

氯化钾对相变石蜡微胶囊制备的影响研究

张晓辰 刘 猛 范金福 李少香* 卢克磊

(青岛科技大学环境与安全工程学院, 青岛 266042)

摘 要 以脲醛树脂作为囊壁, 添加氯化钾代替氯化钠作为微胶囊促进剂, 采用原位聚合法制备了石蜡微胶囊。结果表明: 石蜡微胶囊的平均粒径为 $16.8\mu\text{m}$, 囊壁厚度约为 500nm 。热重分析显示石蜡微胶囊比石蜡具有更好的热稳定性。石蜡微胶囊的相变温度为 33.29°C , 相变焓为 128.51J/g , 与添加氯化钠的微胶囊相比储热性能更好。

关键词 微胶囊, 氯化钾, 脲醛树脂, 相变材料

Influence of KCl on preparation of phase change micro-encapsulated paraffin

Zhang Xiaochen Liu Meng Fan Jinfu Li Shaoxiang Lu Kelei

(College of Environment and Safety Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract Micro-encapsulated paraffin was prepared by in-situ polymerization method with urea-formaldehyde resin as shell and KCl as the microcapsulated accelerant. The experimental results showed that the microcapsules were successfully coated by urea-formaldehyde with $16.8\mu\text{m}$ of the mean particle size and 500nm of the size of capsule wall. The TGA results shown that the microcapsules had higher thermal stability than paraffin. The microcapsules showed the melt point and enthalpy were 33.29°C and 128.51J/g , respectively, which were showed the higher thermal storage performance than the microcapsules added NaCl.

Key words microcapsule, potassium chloride, urea-formaldehyde, phase change material

相变材料又称相变储能材料, 由于其热量储存密度高, 可以有效降低材料的导热性而被应用于自修复材料^[1]、节能建筑^[2]、太阳能^[3]、军事^[4]、涂料^[5]等领域。石蜡作为一种应用广泛的有机相变材料, 具有热储量大、化学稳定性良好、价格低廉且易获得的优点, 是目前相变材料领域的研究热点之一。但是由于石蜡在固-液相态变化时容易出现体积变化、易渗透的问题, 因此常采用封装材料^[6-8]或改性石蜡材料防止石蜡液化时的渗透等现象, 其中微胶囊技术是解决石蜡在发生相态转变时易渗透的常用方法之一。

国内外学者^[9-11]对石蜡微胶囊进行了大量的研究, 发现以脲醛树脂、密胺树脂、纳米材料等作为囊壁的微胶囊具有完整的球状微胶囊结构, 表面形貌光滑且分散比较均匀, 导热系数小, 稳定性和密封性

良好。其中, 脲醛树脂具有优异的密封性和韧性, 原料价廉易得。蒋晓曙等^[12]在 $\text{pH}=2\sim 3$ 条件下, 用尿素和三聚氰胺作复配单体制得形貌和包覆效率高的微胶囊材料, 微胶囊主相变峰的相变温度为 53.20°C , 相变焓为 64.7J/g 。张微等^[13]采用原位聚合法制备了外形完整、尺寸均匀的脲醛树脂微胶囊, 其直径约为 $200\mu\text{m}$, 包覆率达 85.1% , 热稳定温度达 205°C 。李建立等^[14]制备了球形脲醛树脂石蜡微胶囊, 其平均粒径为 $53.05\mu\text{m}$, 表面覆盖小颗粒, 主相变温区温度在 $-5\sim 20^\circ\text{C}$, 相变潜热约为 116J/g 。Bolimowski 等^[15]采用原位聚合法制备了含有活性成分的聚(脲醛)微胶囊。实验表明, 微胶囊的粒径可由乳液的搅拌速度控制, 微胶囊的热稳定度可达 140°C , 持续时间为 24h 。但上述微胶囊无法保证在小粒径时具有较高的相变温度和相变焓。

基金项目: 山东省重点研发计划(2016CYJS09B01); 山东省重点研发计划(2016GGX102007)

