

综述与专论

高导热性微胶囊相变材料的研究进展

辛 成 陆少锋* 申天伟 张永生 肖超鹏

(西安工程大学纺织科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要 相变微胶囊多采用有机高分子材料作为囊壁,微胶囊的包覆率高,且具有优异的稳定性和导热性能,但该类材料导热性能较差,影响了微胶囊使用过程的导热率,为了改善微胶囊的导热性,许多研究者将导热材料引入囊壁,或者采用导热性能较好的无机材料进行改性,从而提高微胶囊的导热性能。对近年来提高微胶囊相变材料导热性的方法进行了综述,并介绍了导热增强型微胶囊相变材料的应用途径。

关键词 高导热性,微胶囊,相变材料,氧化石墨烯,研究进展

Research progress of microencapsulated phase change material with high thermal conductivity

Xin Cheng Lu Shaofeng Shen Tianwei Zhang Yongsheng Xiao Chaopeng

(School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract Organic polymer is used usually as shell material of phase change microcapsules due to its good thermal stability and encapsulation efficiency, but the thermal conductivity of organic polymer shell is poor which affects the heat transfer performance of microcapsules. Many researchers reported that added the thermal conductive material into the shell of microcapsule or used the inorganic material with better thermal conductivity to modify the shell which can improve the thermal conductivity of microcapsules. The preparation methods of thermal conductivity enhancement microcapsules in recent years were reviewed, and its applications were also introduced.

Key words high thermal conductivity, microcapsule, phase change material, graphene oxide, research progress

在一定的范围内,相变储能材料^[1-2]在发生相变过程中能够实现热量的存储和释放,因而相变储能技术在能源使用过程中能够极大提高能源的利用效率,达到节能环保的目的,并在航空航天、建筑材料^[3-4]、食品包装^[5-6]以及纺织服装^[7-8]等领域得到了广泛的应用,但纯相变材料在实际使用过程中,不可避免的存在泄露、易挥发和相分离^[3]等问题,制约相变储能技术的进一步发展。

微胶囊化相变材料^[9-10]是将微胶囊技术应用到相变材料中,将相变材料包裹在囊壁内,使相变材料所处的环境更加稳定,从而拓宽了相变材料的应用范围。由于有机聚合物囊壁具有良好的热稳定性,

因此制备有机材料的壳体被广泛应用,如脲醛树脂^[11]、三聚氰胺甲醛树脂^[12]、聚甲基丙烯酸甲酯^[13]、聚苯乙烯^[14]以及聚脲聚氨酯^[15]等。但是有机聚合物囊壁导热性能差,对微胶囊的导热率起到一定阻碍作用,造成储热效率减小,极大限制了其应用范围。为了提高微胶囊的导热率,改善使用过程的储能效率差的问题,笔者综述了近年来改善微胶囊导热率的几种方法,介绍了微胶囊相变材料的应用范围。

1 囊壁材料对微胶囊导热性能的影响

以有机高分子材料作为囊壁可以很好的解决芯

基金项目:国家自然科学基金项目(51403169);陕西省教育厅重点实验室项目(15JS029);中国纺织工业联合会科技指导性项目(2016034);中国博士后科学基金面上资助项目(2017M622620)

