

氧化石墨烯改性石蜡相变微胶囊的制备及性能研究

童晓梅 郝芹芹* 刘智伟 闫子英 田景浪

(陕西科技大学化学与化工学院, 西安 710021)

摘 要 采用悬浮聚合法制备了以氧化石墨烯改性甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物为壁材, 固体石蜡为芯材的相变储热微胶囊。采用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱仪(FT-IR)、差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TGA)等手段对微胶囊的表面形貌、化学结构及热性能等进行了表征和测试。结果表明: 当芯壁比为 4:10, 氧化石墨烯含量为 0.6%(质量分数)时, 氧化石墨烯在壁材中分布均匀, 微胶囊的平均产率为 87.41%, 平均包覆率为 71.06%。微胶囊呈规则球形, 平均粒径为 200 μm , 相变焓为 73.5J/g。经改性后, 微胶囊热性能增加, 机械强度提高。

关键词 微胶囊, 储热, 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物, 氧化石墨烯

Preparation and property of paraffin phase change microcapsule modified by graphene oxide

Tong Xiaomei Hao Qinqin Liu Zhiwei Yan Ziyang Tian Jinglang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021)

Abstract Phase change microcapsules were synthesized by suspension polymerization with methyl methacrylate-acrylic acid copolymer modified by graphene oxide (GO) as wall material and solid paraffin as core material. OM, SEM, FT-IR, DSC and TGA were used to discuss morphology, chemical structure and thermal properties of microcapsule. The results showed that when the core/wall was 4:10 and graphene oxide content reached 0.6wt%, graphene oxide was distributed evenly in the wall. The average yield of microcapsules was 87.41%. The cladding rate was 71.06%. The microcapsules were sphere and the average size was about 200 μm . The phase transition enthalpy of microcapsules was 73.5J/g. The thermal property and mechanical strength of them were improved.

Key words microcapsule, thermal storage, methyl methacrylate-acrylic acid copolymer, graphene oxide

传统的相变储热技术会出现相变材料的泄漏、相分离以及腐蚀性问题, 使其在实际应用中受到限制^[1-2], 相变储热微胶囊技术可以有效地解决此类问题, 并可拓宽相变储热技术的应用领域^[3-4]。但相变微胶囊本身存在若干缺点, 如以无机物为壁材的微胶囊较脆, 机械性能较差^[5-6]; 以聚合物为壁材的微胶囊热稳定性及储热性能较低^[7-10]; 部分微胶囊密闭性较差, 相变材料存在泄漏的危险等^[11-12], 因此相变微胶囊的改性一直是研究的热点。

甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物[P(MMA-co-AA)]具有较好的化学稳定性, 但其热导率较低, 降低了相变材料的储热密度和热性能, 且机械强度较

低^[13]。因此, 对含该壁材微胶囊的热性能及机械强度的改进有着广泛的应用前景^[14]。由于氧化石墨烯(GO)表面带有大量的含氧官能团, 其能与聚合物中的极性基团形成较好的化学键或者极性相互作用, 使得 GO 能稳定地分散在聚合物中^[15]。同时, GO 的优异性能也能提高聚合物的热性能和机械性能^[16-17]。因此, 本研究采用悬浮聚合法制备了以 GO 改性 P(MMA-co-AA)为壁材, 固体石蜡为芯材的相变储热微胶囊。探讨了乳化剂配比、芯壁比和 GO 含量等因素对微胶囊成囊工艺的影响, 并对该新型微胶囊的表面形貌、化学结构及热性能等进行了表征和测试。

基金项目:咸阳市科技局项目(2015k02-18);陕西科技大学科研启动项目(BJ12-06);陕西省科技计划项目(2017GY-185)

作者简介:童晓梅(1979-),女,博士,讲师,主要研究方向为环境友好型高分子材料。

联系人:郝芹芹。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

过氧化苯甲酰(BPO)、甲基丙烯酸甲酯(MMA),均为分析纯,天津福晨化学试剂厂;丙烯酸(AA),分析纯,成都科龙化工试剂厂;固体石蜡(熔点为 52~54℃,分析纯),上海华灵康复器械厂;十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、吐温-80,均为分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;氧化石墨烯(GO),自制^[18-19]。

