

知识介绍

超低温相变储能微胶囊研究进展

武卫莉^{1,2,*}, 李江坤¹

(1. 齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006;

2. 黑龙江省高校聚合物复合改性重点实验室, 齐齐哈尔 161006)

摘要:随着科技的进步,低温环境是人们不得不进入的领地,而适合人体温度的保温材料是进入这些领域的前提。相变储能材料以其独特的储能、放热机理而成为当今社会研究的热点。本文综述了相变储能微胶囊的研究意义、国内外的研究现状,重点阐述了软单体丙烯酸丁酯(BA)和硬单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)作为壁材的微胶囊形成过程及不同种类单体对微胶囊形貌的影响,同时对微胶囊和硅橡胶的复合做了展望。

关键词:超低温; 相变; 微胶囊

引言

珠峰、太空、深海等领域是当今人们逐渐探索的未知领域,寒冷的冬季、低温的实验操作过程(在低温下手术、在液氮下操作等)也是人类躲不开的生活过程。在这些过程中,如果有合适、舒适的保温材料,将给我们的生活带来更多的方便和更广的活动空间。

由此低温防护保温材料的研究已引起了人们的关注。如低温实验操作条件下所带的防护手套,是利用手套夹层的相变储能材料实现保温的,该材料在室温下能够吸热发生相变。其相变过程如图 1 所示。

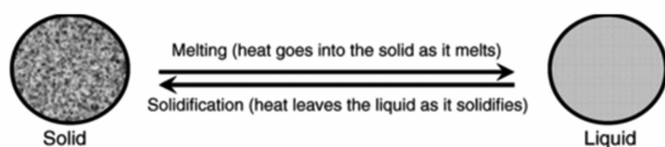


图 1 储能胶囊相变过程

Figure 1 Phase transition process of energy storage capsule

图 1 是在高温时固体变成液体,在低温的液体释放自身的热能变成固体,此相变过程虽然看似简单,但在一定的时间内能够延缓温度随着环境快速降温,从而达到保护人体的作用。然而,液体胶囊易破损,需要进行保护,并使之能够加工成型,这就对胶囊的壳核材料有一定的要求,也是目前研究的重点。即要让该材料在低温条件下具有很好的韧性,不会坚硬成为固体,这样才能保证材料能够在低温环境下实现灵活方便的操作。在所有的橡胶中,硅橡胶的耐低温性能和生理惰性是做最好的,普通的硅橡胶就能达到在 -50°C 也能保持弹性,同时也对人无毒无害^[1]。它主要应用在航天工业、医疗器械等方面,所以硅橡胶作为相变储能材料核壳粒子的载体非常合适。这样可以达到超低温保护、灵活轻便、舒适的最佳的防护性能。图 2 为设计的超低温防护手套材料与传统保温隔热材料对比,应用了相变材料核壳涂层是两者在结构上的区别。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.08.013

收稿:2014-12-29;修回:2015-03-21;

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

* 作者简介: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.

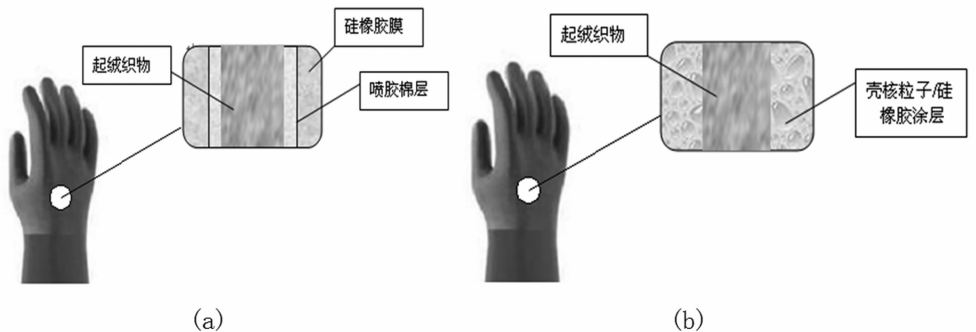


图 2 低温防护手套的多层复合结构示意图

(a) 传统材料; (b) 新型相变核壳涂层材料

Figure 2 Multi-layer composite structure of low-temperature protective gloves

(a) Traditional materials; (b) New phase core-shell coating materials

1 储能微胶囊研究现状

人类抵御恶劣环境最有力的手段是可加热服装,采用电加热服装、太阳能热服装、化学能热服^[2]和相变材料热服等^[3]。传统的保温隔热(冷)材料的研发主要基于保温隔热原理。近年来,随着科学技术的发展,智能保温材料已引起了人们的关注,特别是在低温防护服中增加热源,提高防护服对人体内环境温度的保护^[4]。如在纺织纤维中添加可以反射人体红外热的无机粒子、在织物间复合金属电阻丝,并配置电池等移动供电设备以实现电能供热等^[5]。在上世纪 80 年代,美国宇航局(NASA)的一项研究中提出将一种基于相变材料(phase-change materials,简称 PCM)的新技术应用于保护宇航员和珍贵设备上,使其免受外太空温度急剧变化的影响^[6]。这一研究,开启了以应用相变材料微胶囊为代表的蓄热调温材料的新思路。

