

相变点可控的相变微胶囊制备与性能研究

华柄宇 王进美* 刘红媛 郑云龙 王 超

(西安工程大学纺织科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要 采用原位聚合法制备了含直链烷烃(芯)和密胺树脂(壳)的微胶囊,并运用 Schroder 公式计算芯材理论复配比,使其相变温度符合人体适宜温度。考察乳化剂用量、分散剂用量、乳化速率、乳化时间和预聚体滴加速度等因素对微胶囊包封工艺和物理性能的影响。采用差示扫描量热法(DSC)测定出微胶囊相变材料的相变温度和相变焓,并通过扫描电镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等手段对微胶囊的形貌、化学成分和粒度分布进行了表征。结果表明:微胶囊制备的最优工艺条件为:乳化剂用量 5%,分散剂用量 2%,乳化速率 8000r/min,乳化时间 15min,预聚体倒入速度应为 60min;微胶囊相变温度范围在 19.52~31.30℃之间,并且具有较大的储能作用。

关键词 原位聚合法,密胺树脂,相变温度,Schroder 公式,微胶囊

Preparation and property of phase change microcapsule with controllable phase transition point

Hua Bingyu Wang Jinmei Liu Hongyuan Zheng Yunlong Wang Chao

(School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract Microcapsules containing direct alkane (core) and melamine resin (shell) were prepared by in-situ polymerization. The theoretical compounding ratio of core material was calculated by Schroeder formula to make the phase transition temperature conform to the appropriate temperature of human body. The effects of emulsifier dosage, dispersant amount, emulsifying rate, emulsifying time and drop acceleration of prepolymer on the encapsulation process and physical properties of microcapsules were studied. The phase change temperature and enthalpy of phase change of microcapsules were measured by differential scanning calorimetry (DSC). The morphology, chemical composition and particle size distribution of microcapsules were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results shown that the optimum technological conditions for the preparation of microcapsules were as follows: the amount of emulsifier was 5%, the amount of dispersant was 2%, the emulsification rate was 8000r/min, the emulsification time was 15min, and the pouring speed of prepolymer should be 60 min. The phase change temperature of microcapsules was 19.52~31.30℃ and had a large energy storage effect.

Key words in-situ polymerization, melamine resin, phase transition temperature, Schroder formula, microcapsule

相变材料(PCM)是指在一定狭窄明确的温度范围内,即通常所说的相变范围内可以改变物理状态,如从固态转变为液态或从液态变为固态的材料。相变材料在相变过程中能吸收和释放大量的相变潜热,因此广泛应用于能量储存和温度控制领域,多年来在欧美国家得到了迅速发展^[1-3]。

传统的相变材料在实际应用中会发生体积变化,并与周围环境发生反应,从而极大地限制了其应用。微胶囊技术的出现则可以较好地解决这一问题。将微胶囊技术和相变储热技术相结合,将相变材料包裹在胶囊内部,制备出具有储热功能的微胶囊材料,即为微胶囊相变材料(简称 MCPCM)^[4]。

基金项目:咸阳市重大科技计划项目(2017KJ-209)

作者简介:华柄宇(1994-),男,硕士研究生,主要从事功能纺织材料的制备与性能研究。

联系人:王进美(1964-),男,教授,主要从事纳米材料与功能性纺织品开发、毛纺织技术与产品开发、数字化纺织技术、纺织化学等领域的基础与应用研究。

MCPCM 较好地解决了相变材料的体积变化、体系稳定性以及体系导热性等问题。与传统相变材料相比,MCPCM 可以有效地增大传热面积,同时还能够很好地控制相转变时材料的体积变化,使体系的形态基本保持不变,从而提高相变材料的稳定性。

目前,已经微胶囊化的相变材料以石蜡烃类为主。在一些建筑中,不同熔点的石蜡得到了广泛应用,这主要是由于纯烷烃的价格较高,而石蜡的价格较低,更易获得用户的青睐^[5-6]。囊壁材料种类与微胶囊制备工艺直接相关,也直接影响微胶囊相变材料的使用性能。囊壁材料要求无毒、性能稳定、成壁性好、刺激性低,天然材料、半合成材料主要包括羧甲基纤维素、乙基纤维素和邻苯二甲酸醋酸纤维素;全合成高分子材料主要包括聚乳酸、聚醚、聚脲和聚硅氧烷等^[7-8]。微胶囊的直径大约在 1~100 μm ,制备方法众多,主要有相分离法、原位聚合法、界面聚合法、复凝聚水相分离法、空气悬浮法和喷雾干燥法等^[9-11]。