数码偏光显微镜(OM, BK-POL 型),重庆奥特光学仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型),日本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VECTOR-22 型),德国 Bruker 公司;热重分析仪(TGA, Q500 型),美国 TA 公司;差示扫描量热仪(DSC, 200F3 型),德国耐驰公司。

1.2 微胶囊的制备

称取一定量固体石蜡和 1.5%(wt, 质量分数,下同)复配乳化剂于 250mL 三口烧瓶中, 70℃ 水浴下乳化 1h;加入 70℃ 去离子水高速乳化 20min;滴加一定量单体 MMA,再滴加一半引发剂 BPO,在 80℃ 下反应 2h;滴加一定量单体 AA 和剩余引发剂 BPO,并加入适量 GO 溶液,调节体系为酸性,在 90℃ 下反应 3h,得微胶囊悬浮液。冷却至室温,洗涤,抽滤,50℃ 真空干燥,得 GO 改性 P(MMA-co-AA)/石蜡相变储热微胶囊。

1.3 测试与表征

采用 OM 和 SEM 观察微胶囊的表面形貌, SEM 样品喷金处理,加速电压为 5kV;采用 FT-IR 表征微胶囊的化学结构,波数范围 4000~400cm⁻¹;采 TGA 测试微胶囊的热稳定性,温度 25~600℃,升温速率为 10℃/min,氮气保护;采用 DSC 测试微胶囊的储热性能,温度 25~100℃,升(降)温速率为 5℃/min,氮气保护;采用索氏提取器测试微胶囊的产率和包覆率;采用机械高速搅拌装置测试微胶囊的破损率^[20]。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊的表面形貌分析

2.1.1 乳化剂比对微胶囊形貌的影响

图 1 为 SDBS 与吐温-80 不同质量比时微胶囊的 OM 图。由图 1(a)可知,当 SDBS 与吐温-80 质量比为 2:8 时,产物中微胶囊较少,多为壁材聚合物。这可能是由于 SDBS 含量较低,复配乳化剂的 HLB 值较大,乳化能力较强,部分聚合物未完全包

覆石蜡,而是形成了壁材聚合物^[20];由图 1(b)可知,当 SDBS 与吐温-80 质量比为 3:7 时,微胶囊分散性较好,但其表面不规则,有许多聚合物小颗粒粘附在微胶囊表面,可能是由于 SDBS 含量低,使壁材聚合物难以完全包覆石蜡。由图 1(c)可知,当 SDBS 与吐温-80 质量比为 4:6 时,微胶囊形貌及分散性较好。由图 1(d)可知,当 SDBS 与吐温-80 质量比为 1:1 时,微胶囊形貌不规则且包覆率不高,这可能是由于复配乳化剂的乳化效果不佳。综上,采用复配乳化剂 SDBS 与吐温-80 的质量比为 4:6。

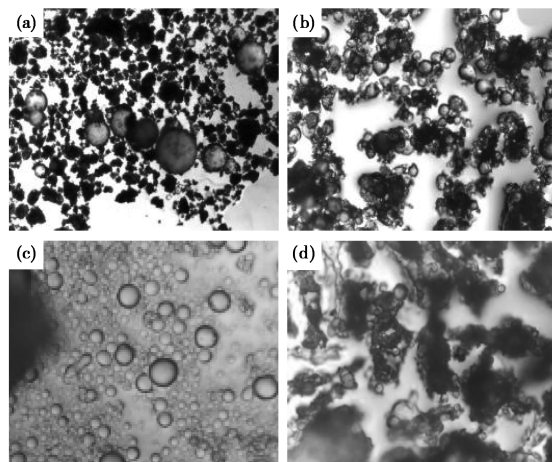


图 1 SDBS 与吐温-80 不同质量比时微胶囊的 OM 图(×120)

[(a)2:8;(b)3:7;(c)4:6;(d)1:1]

2.1.2 GO 含量对微胶囊形貌的影响

图 2 为不同 GO 含量下微胶囊的 SEM 图。由图 2(a)可知,未添加 GO 时,微胶囊呈球状且表面较光滑;由图 2(b)可知,GO 含量为 0.2% 时,微胶囊出现粘结现象,可能由于部分团聚的 GO 存在于微胶囊表面,导致微胶囊之间相互粘结;由图 2(c)可知,GO 含量为 0.6% 时,GO 在微胶囊壁材中分

