

研究简报

硅橡胶包覆十八烷/聚(St-MMA)储能微胶囊复合材料制备及热性能

武卫莉*, 李江坤

(齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要:以十八烷/聚(苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)(P(St-MMA))微胶囊为相变材料,硅橡胶作为载体,制备了十八烷/P(St-MMA)/硅橡胶复合材料。研究了微胶囊的加入方式及加入量,硅橡胶包覆方法。通过红外光谱(IR)和扫描电镜(SEM)研究复合材料的结构和形貌。通过力学性能测试如拉伸强度、扯断伸长率,确定最佳的加工方法。通过热重分析法(TG)、差示扫描量热法(DSC)和储热性能对复合材料的热性能进行研究。结果表明,十八烷制成微胶囊加入到硅橡胶中,且微胶囊加入量是2份时,十八烷/P(St-MMA)微胶囊/硅橡胶的热稳定性热稳定性及力学性能较好。室温硅橡胶包覆微胶囊掺混固化法制备的复合材料的力学性能优于直接共混后热固化法和混涂涂抹后热固化法。十八烷/P(MMA-St)/硅橡胶复合材料的焓值为67.6J/g,储能效果好。

关键词:复合材料;硅橡胶;储能微胶囊;热性能

当前,随着科技水平的不断提高,人类活动空间在不断扩大,寒冷的极地、酷热的沙漠、温差巨大的太空、未知的深海,都是我们要挑战的对象。在这些探险过程中,高低温环境是面临的主要困难和挑战^[1,2]。在生活中,我们居住的房屋、穿的衣服、开的汽车等都需要提供一个温差较稳定的环境。户外长期工作的人员,如边防驻守的解放军战士、野外地质勘探的作业人员、钢铁生产线上的工人、城市中的交通协管员、保安等,他们都需好维持自身温度的平衡^[3]。寒冷的天气容易使体弱老年人感染疾病及复发性关节炎患者疼痛发作,炎热的天气又让人感到酷热难耐,一个像空调一样的环境正是人们的理想环境^[4,5]。由此,世界各地专家开始重视恒温材料的研制^[6],各种材料的恒温方法也是层出不穷^[7],从最简单的泡沫保温到先进的电加热^[8]、太阳能的保温^[9],还有各种热能利用的保温材料层出不穷,但是它们都存在不稳定性,而且对使用环境也有高的要求,未被广泛地使用^[10]。这就对恒温防护材料提出了更为严格的要求^[11],以用来满足生产生活的需求^[12,13]。

本论文用正十八烷作为储能微胶囊的芯材^[14],用单体苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯合成微胶囊壁材,以硅橡胶作为载体,制备了十八烷/P(St-MMA)/硅橡胶相变储能材料,以便制备用于人体恒温防护的新型轻薄、耐溶剂、具有一定弹性的复合材料。

1 实验部分

1.1 原料

正十八烷,天津市科密欧化学试剂有限公司;苯乙烯(St),化学纯,用5%NaOH溶液去除阻聚剂,化学纯,天津市大茂化学试剂厂;甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,天津市博迪化工有限公司;丙烯酸丁酯(BA),化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;过硫酸钾,化学纯,天津市天达净化材料精细工厂;十二烷基苯磺酸钠,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;甲基乙烯基硅橡胶(MVQ),工业级,东爵有机硅集团有限公司产品;室温硫化硅橡胶,工业级,武汉市矽利康有机硅材料有限公司;白炭黑,工业级,青

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.01.008

收稿:2016-08-12;修回:2016-10-30;

基金项目:2014年齐齐哈尔大学研究生创新科研项目(YJSCX2014-001X);

* 通讯联系人:武卫莉(1961—),女,安徽陆安人,教授,研究方向为材料加工改性和复合材料。E-mail: wuweili2001@163.com.

