

聚氨酯微胶囊相变材料的制备及性能

辛成, 陆少锋*, 申天伟, 肖超鹏, 张永生

(西安工程大学纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:以硬脂酸丁酯为芯材, 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)和三乙醇胺(TEA)为反应单体制备壁材, 采用界面聚合法制备具有储热能力的聚氨酯微胶囊相变材料, 并对所制微胶囊的表面形貌、红外结构、热稳定性、相变性能和致密性进行表征分析。结果表明, 所制微胶囊呈球形结构均匀分布, 熔融温度(ΔT_m)和熔融热焓(ΔH_m)分别为20.60℃和84.09 J/g, 储热性能优异。热稳定性和致密性分析表明, 当TEA质量为4.5 g、芯材完全失重时, 微胶囊的质量保留率最高为52.6%, 120℃持续烘干6 h, 质量损失率最低仅为21.8%, 表明所制备的微胶囊具有良好的热稳定性和致密性。

关键词:微胶囊; 相变材料; 聚氨酯; 制备; 性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0100-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.022

Preparation and properties of polyurethane microencapsulated phase change materials

XIN Cheng, LU Shao-feng*, SHEN Tian-wei, XIAO Chao-peng, ZHANG Yong-sheng

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

Abstract: Polyurethane microencapsulated phase change materials (MicroPCMs) with a thermal storage capacity is successfully prepared via interfacial polymerization method by using butyl stearate as core material and using the shell materials made from 2,4-toluene diisocyanate (TDI) and triethanolamine (TEA). The surface morphology, infrared structure, thermal stability, phase change performance and compactness of the prepared microcapsules are characterized and analyzed. The results show that the microencapsulated phase change material has a spherical structure and distributes uniformly, with a melting temperature (ΔT_m) of 20.60℃ and a melting heat enthalpy (ΔH_m) of 84.09 J·g⁻¹, representing an excellent heat storage performance. Analysis on thermal stability and compactness shows that the mass retention rate of the microcapsule can reach the highest, 52.6% as the amount of TEA is 4.5 g and the weight of the core material has been completely lost. After drying at 120℃ for 6 hours, the lowest mass loss rate is only 21.8%, indicating that the prepared microcapsules have good thermal stability and compactness.

Key words: microcapsule; phase change material; polyurethane; preparation; property

随着世界人口的增多及不可再生资源的减少, 节能减排已成为人类发展的总体趋势。相变材料由于具有良好的储放热特性^[1-3], 在发生相变过程中可以进行吸热和放热反应, 实现能源的循环利用, 因此成为能源领域的研究热点。但纯相变材料在实际使用过程中存在较多问题^[4-5], 如相变材料的损失、具有腐蚀性以及与基体材料不易结合等, 极大地限制了其应用范围。为了克服纯相变材料在使用过程中的多种问题, 微胶囊相变材料应运而生^[6-8], 微胶囊相变材料是对相变材料进行微胶囊化, 将相变材料包裹在壁材里面, 避免相变材料与外界环境直接接触, 同时也具有良好的储热性能, 从而拓展了相变材料的使用范围。目前, 微胶囊相变材料的制备方法主要采用化学法中的原位聚合法^[9-11], 因其工艺成熟、成本低廉, 且所制备的微胶囊致密性和稳定性

较好, 受到较多研究者的青睐, 但多数原位聚合法在制备过程及所制得的样品中都含有游离甲醛^[12-15]。为了避免游离甲醛带来的环保问题, 笔者采用界面聚合法, 以硬脂酸丁酯为芯材, 2,4-甲苯二异氰酸酯和三乙醇胺为反应单体, 制备具有无甲醛的聚氨酯微胶囊相变材料。

1 试验部分

1.1 试剂及仪器

硬脂酸丁酯, 分析纯, 熔点 18~22℃, 天津市光复精细化工研究所生产; 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI), 工业品, 成都艾科达化学试剂有限公司生产; 三乙醇胺(TEA), 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司生产; 苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐(SMAS), 工业品, 美国 Hercules 公司生产。

收稿日期: 2018-06-15; 修回日期: 2019-01-10

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)

