

壁材掺杂纳米 TiO_2 的正十四醇相变微胶囊的制备及性能研究

朱阳倩 汪海平*

(江汉大学光电化学材料与器件教育部重点实验室,化学与环境工程学院,武汉 430056)

摘 要 以纳米二氧化钛(TiO_2)粒子改性的三聚氰胺-尿素-甲醛树脂为壁材,以正十四醇为芯材,采用原位聚合法制备了纳米 TiO_2 改性的相变微胶囊。研究了乳化剂浓度以及纳米 TiO_2 的添加量对微胶囊性能的影响,采用红外光谱、扫描电子显微镜、激光粒度分布仪、差示扫描量热仪、热重分析仪分别对微胶囊的化学结构、表面形貌、粒径分布及热性能进行了表征。结果表明,所制微胶囊的体积粒径 $58.2 \sim 83.6 \mu\text{m}$,受乳化剂浓度影响较大,当壁材中加入适量的纳米 TiO_2 的添加量小于 5%(wt,质量分数)条件下,微胶囊呈球形且表面光滑,随着 TiO_2 添加量的增加,改性微胶囊的相变潜热、芯含量及热稳定性均呈先增加后降低态势,在 TiO_2 添加量为 3%(wt,质量分数)条件下,纳米 TiO_2 改性相变微胶囊的熔融潜热达最大值 151.5 J/g ,微胶囊芯含量为 69.9%,微胶囊的热稳定性也明显提高。

关键词 正十四醇,相变材料,三聚氰胺-尿素-甲醛树脂,微胶囊,纳米 TiO_2

Preparation and property of tetradecanol microcapsule incorporated with nano- TiO_2 in the shell

Zhu Yangqian Wang Haiping

(Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education,
School of Chemical and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056)

Abstract The phase change microcapsules containing tetradecanol were prepared by in-situ polymerization with melamine-urea-formaldehyde resin modified with nano titanium dioxide (nano- TiO_2) as the wall materials. Various methods were used to characterize the as-prepared microcapsules so as to investigate the effect of the amount of nano- TiO_2 and emulsifier concentration on performance of microcapsules, including infrared spectroscopy, laser particle size analyzer, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The results indicated that the mean diameter of capsules fell in the range of $58.2 \sim 83.6 \mu\text{m}$, which was influenced greatly by the concentration of emulsifier. The microcapsules modified by less than 5wt% nano- TiO_2 presented smooth and spherical morphology. The latent heat, core content and thermal stability of modified microcapsules were firstly increased and then decreased with the addition of nano- TiO_2 increasing. When the mass fraction of nano- TiO_2 was 3wt%, the melting latent heat was up to 151.5 J/g and the core content was 69.9%. The thermostability was evidently increased.

Key words tetradecanol, phase change material, melamine-urea-formaldehyde resin, microcapsule, nano- TiO_2

微胶囊相变材料(MicroPCMs)可有效的解决传统单一相变材料在发生相变时容易泄露、相分离及腐蚀性等问题,广泛应用于太阳能^[1]、纺织物^[2]、建筑节能^[3]以及功能热流体^[4]等能量储存领域。正十四醇又称肉豆蔻醇,是一种具有很适宜的相变温度和较高相变潜热的有机相变储热材料,正十四醇微胶囊化可以将芯材封装,实现其永久固态化,大大拓宽了正十四醇作为相变材料的应用领域^[5-7]。近

年来,国内外对新型相变微胶囊的开发做了大量的研究,但是对将纳米粒子用于已有相变微胶囊改性的研究仍较少。童晓梅等^[8]以固体石蜡为芯材,通过悬浮聚合法制备了以甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸共聚物为壁材的相变微胶囊,并采用石墨和纳米二氧化硅(SiO_2)对微胶囊的壁材进行改性。经改性后,该微胶囊的机械强度和导热性都明显提高。李军等^[9]通过原位聚合法,选取石蜡为芯材,密胺树脂为

基金项目:光电化学材料与器件教育部重点实验室开放课题(JDGD-201604)

