

木材太阳能干燥用石蜡相变微胶囊的制备及性能研究

张 喆 方 健* 熊 记 席丽敏 张 佳

(北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083)

摘 要 以石蜡为芯材、三聚氰胺改性脲醛树脂为壁材制备相变微胶囊。设计正交试验对石蜡相变微胶囊的制备参数进行优化,并计算微胶囊的包覆效率和囊芯百分率。结果表明,在芯壁质量比为 2:1,尿素、三聚氰胺质量比为 9:12.6,乳化剂用量为芯材质量 8%,转速为 1200r/min 条件下,制备的石蜡相变微胶囊表现出良好的储热性能。利用傅里叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、热重分析仪对石蜡相变微胶囊进行热性能表征,为相变微胶囊在木材太阳能干燥中的应用提供理论基础。

关键词 石蜡,改性脲醛树脂,相变微胶囊,木材太阳能干燥

Preparation and property of MEPCMs for timber drying using solar energy

Zhang Zhe Fang Jian Xiong Ji Xi Limin Zhang Jia

(College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract Phase change microcapsules (MEPCMs) were prepared by paraffin as core material and melamine modified urea-formaldehyde resin as wall material. The orthogonal experiment was designed to optimize the preparation parameters and calculated the encapsulation efficiency and core percentage. The results showed that when the mass ratio of core to wall was 2:1, urea to melamine ratio was 9:12.6, the emulsifier dosage was 8%, the speed was 1 200 r/min, which could exhibit good thermal performance. The thermal properties of MEPCMs were characterized by FT-IR, DSC and TG analysis, which provided a theoretical basis for the application of MEPCMs in wood solar drying.

Key words paraffin, modified urea-formaldehyde resin, phase change microcapsule, timber solar drying

木材太阳能干燥是指利用太阳辐射能及太阳能干燥装置去除木材中的水分。该方法通过吸收太阳辐射能并将其转化为热能,从而降低木材干燥过程中对化石能源的消耗^[1]。然而太阳能是一种间歇性能源,在实际应用中易受气候、昼夜变化等因素的影响,具有较大的不稳定性 and 随机性^[2]。近年来,为了充分利用太阳能,常利用相变储能材料对其热量进行储存,从而达到连续供热的目的^[3]。在众多的相变储能材料中,石蜡因具有相变潜热适中,无过冷、相分离和腐蚀性等优点,被广泛应用于木材太阳能干燥领域^[4]。但在实际应用中发现,石蜡在发生相变转化过程中存在易泄漏、易渗透等缺陷,在一定程度上制约了其在木材太阳能干燥领域的应用与推

广。为提高石蜡的稳定性,本研究采用微胶囊技术对石蜡进行包覆,制备石蜡相变微胶囊。

微胶囊技术是一种隔离保护技术,是指用成膜材料包覆固体或液体材料以隔离外界环境,由此制备的微小粒子称为微胶囊;被包覆的物质称为微胶囊芯材,成膜材料称为微胶囊壁材^[5]。本研究以石蜡为芯材,三聚氰胺改性脲醛树脂为壁材,采用原位聚合法制备石蜡相变微胶囊。分别设计单因素试验和四因素三水平正交试验考察芯壁质量比、壁材组成、乳化剂用量、乳化搅拌速率对石蜡相变微胶囊包覆率及囊芯百分率的影响,从而确定制备石蜡相变微胶囊的最优参数并对制备的微胶囊进行傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热及热重分析,研究石蜡相

基金项目:北京林业大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(2017JC12);国家重点研发计划(2016YFD06007013)

作者简介:张喆(1995-),女,硕士研究生,从事相变微胶囊的制备。

联系人:方健(1978-),女,副教授,从事功能性包装材料研究。

变微胶囊的热性能。

1 实验部分

1.1 原料

切片石蜡(熔点 58~60℃),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;尿素,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三聚氰胺,分析纯,东方化工厂;甲醛溶液(质量分数 37%~40%),分析纯,西陇科学股份有限公司;三乙醇胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;柠檬酸溶液(质量分数 10%),分析纯,西陇科学股份有限公司;乳化剂 OP-10,分析纯,山东西亚化学有限公司;石油醚,分析纯,北京化工厂;四氯化碳,分析纯,北京化工厂;去离子水,北京家乐杰有限公司。

