

研究简报

PMMA 包覆 n-Oct 复合相变微胶囊的合成及其性能研究

王洪杰^{1,2}, 曹 叶¹, 赵 娜¹, 潘显苗¹, 王 赫^{1*}

(1. 安徽工程大学 纺织服装学院, 芜湖 241000; 2. 安徽工程大学 安徽省纺织结构复合材料国际联合研究中心, 芜湖 241000)

摘要:本研究采用一步原位聚合技术, 分别以正十八烷(n-Oct)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为核材和壳材, 设计并合成了功能化石墨烯复合相变材料微胶囊。分别采用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)、X射线衍射仪(XRD)和热重分析仪(TGA)对微胶囊的表面形貌、相变性能、结晶结构和热稳定性进行了分析。结果表明, 所制得的微胶囊呈规则球形, 表面有凹陷, 粒径尺寸在 1~200 μm 之间, 平均粒径约为 35 μm , 功能化石墨烯对相变材料微胶囊的结晶起到了重要的诱导作用, 降低了相变材料的过冷度, 但对微胶囊的热稳定性影响不大。当功能化石墨烯添加量为 0.3g 时, 复合微胶囊的最小过冷度可达 2 $^{\circ}\text{C}$, 耐热温度可达 178.1 $^{\circ}\text{C}$ 。

关键词:聚甲基丙烯酸甲酯; 正十八烷; 相变微胶囊; 过冷度

相变材料(PCM)通过改变相态来储存或释放潜热。长期以来, 相变材料被用作太阳能储能、建筑、军事和电子设备等领域的蓄热调温材料^[1~3]。目前, 腐蚀和泄漏是相变材料存在的主要问题, 可以通过形成相变材料微胶囊(MicroPCMs)防止腐蚀和泄漏。自 20 世纪 70 年代末以来, MicroPCMs 因其优越的密封性、优异的导热性以及与周围介质良好的相容性而受到广泛关注和研究。MicroPCMs 由相变材料作为核材, 高分子材料作为壳层, 其球形颗粒尺寸在 1~200 μm 之间, 高分子壳层的存在有效阻止相变材料泄漏的发生。许多聚合物已经被用作外壳材料, 例如聚氨酯、高密度聚乙烯、三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物和聚甲基丙烯酸甲酯等^[4~12]。制备 MicroPCMs 方法主要包括界面缩聚、乳液聚合、共缩聚、悬浮聚合和原位聚合^[13~16]。其中, 原位聚合具有效率高、成本低的特点, 可以实现一步法合成 MicroPCMs。

石墨烯具有优异的导电性、高导热系数、优异的机械性能和结晶性能等特点, 在开发高性能复合材料方面, 其作为添加剂的应用越来越广泛。在用于石墨烯复合材料的基体聚合物中, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)得到了广泛的应用, 并表现出优异的性能。Wang 等^[17]采用原位聚合法制备了复合材料, 经研究发现与纯 PMMA 相比, 仅添加 0.5%(wt)的石墨烯的 PMMA 复合材料的杨氏模量、拉伸应力、断裂伸长率和热稳定性均得到明显改善。Ji 等^[18]制备了具有高羧基含量的 PMMA/热还原石墨烯氧化物复合材料, 复合材料的热稳定性、机械强度、热导率和渗透性都有显著提高。Pham 等^[19]通过静电作用制备了 PMMA/还原石墨烯氧化物复合材料, 该材料显示出优异的电性能和热机械性能。

在实际的应用中, 相变材料往往产生过冷现象, 当晶体凝固时, 实际凝固温度要略微低于本体理论凝固温度, 产生的差值被称为过冷度。较大的过冷度限制了 MicroPCMs 的实际应用, 因此, 如何降低

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.04.007

收稿:2021-04-02;修回:2021-09-16;

基金项目:安徽工程大学科研启动基金资助项目(2020YQQ023, 2020YQQ024), 安徽工程大学校级科研项目(Xjky2020042, Xjky2020044), 安徽省纺织结构复合材料国际联合研究中心开放基金(2021ACTC08), 大学生科研项目(2021ffky02, 2021ffky03);

作者简介:王洪杰(1986-), 女, 讲师, 主要从事功能纺织品的开发与设计研究;

* 通讯联系人, E-mail: wanghe@ahpu.edu.cn.

