

正十六烷-聚脲相变微胶囊的制备与热性能研究

李昭君, 公雪, 王程遥*, 朱群志

(上海电力大学能源与机械工程学院, 上海 200090)

摘要:基于微流控技术并结合界面聚合法制备了一种以正十六烷为芯材、聚脲(PU)为壳材的相变微胶囊。利用扫描电子显微镜(SEM)、光学显微镜(OM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、X射线衍射仪(XRD)、热重分析仪(TGA)、差示扫描热分析仪(DSC)等对微胶囊的微观形貌、化学结构、热稳定性、相变潜热等进行表征和分析。结果表明,制备的正十六烷聚脲相变微胶囊具有粒径可控、高分散性的优点;所制得的微胶囊呈球形;被壳材聚脲包覆的微胶囊较正十六烷的热稳定性更好、化学结构更加稳定。

关键词:正十六烷;相变微胶囊;微流控;T型通道;界面聚合法

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)09-0170-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.034

Preparation of n-hexadecane-polyurea phase change microcapsule and study on its thermal performance

LI Zhao-jun, GONG Xue, WANG Cheng-yao*, ZHU Qun-zhi

(College of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: A phase change microcapsule with n-hexadecane ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$) as core material and polyurea (PU) as shell material is prepared based on microfluidic technology and interfacial polymerization method. Scanning electron microscope (SEM), optical microscope (OM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectra, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analyzer (TGA), and differential scanning calorimetry (DSC) are employed to characterize and analyze the microstructure, chemical structure, thermal stability, and phase change latent heat of the microcapsule. The results show that the prepared n-hexadecane-polyurea phase change microcapsules, which are spherical, have the advantages of controllable particle size and high dispersion. Compared with n-hexadecane, the microcapsules coated with polyurea have better thermal stability and more stable chemical structure.

Key words: n-hexadecane; phase change microcapsule; microfluidics; T-shaped microchannel; interface polycondensation

潜热热能存储已经被视为克服能源短缺问题的高效方法^[1]。用于储存热能的相变材料(PCM)是一种重要的现代材料,其可以通过变化的温度改变材料形态和结构,吸收或释放大能量^[2]。相变微胶囊是以相变材料为芯材、有机材料和无机材料或复合材料为壳材的复合相变材料^[3]。微胶囊相变材料因其蓄热放热的灵活性和高效性^[4],在调温服饰^[5]、太阳能^[6]、生物医药^[7]、建筑节能^[8]、动力电池^[9]、军事^[10]、功能热流体^[11]等领域具有广阔的应用前景。如今,随着微胶囊技术的广泛应用,对微胶囊的单分散性及粒径均一有了高标准、高效率的应用需求,而传统的制备方法已不能适应。Sennur Alay 等^[12]利用乳液聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯/正

十六烷微胶囊,通过 SEM 分析可知,微胶囊具有复杂的形态,为球形但不是均匀的球形,平均粒度范围为 0.22~1.05 μm ,具有较窄的粒径尺寸。Toyoko Suzuki 等^[13]利用微悬浮方法合成正十六烷为芯材的高性能交联聚合物微胶囊,在实验后通过 TEM 分析可看到胶囊壳厚度不均匀,要提高封装率还需要更大的直径。因此,需要研究新的制备方法来制备出粒径均一的相变微胶囊。

微流控技术作为一种新的方法^[14],可以实现对液相的精确控制,生成具有一定形态、结构和组分的大小均一、单分散性好的乳液微液滴作为模板,进而制备出尺寸可控、粒径分布均匀、球形度高的微胶囊^[15]。徐朝阳等^[16]在研究得到 W/O 型微乳液稳

收稿日期:2021-09-23;修回日期:2022-07-01

基金项目:上海市科学技术委员会项目(20dz1205208)

作者简介:李昭君(1998-),女,硕士研究生,主要从事液滴微流控与新型功能材料的研究, novakljz@163.com;王程遥(1988-),女,博士,讲师,主要从事微尺度流动及液滴微流控研究,通讯联系人, wangchengyao@shiep.edu.cn。