作者简介:辛成(1993-),男,硕士,主要从事功能高分子材料研究。

联系人:陆少锋(1979-),男,博士,副教授,硕士研究生导师,主要从事高分子材料及功能材料研究。

材泄露的问题,但是制得的囊壁的导热性普遍较低,不同材料的囊壁对导热性的影响存在差别。詹建等^[16]采用原位聚合的方法,以高温相变石蜡为芯材,三聚氰胺改性脲醛树脂为壁材制备微胶囊相变材料,结果表明,在升温过程中,由于三聚氰胺脲醛树脂囊壁导热率较低,造成微胶囊中芯材吸收热量较缓慢,悬浮液体系中溶液的温度升高较快,且在 80℃ 条件下石蜡-脲醛树脂微胶囊的导热系数仅为 0.27 W/(m·℃)。王建川^[17]以正十二醇为芯材,氧化石墨烯改性密胺树脂为壁材,采用原位聚合的方法制备微胶囊,结果表明,在未加入改性材料时,微胶囊的导热系数为 0.116 W/(m·℃),时间温度曲线表明芯材在 22℃ 发生相变过程中,微胶囊的升温速率较慢,相变过程持续时间约 5 min,导热率较低。谢鸿洲^[18]以正十四烷作为芯材,聚苯乙烯和二氧化硅(SiO₂)作为复合壳层,制备纳米相变微胶囊流体,结果表明,在相变区域 5℃ 时,传统的以聚苯乙烯作为囊壁的微胶囊流体导热系数仅为 0.3721 W/(m·℃)。

2 提高微胶囊相变材料导热性能的方法

2.1 石墨烯改性制备微胶囊

石墨烯^[19-21]是由单层的碳原子组成的六角形蜂窝晶格,特殊的二维平面结构致使石墨烯具有更大的比表面积。石墨烯具有高导电性、高导热性和高强度等性质,但是石墨烯分子中由于具有较强的范德华力,致使它具有疏水性和易团聚等现象,限制了它的应用范围。氧化石墨烯是石墨烯的衍生物,与石墨烯结构上基本相同,只是在二维空间的基面上,引入了大量的含氧基团。与石墨烯相比,氧化石墨烯性能更加优异,引入的基团改善了原有分子疏水的特征,使其不仅具有良好的亲水性能,而且能被小分子或者聚合物结合,形成新一代的复合材料。

张丽等^[22]采用原位聚合法将石墨烯引入到密胺树脂中,制备出了氧化石墨烯复合微胶囊相变材料,红外测试表明氧化石墨烯对所制备的微胶囊结构没有影响,改性后微胶囊的热交换效率明显提高,导热性能优良。陈中华等^[23]采用原位聚合法制备氧化石墨烯/密胺树脂复合材料,扫描电子显微镜表明石墨烯加入没有造成微胶囊的团聚现象,热重分析表明石墨烯的加入提高了微胶囊的耐热稳定性,在氧化石墨烯的添加量为 0.84%(wt,质量分数)条件下,复合相变微胶囊的导热系数增加了 32%,微胶囊的导热能力得到提高。

吴炳洋等^[24]采用乳液聚合法,以石墨烯/正十八烷为复合芯材,三聚氰胺-尿素-甲醛树脂为壁材制备微胶囊相变材料,X 射线衍射仪测试表明加入石墨烯对正十八烷的晶型没有影响,石墨烯加入量为 0.2 g 时,微胶囊的导热系数为 0.092 W/(m·℃),与纯相变材料相比,导热系数提高了约 51%,同时扫描电子显微镜表明加入过量的石墨烯会增加微胶囊之间的团聚现象。陈旭等^[25]以石墨烯为改性添加剂,石蜡为囊芯,脲醛树脂树脂为囊壁,采用乳液聚合的方法制备石墨烯改性微胶囊,结果表明改性后的微胶囊表面具有较好的弹性,石墨烯的加入对微胶囊发生相变时的温度影响不大,囊壁的热传导性良好,并且微胶囊经过 120 次热循环后质量衰减率为 1.88%,可见改性后的壳体对芯材起到了很好的保护作用。

郭军红等^[26]以改性氧化石墨烯和苯乙烯单体为复合囊壁,硬脂酸丁酯为芯材,采用种子微悬浮聚合法制备改性氧化石墨烯的相变微胶囊,结果表明,该微胶囊表面为形貌规整的球形结构,当改性氧化石墨烯用量为 0.6%(wt,质量分数)条件下,微胶囊的渗透性降低了 32.17%,壳体硬度提高了约 50.5%,热分析表明添加改性氧化石墨烯可以提高微胶囊的密封性,但微胶囊的储热性能未降低,间接表明氧化石墨烯的加入提高了微胶囊的储热性能。

2.2 采用无机材料增加导热性

有机高分子材料可以提高微胶囊的包覆率,但是导热系数普遍较低,不能达到预期的导热效果。无机材料的导热性能优于有机材料,在有机聚合物壳体中加入无机材料,或是采用无机材料制备囊壁,从而明显提高微胶囊的导热性。

