

正十八烷/丙烯酸树脂相变微囊的制备与性能

丘晓琳^{1,2*}, 唐国翌³, 宋国林³, 韩鹏举¹

(1. 江南大学机械工程学院包装工程系, 江苏 无锡 214122;

2. 苏州安特实业有限公司博士后工作站, 江苏 苏州 215138;

3. 清华大学深圳研究生院新材料研究所, 广东 深圳 518055)

摘要:以正十八烷为芯材, 采用悬浮聚合法制备了以聚甲基丙烯酸十八烷基酯, 以及甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)-甲基丙烯酸共聚物(MAA)为囊壁的相变微囊(MicroPCMs)。采用扫描电子显微镜、差示扫描量热分析、热重分析等方法分析了MicroPCMs的表面形貌、储热性能以及热稳定性。结果表明, SMA的长烷基侧链可使囊壁凭借一定的弹性形变抵御外力作用。引入MAA后的MicroPCMs储热密度更高, 其相变焓达136.0 J/g。SMA的半结晶性能使MicroPCMs具有优异的耐热性能, 其起始失重温度比正十八烷提高了60℃。

关键词:相变微囊; 储热能力; 正十八烷; 甲基丙烯酸十八烷基酯

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0092-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.08.022

Preparation and properties of microencapsulated *n*-octadecane with acrylic-based polymer as phase change materials

QIU Xiao-lin^{1,2*}, TANG Guo-yi³, SONG Guo-lin³, HAN Peng-ju¹

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Postdoctoral workstation, Suzhou Antek Industrial Co., Ltd., Suzhou 215138, China;

3. Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Microencapsulation of *n*-octadecane is carried out to prepare microencapsulated phase change material (MicroPCMs) by using poly(stearyl methacrylate) (PSMA) and poly(stearyl methacrylate-co-methacrylic acid) poly(SMA-co-MAA) as capsule shells, respectively. The surface morphology of MicroPCMs is determined by scanning electron microscopy (SEM). The thermal property and thermal stability are investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TG). The long alkyl chain of SMA provides the capsule shell with the ability to withstand external force owing to its elastic deformation property. In comparison with (PSMA), poly(SMA-co-MAA) based shell has a smoother and more compact surface and a narrower particle size distribution by the introduction of MAA. The corresponding MicroPCMs also has a higher melting enthalpies of 136.0 J/g. The thermal resistant temperature is increased by over 60℃ as well. Therefore, microencapsulated *n*-octadecane with SMA-based polymer as shell has good thermal energy storage and thermal regulation potential.

Key words: microencapsulation; thermal energy storage; *n*-octadecane; stearyl methacrylate

相变材料(PCMs)可在恒定温度下提供高能量密度, 无外力驱动即可进行双向温度调节, 在能源问题日益凸显的今天备受关注^[1-2]。正烷烃类PCMs具有相变热焓高, 化学稳定性高, 原料无毒易得等优点, 是一种典型的固-液类PCMs。以聚合物为载体包覆PCMs形成的相变微胶囊(MicroPCMs)既能解决固-液PCMs相变时的液态流动性以及体积变化等问题, 又可增大传热面积以及解决相变材料与周围材料的界面问题, 因而成为近年来国内外在智能

调温织物、节能环保建筑、控温包装等PCMs应用领域开发研究的热点之一^[3-4]。

丙烯酸酯类单体可经聚合构筑具有各种独特性能的聚合物, 通过其分子组成与结构的调控, 可优化MicroPCMs的储能效率与稳定性。甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)是从可再生资源植物油中提取出来的长链甲基丙烯酸类单体, 带有疏水性的长烷基链, 可赋予聚合物亲油性与柔韧性, 从而使囊壁具有良好的成膜性以及和正烷烃类PCMs更好的亲和

收稿日期: 2016-01-17

基金项目: 国家自然科学基金(51503084); 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51511, JUSRP51403A)

