

烷基化氧化石墨烯/正十八烷微胶囊的制备及性能表征

刘登登¹, 朱开金^{2*}, 谭俊华², 晋日亚¹, 王超²

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051;

2. 太原工业学院材料工程系, 山西太原 030008)

摘要:采用原位聚合法合成了以氧化石墨烯/正十八烷为芯材、三聚氰胺-尿素-甲醛(MUF)树脂为壁材的相变微胶囊。系统研究了氧化石墨烯质量分数对微胶囊的影响,并通过FT-IR、SEM、XRD、DSC和TGA等手段对微胶囊的形貌、结构和热性能进行了分析。结果表明,经正十八烷基异氰酸酯(OI)改性的氧化石墨烯可以在油相中稳定分散,且其热稳定性明显提高。微胶囊呈现规整的球形,粒径约在10~25 μm,但当氧化石墨烯加入过量时出现团聚和粘连现象。微胶囊的熔融和结晶过程随着氧化石墨烯的加入而提前,但包覆率和热焓随着氧化石墨烯的增加而减少。氧化石墨烯质量分数为0.4%时,与纯相变微胶囊相比,导热系数增加了33.7%,说明氧化石墨烯的加入能提高微胶囊的导热性能,加快其热量的输出,提升微胶囊的应用性能。

关键词:氧化石墨烯;正十八烷;微胶囊;热性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)10-0139-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.10.028

Preparation and characterization of alkylated GO/n-octadecane microcapsules

LIU Deng-deng¹, ZHU Kai-jin^{2*}, TAN Jun-hua², JIN Ri-ya¹, WANG Chao²

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Phase-change microcapsules are synthesized via in-situ polymerization method with graphene oxide/n-octadecane as core material and melamine-urea-formaldehyde (MUF) polymer as shell material. Influences of the mass fraction of graphene oxide on the microcapsules are studied systematically. The morphology, structure and thermal properties of the microcapsules are analyzed by FT-IR, SEM, XRD, DSC and TGA. Results show that graphene oxide modified by octadecyl isocyanate (OI) can disperse stably in oil phase, and its thermal stability has been obviously improved. The microcapsules show regular spherical shape with particle size in the range of 10–25 μm. However, the phenomenon of agglomeration and adhesion will appear if graphene oxide is added excessively. The melting and crystallization processes of the microcapsules advance with the addition of graphene oxide, while the encapsulation and heat enthalpy decrease with the increase of graphene oxide. Compared with pure phase change microcapsules, the thermal conductivity of the prepared microcapsules increases by 33.7% when the addition of graphite oxide is 0.4%, indicating that the addition of graphene oxide can improve the thermal conductivity of microcapsules, accelerate their heat output and improve their application performance.

Key words: graphene oxide; n-octadecane; microcapsule; thermal properties

相变材料是在一定温度范围内通过自身相态变化实现能量的存储或温度自调节的物质,在实际应用中存在过冷度高、相分离和导热性能差等问题^[1-2]。将其微胶囊化不仅可以提升材料的稳定性,而且还能提高相变储热效果^[3-5]。通过用MUF树脂包覆正十八烷胶囊虽可以使其热稳定性和机械性能得到大幅提升^[6],但也存在导热性差、储能效率低等限制其实际应用的问题。

为了提高相变微胶囊的导热性能,研究者在相变微胶囊的芯材和壳材中加入各种无机材料^[7-8]。

而在众多的无机材料中,石墨烯因其优异的热学和力学性能成为一种极具吸引力的微胶囊改性材料。吴等^[6]制备了石墨烯改性的正十八烷相变微胶囊。结果表明,当石墨烯的添加质量为0.2 g时,微胶囊的热导率相比纯的微胶囊提升51%,但石墨烯的加入使微胶囊的热焓和包覆率明显降低。Liu等^[9]成功地将石墨烯吸附到了正二十烷的相变微胶囊的表面。结果表明,其热导率和焓值分别达到了0.98 W/(m·K)和93.41 J/g。然而氧化石墨烯纳米片与相变微胶囊的有机芯材不能相融,无法在相