定性最佳的基础上,通过原位聚合法分别以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸丁酯(BMA)的共聚物为壳材,聚丙烯酰胺(PAM)水溶液为芯材制备了微胶囊。实验得到的石油醚/Span 80-Tween 80/PAM 水溶液微乳液体系最稳定,其合成的微胶囊形貌呈球形,粒径分散均匀。姚荣沂等^[17]基于气-液剪切的微流控技术制备了单分散壳聚糖微胶囊,该微胶囊呈规则球形,胶囊壁致密、大小均一。通过微流体的可控性和多功能性,可以精确控制芯壳结构乳滴的壳层厚度、芯材大小及个数^[18],因其材料的灵活性以及与乳滴结构的多样性相结合,极大地拓宽了微胶囊的应用范围。

笔者利用 T 型微通道技术制备正十六烷聚脲相变微胶囊^[19],并通过扫描电子显微镜(SEM)、光学显微镜(OM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、热重分析仪(TGA)、差示扫描热分析仪(DSC)等对微胶囊的微观形貌、化学结构、热稳定性、相变潜热等进行表征。

1 实验

1.1 实验试剂与实验仪器

正十六烷、甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI)、四乙基五胺(TEPA)、十二烷基硫酸钠(SDS),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;聚乙烯醇 1788 型(醇解度为 87.0%~89%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;正己烷(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司生产;去离子水(化学纯),实验室自制。

注射泵(LSP01-1A),保定兰格恒流泵有限公司生产;真空干燥箱(DZF-6020A),上海坤天实验室仪器有限公司生产;磁力搅拌器(7-H550-Pro),北京大龙兴创实验仪器有限公司生产;超声波清洗机(CR-031S),深圳市春霖清洗设备有限公司生产;高速摄像机(i-SPEED 220),北京瑞科中仪科技有限公司生产;热重分析仪(TG 209 F1),Netzsch 德国耐驰有限公司生产;差式扫描热分析仪(DSC 3500),Netzsch 德国耐驰有限公司生产;冷冻干燥箱(FD-1C-50),北京博医康实验仪器有限公司生产;X 射线衍射仪(D8 Advance),德国布鲁克科技有限公司生产;扫描电子显微镜(SU8220),Hitach 日本日立有限公司生产;光学平台(POT-G-MOT-F15),江西连胜科技有限公司生产。

1.2 正十六烷聚脲相变微胶囊的制备

相变微胶囊芯材采用正十六烷[化学式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$],熔点为 18.17℃,沸点为 287℃,密度为 0.773 g/cm³,能溶于丙酮,微溶于热乙醇,不溶于水。在微胶囊的制备实验中,基于 T 型通道内液滴生成的控制机理,对正十六烷进行乳化并控制其液滴的大小。以正十六烷和甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI)的混合溶液作为分散相,去离子水作为连续相。

利用甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI)和四乙基五胺(TEPA)合成聚脲(PU)囊壁,其合成原理如图 1 所示。聚脲是一种很容易制备出来的高分子材料,具有优良的热稳定性、弹性模量和强度等特性。其耐水解性能较佳,甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI)在水中反应生成的聚脲自然分解 50% 至少需要 110 000 年^[20],这些特性使得聚脲具有广泛的应用领域。

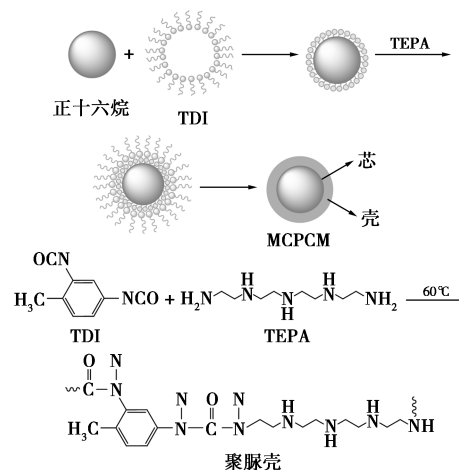


图 1 微胶囊制备机理

室温下,将 TDI 加入相变材料正十六烷中,用磁力搅拌器持续搅拌,使反应单体 TDI 充分溶解。将表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)加入去离子水中,用磁力搅拌器持续搅拌,使表面活性剂 SDS 充分溶解,形成一定浓度的表面活性剂水溶液。以去离子水为连续相,加入 TDI 的正十六烷溶液为分散相,分别接入 T 型微通道的 2 个入口,两相的流量分别由 2 台注射泵进行精确控制。将 T 型通道出口的正十六烷液滴收集到样品瓶中,滴加 TEPA 溶液,密封放置在 30℃ 的鼓风干燥箱中让两相界面充分反应形成聚脲囊壁,得到最终产物相变微胶囊。为了除去样品中残余的 TDI 与表面活性剂,需要对样品进行清洗和过滤。将样品装入装有正己烷的离心管中,在振荡机上震荡 5 min,然后放入离心机,在

