

相变微胶囊导热率及功能化研究进展

李彦庆 张丽燕 周 莉* 徐新宇

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 关于相变微胶囊工艺条件、制备方法和壳芯材等方面研究的相关文献较多,并且大多以高分子材料为壳材。但是这些高分子壳材导热系数低,使得相变储能微胶囊存在导热性能差、热存储与释放效率低、功能单一、易破裂的问题,这一点直接影响相变储能微胶囊对环境温度的调控能力及其应用范围。因此,改善相变储能微胶囊的导热率、制备多功能微胶囊及以无机材料为壳材的微胶囊成为了新的研究方向。

关键词 相变微胶囊,导热率,功能化

Research progress on thermal conductivity and functionalization of phase change micro-capsules

Li Yanqing Zhang Liyan Zhou Li Xu Xinyu

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract There are many literatures about the technological conditions, the preparation methods and the shell core materials of phase change microcapsules, and most of them take the polymer material as the shell material. However, the thermal conductivity of polymer shell is lower, which leads to poor thermal conductivity, low heat storage and release efficiency, single function of phase change micro-capsules and easy to crack. It directly affects the ability of microcapsules to control the environmental temperature and its application range. Therefore, it has become a new research direction to improve the thermal conductivity of phase change energy storage micro-capsules, the preparation of functional micro-capsules and micro-capsules used inorganic materials as the shell materials.

Key words phase change micro-capsule, thermal conductivity, functionalization

在世界能源紧缺的背景下,提高能源利用率显得尤为重要,相变储能材料因此应运而生。许多研究者对相变储能材料做了深入的探讨与研究,并有大量的相关文献报道。目前,相变储能材料主要包括传统相变储能材料和新型相变储能材料两种类型,它们都是利用物质在相变过程中可以向环境吸收或释放能量的原理,在需要的时候向环境放出(吸收)能量,从而实现能量的存储与释放、达到调节环境温度的目的。不同的是,传统相变储能材料存在耐腐蚀性能差、缺乏稳定性、传热效率低等重大缺陷。尤其是传热效率低,已成为亟需攻克的技术瓶颈。为了解决传统相变材料的缺陷问题,改善传热性能,相变储能微胶囊作为一种新型的相变材料,得到了广泛的关注,并取得了良好的进展。笔者综述了近年来相变储能微胶囊的相关文献报道,发现以高分子材料作为壳材的相变储能微胶囊,导热性能

差且功能单一,直接影响相变储能微胶囊热存储和释放的效率以及应用范围。因此,近年来,改善相变储能微胶囊的导热率、制备功能化微胶囊及无机材料为壳材的微胶囊成为了新的研究方向。

1 相变储能微胶囊的合成

相变储能微胶囊是以天然或合成高分子为壳材,将相变材料(芯材)包裹形成微小粒子,是一种壳核结构的相变材料,大多呈球形。这种壳核结构很好地解决了传统相变材料的缺陷问题,增加了传热面积,避免了芯材与外界环境作用,有效地控制了相变体积,改善了相变材料的使用效率。目前,相变储能微胶囊已在建筑、纺织、军事等领域得到了广泛应用^[1-3]。通过阅读大量以往的相关文献不难发现,对相变储能微胶囊的研究主要是:选用不同的芯材与壳材,采用原位聚合法、界面聚合法、悬浮聚合法和

基金项目:辽宁省自然科学基金(2013020079)

作者简介:李彦庆(1986-),男,硕士研究生,主要从事储能材料方面的研究。

联系人:周莉(1970-),女,博士,教授,主要从事高分子复合材料、储能材料方面的研究。

溶胶-凝胶法等不同的合成方法制备相变储能微胶囊^[4-5]。探究了乳化剂、乳化方式、分散剂、壳芯比和 pH 等条件对相变微胶囊形态、粒径分布及热性能的影响^[6-10]。

许海青等^[11]以复配石蜡为芯材,脲醛树脂为壳材,通过原位聚合法合成了相变储能微胶囊,并讨论了乳化方式、壳芯比、乳化剂和 NaCl 用量对微胶囊性能的影响,制得的微胶囊产率高达 79.43%,包覆率为 43.69%,采用扫描电镜和差式量热仪对其进行表征,结果表明,当 OP 乳化剂用量为 6%、壳芯比为 1.3、NaCl 用量在 18%~36%时,所制微胶囊的粒径均匀、光滑,其相变焓为 115.58 kJ/kg。张述东等^[12]以密胺树脂为壳材,混合石蜡为芯材,采用原位聚合法制备了微胶囊,考察了乳化剂、pH 和 NaCl 对微胶囊制备的影响,结果表明,OP-10 为乳化剂、pH = 3.5,并加入 NaCl 时,包覆率高达 80.4%,平均粒径为 2.5 μm,粒度分布较窄,结构完整呈球形。