作者简介: 丘晓琳(1979-), 女, 博士后, 讲师, 主要从事控温包装、功能高分子材料研究, 通讯联系人, xiaolinqiu2005@126.com。

性^[5-6]。然而,Sánchez等^[7]采用悬浮聚合法包覆正烷烃类 PCMs 时发现,如果单体极性与正烷烃过于相近,会造成聚合物从液相中析出使囊壁的驱动力过低。而与 MMA 相比,带长链烷基的 SMA 的极性更接近于正烷烃类 PCMs。甲基丙烯酸(MAA)是水溶性有机羧酸,故以其作为第二单体与长链烷基丙烯酸酯共聚,能增大单体与正烷烃类 PCMs 间的极性差,从而提高成囊驱动力^[7]。因此,笔者以 SMA 为主单体,引入第二单体 MAA,1,4-丁二醇二丙烯酸酯(BDDA)为交联剂,采用悬浮聚合法制备 SMA-MAA 共聚物(P(SMA-co-MAA))为囊壁,正十八烷为芯材的 MicroPCMs;同时,以同样的方法制备了以 SMA 均聚物(PSMA)为囊壁的 MicroPCMs。并采用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热分析(DSC)和热重分析(TG)等分析手段对 2 种 MicroPCMs 的形貌和性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验药品

甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA),质量分数为 99%,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;甲基丙烯酸(MAA),质量分数为 99%,天津大茂试剂有限公司生产;1,4-丁二醇二丙烯酸酯(BDDA),分析纯,上海晶纯试剂有限公司生产;正十八烷,质量分数为 99%,进口分装;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,上海晶纯试剂有限公司生产;苯乙烯-马来酸酐共聚物钠盐(NaSMA),质量分数为 19%,上海皮革化学品厂生产。

1.2 MicroPCMs 的制备

采用悬浮聚合法制备 MicroPCMs 的工艺过程如下:首先,将质量比为 1:10 的分散剂 NaSMA 和蒸馏水混合均匀得到水相;再将正十八烷、聚合单体 SMA 或 SMA 与 MAA 的混合物,交联剂 BDDA,以及一定量的引发剂 AIBN 混合均匀形成油相。然后,将所得油相缓慢倾倒入水相中,在 40℃ 水浴中预乳 15 min 形成油/水乳化体系。再将所得乳液转移入 250 mL 三口烧瓶中,升温至 85℃ 开始聚合;在 540 r/min 搅拌速度下,反应 5 h 后结束实验。离心分离,减压抽滤,得到的滤饼经质量分数为 30% 热乙醇洗涤 3 次,最后在真空烘箱中干燥 24 h 至恒重。

1.3 MicroPCMs 的性能测试

利用场发射扫描电镜(日立 S-4800 Ultra-high

Resolution)表征 MicroPCMs 形貌特征,并在所得的 SEM 图上测定不少于 300 个 MicroPCMs 的粒径以统计其粒径分布。

采用差示扫描量热仪(823e 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产)测试 MicroPCMs 的相变温度与相变焓。测试条件:氩气保护,扫描速度为 5℃/min,测试温度区间为 0~50℃。求得 MicroPCMs 中 PCMs 质量分数:

$$\text{PCMs 质量分数} = (\Delta H_{m,\text{MicroPCMs}} + \Delta H_{c,\text{MicroPCMs}}) / (\Delta H_{m,\text{PCMs}} + \Delta H_{c,\text{PCMs}}) \quad (1)$$

式中: $\Delta H_{m,\text{MicroPCMs}}$ 和 $\Delta H_{c,\text{MicroPCMs}}$ 分别为 MicroPCMs 中 PCMs 的熔融焓和结晶焓; $\Delta H_{m,\text{PCMs}}$ 和 $\Delta H_{c,\text{PCMs}}$ 分别为 PCMs 的熔融焓和结晶焓^[8]。

采用热重分析仪(TGA/DSC1 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产)分析 PCMs 和 MicroPCMs 的耐热性能。测试条件为:氩气保护,扫描速度为 10℃/min,测试温度范围为 50~500℃。