作者简介: 张晓辰(1994-), 女, 研究生, 研究方向为化工安全材料。

联系人: 李少香(1964-), 女, 教授, 长期从事乳液合成、海洋防腐材料及功能涂层材料的研制工作。

据文献[16-19]报道,在合成微胶囊过程中添加氯化钠可以促进微胶囊形成,并取得了一定的效果。但是未见添加氯化钾作为微胶囊促进剂制备微胶囊的报道。

本研究以脲醛树脂作为囊壁,在合成过程中添加氯化钾代替氯化钠作为微胶囊促进剂,采用原位聚合法制备了石蜡微胶囊,研究了相变微胶囊材料的结构、形貌、粒径分布和热稳定性,并对比分析了添加不同促进剂制备的石蜡微胶囊的储热性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

石蜡,工业级,上海华灵康复机械厂;三聚氰胺、乳化剂 Op-10,分析纯,天津富宇精细化工有限公司;甲醛溶液,烟台三和化学试剂有限公司;尿素、氯化铵,国药集团化学试剂有限公司;吐温-80、司盘-80、氯化钠、氯化钾,化学纯,天津市致远化学试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型),德国 Bruker 公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM 6700F 型),日本电子(JEOL)仪器公司;激光粒度分析仪(BT-9300S 型),丹东市百特仪器有限公司;热重分析仪(TG, METTER-TOLEDO TGA/1100SF 型),瑞士梅特勒-托利多公司;差示扫描量热仪(DSC, METTLER-TOLEDO DSC1/700 型),瑞士梅特勒-托利多公司。

1.2 石蜡微胶囊的制备

将 4.5g 尿素和 0.5g 三聚氰胺溶解于 9.5g 质量分数 37% 的甲醛溶液中,用三乙醇胺调节 pH 至 8.0~8.5,升温至 70℃ 保温反应 1h,制得预聚体,将预聚体加入 200mL 去离子水中备用。将石蜡、乳化剂于 65℃ 搅拌熔融,加 50mL 水在 1500r/min 转速下乳化分散 40min。乳化剂选择吐温-80 与司盘-80 的复配体系,根据表面活性剂的亲水亲油平衡值计算的复配比例为 1:1,乳化剂总用量为芯材质量的 5%~10%。在乳化后的溶液中加入定量氯化钾(或定量氯化钠)并加入柠檬酸至 pH=3.0,在 30min 内滴加预聚体,再滴加氯化铵进行酸化反应,使 pH 减小,接着加入柠檬酸使 pH 降至 2.0~3.0,升温至 75℃ 反应 2h,再升温至 85℃ 保温反应 0.5h,在搅拌速度为 900r/min 下自然降至室温。将产物用石油醚、去离子水洗涤 3 次,抽滤并于 55℃ 烘干 24h,

制备出以氯化钾或氯化钠为促进剂的石蜡微胶囊样品。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对样品基团结构进行分析:使用玛瑙研磨棒将 KBr 与样品按照一定比例混合,充分研磨混合后压片,扫描范围 500~4000 cm^{-1} 。

采用扫描电子显微镜对样品微观形貌进行分析:样品均匀撒在导电胶上,用吸耳球吹去多余粉末,并在测试前喷金提高样品导电性。

采用激光粒度分析仪对样品粒径分布进行分析:向样品池中加入 3/4 的介质,再将样品配成悬浊液放入超声波分散器中分散,直到样品浓度达到要求。

采用热重分析仪对样品热性能进行分析:称取 5mg 左右样品,氮气保护,升温速率为 10℃/min,升温区间为室温~500℃。

采用差示扫描量热仪对样品的相变性能进行测试:称取 5mg 左右样品,氮气保护,升温速率为 10℃/min,升温区间为-50~80℃。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

以氯化钾为促进剂制备的石蜡微胶囊样品的 FT-IR 谱图见图 1。由图可以看出:3342.53 cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动峰;1650.97 cm^{-1} 为酰胺 I 带 C=O 的特征吸收峰;1549.46 cm^{-1} 处为酰胺 II 带中 N—H 的变形振动和 C—N 的伸缩振动峰的组合峰;1249.85 cm^{-1} 处为酰胺 III 带的特征吸收峰;1037.40 cm^{-1} 处为 —CH₂OH 的特征吸收峰。由此可知,石蜡微胶囊囊壁为脲醛树脂。图 1 还出现了石蜡的特征峰:2956.85 cm^{-1} 、2918.06 cm^{-1} 和 2850.01 cm^{-1} 处为 —CH₂ 的反对称和对称伸缩振动峰;1468.64 cm^{-1} 和 1378.25 cm^{-1} 处为 —CH₃ 的反