收稿日期:2020-11-25;修回日期:2021-08-05

基金项目:山西省中央引导地方科技发展资金项目(YDZX20201400001352)

作者简介:刘登登(1993-),男,硕士研究生,主要从事相变储能材料方面的研究,liudengd14@163.com;朱开金(1962-),男,博士,教授,主要从事环境功能材料方面的研究,通讯联系人,zkj621104@163.com。

变微胶囊中实现稳定的分散,同时氧化石墨烯的加入会使微胶囊的相变潜热大幅下降^[10]。但通过在 GO 表面接枝烷基基团可以使其稳定地分散到微胶囊中,减少团聚,提高相变潜热。

笔者通过原位聚合法将 OI 改性的氧化石墨烯成功地添加到正十八烷相变微胶囊中,实现了氧化石墨烯稳定的分散。并在牺牲很小相变潜热的情况下,使微胶囊的导热率显著提升,进一步扩展了相变微胶囊的实际应用范围。

1 试剂与仪器

主要试剂:正十八烷、75%正十八烷基异氰酸酯(OI)、二氯甲烷、三聚氰胺、甲醛、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)、三乙醇胺和十二烷基硫酸钠(SDS),均为分析纯;氧化石墨烯(GO),纯度>99.5%,厚度1~4 nm,直径5~10 μm;实验用水为去离子水。

主要仪器:200F3型差示扫描量热仪(DSC),德国 NETZSCH 公司生产;LEO1530VP型扫描电子显微镜,德国 LEO 公司生产;BrukerD8X 射线衍射仪,德国布鲁克有限公司生产;TENSOR37型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国布鲁克公司生产;Q-50型热重分析仪,美国 TA 公司生产;TPS 2500S 导热系数测试仪,瑞典 Hot Disk 有限公司生产。

2 实验方法

2.1 烷基化氧化石墨烯的制备

取一定量的 GO 于三口烧瓶中,加入 40 mL DMA,在氮气保护下搅拌。接着加入 6.5 mL 正十八烷基异氰酸酯(OI),于 80℃水浴氮气的保护下反应 18 h。将反应液过滤,用二氯甲烷洗涤,将滤饼干燥得到烷基化氧化石墨烯(iGO)。

2.2 烷基化氧化石墨烯/正十八烷相变微胶囊的合成

将三聚氰胺、甲醛水溶液及去离子水混合加入烧杯中,将溶液的 pH 调至 8.5,然后将混合液置于 70℃的恒温水浴中,加热搅拌生成透明的预聚体溶液,将其冷却到室温后,再加入尿素搅拌溶解。称量 15 g 正十八烷和一定量的 iGO 于三口烧瓶中,70℃超声 30 min,再将 SDS 水溶液缓慢地加入至三口烧瓶中,并在 40℃、2 000 r/min 的条件下搅拌,形成稳定的水包油乳液。先将乳液的 pH 用柠檬酸调至 2.8,再将上述制备的透明预聚体溶液逐滴加入到稳定的乳液中,在水浴温度 70℃下搅拌反应 3.5 h,直至形成稳定的微胶囊溶液。将制备好的微胶囊溶液

进行离心、洗涤、冷冻干燥等处理,最后得到的固体粉末就是 iGO/正十八烷相变微胶囊。相变微胶囊的制备条件如表 1 所示。

表 1 相变微胶囊的制备条件

物质质量分数/%	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
iGO	0	0.1	0.2	0.3	0.4
正十八烷	15	15	15	15	15
三聚氰胺	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
甲醛	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
尿素	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
SDS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
去离子水	71.88	71.78	71.68	71.58	71.48

