

# 新型网状结构囊壁微胶囊化相变材料的制备

申天伟, 陆少峰\*, 邢建伟, 宋庆文, 辛 成

(西安工程大学纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:**以硬脂酸丁酯为囊芯材料, 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二乙烯三胺(DETA)、季戊四醇为单体, 采用界面聚合法制备一种新型网状结构囊壁微胶囊化相变材料。利用扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、热重同步分析仪(TG)和差式扫描量热仪(DSC)对所制备微胶囊的表面形貌、化学结构、热稳定性和储热性能进行表征。结果表明, 胶囊化后相变材料的熔融温度基本没有发生改变, 熔融热焓明显降低, 这与胶囊囊芯的质量分数降低有关。

**关键词:**微胶囊; 网状囊壁; 相变材料; 界面聚合; 制备

**中图分类号:** TB34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2019)01-0110-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.01.023

## Preparation of novel microencapsulated phase change materials with a reticulated cyst shell

SHEN Tian-wei, LU Shao-feng\*, XING Jian-wei, SONG Qing-wen, XIN Cheng

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

**Abstract:** A novel microencapsulated phase change materials (MEPCMs) with a reticulated cyst shell are prepared by interfacial polymerization method using butyl stearate as core material, and isophorone diisocyanate (IPDI), diethylene triamine (DETA) and pentaerythritol as monomers. The surface morphology, chemical structure, thermal stability and heat storage properties of MEPCMs are investigated by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermo gravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimeter (DSC). The results indicate that after encapsulation, the melting temperature of the materials remains unchanged but the fusion enthalpy drops significantly, which is related to the decrease of mass fraction of capsule core.

**Key words:** microcapsules; reticulated cyst shell; phase change material; interfacial polymerization; preparation

目前能源危机已经成为全球性问题, 提高能源利用效率是人类实现减少消耗清洁能源以及降低环境污染目标的关键<sup>[1]</sup>。由于相变材料在所需的工作温度范围内能量存储密度高, 因而被认为是储能领域具有广阔发展前景的材料之一<sup>[2-4]</sup>, 然而导热性差、相变时易泄漏等问题使得相变材料的实际应用受到很大限制<sup>[5]</sup>。采用微胶囊技术将相变材料包裹起来制成微胶囊化相变材料, 其具有的核-壳结构可以保护相变材料免受外界环境干扰。目前, 微胶囊化相变材料的制备方法主要有界面聚合法<sup>[6]</sup>、原位聚合法<sup>[7]</sup>、复凝聚法<sup>[8]</sup>和悬浮聚合法<sup>[9]</sup>, 界面聚合法由于具有反应速度快、反应条件温和以及渗透性低等独特优点被广泛关注<sup>[10]</sup>。Zhou 等<sup>[11]</sup>通过 IPDI 和 DETA 之间的界面聚合, 用旋转填充床合成了一系列聚脲微胶囊相变材料, 所制备的微胶

囊形貌为球形。Zhan 等<sup>[12]</sup>以 IPDI 和乙二胺(EDA)为壳单体制备了聚脲微胶囊相变材料, 抗渗透实验结果表明, 核/壳比为 75/25 的微胶囊具有相对良好的致密性和稳定性。Wu 等<sup>[13]</sup>通过 IPDI 和六亚甲基二胺(HMDA)的界面聚合, 合成了一种含有薄荷香味的新型相变微胶囊, 该微胶囊相变材料在 150℃ 以下能够保持良好的热稳定性。然而, 由于二异氰酸酯与多胺类化合物之间反应速率较快, 且形成的聚脲树脂为线性结构, 因而制得的微胶囊渗透性较强, 芯材易发生泄漏, 稳定性和致密性较差, 使其应用受到很大限制。

笔者采用界面聚合法, 以硬脂酸丁酯为芯材, 以反应活性较低的脂肪族异氰酸酯 IPDI 为异氰酸酯组份, 分别与二元的二乙烯三胺(DETA)和四元的季戊四醇反应形成新型网状结构囊壁微胶囊化相变

收稿日期: 2018-04-17; 修回日期: 2018-11-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51403169); 陕西省教育厅重点实验室项目(15JS029); 中国博士后科学基金面上资助项目(2017M622620); 研究生创新基金项目(chx201809)

