 10 倍、热传输系数增大 2 倍、等温热传输、泵送功率明显降低的 MicroPCMs 流体<sup>[3]</sup>。

1985 年，USAF 资助了 TRDC 另一项 SBIR 项目，研究 MicroPCMs 在电子和航空冷却系统中的应用，拟为高性能航天飞机配套。该项目开发出了非水、绝缘的 MicroPCMs 冷却剂，用于减轻雷达重量以及提高航空系统的性能。最初的流体是硅油，并且新开发了一种可以在其中悬浮的 MicroPCMs。同时改进了泵送系统，使冷却系统的有效热容量提高了 40 倍。等温循环过程中的温差仅为 0.1℃，而系

统的热传递效率提高了 3 倍，同时泵送功率也显著下降。在此期间，MicroPCMs 的被动或非泵送应用也在 USAF 支持下得以开展，将 MicroPCMs 粉末、复合材料和灌装材料用于电子器件冷却。采用聚合物囊壁包覆的共晶金属粉末是具有良好的耐久性和绝缘性及良好传热性的吸热材料。该项研究为 1990 年 USAF 42 项 SBIR 获奖成果之一，但是该技术并没有立即得到应用，而是列为未来应用技术。

1987 年，TRDC 获得了由 SDIO 资助的 SBIR 项目，研究开发 MicroPCMs 的航天飞机结构和反射镜应用等。研究了安装有高温循环泵的 25~60℃和 60~250℃两个温度范围硅油封闭循环体系的传热性。同样获得了高热容、高传热效率的结论。高温区间的 MicroPCMs 采用计算机模拟的液态锌、锂和钠。另外，纯金属锡被包封在钴壳内，其使用温度高达 420℃。此后，由于 SDIO 资金问题，这项研究被搁置起来。

1988 年，TRDC 得到 NASA/JSC（约翰逊宇航中心，Johnson Space Center）的 SBIR 项目资助，探讨 MicroPCMs 冷却剂在宇航服冷却中的应用。将无毒的、水基 MicroPCMs 冷却剂在宇航服内衬的多条管子内循环，该内衬组成了增效的主动/被动 MicroPCMs 混合结构的服装，获得了良好的传热容量和热效率。

1990~1992 年，NSF 资助了 TRDC 两项 SBIR 项目，研究 MicroPCMs 冷却剂在制造业的开放循环系统中的应用。通过研究在高强度金属——钢和钛车削加工过程中使用 MicroPCMs 冷却剂做冷却液的传热效果，获得了两个意想不到的结果：根据切削速度的不同，刀具的磨损速度下降了 25%~75%，以及由于热容量的增大，冷却液的蒸发速度显著下降。由于刀具的磨损和冷却液的蒸发是影响制造业成本的两大因素，这些新型的 MicroPCMs 冷却剂的开发可以降低成本以及显著降低空气污染。随后通用汽车公司（GM）发现，MicroPCMs 在高温磨床加工过程降低刀具磨损中的效果也非常明显。

1991 年，美国迈阿密大学和密西根大学报道了他们在 NSF 和佛罗里达高技术局资助下开展的交联聚乙烯醇囊壁的正二十烷和硬脂酸微胶囊的流体应用研究情况<sup>[6]</sup>。

1994 年，一项耗资数百万美元的 USAF 项目正式交由 TRDC、LADC（洛克希德先进发展公司）、联合信号（Allied-Signal）和 Frisby 技术公司承担，探索 MicroPCMs 冷却剂在高级战术战斗机 F-22 的雷达系统中的应用。为此开发和试验了一种新的绝缘 MicroPCMs/聚  $\alpha$ -烯烃冷却剂。该冷却剂将循环泵轴承的寿命延长到 10 万次循环。另外，还研发了一种热屏蔽板，用于减轻重量和提高热屏蔽效果。

1995 年，NAVY/NRAD（海军研究与发展中心）资助了 TRDC 一项 SBIR 项目，研究在电子材料基体上涂层钻石提高散热效果与添加 MicroPCMs 冷却剂相结合，提高相控阵雷达放大器的热传输性。在等温循环过程中，冷却剂的循环量下降了 57%~71%。大功率的钻石涂层电子器件的温度下降 9%~46%。进一步研究表明，在最佳流量下使用 MicroPCMs 冷却剂可以使电子板温度下降 59%以上，任意流量下下降 20%以上。这些研究结果表明将钻石涂层与 MicroPCMs 冷却剂结合使

用可以获得更高功率的雷达和航空系统。

1996年,日本北海道国家工业研究院的 Y. Yamagishi 等人在日本国际贸易和工业省的“新阳光”计划资助下研究将正十二烷和正十四烷微胶囊用作冷流体添加剂<sup>[7]</sup>,直径在 5  $\mu\text{m}$  以下的 MicroPCMs 可耐 5000 次循环以上,而直径大于 5  $\mu\text{m}$  的 MicroPCMs 则比较容易在循环过程中破损。

