

氨基卟啉和多壁碳纳米管改性 三聚氰胺-尿素-甲醛树脂/石蜡微胶囊的制备

李彦庆 李怡蕙 张丽燕 刘国洪 周 莉*

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 以三聚氰胺-尿素-甲醛树脂为壳材,石蜡为芯材,多羟基超支化多壁碳纳米管和氨基卟啉为改性剂,通过原位-界面聚合法制备了石蜡相变微胶囊。采用了红外光谱、差示量热、紫外光谱和扫描电镜对微胶囊进行了表征。结果表明:氨基卟啉和多壁碳纳米管改性的石蜡相变微胶囊表面光滑,粒径约为 $0.5\sim 1\mu\text{m}$;起始相变温度 47.87°C ,相变峰 52.78°C ,潜热达 107.06J/g ;对可见光有吸收,其中 427nm 处的强吸收峰为卟啉的 Soret 带吸收峰, 522 、 564 、 596 和 657nm 为卟啉的 Q 带吸收峰。因此微胶囊具有良好的热性能与光敏性质。

关键词 氨基卟啉,相变微胶囊,多壁碳纳米管

Preparation of MUF/paraffin microcapsule modified by amino porphyrin and carbon nanotube

Li Yanqing Li Yihui Zhang Liyan Liu Guohong Zhou Li

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

Abstract Paraffin phase change microcapsules were synthesized by in situ-interfacial polymerization with melamine-urea-formaldehyde resin as the shell material, paraffin as the core material, hyperbranched carbon nanotubes with multi hydroxyl groups and amino porphyrin as modifier. The microcapsules were characterized by FT-IR, DSC, UV and SEM. The experimental results showed that the surface of microcapsules modified by amino porphyrin and carbon nanotubes was smooth, and the size of particles was about $0.5\sim 1\mu\text{m}$. The initial phase transition temperature was 47.87°C , the phase change peak was 52.78°C and the latent heat reached 107.06J/g . The microcapsules had obvious absorption peak in the visible region, and the strong absorption peak at 427nm was the absorption peak of Soret band of porphyrin, and the absorption peaks of 522nm , 564nm , 596nm and 657nm were porphyrin Q band absorption peaks. So it had good thermal and photosensitive properties.

Key words amino porphyrin, phase change micro-capsule, multi-walled carbon nanotube

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)包裹形成的微小粒子,是一种壳核结构的相变材料,大多呈球形。这种壳核结构能很好地解决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,有效控制了相变体积,改善了相变材料的使用效率,已广泛应用于建筑、纺织和军事等领域^[1-3]。但以高分子材料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的热存储与释放效率以及应用范围。因此,近年来,改善相变储能微胶囊的导热性

能,制备功能化微胶囊受到了广大研究者的关注。目前,已有关于无机氧化物改性微胶囊^[4-5]、石墨烯改性微胶囊^[6]、无机氧化物为壳材微胶囊^[7-8]、自修复微胶囊^[9-10]、光致变色微胶囊^[11]、光致发光微胶囊^[12]和磁性微胶囊^[13]等的报道。碳纳米管具有优异的物理化学性能,添加少量碳纳米管可较大地提高材料性能,将碳纳米管接枝后用于微胶囊改性的报道很少^[14-15];卟啉是由 4 个吡咯环和 4 个次甲基桥联结起来具有 π 共轭体系的大分子杂环化合物,因其独特的结构和性能,在高分子材料、电致发光材

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。

料和太阳能利用等领域都有很大应用^[16-18]。本研究将多壁碳纳米管进行接枝,将接枝的多壁碳纳米管与具有光敏性质的氨基卟啉一同作为改性剂,以三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)树脂为壳材,石蜡为芯材,通过原位-界面聚合法制备了多壁碳纳米管和氨基卟啉改性的石蜡微胶囊(MWCNTs-TAPP/PPCM)。在改善壁材导热性能的同时,增强了微胶囊对可见光的吸收能力,使相变微胶囊具有一定的光敏性质。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