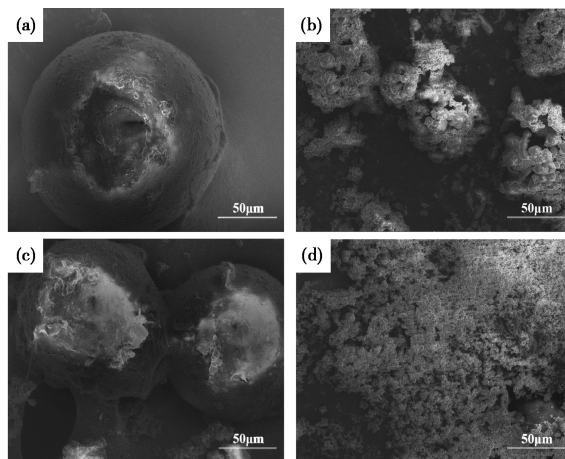


图 2 不同 GO 含量下微胶囊的 SEM 图

[(a)0%;(b)0.2%;(c)0.6%;(d)1.0%]

布均匀,且与壁材结合紧密,表面形成了结构致密的凸起结构,该微胶囊平均粒径为 $200\mu\text{m}$;由图 2(d) 可知,GO 含量为 1.0% 时,难以形成球形微胶囊,这可能是由于 GO 含量较高,阻碍了微胶囊的形成。综上,当 GO 含量为 0.6% 时,可得结构致密的相变微胶囊。

2.2 微胶囊的 FT-IR 分析

图 3 为石蜡、未改性微胶囊、改性微胶囊及 GO 的 FT-IR 谱图。由图 3 可知, 1467cm^{-1} 处为甲基的对称弯曲振动吸收峰, 2836cm^{-1} 处为亚甲基的对称伸缩振动吸收峰, 2925cm^{-1} 处为亚甲基的反对称伸缩振动吸收峰;由图 3 可知, 1141cm^{-1} 处为酯键中 C—O 的伸缩振动吸收峰, 1471cm^{-1} 处为亚甲基的 C—H 面内弯曲振动吸收峰, 1735cm^{-1} 处为 MMA 中 C=O 伸缩振动吸收峰, 2843cm^{-1} 处为亚甲基不对称伸缩振动吸收峰, 2911cm^{-1} 处为甲基不对称伸缩振动吸收峰;由图 3 可知, 1030cm^{-1} 处为 GO 中 C—O 的伸缩振动吸收峰, 1646cm^{-1} 处为 GO 中 C=O 的伸缩振动吸收峰,在 $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 范围内出现 1 个较宽、较强的吸收峰,此为 GO 中 —OH 的伸缩振动吸收峰。

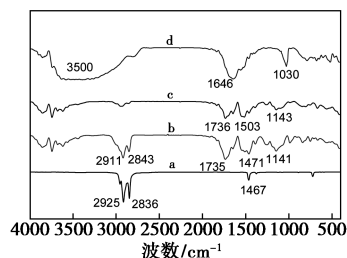


图 3 石蜡(a)、未改性微胶囊(b)、改性微胶囊(c)及 GO(d)的 FT-IR 谱图

图 3 曲线(b)和曲线(c)的 FT-IR 谱图基本一致,说明 GO 的添加并未改变微胶囊的化学结构;石蜡的特征峰在图 3 曲线(b)和曲线(c)中也出现了,说明成功制备了 P(MMA-co-AA)/石蜡微胶囊和 GO 改性 P(MMA-co-AA)/石蜡微胶囊。

2.3 微胶囊的热稳定性分析

石蜡、共聚物及不同 GO 含量下微胶囊的 TGA 曲线见图 4。微胶囊的热稳定性介于石蜡和壁材聚合物之间。由图可知,石蜡从 170°C 开始失重,到 280°C 时几乎完全失重^[20]。由图可知,未改性微胶囊在 173°C 左右出现一次失重,应为石蜡开始挥发;在 340°C 左右又出现一次失重,应为壁材聚合物开始分解。由图可知,GO 含量为 0.2% 时,微胶囊的 TGA 曲线与未改性微胶囊的 TGA 曲线较接近,这

