

真空绝热板芯材研究进展

陈照峰,李承东,陈清,徐滕州,李斌斌,王蕾

南京航空航天大学超级绝热复合材料实验室,南京 210016

摘要 真空绝热板(VIP)具有10倍于传统绝热材料的优异绝热性能,是目前“冷藏、冷冻、保温”最先进、最高效的保温、隔热材料,可应用于建筑、白色家电和航空航天等领域。芯材是VIP的骨架材料,决定着VIP的绝热性能,为VIP的长期服役提供了保障。本文介绍芯材的功能和分类,探讨不同应用领域的VIP芯材的使用原则,比较传统的颗粒型芯材、泡沫型芯材和纤维型芯材的性质及特点。提出一种隔热纤维与隔热颗粒混杂复合芯材,该芯材耐压、耐折、具有较低的回弹性,充分发挥了纤维与颗粒的优点,弥补了颗粒型芯材易溃散和纤维型芯材易回弹的缺点,是建筑外墙保温用VIP的优选芯材。

关键词 真空绝热板;芯材;微观结构;绝热性能

中图分类号 TB331

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.09.008

Research Progress of Vacuum Insulation Panel Core Materials

CHEN Zhaofeng, LI Chengdong, CHEN Qing, XU Tengzhou, LI Binbin, WANG Lei

Super Insulation Composites Laboratory, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China

Abstract In recent years, the technologies of the thermal insulation in our country are developed in a large extent; accompanied with researches and production capacities of novel thermal insulation materials. The vacuum insulation panel (VIP) enjoys an excellent thermal resistance, about 10 times higher than that of conventional insulators, and is now the most advanced thermal insulation and preservation material in refrigeration, freezing, and heat preservation areas, widely used in fields like buildings, household appliances and aerospace. The core material is the skeleton of the VIPs; it determines the thermal insulation properties of the VIPs and provides a guarantee for the long service life of the VIPs. This paper discusses the types and the functions of the core material, and the application requirements of the VIP core material. The differences in the properties and characteristics among traditional thermal insulation materials are compared, including the particle insulation materials, the foam insulation materials, and the fibrous insulation materials. A novel core material composed of fibers and different-sized particles is proposed. This kind of core material enjoys excellent compressive and bending resistances, and low elastic resilience. In addition, it has the advantages of both the fibrous insulation material and the particle insulation material, to overcome the shortcomings of easy-collapsibility in the particle material and easy-resilience in the fibrous material, and becomes an optimizing core material for the VIPs in building up the exterior wall thermal insulation.

Keywords vacuum insulation panel; core material; microstructure; thermal insulation property

近年来,世界各国为了发展经济,大量使用石油、煤炭等化石能源材料,使得二氧化碳排放量居高不下,已经对人类高质量的生存环境构成了很大威胁。目前中国是全球能源消耗大国,二氧化碳及颗粒物排放已经严重影响到人们的身体健康和日常生活。要减少碳的排放,要么减少能源消耗,

要么寻找新型能源。资料表明建筑能源消耗,即房屋的取暖和降温能耗占据了社会总能源消耗的1/3^[1]。传统的绝缘材料,如发泡聚苯乙烯(EPS)和聚氨酯(PU),导热系数大于0.03 W/(m·K)。2013年入冬以来,随着采暖从北到南的逐步加大,雾霾也从北到南侵袭中国,甚至拉萨也被雾霾笼罩,雾

收稿日期:2013-12-13;修回日期:2014-01-24

基金项目:江苏省研究生培养创新工程项目(CXLX13_149);南京航空航天大学博士学位论文创新与创优基金项目(BCXJ13-10);“六大人材高峰”项目(2011-JZ-016);江苏省产学研联合创新资金项目(SBY201220136);太仓市产学研联合创新资金项目(TCCXY1207)

作者简介:陈照峰,教授,研究方向为真空绝热板,电子信箱:zhaofeng_chen@163.com

引用格式:陈照峰,李承东,陈清,等.真空绝热板芯材研究进展[J].科技导报,2014,32(9):59-62.

