

聚氨酯相变储能微胶囊的制备及性能表征

杨颖旒 尚丽娜 赵俊淇 李彦辰 刘毅* 郭洪武*

(北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083)

摘 要 以聚乙二醇 1000(PEG1000)为芯材,并以异氰酸二异氰酸酯(IPDI)和二乙烯三胺(DETA)为反应单体,通过界面聚合法制备具有储能功能的聚氨酯相变储能微胶囊,并对其表面形貌、化学结构、热稳定性、储能性能及抗流失性进行了表征与分析。结果表明:聚氨酯相变储能微胶囊呈球形且分布均匀,在凝固和熔化阶段的熔融温度(ΔT_m)分别为 24.51℃和 38.10℃,熔融热焓分别为 109.6J/g 和 96.6J/g,储能性能优异。当芯材完全分解时,聚氨酯相变储能微胶囊的质量保留率为 42.6%,155℃持续烘干 12h,质量损失率仅为 25.8%,表明所制备的微胶囊具有良好的热稳定性和抗流失性。

关键词 微胶囊,相变材料,聚氨酯,制备,性能表征

Preparation and characterization of polyurethane phase change energy storage microcapsules

Yang Yingni Shang Lina Zhao Junqi Li Yanchen Liu Yi Guo Hongwu

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

Abstract Polyurethane phase change microcapsules with energy storage function were prepared by interfacial polymerization. The core material was polyethylene glycol 1000 (PEG1000) and the shell material was prepared by reaction monomers which were isophorone diisocyanate (IPDI) and diethylene triamine (DETA). The surface morphology, chemical structure, thermal stability, energy storage performance and leaching-resistance were characterized. Results showed that the microcapsules presented spherical sphericity with even distribution. During the crystallizing and melting process, the melting temperatures (ΔT_m) were 24.51℃ and 38.10℃ and the melting enthalpies were 109.6J/g and 96.6J/g respectively. This illustrated that the microcapsules possessed preferable energy storage performance. When the core material was completely weightless, the mass retention rate of microcapsules was 42.6%. Meanwhile, the mass loss rate was just 25.8% after continuous drying at 155℃ for 12h. These two results indicated that the microcapsules possessed favorable thermal stability and leaching-resistance.

Key words microcapsule, phase change material, polyurethane, preparation, performance characterization

能源是社会经济与发展的必要物质基础。然而,能源的日益枯竭及其过量消耗所带来的环境污染问题,引起社会的广泛关注。因此,可再生清洁能源的开发和能源利用率的提升显得尤为重要^[1-4]。相变材料能够利用自身的相态变化从环境中吸收或释放能量,是解决该问题的有效手段之一^[5-6]。由于相变材料在实际应用中存在易泄露、导热性差等多种问题,大大限制了应用程度和范围^[7-9]。因此,为了解决上述问题,国内外学者对提升相变材料的封装性能进行了深入研究。结果表明,微胶囊能够将相变材料封装在核壳结构的微球中,在相变材料外

表面所包覆的壳状物质能将内部的相变物质与外界环境隔开,从而达到改善封装性能的目的^[10-12]。微胶囊化后的相变储能材料可与纺织类、混凝土类等多种材料进行复合,有效提升了相变材料的应用范围^[13-15]。目前,微胶囊的合成主要采用原位聚合法。虽然这种方法制备出的微胶囊致密性和稳定性较好,但大多原位聚合法的制备过程及微胶囊产物中均含有游离甲醛,环保性较差^[16-19]。相比之下,聚氨酯微胶囊制备过程中不含游离甲醛,能有效解决游离甲醛所带来的环保问题^[20-21]。本研究采用界面聚合法,以聚乙二醇 1000 为芯材,异氰酸二异氰酸

基金项目:北京市自然科学基金(6184045);中央高校基本科研业务费专项资金项目(2018ZY12)

作者简介:杨颖旒(1993-),女,博士研究生,主要研究方向为木材科学与技术、生物质复合材料、家具设计与工程。

联系人:刘毅;郭洪武。

酯和二乙烯三胺为单体,制备出了无醛的聚氨酯相变储能微胶囊,并对其相关性能进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙二醇 1000 (PEG1000, 分析纯, 熔点 28~35℃), 上海源叶生物科技有限公司; 异氟尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、二乙烯三胺 (DETA)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、OP-10 乳化剂, 均为分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司。