作者简介: 申天伟(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能高分子材料, stw9403@163.com; 陆少峰(1979-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子材料及智能纺织品的研究, 通讯联系人, 029-82330176, lsf622@163.com。

材料,进一步提高了微胶囊化相变材料的致密性和稳定性,并分析了乳化转速对微胶囊表面形貌和粒径分布的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

硬脂酸丁酯,化学纯,天津市光复精细化工研究所生产;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),广东昊毅化工科技有限公司生产;二乙烯三胺,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐,自制。

### 1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱仪,Spectrum Two型,美国Perkin Elmer公司生产;扫描电子显微镜,Quanta-450-FEG型,美国FEI公司生产;剪切乳化搅拌器,JRJ-300-I型,上海标本模型厂生产;差示扫描量热仪,DSC1型,瑞士Mettler Toledo公司生产;热重同步分析仪,TGA2型,瑞士Mettler Toledo公司生产。

### 1.3 微胶囊的制备

首先在35℃条件下,将30.0 g硬脂酸丁酯和6.8 g IPDI混合均匀形成油相,然后将该油相混合液加入到35℃含有1.5 g苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐(SMAS)的200 mL蒸馏水中,并在剪切乳化机上以一定的转速乳化分散10 min,形成稳定的水包油(O/W)型乳液。然后将该乳液倒入三口烧瓶中,在400~600 r/min条件下向上述乳液中滴加含有2.2 g DETA的蒸馏水溶液,滴加完毕后,在40℃条件下保温反应1 h,升温至60℃滴加含有2.0 g季戊四醇的蒸馏水溶液后继续保温2 h,然后升温至80℃保温6 h,降温,出料。将所制备的微胶囊抽滤,用70℃蒸馏水洗涤去除未反应的单体和芯材,然后在70℃充分干燥。

### 1.4 性能测试

#### 1.4.1 表面形貌

将制备好的微胶囊样品置于恒温鼓风干燥箱内,于70℃持续烘干至恒重后,放于样品池上进行喷金,用Quanta-450-FEG型扫描电子显微镜对微胶囊相变材料表面形貌进行观察。

#### 1.4.2 化学结构

利用Spectrum Two型傅里叶红外光谱分析仪(Perkin Elmer公司)对所制备微胶囊的化学结构进行表征,波数范围为4 000~500  $\text{cm}^{-1}$ ,采用ATR方法进行测试。

#### 1.4.3 热稳定性

将微胶囊样品置于100℃鼓风烘箱中烘干至恒重,利用瑞士梅特勒仪器公司生产的TGA2型热重同步分析仪测量样品的热失重变化,测温区间为50~600℃,升温速度为10℃/min,参比物为Al2O3,气氛为N<sub>2</sub>。

#### 1.4.4 相变性能

利用DSC1型差式扫描量热仪(DSC)对微胶囊的相变温度及相变热焓进行测定,测温区间为-30~90℃,升温速率10℃/min,以氮气作为保护气氛,参比物为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳化转速对微胶囊表面形貌的影响

通过界面聚合法获得的微胶囊产物的粒径取决于微胶囊颗粒乳化分散过程中乳化液滴的大小,并且乳化液滴的大小取决于乳化阶段的结构、搅拌速度、容器的形状和乳化剂<sup>[14]</sup>。因此,在通过界面聚合法制备微胶囊化相变材料的过程中,选择合适的反应条件和控制乳化液滴的大小至关重要。利用扫描电子显微镜观察不同乳化转速条件下所制备微胶囊的表面形貌,结果如图1所示。