1.1 国内储能微胶囊研究现状

在国内,储能相变材料的理论和应用研究比较晚,起步于上世纪 80 年代,张寅平等^[7]在共晶 PCM 熔点及溶解热的预测、堆积床相变换热器性能的研究、贮热相变材料的制备及相变材料导热性能改善等方面进行了研究,并申请了多项专利,对 PCM 在我国新疆地区墙体中的应用作了大量的分析和实验研究。武汉理工大学马保国等^[8]研究了以水玻璃硅氧结构为壁材,包裹十八烷酸为芯材,制备出了相变微胶囊材料,并进一步研究了其表面强化技术。在微胶囊的制备工艺、表面强化、以及相变材料在墙体结构中的初步应用进行了研究并得出了相应的研究成果。青岛科技大学刘尧等以阴离子型聚氨酯为壁材,正十八烷为芯材,制备出了相变纳米胶囊,并对芯材含量的影响做了进一步的分析^[9]。不同质量比的 $Mg\ Cl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的混合水合盐,作为储热相变材料表现出良好的热性能,具有相变温度适合、过冷度小、相变潜热大和长期循环性能稳定等特点,可以作为潜在的储热相变材料^[10]。此外,南京航空航天大学航空宇航学院李凤志等^[11]研究了核-壳粒子半径及含量对织物热湿性能影响,他们基于织物热湿耦合模型,对相变问题采用显热容法处理,模拟结果发现核-壳粒子含量越多,半径越小,延迟织物内温度变化的幅度越大,但延迟时间短。

1.2 国外核壳储能粒子的研究现状

在国外,有很多国家早已从事着方面的研究,在这之中,美国一直处于科学的最前沿。最早对于这方面的关注起于能源危机,随后储能技术的基础应用研究在欧美、日本等国兴起,并成为开发能源、提高能源利用率的重要技术之一^[12]。Maria 博士从 1950 年就着手对相变材料进行研究,他发现化学物质硼砂可以把十水硫酸钠的过冷温度降低近 3℃,并预计测出了该材料的相变次数可以达到 2000 次^[13]。而美国也是最早将核壳储能材料航天飞机的仪器、仪表及材料所需的恒温控制中。在民用方面^[14],用浸泡法

将十八烷制成相变墙板,做成房屋并与普通房屋进行比较,发现该房屋温度比较平稳,如果将该相变材料应用于建筑中,可以提高舒适性,削减电力的高峰负荷^[15]。

而在这方面,日本德国在相变理论方面的研究也处于领先领域。上世纪 70 年代早期,日本三菱电子公司和东京电力公司联合进行了用于采暖和制冷系统的 PCM 的研究,他们研究了水合硝酸盐、磷酸盐、氟化物和氯化钙等相变物质,尤其注重其在制冷和空调系统中的贮能^[16]。东京科技大学工业和工程化学系研究了一系列可用于建筑物取暖的硝酸共晶水合盐,从中筛选出性能较好的 $\text{MgCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的共晶盐 PCM。位于 Ibaraki 的电子实验室对相变温度范围为 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 的硝酸盐及他们的共晶混合物进行了研究^[17]。德国的 Salaün 等^[18]对 $-68^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 的 PCM 作了研究,他们推荐在贮冷中采用氟化钠和水的共晶盐($-4.5^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$),在低温贮热或热泵中应用四水氟化钾,在建筑物采暖系统中,采用水合氯化钙(29°C)或 Na_2HPO_4 (35°C)。Krichel 绘制了大量 PCM 的物性图表。他认为石蜡,水合盐类和饱和盐是 100°C 以下贮能用相变材料的最佳材料^[19]。

对于核壳储能粒子的研究,国内外研究人员虽然也取得了一定的成果,但是将其广泛应用于人们生活,尤其是在超低温环境下保温材料方面还要进一步研究。

2 储能微胶囊制备过程

根据前文的叙述可以看出,十八烷是人们广泛使用的相变储能胶囊芯材。因此本课题组分别选用苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)为壁材原料,以正十八烷为囊芯,制作出核壳粒子微胶囊材料,其中相变储能胶囊制备过程如图 3 所示。