岛威特白炭黑有限公司产品;防老剂 D,工业级,佳通化学有限公司;促进剂 M,工业级,河南省开伦化工有限责任公司;过氧化二异丙苯(DCP),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;硬脂酸,工业级,广州市国开化工原料有限公司;其它化学试剂市售分析级。

1.2 十八烷微胶囊的合成

正十八烷微胶囊的合成是以水为介质,过硫酸钾为引发剂,十二烷基磺酸钠(SDS)为表面活性剂,通过苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的聚合交联制得。具体步骤:首先将所需量的苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、正十八烷及偶氮过硫酸钾加入到规格为 250mL 的三口烧瓶中,再加入适量的表面活性剂及去离子水。氮气吹扫,在 20℃ 水浴中,搅拌速度为 1500r/min,分散乳化 10min。搅拌速度为 300r/min 下连续反应 5h,将制得的样品抽滤分离,并用蒸馏水反复洗涤。最后,在 60℃ 下干燥,得到白色粉末状微细颗粒。其十八烷相变储能微胶囊制备过程如图 1 所示。

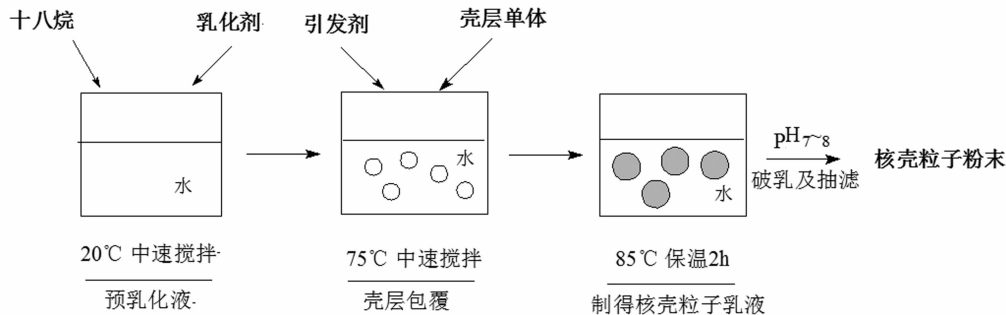


图 1 十八烷相变储能微胶囊制备过程

Figure 1 Preparation process of octadecane phase-change stored energy microcapsules

1.3 硅橡胶包覆十八烷相变储能微胶囊复合材料的制备

研究中采用三种硅橡胶包覆方法制备十八烷微胶囊复合材料,其三种包覆方法如下。

(1)直接混炼后热固化法

首先按照配方,称取混炼胶原料(甲基乙烯基硅橡胶 100 份、DCP 5 份,促进剂 M 1 份,防老剂 D 1 份和硬脂酸 1 份),而后称量十八烷微胶囊 2 份;而后将硅橡胶在 SK-160 双辊开炼机(天津市电工机械厂)上进行混炼,其中温度 50℃,调辊距 1mm,加入配合剂,混炼 25min;再加入将微胶囊加入到混炼胶片中一起混炼 5min;将混炼胶压成片状,放入模具;最后将混炼胶放进 XLB-D350 平板硫化机(上海市第一橡胶机械厂)上进行固化,其中一段固化温度 170℃、压力 10MPa 和时间 30min,二段固化温度为 200℃,时间 2h。

(2)混炼涂抹后热固化发法

与直接混炼后热固化法不同的是将微胶囊涂抹到两片混炼硅橡胶片中间,放入模具后送到硫化机中进行固化。

(3)室温硫化硅橡胶掺混法

首先称取混炼胶原料(室温硫化硅橡胶 100 份、DCP 5 份,促进剂 M 1 份,防老剂 D 1 份和硬脂酸 1 份),而后称量十八烷微胶囊 2 份;再将微胶囊掺混到室温硫化硅橡胶中,充分搅拌,使其混合均匀,再加入各种配合剂,搅拌使其混合均匀后倒入到模具中,停放,静置,固化 24h。

1.4 性能测试及表征

1.4.1 力学性能测试 采用中吉应用技术研究所生产的 CSS-2200 型电子万能实验机,按 GB/T 528-2009 测定拉伸性能。采用上海化工机械四厂生产的 LX-A 型硬度计,按 GB/T 531.1-2008 测定邵尔 A 硬度。热老化性能按 GB 3512-2001 进行。

1.4.2 微胶囊形貌的表征 将制得的聚合物微胶囊样品均匀地粘附于导电胶上,并在样品表面喷金,用扫描电镜(日立 S-4300,扫描电压 20kV)及透射电子显微镜(日本日立公司 H-7650)表征其形貌特征。