电热数显恒温水浴锅 (DZKW-D-6 型), 北京市永光明医疗仪器有限公司; 电热鼓风干燥箱 (DHG-9013A 型), 上海一恒科学仪器有限公司; 精密增力电动搅拌器 (JJ-1A 型), 常州荣华仪器制造有限公司; 电子天平 (JJ224BC 型), 常熟市双杰测试仪器厂; 数显高速分散均质机 (FJ200-SH 型), 上海标本模型厂; 场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7610F 型), 日本电子株式会社; 红外光谱分析仪 (FT-IR, NICOLET iS10 型), 赛默飞世尔科技公司; 热重分析仪 (TG, TGA/DSC 1/1600 型)、差示扫描量热仪 (DSC, TAQ2000 型), 梅特勒-托利多公司。

1.2 微胶囊的制备

采用界面聚合法制备相变储能微胶囊, 具体步骤如下: 首先, 称取 1.5g SDBS 粉末, 倒入 200mL 去离子水中, 搅拌均匀, 所配制的水相体系标记为 I 体系。其次, 将 30.0g PEG1000 和 6.8g IPDI 混合均匀, 所配制的油相体系标记为 II 体系。将 I 体系置于高速分散均质机 (转速为 8000~10000r/min) 中, 然后将 II 体系加入到 I 体系中, 持续乳化 15min, 得到水包油型悬浮液, 再将所得悬浮液转移至三口烧瓶中。通过两种方法添加 DETA, 方法 A 为分次加入 5.0g DETA。先在此时加入 2.0g DETA 和 2.2g OP-10 乳化剂于 20mL 蒸馏水中, 持续搅拌 3~5min 至溶液澄清, 所得混合溶液标记为 III 溶液。方法 B 为一次性加入 5.0g DETA 和 2.2g OP-10 乳化剂于 20mL 蒸馏水中, 持续搅拌 3~5min 至溶液澄清, 所得混合溶液标记为 IV 溶液。此时, 在持续搅拌过程中分别向两个三口烧瓶中缓慢滴加 III 溶液和 IV 溶液。再将温度调至 40℃, 保温反应 1h, 60℃ 保温反应 2h, 70℃ 保温反应 2h。此时向 III 溶液所在的三口烧瓶中缓慢滴加 20mL 3.0g DETA 溶液。两个三口烧瓶均反应 45min 后升温至 80℃, 搅拌 2h, 以促进充分反应, 最后分别降温出料。最后将所得微胶囊产物进行洗涤、抽滤, 在

60℃ 下干燥 12h, 得到两种微胶囊粉末。

1.3 测试方法

利用 SEM 对微胶囊表面形貌进行观察, 测试电压为 10kV; 利用 FT-IR 对微胶囊化学结构进行分析, 波数为 500~4000cm⁻¹, 测试方法为粉体常规压片法; 利用 TG 对微胶囊进行热稳定性测试, 温度范围为 50~600℃, 升温速率为 10℃/min, 气体氛围为氮气; 利用 DSC 对微胶囊的储能行为进行测定, 温度范围为 -10~60℃, 升温速率为 5℃/min, 气体氛围为氮气; 利用持续烘干法对微胶囊的致密性进行分析, 称取约 0.1g 微胶囊粉末均匀铺在滤纸上, 置于烘箱中持续烘干, 计算微胶囊烘干前后的质量损失率, 烘干温度为 155℃, 时间为 0~12h。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