作者简介: 辛成(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事功能高分子材料的研究, xc6193@126.com; 陆少锋(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, lsf622@163.com。

HH-1 型电热恒温水浴锅和 101 型电热鼓风干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司生产;JJ-1 型精密增力电动搅拌器,上海浦东物理光学仪器厂生产;HX502T 型电子天平,慈溪市天东衡器厂生产;T18 digital ULTRA-TURRAX 数显分散机,德国 IKA 生产;Quanta-450-FEG 型扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司生产;Spectrum Two 型傅里叶红外光谱分析仪(FT-IR),Perkin Elmer 公司生产;TGA2 型热重分析仪(TG)和 DSC1 型差示扫描量热仪(DSC),瑞士梅特勒仪器公司生产。

1.2 微胶囊的制备

采用界面聚合法制备微胶囊相变材料,具体步骤如下:首先配制水相体系,称取 1.5 g SMAS 粉末,倒入 200 mL 去离子水中,搅拌均匀;接着配制油相体系,将 30 g 硬脂酸丁酯和 7.5 g TDI 混合均匀。将水相体系置于剪切乳化机(转速为 7 000 r/min)中,然后将油相体系倒入水相体系中持续乳化 10 min,再将所得悬浮液转移到三口烧瓶中,在不断搅拌下向体系加入 10 mL 4.5 g TEA 溶液,30℃ 条件下保温 1 h,40℃ 保温反应 2 h,升温至 70℃,保温 3 h,降温出料,最后将所得微胶囊产品洗涤、抽滤后进行干燥,得到微胶囊粉末。

1.3 测试方法

利用扫描电镜对微胶囊的表面形貌进行观察,测试电压为 10 kV;利用红外光谱分析仪对微胶囊的结构进行分析,波数为 4 000~500 cm^{-1} ,测试方法为 ATR 法^[16];利用热重分析仪对微胶囊的热稳定性进行测试,温度范围为 50~600℃,仪器升温速率为 10℃/min,参比物为 Al_2O_3 ,气体为 N_2 ;利用差示扫描量热仪对微胶囊的相变行为进行测定,温度范围为 -20~70℃,升温速率为 3℃/min,气体为 N_2 ;利用持续烘干法对微胶囊致密性进行分析,称取约 1 g 的微胶囊粉末,置于烘箱中持续烘干,计算微胶囊烘干前后的质量损失率,温度为 120℃,时间为 6 h。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

TEA 质量分别为 2.5、3.5、4.5 g 和 5.5 g 时,微胶囊的表面形貌如图 1 所示。由图 1 可以看出,所制备的多数微胶囊成球形结构,TEA 质量为 2.5 g 和 3.5 g 时,微胶囊数量较少,微胶囊之间粘连现象较严重,这是因为 TEA 质量不足,导致壁材形成过程受阻,因此微胶囊的成囊率低,表面形貌较差。当 TEA 质量等于或高于 4.5 g 时,形成微胶囊的数量

较多,说明成囊率较高,且微胶囊分布较均匀,形貌相对较好。

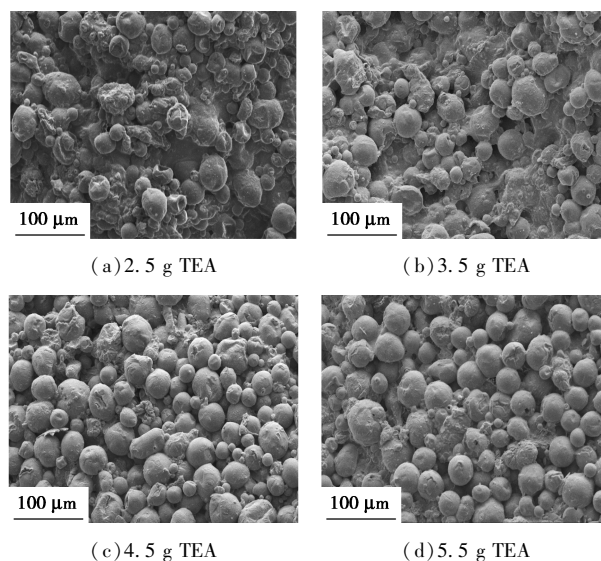
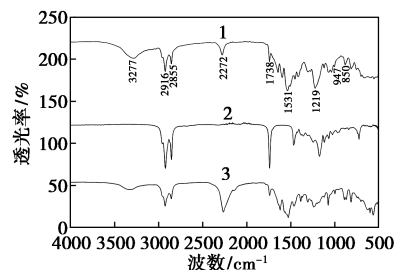