作者简介:朱阳倩(1992-),女,硕士,从事相变材料微胶囊化的研究。

联系人:汪海平(1979-),男,博士,副教授,主要从事微胶囊制备及在高分子材料中的应用研究。

壁材,在壁材掺杂碳纳米管(CNTs)制备了相变材料微胶囊。研究发现,相对未改性微胶囊,加入CNTs后,微胶囊的表面变得相对光滑;随着CNTs添加量的增加,微胶囊的包裹率从60.60%增大至72.35%,同时微胶囊的热稳定性也明显提高。纳米二氧化钛(TiO₂)对增强聚合物的力学性能和稳定性等方面具有良好的效果^[10],利用纳米TiO₂对脲醛树脂改性,可提高脲醛树脂微胶囊的热稳定性和机械强度^[11]。基于此,本研究以正十四醇为芯材,将纳米TiO₂掺杂到相变微胶囊的壁材中,研究纳米TiO₂的加入对相变微胶囊表面形貌和热性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

正十四醇(分析纯),阿拉丁试剂(上海)有限公司;三聚氰胺、甲醛(含量37%~40%)、柠檬酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;尿素(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;聚乙烯醇(PVA,分析纯),成都市科龙化工试剂厂;十二烷基苯磺酸钠(SDBS,化学纯),天津市博迪化工有限公司;三乙醇胺(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;纳米TiO₂(纯度99%),南京先丰纳米材料科技有限公司。

1.2 仪器

真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;台式超声波清洗器(KQ-100B型),昆山舒美超声仪器有限公司;电动搅拌器(RW 20型),德国IKA公司;高剪切分散乳化机(FM200型),上海弗鲁克公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM, SU8010型),日本日立公司;激光粒度分布仪(MasterSizer 2000型),英国马尔文仪器有限公司;热失重分析仪(TG, TG-209 F3型),德国耐驰公司;差示扫描量热仪(DSC, Q-20型),美国TA仪器公司。

1.3 相变微胶囊的制备

配制一定浓度的含SDBS:PVA=1:1(质量配比)的乳化剂溶液100mL,备用。

称取3.2g三聚氰胺、0.8g尿素、8mL甲醛和30mL蒸馏水混合,用三乙醇胺调节pH至8~9,采用电动搅拌器(RW 20型,德国IKA公司)70℃反应30min,得三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)预聚体,稍冷后称取适量的纳米TiO₂加入到MUF预聚体中,采用台式超声波清洗器(KQ-100B型,昆山舒美超

声仪器有限公司)高速匀质分散5min,得到改性MUF预聚体。将10g熔融的正十四醇、预先配制的乳化剂溶液及改性MUF预聚体,采用电动搅拌器(RW 20型,德国IKA公司)50℃混合,接着采用高剪切分散乳化机(FM200型,上海弗鲁克公司)17500r/min转速乳化15min,然后倒入三口烧瓶中,采用10%(wt,质量分数,下同)柠檬酸调节pH=4.5,柠檬酸滴加速度为1mL/min。采用电动搅拌器(RW 20型,德国IKA公司)60℃,450r/min转速下保温反应2h得到微胶囊悬浮液,冷却至室温,用600目分样筛过滤,并用去离子水和无水乙醇各洗涤1次,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)40℃干燥24h,即制得纳米TiO₂改性正十四醇微胶囊。

1.4 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27型,德国布鲁克公司)对样品的囊芯、囊壁和微胶囊的化学结构进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, SU8010型,日本日立公司)对样品的形貌进行观察,取少量微胶囊用双面导电胶粘在样品台上,用洗耳球吹去多余粉末,并真空喷金。采用激光粒度分布仪(MasterSizer 2000型,英国马尔文仪器有限公司)测定样品的粒径及其分布,称取一定量微胶囊粉末分散在水中,采用台式超声波清洗器(KQ-100B型,昆山舒美超声仪器有限公司)超声处理使微胶囊在水中分散均匀。采用热失重分析仪(TG, TG-209 F3型,德国耐驰公司)测试样品在氮气气氛中的热失重,升温速率10℃/min,测试温度为30~600℃。采用差示扫描量热仪(DSC, Q-20型,美国TA仪器公司)对样品的相变潜热及相变温度进行测试, N₂气氛, -5~80℃,扫描速率5℃/min,氧化铝为参比物。