多壁碳纳米管(MWCNTs, >95%);浓硫酸(98%);浓硝酸(65%);丙烯酸甲酯;乙二醇胺;对甲苯磺酸;三聚氰胺;冰乙酸;甲醇;氯化铵;氯化钠;尿素;三乙醇胺;无水乙醇;甲醛溶液(37%, AR);石蜡(工业级);季戊四醇;OP-10(CP);氨基卟啉(TAPP),自制;去离子水;微孔滤膜(0.22 μ m)。

超声波清洗机(JP-040S型),深圳市洁盟清洗设备有限公司;实验室分散均质机(AD500S-P型),上海昂尼仪器仪表有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S型)、循环水真空泵(SHZ-D III型),巩义市予华仪器有限责任公司;鼓风干燥箱(101-1AB型),天津泰斯特仪器公司;电子天平(FA1204型),邦西仪器科技(上海)有限公司;真空干燥箱,大连第四仪器厂;紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR, Cary 5000型),美国 Varian 公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, WQF-520型),北京瑞利分析仪器公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F型),日本 JEOL 公司;热重分析仪(TGA, WCT-1型),北京光学仪器厂;差式扫描量热仪(DSC, TA 20型),美国 TA 公司。

1.2 超支化聚合物接枝 MWCNTs

(1)称取 1.0g MWCNTs 于 250mL 烧瓶中,加入 160mL 浓 HNO₃-H₂SO₄ 混酸溶液(体积比为 1:3),超声 30min 后,90℃ 冷凝回流 2h,冷却至室温后用蒸馏水稀释,静置过夜,倒去上层清液,稀释后抽滤,并用大量蒸馏水洗涤至滤液呈中性,将所得固体置于 70℃ 烘箱中 24h,得 0.62g 酸化的 MWCNTs,记做 MWCNTs-COOH。

(2)准确称取 26.2856g(0.25mol)乙二醇胺、21.5230g(0.25mol)丙烯酸甲酯和 25mL 甲醇,参照文献[17]方法制得无色透明溶液 N,N-二羟乙基-3-胺丙烯酸甲酯(DEAM)。再加入 0.25g 对甲苯磺酸和 0.25g 季戊四醇,90℃ 冷凝回流 6h,减压

蒸馏除去甲醇,得到淡黄色黏稠油状多羟基超支化聚合物,记做 HBP。

(3)称取 0.3g MWCNTs-COOH 于圆底烧瓶中,加入 10g HBP 和 10mL 去离子水,超声 30min 使 MWCNTs-COOH 均匀分散后,加入少量对甲苯磺酸,90℃ 磁力搅拌 48h,稀释后抽滤,分别用丙酮和去离子水洗涤,70℃ 干燥 24h 得到 0.19g 超支化聚合物接枝 MWCNTs,记做 MWCNTs-HBP。

1.3 MWCNTs-TAPP/PPCM 的合成

1.3.1 乳液

准确称取 7.5012g 石蜡和 0.01g TAPP 于烧瓶中,60℃ 水浴加热至石蜡全部融化,并在同一温度下超声,待 TAPP 分散均匀后加入 0.3185g 乳化剂 OP-10 和 40mL 蒸馏水,60℃ 高速乳化 10min,降低转速,冰乙酸调节 pH=5~6,继续搅拌,待用。

1.3.2 预聚体

准确称取 0.01g MWCNTs-HBP 于烧瓶中,加入 50mL 蒸馏水超声 30min,再分别加入 2.5652g 尿素、3.5794g 三聚氰胺和 13.8319g 37%(wt,质量分数)甲醛溶液,70℃ 冷凝回流、磁力搅拌 1h,三乙醇胺调节 pH=8~9。

1.3.3 微胶囊的制备

将预聚体以 1mL/min 的速度缓慢滴入乳液中,磁力搅拌,升温至 60℃,加入 20mL 0.1g/mL NaCl 溶液,滴加完毕后,使用冰乙酸调节 pH=3~4,加入适量固化剂 NH₄Cl,冷凝回流 3h,冷却至室温后抽滤,滤饼分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 4 次,60℃ 烘干 24h,得到 7.24g MWCNTs-TAPP/PPCM。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 和 TGA 分析