2 结果与讨论

2.1 MicroPCMs 的形貌分析

聚合物颗粒和 MicroPCMs 的 SEM 照片如图 1 所示。由图 1 可以看出,聚合物颗粒和 MicroPCMs 颗粒均成球状,各自的表面却呈现不同的形貌。聚合物颗粒表面均出现了因密度较低的反应单体转化为密度更高的固态聚合物而导致的外壳收缩。显然,MicroPCMs 皱缩更为严重,表面的凹陷更深。这说明 MicroPCMs 表面凹坑的出现除缘于聚合物与单体的密度差,还由于当反应温度冷却至室温时,正烷烃从熔融状态转变为结晶状态,自身体积缩小造成^[9]。同时,P(SMA-co-MAA)聚合物颗粒以及以其为囊壁的 MicroPCMs,与未引入第二单体 MAA 前相比,壳收缩程度显著降低,趋向于更圆整光滑。此外,PSMA 颗粒和以其为囊壁的 MicroPCMs 的颗粒间粘连严重,而当引入 MAA 后,团聚得到明显改善。这是因为引入具有极性基团羧基的 MAA 与 SMA 共聚,使高分子链极性增加,囊壁的机械强度随之提升,从而更有效地抵御内应力导致的壳收缩,使 MicroPCMs 形貌渐趋规整,分散性提高。然而,P(SMA-co-MAA)为囊壁的 MicroPCMs 中少数颗粒出现破损,而未引入 MAA 的 MicroPCMs 无破裂产生。这说明单体 SMA 的长烷基侧链使其合成的囊壁呈现良好的柔韧性,可凭借一定的弹性形变抵御后处理过程的作用力以避免囊壁的破损。然而,

MAA 极性基团的引入使高分子链段的活动性降低,致使链段柔韧性下降,导致囊壁抵抗外力的能力下降。

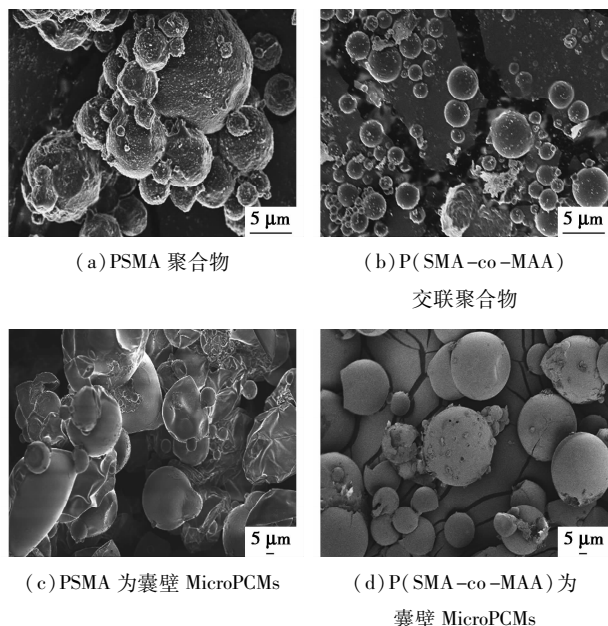


图 1 聚合物和 MicroPCMs 的 SEM 照片

2.2 相变材料微胶囊的粒径分析

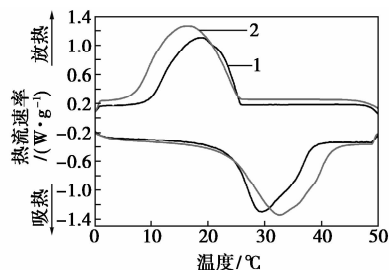
聚合物和 MicroPCMs 的粒径分布如表 1 所示。由表 1 可见,包覆正十八烷的 MicroPCMs 粒径明显增大,分布范围变宽。原因是:悬浮聚合法是反应单体以小液滴的形式悬浮在水相中的聚合,其粒径主要取决于初始小液滴的形成情况。饱和烷烃的引入使油相体系黏度增大,导致乳化分散过程中,油相液体被打碎成为小液体的难度增大,即作为反应场所的油相小液滴的颗粒增大,从而造成 MicroPCMs 的粒径比未包覆饱和烷烃的聚合物颗粒大^[10]。由表 1 还可发现,与未引入 MAA 制备的聚合物及 MicroPCMs 相比,引入 MAA 后合成的聚合物以及以其为囊壁的 MicroPCMs 的平均粒径略微减小,粒径分布变窄。这是由于 MAA 不仅含有疏水基团,同时含有亲水基团。分散乳化过程中,MAA 同时起到了表面活性剂的作用,进一步降低搅拌过程中小液滴间并合几率^[11],使引入 MAA 后形成的颗粒粒径变小。