DETA 添加方式对聚氨酯相变储能微胶囊微观形貌的影响见图 1。由图可见, 所制备的微胶囊呈微球形结构。单次添加时, 微胶囊之间出现粘连现象, 明显看出在微胶囊成型过程中未完全形成完整球体结构; 而分次添加时, 微胶囊球形结构保持良好且未出现粘连现象。这是由于 DETA 在制备过程中的添加量和添加次数不同导致的。当 DETA 一次性加入到水包油型的乳液中, DETA 并未在乳液中分散均匀, 与 IPDI 单体反应不充分, 从而导致微胶囊囊壁成形受阻, 因此出现微胶囊间的粘连现象 [图 1(a)]。当 DETA 以逐滴滴加的方式, 分两次加入水包油型的乳液中时, DETA 能在较长时间段内与 IPDI 进行充分反应, 并且第二次与第一次的滴加时间间隔 4h, 经历了分步升温过程, 使聚合反应有效而有序地进行。第一次剩余未反应的 IPDI 单体, 在第二次滴加 DETA 的过程中与 DETA 完成了二次聚合反应, 进而提升了微胶囊的成囊率 [图 1(b)]。因此后续研究均选择分次添加所制聚氨酯相变储能微胶囊进行实验。

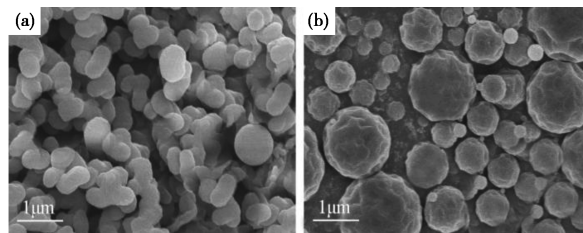


图 1 DETA 添加方式对聚氨酯相变储能微胶囊微观形貌的影响

[(a) 单次添加; (b) 分次添加]

2.2 FT-IR 分析

图 2 为聚氨酯相变储能微胶囊、PEG1000 和 IPDI 的 FT-IR 谱图。由图可见, 2953cm^{-1} 处是甲基 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 而 2925cm^{-1} 处是亚甲基 C—H 键的伸缩振动吸收峰。 1306cm^{-1} 和 1240cm^{-1} 处分别为芯材 PEG1000 的 C—H 键伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰。在聚氨酯相变储能微胶囊的 FT-IR 谱图中, 3369cm^{-1} 处出现了 N—H 键和 —OH 的伸缩振动峰, 而 1557cm^{-1} 处是 N—H 键的弯曲振动吸收峰和 C=O 键的伸缩振动峰, 还出现了异氰酸根特征吸收峰 (2263cm^{-1} 处), 说明 IPDI 单体反应未完全, 微胶囊表面仍存在少量异氰酸根。另外, 聚氨酯相变储能微胶囊在 1090cm^{-1} 处的 C—O—C 键吸收峰比芯材 PEG1000 的 1108cm^{-1} 处的 C—O—C 键吸收峰宽化、弱化且向低频段移动, 这是由于部分芯材 PEG1000 中的 C—O—C 键与 IPDI 形成氨基甲酸酯类聚合物。而 1645cm^{-1} 处是脲键中的羰基 C=O 吸收峰, 说明 IPDI 与 DETA 成功发生聚合反应生成了含脲键的聚合物。综上, 本研究所制备的聚氨酯相变储能微胶囊是以 PEG1000 为芯材, 聚氨酯为壁材的结构。

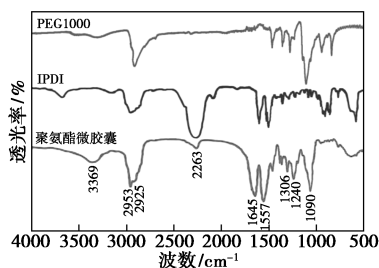


图 2 PEG1000、IPDI 和聚氨酯相变储能微胶囊的 FT-IR 谱图

2.3 热稳定性分析

在一定温度范围内, 微胶囊壁材能有效减少芯材的损失。PEG1000 和聚氨酯相变储能微胶囊的 TG 曲线见图 3。由图可见, PEG1000 在 346°C 时达到最大分解速率, 369°C 时完全分解, 但经微胶囊包