2 相变储能微胶囊的导热性能

当前,可作为芯材的相变材料包括:结晶水合盐、共晶水合盐、直链烷烃、脂肪酸类、聚乙二醇和石蜡等。其中石蜡由于其相变潜热高、化学性质稳定、无毒、价格低廉,是最为常用的芯材^[13]。在已经胶囊化的相变材料中,石蜡微胶囊占大多数,其中得到较多研究的是正十八烷、正二十烷和正二十六烷。

常见壳材则多为高分子材料,主要包括聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚脲、聚酰胺、脲醛树脂、密胺树脂、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、明胶、阿拉伯胶、海藻酸钠、壳聚糖和麦芽糖糊精等。在合成高分子壳材的过程中,脲醛树脂和密胺树脂较为常用,而明胶、海藻酸钠和壳聚糖则是较为常用的天然高分子壳材^[14-15]。

在常用的芯材与高分子壳材中,尤其以石蜡作芯材、高分子材料作壳材为代表的一类相变储能微胶囊为主。由于芯材、壳材或芯材和壳材的导热系数低,直接影响相变储能微胶囊对热的吸收(释放)效率^[16-17]。为了提高芯材与壳材的导热率,研究者开始向芯材和壳材中填加导热系数高的无机材料或者制备以无机材料为壳材的相变储能微胶囊。

2.1 Al₂O₃ 等无机氧化物改性相变储能微胶囊

纳米 Al₂O₃、纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 等氧化物具有良好的导热性能,若将其用来改性相变储能微胶囊,不仅能够提高壳材的导热系数,还能增强微胶囊的

热稳定性^[18]。

汪海平等^[19]采用原位聚合法制备了以三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF)为壳材、1,2-环己烷二甲酸二缩水甘油酯(DGCHD)为芯材的相变微胶囊,还制备了纳米 Al₂O₃,并对其进行了改性研究,通过红外光谱、热重和扫描电镜进行了表征。研究结果显示,随着 Al₂O₃ 添加量增加,微胶囊囊芯含量呈先增加后减少的趋势,当 Al₂O₃ 添加量为 3%时,芯材含量最高,达 94.5%,而微胶囊热稳定性和表面粗糙度则随 Al₂O₃ 添加量的增大而增大。张秋香等^[17]以纳米 SiO₂ 作为改性剂,制备了聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸(PMMA-A)为壳材的石蜡相变微胶囊,探讨了 SiO₂ 对微胶囊表面形态、热性能的影响,并采用红外光谱、扫描电镜、差式量热仪和热重等方法进行了表征。结果表明,纳米 SiO₂/石蜡微胶囊为表面光滑的球形,粒径约为 250~300 nm,相变潜热达到 134.79 J/g,壁材分解温度提高了约 50℃,有效改善了壁材的热稳定性。

2.2 无机碳材料改性相变储能微胶囊

石墨、碳纳米管和石墨烯均是热的良导体,其导热性能超过钢、铁等金属材料,尤其是碳纳米管和石墨烯,拥有更加优异的传热性能。在复合材料中,加入很少的量就能使材料的热学、力学性能有很大的提高,因此备受关注。近年来,碳纳米管和石墨烯开始在相变储能微胶囊中有所应用,并探讨了其对相变储能微胶囊导热率、热稳定性、表面形貌和粒径分布的影响。

李军等^[20]以石蜡为芯材,密胺树脂为壳材,采用原位聚合法制备了壁材掺杂碳纳米管的石蜡微胶囊,并通过差式量热仪、热重、扫描电镜和红外光谱等表征手段对微胶囊的热性能、表面形貌及结构进行了表征。讨论了碳纳米管用量对微胶囊形态和热性能的影响。结果显示,加入碳纳米管可使微胶囊表面变得相对光滑,包覆提高,导热系数增大。当碳纳米管用量为 0.15 g 时,微胶囊包覆率最大,形貌最佳。倪卓等^[21]制备了以碳纳米管/硬脂酸丁酯为芯材的相变微胶囊,并通过扫描电镜、红外光谱和差式量热仪研究了其形貌、热性能及其结构。结果表明,碳纳米管/硬脂酸丁酯复合芯材的导热系数为 0.52 W/(m·K),较之前,提高了 53%,相变温度升高了 0.2℃。形成胶囊后,芯材含量为 57.5%,包覆率为 61.13%,相变潜热为 55.6 J/g,胶囊表面粗糙,粒径均匀,约为 3~4 μm。Chen 等^[22]制备了以月桂醇为芯材、氧化石墨烯(GO)改性密胺树脂为壳材的