1.2 石蜡相变微胶囊的制备

采用原位聚合法制备石蜡相变微胶囊:将尿素、三聚氰胺、质量分数 37%的甲醛溶液混合并加入一定量的去离子水,用三乙醇胺调节 pH=8,恒温搅拌 70min,制备改性脲醛树脂预聚体溶液。取一定量石蜡与乳化剂 OP-10 混合,恒温乳化 30min,得到稳定的石蜡乳液;将石蜡乳液倒入改性脲醛树脂预聚体溶液,并向其中缓慢滴加质量分数 10%的柠檬酸溶液,调节 pH=2.5,恒温反应一段时间,得到石蜡微胶囊悬浮液;对石蜡微胶囊悬浮液进行洗涤、干燥,即可得到石蜡相变微胶囊粉末。

1.3 试验设计

1.3.1 单因素试验设计

以三聚氰胺与尿素质量比、芯壁质量比(石蜡与壁材质量比)、乳化剂用量、乳化搅拌速率 4 个因素作为研究变量,考察其对石蜡相变微胶囊包覆效率、囊芯百分率及热性能的影响。设计四因素五水平试验方案,从中筛选出 3 个作为正交试验设计方案。四因素五水平试验方案见表 1,其中 A 表示三聚氰胺与尿素质量比、B 表示芯壁质量比、C 表示乳化剂用量、D 表示乳化搅拌速率。

表 1 四因素五水平试验方案

水平	因素			
	A	B	$w(C)/\%$	$D/(r \cdot \min^{-1})$
1	8.4:12	1.0:1	5	600
2	12.6:9	1.5:1	6	800
3	16.8:6	2.0:1	7	1000
4	21.0:3	2.5:1	8	1200
5	25.2:0	3.0:1	9	1400

1.3.2 正交试验设计

在单因素试验基础上,设计四因素三水平正交

试验,确定影响因素的主次顺序、筛选制备石蜡相变微胶囊的优化方案。

1.4 石蜡相变微胶囊的评价与表征

包覆效率和囊芯百分率是评价微胶囊制备成功与否的重要指标。包覆效率是指制备的微胶囊质量占初始投入原料的质量比,计算公式见(1)^[6]。囊芯百分率是指微胶囊中芯材质量占整个微胶囊质量的百分比。测试方法为:取适量微胶囊样品 m_0 ,将其置于玛瑙研钵中研磨至微胶囊完全破碎,用四氯化碳浸泡 24h,超声清洗 30min 后再静置 48h,目的是将芯材石蜡充分溶解;然后过滤、洗涤、干燥后得到脲醛树脂囊壳,称量其质量,记为 m_1 ,囊芯百分率计算公式见(2)^[7]。

$$\text{包覆效率}(\eta) = \frac{\text{反应合成的微胶囊质量}}{\text{原料投入量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{囊芯百分率}(\omega) =$$

$$\frac{\text{囊芯质量}}{\text{微胶囊质量}} \times 100\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F 型,日本日立公司)观察石蜡相变微胶囊微观形态;通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型,美国尼高力公司)分析石蜡相变微胶囊的结构组成,表征微胶囊囊芯、壁材与原料之间的关系;通过差示扫描量热仪(DSC, STA449 F3 Jupiter 型,德国耐驰公司)测试石蜡相变微胶囊的熔点、相变范围及相变焓;通过热重分析仪(TG, STA 449 F3 Jupiter 型,德国耐驰公司)表征石蜡相变微胶囊的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验结果分析

