

十八烷/聚(St-MMA)相变微胶囊制备及表征

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:采用乳液聚合的方法,分别选取聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物为壁材,正十八烷为芯材,十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为乳化剂,制作相变储能微胶囊。用粒径分析仪、透射电子显微镜(TEM)、热重分析仪(TG)和示差扫描量热测试仪(DSC)对微胶囊的形貌、相变热性能和热稳定性分别进行表征。结果表明:壁材选取两者共聚物,当两种单体的比例为 St:MMA=1:5, SDBS 用量为 1.5g(总质量的 3%)时,微胶囊粒径大小均匀,粒子分散性好,壁材的包裹性好。微胶囊的放热峰为起始温度为 27.3℃,终止温度为 31.9℃,相变温度为 28.9℃,相变焓为 48.4J/g。TG 表明长期使用温度不能超过 131℃。IR 分析微胶囊中含有芯材和壁材。这种十八烷/聚(St-MMA)相变微胶囊可以用于储能材料。

关键词:十八烷;聚(St-MMA);相变微胶囊;制备;表征

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]。

世界各地专家开始重视恒温材料的研制^[5],各种材料的恒温方法也是层出不穷^[6],从最简单的泡沫保温到先进的电加热^[7]、太阳能的保温^[8],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,未被广泛的使用^[9]。这就对恒温防护材料提出了更为严格的要求^[10],以用来满足生产生活的需求^[11]。

本论文选择储能微胶囊作为相变材料,利用微胶囊可以实现多次重复相变储能,其原理如图 1 所示。本论文用正十八烷作为储能微胶囊的芯材,用单体苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物作为微胶囊壁材制备微储能胶囊,并探讨了壁材及乳化剂对微胶囊结构及性能的影响。

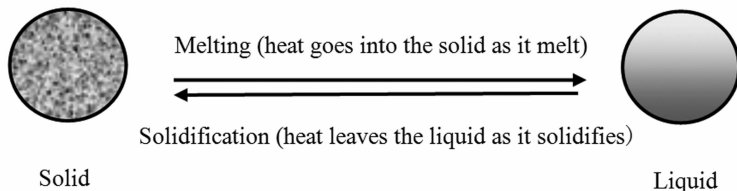


图 1 相变过程示意图

Figure 1 Phase transition process of energy storage capsule

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.05.008

收稿:2016-11-01; 修回:2017-02-15;

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.

1 实验部分

1.1 试剂

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;其它化学试剂市售分析级。

1.2 正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(用量为总质量的 50%),过硫酸钾为引发剂(用量为总质量的 1%),十二烷基磺酸钠(SDBS)为表面活性剂(用量为总质量的 3%,HLB=10.6),通过苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯(用量为总质量的 80%)的聚合制得。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。然后在搅拌速度为 300r/min 下聚合 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 2 所示。

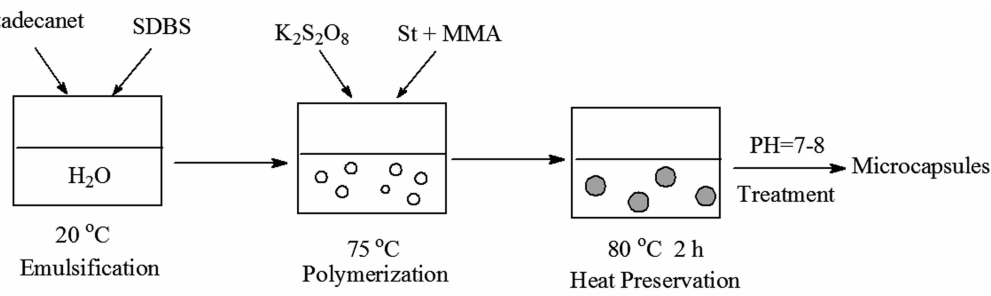


图 2 十八烷相变储能微胶囊制备过程
Figure 2 Preparation process of octadecane phase-change stored energy microcapsules