- 1.4.3 红外表征 用傅立叶红外光谱仪(美国 PE 公司 Spectrum One 型红外分光光度计,KBr 压片)表征微胶囊/硅橡胶复合材料结构的影响。
- 1.4.4 热性能的表征 利用 DSC(英国 Malvern 公司,204F1)及热重分析仪 TG(德国 NETZSCH 公司 STA449F3Jupiter 型)表征正十八烷微胶囊/硅橡胶复合材料的热物理性能,氮气保护,扫描速度为 5℃/min。
- 1.4.5 储热性能表征 将体积相同的纯硅橡胶与微胶囊/硅橡胶复合材料一起放在烘箱中,由 30℃ 缓慢升高烘箱温度到 50℃,作为加热过程;烘箱恒温 20min,待两个样品升高到相同温度后,取出置于黑暗环境下让其自然冷却,作为降温过程;两个过程中每隔 5min 用热像机拍摄一次样品。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊的加入量对复合材料性能影响

微胶囊加入量的复合材料的影响如图 2 所示,不加微胶囊/硅橡胶复合材料、加 1 份微胶囊、2 份微胶囊和 3 份微胶囊的 TG 曲线图基本相同,它们的热分解都只有一个阶段,大约 450℃,这一热降解温度为硅橡胶的热降解温度,此过程中,没有微胶囊的降解出现,主要原因是微胶囊的加入量太少,说明加微胶囊的加入量对硅橡胶的热性能影响不大。由此可以得出,微胶囊的加入后,硅橡胶复合材料仍能保持其原来的热稳定性。

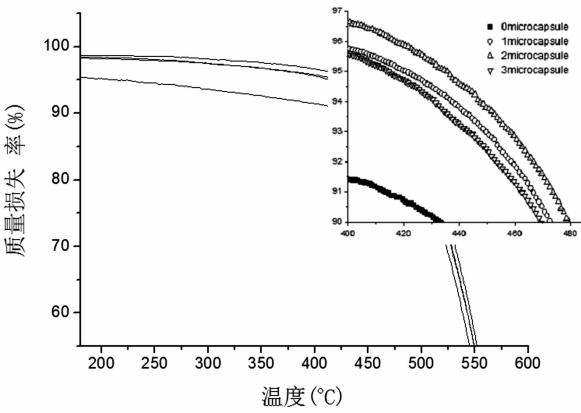


图 2 不同份数微胶囊/硅橡胶复合材料的 TG 图
Figure 2 TG diagram of different number of microcapsules/silicone rubber composites

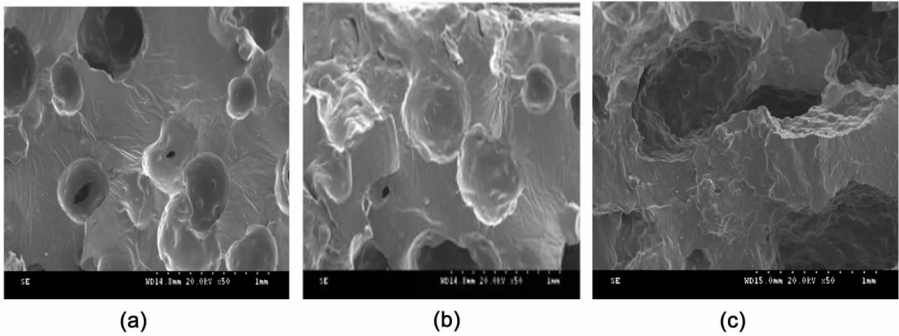


图 3 微胶囊/硅橡胶复合材料扫描电镜图
(a)、(b)和(c)分别为 1 份、2 份和 3 份微胶囊
Figure 3 SEM diagram of microcapsules/silicone rubber composites
(a) 1 phr, (b) 2phr and (c) 3phr microcapsules