2.3 测试表征

2.3.1 亲油性测试

取正十八烷和 iGO 于小瓶子中,于 70℃超声 30 min,并在 40℃水浴中静置 6 h 观察其分散状态。

2.3.2 FT-IR 测试

利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对相变微胶囊及氧化石墨烯进行分析。采用 KBr 压片法并在 600~3 600 cm⁻¹进行扫描。

2.3.3 形貌测试

利用扫描电子显微镜对相变微胶囊的外貌形态进行观察。

2.3.4 XRD 测试

利用 X 射线衍射仪对相变微胶囊及氧化石墨烯的结晶态进行分析(10~40°)。

2.3.5 热导率测试

利用 Hot Disk 热常数分析仪对不同 iGO 添加量的相变微胶囊的导热系数进行测试和分析。

2.3.6 DSC 测试

利用差示扫描量热仪(DSC)对相变微胶囊热性能进行测定。测试温度为 10~50℃,在氮气保护下进行。计算微胶囊对正十八烷的包覆率:

$$E = (\Delta H_{m, \text{MPCMs}} + \Delta H_{c, \text{MPCMs}}) / (\Delta H_{m, \text{PCM}} + \Delta H_{c, \text{PCM}}) \times 100\% \quad (1)$$

其中: E 为包覆率; $\Delta H_{m, \text{MPCMs}}$ 为相变微胶囊的熔融焓; $\Delta H_{c, \text{MPCMs}}$ 为相变微胶囊的结晶焓; $\Delta H_{m, \text{PCM}}$ 为正十八烷的熔融焓; $\Delta H_{c, \text{PCM}}$ 为正十八烷的结晶焓。

2.3.7 TG 测试

利用热重分析仪(TG)测试相变微胶囊的热稳定性。测试范围为 30~800℃,升温速率为 10℃/min,氮气保护。

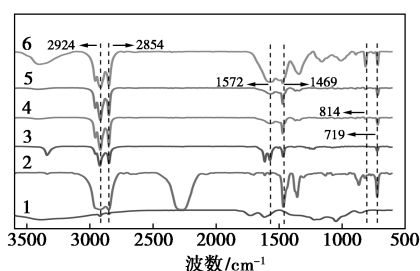
3 结果与讨论

3.1 iGO 的亲油性分析

在 40℃ 水浴中,GO 和 iGO 在正十八烷中静置 6 h 后可以发现,iGO 可以在正十八烷中稳定分散 6 h 以上,而此时 GO 已经沉降于瓶底,这主要是因为接枝于 GO 表面烷基基团增加了材料的亲油性,使其在油相中得以稳定分散。