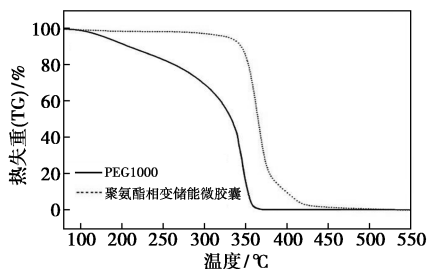


图 3 PEG1000 和聚氨酯相变储能微胶囊的 TG 曲线图

覆后, 在芯材完全分解时, 聚氨酯相变储能微胶囊的质量保留率可达 42.6%, 说明微胶囊的壁材对芯材的挥发起到了有效的保护作用, 在温度升高的过程中, 一定程度上有效减少了芯材的损失量。

2.4 DSC 分析

聚氨酯相变储能微胶囊的热性能决定其储能能力的优劣, PEG1000 和聚氨酯相变储能微胶囊的 DSC 曲线见图 4。由图可见, PEG1000 和微胶囊的曲线均只有一个熔融吸热峰和一个熔融放热峰, 说明 PEG1000 的相变行为在微胶囊内并没有发生变化。对曲线图进行积分可以得出微胶囊的熔融温度和熔融热焓。在凝固过程中, PEG1000 的熔融温度和熔融热焓分别为 28.67°C 和 122.18J/g , 经微胶囊化后的熔融温度和熔融热焓分别为 24.51°C 和 109.6J/g ; 而在熔化过程中, PEG1000 的熔融温度和熔融热焓分别为 41.16°C 和 112.33J/g , 经微胶囊化后的熔融温度和熔融热焓分别为 38.10°C 和 96.6J/g 。两者对比后发现, 熔融温度略有变化, 但是微胶囊的熔融热焓却有所降低, 这是由于微胶囊中 PEG1000 的含量相对降低以及微胶囊的包覆使 PEG1000 结晶受限导致的。但经包覆后的微胶囊仍具有较高的热焓, 具有良好的储能性能。

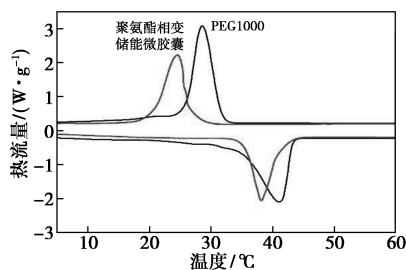


图 4 PEG1000 和聚氨酯相变储能微胶囊的 DSC 曲线图

2.5 抗流失性分析

在实际使用过程中, 聚氨酯相变储能微胶囊的抗流失性决定了其耐久性, 随着时间的延长或外界温度的变化, 部分芯材会从壁材中逐渐渗漏出来附着在滤纸上, 造成芯材的损失。在 155°C 条件下, 对

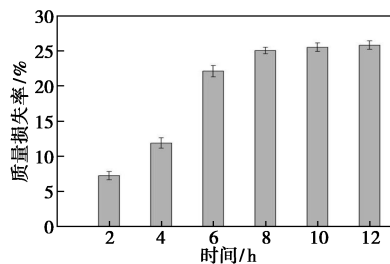


图 5 聚氨酯相变储能微胶囊在 155°C 下持续烘干 12h 的质量损失率变化柱状图

微胶囊进行持久高温烘干,同一样品分别测试 3 次,记录烘干前后的质量损失率,结果见图 5。质量损失率越低,则说明微胶囊的抗流失性越好。由图可见,当烘干时间小于 8h,质量损失率随时间的增加而逐渐增大;当烘干时间大于 8h 后,4h 内的变化率小于 1%。微胶囊 12h 的质量损失率仅为 25.8%,说明微胶囊的抗流失性较好。

3 结论

以 PEG1000 为芯材,IPDI 和二乙烯三胺为反应单体,成功制备出了具有聚氨酯结构壁材的微胶囊相变材料。制备的聚氨酯相变储能微胶囊呈球形均匀分布且成囊率高。在凝固和熔化阶段,PEG1000 和聚氨酯相变储能微胶囊的熔融温度分别为 24.51℃和 38.10℃,熔融热焓分别为 109.6J/g 和 96.6J/g,说明聚氨酯相变储能微胶囊具有良好的储能性能。在 PEG1000 达到最大损失率时,微胶囊的质量保留率可达到 42.6%,说明微胶囊的热稳定性良好,对芯材具有一定保护作用。同时在 155℃温度环境中进行烘干,12h 后微胶囊的质量损失率仅为 25.8%,表明微胶囊的致密性良好。