另外,从微胶囊/硅橡胶复合材料的扫描电镜图 3 中可以看出,加入一份微胶囊的孔洞比较多,包覆状况不是很理想,加入两份微胶囊的复合材料的孔洞较少,包裹的状况比较好,加入 3 份出现断层,硅橡胶与微胶囊没有出现包覆现象;另外,加一份微胶囊的复合材料微胶囊量较少,分布的密度较小,加 2 份微胶囊子的复合材料微胶囊的量较多,分布密集。由此可以看出,加入两份微胶囊子的复合材料包覆性较好,此条件硅橡胶能够实现载体的作用,实验效果最为理想。

2.2 十八烷加入方式对复合材料性能的影响

当十八烷与硅橡胶以不同方式复合时,复合材料的性能有所改变。十八烷不同加入方法对硅橡胶复合材料性能影响如表 1 所示。

表 1 十八烷加入方式对复合材料性能影响
Table 1 Effect of octadecane processing methods on the properties of the composites

硅橡胶/十八烷/微胶囊	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%
100/0/0	0.72/① 0.32	228.3/166.4
100/2/0	0.60/0.21	221.5/153.8
100/0/2	0.69/0.28	227.3/163.8

①“/”前面部分表示热老化前,“/”后面部分表示热老化后,以下类同。

从表 1 中可以看出纯硅橡胶、十八烷/P(MMA-St)微胶囊/硅橡胶复合材料老化前后的拉伸强度和扯断伸长率数值都相近,说明十八烷/P(MMA-St)微胶囊的加入对硅橡胶的力学性能影响不大。而十八烷/硅橡胶复合材料的性能与前两种相比力学性能稍差,可以理解为十八烷加入起增塑作用,使硅橡胶交联变差。由此可以看出,十八烷制成微胶囊加入到硅橡胶中,十八烷/P(MMA-St)微胶囊/硅橡胶的力学性能较好。

2.3 硅橡胶包覆方式对微胶囊复合材料性能的影响

当微胶囊与硅橡胶以不同方式包覆时,复合材料的性能有所改变(如图 4 所示)。

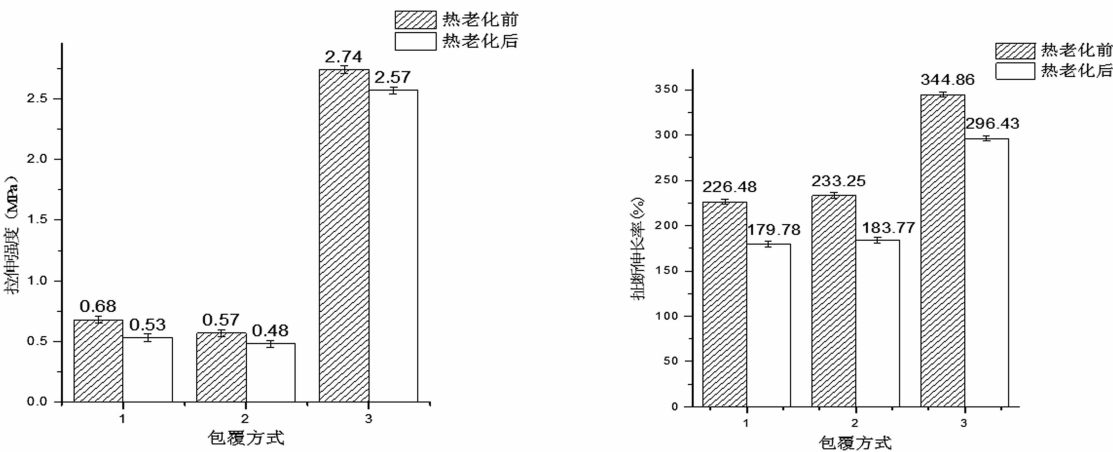


图 4 硅橡胶包覆方式对微胶囊复合材料性能的影响
1-直接混炼后热固化法;2-混炼涂抹后热固化法;3-室温掺混固化法

Figure 4 Effects of silicone rubber coated microcapsules on mechanical properties of the composites
1-direct hot curing after blending; 2-hot curing after mixed daub; 3-room-temperature silicone rubber coated microcapsule