1 600 r/min 的低转速下进行离心分离,反复进行 3 次之后,取出样品进行真空抽滤,然后放入真空干燥箱中进行干燥得到正十六烷/聚脲相变微胶囊颗粒。

1.3 测试与表征

MCPCM 制备完成后,通过扫描电子显微镜(SEM)、光学显微镜(OM)对微胶囊的粒径和微观形态特征进行表征。首先在 SEM 测试样品台上贴上导电胶,接着将少许微胶囊粉末粘在导电胶上,然后喷金处理,用 SEM 观察微胶囊的形貌。

利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、X 射线衍射仪(XRD)等对微胶囊的化学结构进行分析。称取适量的正十六烷,正十六烷微胶囊和聚脲壳体分别以溴化钾为背景进行压片处理,然后进行 FT-IR 测试。通过 X 射线衍射仪对材料的物相组成进行分析,取适量样品粉末在载玻片上压制成片状,测定 MCPCM 的 XRD 光谱, 2θ 的扫描范围为 $10\sim 80^\circ$ 。

利用热重分析仪(TGA)测定微胶囊的热稳定性。称取适量的正十六烷和正十六烷相变微胶囊,封装在坩埚中,用热重分析仪对其进行热稳定性测试。升温范围为 $50\sim 800^\circ\text{C}$,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

利用差示扫描热分析仪(DSC)对正十六烷和相变微胶囊的相变潜热进行分析。将测试样品装在密封铝制坩埚中,测试温度区间范围为 $0\sim 40^\circ\text{C}$,先升温至 40°C 后降温到 0°C ,升降温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$,气氛为惰性气体氮气。通过微胶囊的包覆率评价微胶囊相变材料热性能,其计算式为:

$$R = (\Delta H_{m,\text{MCPCM}}/\Delta H_{m,\text{PCM}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: R 为 MCPCM 的包覆率,%; $\Delta H_{m,\text{MCPCM}}$ 为 MCPCM 的熔化潜热, J/g ; $\Delta H_{m,\text{PCM}}$ 为芯材的熔化潜热, J/g 。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

基于 T 型微通道制备液滴的原理精确控制液滴大小,得到粒径统一的正十六烷液滴。由于在微通道中流体主要以层流形式存在,流体环境具有较高的稳定性,每个液滴的生成环境和条件都是一样的,所以生成的液滴尺寸可控、单分散性高。

4 组不同流量比生成的 MCPCM1、MCPCM2、MCPCM3、MCPCM4 微胶囊的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可见,在不同的流量比下,生成的正十六烷-聚脲相变微胶囊尺寸不一样,当 $Q_c/Q_d = 6:1$ 时,微胶囊平均粒径为 $12\ \mu\text{m}$;当 $Q_c/Q_d = 8:1$ 时,微胶囊平

均粒径为 $7\ \mu\text{m}$;当 $Q_c/Q_d = 10:1$ 时,微胶囊平均粒径为 $4\ \mu\text{m}$;当 $Q_c/Q_d = 12:1$ 时,微胶囊平均粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 。连续相和分散相流量比越大,微胶囊芯材和壳材的直径越小,最终制备的微胶囊粒径越小。