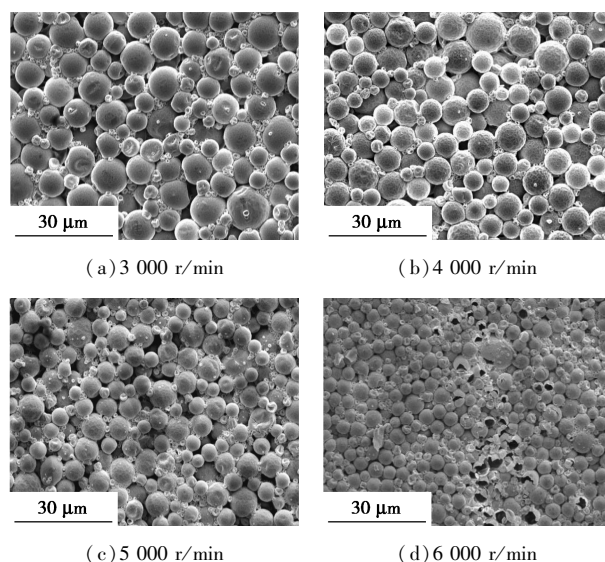


图1 不同乳化转速制备的微胶囊的SEM图

从图1中可以看出,不同乳化转速所制备的微胶囊均呈球形分布,轮廓清晰、分散状态良好,这是由于季戊四醇为含有4个羟基的多元醇,通过聚合反应所形成的网状交联囊壁完整致密,网状囊壁对芯材的保护能力较强,未发生芯材泄漏造成胶囊颗粒间黏连现象。从图1中还可以看出,所制得微胶囊表面均有轻微凹陷,这是由于IPDI分子链中不存

在苯环,因而分子链更具柔韧性,所制备的网状结构囊壁微胶囊在连续冷却和加热循环过程中,由于体积收缩造成微胶囊表面凹陷,相关研究表明,这种凹陷可以提高微胶囊承受压力的能力,在实际应用过程中不易破损<sup>[15]</sup>。微胶囊颗粒之间的主要不同之处在于粒径大小及其分布情况。当乳化转速为 3 000 r/min 时,微胶囊颗粒大小不均一,分布范围较宽,随着乳化转速的增加,微胶囊粒径逐渐降低,分布趋于均一;进一步增加乳化转速至 6 000 r/min 时,微胶囊粒径最小,但部分胶囊颗粒出现破损,这是因为乳化转速过高使得微胶囊颗粒比表面积增大,胶囊囊壁无法对芯材进行有效包覆,囊壁形成不均匀,使得微胶囊颗粒耐受压力能力较低,从而在相互碰撞中发生破裂。

## 2.2 乳化转速对微胶囊粒径分布的影响

在通过界面聚合法制备微胶囊的工艺参数中,乳化转速是影响微胶囊粒径大小及其分布的关键因素之一,因此研究了不同转速(3 000、4 000、5 000 r/min 和 6 000 r/min)对所制备微胶囊粒径分布的影响。对所制备的网状结构囊壁微胶囊进行 350 个个体取样,统计微胶囊的粒径,结果如表 1 所示。

表 1 不同转速下微胶囊粒径分布及数量统计

		转速/(r·min <sup>-1</sup> )							
		3000		4000		5000		6000	
微胶囊 粒径/ μm	数量/ 个	微胶囊 粒径/ μm	数量/ 个	微胶囊 粒径/ μm	数量/ 个	微胶囊 粒径/ μm	数量/ 个	微胶囊 粒径/ μm	数量/ 个
2.0~3.2	7	2.0~3.1	4	1.0~1.8	0	1.0~1.8	3		
3.2~4.4	41	3.1~4.2	35	1.8~2.6	9	1.8~2.6	31		
4.4~5.6	45	4.2~5.3	49	2.6~3.4	35	2.6~3.4	90		
5.6~6.8	56	5.3~6.4	71	3.4~4.2	92	3.4~4.2	102		
6.8~8.0	64	6.4~7.5	68	4.2~5.0	116	4.2~5.0	72		
8.0~9.2	61	7.5~8.6	66	5.0~5.8	52	5.0~5.8	39		
9.2~10.4	41	8.6~9.7	32	5.8~6.6	26	5.8~6.6	8		
10.4~11.6	23	9.7~10.8	14	6.6~7.4	10	6.6~7.4	3		
11.6~12.8	10	10.8~11.9	7	7.4~8.2	8	7.4~8.2	1		
12.8~14	1	11.9~12.5	4	8.2~9.0	2	8.2~9.0	1		

由表 1 可以看出,4 组微胶囊的粒径分布范围在 1.0~14 μm,大部分微胶囊粒径都分布在 2.6~9.2 μm 的范围之内。其中,乳化转速为 3 000、4 000、5 000 r/min 和 6 000 r/min 所制备相变微胶囊个数最多的粒径范围分别为 6.8~8.0、5.3~6.4、4.2~5.0 μm 和 3.4~4.2 μm。