从图 4 中数据可以看出,加入等量的微胶囊,室温固化掺混法制备的复合材料老化前后的拉伸强度和扯断伸长率都高于其他两种方法,这是因为两种热固化法在硅橡胶的一、二段硫化过程中,硫化温度过高(一段硫化 170℃,二段硫化 200℃),高于十八烷的熔点和沸点以及壳层聚合物的熔点,使十八烷受热

熔化、汽化,微胶囊破裂,壁材熔化,成型后产生大量气泡,破坏了试样的结构,使材料的力学性能大大降低。这说明,使用室温掺混固化法制备的复合材料的力学性能优于直接共混后热固化法和混炼涂抹后热固化法。另外,通过扫描电镜对三种不同包覆方法制备的微胶囊/硅橡胶复合材料进行分析,能够清晰地观察到试样的形貌,如图 5 所示。

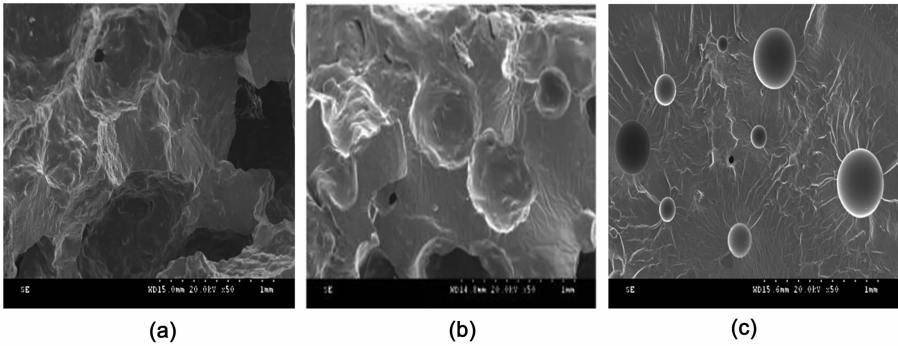


图 5 (a)直接混炼后热固化法,(b)混炼涂抹后热固化法和(c)室温固化掺混法的微胶囊/硅橡胶复合材料 SEM 图
Figure 5 SEM images of (a) direct hot curing after blending, (b) hot curing after mixed daub and (c) room-temperature silicone rubber coated microcapsule of microcapsules/silicone rubber composites

如图 5 中可以明显看出,直接共混后热固化法制备的样品断面孔洞较多,包覆状况很不理想;混炼涂抹后热固化法制备的样品断面孔洞较乱,微胶囊分布不均;室温固化掺混法制备的样品断面平齐,包裹状况比完好,且微胶囊分布均匀,胶囊无损坏。原因是高温固化硅橡胶,在成型前在双辊上挤压,十八烷微胶囊有很多挤破了,所以在断面上会形成很多孔洞。综上分析可知,室温固化掺混法制备的复合材料包覆性最好,微胶囊分散均匀。

2.4 红外光谱测试分析

微胶囊/硅橡胶复合材料的红外谱如图 6 所示,在 2963.32cm^{-1} 处出现甲基吸收峰,在 2906.11cm^{-1} 处出现亚甲基吸收峰,说明微胶囊/硅橡胶复合材料中仍含有芯层材料十八烷;在 1412.70cm^{-1} 处出现羧酸盐对称吸收峰,在 787.84cm^{-1} 和 700.93cm^{-1} 处出现一取代苯强吸收峰,在 661.14cm^{-1} 处出现芳烃吸收峰,说明十八烷/P(MMA-St)/硅橡胶复合材料中仍含有聚甲基丙烯酸甲酯苯乙烯嵌段聚合物;在 1258.47cm^{-1} 处出现硅甲基吸收峰,在 1010.40cm^{-1} 处出现硅氧键吸收峰,在 1258.47cm^{-1} 处出现硅甲基吸收峰,在 864.11cm^{-1} 处出现硅碳键吸收峰,说明有硅橡胶的存在。