3.2 FT-IR 分析

GO、OI、iGO、正十八烷及相变微胶囊的红外光谱图如图 1 所示。



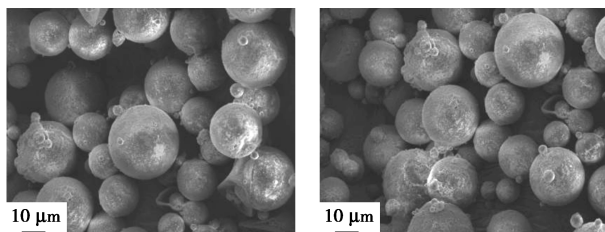
1—GO;2—OI;3—iGO;4—正十八烷;5—A₀;6—A₁

图 1 GO、OI、iGO、正十八烷及相变微胶囊的红外光谱图

从图 1 中可以看出,GO 在 $1\ 075\ \text{cm}^{-1}$ 处对应 C—O 的伸缩振动峰,在 $1\ 739\ \text{cm}^{-1}$ 处对应 C=O 的伸缩振动峰^[11]。iGO 在 $1\ 469\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 C—N 的振动峰,在 $2\ 924\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 854\ \text{cm}^{-1}$ 处出现甲基、亚甲基中的 C—H 振动峰,说明烷基基团成功接枝在了 GO 的表面。同时在 $2\ 298\sim 2\ 246\ \text{cm}^{-1}$ 范围内没有发现 OI 的吸收峰,说明 iGO 中没有残余的 OI^[12]。正十八烷和微胶囊在 $1\ 469\ \text{cm}^{-1}$ 和 $719\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的振动峰属于—CH₂—^[13]。在 $814\ \text{cm}^{-1}$ 处出现三嗪环的振动峰^[14],在 $1\ 572\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的振动峰属于三嗪环中多重 C—N 键,这都是壁材中三嗪环的特征峰。说明 MUF 树脂成功包覆了正十八烷和 iGO,形成有机-无机复合微胶囊。

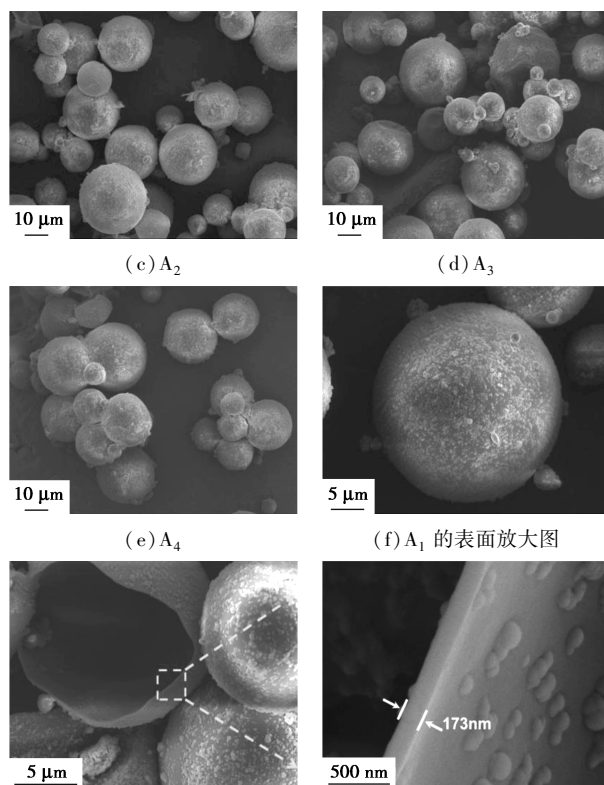
3.3 SEM 分析

相变微胶囊 SEM 图如图 2 所示。



(a) A₀

(b) A₁



(g) A₁ 的壁材断面图

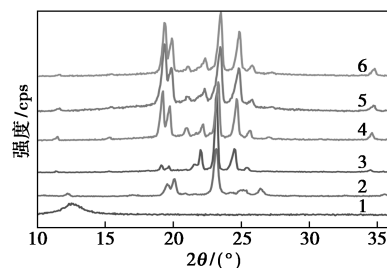
(h) A₁ 的壁材断面放大图

图 2 相变微胶囊 SEM 图

从图 2 中可以看出,正十八烷相变微胶囊呈整齐的球形,粒径约为 $10\sim 25\ \mu\text{m}$ 。添加氧化石墨烯后,相变微胶囊均没有出现明显的破裂,且粒径没有明显的变化。但随着氧化石墨烯质量分数的增加,相变微胶囊出现团聚和粘连的现象,这是由于部分氧化石墨烯没被完全包覆,导致预聚体发生自聚而形成的。从图 2(f) 中可以发现,在微胶囊的表面出现少量预聚体絮凝形成的 MUF 树脂,从而导致微胶囊的表面变得粗糙^[15]。从图 2(g) 和图 2(h) 中可以看出,添加 0.5% iGO 微胶囊的壁厚约在 173 nm。