霾正呈现全面暴发之势。对于节能要求很高的白色家电和需要大面积铺设用的建筑物来说,这些传统材料很不适合。因此,现阶段发展高效隔热、保温、节能、降耗的材料是新型节能材料研发过渡期中不可缺少的环节。

真空绝热板(VIP)是近年来迅速发展的新一代保温隔热材料,是基于真空绝热原理,通过最大限度提高板内真空度并填充芯层绝热材料来实现减少对流和辐射换热。一般来说,VIP的导热系数可以达到 $0.003\sim 0.004\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,在同等厚度条件下,具有10倍于传统材料的优异绝热性能^[2-4]。

VIP主要由芯材(core material)、吸气剂(getter)或干燥剂(dryer)和阻隔膜(barrier envelope)3部分组成(图1)^[5,6]。VIP的热量传递主要由芯材的导热、VIP内部残留气体的导热、对流传热和辐射传热4部分组成^[7],围绕着最大限度地降低这4部分热量传递,VIP在制作中应最大程度地优化其各构成部分的性能,尤其要注意以下3方面的问题:1) 芯材。芯材要有较低的导热系数,一定的强度,以避免抽真空时塌瘪,同时还要有一定的孔隙,便于形成真空。2) 阻隔膜结构。隔气结构材料要具有良好的隔气性能和阻热性能,同时还要具有一定的强度,以保护芯材。3) 真空度。真空度的大小与VIP的热工性能息息相关。根据不同的芯材,需要选择不同的抽真空压力。例如,对于一般开孔型的发泡板,其孔径的分布范围为 $0.01\sim 0.1\text{ mm}$,为了保证好的绝热效果,板内的真空压力需要维持在 $1\sim 100\text{ Pa}$ 。而对于采用纳米孔芯材(其孔径的分布范围一般为 $10\sim 100\text{ nm}$)的VIP,板内只要维持 $1000\sim 20000\text{ Pa}$ 的真空压力就可达到与一般开孔型的发泡板基本相同的隔热效果。由此可见,芯材的选择对于VIP的隔热效果和使用寿命都有较大的影响。

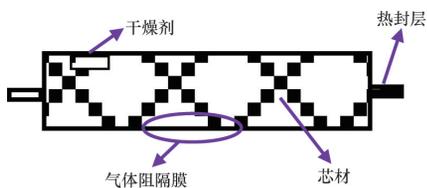


图1 真空绝热板的结构

Fig. 1 Structure of vacuum insulation panel

芯材内部的传热机制非常复杂,不仅涉及到固体与气体的热传导,还涉及到相互间的对流换热及芯材多孔结构中的辐射换热。本文综述不同类型的VIP芯材,就这些芯材的保温性能、组成成分、结构模型进行比较,并指出新一代VIP芯材的发展方向。

1 芯材的作用

作为VIP的骨架材料和维持真空的必备条件,芯材在VIP体系中起着举足轻重的作用。

1) 用于支撑VIP的板壁面。VIP中的真空压力一般为 $0.13\sim 130\text{ Pa}$,属于中真空。作为支撑的芯材需承受约100

kPa的压力,避免在真空条件下外部的封闭薄膜收缩、塌瘪。

2) 控制气体传导及对流传热。芯板可以用于限制参与在VIP中的一些气体分子的运动空间,从而阻止气体对流和气体热传导两种传热方式。根据传热理论,芯材内部的气孔孔径越小,气体的对流及传导就越少,当芯材的孔径与气体分子的平均自由程相当时,气体的对流及传导就基本上被阻止了。

3) 红外遮蔽及散射作用。高真空度条件下,辐射传热是热量传递的主要形式之一。真空绝热芯材可以起到对红外热辐射进行吸收、散射的作用。

2 芯材的选择原则

在真空环境下不同芯材制备的VIP所表现出来的绝热性能大不相同,所以芯材的选择至关重要^[8]。一般来说,VIP芯材采用轻质多孔材料进行隔热。目的是尽可能的减小固体导热所占的导热量^[9]。图2是不同类型芯材的VIP导热系数与内部气压的关系^[5,10]。在抽真空状态下,纤维材料与其他隔热材料相比,导热系数最低,具有最高的热阻值。然而,当真空压力超过 100 Pa 时,VIP的导热系数迅速增加。而对于沉淀二氧化硅芯材和气相二氧化硅芯材,真空压力在 1000 Pa 以下时,VIP对压力的增加不敏感,导热系数较低。对于PU和PS泡沫,当真空压力在 100 Pa 以下时,导热系数比其他两类芯材稍高^[11]。