可能是由于 GO 含量较低,对微胶囊的热稳定性影响较小。由图可知,GO 含量为 0.6% 时,微胶囊的失重曲线明显向后推移,这可能是由于 GO 表面的羟基与壁材中的羰基形成氢键,使壁材结构更加稳定,微胶囊的耐热性提高。由图可知,GO 含量为 1.0% 时,微胶囊的失重曲线明显前移,这可能是由于 GO 含量较高,阻碍了微胶囊的形成。综上,GO 含量为 0.6% 时,微胶囊的耐热性提高。

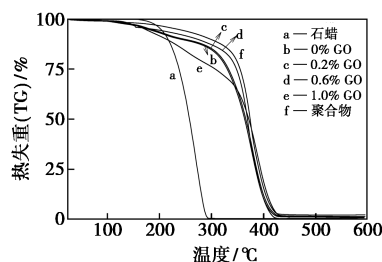


图 4 共聚物、石蜡及 GO 不同含量时微胶囊的 TGA 曲线图

2.4 微胶囊的储热性能分析

石蜡和 GO 不同含量时微胶囊的 DSC 曲线见图 5。由图可知,所有微胶囊熔融温度均在 54°C 附近,其凝固温度与之接近,与纯石蜡的相变温度相差较小,这表明 GO 含量对微胶囊的相变温度影响不大;微胶囊的 DSC 曲线和纯石蜡的 DSC 曲线形状基本一致,表明微胶囊的制备过程未改变石蜡的储热性质。

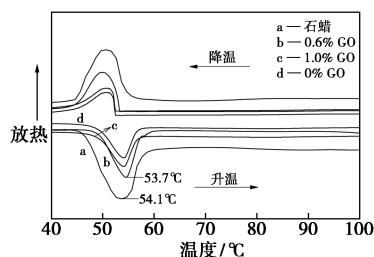


图 5 石蜡和 GO 不同含量时微胶囊的 DSC 曲线图

由图还可知,当微胶囊壁材中 GO 含量为 0.6% 时,微胶囊的相变焓达 73.5J/g ,比未改性微胶囊的相变焓稍大,这可能是由于 GO 含量较低时,GO 上的羟基对芯材有一定吸附作用,导致芯材含量增大,微胶囊相变焓增大,微胶囊相变储热升高。当 GO 含量为 1.0% 时,微胶囊的相变焓降低,这可能是由于 GO 含量较高,GO 发生团聚,阻碍了微胶囊的形成,导致微胶囊中石蜡含量降低,微胶囊相变储热下降。

2.5 芯壁比对微胶囊产率及包覆率的影响

当微胶囊壁材中 GO 含量为 0.6% 时,考察芯

壁比对微胶囊产率及包覆率的影响,结果见表 1。由表可知,微胶囊的平均产率为 87.41%,平均包覆率为 71.06%。随着芯壁比的增加,微胶囊产率增加,但当芯壁比继续增加时,微胶囊的包覆率下降,这可能是由于壁材含量较少,未能完全包覆石蜡,使微胶囊的致密性和稳定性下降^[20]。综上,采用微胶囊芯壁比为 4:10。

表 1 不同芯壁比时微胶囊的产率及包覆率

芯壁比	2:10	3:10	4:10	5:10	6:10
产率/%	86.83	87.28	87.35	87.58	88.01
包覆率/%	68.23	70.39	72.92	72.23	71.53

2.6 微胶囊的机械强度分析

表 2 列出了不同 GO 含量下微胶囊的破损率。由表可知,微胶囊的破损率随 GO 含量的增加呈先降后增的趋势。GO 含量为 0% 时,微胶囊的破损率为 25.3%;GO 含量为 0.6% 时,破损率较低,为 21.6%,这可能是由于 GO 在壁材表面均匀分布,其表面的含氧官能团与壁材形成良好的结合,提高了壁材的韧性及致密性,微胶囊的破损率下降;GO 含量为 1.0% 时,微胶囊的破损率增大,这可能是由于 GO 含量较高时,GO 间发生团聚,在壁材中分布不均,不能与壁材聚合物形成良好结合,导致微胶囊的密封性降低,破损率增加。