2.1.1 三聚氰胺与尿素质量比对石蜡相变微胶囊性能的影响

三聚氰胺改性脲醛树脂的作用是脲醛树脂的稳定性和耐水性,同时还可以中和脲醛树脂合成过程中残余的甲醛。保持其他变量不变,在三聚氰胺与尿素质量比分别为 8.4:12、12.6:9、16.8:6、21:3、25.2:0 条件下,考察三聚氰胺与尿素质量比对

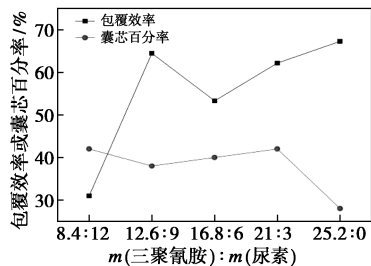


图 1 三聚氰胺与尿素质量比对石蜡相变微胶囊性能的影响

石蜡相变微胶囊性能的影响,结果见图 1。由图看出,三聚氰胺与尿素质量比为 12.6:9 时,石蜡相变微胶囊的包覆效率最大;三聚氰胺与尿素质量比为 8.4:12 时,囊芯百分率最大,但此时包覆效率最小。综合考虑,选择三聚氰胺与尿素质量比 12.6:9、16.8:6、21:3 作为正交试验因素。

2.1.2 芯壁质量比对石蜡相变微胶囊性能的影响

在芯壁质量比分别为 1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1 条件下,考察其对石蜡相变微胶囊的影响,结果见图 2。由图可知:增加石蜡用量有利于提高石蜡相变微胶囊的包覆效率和囊芯百分率;但石蜡用量过多,包覆效率和囊芯百分率反而会降低。这是因为壁材量不足以包覆石蜡,导致石蜡相变微胶囊囊壁太薄,发生破裂,从而影响包覆效果。实验结果表明:芯壁质量比为 1:1 时,包覆效率最大,但囊芯百分率最小;芯壁质量比为 2:1 时,囊芯百分率最大,达 39.5%。综合考虑,选择芯壁质量比 1.5:1、2:1、2.5:1 作为正交试验因素。

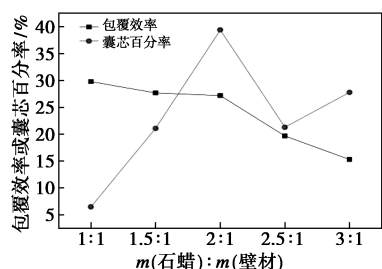


图 2 芯壁质量比对石蜡相变微胶囊性能的影响

2.1.3 乳化剂用量对石蜡相变微胶囊性能的影响

乳化剂 OP-10 作为一种表面活性剂可以在油/水界面形成界面膜,阻止分散相液滴重新合并,避免微胶囊的团聚^[8]。乳化剂用量对芯材的分散和乳液的稳定性具有重要作用,其用量过少无法有效地形成水包油液滴,使石蜡液滴之间粘连;用量过多,使石蜡液滴黏度增加,微胶囊间会发生团聚现象^[9]。因此,乳化剂用量既要保证形成水包油液滴,又要避免黏度过大。在乳化剂用量分别为 5%、6%、7%、8%、9% (wt, 质量分数, 下同) 条件下,考察乳化剂

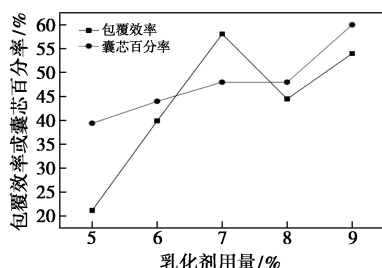


图 3 乳化剂用量对石蜡相变微胶囊性能的影响

用量对石蜡相变微胶囊性能的影响,结果见图 3。由图可知,乳化剂用量为 9% 时,石蜡相变微胶囊的包覆效率较高、囊芯百分率达到最大。综合考虑,选择乳化剂用量 7%、8%、9% 作为正交试验因素。