微胶囊,采用红外光谱、X 射线衍射、原子显微镜和扫描电镜等手段对 GO 和微胶囊的化学结构、表面形态进行了表征,并使用差式量热仪和热重进行了热性能检测。结果显示,微胶囊封装完好,呈光滑的球形,当 GO 含量为 1%(wt,质量分数,下同)时,相变温度及潜热分别为 26.4℃ 和 125.2J/g,当 GO 含量达到 4%时,与未改性微胶囊相比,导热率增加了 66.29%,且具有良好的热稳定性。

2.3 以无机材料为壳材的相变储能微胶囊

除了用无机材料对高分子壳材进行改性外,还研究了以无机材料为壳材的相变储能微胶囊,这种相变储能微胶囊具有良好导热性、化学和物理稳定性及较高的强度与致密性,对环境温度的变化也能及时响应。

Latibari 等^[23]采用溶胶-凝胶法制备了以棕榈酸(PA)为芯材、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为壳材的相变微胶囊。研究了不同壳芯比对微胶囊的形成和热性能的影响,通过红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜、差式量热仪和热重等表征手段对微胶囊的化学结构、结晶行为、表面形貌和热性能进行了测试。结果显示, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 成功包覆了 PA,形成的微胶囊表面光滑,平均粒径为 1.689~3.730 μm ,且随着壳芯比的增大,粒径均匀度和热稳定性降低,包覆率及比热容则有所提高。当壳芯比为 50:50 时,热稳定性最佳。Yu 等^[24]通过自组装的方法制备了以正二十烷为芯材、 CaCO_3 为壳材的相变微胶囊。制备的微胶囊形貌受表面活性剂浓度影响较大,当浓度小于 2mmol/L 时,呈菱形;高于 5mmol/L 时,呈球形;当浓度为 3mmol/L 时,开始由菱形向球形转变。由于 CaCO_3 导热系数较大,所以两种形貌的微胶囊其导热率处在 1.057~1.265W/(m·K)之间,但球形微胶囊的包覆率和热存储能力相对较高。

3 多功能相变微胶囊

随着微胶囊技术的不断发展,赋予微胶囊新的功能和特性成为了微胶囊研究的一种发展趋势,当前已经研究出了具有自修复特性,光、磁属性的功能化相变微胶囊。

3.1 自修复相变微胶囊

自修复微胶囊是一种智能材料,主要是利用微胶囊破裂时产生的虹吸现象使修复剂达到裂纹处,然后在催化剂或光催化作用下修复剂发生交联,从而对裂纹进行修复。能有效延长材料的使用寿命。其制备方法通常是将修复剂作为芯材或者同其他材

料复合后作为芯材,然后封装成为微胶囊。

2001 年,White 等^[25]率先制成了以双环戊二烯(DCPD)为修复剂的自修复微胶囊。随着科学家们十几年的不断研究,自修复微胶囊有了长足的进展,形成了 DCPD 型、环氧树脂型和硅油型等多种微胶囊自修复体系。鄢瑛等^[26-28]分别以 DCPD、改性环氧树脂 E-51 及乙烯基硅油为芯材制备了自修复微胶囊,他们对微胶囊的表面形态、热稳定性及化学结构均进行了研究,探究了自修复微胶囊制备的影响因素,且所制备的微胶囊粒径分布均匀,热稳定性良好。也有研究者用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为修复剂制备自修复微胶囊。Yang 等^[29]采用界面聚合法成功合成了 IPDI 微胶囊,但是存在封装效率低,胶囊形貌不好的问题。Yi 等^[30]对 IPDI 微胶囊的制备方法进行了改进,首次采用了皮克林乳液模板法制备了 IPDI 多层复合微胶囊,并将其应用在自修复涂层当中。结果表明,木质素可使乳液更加稳定,微胶囊表面粗糙呈球形,平均粒径在 40~117 μm ,IPDI 包覆率达 87%,具有较好的耐热、耐水性,应用在涂料中,涂层具有较好的自修复功能和抗腐蚀性能。