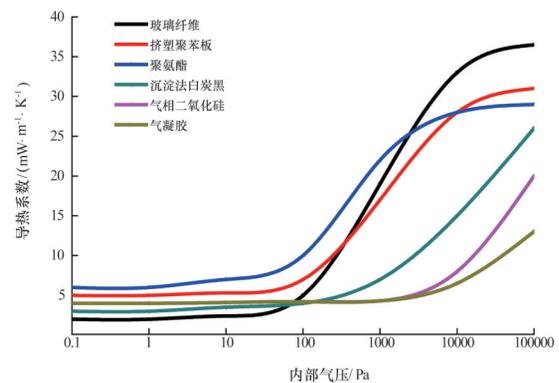


图2 不同类型芯材的VIP导热系数与内部气压的关系

Fig. 2 Thermal conductivity of VIPs with different types of core materials under the action of air pressure

一般情况下,静止空气所能达到的最低导热系数为 $0.026\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。VIP中的充填气体直接抽空后,实现了真空绝热,降低了传热。在芯材内部,当气体分子的平均自由程大于芯材的孔径时即可防止气体热传导的发生。为了满足这种条件,一方面要采取减少分子数目以降低碰撞频率的方法来增大气体分子的平均自由程,另一方面则需要尽量减小芯材的孔径。前者可以借助于抽空的方法,后者则需要采用孔径极其微小的多孔介质材料。两种方法结合的结果使得

绝热效果的发挥达到极致, VIP 的出现正是结合了这两种技术的优势所在, 因而在绝热效果上表现出超常的优异性能。

3 传统芯材分类

3.1 颗粒型芯材

硅土粉、珍珠岩、气相二氧化硅等隔热颗粒构成的芯材统称为颗粒型芯材。对于这种随机排列的颗粒粒子, 非常难以描述芯材的有效固体传导。相反, 可以用两种不同的模型(图3)简单立方模型(即宽松简单的立方排列方式)和六面体拥挤排列模型探索两种不同排列方式的芯材固体传导方式。

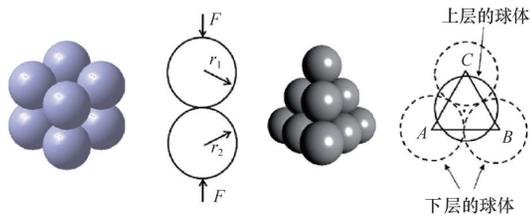


图3 颗粒型芯材球体模型

Fig. 3 Sphere models of powder insulation core material

颗粒型芯材优点在于真空状态下其导热系数较低, 且对压力增加不敏感, 但是该类绝热材料本身生产和储存成本就比较高。这类芯材 VIP 制作过程中很难控制, 例如抽真空时必须防止芯材微小颗粒被抽出来, 高吸湿性对抽真空不利等, 且这些都增加了制作费用。运送颗粒类芯材的过程中, 还会对工人的呼吸系统造成危害。另外, 颗粒类芯材密度比较高, 增加了 VIP 的质量。

3.2 泡沫型芯材

泡沫类芯材, 如发泡聚苯乙烯和发泡聚氨酯, 也常常作为 VIP 的芯材。这些泡沫型芯材密度低($60\sim 100\text{ kg/m}^3$)、孔径小, 因此具有非常低的导热系数。另外, 泡沫型芯材生产方便、价格低廉, 因此得到了广泛的应用。泡沫型芯材包括闭孔泡沫和开孔泡沫两种。闭孔泡沫有很多晶胞壁, 将低导热系数的气体填充在晶胞里面, 热传导发生在这些晶胞壁和内部填充的气体中。由于开孔泡沫(如硬质聚氨酯)很容易抽真空经常作为 VIP 芯材材料。由于目前只限于 VIP 的研究, 因此本文仅探讨开孔类型的泡沫, 晶胞壁的作用不予考虑。

图4为一种晶胞几何模型, 可用于表示开孔类泡沫结构。然而, 泡沫型芯材却很难在低压($\leq 10\text{ Pa}$)下保持真空状态, 因此具有比较短的服役寿命。另外在发生火灾时, 聚氨酯泡沫芯材会释放出大量一氧化碳、氰化氢和其他有毒气体。

3.3 纤维型芯材

纤维材料, 例如玻璃纤维、岩棉、陶瓷纤维, 具有质量低、高温稳定性好的特点。与泡沫类、粉末类芯材相比, 纤维类芯材制备的 VIP 导热系数最低。根据 Fricke 等^[12]的研究结果, 有效的纤维传导依赖于纤维材料的固体传导率、杨氏模