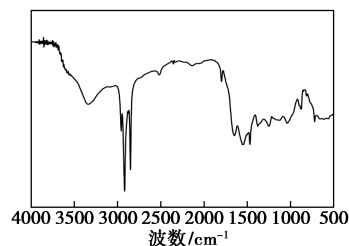


图 1 以氯化钾为促进剂制备的石蜡微胶囊样品的 FT-IR 谱图

对称和对称变形吸收峰; 720.21cm^{-1} 处为多个连续 $-\text{CH}_2$ 面外摇摆振动峰。说明微胶囊由脲醛树脂和石蜡组成,即成功制备包覆微胶囊。

2.2 SEM 分析及粒径分布

图 2 为以氯化钾为促进剂制备的石蜡微胶囊样品的 SEM 图。由图可以看出,石蜡微胶囊外观形貌为球形,没有团聚现象产生;微胶囊囊壁厚度约为 500nm ,起到较好的封装作用,但是微胶囊表面略微粗糙,有颗粒状突起,但整体保护性完好。

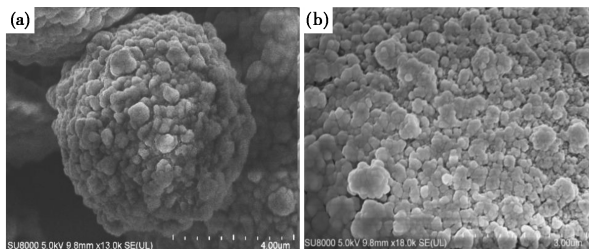


图 2 以氯化钾为促进剂制备的石蜡微胶囊样品的 SEM 图

[(a) 表面覆盖小颗粒的石蜡微胶囊; (b) 石蜡微胶囊表面]

图 3 为以氯化钾为促进剂制备的石蜡微胶囊样品的粒径分布图。由图可以看出,石蜡微胶囊样品粒径主要分布在 $5\sim 30\mu\text{m}$,平均粒径为 $16.80\mu\text{m}$ 。结合图 2 和图 3 可知,成功合成了球状小粒径石蜡微胶囊。

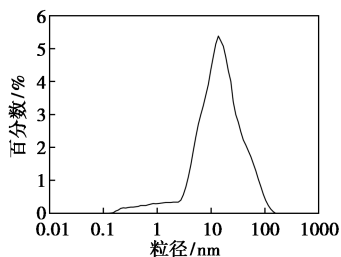


图 3 以氯化钾为促进剂制备的石蜡微胶囊样品的粒径分布图

2.3 TG 分析

图 4 为纯石蜡和以氯化钾为促进剂制备的石蜡微胶囊样品的 TG 曲线图。由图可以看出,纯石蜡在 150°C 时开始失重,在 335°C 时失重率接近 100% 。石蜡微胶囊样品的热失重主要分 3 个阶段:第一阶段分解温度在 $103\sim 263^\circ\text{C}$ 左右,此阶段失重主要是脲醛树脂囊壁的吸附水挥发及少量低聚物的分解,也有可能是脲醛树脂中的端羟基失水,但是当温度超过 150°C 时,石蜡开始分解,此阶段样品质量减少 48.52% ;第二阶段分解温度在 $263\sim 435^\circ\text{C}$,此阶段的失重是囊芯石蜡的蒸发分解和脲醛树脂囊壁

的分解,此阶段样品质量减少 35.40% ;第三阶段分解温度在 $435\sim 480^\circ\text{C}$,此阶段石蜡蒸发分解消失,失重原因变成剩余脲醛树脂囊壁的分解,样品质量减少 9.72% 。石蜡的热分解温度是从 150°C 到 335°C ,可以看出微胶囊包覆石蜡后,石蜡的热分解温度有所下降,这意味着微胶囊的囊壁可以提高石蜡的热稳定性。