MicroPCMs 的过冷度具有重要的研究意义。本研究采用一步原位聚合技术制备了以正十八烷(n-Oct)为核材,PMMA 为壳材的 MicroPCMs,并在 MicroPCMs 中添加烷基功能化石墨烯,研究了功能化石墨烯对 MicroPCMs 的形貌、粒径尺寸、热性能、结晶行为以及热稳定性的影响,为功能化石墨烯复合 MicroPCMs 的开发提供了研究思路。

1 实验部分

1.1 实验原料

平均粒径为 40nm 的石墨烯粉购买于上海阿拉丁有限公司;氯乙酸、十八胺、二氯亚砷、过氧化苯甲酰(BPO,纯度为 99%(wt))和甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)均由天津市化学试剂研究所提供;正十八烷(n-Oct,纯度为 95%(wt))由香港联合科学仪器有限公司提供;甲基丙烯酸甲酯(MMA,纯度为 99.5%(wt))购买于天津市科密欧化学试剂有限公司;苯乙酸-马来酸酐共聚物钠盐(SMA,质量分数为 19%的水溶液)由上海皮革化工厂提供;整个实验过程中使用自制的去离子水。

1.2 功能化石墨烯的制备

采用 Hummers 法制备功能化石墨烯^[20],具体制备过程如下:首先,用碱液和氯乙酸处理纳米石墨烯粉获得氧化石墨烯;然后,将氧化石墨烯与二氯亚砷混合,在 70℃下反应 2 天;随后,通过蒸馏法去除残余的二氯亚砷,并将所得产物与十八胺混合,在氮气环境中 120℃条件下反应 4 天;最后,用热乙醇多次洗涤,经过滤后获得功能化石墨烯,真空干燥后备用。

1.3 MicroPCMs 的制备

MicroPCMs 的合成流程如图 1 所示。首先,将 5g SMA 搅拌后分散在 200g 去离子水中形成水相,同时,将 n-Oct、MMA、AMA、BPO 与功能化石墨烯混合后形成油相,油相配方如表 1 所示;其次,将水相和油相在 50℃条件下预热至少 10min,使用高速乳化机以 4000r/min 进行乳化,得到水包油型乳液;随后,将乳液在 85℃下连续搅拌 4h;最后,合成的 MicroPCMs 经 60℃的去离子水多次洗涤,去除残留的 SMA,在 100℃的烘箱中干燥备用。其中,添加 0.1、0.2、0.3 和 0.4g 功能化石墨烯的 MicroPCMs 试样分别被标记为 S_{0.1}、S_{0.2}、S_{0.3} 和 S_{0.4},不添加功能化石墨烯的 MicroPCMs 试样被标记为 S₀。

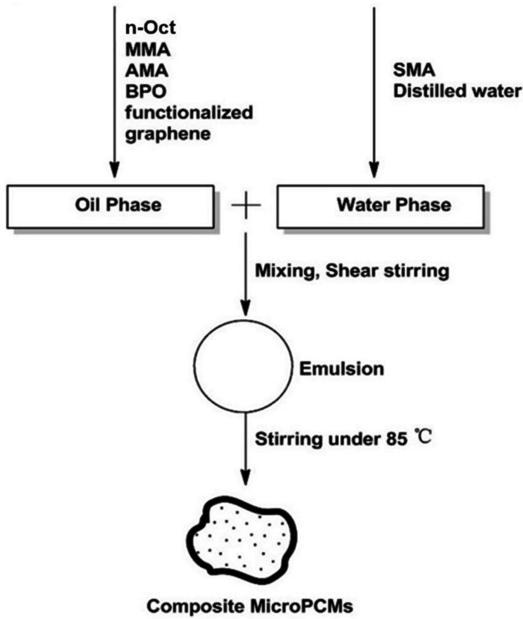


图 1 MicroPCMs 制备示意图

Figure 1 Preparation diagram of MicroPCMs

表 1 MicroPCMs 的油相配方
Table 1 Oil phase formula of MicroPCMs

样品名称	甲基丙烯酸甲酯(g)	甲基丙烯酸烯丙酯(g)	正十八烷(g)	过氧化苯甲酰(g)	功能化石墨烯 (g)
S ₀	8	1	8.5	0.2	0
S _{0.1}	8	1	8.5	0.2	0.1
S _{0.2}	8	1	8.5	0.2	0.2
S _{0.3}	8	1	8.5	0.2	0.3
S _{0.4}	8	1	8.5	0.2	0.4

1.4 材料表征

采用光学显微镜(OM, Nikon-SE)观察乳液中 MicroPCMs 的形态,扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800)观察 MicroPCMs 的表面形貌;采用粒度分析仪(HORIBA, LA-300)分析 MicroPCMs 的粒径分布;采用傅里叶红外光谱(FT-IR, Nicolet iS50)分析氧化石墨烯、功能化石墨烯和 MicroPCMs 的化学结构,波数范围为 4000~500cm⁻¹;采用差示扫描量热仪(DSC, 200F3)分析 MicroPCMs 的热性能,升温速率为 10℃/min,测试温度范围为-20~80℃,在氮气保护下进行;采用热重分析仪(TGA, STA449F3)分析 MicroPCMs 的热稳定性,升温速率为 10℃/min,测试温度范围为 25~600℃,在氮气保护下进行;采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 DISCOVER)分析材料的晶体结构,测试范围为 5°~40°,扫描速度为 8(°)/min。