1998~1999年,TRDC 与北卡州立大学合作在 HHS/NIOSH (职业安全与健康国家研究所)的资助下开展了 MicroPCMs 冷却剂在降低机械加工中冷却剂的空气污染研究。这项研究表明,使用添加 MicroPCMs 的冷却剂显著降低了车床运行中雾的产生,以及毒性和畸变的潜在威胁。

21 世纪初,美国内华达大学的 R. Wirtz 等人在英特尔公司和 USAF 弹道导弹防御组织的资助下开展了高级脂肪醇微胶囊对电子元件的降温功能的研究<sup>[8]</sup>。

2000年,中国国家“973”项目基金资助中国科学院化学研究所、工程热物理研究所等单位开展微尺度流动研究,对 MicroPCMs 在流体中的应用进行理论和实验研究<sup>[9]</sup>。

2000~2002年,北卡州立大学和 TRDC 联合承担了一项将高温 MicroPCMs 冷却剂用于混合动力汽车的研究。TRDC 的实验证实,以 20%~30%的比例将直径为 10~40 $\mu\text{m}$  的正十八烷微胶囊添加在水/乙二醇的混合液中可以获得在 60 $^{\circ}\text{C}$  的“和谐”状态下运行的效果<sup>[3]</sup>。

2001年,中国国家自然科学基金(NSFC)、科技部和教育部杰出人才基金等资助清华大学开展了潜热型功能热流体热性能及其流动和储换热机理研究工作<sup>[10]</sup>。NSFC 资助了天津大学开展多组分相变微胶囊悬浮液作为储热与传热介质的性能研究<sup>[11]</sup>,研究了纳米二氧化钛填充脲醛树脂囊壁相变材料微胶囊的物理力学性能变化。

2002年,K. A. R. Ismail 等人报道了其在巴西国家研究委员会资助下开展的球形相变材料填充筒状容器,工作流体流进和流出时的潜热吸收和释放理论与实验研究成果<sup>[12]</sup>。

2002年,NSFC 资助中国航空航天大学等开展了聚甲基丙烯酸甲酯囊壁的 MicroPCMs 的流体应用研究<sup>[13]</sup>。

21 世纪初,新东京国际机场管理局与三菱重工有限公司合作,采用直径为 2 $\mu\text{m}$ 、PCM 熔融温度为 8 $^{\circ}\text{C}$  的 MicroPCMs 改造成田国际机场的加热和冷却系统的制冷剂,以减少卤代烃的使用量<sup>[14]</sup>。日本和其他一些国家将 MicroPCMs 用于热电厂和核电厂的废热回收,降低热量损耗,加强环境保护<sup>[15]</sup>。使用含有 MicroPCMs 的硅油在循环管道内与废水发生热交换,由于 MicroPCMs 能够吸收高达 200J/g 以上的热量,而温度几乎不发生变化,较之使用冷水为换热剂,设备体积大幅度降低,而效率有很大提高。在日本现在已有相当数量的电厂采用了该项技术。

2005年,日本大阪大学在文部科学省资助下开展了十水硫酸钠(PCM)在建

筑自然通风系统中的应用研究，通风量达到 200m<sup>3</sup>/h。

2007 年，NSFC 资助东南大学开展微系统中具潜热型功能的液固两相流体流动和传热研究<sup>[16]</sup>。

## 1.2 相变材料微胶囊的被动式应用

1987 年，USAF 资助了 TRDC 一项 SBIR 项目，研究将 MicroPCMs 植入纺织纤维开发可用于极端气候条件下飞行员和地勤人员使用的更保暖、更轻薄的手套内衬。该研究引发了纺织工业中保温概念的突破<sup>[17]</sup>，通过将 MicroPCMs 添加在纺织纤维中大幅度地提高了织物的热储存性能。首次将 MicroPCMs 用于湿法纺丝过程，得到了新型的纺织纤维。由于 MicroPCMs 耐热温度的限制，当时只能采用湿法纺丝工艺制备含有 MicroPCMs 的腈纶（储热调温腈纶）。NSF 和 NAVY 资助 TRDC 公司与德克萨斯大学（Texas University）的研究人员合作，设计了各种模型指导具体的产品设计，开发了可用于 -40℃ 的轻薄型材料，并在 NAVY 的联合资助下研发在寒冷气候下使用的袜子。

1989 年，TRDC 承担了 NASA/JSC 的一项 SBIR 项目研究将储热调温纤维用于制备更温暖的宇航员手套内衬。这项研究发现，采用含有相同 PCM 的两层织物相叠合可以获得在 -60℃ 下保持温暖或握持冰冷的铜棒 10min 的保温效果。美国空军消防研究所实验了将该类纺织品用于消防服隔热衬，在 100s 时间内，该内衬的温度比普通羊毛内衬低了 21℃。

1994 年，由 Frisby 技术公司和麦道公司承担了一项 USAF 资助项目，研究 MicroPCMs 的飞机表面和复合材料涂层应用、电子器件的热封灌装应用，特别是 MicroPCMs 在垂直起降隐形战机热保护涂层方面的应用。约 1.27mm 的涂层使飞机能在每次 30s 的起飞和降落过程中承受约 538℃ 的高温，以使其能够逃避红外侦察<sup>[4]</sup>。还开展了将储热调温纤维用于高马赫数飞行服的研究。由于铍的潜在毒性，美国军方已经将电子器件的封装材料由氧化铍改为氮化铝，而后者的热储存效果较差。TRDC 的一项研究表明，在封装用复合材料中添加 MicroPCMs 可以显著改善 20A 固态开关的热储存性，在复合材料中添加质量分数为 40% 的 MicroPCMs 可以降低 28% 的厚度，以及 50% 的重量，而热性能不变。