3.4 XRD 分析

GO、iGO、正十八烷及相变微胶囊的 X 射线衍射图如图 3 所示。



1—GO;2—iGO;3—正十八烷;4—A₀;5—A₁;6—A₄

图 3 GO、iGO、正十八烷及相变微胶囊的 X 射线衍射图

从图 3 中可以看出,正十八烷烃在 2θ 为 11.4、19.2、19.7、23.3° 和 24.7° 处出现的衍射峰与正十八烷烃(JCPDS No.53-1532)的一致,分别对应(003)、(005)、(011)、(102)及(-111)晶面;GO 在 2θ 大约 12.5° 处出现明显的衍射峰,经 OI 改性后,该峰明显降低,且出现正十八烷和 GO 相叠加的新峰^[16],说明烷基基团被成功接枝到 GO 的表面。在 A₀、A₁ 和 A₂ 中可以看到 iGO 和正十八烷的 X 射线衍射特征峰的简单叠加,表明 iGO 和正十八烷的接枝为物理过程^[16-17]。

3.5 导热性能分析

3 次测试后的相变微胶囊导热系数误差分析结果如表 2 所示,由表 2 可知,iGO 的加入对其导热系数有明显的改善。相变微胶囊的导热系数随着 iGO 质量分数的增加而增加,A₀ 的导热系数为 0.19 W/(m·K),A₁、A₂、A₃ 和 A₄ 的导热系数分别比 A₀ 增加了 10.5%、21%、28.9% 和 33.7%,但增幅在不断地减少。这是因为当 iGO 的质量分数过高时,部分 iGO 发生团聚而不能被完全包覆于微胶囊中。当 iGO 的添加质量分数为 0.4% 时,其导热系数为 0.254 W/(m·K),这比在壁材中加入 4% 的 GO 的导热系数增加了 33.7%^[18],说明芯材中加入少量烷基化氧化石墨烯也可以有效地增加相变微胶囊的导热系数。

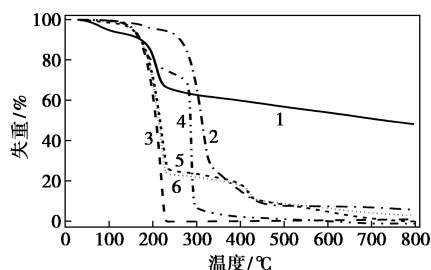
表 2 掺杂不同质量分数 iGO 相变微胶囊的导热系数

样品	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
导热系数/[W·(m·K) ⁻¹]	0.19	0.21	0.23	0.245	0.254

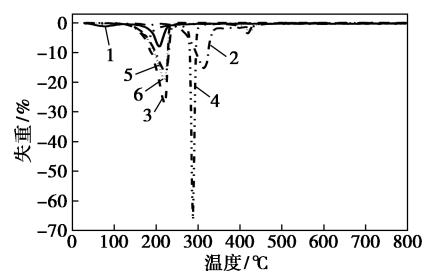
3.6 热稳定性分析(TG)

GO、iGO、正十八烷及相变微胶囊的 TGA 和 DTG 曲线如图 4 所示。

从图 4(a)中可以看出,GO 在室温到 150℃ 左右发生第 1 段热分解,失重约为 8%,这是由于其吸附的水蒸发所致。在同一阶段,表面接枝了烷基基团的 iGO 失重只有 1.5%,这是由于烷基等疏水基团的存在使得材料的吸水性降低。GO 在 180~230℃ 出现第 2 段明显失重,大约为 25%,这是由于



(a) TGA 曲线



(b) DTG 曲线

1—GO;2—iGO;3—正十八烷;4—A₀;5—A₁;6—A₄

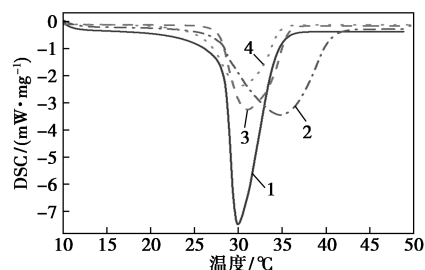
图 4 GO、iGO、正十八烷及相变微胶囊的 TGA 和 DTG 曲线

其表面含氧官能团的分解以及与结构水的气化所致^[19]。GO 在 230~800℃ 的失重是由缺陷碳原子分解所致^[20],而 iGO 在 250~450℃ 出现严重的失重,其表面的含氧基团和接枝的烷基基团在该阶段被完全分解,说明 iGO 的热稳定性比 GO 的更好。从图 4(b)中可以看出,GO 在 205℃ 失重速率最快,而 iGO 在 310℃ 失重速率最快,进一步说明经过改性的 GO 热稳定性更好。