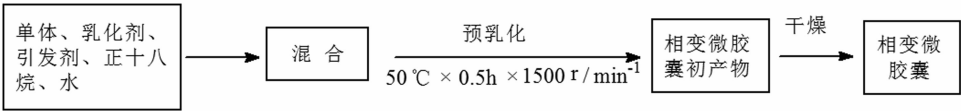


图 3 相变储能胶囊制备过程
Figure 3 Stored capsules preparation of phase transition

在乳化剂和高速搅拌的作用下将正十八烷分散为微小液滴形成乳液,在乳液中滴加预聚体溶液,调节 pH 值并加热,使预聚体聚合生成交联高分子不断沉积于正十八烷液滴表面,从而形成以正十八烷为囊芯,共聚物为囊壁的相变材料胶囊。

整个制备过程分为乳液的制备,预聚体的合成、胶囊化过程及后处理四个部分。

2.1 合成的机理过程

第一步是将油溶性的正十八烷油相分散在含有乳化剂的水相中,乳化剂分子的吸附在十八烷油滴的表面,形成稳定的小油滴,乳化剂分子在整个聚合过程中起着提供反应界面的作用,同时也起到保护油滴的作用。

第二步是分散滴加壳单体和引发剂,由于壳单体是油浸性物质,根据浓度差壳单体会向十八烷内移动、但是加入的引发剂过硫酸钾(KPS),是水溶性性引发剂,进入不到十八烷内,只能在十八烷的表面进行反应。当温度达到引发剂的分解温度后,会在十八烷的表面发生单体的链引发、链增长、链终止,最终进行自由基聚合。由于浓度差,十八烷内的单体也会向壳单体表面移动进行聚合反应。随后,加入的壳单体会补充在表面消耗的单体进行聚合反应。反应生成的聚合物与单体和正十八烷油滴不相容,发生相分离并在界面处沉积,这是因为在此系统中水聚合物界面具有最小的界面能。最终在十八烷油滴的表面形成由内向外的囊壁,而加入的引发剂和壳单体主要对正十八烷微胶囊起到进一步包裹作用。

2.2 TEM 分析

根据以上对形成过程的研究,本课题组对超低温相变储能微胶囊进行了研究,用正十八烷作为囊芯,不同的软硬单体原料作为壁材,制备了多种产品,其研究结果如图 4 所示。

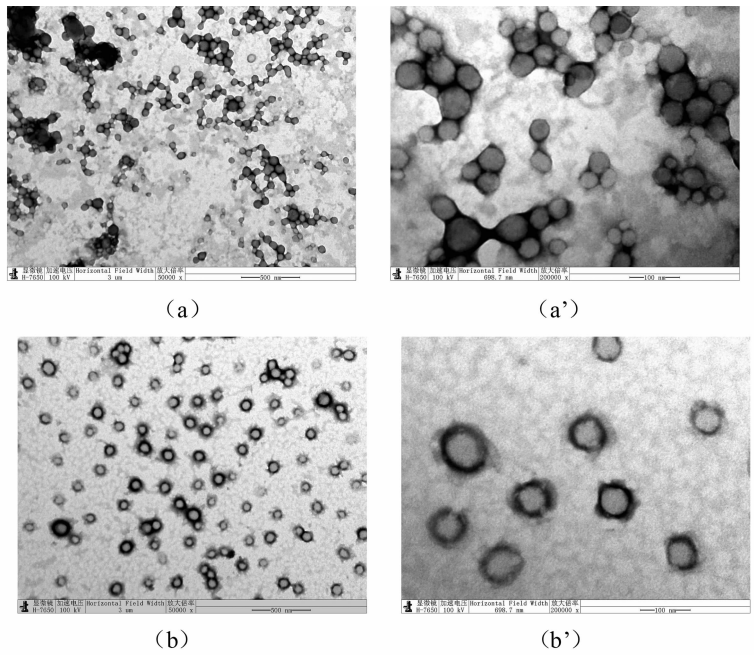


图 4 合成核壳粒子的透射电镜图

(a), (a')丙烯酸丁酯(BA)放大 50000 倍,200000 倍;(b), (b')甲基丙烯酸甲酯(MMA)放大 50000 倍,200000 倍

Figure 4 TEM images of synthetic core-shell particles

(a), (a') BA magnified 50000, 200000; (b), (b') MMA magnified 50000; 200000

通过对比两张放大 5 万倍的 TEM 图分析,可以看出通过 St 和硬单体 MMA 合成的核壳粒子分散均匀,而且黏附在一起的少;而通过 St 和软单体 BA 合成的核壳粒子的分散效果不好,而且粒子集中,致使包裹不好。