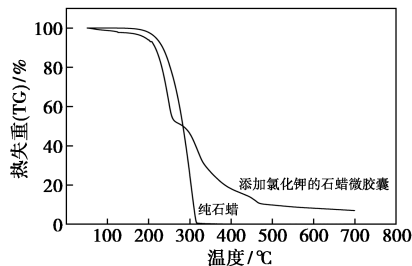


图 4 纯石蜡及以氯化钾为促进剂制备的石蜡微胶囊样品的 TG 曲线图

2.4 DSC 分析

图 5 为纯石蜡和石蜡微胶囊样品的 DSC 曲线图。由图可以看出,纯石蜡和石蜡微胶囊样品在 $-50\sim 80^\circ\text{C}$ 之间的相变峰均有 2 个。纯石蜡的第 1 个相变峰起始温度为 33.25°C ,相变结束温度为 54.01°C ;纯石蜡第 2 个相变峰起始温度为 54.14°C ,相变结束温度为 68.90°C ,相变焓为 208.01J/g 。添加氯化钠的石蜡微胶囊样品其第 1 个相变峰起始温度为 33.14°C ,相变结束温度为 50.12°C ;第 2 个相变峰起始温度为 50.26°C ,相变结束温度为 66.47°C ,相变焓为 106.80J/g 。添加氯化钾的石蜡微胶囊样品其第 1 个相变峰起始温度为 33.29°C ,相变结束温度为 50.69°C ;第 2 个相变峰的起始温度为 50.69°C ,相变结束温度为 67.44°C ,相变焓为 128.51J/g 。由于脲醛树脂在 $0\sim 80^\circ\text{C}$ 范围内无相变,所以石蜡微胶囊的 2 个相变峰均为石蜡的相变峰:第 1 个相变峰为石蜡的固-固相变,第 2 个相变峰为石蜡的固-液相变。与石蜡的相变温度相比,采用微胶囊包覆的石蜡其相变温度有所降低。这是因为受到氯化钾和氯化钠的影响,氯化钾和氯化钠吸附在晶核表面会降低晶体成核生长率,因此晶体达到晶体温度时难以产生晶核而使相变点滞后^[20]。通过相变焓和相变温度可知,添加氯化钾的石蜡微胶囊样品比添加氯化钠的石蜡微胶囊样品的相变温度和相变焓更高,说明添加氯化钾的石蜡微胶囊的储热性能比添加氯化钠的石蜡微胶囊性能好。

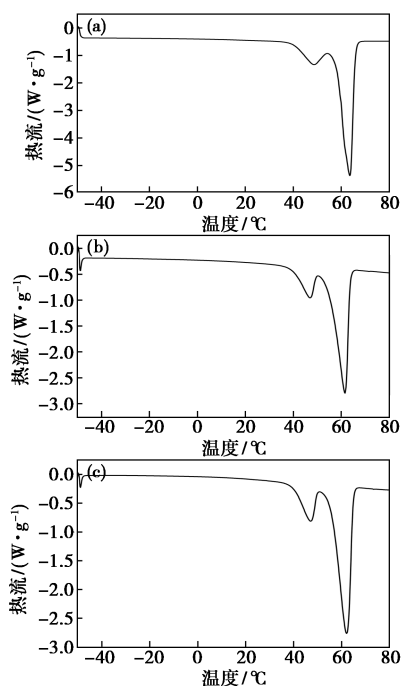


图 5 纯石蜡和石蜡微胶囊样品的 DSC 曲线图

[(a)纯石蜡;(b)添加氯化钠的石蜡微胶囊;
(c)添加氯化钾的石蜡微胶囊]

3 结论

采用脲醛树脂为囊壁,添加氯化钾作为微胶囊促进剂,采用原位聚合法制备了小粒径石蜡微胶囊。石蜡微胶囊外观形貌为球形,粒径主要分布在 5~30 μm ,囊壁厚度约为 500nm,起到较好的封装作用。TG 分析结果显示石蜡微胶囊的热稳定性优于石蜡,其第 1 个相变峰起始温度为 33.29 $^{\circ}\text{C}$,相变结束温度为 50.69 $^{\circ}\text{C}$,第 2 个相变峰的起始温度为 50.69 $^{\circ}\text{C}$,相变结束温度为 67.44 $^{\circ}\text{C}$,相变焓为 128.51J/g。与添加氯化钠的石蜡微胶囊相比,添加氯化钾的石蜡微胶囊具有更好的储热性能。