2.1.4 乳化搅拌速率对石蜡相变微胶囊性能的影响

在乳化体系中,作用于分散相的力有 3 种,即剪切应力、表面张力、粘性应力。乳化搅拌速率的提高会增加体系的剪切应力,而表面张力和粘性应力起阻碍液滴分散的作用;当剪切应力大于后 2 种力之和时,乳液液滴会不断分裂变小。在乳化搅拌速率为 600r/min、800r/min、1000r/min、1200r/min、1400r/min 条件下,考察其对石蜡相变微胶囊性能的影响,结果见图 4。由图可知,乳化搅拌速率为 1400r/min 时,石蜡相变微胶囊包覆效率和囊芯百分率均达到最大。综合考虑,选择乳化搅拌速率 1000r/min、1200r/min、1400r/min 作为正交试验因素。

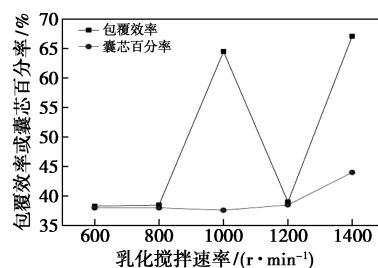


图 4 乳化搅拌速率对石蜡相变微胶囊性能的影响

2.2 正交试验结果分析

根据正交试验设计原理,在单因素试验结果基础上,以石蜡相变微胶囊包覆效率和囊芯百分率作为评价指标,得到正交试验结果,见表 2。对正交试验结果进行极差分析(见表 3),研究各因素对石蜡相变微胶囊的影响,并得到制备石蜡相变微胶囊的优化参数。从表 3 可知:影响石蜡相变微胶囊包覆效率的因素依次为三聚氰胺与尿素质量比>乳化搅拌速率>乳化剂用量>芯壁质量比;影响囊芯百分率的因素依次为三聚氰胺与尿素质量比>乳化搅拌速率>芯壁质量比>乳化剂用量;三聚氰胺与尿素质量比对石蜡相变微胶囊包覆效率和囊芯百分率的影响最大,而芯壁质量比对包覆效率的影响却很小。这是由于当壁材用量固定时,对芯材的包覆能力也随之固定,所以增加芯材用量没有实际意义。乳化搅拌速率和乳化剂用量对乳液中水包油液滴的尺寸影响很大,乳液液滴过大或过小,都容易使乳液破裂,从而影响微胶囊的包覆效率和囊芯百分率。综合考虑,筛选出制备石蜡相变微胶囊的优化方案为

$A_2B_3C_2D_2$, 即三聚氰胺与尿素质量比为 12.6:9、芯壁质量比为 2:1、乳化剂用量为 8%、乳化搅拌速率为 1200r/min。在该条件下制备的石蜡相变微胶囊包覆效率为 39.5%, 囊芯百分率为 62.0%。

表 2 正交试验结果

试验号	试验因素				评价指标	
	A	B	$w(C)/\%$	$D/(r \cdot \min^{-1})$	包覆率/ %	囊芯 百分率/%
1	1	1	1	1	42.40	22.0
2	2	1	2	2	40.17	26.0
3	3	1	3	3	41.56	50.0
4	2	2	1	3	30.09	28.0
5	3	2	2	1	34.80	54.0
6	1	2	3	2	50.78	42.0
7	3	3	1	2	32.33	58.0
8	1	3	2	3	42.39	44.0
9	2	3	3	1	26.26	20.0

表 3 正交试验极差分析

项目	包覆效率/%				囊芯百分率/%			
	A	B	$w(C)/\%$	$D/(r \cdot \min^{-1})$	A	B	$w(C)/\%$	$D/(r \cdot \min^{-1})$
水平均值 k_1	45.19	41.38	34.94	34.49	32.67	36.00	36.00	32.00
水平均值 k_2	32.17	38.56	39.12	41.09	41.33	24.67	41.33	42.00
水平均值 k_3	36.23	33.66	39.53	38.01	40.67	54.00	37.33	40.67
极差 R	13.02	2.82	4.59	6.60	8.66	29.33	5.33	10.00