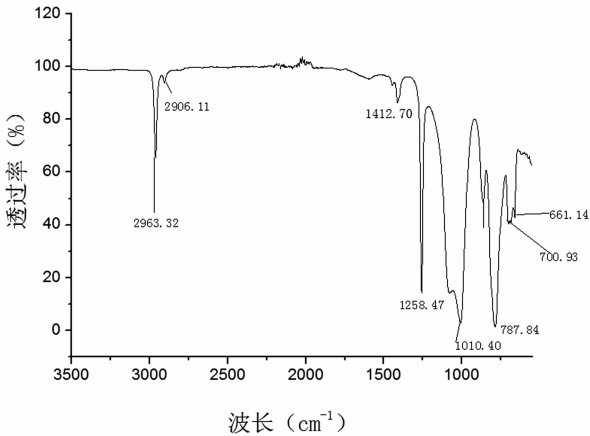


图 6 微胶囊/硅橡胶复合材料红外光谱图
Figure 6 IR diagram of microcapsules/silicone rubber composites

根据分析可得,十八烷/P(MMA-St)/硅橡胶复合材料仍具有原材料的性质,可以发挥其各自优点,扩大复合材料的应用范围。

2.5 DSC 分析

根据差热扫描量热法测量复合材料的相变焓,十八烷/P(St-MMA)微胶囊/硅橡胶的 DSC 如图 7 所示。

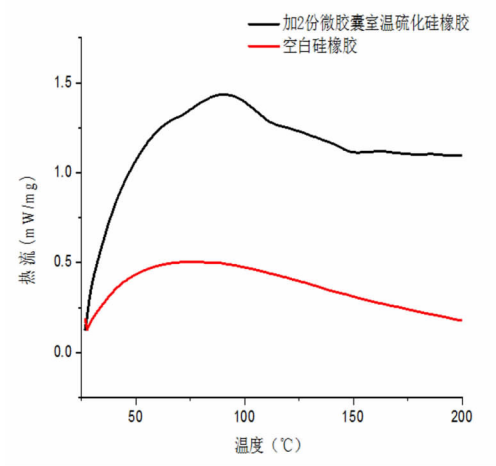


图 7 十八烷/P(MMA-St) 微胶囊/硅橡胶复合材料的 DSC 图

Figure 7 DSC diagram of OD/P(MMA-St) microcapsules/silicone rubber composites

微胶囊/硅橡胶复合材料的使用温度在 25℃~150℃ 范围内,对图 7 中 25℃~150℃ 的曲线进行处理,由曲线计算出纯硅橡胶相变焓值为 33.2J/g,2 份微胶囊/100 份硅橡胶复合材料的焓值为 67.6J/g。以上结果说明,加入微胶囊后,微胶囊/硅橡胶复合材料的焓值高于纯硅橡胶的焓值,储能效果好。

2.6 微胶囊/硅橡胶复合材料的储热性能

复合材料的温度变化可以由红外热像机所拍摄图片的明暗程度直观表示,如图 8 所示。在加热过程中,含有微胶囊相变材料的样品 a 与不含微胶囊相变材料的样品 b 的亮度逐渐增加,但样品 a 的亮度比样品 b 增加得慢。这种亮度变化的差异表明,含有微胶囊相变材料样品的温度低于不含微胶囊相变材料样品的温度,因为部分热量被用于十八烷的熔融。

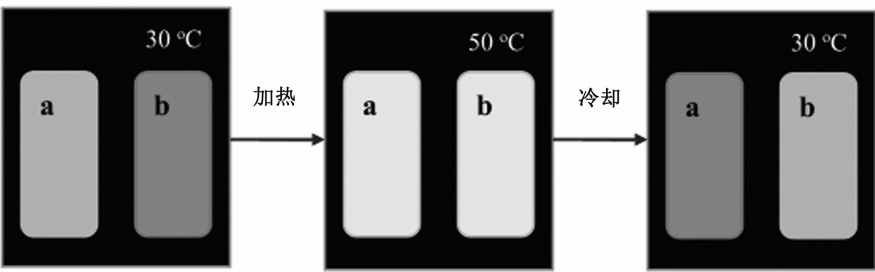


图 8 不含微胶囊相变材料的样品 a 和含有微胶囊样品 b 的红外照片

Figure 8 Infrared camera images of samples without (a) and with (b) microcapsules