人体最适宜温度在 25℃ 左右,微胶囊其相变温度的峰值在 25℃ 附近,本研究特选用正十六烷和正十八烷为芯材进行复配,找到其相应的配比,以密胺树脂为壁材,采用原位聚合法合成 MCPCM,并对其进行表征。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

正十六烷、正十八烷、聚苯乙烯-马来酸酐钠盐(SMA),均为 AR,阿拉丁试剂有限公司;三聚氰胺、甲醛、聚丙二醇 2000(PPG)、氢氧化钠、冰乙酸,均为 AR,天津市天力化学试剂有限公司。

电子天平(FA1004 型),上海长平仪表有限公司;数显恒温磁力搅拌器(85-2 型)、电动搅拌器(DJ1-100 型),金坛市大地自动化仪器厂;真空干燥箱(DA-2Z 型),天津市泰斯特仪器有限公司;高剪切混合乳化机(BME 100LX 型),上海威宇机电制造有限公司;笔式 pH 计,杭州奥立龙仪器有限公司。

1.2 微胶囊相变材料(MCPCM)的制备

将甲醛/三聚氰胺按摩尔比 1.5:1 进行配制,在 75℃ 恒温磁力搅拌器中反应,调节 pH=8~9,匀速搅拌,反应时间 30min,烧杯中的液体逐渐澄清透明,得到预聚体冷却至常温备用。

取适量正十六烷与正十八烷,并加入适量的聚

苯乙烯-马来酸酐钠盐(SMA)和聚丙二醇 2000(PPG)作为分散剂和乳化剂,加入适量去离子水用高剪切乳化机以 8000r/min 的速率反应 15min,得到悬浮乳化液备用^[12-13]。

将悬浮乳化液倒入三口烧瓶内,并用精密增力电动搅拌器缓慢搅拌,调节恒温水浴锅至 40℃,将冷却至常温的三聚氰胺-甲醛预聚体缓慢加入悬浮乳化液当中,加快电动搅拌器至 600r/min;用 pH 计测量溶液 pH,利用 10% 乙酸溶液调整 pH 至 6,调节水浴锅温度使其 30min 内温度上升至 70℃,等反应完全后得到相变微胶囊悬浮液^[14]。

将制备好的悬浮液静置冷却,用 NaOH 溶液将悬浮液滴定至中性,固化 24h,然后利用真空抽滤将其过滤并利用蒸馏水与乙醇冲洗其表面杂质,最后将过滤所得微胶囊粉末晾干备用,并将其烘干至恒重测试性能。

1.3 测试与表征

采用场发射扫描电镜(SEM, JEOL JSM6335F 型)观察微胶囊的表面成形状况,将精制过的相变微胶囊悬浮液滴在 SEM 样品台上,在 80℃ 烘箱里烘干,样品表面喷金,加速电压 3.0kV,样品室真空度小于 10^{-4} Torr;使用激光粒度分析仪对微胶囊的粒度分布进行表征分析。通过将一小部分微胶囊悬浮在去离子水浴中,并使该悬浮液通过散射的激光束,每个样品分析多次,取平均值后即可得到微胶囊样品的粒度^[15];采用傅氏转换红外线光谱分析仪(FT-IR, Spectrum Two 型)对样品进行分析,压片法, $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$;采用差示扫描量热仪(DSC, DSC1 型)测试样品的相变储热性能, N_2 气氛,扫速 50mL/min,将 5mg 样品在 0~60℃ 之间以 5℃/min 的升降温速率循环 1 次,同时在 0℃ 和 60℃ 下分别保温 5min。

2 结果与讨论

2.1 芯材理论复配比确定

采用 DSC 测定芯材正十六烷和正十八烷的相变温度及相变焓,结果见表 1。

表 1 芯材物理性质

相变材料	相变温度/ ℃	相变温度/ K	相变焓/ (J·g ⁻¹)	相对分子 质量 <i>M</i>
正十六烷	17.78	290.93	226.31	226.45
正十八烷	28.13	301.28	246.29	254.5

根据 Schroder 公式(式 1)可以得到不同芯材混合比对应的相变温度^[16-17]。

$$T_A = \frac{1}{\frac{1}{T_f} - \frac{R \ln x_A}{\Delta_s^1 H_A}} \quad (1)$$

式中, T_f 为纯相变材料 A 的相变温度, K; $\Delta_s^1 H_A$ 为纯相变材料 A 的相变焓, J/mol; T 为 A、B 的摩尔比为 $x_A : x_B$ 时复合物的相变温度, K; R 为气体常数, 8.315 J/(K·mol)。