微胶囊芯含量的计算。根据DSC测得的微胶囊相变潜热计算微胶囊中相变材料的质量分数(w),见式1。

$$w = \frac{|\Delta H_{m, \text{MicroPCMs}}|}{\Delta H_{m, \text{tetradecanol}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $\Delta H_{m, \text{MicroPCMs}}$ 为相变微胶囊的熔融热焓, J/g; $\Delta H_{m, \text{tetradecanol}}$ 为正十四醇的熔融热焓, J/g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

在微胶囊研究中,通过对微胶囊壁材、芯材和微胶囊分别进行红外光谱分析,可以初步判断微胶囊

芯材的包埋程度,囊材和芯材的相互作用以及聚合反应的反应程度^[12]。不同材料的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,谱线(a)(未改性微胶囊囊壁)中,1556 cm^{-1} 处吸收带是三嗪环中 C=N 伸缩振动峰,1348 cm^{-1} 是环内 C—N 的伸缩振动峰,812 cm^{-1} 处为三嗪环的特征吸收峰;谱线(d)(正十四醇)中,2916 cm^{-1} 和 2848 cm^{-1} 处是脂肪链中饱和 C—H 伸缩振动的吸收峰,1463 cm^{-1} 附近存在—CH₂ 的吸收带,1058 cm^{-1} 处是十四醇中伯醇的 C—OH 伸缩振动的吸收峰;在谱线(c)(未改性微胶囊)中,出现了未改性微胶囊囊壁和正十四醇的所有特征峰,说明正十四醇已被 MUF 树脂包裹,此外,谱线(b)(纳米 TiO₂ 改性正十四醇微胶囊)几乎与未改性正十四醇微胶囊的谱图相同,说明纳米粒子的加入并没有破坏 MUF 预聚体之间的缩聚反应。

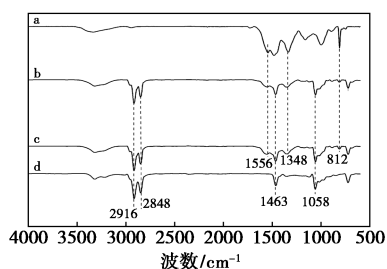


图 1 不同材料的 FT-IR 谱图

[(a)未改性微胶囊的壁材;(b)纳米 TiO₂(用量 3%)改性正十四醇微胶囊;(c)未改性正十四醇微胶囊;(d)正十四醇]

2.2 SEM 分析

3% 纳米 TiO₂ 添加量制备的改性微胶囊的 SEM 图见图 2。从图可以看出,在添加纳米 TiO₂ 为 3% 条件下,制得的改性微胶囊的形状呈球形,表面较为光滑且致密,微胶囊表面附有不规则的微小颗粒,这是由于 MUF 纳米粒子和少量纳米 TiO₂ 在微胶囊表面沉积造成的,另外微胶囊表面呈较明显的凹陷,这是由于当环境温度达到正十四醇的熔融/凝固点时,芯材正十四醇发生固液相转变时会伴随有明显的体积变化,从而导致较薄的囊壁发生形变,这也间接说明正十四醇被成功包裹。在体系中加入

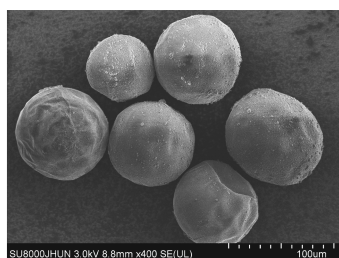


图 2 3% 纳米 TiO₂ 添加量制备的改性微胶囊的 SEM 图

适量的纳米 TiO₂(添加量小于 5%),才能制备出结构致密、效果较好的相变微胶囊。

2.3 粒径分析

纳米 TiO₂ 添加量为 3% 条件下,不同乳化剂用量制备的微胶囊的粒径及其分布图见图 3。从图可以看出,随着乳化剂浓度的增加,制得的正十四醇微胶囊的粒径分布变窄,平均粒径逐渐减小,进一步提高乳化剂用量,微胶囊的粒径变小程度趋缓,在纳米 TiO₂ 添加量为 3%,乳化剂浓度为 2% 条件下,制得的微胶囊的体积平均粒径最小为 58.2 μm 。随着乳化剂浓度增大,芯材在搅拌作用下乳化形成的液滴粒径越小,整个体系的小粒径油性液滴越多,其总表面积也就越大,从而需要越多的乳化剂才能完全包裹,但是继续增加乳化剂用量,乳化剂就会有多余,于是微胶囊的粒径变化也就不明显^[13]。