2 结果与讨论

2.1 功能化石墨烯对 MicroPCMs 形貌与粒径的影响

图 2 所示为聚合前后 MicroPCMs 的光学显微镜图像。由图 2(a-e)可以看出,聚合前,在预聚体中观察到规则的球状液滴。由单体(MMA、AMA)、核材(n-Oct)、引发剂(BPO)和纳米尺寸的功能化石墨烯构成的油相液滴均匀分布在水相溶液中。在聚合阶段,单体在引发剂的作用下合成聚合物,由于聚合物具有较高的亲水性,可以在油滴表面形成 P(MMA-co-AMA)壳材,将正十八烷包覆起来,形成微胶囊。由图 2(f-j)可以看出,聚合后, MicroPCMs 呈现不规则的椭圆形状。

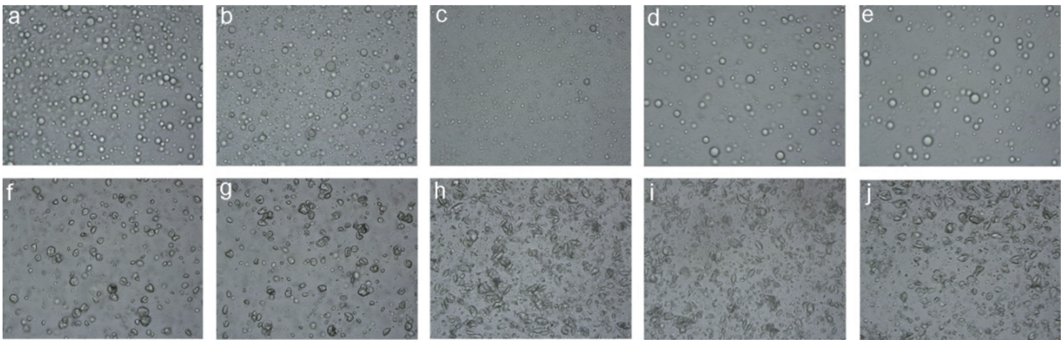


图 2 MicroPCMs 聚合前的光学显微镜图像:(a)S₀, (b)S_{0.1}, (c)S_{0.2}, (d)S_{0.3}, (e)S_{0.4};
MicroPCMs 聚合后的光学显微镜图像:(f)S₀, (g)S_{0.1}, (h)S_{0.2}, (i)S_{0.3}, (j)S_{0.4}

Figure 2 Optical microscope images of MicroPCMs before polymerization: (a) S₀, (b) S_{0.1}, (c) S_{0.2}, (d) S_{0.3}, (e) S_{0.4};
optical microscope images of MicroPCMs after polymerization: (f) S₀, (g) S_{0.1}, (h) S_{0.2}, (i) S_{0.3}, (j) S_{0.4}

不添加和添加功能化石墨烯的 MicroPCMs 的 SEM 图像如图 3 所示,所有 MicroPCMs 均展现出规则的球状形貌,表面出现凹陷。表面凹陷的形成主要归因于以下两个方面:(1)聚合前后密度的变化,聚合前单体的密度小于聚合后壳材的密度,在质量一定的情况下胶囊的体积变小;(2)核材正十八烷在聚合过程中随着温度的变化在凝固态到熔融态之间不断转变, MicroPCMs 收缩产生较大尺寸的凹陷。值得

注意的是,添加不同含量功能化石墨烯的复合 MicroPCMs 具有相似的形貌。因此,一定质量功能化石墨烯的加入对 MicroPCMs 的形成和形貌产生较小的影响。

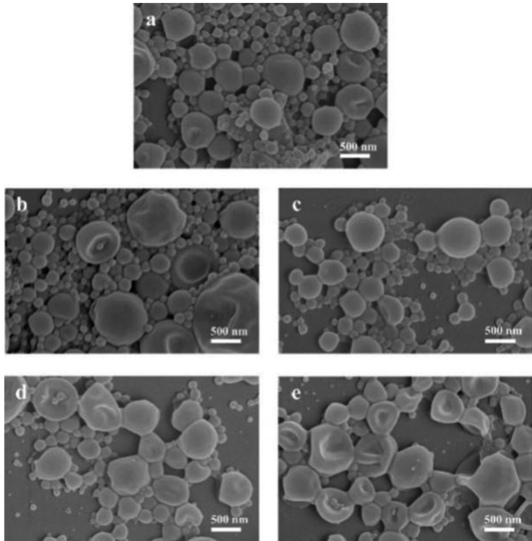


图 3 MicroPCMs 的 SEM 图像:(a) S_0 , (b) $S_{0.1}$, (c) $S_{0.2}$, (d) $S_{0.3}$, (e) $S_{0.4}$
Figure 3 SEM images of MicroPCMs: (a) S_0 , (b) $S_{0.1}$, (c) $S_{0.2}$, (d) $S_{0.3}$, (e) $S_{0.4}$