惠龙等^[27]采用有机壁材甲基丙烯酸甲酯对芯材进行包覆制备微胶囊,为了提高微胶囊的导热性能,采用导热性能优异的无机壁材 SiO₂ 对微胶囊进行二次包覆,包覆后微胶囊导热系数明显提高,达到了 0.1724 W/(m·℃),相比于未进行二次包覆的微胶囊,导热效率提高了 40.62%。Latibari 等^[28]采用溶胶-凝胶法以棕榈酸作为核心相变材料, SiO₂ 作为壳体,成功制得纳米微胶囊,该微胶囊光滑致密,结构紧凑,且纳米微胶囊相变材料具有良好的导热性。童晓梅等^[29]采用原位聚合的方法,制得以石蜡固体为芯材,三聚氰胺-尿素-甲醛缩聚为囊壁的相变储热微胶囊,用石墨和纳米 SiO₂ 对微胶囊的芯材和囊壁性能进行改善,改性后微胶囊的包覆率达 80%,储热性能优良,纳米 SiO₂ 改性微胶囊后,微胶

囊的耐热性明显提高,研究表明当石墨添加量为芯材 0.8%时,微胶囊的导热性能最好。Xuan 等^[30]采用原位聚合的方法,以石蜡为芯材,脲醛树脂为壁材,将铁纳米颗粒引入到微胶囊中,制备出一种磁性相变微胶囊悬浮液,结果表明,悬浮液的导热率随着铁纳米粒子的增加而显著增加,铁纳米颗粒的含量是影响悬浮液导热性的主要因素。

Chai 等^[31]通过将正二十烷包裹在结晶二氧化钛(TiO_2)壳中,采用溶胶-凝胶法原位缩聚成功制备出了一种新型的微胶囊化相变材料,该微胶囊具有结晶 TiO_2 壳体,由于无机壁材的优良导热性能,所制备的微胶囊具有良好的导热性,且包覆率和蓄热能力得到极大的提高。Cao 等^[32]采用溶胶-凝胶法以棕榈酸为芯材, TiO_2 为壳体制备微胶囊,该微胶囊具有良好的热稳定性,且潜热效果明显,导热率较高。Pan 等^[33]以棕榈酸为芯材,以水合氧化铝为壳体,通过原位界面缩聚法制得直径约 200nm 的新型微胶囊,以无机物水合氧化铝作为壁材,极大改善了微胶囊的导热效率。

3 高导热微胶囊相变材料的应用

导热增强型微胶囊相变材料主要应用于军事、能源储存以及电子芯片等领域。乔榛等^[34]采用导热性较好的氧化石墨烯对脲醛树脂微胶囊进行改性,研究了石墨烯对微胶囊红外发射率和导热率的影响,测试结果表明,加入石墨烯后微胶囊红外发射率下降了 27.3%,导热率提高了 159%,有效降低了材料中的红外发射率,使材料具有较高的电子迁移率、导电率和导热率,从而达到很好的隐身目的。Yuan 等^[35]制得一种新型的微胶囊相变材料,该微胶囊包含 SiO_2 、石蜡、石墨烯,制备的相变浆料复合材料在水中显示出更高的热导率和热容量,且微胶囊具有较高的光热转换性能,可以直接作为传热流体以及吸收太阳能的收集器,从而实现高效的能量储存和利用。惠龙等^[27]采用导热性能优异的 SiO_2 对微胶囊进行二次包覆,将导热率良好的微胶囊与电子控温装置结合,以此解决电子芯片在使用过程中的散热问题,结果表明,制得的微胶囊导热率提高 22.09%时,电子芯片的控温时间延长了 22.22%。电子芯片中添加导热微胶囊可以明显提高芯片的散热速度。