对统计的微胶囊个体的粒径进行数学分析,计算不同转速下微胶囊的平均粒径和标准差,结果如表 2 所示。

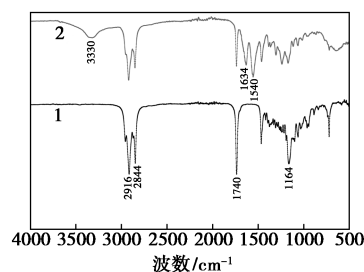
表 2 微胶囊的粒径分析

转速/(r·min <sup>-1</sup> )	3000	4000	5000	6000
统计量/个	350	350	350	350
平均粒径/μm	7.29	6.72	4.90	3.88
标准差	2.30	1.98	1.31	1.07

通过表 2 可以看出,乳化转速为 3 000、4 000、5 000 r/min 和 6 000 r/min 所制得微胶囊的平均粒径分别为 7.29、6.72、4.90 μm 和 3.88 μm,标准差分别为 2.30、1.98、1.31 和 1.07,4 组微胶囊的平均粒径在 3~8 μm 之间。根据分析结果可以看出,微胶囊制备过程中乳化转速的不断增加会降低微胶囊的平均粒径,使得微胶囊粒径分布的标准差也逐渐降低,表明乳化转速的增加有助于微胶囊的粒径降低和粒径分布趋于集中。

## 2.3 红外光谱分析

通过表面形貌和粒径分布分析结果,对乳化转速为 5 000 r/min 时所制备网状结构囊壁微胶囊相变材料进行化学结构表征,结果如图 2 所示。



1—囊芯材料硬脂酸丁酯;2—网状结构微胶囊

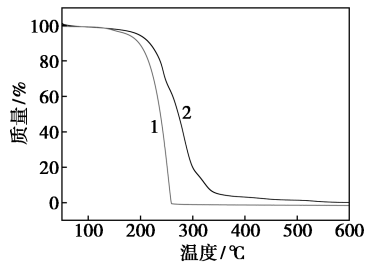
图 2 芯材硬脂酸丁酯和微胶囊的红外光谱图

从图 2 中可以看出,在 3 330 cm<sup>-1</sup>处出现了振动带,为 N—H 键的伸缩振动峰,在 2 916、2 844 cm<sup>-1</sup>处分别为甲基和亚甲基的伸缩振动吸收谱带,1 636 cm<sup>-1</sup>处为聚脲中羰基 C=O 的伸缩振动吸收谱带,表明聚脲结构的生成。由于 2 220~2 280 cm<sup>-1</sup>处为异氰酸根的特征峰,从图 2 中谱线 2 可以看出,在 2 220~2 280 cm<sup>-1</sup>附近没有明显的吸收峰,说明异氰酸根已经反应完全。对比图 2 中谱线 1 可以看出,1 164 cm<sup>-1</sup>处为 C—O—C 伸缩振动吸收峰,1 740 cm<sup>-1</sup>存在硬脂酸丁酯的 C=O 键伸缩振动吸收谱带。这些数据表明,微胶囊中异氰酸根已经反应完全,生成了聚氨酯结构。另外,红外分析结果表

明,硬脂酸丁酯和聚脲及聚氨酯囊壁之间没有发生化学反应,未生成新的基团,相互之间仅为物理嵌合作用。

## 2.4 热稳定性分析

微胶囊囊壁对相变材料起保护和密封作用,是决定微胶囊化相变材料性能的关键因素。纯相变材料硬脂酸丁酯及微胶囊相变材料的热重曲线如图3所示。



1—硬脂酸丁酯;2—微胶囊

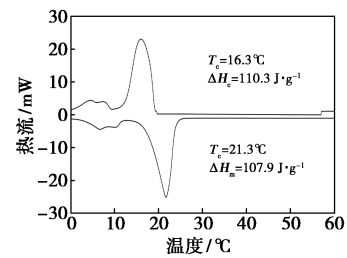
图3 硬脂酸丁酯和微胶囊的TG曲线

从图3中可以看出,当温度高于200℃时,芯材硬脂酸丁酯和微胶囊化相变材料均出现显著的质量损失,其中,芯材硬脂酸丁酯的热分解一步完成;微胶囊化相变材料的失重分为2个阶段:第1阶段在150~250℃之间,质量损失主要来自微胶囊化相变材料中硬脂酸丁酯的分解;第2阶段在250~400℃之间,主要为网状结构囊壁的分解。当温度升高至254℃时,硬脂酸丁酯完全挥发损失,而微胶囊仍有61.8%的质量保留,说明即使温度高于芯材的沸点仍然有部分芯材未发生泄露,这是因为季戊四醇参与聚合反应形成的网状结构囊壁为芯材提供了较好的保护机制,增大了失重温度的范围,因而微胶囊的致密性和耐热稳定性提高。