图 1 为 MWCNTs-COOH、MWCNTs-HBP 和 HBP 的 FT-IR 谱图。由图可知,MWCNTs-COOH 在 3396cm⁻¹ 处为—OH 的伸缩振动吸收峰,1711cm⁻¹ 处为—C=O 的特征吸收峰,1170cm⁻¹ 处为—C—O 的伸缩振动吸收峰,说明 MWCNTs 经混酸处理后引入了—COOH 官能团;HBP 在 3380cm⁻¹ 处有宽而强的—OH 缔合吸收峰,2950 和 873cm⁻¹ 处为—CH₃ 和—CH₂—的特征吸收峰,1730cm⁻¹ 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰,1620cm⁻¹ 处为—CON 的伸缩振动吸收峰,1440~1200cm⁻¹ 处宽峰为 C—H 键的弯曲振动、C—O 和 C—N 键伸缩振动相互作用的结果,1030cm⁻¹ 处为 R—O

键的伸缩振动吸收峰;MWCNTs-HBP除了具有一OH 缔合吸收峰和—C=O 伸缩振动吸收峰外,在 2922、1625 和 1390 cm^{-1} 处出现了 HBP 的特征吸收峰。初步证实了 MWCNTs-COOH 接枝了 HBP。

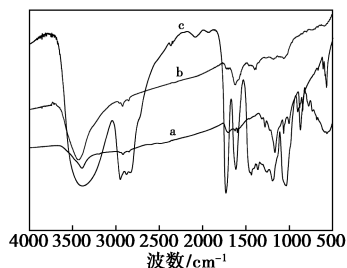


图1 MWCNTs-COOH(a)、MWCNTs-HBP(b)和 HBP(c)的 FT-IR 谱图

MWCNTs-COOH、MWCNTs-HBP 和 HBP 的 TGA 曲线见图 2。由图可知,HBP 在 30℃ 开始失重,30~156.3℃ 失重 7.27%,可能是由 HBP 中易挥发小分子和羟基之间脱水引起;156.3℃ 左右开始失重明显,HBP 中酯键和 C—N 键开始断裂,HBP 开始分解。到 460℃ 左右时,聚合物分解殆尽,不再失重。而 MWCNTs-COOH 和 MWCNTs-HBP 在 100℃ 失重 2%~3%,是因为样品中含有少量的水分和残留的挥发性溶剂,升温至 800℃,MWCNTs-COOH 失重 10.94%,MWCNTs-HBP 质量损失了 18.26%。与 MWCNTs-COOH 相比,MWCNTs-HBP 多损失了 7.32%,且在 188.03℃ 开始明显失重,到 720℃ 左右不再失重,具有与 HBP 相似的失重曲线,表明该失重是由 MWCNTs 表面接枝的 HBP 分解导致,其分解温度提高了 31.73℃。进一步说明了 MWCNTs 成功接枝了 HBP。

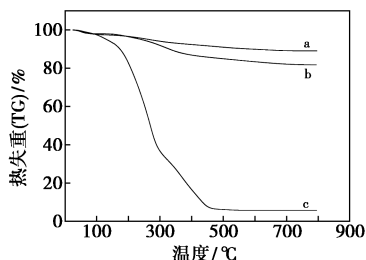


图2 MWCNTs-COOH(a)、MWCNTs-HBP(b)和 HBP(c)的 TGA 曲线图

2.2 FT-IR 分析

图 3 为 PPCM、MWCNTs/PPCM 及 MWCNTs-TAPP/PPCM 的 FT-IR 谱图。由图可知,三者具有相同的吸收峰,如 3340~3400 cm^{-1} 处的一OH 和 —NH 叠加吸收峰,2920 和 2850 cm^{-1} 附近的一CH₃