首先考虑正十八烷为溶质, 正十六烷为溶剂的情况, 可以得到式(2)。

$$T_A = \frac{1}{\frac{1}{T_f} - \frac{R \ln x_A}{\Delta_s^1 H_A}} = \frac{7538.281}{25.02085 - \ln x_A} \quad (2)$$

再考虑正十六烷为溶质, 正十八烷为溶剂的情况, 可以得到式(3)和式(4)。

$$T_B = \frac{1}{\frac{1}{T_f} - \frac{R \ln x_B}{\Delta_s^1 H_B}} = \frac{6163.307}{21.18485 - \ln x_B} \quad (3)$$

$$T = T_A \times x_A + T_B \times x_B \quad (4)$$

芯材复合后的理论相变温度曲线见图 1。

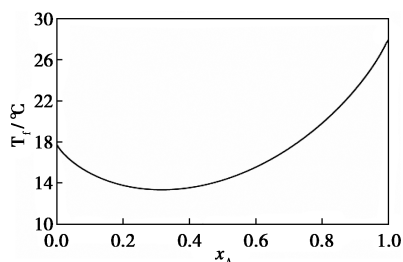


图 1 芯材复合后的理论相变温度曲线图

人体舒适最适宜温度是在 25℃ 左右, 芯材复合后的理论相变温度要低于 25℃ 且峰值在人体最适宜温度 25℃ 附近, 选择复合材料的相变温度为 19.82℃, 即芯材中正十八烷与正十六烷的摩尔比为 4:1 进行实验。

2.2 微胶囊制备影响因素分析

2.2.1 乳化剂用量

乳化剂用量对乳液液滴性状的影响见表 2。

表 2 乳化剂用量对乳液液滴性状的影响

乳化剂用量/%	乳液液滴性状
3	球形较规整, 粒径较大, 大量团聚
5	球形规整, 粒径小, 分布均匀, 分散性好
8	球形较规整, 粒径较大, 分布较均匀, 少量团聚
11	球形规整, 粒径大, 分散不均匀, 有团聚现象

乳化剂用量对芯材的分散和乳液的稳定性起着非常重要的作用, 主要是降低芯材液滴的界面张力。乳化剂用量过少, 无法完全包含芯材, 液滴之间容易粘连; 乳化剂用量过多, 会使乳滴的黏度增大, 不利于微胶囊形成并且微胶囊之间容易发生团聚现象^[18-19]。由表 2 可见, 乳化液用量为 5% 时, 乳化效果良好。

2.2.2 分散剂用量

分散剂用量对乳液液滴性状的影响见表 3。

表 3 分散剂用量对乳液液滴性状的影响

乳化剂用量/%	乳液液滴性状
1.0	球形较规整, 粒径较大, 有团聚
1.5	球形较规整, 粒径很大, 分布较均匀, 少量团聚
2.0	球形规整, 粒径小, 分布均匀, 分散性好
2.5	球形规整, 粒径小, 分布均匀, 分散性较好, 少量团聚

由于分散在水中的微小芯材液滴具有很大的比表面积及表面能, 使形成的微乳液不稳定, 故应在乳化液中添加适量分散剂, 使被分散的乳液液滴相互排斥、避免粘连凝聚现象的发生, 从而保证整个微乳处于相对稳定的状态。由表 3 可知, 分散剂用量为 2% 时, 乳化效果好。

2.2.3 乳化速率

乳化速率对乳液乳化的影响见表 4。

表 4 乳化速率对乳液乳化的影响

乳化速率/ (r·min ⁻¹)	乳化现象
6000	乳液乳化不完全, 静置分层
8000	稳定白色乳液, 乳滴粒径小, 不分层, 稳定性好
10000	乳液呈细小颗粒状, 稳定性差, 静置分层

乳液必须在一定的剪切力(如机械搅拌等)的存在下才能乳化, 在适当范围内, 乳化速率高, 乳化效果较好。如果乳化剪切速率太低, 则可能使剪切乳化不够充分, 乳化液不能完全乳化, 因此显得乳化液不够稳定。如果乳化速率过高, 芯材分散过细, 其表面自由能高, 体系不够稳定, 容易发生聚集现象。由表 4 可知, 乳化速率为 8000 r/min 时, 形成的乳化液较为稳定, 乳滴粒径小, 稳定性好。

2.2.4 乳化时间

乳化时间对乳液乳化的影响见表 5。

表 5 乳化时间对乳液乳化的影响

乳化时间/min	乳化现象
10	乳液乳化不完全,静置分层,稳定性差;产品为粉末且产率低
15	乳液呈细小颗粒状,稳定性差,静置分层;产品为粉末且产率高
20	乳液黏稠,不分层,稳定性好;产品为粉末且产率低
25	黏稠状乳液,不分层,气泡严重;产品呈白色块状难抽滤