表 1 聚合物和 MicroPCMs 的粒径分布

样品	D10/ μm	D50/ μm	D90/ μm
PSMA 聚合物	1.5	3.4	7.8
P(SMA-co-MAA) 交联聚合物	0.6	1.3	2.8
PSMA 为囊壁 MicroPCMs	3.3	20.2	35.2
P(SMA-co-MAA) 为囊壁 MicroPCMs	3.8	17.0	34.6

2.3 相变材料微胶囊的储热性能分析

MicroPCMs 的 DSC 图及相变性能如图 2、表 2 所示。由图 2、表 2 可知,2 种 MicroPCMs 的吸热峰起始温度与正十八烷相比,均有小幅度的降低,峰值温度升高。而 2 者的放热峰起始温度与正十八烷相比则略微增大,峰值温度降低。这说明低导热性的高聚合物囊壁对相变材料的传热产生了阻滞作用。同时,P(SMA-co-MAA)为囊壁的 MicroPCMs 的正十八烷质量分数略高于以 PSMA 为囊壁的 MicroPCMs。这是由于:一是以 MAA 作为第二单体与 SMA 共聚,扩大了单体与正烷烃类相变储能材料之间的极性差,从而提高了聚合物从有机相中析出的驱动力以实现为正十八烷更好地包覆^[7];二是 MAA 具有极性基团羧基,故引入其作为第二单体与 SMA 共聚,使高分子链间的吸引力增大,囊壁的致密性提高,造成相变材料的在制备或后处理过程经囊壁扩散而损失的阻力增加,从而使 PCMs 质量分数提高^[12]。



1—PSMA MicroPCMs; 2—P(SMA-co-MAA) MicroPCMs

图 2 MicroPCMs 的 DSC 图

表 2 MicroPCMs 的相变性能

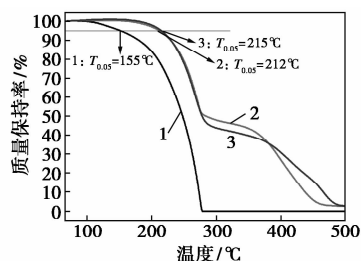
MicroPCMs	$T_{\text{om}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{pm}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{m}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{\text{oc}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{pc}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{c}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	w(正十八烷)/%
PSMA/正十八烷	24.2	29.3	112.8	19.9	19.8	112.7	50.1
P(SMA-co-MAA)/正十八烷	23.4	32.6	136.0	25.3	16.5	138.0	60.9
正十八烷	25.5	28.4	223.1	23.7	22.9	227.1	100.0

注: T_{om} 为升温曲线吸热峰起始温度; T_{pm} 为升温曲线峰值温度; ΔH_{m} 为升温曲线焓值; T_{oc} 为降温曲线吸热峰起始温度; T_{pc} 为降温曲线峰值温度; ΔH_{c} 为降温曲线焓值。

2.4 相变材料微胶囊的耐热性能分析

正十八烷和 MicroPCMs 的热重分析(TGA)如图 3 所示。由图 3 可见,正十八烷大约在 155 $^\circ\text{C}$ 时

产生失重,这是由于正十八烷在其闪点附近的分解,以及正十八烷在其沸点前的少量挥发造成的。显然,PSMA为囊壁和P(SMA-co-MAA)为囊壁包覆后的正十八烷的起始失重温度(失重率为5%的温度)均出现较大幅度的上升,比正十八烷的起始失重温度提高了超过60℃。这一结果表明,聚合物囊壁对PCMs起到一定的保护作用,使被其包覆后的PCMs耐热稳定性提高。值得注意的是,以PSMA和P(SMA-co-MAA)为囊壁的MicroPCMs明显高于我们以前研究中制备的P(EMA-co-MAA)的起始失重温度^[13]。这与短链烷基丙烯酸酯如MMA、EMA等相比,SMA的侧链长度显著增加,从而使聚合物分子链有序性堆积,甚而形成半结晶结构,使囊壁的耐热温度提高^[14]。此外,MAA的引入使MicroPCMs的耐热温度出现微小提高。这是由于极性基团的导入降低了链的柔顺性,使聚合物囊壁堆砌更紧密造成的。