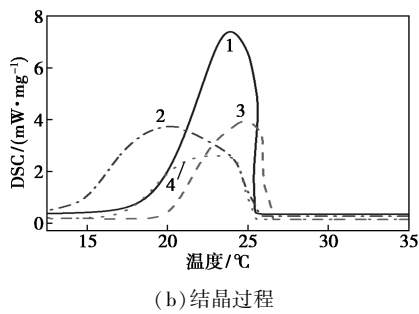
正十八烷在 140℃ 左右出现较为明显的失重现象,在 230℃ 左右已经完全分解,而相变微胶囊的初始分解温度向高温方向偏移,说明 MUF 壁材对芯材起到很好的保护作用。由图 4(b)可知,140~240℃ 主要是正十八烷的热分解,相比 MUF 相变微胶囊,氧化石墨烯改性的相变微胶囊,正十八烷的热分解明显提前,且初始分解温度随着 iGO 质量分数的增加而降低,这是由于 iGO 的加入增强了微胶囊的导热性能,使热量很快传到芯材加快了其分解^[6]。在 430℃ 左右出现的是烷基化氧化石墨烯的热分解。

3.7 DSC 分析

正十八烷和相变微胶囊的 DSC 曲线如图 5 所示,其熔融和结晶性能参数如表 3 所示。由图 5 和表 3 可知,正十八烷的熔融焓和结晶焓分别为 226.8 J/g 和 220.5 J/g,与正十八烷相比,相变微胶囊的热焓明显减少。由图 5 可知,改性前后相变微胶囊的熔融起始温度基本相同,但随着氧化石墨烯



(a) 熔融过程



(b) 结晶过程

1—正十八烷;2—A₀;3—A₁;4—A₄

图5 正十八烷及相变微胶囊的 DSC 曲线

表3 正十八烷和相变微胶囊的熔融和结晶性能参数表

样品	熔融温度 (T_m)/ °C	熔融焓 (ΔH_m)/ ($J \cdot g^{-1}$)	结晶 温度 (T_c)/°C	结晶焓 (ΔH_c)/ ($J \cdot g^{-1}$)	包覆率/ %
正十八烷	29.92	226.8	23.89	220.5	100
A ₀	34.80	200.8	20.30	194.5	88.4
A ₁	31.06	197.4	24.86	193.6	87.4
A ₄	30.39	171.5	23.14	169.5	76.2

的加入加快了正十八烷的融化,说明氧化石墨烯的加入使得材料的导热系数增大,结晶速率加快。但随着氧化石墨烯添加质量分数的不断增加,相变微胶囊的包覆率在降低,这是由于微胶囊的团聚和粘连使得少量 MUF 预聚体发生自聚析出,不能对正十八烷形成有效包覆所致。

4 结论

(1) 经过 OI 处理的氧化石墨烯,成功地接枝了烷基基团,提高了其在正十八烷中的分散稳定性。经过 iGO 改性的微胶囊呈规整的球形,但随着 iGO 质量分数的增加,微胶囊出现团聚和粘连的现象。

(2) iGO 通过物理结合被成功地包覆到相变微胶囊表面。相变微胶囊的导热系数随着 iGO 质量分数的增加而增加,与 A₀ 相比,A₄ 的导热系数增加了 33.7%。