在一定的乳化时间里,由于乳化剪切力的作用时间增多,使得乳液粒径不断减小。但是,当乳化时间超出某一值之后,会使已经乳化完全的乳滴因继续在剪切力的长期作用下发生破乳现象,同时体系中原本已产生的乳滴相互碰撞而团聚。由表 5 可知,最佳乳化时间为 15min。

2.2.5 预聚体滴加速度对微胶囊成型的影响

预聚体滴加速度对微胶囊成型的影响见表 6。预聚体的滴加速度对微胶囊的成型有很大的影响,预聚体滴加速度过快,会使乳化液中预聚体急剧增多,相互之间聚合而不是包含在乳滴表面,聚合物质量增加会下沉,使芯材乳滴无法对其进行吸附,不利于微胶囊的形成。故预聚体的滴加速度不宜过快,由表 6 可知,60min 为最适。

表 6 预聚体滴加速度对微胶囊成型的影响

倒入速度	微胶囊成形状况
瞬间倒入	大量壳材预聚体之间发生聚合而不是包裹在乳滴表面
30min	形成的微胶囊表面粗糙且互相之间易粘连成块状,部分树脂之间也会发生粘连
60min	微胶囊表面光滑,且不易粘连,成球率高

综上所述,最优工艺条件为乳化剂用量为 5%,分散剂用量 2%,乳化速率为 8000r/min,乳化时间 15min,预聚体倒入速度应为 60min。此时所得复合相变微胶囊性能最优。后续研究均采用最佳工艺条件下所制备的复合相变微胶囊进行实验分析。

2.3 微胶囊的表征分析

2.3.1 SEM 分析

图 2 为复合相变微胶囊的 SEM 图。由图可见,制备的微胶囊成圆球形,颗粒之间有轻微的粘

附,粒径较均匀。微胶囊表面致密,将其久置于称量纸上,无油相析出,包裹效果较好。

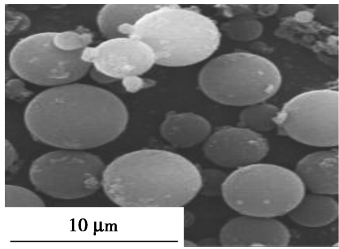


图 2 复合相变微胶囊的 SEM 图

2.3.2 FT-IR 分析

图 3 为正十六烷、正十八烷和复合相变微胶囊的 FT-IR 谱图。由图可见,2957cm⁻¹处为直链烷烃中甲基的不对称伸缩振动峰,而 2921cm⁻¹ 及 2855cm⁻¹附近分别为亚甲基的不对称和对称伸缩振动峰,1464cm⁻¹ 与 1382cm⁻¹ 附近为甲基的不对称和对称变形振动峰,723cm⁻¹ 处的吸收峰为分子中含有 4 个以上—CH₂—组成的长链其水平摇摆振动产生的吸收峰,以上均是正十六烷的特征吸收峰,而这些吸收峰同样存在于复合相变微胶囊的吸收峰中,证明复合相变微胶囊中含有十六烷。

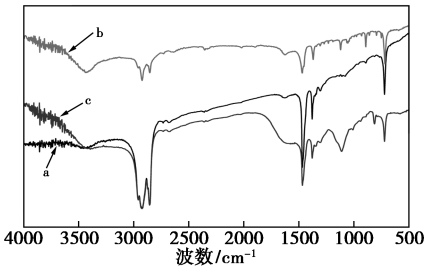


图 3 正十六烷(a)、正十八烷(b)和复合相变微胶囊(c)的 FT-IR 谱图

另外,3000~2800cm⁻¹处为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰,1465~1340cm⁻¹处为甲基的不对称变形引起的 C—H 弯曲振动吸收峰,700cm⁻¹处为亚甲基的面向摇摆振动引起的吸收峰,以上均是正十八烷的特征吸收峰,而这些吸收峰同样存在于复合相变微胶囊的吸收峰中,证明微胶囊中含有十八烷。在复合相变微胶囊的 FT-IR 谱图中,含有二者共同的吸收峰特征。

2.3.3 激光粒度分析

复合相变微胶囊粒径呈正态分布,且分布均匀,粒度分布在 0.621~5.367μm 之间,平均粒径约为 2.172μm。

2.3.4 DSC 分析

复合相变微胶囊的 DSC 曲线见图 4。由图可

见,复合相变微胶囊融化温度范围为 19.52~31.30℃,且峰值在 25.35℃,凝固温度范围为 22.26~10.09℃,恰好在人体舒适温度范围内。此外,复合相变微胶囊熔融热为 103.68J/g,凝固热为 105.42J/g,具有较大的储能作用,适用于调温材料及服装应用。