1—正十八烷;2—PSMA MicroPCMs;
3—P(SMA-co-MAA) MicroPCMs

图3 PCMs和MicroPCMs的TGA图

3 结论

以SMA为主单体,MAA为第二单体,BDDA为交联剂,通过悬浮聚合工艺成功制备出正十八烷为芯材的甲基丙烯酸十八烷基酯聚合物基MicroPCMs。结果表明,所制备的MicroPCMs均呈球形,引入MAA后的MicroPCMs表面更光滑致密,粒径分布更窄,储热密度更高,其相变焓达136.0 J/g。以PSMA和P(SMA-co-MAA)为囊壁的MicroPCMs的耐热温度均比正十八烷提高了超过60℃。因此,所制备的MicroPCMs在智能调温织物、节能环保建筑、控温包装等领域具有良好的应用潜力。

参考文献

[1] 李新芳,吴淑英,朱冬生. 碳纳米管/石蜡复合相变储能材料的

导热性能研究[J]. 现代化工,2015,35(5):113-116.

- [2] 沈学忠,张仁元. 相变储能材料的研究和应用[J]. 节能技术, 2006,24(5):461-463.
- [3] 李彦山,汪树军,史全,等. 储能相变材料制备方法研究进展[J]. 功能材料,2015,46(6):8-12.
- [4] 毛华军,晏华,谢家庆. 微胶囊相变材料研究进展[J]. 功能材料,2006,37(7):1022-1025.
- [5] Yang R, Xu H, Zhang Y. Preparation, physical property and thermal physical property of phase change microcapsule slurry and phase change emulsion[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2003, 80:405-416.
- [6] Shang S, Huang S, Weiss R. Synthesis and characterization of itaconic anhydride and stearyl methacrylate copolymers[J]. Polymer, 2009,50:3119-3127.
- [7] Sánchez L, Tsavalas J, Sundberg D, et al. Synthesis and characterization of paraffin wax microcapsules with acrylic-based polymer shells[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2010,49: 12204-12211.
- [8] Su J F, Wang L X, Ren L, et al. Preparation and characterization of polyurethane MicroPCMs containing *n*-octadecane with styrene-maleic anhydride as a surfactant by interfacial polycondensation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 4996-5006.
- [9] Shan X, Wang J, Zhang X, et al. Formaldehyde-free and thermal resistant MicroPCMs containing *n*-octadecane [J]. Thermochemical Acta,2009,494:104-109.
- [10] 宋健,陈磊,李效军. 微胶囊化技术及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001:74-75.
- [11] Sánchez L, Sánchez P, Carmona M, et al. Influence of operation conditions on the microencapsulation of PCMs by means of suspension-like polymerization[J]. Colloid and Polymer Science, 2008, 286:1019-1027.
- [12] Qiu X, Lu L, Wang J, et al. Preparation and characterization of microencapsulated *n*-octadecane as phase change material with different *n*-butyl methacrylate-based copolymer shells copolymer shells[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells,2014,128:102-111.
- [13] Qiu X, Lu L, Chen Z. Preparation and characterization of flame retardant phase change materials by microencapsulated paraffin and diethyl ethylphosphonate with poly(methacrylic acid-co-ethyl methacrylate) shell[J]. Journal of Applied Polymer Science,2015, 132:14880-14884.
- [14] Livshin S, Silverstein M S. Cross-linker flexibility in porous crystalline polymers synthesized from long side-chain monomers through emulsion templating [J]. Soft Matter, 2008, 4: 1630-1638. ■