1.3 性能测试及表征

用日本日立公司的 S-4300 型扫描电子显微镜及透射电子显微镜(日本日立公司 H-7650)对微胶囊形貌特征进行分析。用激光粒度分布测试仪(珠海欧美克科技有限公司 LS800 型)测定粒径和粒径分布。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的热物理性能,氮气保护,扫描速度为 5℃/min。

2 结果和讨论

2.1 不同壁材对相变储能微胶囊结构的影响

本论文以对正十八烷作相变储能微胶囊的芯材进行了研究,首先对不同的软单体丙烯酸丁酯(BA)和硬单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)与单体苯乙烯聚合作为壁材进行了研究,如图 3 所示。

TEM 分析发现,通过单体 St 和 MMA 合成的微胶囊分散均匀,而且黏附在一起的少;而通过 St 和软单体 BA 合成的微胶囊的分散效果不好,而且粒子集中,致使包裹不好。在图 3(a)中可以观察到微胶囊的黑色外壁粘合在一起,致使粒子无法分散,从而也导致微胶囊的粒径分布不均匀;而在图 3(b)中,这种现象得到明显的改善,微胶囊单独分散,外壁都是单一均匀包裹,而且粒径相差不大。由此可以看出,用硬单体 MMA 与苯乙烯(St)的聚合物作微胶囊的壁材效果更好。

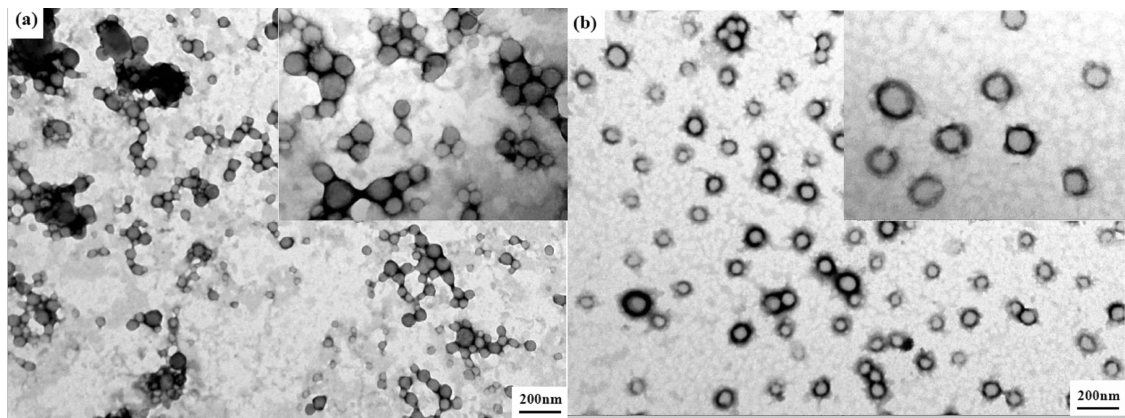


图 3 P (St-BA)(a)和 P(St-MMA)(b)合成微胶囊的透射电镜图

Figure 3 TEM images of St/BA (a) and St/MMA(b) synthetic core-shell particles

2.2 壁材组分对粒径的影响

相变微胶囊的储热能力主要依靠芯材的相变潜热来实现的,在微胶囊制备过程中,包裹的芯材量越多,微胶囊的储热能力就越强。但是粒径过大,会造成微胶囊的散热面积变大,从而使它的导热效率加快,影响微胶囊的储热性能,所以,选择合适的粒径对胶囊的形成很重要,而影响包裹量的一个重要因素就是芯壁材的投料比。其影响如图 4 所示。