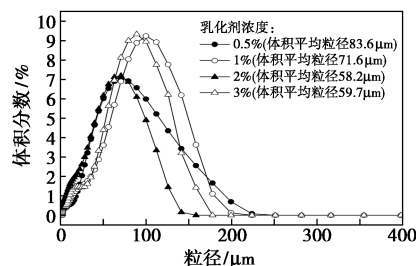


图 3 不同乳化剂用量制备的微胶囊的粒径及其分布图

2.4 热性能分析

2.4.1 TG 分析

纳米 TiO₂ 不同添加量微胶囊的 TG 曲线见图 4。从图可以看出,相变微胶囊有 2 个明显的质量损失区间,第一阶段出现在 150~350 $^{\circ}\text{C}$ 之间,来源于微胶囊中正十四醇的挥发或分解,第二阶段出现在 350~600 $^{\circ}\text{C}$ 之间,这是由于微胶囊的 MUF 壁材发生降解所致,对比不同纳米 TiO₂ 添加量的微胶囊的失重曲线,可以发现随着 TiO₂ 的加入,微胶囊热失重 5% 对应温度(T_d)呈先增大后降低态势,未改性微胶囊的 T_d 为 163.2 $^{\circ}\text{C}$,在壁材中 TiO₂ 的添加量为 1% 和 3% 条件下,微胶囊的热稳定性显著提高,其 T_d 分别提高到 169.4 $^{\circ}\text{C}$ 和 176.1 $^{\circ}\text{C}$,而在 TiO₂ 的添加量继续增加到 5% 和 7% 条件下,改性微胶囊的 T_d 分别降低为 160.5 $^{\circ}\text{C}$ 和 154.5 $^{\circ}\text{C}$ 。这主要是因为,在加入适量的纳米 TiO₂ 条件下,微胶囊壁材的韧性会因为纳米粒子在壁材树脂中的均匀分散而明显提高;但加入量过多时,纳米粒子间会发生团聚,导致其不能与壁材形成良好结合,造成微胶囊热稳定性降低。

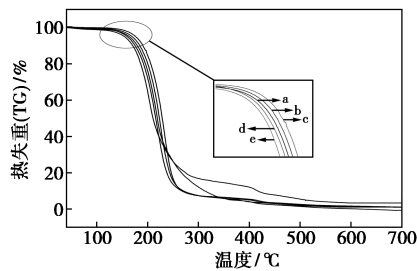


图 4 纳米 TiO₂ 不同添加量微胶囊的 TG 曲线图
[(a)0%;(b)1%;(c)3%;(d)5%;(e)7%]

2.4.2 DSC 分析

不同纳米 TiO₂ 添加量制备的微胶囊的相变储热性能见表 1。从表 1 可知,与正十四醇不同,微胶囊在降温过程中出现了明显的双峰,其中高温峰对应于异相成核,它是由微胶囊中存在的杂质诱导过饱和相变材料成核引起的^[14],低温峰的形成是由于微胶囊中芯材液滴粒径太小造成其达到结晶温度时难以成核而使温度滞后的结果,与正十四醇相比,微胶囊的熔融潜热明显减少,这是因为相变微胶囊的壁材 MUF 树脂没有相变性能,在微胶囊壁材中纳米 TiO₂ 添加量为 3% 条件下,微胶囊的熔融潜热达 151.5 J/g,比 1% TiO₂ 改性的微胶囊稍大,提高了 4.8%,微胶囊的芯含量也从 66.7% 增大至 69.9%,但纳米 TiO₂ 添加量继续增加条件下,微胶囊的熔融潜热及芯含量均有所下降,这可能是因为亲水型纳米 TiO₂ 上的羟基与 MUF 预聚体的羟甲基形成的氢键,对其在芯材油相液滴表面的沉积产生了一定影响^[15]。研究结果表明,在纳米 TiO₂ 添加量过多条件下,氢键作用会使 MUF 预聚体中羟甲基数