图 1 TEA 质量对微胶囊表面形貌的影响

2.2 红外光谱

聚氨酯微胶囊、芯材硬脂酸丁酯和 TDI 的红外光谱图如图 2 所示。由图 2 中谱线 2 可以看出,在 2 916 cm^{-1} 和 2 855 cm^{-1} 处分别为甲基和亚甲基的 C—H 键的伸缩振动吸收峰,1 738 cm^{-1} 处为硬脂酸丁酯 C=O 键的伸缩振动吸收峰。由图 2 中谱线 1 可以看出,3 277 cm^{-1} 处是 N—H 键和—OH 的伸缩振动峰,1 531 cm^{-1} 处是 N—H 键的弯曲振动吸收峰,947 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 处为苯环上 1,2,4 三取代的特殊振动吸收峰,1 219 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯中 C=O 键的伸缩振动吸收峰。由图 2 中谱线 3 可以看出,2 272 cm^{-1} 处是 TDI 的异氰酸根的特征吸收峰,结合谱线 1 表明反应结束时,仍有部分异氰酸根残留。综上,所制备微胶囊是以硬脂酸丁酯为芯材,聚氨酯为壁材的结构。



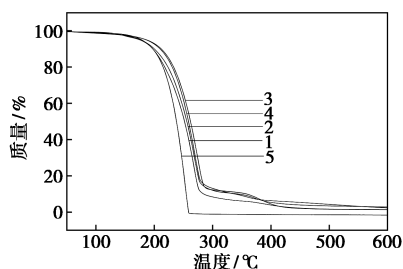
1—聚氨酯微胶囊;2—芯材硬脂酸丁酯;3—TDI

图 2 红外光谱曲线

2.3 热重曲线

在一定温度下,微胶囊壁材能够有效减少芯材的损失。纯芯材硬脂酸丁酯和不同 TEA 质量下微

胶囊质量保留率随温度的变化曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出,纯芯材在 250℃ 时达到最大失重速率,260℃ 时完全失重,但经微胶囊包裹后,在芯材完全失重时,TEA 质量为 2.5、3.5、4.5 g 和 5.5 g 的质量保留率分别为 35.7%、44.6%、52.6% 和 47.2%,说明微胶囊的壁材对芯材的挥发起到了阻碍作用,在温度升高的过程中,有效减少了芯材的损失。相同温度下,TEA 质量为 4.5 g 时,微胶囊的质量保留率最高。由此可得,TEA 质量为 4.5 g 时,所制微胶囊相变材料的热稳定性最好。

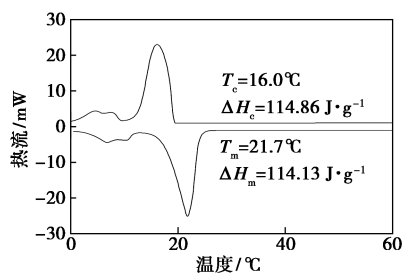


1—2.5 g; 2—3.5 g; 3—4.5 g; 4—5.5 g; 5—硬脂酸丁酯

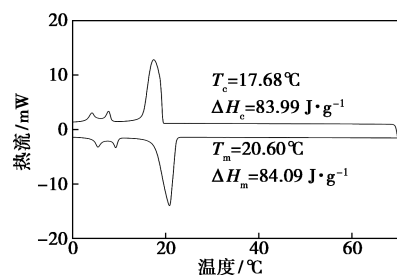
图 3 不同 TEA 质量下所制备微胶囊的热重曲线

2.4 相变性能

微胶囊的相变性能直接决定储热能力的好坏,芯材硬脂酸丁酯和包裹后形成的微胶囊相变材料的相变曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,2 图中均有 1 个熔融吸热峰和熔融放热峰,说明芯材经包裹后相变行为并没有发生变化。对曲线图进行积分可以得出微胶囊的熔融温度和熔融热焓。纯芯材硬脂酸丁酯的熔融温度和熔融热焓分别为 21.7℃ 和