从图 4 的粒度分布图中可以看出,壳层材料 St/MMA 比例在 6/0、2/4、3/3、4/2 和 5/1 时,均出现了明显的多峰情况,可知微胶囊粒径极不均匀并分布较广。壳层材料 St/MMA 比例为 0/6、1/5 时,粒径呈现单峰,粒径均在 $0.12\mu\text{m}$ 左右,说明壳层比例在这两个比例时的包覆情况最佳。另外从透射电镜图可以看出,St/MMA 比例在 0/6 的试样,局部聚集状的黑色区域较为明显,说明微胶囊较为集中有粘连或者重叠;而 St/MMA 比例在 1/5 的试样,未发现有较多重叠,且相互粘连的微胶囊微胶囊极少。St/MMA 比例在 0/6 的试样,微球的粒径大小不是很均匀且壳层包覆情况也不均匀,另外,较多的微胶囊形态不是球形或者椭球形;而 St/MMA 比例在 1/5 的试样,粒径大小基本匀称,壳层包覆情况均匀,微胶囊形态绝大多数均为球形。综上所述,St/MMA 比例在 1/5 的试样的微胶囊分散效果、壳层包覆情况及微胶囊外观形貌均为最好。这是因为,单用 MMA 时,聚合反应的反应速度过快,造成聚合物的团聚现象,使得生成物得不到分散就聚合在一起。而 St 的加入正好减缓了 MMA 的聚合,使得反应过程中有足够的时间进行形状的调整和粒子的分散。

2.3 乳化剂用量对相变储能微胶囊结构的影响

本论文研究了而乳化剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)用量对微胶囊结构的影响如图 5 所示。随着乳化剂含量少时,制得的微胶囊粒度分布图中呈现出多个峰,说明十八烷的分散效果不好,主要是因为此时乳化剂的含量太少,不能对十八烷进行完全的包裹,造成分散的粒径处于混乱的状态。随着乳化剂含量的增加,粒径区域均匀。但当乳化剂用量超过 1.5g 时,粒子尺寸会变小。这由于乳化剂的增多,乳化剂在水中形成的胶束也随之增多,单体随着搅拌,扩散到胶束中,由于单体总量一定,分散到每个胶束中的单体相对减少,粒径就变小。由前面叙述可知粒径小也有利于储热。十二烷基苯磺酸钠用量为 1.5g 条件下制得的微胶囊粒度分析图为近似单峰,粒度平均值为 $0.12\mu\text{m}$,符合产品的需要。另外,由扫描电镜发现,使用乳化剂为 1g 时,胶囊聚集的比较严重,已经对原来的球状有所改变;而乳化剂是 1.5g 时,可以观察到整体还是保留球形结构,对其原始形状改变较小。因此,本次实验选用的为 1.5g。

为了研究乳化剂用量的不同对于相变储能微胶囊的热稳定性的影响,进行了热重分析测试。

在图 6 可以观察到,十二烷基苯磺酸钠用量为 1.0g 和 1.5g 时的试样的失重包括两个阶段:第一阶段为 $131^{\circ}\text{C}\sim 316^{\circ}\text{C}$;第二阶段为 $316^{\circ}\text{C}\sim 479^{\circ}\text{C}$ 。第二阶段比第一阶段热降解速率更快。对于加入 1.0g