这种现象通过 20 万倍的放大观察更明显。在图 4(a)中可以观察到核壳粒子的黑色外壁粘合在一起,致使粒子无法分散,从而也导致核壳粒子的粒径分布不均匀;而在图 4(b)中,这种现象得到明显的改善,核壳粒子单独分散而且外壁都是单一均匀包裹,而且粒径相差不大。由此我们可以看出,用硬单体 MMA 的效果更好。

3 展望

综上所述,国内外的学者已经对相变储能胶囊及其复合材料进行了一定的研究并取得了一定的成绩,但距离生活中的应用还有一段距离。并且主要研究内容大多是关于核壳粒子与塑料复合,与纤维复合的都有报道,而利用相变储能胶囊作为低温防护材料研究尚未见报道。因此可以通过相变储能粒子作为填充物,使物质具有保温恒温的能力,用橡胶作为保护层并起到成型的作用,使物质具有弹性和耐超低温性。因此可以使两者复合,进行超低温相变储能微胶囊复合材料研究。相信在不远的将来,两者的复合将会有广阔的发展前景。

参考文献:

[1] 米志安,黄艳华,苏正涛. 特种橡胶制品,2011,32(1):33~35.
[2] 施楣梧. 高科技纤维与应用,2008,33(6):19~22.
[3] Bhat N V, Seshadri D T, Nate M M. J Appl Polym Sci, 2006, 102(5), 4690~4695.
[4] Mondal S. Appl Therm Eng, 2008,28, 1536~1550.
[5] 樊耀峰,张兴祥,王学晨. 高分子材料科学与工程,2005,21(1): 288~292.

[6] Takeshi-K. Japan J Plan Envir Eng, 2001;540~550.

[7] 张寅平,葛新石,苏跃红. 中国科学技术大学学报,1995,25(4):474~478.

[8] 蹇守卫,马保国,李相国,金磊,穆松,张琴. 高校化学工程学报,2010,24(2):280~285.

[9] 刘尧,魏燕彦,孔维良,宗成中. 高分子材料科学与工程, 2014,30(5):172~176.

[10] 祝丹婷,钱静,蔡蓉. 包装工程,2015,36(1):65~69.

[11] 李凤志,朱云飞,王鹏飞,曹业玲. 南京航空航天大学学报, 2009,41(4):456~460.

[12] Alkan C, Karaipekli A. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(1):143~147.

[13] Telkes M. USA:Academie Press Inc,1980;377~404.

[14] Ren L, Zhang M Y, Han Y, Gui Y, Song L X. J Polym Res, 2014,21:613~619.

[15] Hu H L, Zhang D, Yu W M, Sugawara K, J Elect Mater, 2014, 43(7): 2548~2552.

[16] Leibacher L, Dietze W, Hahn P, Wang J T, Schmitt S, Dual J. Microfluid Nanofluid, 2014,16(3):513~524.

[17] Shi S, Yu Y, Wang T, Wang Q M, Wang C, Kuroda S I. Chinese J Polym Sci, 2014, 32(5): 524~530.

[18] Salaün F, Devaux E, Bourbigot S, Rumeau P. Thermochimica Acta, 2010, (506):82~93.

[19] Kriehel J. Solar Energy Engineering, 1991,(113):224~249.

Research and Progress of Stored Energy and Phase Transition Microcapsules under Ultra-low Temperature

WU Wei-li^{1,2,*}, LI Jiang-kun¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. Key Laboratory of Polymer Composition and Modification, College of Heilongjiang Province, Qiqihar 161006, China)

Abstract:With the progress of science and technology, low-temperature environment is forcing people to enter the territory, and the thermal insulation material, which it is suitable for human body temperature, is the precondition into these areas. Stored energy and phase transition material with its unique energy storage and heat release mechanism have become a hot research topic in today’s society. In this paper, the importance of stored energy and phase transition microcapsules, research status in domestic and foreign, were introduced. It was elaborated microcapsule formation process by the soft monomer butyl acrylate (BA) and hard monomer methyl methacrylate (MMA) as the wall material, and the influence of the monomers types on microcapsule morphology, Finally, the development trend of microcapsule and silicone rubber composites was previewed.

Key words: Ultra-low temperature; Phase transition; Microcapsules