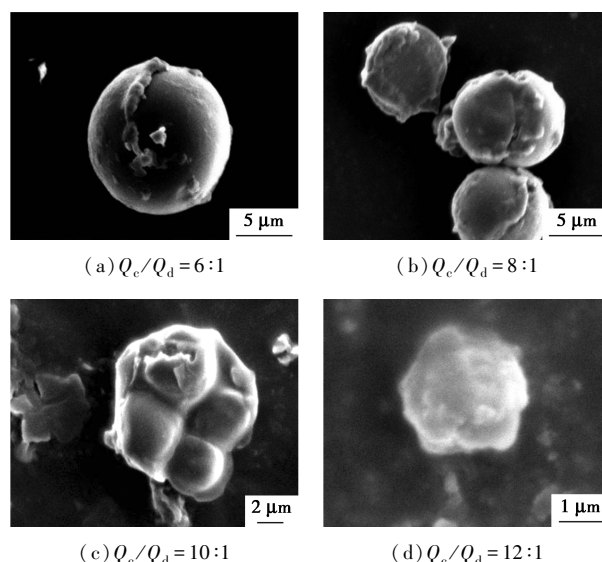
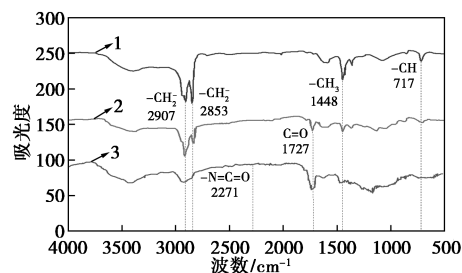


图 2 正十六烷-聚脲相变微胶囊 SEM 图

基于 T 型微通道制备的正十六烷-聚脲相变微胶囊具有大小均一、形貌规整、分散度高等特点,相比传统相变微胶囊制备方法有更明显的优势。图中微胶囊表面有附着物,这是由于在洗涤过程中,部分石蜡和 TDI 未冲洗干净。由于相变微胶囊未完全干燥,出现部分聚集现象,另一方面,由于连续相流量过大,制备出的微胶囊颗粒尺寸过小,产生团聚现象。利用 T 型微通道制备出来的相变胶囊具有尺寸可控、粒径分布均匀、球形度高的优良特点。

2.2 结构特征分析

正十六烷、相变微胶囊和聚脲壳体的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 中曲线 1 可知, 2907 、 $2853\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1448\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰分别对应为烷烃中的 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动、 $-\text{CH}_2$ 的对称伸缩振动以及 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动。 $717\ \text{cm}^{-1}$ 处特征峰为 $-\text{CH}$ 的

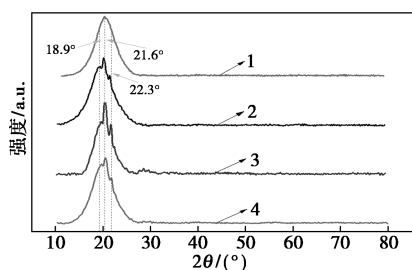


1—正十六烷;2—相变微胶囊(MCPCM1);3—聚脲壳

图 3 红外光谱曲线图

面外弯曲震动。由图3中曲线2和曲线3中可以看出, 1727 cm^{-1} 处的特征峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,表明聚脲壳体的存在;而在 2271 cm^{-1} 处为 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰,这是由于材料中还有未完全反应的TDI。相变微胶囊对应的曲线上也含有 $\text{C}-\text{H}$ 基团特征峰。从实验结果可以看出,制备的相变微胶囊主要由正十六烷和聚脲组成。

MCPCM的XRD光谱图如图4所示。由图4可知,衍射峰发生明显的变化,4种相变微胶囊都有较强衍射峰,其衍射角 2θ 分别为 18.9° 、 21.6° 和 22.3° 。由此可以判断,采用微流控技术成功制备了相变微胶囊,正十六烷和壳体之间没有发生化学反应。包覆过程不会影响芯材和壳材材料的特性,并证实了FT-IR分析结果。

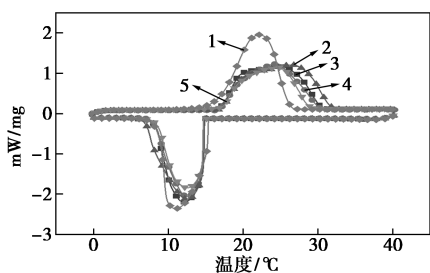


1—MCPCM1;2—MCPCM2;3—MCPCM3;4—MCPCM4

图4 相变微胶囊XRD谱图

2.3 储热性能分析

相变微胶囊的升降温曲线如图5所示。由图5可知,正十六烷和相变微胶囊在升温 and 降温过程中均有明显的吸热峰与放热峰出现,其降温曲线的相变区间基本不变,升温曲线的区间稍有差异。在升温过程中,正十六烷相变峰值为 23.2°C ,潜热值为 95.06 J/g ,相变微胶囊的峰值在 24.4°C 左右,4个样品潜热值分别为 86.12 、 84.70 、 78.98 、 76.51 J/g ,这主要是由于壳材对芯材传热有一定的阻隔作用,导致相变微胶囊相变点有所滞后,熔化潜热降低。在