4 结语

微胶囊相变材料作为储热材料广泛应用于诸多

领域,应用前景广阔,理想的高导热性微胶囊相变材料要求具有高的导热率、优良的储热能力、稳定的壳体结构和较长的使用寿命等特性,高导热性微胶囊相变材料能够扩大相变材料的使用范围,促进储能技术领域快速发展。高导热率的实现主要是向壳体引入导热材料,如向微胶囊的壳体中引入石墨烯,或是以具有较好导热性的无机材料来制备壳体。

由于提高微胶囊导热率的研究成果未系统化,理论和实验之间存在差距,还需要更多研究人员进一步探索。

参考文献

- [1] 李志生,张姝婷.相变材料的研究进展与应用综述[J].建筑节能,2016,44(4):57-60.
- [2] 史巍,王涛涛.相变材料研究综述[J].硅酸盐通报,2015,34(12):3517-3522.
- [3] 杨春晓,谢德龙,司徒粤,等.相变储能微/纳米胶囊的制备及其在建筑中的应用研究进展[J].化工进展,2012,31(9):1998-2005.
- [4] Liu L K, Alav G, Huang X, et al. Preparation, heat transfer and flow properties of microencapsulated phase change materials for thermal energy storage[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 66: 399-414.
- [5] Chalco-sandoval W, Fabra M J, Lopez-rubio A, et al. Use of phase change materials to develop electrospun coating of interest in food packaging applications[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 192: 122-128.
- [6] 杨小兰,袁娅,谭玉荣,等.纳米微胶囊技术在功能食品中的应用研究进展[J].食品科学,2013,34(21):359-368.
- [7] Iqbal K, Sun D M. Development of thermo-regulating polypropylene fibre containing microencapsulated phase change materials[J]. Renewable Energy, 2014, 71(11): 473-479.
- [8] Sarier N, Onder E. Organic phase change materials and their textile application: an overview [J]. Thermochimica Acta, 2012, 540(14): 7-60.
- [9] 杨超,张东,李秀强.相变材料微胶囊研究现状及应用[J].储能科学与技术,2014,3(3):203-209.
- [10] 吴晓森,张学骛,刘长利,等.微胶囊相变材料的研究进展[J].化学世界,2006,47(2):108-112.
- [11] Jin Z G, Wang Y D, Liu J G, et al. Synthesis and properties of paraffin capsules as phase change materials [J]. Polymer, 2008, 49(12): 2903-2910.
- [12] Krupa I, Nogellova Z, Spitalsky Z, et al. Phase change materials based on high-density polyethylene filled with microencapsulated paraffin wax [J]. Energy Conversion and Management, 2014, 87(11): 400-409.
- [13] Al-shannaq R, Farid M, Al-muhtaser S, et al. Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 132: 311-318.