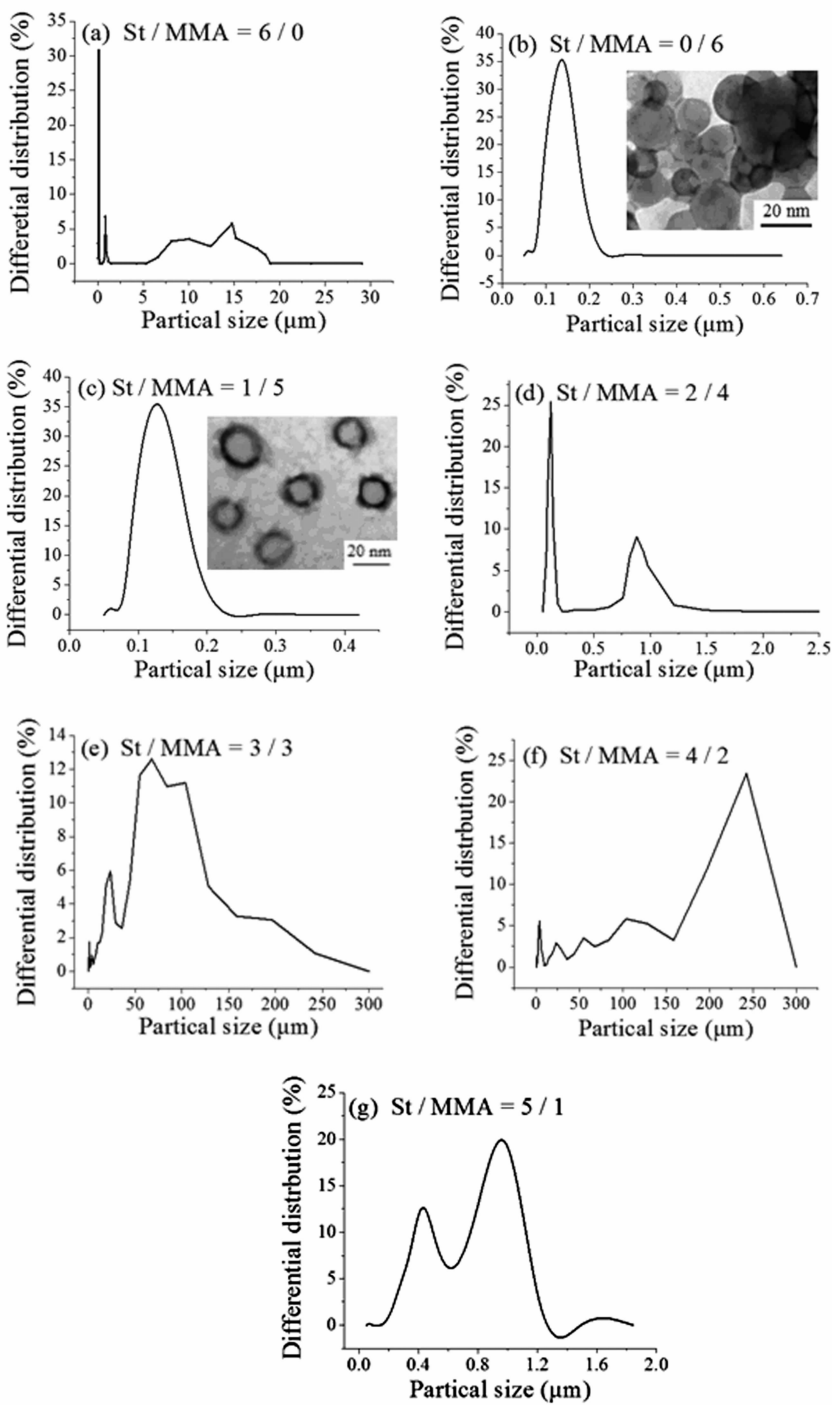


图 4 壁材组分对微胶囊粒度分的影响

Figure 4 Effect of shell component on the particle size of microcapsules

和 1.5gSDBS 的微胶囊来说,两者都在 131℃处出现质量的下降,这是由于十八烷的挥发造成的,但是 1g 的下降速率快,说明十八烷的挥发速度快,同时证明它的包裹不好。十八烷的沸点是 316℃,在 316℃后出现急速下降,是壳层材料的热分解挥发。在 479℃时,试样完全分解。综上所述,十二烷基苯磺酸钠用量在 1.5g 时的试样微胶囊达到最好。