1—正十六烷;2—MCPCM1;3—MCPCM2;4—MCPCM3;
5—MCPCM4

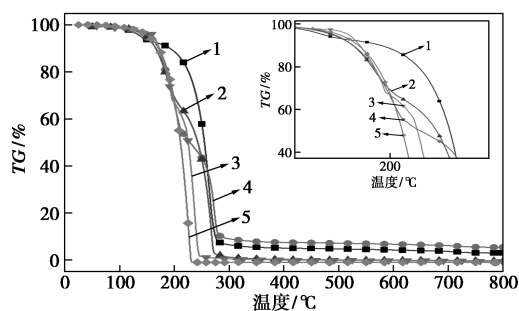
图5 相变微胶囊的升降温曲线

降温过程中,正十六烷相变开始温度为 15.0°C ,相变峰值为 11.1°C ,潜热值为 103.87 J/g ,相变微胶囊的相变峰值和凝固潜热有所降低,潜热值分别为 93.37 、 93.09 、 83.84 、 80.70 J/g 。这是因为芯材被壳材包覆,芯材的质量在相变微胶囊中只占到总质量的一部分,相变微胶囊的有效成分不如纯相变材料,且壳材对微胶囊传热有一定影响,从而使相变潜热降低。

经过计算可得,正十六烷聚脲相变微胶囊的平均包覆率 R 为 85.82% ,具有较高的包覆率。随着微胶囊包覆率增加,相变潜热逐渐增加,储热性能越来越优良。

2.4 热稳定性分析

正十六烷和微胶囊样品的质量损失与温度的关系如图6所示。



1—MCPCM1;2—MCPCM2;3—MCPCM3;4—MCPCM4;
5—正十六烷

图6 正十六烷和相变微胶囊TGA曲线图

由图6可知,相变微胶囊经历了2个失重阶段,正十六烷只有1个失重阶段。正十六烷在 110°C 之前分解较慢,这是由于石蜡内少量的小分子烷烃在分解,在 110°C 之后开始质量损失,在 230°C 时正十六烷失重率接近 0% ,说明正十六烷样品中主要成分为短链烷烃。MCPCM1第1阶段为微胶囊加热到 120°C 时壳材破裂,微胶囊内的正十六烷开始挥发,在 170°C 左右停止质量损失,此时损失的质量分数为 8% ,其失重曲线与正十六烷基本一致;第2阶段为壳材的降解分解,直到 800°C 时失重率降到 2% 。 210°C 时正十六烷质量损失 50% ,而相变微胶囊质量损失接近 14% ,说明壳体包裹使相变微胶囊的热稳定性到了明显提升。从图6中还可以看出,相变微胶囊失重过程较为缓慢,说明微胶囊壳体对芯材的挥发具有一定的阻滞作用,也从侧面说明了正十六烷被包覆,聚脲壳改善了相变微胶囊的热稳定性。

相变微胶囊的热稳定性决定了其使用寿命,使其具备良好的承受热冲击的能力。相变微胶囊热稳定性与壳体结构种类、芯材种类等因素有关。研究发现,交联壳体相比未交联壳体,拥有更好的致密性和热稳定性;与烷烃类相变芯材相比,金属合金类相变材料微胶囊的热稳定性更好,且相变温度高,可用于高温应用。

3 结论

(1) 基于 T 型微通道制备出的粒径可控、高分散性的正十六烷-聚脲相变微胶囊,克服了传统微胶囊制备方法易团聚、粒径分布不均匀的缺点。正十六烷-聚脲相变微胶囊形貌规整、分散性高,粒径分布在 2~12 μm 之间。

(2) 以正十六烷为芯、聚脲为壳体包覆的正十六烷-聚脲相变微胶囊提高了化学结构稳定性,芯材与壳体之间不会发生化学反应。

(3) 经过聚脲壳材包覆后的正十六烷相变芯材相变点滞后,相变潜热降低,微胶囊熔化潜热和凝固潜热分别为 86.12 J/g 和 93.37 J/g,包覆率为 85.82%。