3.2 光、磁属性相变微胶囊

光、磁属性相变微胶囊不仅具备热量存储、调节环境温度的特点,同时还具有光致变色、光致发光、磁性能等特殊的功能。因此光、磁属性相变微胶囊在服装、电子器件、光敏或热敏传感器、医药、功能性流体等领域具有广泛的应用前景。当前,光敏紫、氧化锆、纳米铁和四氧化三铁等作为光敏材料和磁性材料已经在微胶囊中得到了应用。

杨文芳等^[31]将光敏紫作为光敏材料,制备了以硬脂酸酯-光敏紫复合材料为芯材的光致变色相变微胶囊,该微胶囊表面光滑、粒径均匀,具有良好的热稳定性和调温性能。其变色前后 K/S 值由 1.28 增至 8.79,色差值(ΔE)高达 14.54,光致变色明显。Zhang 等^[32]制备了以氧化锆为壳材,正二十烷为芯材的相变微胶囊,并探究了 NaF 对壳材结晶行为的影响。同时对胶囊的表面形貌、化学结构、热稳定性、结晶性、光致发光特性进行了表征。结果表明,NaF 有利于氧化锆壳材由无定型态向结晶态转变,且主要以单斜相和四方相混合晶型存在,氧化锆微胶囊表面光滑,粒径均匀,约为 1.5~2 μm ,具有较好的热稳定性,不吸收可见光,在 296nm 紫外光激发下,结晶型氧化锆微胶囊可发紫色的光和绿色的光,而非结晶态则只发绿色的光。Jiang 等^[33]采用 Pickering 乳液法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 为壳材的顺磁

性微胶囊,该微胶囊表面光滑,粒径均匀,磁响应灵敏,并将其应用在了聚酰亚胺(PI)膜中,制备的 PI 复合膜不仅能调节温度,还具有电磁屏蔽功能,在电子设备及其元件的生产中具有潜在的应用。

4 结语

关于相变储能微胶囊工艺条件、制备方法和壳芯材选择等方面的相关文献报道较多,大部分是以高分子材料为壳材,该类微胶囊不仅存在包覆率低、易破裂的不足,还具有导热率低、功能单一的严重缺陷,直接影响相变储能微胶囊对环境温度的响应能力,限制了其应用范围。所以,相变微胶囊改性和功能化研究成为了该领域的主要方向。因此,采用多种手段和工艺制备低成本、多功能、高导热率的相变微胶囊成为了研究的重点。随着科学研究的不断发展,人们对环境保护、能源利用的要求越来越高,相变微胶囊的应用将更为广泛。