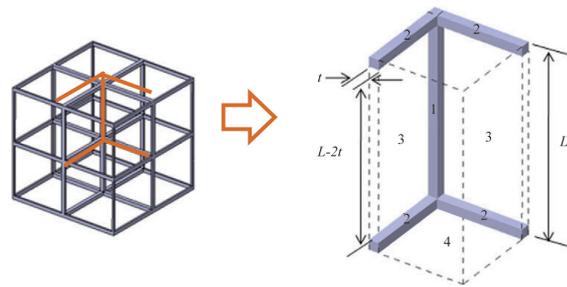


图4 开孔泡沫的简易模型

Fig. 4 Simple cubic model of the open-cell foam

量、开孔率、内部压力和纤维的分布取向等。图5为纤维绝缘材料的简易模型。纤维绝缘材料一般具有叠层结构, 每层纤维层由多根长纤维搭接而成, 呈现多个角度。相对于主要的热流方向, 纤维一般是随机排列的。该简易模型呈现的是一个理想的纤维结构, 纤维层之间以相同的方式搭接在一起, 并且每个纤维层中的纤维以一定的角度平行排列。通过该模型, 可构建出不同的理论模型并为不同服役条件下的纤维型芯材设计出最优的微观结构。

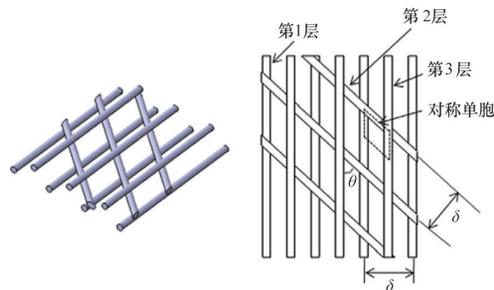


图5 纤维绝缘材料的简易模型

Fig. 5 A simple model of the fibrous insulation

通常, 纤维型芯材在常温下使用。如果温度过高(大于 400°C), 纤维易发生翘曲、收缩等形变, 恶化了纤维型芯材的尺寸稳定性。另外, 纤维型芯材是多层压缩而成, 抽真空以后, 会有很大的形变量。因此, VIP 的隔气结构一旦被破坏, 不仅会大大增加隔热材料的导热系数, 还易导致芯层的大量形变, 造成安装有 VIP 的器件或建筑的壁面发生形变, 从而造成危险。

4 新型芯材

目前国内研发、生产真空绝热板的企业屈指可数, 主要有苏州维艾普新材料有限公司、福建赛特和青岛科瑞3家, 并且国内生产的真空绝热板质量与国外也有些差距。颗粒型芯材真空绝热板耐压强度高、导热系数大; 泡沫型芯材真空绝热板成型工艺简单、老化性能差; 纤维型芯材真空绝热板导热系数低, 结构稳定性差。基于这些芯材的弊端, 越来越多的研究工作者和工程作业人员开始研发新型芯材, 试图突破现有芯材在很多领域中的应用瓶颈。图6为隔热纤维与隔

热颗粒混杂复合芯材。其中,纤维材料构建芯材的骨架,不同尺寸的颗粒填充在纤维搭接的孔隙空间中,组成一个相对密实、稳定的结构体。

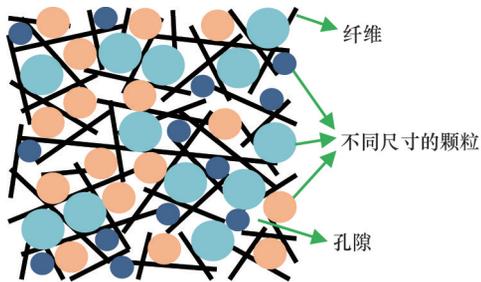


图6 隔热纤维与隔热颗粒混杂复合芯材
Fig. 6 Composites core structures packed fibers with particles

目前,国内隔热纤维与隔热颗粒混杂复合芯材还处于研发阶段,许多性能不是很稳定。但是这类新型复合芯材却展现了比较优异的特性,具有耐压强度高、抽真空后回弹性小、抗折强度高、抽真空时间短等优点。制备高质量的混杂芯材真空绝热板的关键在于选取合适的隔热颗粒并调整好颗粒与纤维之间的比例,通过均匀分散技术,将纤维与颗粒均匀地分布在芯材中。抽真空之后,复合芯材的压缩变形较小,芯材内部的纤维排布和颗粒排布便不会受到太大的影响,从而保证了芯材的均匀性和稳定性,真空绝热板的尺寸和导热系数稳定性。另外,复合芯材内部的孔隙较小,能够保持真空绝热板内部气压较长的时间,赋予了真空绝热板更加长久的寿命。此外,复合芯材绿色环保,在生产制作和使用过程中对人体无任何危害,制备的真空绝热板在应用中也无环境污染。苏州维艾普新材料有限公司生产的建筑用真空绝热板采用的即为这种结构的复合芯材(玻璃纤维和各种隔热颗粒混杂),真空绝热板初始导热系数在 $0.004\sim 0.008\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 之间,表面平整,回弹率小,使用状况良好。采用两种或两种以上材质的隔热纤维材料和隔热颗粒材料形成的复合芯材能够融合了单一芯材的优点,并克服单一芯材的缺点,可根据不同的使用性能、使用场合、使用领域达到综合性能比较好的隔热保温材料。基于建筑保温领域对阻燃性能和尺寸稳定性的严格要求,隔热纤维与隔热颗粒混杂复合芯材成为了未来建筑用真空绝热板芯材的发展方向。