(4) 正十六烷-聚脲相变微胶囊经历了 2 个失重阶段:第 1 阶段失重曲线与正十六烷基本一致;第 2 阶段 210 $^{\circ}\text{C}$ 时正十六烷质量损失 50%,而相变微胶囊质量损失接近 14%,将相变芯材包覆后,相变芯材的热稳定性有所提升,壳体对相变芯材进行了很好的保护。

参考文献

- [1] Pielichowska K, Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 65: 67-123.
- [2] Jin W Z, Jiang L H, Chen L, *et al.* Preparation and characterization of capric-stearic acid/montmorillonite/graphene composite phase change material for thermal energy storage in buildings [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 301(124102): 1-10.
- [3] 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.
- [4] Zhao C Y, Zhang G H. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): Fabrication, characterization and applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15: 3813-3832.
- [5] Geng X Y, Li W, Wang Y. Reversible thermochromic microencapsulated phase change materials for thermal energy storage application in thermal protective clothing [J]. *Applied Energy*, 2018, 217: 281-294.
- [6] 李晓燕, 李月明, 赵乔乔, 等. 相变微胶囊悬浮液的研究进展 [J]. *材料导报 A*, 2015, 29(3): 57-61.
- [7] Feldman D, Shapiro M M, Banu D. Organic phase change materials for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials*, 1986, 13(1): 1-10.
- [8] Cui H Z, Liao W Y, Mi X M, *et al.* Study on functional and mechanical properties of cement mortar with graphite-modified microencapsulated phase-change materials [J]. *Energy and Buildings*, 2015, 105: 273-284.
- [9] Chen S T, Wang S B, Wang X K, *et al.* Microencapsulated phase change material suspension for cold start of PEMFC [J]. *materials*, 2021, 14(1514): 1-16.
- [10] 郭军红, 邵竞尧, 许芬, 等. RAM-相变微胶囊红外微波隐身复合材料 [J]. *精细化工*, 2017, 34(12): 1350-1355.
- [11] Chen S, Wang X, Li W, *et al.* Experimental study on cooling performance of microencapsulated phase change suspension in a PEMFC [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(50): 30004-30012.
- [12] Alay S, Alkan C, Gode F. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/n-hexadecane microcapsules using different cross-linkers and their application to some fabrics [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 518: 1-8.
- [13] Suzuki T, Mizowaki T, Okubo M. Versatile synthesis of high performance, crosslinked polymer microcapsules with encapsulated n-hexadecane as heat storage materials by utilizing micro-suspension controlled/living radical polymerization (ms CLRP) of ethylene glycol dimethacrylate with the SaPSeP method [J]. *Polymer*, 2016, 106: 182-188.
- [14] Hu Y D, Wang J Y, Wang H, *et al.* Microfluidic fabrication and thermoreversible response of core/shell photonic crystalline microspheres based on deformable nanogels [J]. *Langmuir*, 2012, 28: 17186-17192.
- [15] Han R S, Chen J H, Zhang F, *et al.* Fabrication of microspherical Hexanitrostilbene (HNS) with droplet microfluidic technology [J]. *Powder Technology*, 2021, 379: 184-190.
- [16] 徐朝阳, 余红伟, 翟纬坤, 等. W/O 型微乳液稳定性实验及 PAM 水溶液微胶囊制备 [J]. *应用化工*, 2020, 49(12): 3021-3025.
- [17] 姚荣沂, 王慧萍, 陈艳军, 等. 基于气-液剪切的微流控技术制备单分散壳聚糖微胶囊 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(8): 118-122.
- [18] 陈九生, 蒋稼欢. 微流控液滴技术: 微液滴生成与操控 [J]. *分析化学*, 2012, 40(8): 1293-1300.
- [19] Ebrahimi S, Hasanzadeh-Barforoushi A, Nejat A, *et al.* Numerical study of mixing and heat transfer in mixed electroosmotic/pressure driven flow through T-shaped microchannels [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 75: 565-580.
- [20] 浦鸿汀, 刘泰, 杨正龙, 等. 聚脲的合成与应用 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(7): 1-5. ■