1995 年，NSF 资助了 TRDC 一项 SBIR 项目，研究储热调温纤维在改善寒冷的水中使用的潜水服的保温性方面的效果。通过与 3M 公司的高性能保温非织造布“新雪丽（Thinsulate®）”结合使用获得了比单纯“新雪丽”衬层更好的保温效果<sup>[18]</sup>，并且随着潜水深度的增加，其保温效果更加明显。对比研究表明，当使用储热调温纤维时，所需的外加热源的加热次数也更少。将质量分数为 30% 以上的 MicroPCMs 添加在聚氨酯中制成的泡沫材料，表现出了很强的保温和储热调温功能。

1995 年，NSF 资助 TRDC 开展耐高温 MicroPCMs 的研究工作，拟将 Mi-



croPCMs 用于熔融纺丝过程，以制备出更能满足市场需要的储热调温纤维。1997 年 NSF 的资助项目将 MicroPCMs 的耐热温度提高到 200℃ 以上，平均粒径小于 5 $\mu\text{m}$  的 MicroPCMs 在氮气中的耐热温度达到了 280℃。此后，NSF 再次资助 TRDC 开展将 MicroPCMs 用于熔融纺丝过程制备单组分纤维，制备出的聚对苯二甲酸丁二醇酯纤维中含有质量分数为 3% 的 MicroPCMs<sup>[19]</sup>。目前 TRDC 公司也在进行皮芯复合双组分储热调温纤维的研究工作<sup>[3]</sup>。

1996 年，美国肯塔基大学的 L. C. Chow 等人报道了其在美国空军赖特实验室 (U. S. Air Force Wright Laboratory) 和航空推力与动力委员会 (Aero Propulsion and Power Directorate) 资助下开展的封存于容器中的高温储热物质——氯化锂掺入少量镍后传热性改善方面的研究工作<sup>[20]</sup>。

1998 年，美国依阿华州立大学的 R. C. Brown 等人在 NSF 资助下开展的 MicroPCMs 作为热传递介质在气体流化床中的应用研究结果发表<sup>[21]</sup>。

1998 年，Frisby 技术公司、洛克希德-马丁公司和赖特-皮特森空军基地完成了一项 MicroPCMs 在飞机和导弹铝散热片降温、减重方面的应用研究，使用了熔融温度为 74℃，直径 30~50 $\mu\text{m}$  的 MicroPCMs，减重效果明显，该项研究是由 US-AF 赖特实验室资助的<sup>[22]</sup>。

1998 年，TRDC 在 NSF 的 SBIR 小试项目资助下首次将 MicroPCMs 应用于农业。这项研究将 MicroPCMs 与微胶囊化水 (MicroH<sub>2</sub>O) 技术相结合用于改善种子、作物周围的微气候。MicroPCMs、MicroH<sub>2</sub>O 与种子一起埋入土壤，可以保证种子能够在沙漠等环境恶劣地区发芽生长。这种协同效应明显改善了霉菌除草剂和天然除草剂的有效性<sup>[3]</sup>。随后 NSF 又资助开展了中试研究，进一步验证其有效性。1998 年美国农业部的 SBIR 项目重点资助 TRDC 开展 MicroPCMs 和 MicroH<sub>2</sub>O 对于不同霉菌除草剂的有效性，并强调其田间应用效果及其对农民的导向性。同时 TRDC 的研究结果也表明，MicroPCMs 可以为霜冻环境下的作物提供额外的热保护。除 TRDC 外，美国农业部的其他一些机构也开展了这方面的工作。日本也有同类研究开展。另外，MicroPCMs 用于温室大棚构筑材料已有应用，相变材料的吸热、放热功能，可以使白天和夜晚的棚内温度保持相对恒定，促进作物生长。

2000 年，英国政府启动了最佳能源效能实践项目，牛津布鲁克斯大学的 C. Kendrick 等人开展了将 MicroPCMs 用于石膏板驱除建筑废热的研究工作<sup>[23]</sup>。

2001 年，德国联邦政府资助巴斯夫 (BASF) 公司开展 MicroPCMs (Micro-nal<sup>®</sup>) 在节能减排建筑方面的应用<sup>[24]</sup>，结合其他先进的节能、减排技术，巴斯夫公司成功地将一栋有 70 年历史的耗油量达 20L/m<sup>3</sup> 的老建筑改造成耗油量为 3L/m<sup>3</sup> 的节能建筑，统计结果表明，改造后的建筑耗能可减少 15%~30%，二氧化碳排放量减少 20%~30%。

2001 年，中国高科技发展计划 (863 计划) 资助清华大学开展新型相变蓄能建材在太阳能建筑中应用的关键技术研究。同年，中国高科技发展计划 (863 计划)