5 结论

芯材是VIP的核心结构,关系到VIP结构尺寸稳定性和导热率稳定性。颗粒型芯材真空绝热板耐压强度高、导热系数大,泡沫型芯材真空绝热板成型工艺简单、老化性能差,纤维型芯材真空绝热板导热系数低,结构稳定性差,各有特点。基于建筑保温领域对阻燃性能和尺寸稳定性的严格要求,隔热纤维与隔热颗粒混杂复合芯材融合了单一芯材的优

点,并克服了单一芯材的缺点,为未来建筑用真空绝热板芯材的发展方向。

参考文献(References)

- [1] 祝频. 真空隔热保温板的研究现状与发展方向[J]. 广东土木与建筑, 2012, 12: 20-21.
Zhu Pin. Research and development of vacuum insulation panels[J]. Guangdong Architecture Civil Engineering, 2012, 12: 20-21.
- [2] Li C D, Chen Z F, Boafu F E, et al. Effect of pressure holding time of extraction process on thermal conductivity of glassfiber VIPs[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2014, 214(3): 539-543.
- [3] Li C D, Duan Z C, Chen Q, et al. The effect of drying condition of glassfibre core material on the thermal conductivity of vacuum insulation panel[J]. Materials & Design, 2013, 50: 1030-1037.
- [4] Li C D, Chen Z F, Boafu F E, et al. Determination of optimum drying condition of VIP core material by wet method [J]. Drying Technology, 2013, 31(10): 1084-1090.
- [5] Li C D, Chen Z F, Wu W P, et al. Core materials of vacuum insulation panels: a review and beyond[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 174-177: 1437-1440.
- [6] 邹复炳, 阚安康, 章学来. 真空绝热板的结构设计研究[J]. 制冷空调与电力机械, 2006, 27(3): 31-35.
Zou Fubing, Kan Ankang, Zhang Xuelai. Multi-layer polyester vacuum insulated panel[J]. Refrigeration Air Conditioning & Electric Power Machinery, 2006, 27(3): 31-35.
- [7] 胡永年, 汪坤明, 林志祥. 真空绝热板的性能研究[J]. 家电科技, 2007, 237(9): 56-58.
Hu Yongnian, Wang Kunming, Lin Zhixiang. Study of performance about vacuum insulation panel[J]. China Appliance Technology, 2007, 237(9): 56-58.
- [8] 阚安康, 韩厚德, 章学来, 等. 提高真空绝热板绝热效果的探索[J]. 能源研究与利用, 2005(6): 13-16.
Kan Ankang, Han Houde, Zhang Xuelai, et al. Explore on improvement of vacuum insulation panel insulation effect[J]. Energy Research & Utilization, 2005(6): 13-16.
- [9] 胡连方, 石尧堃. 新颖的高效隔热材料研究[J]. 低温工程, 1991(4): 14-20.
Hu Lianfang, Shi Yaofang. Study of a new type of effective insulation material[J]. Cryogenics, 1991(4): 14-20.
- [10] 林又新. 真空绝热板芯材的制造及AGM隔板生产线的转型[J]. 保温材料与节能技术, 2011(5): 18-20.
Lin Youxin. Vacuum insulation panel core material manufacturing and the transformation of AGM partition line[J]. Thermal Insulations & Energy-Saving Technology, 2011(5): 18-20.
- [11] 纪珺. 高真空低温绝热材料[D]. 上海: 上海海事大学, 2007.
Ji Jun. High vacuum insulation at low temperature[D]. Shanghai: Shanghai Maritime University, 2007.
- [12] Fricke J, Buttner D, Caps R, et al. Solid conductivity of loaded fibrous insulations[J]. ASTM special technical publication, 1990 (1030): 66-78.

(责任编辑 刘志远)