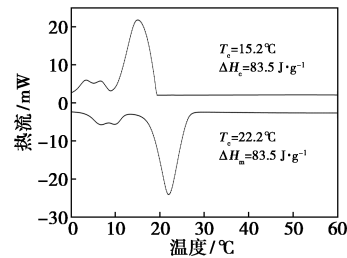
## 2.5 相变性能分析

为考察冷热循环过程中微胶囊相变材料的相变行为,利用差示扫描量热仪对所制备的微胶囊化相变材料进行测试,结果如图4所示。

从图4中可以看出,2张图的相变曲线相似,曲线中均只有1个熔融吸热峰和1个结晶放热峰,说明微胶囊化后芯材的相变行为没有发生改变。纯相变材料硬脂酸丁酯的熔融温度和熔融热焓分别为21.3℃和107.9 J/g;胶囊化后的熔融温度为22.2℃,熔融热焓为83.5 J/g。由此可以看出,胶囊化后相变材料的熔融温度略有提高,相变热焓降低,这是因为胶囊化后由于壁材的存在降低了相变材料的质量分数,同时储能密度降低,因此,出现相变热焓下降的现象。



(a) 囊芯材料硬脂酸丁酯



(b) 网状结构囊壁微胶囊

图4 硬脂酸丁酯和微胶囊的DSC曲线

## 3 结论

(1) 所制备的微胶囊样品大多数呈球形分布,轮廓清晰,表面完整致密;粒径分布显示,绝大部分微胶囊分布在2.6~9.2 μm之间,并且随着乳化转速的不断加,微胶囊的平均粒径逐渐降低,粒径分布的标准差同时逐渐降低,说明粒径分布趋于集中。

(2) 化学结构表征结果表明,微胶囊具有聚脲/聚氨酯结构;热稳定性分析表明,网状结构囊壁能够阻碍芯材挥发,当硬脂酸丁酯完全挥发损失时,微胶囊仍有61.8%质量保留率。

(3) DSC测试结果表明,胶囊化后硬脂酸丁酯的熔点与其本身熔点基本一致,说明网状结构囊壁的存在不影响硬脂酸丁酯的传热性能,胶囊化后相变材料的熔融热焓明显降低,这与囊芯相变材料的质量分数降低有关。

## 参考文献

- [1] Alva Guruprasad, Huang Xiang, Liu Lingkun, *et al.* Synthesis and characterization of microencapsulated myristic acid-palmitic acid eutectic mixture as phase change material for thermal energy storage [J]. *Applied Energy*, 2017, 203: 677-685.
- [2] Lin Yaxue, Jia Yuting, Alva Guruprasad, *et al.* Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2730-2742.
- [3] Souayfane Farah, Fardoun Farouk, Biwolle Pascal-Henry. Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings: A review [J]. *Energy and Buildings*, 2016, 129: 396-431.

(下转第115页)

应用前景颇为广泛。国内外关于 nZVI 去除 W(VI) 的系统研究尚未见报道,故笔者采用实验室自制 nZVI 对 W(VI) 的去除进行了系统研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钨标准溶液,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;硼氢化钠、无水氯化铁、钨酸钠、磷酸钠、氢氧化钠、硝酸、羟乙基哌嗪乙硫磺酸(HEPES)等均作为分析纯,上海国药集团有限公司生产。

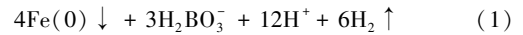
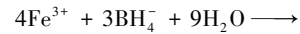
AL204 型电子天平,瑞士 Mettler Toledo 公司生产;雷磁 PHS-4A 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;JJ-1A 数显电动搅拌器,金坛市杰瑞尔电器有限公司生产;FD-1C-50 冷冻干燥箱,北京博医康实验仪器有限公司生产;Agilent 720ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP),美国 Agilent 科技公司生产;Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司生产;PHI 5000C ESCA System X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 PHI 公司生产;JEOL JEM 2011 型高清晰透射式电子显微镜(TEM),日本电子株式会社生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 nZVI 的制备