(a) 芯材硬脂酸丁酯



(b) 微胶囊相变材料

图 4 相变曲线

114.13 J/g,经微胶囊化后熔融温度和熔融热焓分别为 20.60℃ 和 84.09 J/g,两者对比发现,熔融温度变化不大,熔融热焓却明显降低,这是因为所形成的微胶囊相变材料中,壁材占到了一定的质量,导致芯材含量相对降低,因此热焓下降,但包裹后的微胶囊仍具有良好的储热性能。

2.5 致密性分析

在实际使用过程中,微胶囊相变材料的致密性决定了其储热性能的持久性,随着时间的延长或外界温度的变化,部分芯材会从壁材里面逐渐挥发出来,造成芯材的损失。在一定温度环境下,对微胶囊进行持久高温烘干,相同条件下,同一样品分别测试 3 次,计算烘干前后的质量损失率,结果表明,质量损失率越低,微胶囊的致密性越好。不同 TEA 质量的质量损失率如表 1 所示。由表 1 可以看出,在 TEA 质量不超过 4.5 g 时,随着 TEA 质量的增加,微胶囊的致密性逐渐提高,TEA 质量为 4.5 g 时,微胶囊的致密性最高,质量损失率为 21.8%,当继续将 TEA 质量增大到 5.5 g 时,质量损失率反而略微增大,说明 TEA 质量不宜过高,因此 TEA 质量为 4.5 g 时,微胶囊的致密性最好。

表 1 微胶囊在 120℃ 下持续烘干 6 h 的质量损失率

TEA 质量/ g	3 次质量损失率/%			平均质量 损失率/%
	1	2	3	
2.5	30.0	30.9	31.2	30.7
3.5	25.7	24.8	25.1	25.2
4.5	22.0	21.6	21.9	21.8
5.5	23.2	22.4	22.8	22.8

3 结论

以硬脂酸丁酯为芯材,2,4-甲苯二异氰酸酯和三乙醇胺为反应单体,成功制备出具有聚氨酯结构壁材的微胶囊相变材料,所制微胶囊呈球形结构、分布均匀、成囊率高。包裹后形成微胶囊的熔融温度和熔融热焓分别为 20.60℃ 和 84.09 J/g,具有良好的储热性能。当 TDI 质量为 7.5 g、TEA 质量为 4.5 g 时,微胶囊的热稳定性最好,同时在此单体质量下,相同温度环境中进行烘干,微胶囊的质量损失率最低,表明致密性最好。

参考文献

[1] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.

(下转第 104 页)

物,模板剂的添加不仅会对合成催化剂的比表面积和孔结构产生较大的影响,而且对产物的物相结构也产生一定的作用。笔者采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和聚苯乙烯微球(PS)乳液为复合活性剂^[17],制备了一系列 MoO₃-ZrO₂ 复合氧化物,考察了模板剂的组成和配比对合成产物的晶相结构、粒径尺寸、颗粒形貌以及正己烷异构化性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

钼酸铵、氧氯化锆、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、浓氨水(质量分数为 25%~28%)、正己烷和乙醇,均为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司生产;聚苯乙烯微球 PS 乳液,实验室自制,具体制备过程见文献^[18]。

1.2 催化剂的制备

取一定量的 CTAB 与 PS 乳液的混合液作模板剂;另取 9.67 g 氧氯化锆配制成 0.15 mol/L 水溶液,加入 0.904 g 钼酸铵,充分溶解后,将该溶液缓慢滴加到模板剂中,并以 5 mL/min 的速度滴加质量分数为 5% 稀氨水,调节 pH 至 9~9.5,在 70℃ 下搅拌 3 h,形成均匀的白色乳状液。将白色乳状液转移到水热釜中,120℃ 晶化 24 h,室温下老化 24 h。用去离子水和乙醇对沉淀物进行过滤、洗涤,在室温下放置 12 h,烘箱中 100℃ 干燥 24 h 后,将所制粉末在