图 4 为 MicroPCMs 乳液的粒径分布曲线。如图所示,所有样品均具有相似的粒径尺寸和分布。经乳化后, MicroPCMs 展现出 一个较宽的粒径分布,粒径尺寸范围为 $1\sim 200\mu\text{m}$,平均直径大约 $35\mu\text{m}$ 。以上结果表明,功能化石墨烯的添加对 MicroPCMs 的粒径尺寸及分布产生较小的影响。

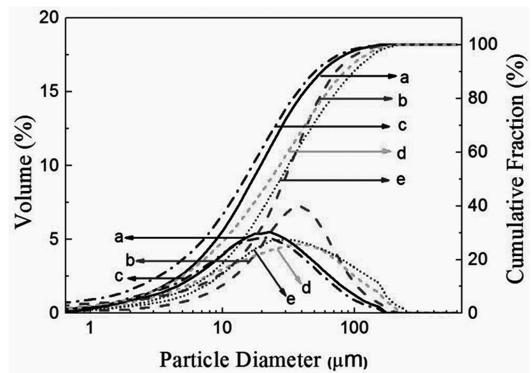


图 4 MicroPCMs 的粒径分布:(a) S_0 , (b) $S_{0.1}$, (c) $S_{0.2}$, (d) $S_{0.3}$, (e) $S_{0.4}$
Figure 4 Particle size distribution of MicroPCMs: (a) S_0 , (b) $S_{0.1}$, (c) $S_{0.2}$, (d) $S_{0.3}$, (e) $S_{0.4}$

2.2 傅里叶红外光谱分析

图 5(a)为氧化石墨烯(GO)、处理后的 GO 和功能化石墨烯的傅里叶红外光谱图。GO 曲线分别在 3400 和 1720cm^{-1} 处显示出羟基(O—H)和羧基(C=O)两个特征吸收峰。经过碱液和氯乙酸处理后的 GO,代表羟基和羧基的两个特征峰变宽,这表明氧化石墨烯表面活性基团增强。经 ODA 功能化后,石墨烯红外曲线在 2920 和 1618cm^{-1} 处分别出现了明显的 C—N 和 N—H 的吸收特征峰,这是由于 GO 含有羟基和羧基,与 ODA 混合,羧基与 ODA 反应生成酰胺基(—CO—NH—)。功能化石墨烯的化学结构式如图 5(b)所示。

图 5(c)显示了不同材料的傅里叶红外光谱图。其中,曲线 a 代表壳材 PMMA,它在 1220cm^{-1} (C—O)和 1730cm^{-1} (C=O)处出现两个特征峰。曲线 b 代表核材 n-Oct,分别在 1470 、 2848 和 2916cm^{-1} 处

出现了 C—H 拉伸振动。此外,在 717cm^{-1} 处的峰值被认为是 CH_2 振动。曲线 c 代表不添加功能化石墨烯的 MicroPCMs。值得注意的是,PMMA 和 n-Oct 的所有特征峰都出现在曲线 c 上。曲线 d 为带有氨基长链亲脂性基团的功能化石墨烯,N—H 振动峰出现在 1618cm^{-1} 处。曲线 e 代表添加功能化石墨烯的 MicroPCMs,从红外曲线中发现,曲线 c 和 d 上的所有特征峰都出现在曲线 e 上,这些结果表明以 n-Oct 为核材,PMMA 为壳材的功能化石墨烯复合 MicroPCMs 被成功地制备出来。

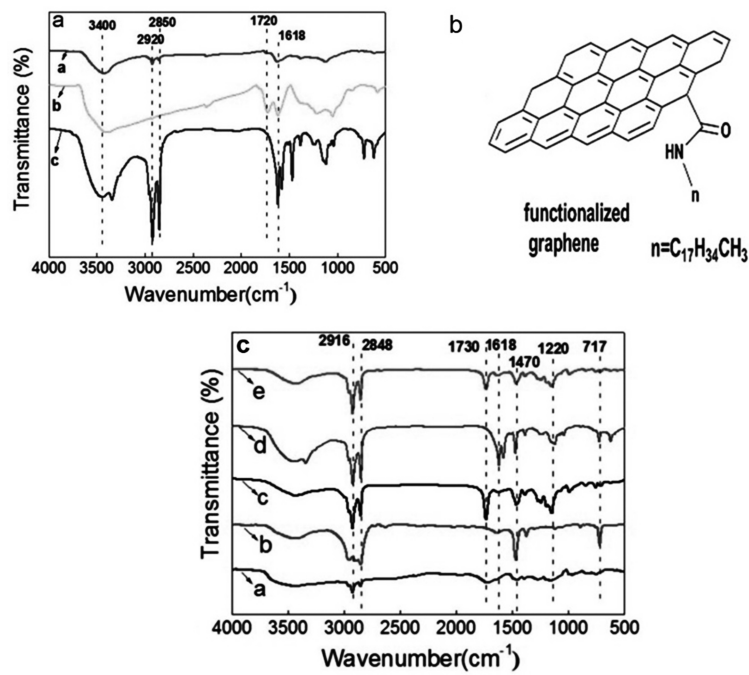


图 5 (a)傅里叶红外光谱图:a-氧化石墨烯,b-处理后的氧化石墨烯,c-功能化石墨烯;(b)功能化石墨烯的化学结构式;
(c)傅里叶红外光谱图:a-PMMA,b-n-Oct,c- S_0 ,d-功能化石墨烯,e- $\text{S}_{0.3}$;
Figure 5 (a) FT-IR spectra: a-oxidized graphene, b-treated oxidized graphene, c-functionalized graphene;
(b) chemical structural formula of functionalized graphene;
(c) FT-IR spectra of a-PMMA, b-n-Oct, c- S_0 , d-functionalized graphene, e- $\text{S}_{0.3}$