参考文献

- [1] Lin Y, Alva G, Fang G. Review on thermal performances and applications of thermal energy storage systems with inorganic phase change materials[J]. *Energy*, 2018, 165: 685-708.
- [2] Cui Y, Xie J, Liu J, et al. A review on phase change material application in building[J]. *Advances in Mechanical Engineering*, 2017, 9(6): 168781401770082.
- [3] 于海涛, 高建民, 陈瑶, 等. 硬脂酸/膨胀石墨储热材料的储/放热性能[J]. *东北林业大学学报*, 2015, 43(12): 99-102.
- [4] Yang H, Wang Y, Yu Q, et al. Low-cost, three-dimension, high thermal conductivity, carbonized wood-based composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *Energy*, 2018, 159: 929-936.
- [5] Yang Y, Pang Y, Liu Y, et al. Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite as novel form-stable phase change material for indoor energy saving[J]. *Materials Letters*, 2018, 216: 220-223.
- [6] Wang Y, Liang D, Liu F, et al. A polyethylene glycol/hydroxyapatite composite phase change material for thermal energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 113: 1475-1482.
- [7] Alimohammadi M, Aghli Y, Alavi E S, et al. Experimental investigation of the effects of using nano/phase change materials (NPCM) as coolant of electronic chipsets, under free and forced convection[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 111: 271-279.
- [8] Li M, Guo Q, Nutt S. Carbon nanotube/paraffin/montmorillonite composite phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy*, 2017, 146(Complete): 1-7.
- [9] Yu H, Gao J, Chen Y, et al. Preparation and properties of stearic acid/expanded graphite composite phase change material for low-temperature solar thermal application[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(1): 87-92.
- [10] 辛成, 陆少锋, 申天伟, 等. 界面聚合网状壳体聚氨酯相变微胶囊的制备与性能[J]. *精细化工*, 2018, 35(7): 1121-1125.
- [11] Li W, Song G, Tang G, et al. Morphology, structure and thermal stability of microencapsulated phase change material with copolymer shell[J]. *Energy*, 2011, 36(2): 785-791.
- [12] 蒋晓曙, 周世界, 陆雷, 等. 石蜡-密胺树脂微胶囊相变材料制备与性能研究[J]. *新型建筑材料*, 2013, 40(5): 37-41.
- [13] Özönur Y, Mazman M, Paksoy H, et al. Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material[J]. *International Journal of Energy Research*, 2006, 30(10): 741-749.
- [14] 张兴祥, 王馨, 吴文健. 相变材料胶囊制备与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 13-73.
- [15] Schossig P, Henning H M, Gschwander S, et al. Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 89(2): 297-306.
- [16] Guo X, Cao J, Peng Y, et al. Incorporation of microencapsulated dodecanol into wood flour/high-density polyethylene composite as a phase change material for thermal energy storage[J]. *Materials & Design*, 2016, 89: 1325-1334.
- [17] Li W, Zhang X, Wang X, et al. Fabrication and morphological characterization of microencapsulated phase change materials (micro PCMs) and macrocapsules containing Micro PCMs for thermal energy storage[J]. *Energy*, 2012, 38(1): 249-254.
- [18] Bayés-García L, Ventolá L, Cordobilla R, et al. Phase change materials (PCM) microcapsules with different shell compositions: preparation, characterization and thermal stability[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(7): 1235-1240.
- [19] 郭玺, 曹金珍, 王佳敏. 聚乙二醇改性相变微胶囊-木粉/高密度聚乙烯复合材料的制备与热性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(6): 1185-1190.
- [20] 陆少锋, 申天伟, 宋庆文, 等. 聚脲/聚氨酯双层微胶囊相变材料的制备及应用[J]. *合成纤维工业*, 2017, 40(4): 19-23.
- [21] Lu S, Shen T, Xing J, et al. Preparation and characterization of cross-linked polyurethane shell microencapsulated phase change materials by interfacial polymerization[J]. *Materials Letters*, 2018, 211: 36-39.

收稿日期: 2019-05-21