表 1 不同纳米 TiO₂ 添加量制备的微胶囊的相变储热性能

样品	DSC 升温曲线			DSC 降温曲线			
	$T_{\text{起始}}/^\circ\text{C}$	焓值/ (J·g ⁻¹)	芯含 量/%	α		β	
				$T_{\text{起始}}/^\circ\text{C}$	焓值/ (J·g ⁻¹)	$T_{\text{起始}}/^\circ\text{C}$	焓值/ (J·g ⁻¹)
十四醇	38.5	216.8	—	38.8	193.8	—	—
1% TiO ₂ 改性相变储热微胶囊	31.2	144.5	66.7	37.8	81.0	26.6	47.1
3% TiO ₂ 改性相变储热微胶囊	32.3	151.5	69.9	37.9	83.3	24.5	43.5
5% TiO ₂ 改性相变储热微胶囊	32.8	150.3	69.3	37.5	85.2	26.5	47.7
7% TiO ₂ 改性相变储热微胶囊	30.5	131.5	60.6	38.0	80.1	24.0	45.0

量显著减少,使得酸性条件下形成的活性预聚体所带正电荷减少,进而减弱了预聚体向芯材表面的负电场富集的趋势,导致微胶囊的芯含量减少。

3 结论

(1)采用原位聚合法成功制备出包裹正十四醇的纳米 TiO₂ 改性正十四醇微胶囊。

(2)在壁材中纳米 TiO₂ 添加量低于 5% 条件下,纳米 TiO₂ 改性正十四醇微胶囊呈球形,表面光滑且致密,纳米 TiO₂ 添加量为 3% 条件下,制得的纳米 TiO₂ 改性正十四醇微胶囊的体积平均粒径为 58.2 μm,随着乳化剂浓度增加,微胶囊粒径减小,粒径分布变窄。

(3)纳米 TiO₂ 对微胶囊的相变潜热和芯含量产生重要影响。壁材中加入适量纳米 TiO₂ 改性,会使微胶囊的相变潜热和芯含量提高。在壁材中纳米 TiO₂ 用量为 3% 条件下,微胶囊熔融潜热和芯含量均最高,分别为 151.5 J/g 和 69.9%;但纳米 TiO₂ 用量继续增加条件下,微胶囊熔融潜热和芯含量反而降低。

(4)随着纳米 TiO₂ 添加量的增大,改性微胶囊的热稳定性先提高后降低,在纳米 TiO₂ 添加量为 3% 条件下,微胶囊的热稳定性能达到最优,热失重 5% 条件下的温度为 176.1℃。

参考文献

- [1] Gao F, Wang X, Wu D. Design and fabrication of bifunctional microcapsules for solar thermal energy storage and solar photocatalysis by encapsulating paraffin phase change material into cuprous oxide[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 168: 146-164.
- [2] Aksoy S A, Alkan C, Tözüm M S, et al. Preparation and textile application of poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)/n-octadecane and n-eicosane microcapsules[J]. Journal of the Textile Institute, 2016, 108(1): 1-14.
- [3] 彭飞飞, 刘子凡, 梁熙. 相变材料微胶囊制备技术及其在建筑节能中的应用研究进展[J]. 材料导报, 2016(S1): 436-439.
- [4] Wang Y, Chen Z, Ling X. An experimental study of the latent functionally thermal fluid with micro-encapsulated phase change material particles flowing in microchannels[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 105: 209-216.
- [5] 杨洪梅, 刘峰, 刘兆吉, 等. 十四醇相变微胶囊的合成与表征[J]. 塑料工业, 2015, 43(4): 1-4.
- [6] 崔锦峰, 马永强, 郭军红, 等. 相变储能调温内墙涂料的研制[J]. 涂料工业, 2012, 42(3): 1-4.

(下转第 142 页)