和—CH₂—伸缩振动吸收峰,1660 cm^{-1} 附近的仲酰胺—C=O 伸缩振动吸收肩峰,1550 cm^{-1} 附近的三嗪环振动和 N—H 变形振动吸收峰,1460 和 720 cm^{-1} 附近的一CH₂—中 C—H 弯曲振动和摇摆振动吸收峰,1350 cm^{-1} 附近的 C—N 伸缩振动特征吸收峰,1130~1200 cm^{-1} 处酯的一C—O 伸缩振动吸收峰,1010 cm^{-1} 处宽而强的 C—O—C 特征吸收峰,811 cm^{-1} 处的三嗪环变形振动吸收峰;不同之处为 MWCNTs-TAPP/PPCM 在 1495 cm^{-1} 处出现了苯环的分裂峰,且在 1556 cm^{-1} 处吸收峰明显增强,这是 TAPP 被引入 MWCNTs/PPCM 导致的结果。

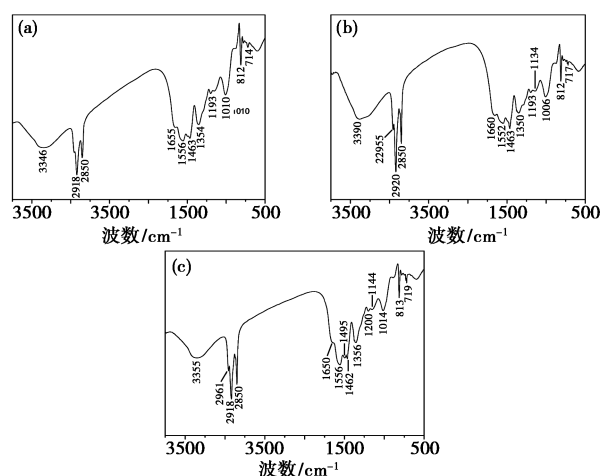


图3 PPCM(a)、MWCNTs/PPCM(b)及 MWCNTs-TAPP/PPCM(c)的 FT-IR 谱图

2.3 DSC 分析

石蜡、PPCM、TAPP/PPCM 及 MWCNTs-TAPP/PPCM 的 DSC 曲线见图 4。由图可知,在升温过程中,石蜡起始相变温度为 47.6℃,峰值在 53.5℃,相变潜热为 230.04J/g;制成 PPCM 后,起始相变温度为 48.3℃,相变峰为 53.2℃,相变潜热为 115.89J/g。与石蜡相比,起始相变温度提高了 0.7℃,峰值温度略有下降,这是由于石蜡被 MUF 树脂包覆,且该树脂导热系数低,石蜡不能及时吸收外部热量,致使起始相变温度增加,相变峰温度降低主要是因为石蜡微胶囊化后含量减少,且球形结构增加了传热的比表面积,有利于石蜡吸收热量而发生相转变;TAPP/PPCM 的起始相变温度为 48.4℃,相变峰在 53.68℃,相变潜热为 120.23J/g,其起始相变温度与 PPCM 相差不大,相变峰与相变潜热比 PPCM 略有增加,说明 TAPP 的引入,对微胶囊的热性能影响不大;MWCNTs-TAPP/PPCM 的起始相变温度为 47.87℃,并于 52.78℃ 达到相变峰值,相变潜热为 107.06J/g,与石蜡相比,起始相

变温度升高了 0.27°C , 相变峰温度降低了 0.72°C , 而与 PPCM、TAPP/PPCM 相比, 起始相变温度分别降低了 0.43 和 0.53°C , 相变峰温度分别降低了 0.42 和 0.9°C , 这是由于 MWCNTs 有效提高了微胶囊壳材的导热性能, 降低了微胶囊的起始相变温度, 芯材含量减少, 导致微胶囊相变潜热有所降低。