(3) iGO 的加入使得微胶囊的熔融和结晶过程提前。A₀ 熔融焓值为 194.5 J/g,iGO 的加入使得微胶囊的熔融焓逐渐减小,当添加质量分数为 0.4% 时,微胶囊的熔融焓较未添加下降了 12.9%。

参考文献

[1] Medina M A, King J B, Zhang M. On the heat transfer rate reduction of structural insulated panels (SIPs) outfitted with phase change materials (PCMs) [J]. *Energy*, 2008, 33(4): 667-678.
[2] Huang L, Petermann M, Doetsch C. Evaluation of paraffin/water emulsion as a phase change slurry for cooling applications [J]. *Ener-*

gy, 2009, 34(9): 1145-1155.

- [3] Wen X, Shao L, Xue Y, *et al.* A rapid learning algorithm for vehicle classification [J]. *Information Sciences*, 2015, 295: 395-406.
[4] Xia L, Zhang P, Wang R Z. Numerical heat transfer analysis of the packed bed latent heat storage system based on an effective packed bed model [J]. *Energy*, 2010, 35(5): 2022-2032.
[5] Yang Y Y, Wang H, Song G L, *et al.* Dual-functional phase change nanocapsules based on n-octadecane core and polypyrrole shell [J]. *Key Engineering Materials*, 2016, 697: 781-784.
[6] 吴炳洋, 郑桐, 孙玉, 等. 石墨烯/正十八烷微胶囊的制备及其热性能研究 [J]. *高分子学报*, 2016, (2): 242-249.
[7] Jiang X, Luo R L, Peng F F, *et al.* Synthesis, characterization and thermal properties of paraffin microcapsules modified with nano-Al₂O₃ [J]. *Applied Energy*, 2015, 137: 731-737.
[8] Li M, Chen M R, Wu Z S. Enhancement in thermal property and mechanical property of phase change microcapsule with modified carbon nanotube [J]. *Applied Energy*, 2014, 127: 166-171.
[9] Liu H, Wang X, Wu D. Fabrication of graphene/TiO₂/paraffin composite phase change materials for enhancement of solar energy efficiency in photocatalysis and latent heat storage [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 4906-4915.
[10] Chen D Z, Qin S Y, Tusi G C, *et al.* Fabrication, morphology and thermal properties of octadecylamine-grafted graphene oxide-modified phase-change microcapsules for thermal energy storage [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 157: 239-247.
[11] Si Y, Samulski E T. Synthesis of water soluble graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(6): 1679-1682.
[12] Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, *et al.* Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets [J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3342-3347.
[13] Zhang L, Yang W, Jiang Z, *et al.* Graphene oxide-modified microencapsulated phase change materials with high encapsulation capacity and enhanced leakage-prevention performance [J]. *Applied Energy*, 2017, 197: 354-363.
[14] Larkin P J, Makowski M P, Colthup N B, *et al.* Vibrational analysis of some important group frequencies of melamine derivatives containing methoxymethyl, and carbamate substituents: Mechanical coupling of substituent vibrations with triazine ring modes [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1998, 17(1): 53-72.
[15] Liu J, Chen L L, Fang X M, *et al.* Preparation of graphite nanoparticles-modified phase change microcapsules and their dispersed slurry for direct absorption solar collectors [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 159: 159-166.
[16] Chen Z H, Wang J C, Yu F, *et al.* Preparation and properties of graphene oxide-modified poly (melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material n-dodecanol for thermal energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(21): 11624-11630.
[17] Huang Y T, Zhang H, Wan X J, *et al.* Carbon nanotube-enhanced double-walled phase-change microcapsules for thermal energy storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(16): 7482-7493.
[18] Chen F, Wolcott M. Polyethylene/paraffin binary composites for phase change material energy storage in building: A morphology, thermal properties, and paraffin leakage study [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 137: 79-85.
[19] Viculis L M, Mack J J, Mayer O M, *et al.* Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(9): 974-978.
[20] Park S, An J H, Piner R D, *et al.* Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(21): 6592-6594. ■