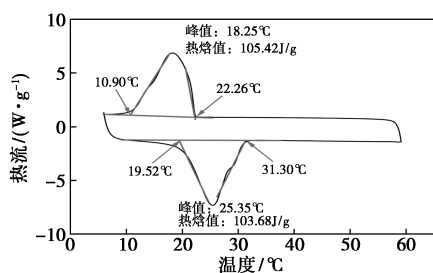


图 4 复合相变微胶囊的 DSC 曲线图

3 结论

(1)将正十六烷和正十八烷两种相变材料按摩尔比 1:4 进行复合,制备了复合芯材型相变微胶囊。将制得的形貌较好的相变微胶囊、壁材与芯材进行粒径、FT-IR 和 DSC 分析。结果表明:微胶囊的平均粒径为 2.172 μm ;相变温度在 19.52~31.3℃,与芯材理论复配比算出的结果相一致,相变温度峰值在人体适宜温度范围内,并且具有较大的储能作用,适用于调温材料及服装应用。

(2)通过实验探究所制微胶囊的形貌及产量,确定了影响微胶囊制备的各种因素,并进行分析得到最优工艺为:乳化剂用量为 5%,分散剂用量 2%,乳化速率为 8000r/min,乳化时间 15min,预聚体倒入速度应为 60min。

参考文献

[1] 辛成,陆少锋,申天伟,等.高导热性微胶囊相变材料的研究进展[J].化工新型材料,2018,46(7):1-4.
[2] 李志生,张姝婷.相变材料的研究进展与应用综述[J].建筑节能,2016,44(4):57-60.
[3] 史巍,王传涛.相变材料研究综述[J].硅酸盐通报,2015,34(12):3517-3522.
[4] 苏小燕.相变材料微胶囊在纺织品中的研究发展[J].现代纺织技术,2011(1):54-56.

[5] Beglarigale A, Seki Y, Demir N Y, et al. Sodium silicate/polyurethane microcapsules used for self-healing in cementitious materials: monomer optimization, characterization, and fracture behavior[J]. Construction and Building Materials, 2018, 162:57-64.
[6] Al-Ansari M, Abu-Taqa A G, Hassan M M, et al. Performance of modified self-healing concrete with calcium nitrate microencapsulation[J]. Construction and Building Materials, 2017, 149:525-534.
[7] 林书乐,王坤,程江,等.微胶囊技术新进展[J].高分子材料科学与工程,2012,28(5):179-181.
[8] 师欢,王毅,冯辉霞,等.微胶囊相变材料研究进展[J].应用化学,2013,42(1):123-127.
[9] 马万鹏,张伟,赵阳,等.微胶囊自修复材料的研究进展[J].化工新型材料,2012,40(6):12-14.
[10] Rabanel J M, Banquy X, Zouaoui H, et al. Progress technology in microencapsulation methods for cell therapy[J]. Biotechnology Progress, 2009, 25(4):946-963.
[11] Dubey R, Shami T C, Rao K U B. Microencapsulation technology and applications[J]. Defence Science Journal, 2009, 59(1):82-95.
[12] Wang Xianfeng, Li Chunhong, Zhao Tao. Fabrication and characterization of poly(melamine-formaldehyde)/silicon carbide hybrid microencapsulated phase change materials with enhanced thermal conductivity and light-heat performance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018(183):83-84.
[13] 高晓晓.负载纳米 TiO_2/Ag 相变微胶囊的制备与应用[D].西安:西安工程大学,2011.
[14] 元以中,孙金煜,李欣岑,等.三聚氰胺甲醛原位聚合制备微胶囊化热致变色材料[J].化工新型材料,2016,44(7):70-72.
[15] 申天伟,陆少锋,辛成,等.微胶囊化相变材料性能评价方法研究进展[J].应用化工,2018,47(8):1762-1766.
[16] 田娜娜,刘艳君.聚乙二醇在调温纺织品中最佳配比的研究[J].产业用纺织品,2016,34(7):22-27.
[17] Xiao Liguang, Ding Rui, Sun Hao. A new kind of shape-stabilized phase change materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2011, 26(3):491-494.
[18] 柳思.服装用相变材料微胶囊的制备与应用[D].广州:华南理工大学,2013.
[19] 宋云飞,姜鸿飞,吕绪良,等.原位聚合法制备微胶囊的研究进展[J].化工新型材料,2018,46(9):30-33.

收稿日期:2018-12-07