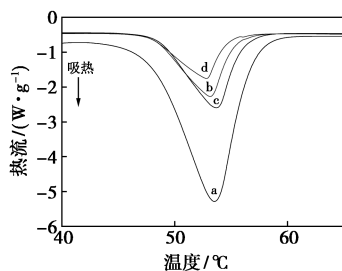


图 4 石蜡(a)、PPCM(b)、TAPP/PPCM(c)及 MWCNTs-TAPP/PPCM(d)的 DSC 曲线图

2.4 UV-Vis-NIR 分析

图 5 为 PPCM、MWCNTs/PPCM、TAPP/PPCM 及 MWCNTs-TAPP/PPCM 的 UV-Vis-NIR 谱图。由图可知, PPCM 和 MWCNTs/PPCM 在 $300\sim 800\text{nm}$ 范围内无吸收峰, 而 TAPP/PPCM 及 MWCNTs-TAPP/PPCM 在可见光区有明显吸收峰。其中 427nm 处的强吸收峰为卟啉 Soret 带吸收峰, $522, 564, 596$ 和 657nm 为卟啉 Q 带吸收峰。这些吸收峰与氨基卟啉的紫外特征吸收峰相一致, 再次说明 TAPP 被成功引入微胶囊, 使得 TAPP/PPCM 和 MWCNTs-TAPP/PPCM 能够吸收可见光。

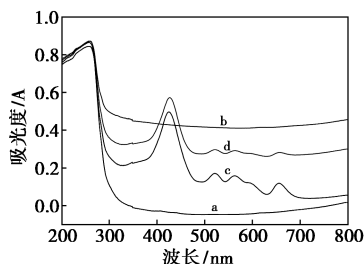


图 5 PPCM(a)、MWCNTs/PPCM(b)、TAPP/PPCM(c)及 MWCNTs-TAPP/PPCM(d)的 UV-Vis-NIR 谱图

2.5 SEM 分析

图 6 为 PPCM、TAPP/PPCM 及 MWCNTs-TAPP/PPCM 的表面形貌 SEM 图。由图可知, 三者均呈现出比较规则的球形结构, 包覆效果较为理想, 表面比较光滑, 微胶囊粒径分布均匀, 粒径大小约为 $0.5\sim 1\mu\text{m}$; 但都存在些许粘结现象, 可能在制备微胶囊时, 搅拌速度减小, 剪切力下降, 乳液液滴的分散性降低, 导致聚合物交联固化后微胶囊发生

团聚。还可能是在 SEM 检测时高温喷金使得胶囊破裂或渗漏, 温度降低后, 石蜡凝固导致微胶囊粘结。

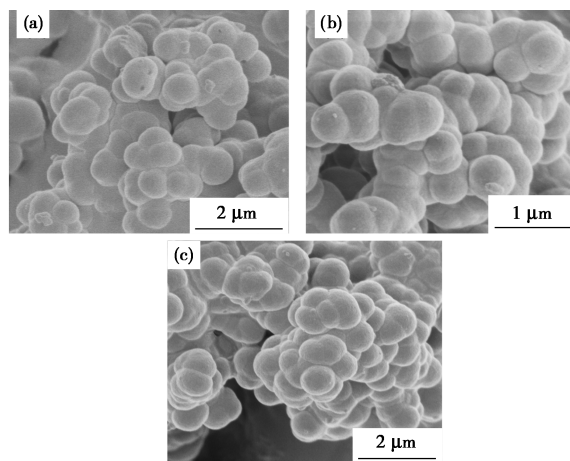


图 6 PPCM(a)、TAPP/PPCM(b)及 MWCNTs-TAPP/PPCM(c)的表面形貌 SEM 图

3 结论

采用原位-界面聚合法制备了 MWCNTs-TAPP/PPCM, 并通过 FT-IR、DSC、UV-Vis-NIR 和 SEM 等手段对其进行了表征, 结果显示: 该微胶囊表面形貌呈球形, 包覆良好, 表面比较光滑, 粒径分布均匀, 大小约 $0.5\sim 1\mu\text{m}$, 起始相变温度 47.87°C , 相变峰 52.78°C , 相变潜热 107.06J/g , 比 TAPP/PPCM 的起始温度和相变峰分别降低了 0.53°C 和 0.9°C , 比 PPCM 则下降了 0.43°C 和 0.42°C , 对可见光有吸收。由此可见, TAPP 和 MWCNTs 的引入, 不仅提高了壳材的导热性能, 还使微胶囊具有吸光性能, 改善了微胶囊的热存储与释放效率, 实现了微胶囊的功能化。

参考文献

- [1] Li F Z, Ren P H. 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] 汪海平, 李猛强. 纳米 Al_2O_3 改性环氧树脂脂微胶囊的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 164-165.
- [5] 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(6): 692-698.

(下转第 96 页)