700℃ 下焙烧 4 h 制得 MoO₃-ZrO₂ 复合氧化物^[19],将 MoO₃-ZrO₂ 粉末进行压片、粉碎、筛分,取 20~40 目颗粒备用。

1.3 催化剂的表征

MoO₃-ZrO₂ 样品的 X 射线衍射分析在日本理学 D/max-RBX 射线衍射仪上进行,Cu 靶 K α 辐射($\lambda=0.406$ nm),管电压为 40 kV,管电流为 100 mA;利用美国 Micromeritics Instrument Corporation 生产的 ASAP 2405 吸附仪进行 N₂ 吸附脱附表征,通过 BET 法测定比表面,BJH 法计算孔容和孔径分布;吡啶吸附原位红外光谱测定采用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪,在波数 400~4 000 cm⁻¹ 范围内扫描。利用日本日立公司生产的 Su8000 型场发射扫描电子显微镜观察样品形貌及分散情况。

1.4 活性评价

以正己烷为原料,在小型固定床反应器上进行 MoO₃-ZrO₂ 的异构化活性评价,催化剂的装填量为 5 mL,上下部分用石英棉和石英砂填充。催化剂在空气气氛中程序升温至 450℃ 并活化 150 min。切换成 H₂,降温至 350℃ 还原 120 min 后通入原料^[20]。正己烷临氢异构化反应在氢油摩尔比 4:1、压力 2.5 MPa、空速 1.0 h⁻¹、温度 350℃ 的条件下进行。采用 FID 检测器、HP-5 色谱柱的 Agilent-6890+ 气相色谱仪对异构化产物进行分析。

(上接第 102 页)

[2] 张鑫,王一平,黄群武,等.潜热储存技术研究进展及应用[J].现代化工,2017,37(9):66-69.

[3] Oró E,Gracia A D,Castell A, et al.Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications [J]. Applied Energy,2012,99(6):513-533.

[4] 师欢,王毅,冯辉霞,等.微胶囊相变材料研究进展[J].应用化工,2013,42(1):122-127.

[5] 尚建丽,张浩,等.微胶囊相变材料制备技术及其在涂料中的应用[J].化工新型材料,2015,43(4):242-244.

[6] Zhao C Y,Zhang G H.Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications[J].Renewable & Sustainable Energy Reviews,2011,15(8):3813-3832.

[7] Zhang P, Qiu Z Z, He M. Review on microencapsulated phase change materials (MPCM) slurries; Materials, rheological behavior and applications [J]. Advanced Materials Research, 2014, (953-954):1109-1112.

[8] 魏堃,马焱.化学法制备相变材料微胶囊的研究进展[J].现代化工,2014,34(10):72-75.

[9] 詹世平,周智轶,黄星,等.原位聚合法制备微胶囊相变材料的进展[J].材料导报,2012,26(23):76-78.

[10] 张秋香,陈建华,陆洪彬,等.细粒径石蜡微胶囊相变材料的制备与性能[J].高等学校化学学报,2014,35(10):2258-2264.

[11] Song X Q, Li Y X, Wang J W. Preparation and characterization of hexadecane microcapsule phase change materials by in situ polymerization [J]. Advanced Materials Research, 2013, 815:367-370.

[12] 蒋晓曙,李莽,周世界,等.石蜡-脲醛树脂微胶囊相变材料制备与性能研究[J].化工新型材料,2014,(10):57-59.

[13] 杨超,张东,李秀强.相变材料微胶囊研究现状及应用[J].储能科学与技术,2014,3(3):203-209.

[14] Shi Y, Wu Y, Zhu L, et al. Preparation and properties of phase-change heat-storage UV curable polyurethane acrylate coating [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(2):1-8.

[15] 黄全国,张凯,杨文彬,等.三聚氰胺-甲醛相变微胶囊制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2014,30(3):34-38.

[16] Lu S F, Shen T W, Xing J W, et al. Preparation and characterization of cross-linked polyurethane shell microencapsulated phase change materials by interfacial polymerization [J]. Materials Letters, 2017, 295(10):2061-2067. ■