表 2 不同 GO 含量下微胶囊的破损率

GO 含量/%	0	0.2	0.6	1.0
破损率/%	25.3	23.6	21.6	28.4

3 结论

通过悬浮聚合法成功制备了 GO 改性 P(MMA-co-AA)/石蜡相变储热微胶囊,微胶囊的平均产率为 87.41%,平均包覆率为 71.06%。GO 的加入未改变 P(MMA-co-AA)/石蜡相变微胶囊的化学结构,且适量的 GO 在微胶囊壁材中分布均匀。当 GO 含量为 0.6% 时,P(MMA-co-AA)/石蜡微胶囊呈规则球形,平均粒径为 200 μm,其储热性能、热稳定性和机械强度均提高,相变焓为 73.5 J/g。

参考文献

[1] Dao T D, Jeong H M. Novel stearic acid/graphene core-shell composite microcapsule as a phase change material exhibiting high shape stability and performance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 137: 227-34.

[2] Zhu Y L, Liang S E, Chen K P, et al. Preparation and properties of nanoencapsulated *n*-octadecane phase change material

with organosilica shell for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 105: 908-917.

[3] 黄全国, 杨文彬, 张凯, 等. 聚苯乙烯/石蜡相变储能微胶囊的制备和表征[J]. 功能材料, 2014, 45(13): 13131-13134.

[4] Sari Bey S, Fois M, Krupa I, et al. Thermal characterization of polymer matrix composites containing microencapsulated paraffin in solid or liquid state[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 78: 796-804.

[5] Huang Z H, Yu X, Li W, et al. Preparation of urea-formaldehyde paraffin microcapsules modified by carboxymethyl cellulose as a potential phase change material[J]. Journal of Forestry Research, 2015, 26: 253-260.

[6] 钱浏滢, 李凤艳, 王鹏, 等. 改性相变微胶囊的制备与研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2016, 29(5): 17-21.

[7] Li M, Chen M, Wu Z. Enhancement in thermal property and mechanical property of phase change microcapsule with modified carbon nanotube[J]. Applied Energy, 2014, 127: 166-171.

[8] Jiang X, Luo R, Peng F, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of paraffin microcapsules modified with nano-Al₂O₃[J]. Applied Energy, 2015, 137: 731-737.

[9] 唐易达, 马志鹏, 陆少锋. 丙三醇改性聚脲微胶囊相变材料的研制与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5): 140-147.

[10] 余飞, 陈中华, 曾幸荣. 纳米 SiO₂ 改性相变储热微胶囊的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(3): 44-46.

[11] 李元杰, 王峰. 微胶囊壁材用三聚氰胺甲醛树脂的改性及性能研究[J]. 材料导报, 2009, 23(5): 42-44.

[12] Su J F, Wang S B, Zhang Y Y, et al. Physicochemical properties and mechanical characters of methanol-modified melamine-formaldehyde (MMF) shell micro PCMs containing paraffin[J]. Colloid and Polymer Science, 2011, 98: 111-119.

[13] Ma Y J, Zong J W, Li W, et al. Synthesis and characterization of thermal energy storage microencapsulated *n*-dodecanol with acrylic polymer shell[J]. Energy, 2015, 87: 86-94.

[14] 张秋香, 陈建华, 陆洪彬, 等. 细粒径石蜡微胶囊相变材料的制备与性能[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(10): 2258-2264.

[15] Jiang F Y, Wang X D, Wu D Z. Design and synthesis of magnetic microcapsules based on *n*-eicosane core and Fe₃O₄/SiO₂ hybrid shell for dual-functional phase change materials[J]. Applied Energy, 2014, 134: 456-468.

[16] Yuan Y, Zhang G H, Li Y, et al. Polyamidoamine modified graphene oxide as an efficient adsorbent for heavy metal ions[J]. Polymer Chemistry, 2013, 4(6): 2164-2167.

[17] Liu X, Zhao T T, Cheng H M, et al. In-situ synthesis of nanomagnetites on polyamidoamine modified graphite oxides and their novel catalytic performances towards the degradation of *p*-nitroaniline[J]. Applied Surface Science, 2015, 327: 226-232.

[18] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.

[19] Shao G, Lu Y, Wu F, et al. Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(10): 4400-4409.

[20] 童晓梅, 闫子英, 韩阳. 石墨和纳米 SiO₂ 改性 P(MMA-co-AA)/石蜡相变储热微胶囊的制备及性能[J]. 新型建筑材料, 2015, 42(11): 59-61.