参考文献

- [1] Hillewaere X K D, Prez F E D. Fifteen chemistries for autonomous external self-healing polymers and composites[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 49-50: 121-153.
- [2] Zhang Y, Zhou G, Lin K, et al. Application of latent heat thermal energy storage in buildings: state-of-the-art and outlook[J]. Building & Environment, 2007, 42(6): 2197-2209.
- [3] Liu L, Alva G, Huang X, et al. Preparation, heat transfer and flow properties of microencapsulated phase change materials

for thermal energy storage[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 66: 399-414.

- [4] Huang J, Wang T Y. Synthesis, characterization and thermal analysis of micro-encapsulated inorganic phase change materials[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(12): 1758-1762.
- [5] 邵竞尧, 王文华, 姜子燕, 等. 相变微胶囊及其在红外伪装涂层中的应用[J]. 涂料工业, 2017, 47(2): 81-86.
- [6] 李伍军, 张伟, 赵阳, 等. 石蜡微胶囊的制备与表征[J]. 化工新材料, 2011, 39(5): 45-47.
- [7] 顾子迪, 晏华, 余荣升, 等. 低熔点石蜡微胶囊的中试及热性能[J]. 后勤工程学院学报, 2014, 30(5): 65-68.
- [8] 李少炳, 景文斌, 徐亮, 等. 红外隐身用石蜡微胶囊的制备与表征[J]. 功能材料, 2013, 44(7): 1034-1038.
- [9] Qiao Z, Mao J. Multifunctional poly (melamine-urea-formaldehyde)/graphene microcapsules with low infrared emissivity and high thermal conductivity[J]. Materials Science & Engineering B, 2017, 226: 86-93.
- [10] 王先锋, 彭佩, 赵涛. 相变微胶囊制备用密胺树脂预聚体的合成及性能表征[J]. 化工新材料, 2016, 44(7): 61-63.
- [11] 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): 692-698.
- [12] 蒋晓曙, 李莽, 周世界, 等. 石蜡-脲醛树脂微胶囊相变材料制备与性能研究[J]. 化工新材料, 2014, 42(10): 57-59.
- [13] 张微, 张志刚, 付广艳, 等. 基于自修复涂料的脲醛树脂微胶囊的制备及其表征[J]. 材料保护, 2017, 50(4): 64-68.
- [14] 李建立, 刘录, 孟波, 等. 脲醛树脂石蜡微胶囊机械性能研究[J]. 太阳能学报, 2016, 37(2): 476-481.
- [15] Bolimowski P A, Kozera R, Boczkowska A. Poly(urea-formaldehyde) microcapsules-synthesis and influence of stirring speed on capsules size[J]. Polimery, 2018, 63(5): 339-346.
- [16] 李伟或. 石蜡微胶囊的制备及影响因素研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [17] 牛晓伟, 徐辉波, 路新城, 等. 脲醛树脂电子墨水微胶囊的制备与固化研究[J]. 功能材料, 2008, 39(10): 1608-1611.
- [18] 孔祥正, 康洁, 朱晓丽, 等. 聚[2-(甲基丙烯酰氧)乙基三甲基氯化铵]/阿拉伯胶复凝聚法十二醇微胶囊的制备[J]. 高分子学报, 2008(8): 797-804.
- [19] Chang H W, Tan T B, Tan P Y, et al. Microencapsulation of fish oil using thiol-modified β -lactoglobulin fibrils/chitosan complex: a study on the storage stability and in vitro release[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80(7): 186-194.
- [20] 鄢瑛, 刘剑, 张会平. 氯化钠和分散剂对相变储能蜡微胶囊制备的影响[J]. 化工新材料, 2009, 37(1): 56-59.

收稿日期: 2018-06-08

修稿日期: 2019-07-08