2.3 功能化石墨烯对 MicroPCMs 热性能的影响

图 6 所示为 MicroPCMs、复合 MicroPCMs 和 n-Oct 的 DSC 曲线,从 DSC 冷却曲线中观察到样品 S_0 有两个峰值, $\text{S}_{0.1}$ 和 $\text{S}_{0.2}$ 、 $\text{S}_{0.3}$ 、 $\text{S}_{0.4}$ 有三个峰值,但 n-Oct 只有一个峰值,这表明,在直径小于 $100\mu\text{m}$ 的 MicroPCMs 系统中出现了过冷结晶现象。根据 DSC 曲线得到相应的潜热值,列于表 2 中。如表 2 所示,n-Oct 的潜热值为 232.3J/g ,含功能化石墨烯的复合 MicroPCMs 的潜热值在 $115.4\sim 100.6\text{J/g}$ 之间。与相变材料 n-Oct 相比,MicroPCMs 中的 n-Oct 潜热较小,分别降低了 50.3% 、 49.8% 、 48.7% 、 55.5% 和 56.7% 。当含功能化石墨烯时,相变潜热值下降,吸热峰向低温方向移动,而放热峰在冷却过程中向高温方向移动。以上结果表明,功能化石墨烯复合 MicroPCMs 的过冷性能降低,循环效率提高。

通常情况下,相变材料经历液相与固相之间的转换过程,当由液相转换成固相时,过冷现象对相变材料的结晶会产生不利影响。结晶过程中,能量释放受阻,热调节功能不能充分发挥。需要指出的是,n-Oct 和不含任何功能化石墨烯的 MicroPCMs 的过冷度($\Delta T = T_{\text{om}} - T_{\text{oc}}$)分别为 8.2°C 和 7.9°C ,它们的过冷度相似且较大。然而,添加功能化石墨烯后,复合 MicroPCMs 的过冷度分别为 4.5°C 、 3.1°C 、 2°C 和 3°C 。图 7 显示了随着功能化石墨烯的增加,过冷度的变化趋势。结果表明,随着功能化石墨烯的添加,MicroPCMs 过冷度降低,这改善了 MicroPCMs 的结晶行为。

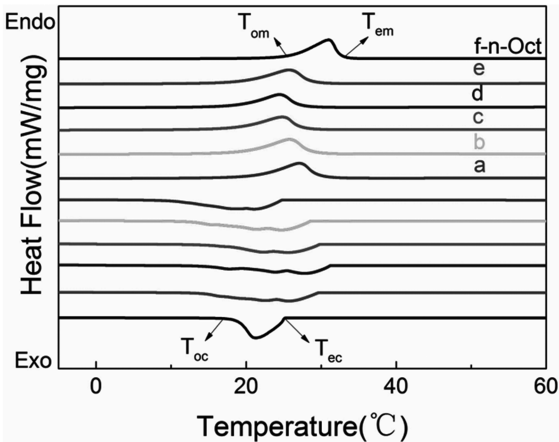


图 6 MicroPCMs 的 DSC 曲线:(a)S₀, (b)S_{0.1}, (c)S_{0.2}, (d)S_{0.3}, (e)S_{0.4}, (f)n-Oct

Figure 6 DSC curves of MicroPCMs: (a) S₀, (b) S_{0.1}, (c) S_{0.2}, (d) S_{0.3}, (e) S_{0.4}, (f) n-Oct

表 2 MicroPCMs 和 n-Oct 的热性能

Table 2 Thermal property of MicroPCMs and n-Oct

样品名称	ΔH_c (J/g)	T_{oc} (℃)	T_{pc} (℃)	T_{ec} (℃)	ΔH_m (J/g)	T_{om} (℃)	T_{pm} (℃)	T_{em} (℃)	ΔT (℃)	R (%)	E (%)	$T_{0.5}$ (℃)
正十八烷	-232.3	17.1	21.4	25.1	229.6	25.3	31	33.3	8.2	—	—	112
S ₀	-115.4	12.6	21.6	24.7	115.2	20.5	26.9	30.2	7.9	50.2	49.9	181.9
S _{0.1}	-116.7	13.7	25.1	28.3	115.7	18.2	25.5	28.5	4.5	50.4	50.3	178.4
S _{0.2}	-119.2	15.6	26.1	29.8	118.4	18.7	24.9	28.1	3.1	51.6	51.4	178.3
S _{0.3}	-103.4	17	28	31.4	103.5	19	24.4	27.6	2	45.1	44.8	178.1
S _{0.4}	-100.6	16.5	26.3	30.1	100.5	19.5	25.7	28.8	3	43.8	43.5	179.6