2.3 石蜡相变微胶囊性能表征

2.3.1 FT-IR 分析

图 5 为原料石蜡、尿素、三聚氰胺以及石蜡相变微胶囊的 FT-IR 谱图。通过对比发现:石蜡相变微

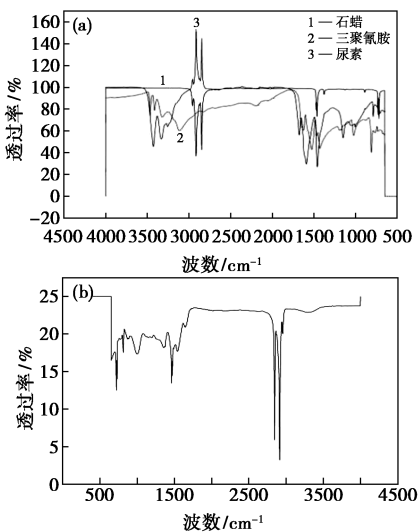


图 5 原料石蜡、尿素、三聚氰胺(a)以及石蜡相变微胶囊(b)的 FT-IR 谱图

胶囊与石蜡的 FT-IR 谱图具有相同的特征。由图 5(a)可以看出:2920cm⁻¹ 附近较强的吸收峰为石蜡脂肪链中 C—H 的伸缩振动峰;1450cm⁻¹ 附近为 —CH₂ 弯曲振动形成的吸收峰;709cm⁻¹ 附近出现的 —CH₂ 平面内摇摆振动形成的吸收峰,说明石蜡中具有 4 个以上连续的 —CH₂ 特征峰^[10],表明石蜡相变微胶囊有效地包覆了石蜡芯材。由图 5(b)可知:1000cm⁻¹ 附近出现了 C—O—C 的伸缩振动吸收峰;1540cm⁻¹ 附近的特征峰是芳环上 C—N 的伸缩振动及 N—H 的剪式弯曲振动形成的,这些是壁材的特征吸收峰^[11],说明石蜡相变微胶囊的壁材三聚氰胺改性脲醛树脂已形成。

2.3.2 DSC 分析

图 6 为石蜡相变微胶囊的 DSC 曲线图。由图可知:石蜡相变微胶囊初始熔化温度为 41.9℃,完全转化为液态的温度为 64.5℃,相变潜热为 86.96J/g。石蜡相变微胶囊的熔点为 58.04℃,与纯石蜡的熔点相近,且调温范围更宽,但相变潜热相对有些降低。这是由于制备成微胶囊后,三聚氰胺-尿素-甲醛树脂囊壳的存在使得芯材石蜡的能量密度减小。但目前制备的石蜡相变微胶囊相变潜热基本可以达到应用要求。

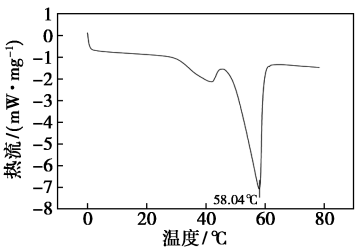


图 6 石蜡相变微胶囊的 DSC 曲线图

2.3.3 TG 分析

图 7 为石蜡相变微胶囊和石蜡的 TG 曲线图。由图可以看出:石蜡相变微胶囊在 260℃ 开始失重,比芯材石蜡的失重温度 220℃ 提高了 40℃,且 TG 曲线比石蜡的要平缓,表明微胶囊的囊壁会阻碍芯材石蜡的分解;220~320℃ 之间石蜡相变微胶囊失

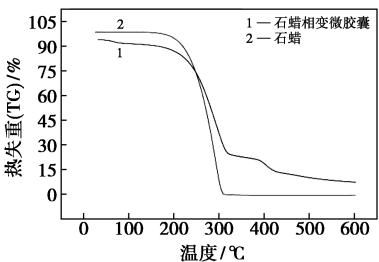


图 7 石蜡相变微胶囊和石蜡的 TG 曲线图

(下转第 87 页)