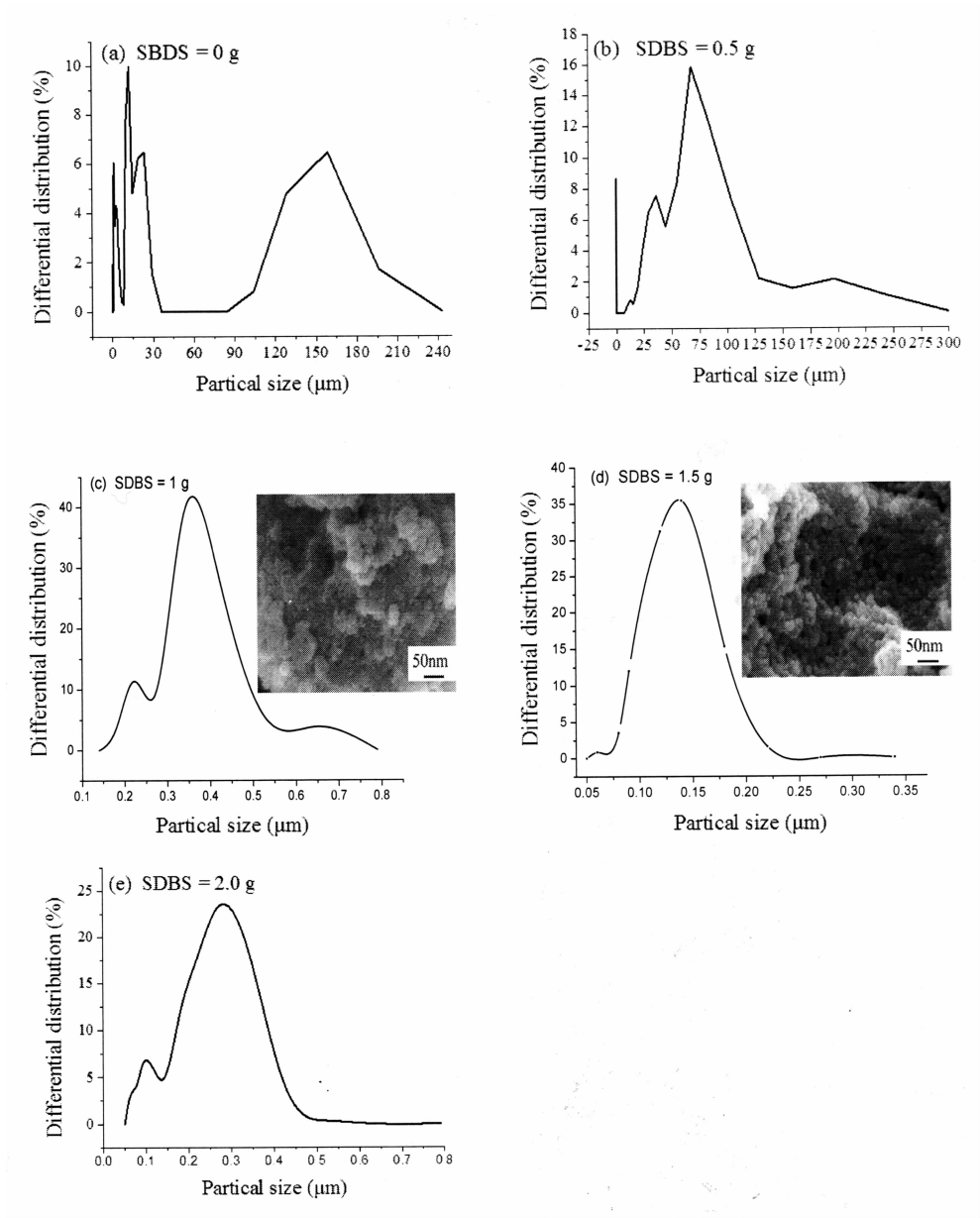


图 5 SDBS 用量对微胶囊粒度分布影响

Figure 5 Effect of SDBS content on the particle size distributioncore of microcapsules