ΔH_c :冷却曲线上的焓值; T_{oc} :冷却曲线上的起始温度; T_{pc} :冷却曲线上的峰值温度; T_{ec} :冷却曲线上的终止温度; ΔH_m :加热曲线上的焓值; T_{om} :加热曲线上的起始温度; T_{pm} :加热曲线上的峰值温度; T_{em} :加热曲线上的终止温度; ΔT :过冷度; R :封装率; E :封装效率; $T_{0.5}$:失重 5%时对应的温度。

相变材料的利用率由封装率和单位质量的储能能力决定。封装率(R)和封装效率(E)是反映 MicroPCMs 封装性能的重要参数。根据 DSC 结果结合以下方程式计算得出:

$$R = \frac{\Delta H_{m, \text{MicroPCMs}}}{\Delta H_{m, \text{PCM}}} \times 100\%$$

(1)

$$E = \frac{\Delta H_{m, \text{MicroPCMs}} + \Delta H_{c, \text{MicroPCMs}}}{\Delta H_{m, \text{PCM}} + \Delta H_{c, \text{PCM}}} \times 100\%$$

(2)

式中 $\Delta H_{m, \text{MicroPCMs}}$ 和 $\Delta H_{c, \text{MicroPCMs}}$ 分别代表 MicroPCMs 熔融焓和结晶焓, $\Delta H_{m, \text{PCM}}$ 和 $\Delta H_{c, \text{PCM}}$ 分别代表纯 n-Oct 熔融焓和结晶焓。计算出的 R 和 E 值列于表 2 中,结果表明,PMMA 壳材和 n-Oct 核材具有良好的封装能力,有利于微胶囊的形成。但随着功能化石墨烯含量的增加, R 值和 E 值略有下降,这可能是在 MicroPCMs 中添加了过量的功能化石墨烯所致。过量的功能化石墨烯对 MicroPCMs 的形成和封装性能产生不利影响。当功能化石墨烯的添加量为 0.2g 时,得到的 R 值和 E 值最高,分别达到 51.6% 和 51.4%,但过冷度却较大(3.1℃);添加 0.3g 时, E 和 R 值降低,分别为 45.1% 和 44.8%,但过冷度最低(2℃)。以上结果表明,改变功能化石墨烯的添加量可以调控 MicroPCMs 的过冷结晶性能。

2.4 功能化石墨烯对 MicroPCMs 结晶性能的影响

图 8 为 MicroPCMs 的 XRD 光谱图。如图所示,在 18°~27°的衍射角(2 θ)范围内, MicroPCMs 的结

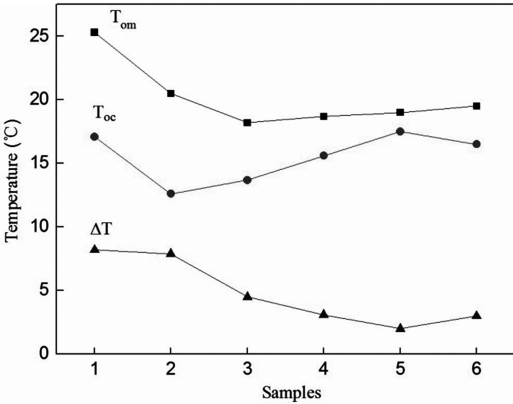


图 7 MicroPCMs 和 n-Oct 的 T_{om} 、 T_{oc} 和 ΔT 变化曲线:1,n-Oct;2, S_0 ;3, $S_{0.1}$;4, $S_{0.2}$;5, $S_{0.3}$;6, $S_{0.4}$

Figure 7 Change curves of T_{om} , T_{oc} and ΔT for MicroPCMs and n-Oct;

1, n-Oct; 2, S_0 ; 3, $S_{0.1}$; 4, $S_{0.2}$; 5, $S_{0.3}$; 6, $S_{0.4}$

晶衍射峰强度不同。在冷却条件下相变材料经历了结晶过程,但结晶衍射峰的形状和位置不随功能化石墨烯含量的变化而改变。因此,功能化石墨烯的存在对 MicroPCMs 的晶体结构影响很小。但添加不同量的功能化石墨烯后,结晶衍射峰强度在 $2\theta=21.16^\circ$ 处增大,在 $2\theta=22.16^\circ$ 处降低。这说明功能化石墨烯对 MicroPCMs 的结晶起到了诱导作用,从而降低 MicroPCMs 的过冷度,改善 MicroPCMs 的蓄温调热功能。