参考文献

- [1] Li Fengzhi, Ren Penghao. Influences of the PCM microcapsules on thermal properties of the garment[J]. Materials and Energy, 2015, 5: 614-618.
- [2] 王执乾, 王月祥, 白翰林. 红外隐身用相变微胶囊材料的制备[J]. 山西化工, 2013, 33(5): 47-50.
- [3] 陈淑莲, 晏华, 胡志德, 等. 石蜡微胶囊外墙保温砂浆的施工及保温隔热性能[J]. 功能材料, 2014, 45(Z1): 169-171.
- [4] 李淑慧, 邵竞尧, 张鹏中, 等. 相变储能微胶囊的制备及其复合料的研究进展[J]. 应用化工, 2015, 44(5): 937-940.
- [5] 郝敏, 李忠辉, 吴秋芳, 等. 相变材料封装技术的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(5): 98-103.
- [6] 罗武生, 喻胜飞. 核壳质量比对石蜡-聚脲相变微胶囊性能的影响[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(3): 55-59.
- [7] Krajnc M, Alic B, Sebenik U. Microencapsulation of butyl stearate with melamine-formaldehyde resin: effect of decreasing the pH value on the composition and thermal stability of microcapsules[J]. Express Polymer Letters, 2012, 6(10): 826-836.
- [8] 鄢瑛, 刘剑, 张会平. NaCl 和分散剂对相变储能蜡微胶囊制备的影响[J]. 化工新型材料, 2009, 37(1): 56-59.
- [9] Li Mingguang, Zhang Yang, Xu Yuhua, et al. Effect of different amounts of surfactant on characteristics of nano-encapsulated phase-change materials[J]. Polym Bull, 2011, 67(3): 541-552.
- [10] Wang Yan, Wang Jianping, Nan Guanghua, et al. A novel method for the preparation of narrow-disperse nano-encapsulated phase change materials by phase inversion emulsification and suspension polymerization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(38): 9307-9313.
- [11] 许海青, 邱祖民. 复配石蜡相变微胶囊的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2013, 41(12): 114-116.
- [12] 张述东, 雷艳惠, 赵芳霞, 等. 石蜡相变微胶囊的合成与表征[J]. 化工新型材料, 2013, 41(11): 102-104.
- [13] 叶玉花, 刘成岑, 窦涛. 相变储能致密微胶囊的制备[J]. 化工进展, 2006, 25(Z1): 155-158.
- [14] 李伟斌, 于航, 刘淑娟. 相变材料微胶囊的国内外研究现状[J]. 能源技术, 2007, 28(1): 4-10.
- [15] 刘婷, 但卫华, 但年华, 等. 微胶囊的制备及其表征方法[J]. 材料导报, 2013, 27(21): 81-84.
- [16] 王小鹏, 张毅, 李东旭. 石蜡在相变储能中的研究与应用进展[J]. 材料导报, 2010, 24(S2): 307-312.
- [17] 张秋香, 陈建华, 陆洪彬, 等. 纳米二氧化硅改性石蜡微胶囊相变储能材料的研究[J]. 高分子学报, 2015(6): 692-698.
- [18] Teng Tunping, Yu Chaochih. Characteristics of phase-change materials containing oxide nano-additives for thermal storage[J]. Nano-scale Research Letters, 2012, 7(1): 611.
- [19] 汪海平, 李猛强. 纳米 Al_2O_3 改性环氧树脂微胶囊的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 164-165.
- [20] 李军, 黄际伟, 李庆彪. 壁材掺杂碳纳米管的相变微胶囊的制备及热性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(Z2): 110-114.
- [21] 倪卓, 白嘉健, 曾茵茵. 微胶囊碳纳米管储能材料的制备与表征[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(2): 215-220.
- [22] Chen Zhonghua, Wang Jianchuan, Yu Fei, et al. Preparation and properties of graphene oxidized modified poly(melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material n-dodecanol for thermal energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(21): 11624-11630.
- [23] Latibari S T, Mehrali M, Mehrali M. Fabrication and performances of micro-encapsulated palmitic acid with enhanced thermal properties[J]. Energy Fuels, 2015, 29(2): 1010-1018.
- [24] Yu Shiyu, Wang Xiaodong, Wu Dezhen. Self-assembly synthesis of micro-encapsulated n-eicosane phase-change materials with crystalline-phase-controllable calcium carbonate[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(5): 3519-3529.
- [25] White S R, Scottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(15): 794.
- [26] 鄢瑛, 罗永平, 张会平. 自修复微胶囊的制备与表征[J]. 材料导报, 2011, 25(1): 30-32.
- [27] 马爱洁, 张秋禹, 张和鹏, 等. 具有自修复功能的新型乙烯基硅油微胶囊的制备[J]. 涂料工业, 2013, 43(8): 24-27.
- [28] 柴云, 刘祥萱, 王煊军, 等. 基于非离子复合乳化剂自修复微胶囊的制备[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(14): 263-267.
- [29] Yang J, Keller M W, Moore J S, et al. Micro-encapsulation of isocyanates for self-healing polymers[J]. Macro-molecules, 2008, 41(24): 9650-9655.
- [30] Yi Huan, Yang Yu, Gu Xiaoyu. Multilayer composite microcapsules synthesized by pickering emulsion templates and its application in self-healing coating[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(26): 13749-13757.
- [31] 杨文芳, 路硕, 姚连珍, 等. 智能光敏变色储能调温微胶囊的制备与表征[J]. 功能材料, 2015, 46(17): 17131-17134.
- [32] Zhang Y, Wang X D, Wu D Z. Design and fabrication of dual-functional microcapsules containing phase change material core and zirconium oxide shell with fluorescent characteristics[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 133(2): 56-68.
- [33] Jiang Fuyun, Wang Xiaodong, Wu Dezhen. Design and synthesis of magnetic microcapsules based on n-eicosane core and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ hybrid shell for dual-functional phase change materials[J]. Appl Energy, 2014, 134(12): 456-468.

收稿日期: 2016-09-18

修稿日期: 2016-12-06