- [14] Jamekhorshid A, Sadramelis M, Bahramian A R. Process optimization and modeling of microencapsulated phase change materials using response surface methodology [J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 70(1): 183-189.
- [15] 陆少锋, 邢建伟, 吴钦, 等. 界面聚合聚脲/聚氨酯双层微胶囊相变材料的研制与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 27(12): 39-41.
- [16] 詹建, 邹得球, 李乐园, 等. 高温相变石蜡-脲醛树脂微胶囊的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 284-290.
- [17] 王建川. 氧化石墨烯/密胺树脂相变储热微胶囊的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [18] 谢鸿洲. 新型无机-有机复合壳层纳米胶囊相变蓄冷流体的热物性及传热性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [19] 魏德英, 国术坤, 赵永勇. 石墨烯的制备与应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(6): 11-14.
- [20] 于小雯, 石高全. 石墨烯/高分子复合薄膜的制备及应用[J]. 高分子学报, 2014, (7): 885-895.
- [21] 张伟娜, 何伟, 张新荔. 石墨烯的制备方法及其应用特性[J]. 化工新型材料, 2010, 38(4): 15-18.
- [22] 张丽, 杨文彬, 张凯, 等. 氧化石墨烯改性密胺树脂/石蜡相变微胶囊的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(5): 147-151.
- [23] 陈中华, 王建川, 余飞, 等. 氧化石墨烯/密胺树脂复合材料的制备及其热性能的研究[J]. 功能材料, 2015, 46(1): 1125-1128.
- [24] 吴炳洋, 郑輶, 孙玉, 等. 石墨烯/正十八烷微胶囊的制备及其热性能研究[J]. 高分子学报, 2016(2): 242-249.
- [25] 陈旭, 王瑞. 乳液聚合法制备石墨烯改性 MUF/石蜡相变材料微胶囊[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2017, 34(2): 11-16.
- [26] 郭军红, 张鹏中, 慕波, 等. 氧化石墨烯增强聚苯乙烯/硬脂酸丁脂微胶囊相变材料的研究[J]. 功能材料, 2016, 47(12): 12178-12183.
- [27] 惠龙. 导热增强型相变微胶囊的制备与应用[D]. 无锡: 东南大学, 2015.
- [28] Latibari S T, Mehrli Mo, Mehrli Me, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of nanoencapsulated phase change materials via sol-gel method[J]. Energy, 2013, 61(4): 664-672.
- [29] 童晓梅, 张敏, 雷垒, 等. 纳米 SiO₂ 和石墨改性相变储热微胶囊的研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(9): 128-130.
- [30] Xuan Y M, Huang Y, Li Q. Experimental investigation on thermal conductivity and specific heat capacity of magnetic microencapsulated phase change material suspension [J]. Chemical Physics Letters, 2009, 479(4): 264-269.
- [31] Chai L X, Wang X D, Wu D Z. Development of bifunctional microencapsulated phase change materials with crystalline titanium dioxide shell for latent-heat storage and photocatalytic effectiveness[J]. Applied Energy, 2015, 138: 661-674.
- [32] Cao L, Tang F, Fang G Y. Preparation and characteristics of microencapsulated palmitic acid with TiO₂ shell as shape-stabilized thermal energy storage materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 123(2): 183-188.
- [33] Pan L, Tao Q H, Zhang S D, et al. Preparation, characterization and thermal properties of micro-encapsulated phase change materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 98(1): 66-70.
- [34] 乔榛, 毛健. 石墨烯包覆的 MUF 石蜡微胶囊的制备及在红外隐身领域的应用[J]. 化工新型材料, 2016, 44(12): 88-90.
- [35] Yuan K J, Wang H C, Liu J, et al. Novel slurry containing graphene oxide-grafted microencapsulated phase change material with enhance thermo-physical properties and photo-thermal performance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 143(143): 29-37.

收稿日期: 2017-09-30

修稿日期: 2018-05-03

手持 3D 皮肤打印机: 两分钟修补深度伤口

加拿大多伦多大学研究人员开发出一种手持便携式 3D 皮肤打印机, 可以打印出多层皮肤组织, 以覆盖和治愈深度伤口。这是第一个能在两分钟或更短时间内, 就地形成、堆积和凝固皮肤组织的设备, 也是生物打印技术取得的新突破。

深度伤口的表皮、真皮和皮下组织都可能受到严重损伤。目前优选的治疗方法为分层厚度皮肤移植术, 是将健康的供体皮肤移植到表皮和部分真皮上。

在大伤口上进行分层厚度移植, 需要健康供体皮肤的所有 3 层组织, 这样一来, 合格的皮肤供体就很少。而不合格的皮肤供体会使得伤口区域不能完全覆盖, 导致愈合不良。

尽管科学家已经研发出大量组织工程皮肤替代物, 但尚未广泛应用于临床。当前, 大多数 3D 生物打印机体积庞大、工作速度慢、价格昂贵, 最重要的是不适合临床应用。研究团队认为, 他们发明的原位皮肤打印机是一种平台技术, 可以克服上述障碍, 同时改善皮肤愈合过程。

报道称, 这种手持式皮肤打印机类似一个白色的胶带分配器, “生物墨水”由基于蛋白质的生物材料组成, 包括真皮中最丰富的胶原蛋白、参与伤口愈合的蛋白质纤维等, 它们能沿着每张“胶带”延伸。该设备仅为鞋盒大小, 重量还不到 1kg。它还简化了传统生物打印机的使用程序, 使所需的操作培训大大减少。

(新型)