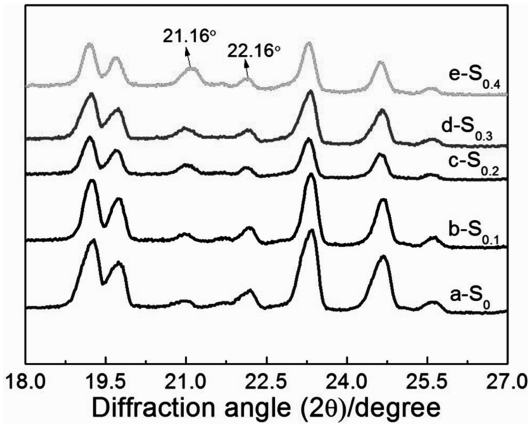


图 8 MicroPCMs 的 XRD 曲线:(a) S_0 , (b) $S_{0.1}$, (c) $S_{0.2}$, (d) $S_{0.3}$, (e) $S_{0.4}$

Figure 8 XRD patterns of MicroPCMs: (a) S_0 , (b) $S_{0.1}$, (c) $S_{0.2}$, (d) $S_{0.3}$, (e) $S_{0.4}$

2.5 功能化石墨烯对 MicroPCMs 热稳定性能的影响

图 9(a)显示了 PMMA、n-Oct 和不含任何功能化石墨烯 MicroPCMs 的 TGA 曲线。如图所示,n-Oct 在大约 112℃开始发生失重,当温度升高到 210℃时,没有物质残留,较低的降解温度归因于 n-Oct 具有长链烯烃的分子结构。聚合物壳层 PMMA 在 270℃左右开始失重,在 500℃左右失重完全。对于没有添加功能化石墨烯的 MicroPCMs,失重过程可以分为两个阶段,而对于 n-Oct 则只观察到一个失重阶段。MicroPCMs 的热降解过程如下:第一阶段,在 200℃左右开始降解,这可能是 MicroPCMs 的 n-Oct 泄漏及其进一步降解所致;第二阶段,在 270℃~420℃的温度范围内,重量下降,表明 n-Oct 和 PMMA 发生了分解,当温度达到 420℃时, MicroPCMs 的重量急剧下降,这主要是 PMMA 的分解所致。

图 9(b)显示了 MicroPCMs 的 TGA 曲线。MicroPCMs 的失重率明显低于 n-Oct,这是因为 PMMA 外壳对 n-Oct 起到保护作用,使其不被降解。随着功能化石墨烯的加入,TGA 曲线具有相似的热降解变

化趋势,说明功能化石墨烯的加入对 MicroPCMs 的热稳定性影响不大。用失重 5%时对应的温度表示材料的热稳定性温度(起始点 $T_{0.5}$),相关数据如表 2 中所示,n-Oct 具有较低的耐热温度为 112℃,而 MicroPCMs 的耐热温度明显增加,当温度达到 600℃时,复合 MicroPCMs 的残留量分别为 7%、10%、13%和 15%。复合 MicroPCMs 的残余重量取决于功能化石墨烯的含量,即与功能化石墨烯的添加量呈正比关系。

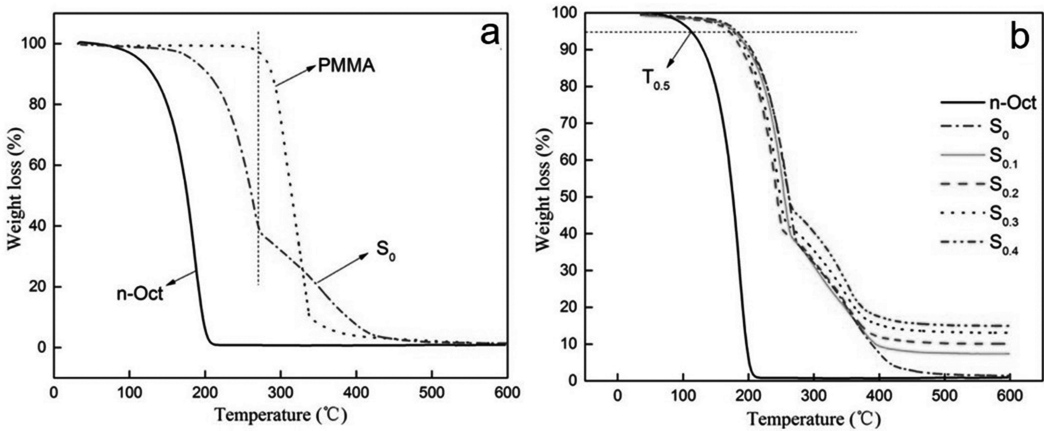


图 9 TGA 曲线(a)PMMA、n-Oct 和 S_0 、(b)MicroPCMs 和 n-Oct
Figure 9 TGA curves of (a) PMMA, n-Oct and S_0 , (b) MicroPCMs and n-Oct