2.4 红外光谱分析

微胶囊在 2929cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 两处较强的吸收带是饱和 C—H 伸缩振动(反对称伸缩振动和对称伸缩振动)吸收峰,这与壁材的红外曲线进行对比要强的多,结合正十八烷的红外光谱曲线,可以说明微胶囊中含有囊芯正十八烷。微胶囊的曲线中,在 1146cm^{-1} 为 C—O 伸缩振动峰,在壁材的红外曲线中可以与 1162cm^{-1} 处的吸收峰相对,在 1717cm^{-1} 处的吸收峰与壁材中 1666cm^{-1} 处的吸收峰相对应,表示为苯环中 C=C 双键的吸收峰;在壁材曲线中发现在 3330cm^{-1} 处有为 O—H 伸缩振动吸收峰,说明在聚合物中还存在少量的水(乳液聚合中的介质水);在微胶囊的曲线中, $790\text{cm}^{-1}\sim 995\text{cm}^{-1}$ 中没有吸收峰,则说明该物质中没有=C—H 基团弯曲振动,而单体中都含有该基团,所以该物质中不含有反应的单体,反应物得到充分的反应,生成的为共聚物。通过上述分析说明,微胶囊中含有壁材和芯材,且壁材以聚合物的形式存在。

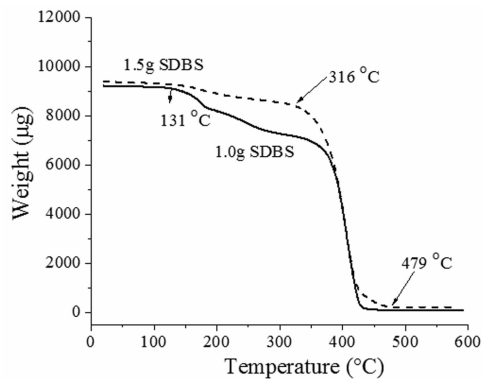


图 6 SDBS 用量为 1.0g 和 1.5g 的热重分析图
Figure 6 TG Curves of 1.0g and 1.5g SDBS dosage

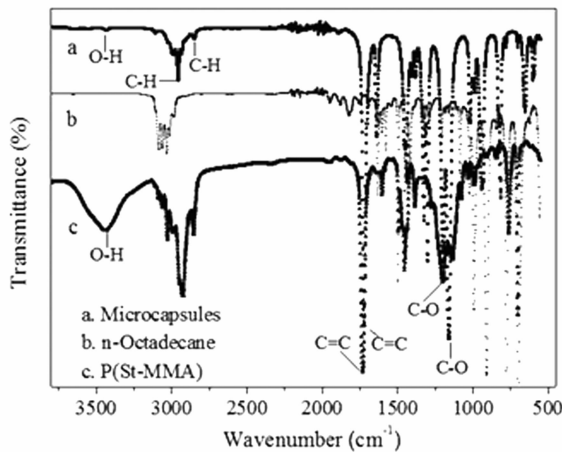


图 7 微胶囊的红外光谱图
Figure 7 IR spectrum of microcapsules

2.5 DSC 分析

图 8 为所制微胶囊的 DSC 差热分析曲线图。随着温度逐渐缓慢升高，十八烷/P(St-MMA)相变储能微胶囊的放热峰起始温度为 27.3℃，终止温度为 31.9℃，峰值温度为 28.9℃。相变吸热峰的峰面积表示的相变焓为 48.39J/g。十八烷的熔融温度为 28.18℃，从 DSC 曲线可以看出微胶囊的熔融温度有所延迟，这是由于相变材料所致。由此可以看到，微胶囊具有储能效果。

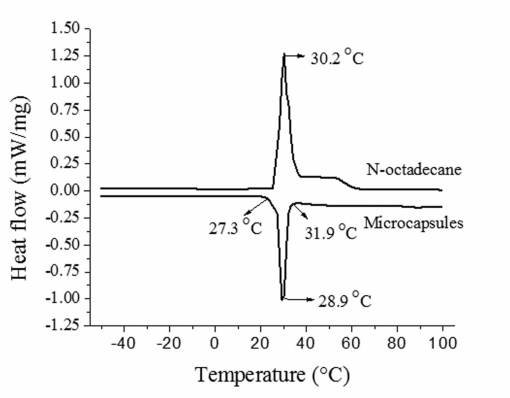


图 8 微胶囊 DSC 差热分析曲线图
Figure 8 DSC differential thermal analysis curve of microcapsules