在降温过程中,样品刚取出时时,两个样品的温度相同,两个样品的图片都较亮。随着时间的推移,在样品的冷却过程中,不含微胶囊相变材料的样品 a 逐渐变暗,而含有微胶囊相变材料的样品 b 也变暗,但亮度比样品 a 高,而且两个样品间的亮度差异越来越大。两个样品亮度的差异表明,含有微胶囊相变材料的样品温度高于不含微胶囊的样品温度。此过程中,微胶囊相变材料作为热的缓冲材料,通过释放储存的热量,延缓了复合材料的冷却。

3 结 论

在本论文的研究中得出以下结论:

(1)十八烷制成微胶囊加入到硅橡胶中,且微胶囊加入量是 2 份时十八烷/P(MMA-St)微胶囊/硅橡胶的热稳定性及力学性能较好;

(2)室温硅橡胶包覆掺混固化法制备的复合材料的力学性能优于直接共混后热固化法和混炼涂抹后热固化法;

(3)IR 分析得出,所制得的十八烷/P(St-MMA)微胶囊/硅橡胶复合材料中,即含有十八烷,又含有壁材 P(MMA-St),同时也含有硅橡胶;

(4)十八烷/P(MMA-St)/硅橡胶复合材料的焓值为 67.6 J/g,比纯硅橡胶具有较高焓值,储能效果好。

参考文献:

- [1] Bonadies I, Renzi A I, Cocca M. Ind Eng Chem Res, 2015,54 (38):9342~9350.
- [2] Sharma R K, Ganesan P, Tyagi V V, Metselaar H S C. Sandaran S C. Energ Convers Manage, 2015,95(5):193~199.
- [3] Keisuke S, Kiyoto M. J Insect Physiol, 2014,11(9):65~71.
- [4] Alay S, Alkan C, Gode F. Thermochimica Acta,2011,51(8):1~8.
- [5] 齐玮强. 福建建材, 2016,3 (2):37~39.
- [6] Wang W,Wang C,Wang T. Mater Che Phys, 2014, 147(3): 701~706.
- [7] Chen Z H, Yu F,Zeng X R. App Energy,2012,91(1):7~12.
- [8] Mei D,Zhang B. Sol Energy Mater Sol Cells, 2011,95(10):2772~2777.
- [9] Zhang Z G, Zhang N, Peng J. Applied Energy, 2012, 91(1):426~431.
- [10] 丘晓琳, 唐国翌, 宋国林, 韩鹏举. 化工新型材料, 2016,44(2): 55~57.
- [11] 柯倩倩, 李玉香, 朱晓燕, 马雪, 吴江, 张俊. 混凝土与水泥制品, 2015,12(3):62~67.
- [12] 郝敏, 李忠辉, 吴秋芳, 高玮, 马新胜. 化工新型材料, 2016,44 (1): 55~58.
- [13] Lu X,Li X. Polym Adv Technol, 2014,25 (1):21~28.
- [14] 武卫莉, 李江坤. 高分子通报, 2015, (8): 101~105.

Preparation and Thermal Properties of Silicone Rubber Coated Octadecane/Poly (St-MMA) Energy Storage Microcapsule Composites

WU Wei-li*, LI Jiang-kun

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Taking octadecane/poly (styrene-methyl methacrylate) (P (St-MMA)) microcapsule as phase change materials, silicone rubber as carrier, octadecane/P (St-MMA)/silicone rubber composites were prepared. The join way and the addition of microcapsule, silicone rubber coated method were studied. The structure and morphology of the composite materials were study by infrared spectrum (IR) and scanning electron microscopy (SEM). Through mechanical properties test such as tensile strength, elongation at break, determine the best processing method. The thermal properties of the composite were studied by thermogravimetric analysis (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and thermal storage properties. Results showed that thermal and mechanical properties of octadecane/P (MMA-St) microcapsules/silicone rubber are good when the octadecane made microcapsules is added into the silicone rubber, and the amount of microcapsules is 2 phr (per hundred rubber), the mechanical properties of composites by room-temperature silicone rubber coated microcapsule are superior to those of direct hot curing after blending and hot curing after mixed daub. The enthalpy value of octadecane/P (St-MMA)/silicone rubber composites is 67.6 J/g, the energy storage effect is good.

Key words: Composite materials; Silicone rubber; Energy storage microcapsule; Thermal properties