3 结论

本研究采用 n-Oct 为核材,PMMA 为壳材,功能化石墨烯为添加剂合成了一种具有较低过冷度和较高热稳定性温度的 MicroPCMs。经过对 MicroPCMs 形貌、结构与性能测试分析,得出如下结论:

- (1)功能化石墨烯的添加对 MicroPCMs 形貌以及粒径分布影响不大, MicroPCMs 的粒径在 1~200μm 之间,平均直径约 35μm;
- (2)功能化石墨烯对 MicroPCMs 的结晶起到了诱导作用,降低了过冷度,改善了相变材料的结晶行为,当添加 0.3g 功能化石墨烯时, MicroPCMs 的过冷度最低为 2℃,相比不添加功能化石墨烯的 MicroPCMs,过冷度降低了 5.9℃;
- (3)功能化石墨烯的加入对 MicroPCMs 的热稳定性影响不大,耐热温度维持在 178.1~181.9℃ 范围内。

参考文献:

[1] Xiao W, Wang X, Zhang Y P. Appl. Energy, 2009, 86(10): 2013~2018.
[2] Zhou D, Zhao C Y, Tian Y. Appl Energy, 2012, 92: 593~605.
[3] Jovanović D, Karkalić R, Zeba S, Pavlović M, Radaković S S. Vojnosanit Pregl, 2014, 71(3): 259~264.
[4] Su J F, Wang L X, Ren L. Colloids Surface A, 2007, 299(1/3): 268~275.
[5] You M, Zhang X X, Li W, Wang X C. Thermochim Acta, 2008, 472(1/2): 20~24.
[6] Cai Y B, Song L, He Q L, Yang D D, Hu Y. Energy Convers Manage, 2008, 49(8): 2055~2062.
[7] Cai Y B, Wei Q F, Huang F L, Lin S L, Chen F, Gao W D. Renew Energy, 2009, 34(10): 2117~2123.
[8] Su J F, Huang Z, Ren L. Colloid Polym Sci, 2007, 285: 1581~1591.
[9] Su J F, Wang L X, Ren L. J Appl Polym Sci, 2006, 101: 1522~1528.
[10] Tseng Y H, Fang M H, Tsai P S, Yang Y M. J Microencapsul, 2005, 22(1): 37~46.
[11] Zhang Y P, Lin K P, Yang R, Di H F, Jiang Y. Energy Buildings, 2006, 38(10): 1262~1269.
[12] Su J F, Wang L X, Ren L, Huang Z, Meng X W. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 4996~5006.

- [13] Liang C, Xu L L, Shang H B, Zhang Z B. *Energy Convers Manage*, 2009, 50(3): 723~729.
- [14] Sarı A, Alkan C, Karaipekli A, Uzun O. *Sol Energy*, 2009, 83(10): 1757~1763.
- [15] Deveci S S, Basal G. *Colloid Polym Sci*, 2009, 287: 1455.
- [16] Ma Y H, Chu X D, Tang G Y, Yao Y W. *Mater Lett*, 2013, 91: 133~135.
- [17] Wang J L, Shi Z X, Ge Y, Wang Y, Fan J C, Yin J. *Mater Chem Phys*, 2012, 136(1): 43~50.
- [18] Ji W F, Chang K C, Lai M C, Li C W, Hsu S C, Chuang T L, Yeh J M, Liu W R. *Compos, Part A-Appl S*, 2014, 65: 108~114.
- [19] Pham V H, Dang T T, Hur S H, Kim E J, Chung J S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(5): 2630~2636.
- [20] Xu Z, Gao C. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6716~6723.

Synthesis and Property of Compositd Phase-change Microcapsules from PMMA Shell and n-Oct Core

WANG Hong-jie^{1, 2}, CAO Ye¹, ZHAO Na¹, PAN Xian-miao¹, WANG He^{1*}

(1. *School of Textile and Garment, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China*;

2. *Anhui Province International Cooperation Research Center of Textile Structure Composites, School of Textile and Garment, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China*)

Abstract: In this study, functionalized graphene composited phase change material microcapsules were designed and synthesized using n-octadecane (n-oct) and polymethylmethacrylate (PMMA) as core materials and shell materials, respectively, by one-step *in-situ* polymerization technology. The surface morphologies, phase change properties, crystallization structure and thermal stabilities of the microcapsules were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The results show that the prepared microcapsules are in a regular spherical shape and have dimples on the surface. The sizes of the prepared microcapsules are in the range of 1-200 μm with an average diameter about 35 μm . The functionalized graphene plays an important role in inducing the crystallization of phase change material microcapsules, decreasing the super-cooling degree of phase change material, but has little effect on the thermal stability of microcapsules. The minimum super-cooling degree of composited microcapsules can reach 2 $^{\circ}\text{C}$ and the thermal stability temperature can approach 178.1 $^{\circ}\text{C}$ when the addition of functionalized graphene is 0.3g.

Key words: Polymethylmethacrylate; N-octadecane; Phase-change microcapsule; Super-cooling degree