采用硼氢化钠还原法制备 nZVI,反应方程式如式(1)所示<sup>[9]</sup>。依次称取一定量的硼氢化钠和无水

氯化铁,分别溶于去离子水,NaBH<sub>4</sub> 溶液用蠕动泵(转速为 4 r/min)逐滴加入到 FeCl<sub>3</sub> 溶液中,反应后继续搅拌 15 min。制备所得 nZVI 分别用去离子水和无水乙醇清洗 3 次,用无水乙醇密封保存,置于 4℃ 的冰箱保存。



#### 1.2.2 nZVI 对 W(VI) 的去除实验

配制 1 g/L 的钨酸钠储备液(以 W 计)和 pH = 7.5 的 HEPES 缓冲溶液,在三颈烧瓶中依次加入 HEPES 缓冲溶液、钨酸钠溶液和 nZVI,共计 200 mL。依次考察 nZVI 质量浓度、初始 W(VI) 质量浓度、反应温度和磷酸根(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)等因素对钨酸根去除的影响。反应在敞开体系中进行,采用机械搅拌方式,反应时长为 2 h。在反应进行过程中定时采集样品溶液,经 0.45 μm 滤膜过滤并用 4% 稀硝酸酸化后于 ICP-AES 上测定。反应后的固相产物收集后采用真空冷冻干燥,用 XPS、TEM 进行表征分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 W(VI) 初始质量浓度的影响

在常温、nZVI 质量浓度为 0.3 g/L 条件下,考察 W(VI) 初始质量浓度(20、50、100、200 mg/L)对 nZVI 去除 W(VI) 的影响,结果如图 1 所示。从图 1

(上接第 113 页)

- [4] Huang Ming, Luo Yan, Zhong Yi, *et al.* Preparation and characterization of microencapsulated phase change materials with binary cores and poly (allyl methacrylate) (PALMA) shells used for thermo-regulated fibers [J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 655: 262-268.
- [5] Young Benjamin A, Wei Zhenhua, Rubalcava-Cruz Jose, *et al.* A general method for retrieving thermal deformation properties of microencapsulated phase change materials or other particulate inclusions in cementitious composites [J]. *Materials and Design*, 2017, 126: 259-267.
- [6] 梁丰收, 陈卫星, 马爱洁, 等. 界面聚合法制备异氰酸酯型微胶囊及其性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(2): 150-154.
- [7] Li Leyuan, Zou Deqiu, Ma Xianfeng, *et al.* Preparation and flow resistance characteristics of novel microcapsule slurries for engine cooling system [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 135: 170-177.
- [8] 海彬, 姜高亮, 芦雷鸣, 等. 复凝聚法制备石蜡相变储能微胶囊及其性能研究 [J]. *应用化工*, 2018, 47(1): 10-17.
- [9] Zhang Jiaojiao, Zhao Tianbo, Chai Yuqiao, *et al.* Preparation and characterization of high content paraffin wax microcapsules and mi-

cro/nanocapsules with poly methyl methacrylate shell by suspension-like polymerization [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2017, 35(4): 497-506.

- [10] 喻胜飞, 罗武生. 石蜡/聚脲相变微胶囊的制备及表征 [J]. *材料工程*, 2015, 43(07): 100-104.
- [11] Zhou Jian, Xu Weixing, Wang Yanan, *et al.* Preparation of polyurea microcapsules containing phase change materials in a rotating packed bed [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(34): 21196-21204.
- [12] Zhan Shiping, Chen Shuhua, Chen Li, *et al.* Preparation and characterization of polyurea microencapsulated phase change materials by interfacial polycondensation method [J]. *Power Technology*, 2016, 292: 217-222.
- [13] Wu Qian, Zhao Di, Jiao Xin, *et al.* Preparation, properties, and supercooling prevention of phase change material *n*-octadecane microcapsules with peppermint fragrance scent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(33): 8130-8136.
- [14] 李钰. 界面聚合聚脲微胶囊相变材料的制备及性能研究 [D]. 西安: 西安工程大学, 2015.
- [15] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Bahramian A R. Process optimization and modeling of microencapsulated phase change material using response surface methodology [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 70(1): 183-189. ■