3 结 论

以正十八烷为芯材,聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯为壁材制备的微胶囊比用聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯为壁材时所形成的微胶囊更好;当单体苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的用量比为 1:5 时,形成的壳层的包覆情况最好;当十二烷基苯磺酸钠用量为 1.5g 时,微胶囊粒径大小均匀,粒子分散性好,壁材的包裹性好;所研究的微胶囊的放热峰为起始温度为 27.3℃,终止温度为 31.9℃,相变温度为 28.9℃,相变焓为 48.4J/g,说明有储能效果;由 TG 研究发现微胶囊长期使用温度不能超过 131℃。这种十八烷/聚(St-MMA)相变微胶囊可以用于储能材料。

参考文献:

[1] 史 巍,王传涛. 硅酸盐通报,2015,34(12):3517~3522.

[2] Sharma R K, Ganesan P, Tyagi V V, Metselaar H S C, Sandaran S C. *Energ Convers Manage*, 2015,95(5):193~228.

[3] Keisuke S, Kiyoto M. *J Insect Physiol*, 2014,11(9):65~71.

[4] Alay S, Alkan C, Gode F. *Thermochim Acta*,2011,51(8):1~8.

[5] Wang W, Wang C, Wang T, Li W, Chen L J, Zou R G, Zheng J, Li X G. *Mater Chem Phys*, 2014, 147(3): 701~706.

[6] Zhang H, Xing F, Cui H Z, Chen D Z, Ouyang X, Xu S Z, Wang J X, Huang Y T, Zuo J D, Tang J N. *Appl Energ*, 2016,170(5):130~139.

[7] Mei D D, Zhang B, Liu R C, Zhang Y T, Liu J D. *Sol Energ Mat Sol C*,2011,95(10):2772~2777.

[8] Gough R, Dickerson C, Rowley P, Walsh C. *Appl Energ*, 2017, 192(4):12~23.

[9] 王云云,杨建军,张建安,吴明元,吴庆云. *高分子科学与工程*, 2015,31(1):25~31.

[10] 陈荣国,陈艺兰,刘心中,吴伟钦. *材料导报*, 2015,19(23):51~57.

[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.

Preparation and Characterization of n-Octadecane/P(St-MMA)
Phase-change Microcapsules

WU Wei-li *, LI Jiang-kun

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

Abstract: A phase-change stored energy microcapsules were prepared by polymerization, in which polystyrene (PS), poly methyl methacrylate (PMMA) or copolymers of styrene and methyl methacrylate were used as shell materials, n-octadecane was used as a core material, and sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) as a emulsifier. The morphology, phase-change thermal properties and thermal stability of microcapsules, respectively, were characterized by particle size analyzer, transmission electron microscope (TEM), thermogravimetric analyzer (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the particle size of microcapsules is uniform, the particle dispersion is good, and the shell is well wrapped when the copolymer of styrene (St) and methyl methacrylate (MMA), both mass ratio is 1:5, is used as shell material, and sodium dodecyl benzene sulfonate content is 1.5g (3% of the total mass). The heat release peaks of microcapsules are at 27.3℃ of starting temperature, at 31.9℃ of end temperature, and the phase transformation temperature is 28.9℃, the phase-change enthalpy of microcapsules is 48.4J/g. Long-term use temperature should not exceed 131℃ by TG analysis. The microcapsules contain core and shell materials by IR analysis. This octadecane/poly (St-MMA) phase change microcapsules can be used for the material

Key words: n-Octadecane; P(St-MMA); Phase-change microcapsules; Preparation; Characterization