

一种致密的相变储能微胶囊的制备与表征

叶玉花^{a*} 刘成岑^b 婁涛^{a,c}(*太原理工大学精细化工研究所 太原 030024; ^b太原理工大学化工学院 太原; ^c北京巨龙博方技术研究院 北京)

摘 要 制备了以聚脲为第一壁材、苯乙烯-二乙烯苯为第二壁材,以相变点在 16 ℃ 左右的石蜡为芯材的相变储能微胶囊。采用红外光谱、差示扫描量热分析、热重分析测试技术表征了制备的相变储能微胶囊的结构组成以及热性能;采用溶剂淋洗法研究了影响包覆率的因素。结果表明,相变储能微胶囊是复合相变材料,微胶囊的热稳定性好,致密性优良;通过对水油比、乳化剂及苯乙烯-二乙烯苯用量等各因素对微胶囊包覆率影响的讨论,得出在水与油质量比 3.2,乳化剂相对于水的质量分数为 2% 时,加入苯乙烯与二乙烯苯质量比为 10:1 混合液的质量分数为 6.0% 时,其包覆率达 81.14%;制备的微胶囊能耐较高温度,在 150 ℃ 以下无质量损失,且微胶囊储热能力高达 80 J/g。同时发现,储热能力与芯壁比有关,比值越大储热潜能越高。

关键词 相变材料,相变储能,微胶囊,界面聚合,自由基聚合

中图分类号:O631.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)11-1318-04

石蜡作为相变储能材料具有很多优点,如溶解热高、发生相变时蒸汽压低、结晶时自成核无析出、无过冷现象、化学性质稳定、无毒无刺激性气味及价格低等^[1],但它也存在导热性能较差、发生固-液相变时体积变化大、变成液相时易渗漏等问题,为了克服这些缺点,文献^[2-5]报道采用多种方法将石蜡封装使用,而微胶囊封装是近年来研究的热点。微胶囊相变材料是利用微胶囊技术,将特定相变温度范围的相变物质用有机化合物或高分子化合物以物理或化学方法封装起来,形成直径在 1~100 μm 的颗粒,相变过程中胶囊内的相变物质发生固-液相变,而外层始终保持为固态,因此在宏观上为固态颗粒^[6]。微胶囊相变材料具有以下特点:减少相变物质与外界环境的反应,提高相变材料的稳定性;胶囊壁薄(0.2~10 μm),强化传热性能;颗粒小且直径均匀,改善相变材料的加工性能。故此,微胶囊相变材料日益受到人们的关注^[7]。郑立辉等^[8]以脲醛预聚体和固体石蜡为原料制备了固体石蜡微胶囊,但其焓值仅为 28.76 J/g;Zhou 等^[8]以甲苯二异氰酸酯和乙二胺为原料制备了十六烷微胶囊;Hawladar 等^[9]以阿拉伯树胶和明胶为囊材,以固体石蜡为芯材制备了石蜡微胶囊。大多文献是对其制备微胶囊的形貌、热性能进行了表征,而对微胶囊的包覆率研究甚少,以低熔点石蜡为芯材,聚脲和交联苯乙烯为双层壁材的相变微胶囊制备还未见报道。本文首先用界面聚合法制备以聚脲为囊壁的低温石蜡微胶囊,然后在其外表面包覆一层苯乙烯交联共聚物,形成双层壁材微胶囊^[11],并在微胶囊的包覆率方面做了深入研究,使微胶囊的包覆率和致密性有了极大的提高。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

甲苯二异氰酸酯(TDI)(山西化工厂,工业级);低熔点石蜡(北京燕山石化,工业级);10% 聚乙烯醇水溶液(以山西维尼纶厂工业级产品 1788 配制而成);环己烷、op-10 乳化剂、二乙烯三胺(DETA)、苯乙烯、丙烯酰胺、二乙烯苯及过氧化二苯甲酰均为化学纯试剂。Bio-RAD FTS 型傅立叶红外光谱仪(美国伯乐公司);ZRY-2P 型热重分析仪(上海天平仪器厂),升温速率:10 ℃/min;NETZSCH DSC 204 型差示扫描量热仪(德国耐驰仪器公司),升温速率:5 ℃/min,Ar 气气氛。

1.2 制备方法

将 100 mL 水、2 g op-10 乳化剂、5 g 10% 聚乙烯醇水溶液,加入 250 mL 三口烧瓶中,搅拌均匀,然后倒入 15 mL 环己烷、15 mL 低熔点石蜡、4.8 g 甲苯二异氰酸酯均匀混合的油相,快速乳化 3 min 后,以一

定速度滴加由 20 mL 水、1.5 g 二乙烯三氨、0.5 g 丙烯酰胺组成的水相,滴加完毕,升温,50 ℃ 时滴加 10 g 苯乙烯、1 g 二乙烯苯、0.05 g 引发剂组成的溶液,70 ℃ 下保温 5 h,降温、过滤、水洗,60 ℃ 下烘干。

1.3 测试方法

称取 2 g 微胶囊,用 20 mL 环己烷淋洗,未包覆的石蜡和部分包覆的石蜡被溶解在环己烷中,包覆率计算公式如下^[10]:

$$\text{包覆率}(\%) = (\text{淋洗后干燥的胶囊质量} / \text{淋洗前胶囊质量}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 微胶囊的包覆率

微胶囊包覆过程^[11]分为 2 步:第 1 步是在多相体系中,通过 op 乳化剂形成水包油乳液,油溶性反应物单体 TDI 与水溶性单体 DETA 及丙烯酰胺在油水界面发生不可逆的缩聚反应,在油滴表面形成聚脲膜;第 2 步是油溶性乙烯类单体在引发剂的引发下在第 1 层膜的表面发生自由基聚合反应,形成交联苯乙烯聚合物膜,而两层膜之间通过丙烯酰胺双键与苯乙烯-二乙烯苯的双键聚合键接在一起,从而形成致密的微胶囊。壁材层数及其交联固化程度、水油比、乳化条件等因素均影响微胶囊的包覆率。

2.1.1 苯乙烯-二乙烯苯的影响 通过实验已知,一层聚脲膜形成的微胶囊的包覆率不高,为提高微胶囊的致密性,本文采用苯乙烯-二乙烯苯进行二次包覆,苯乙烯和二乙烯苯的质量比例固定在 10:1。由图 1 看出,包覆率随苯乙烯-二乙烯苯加入量的增加而增加,至加入质量分数为 6.0% 后包覆率基本保持不变。因为随单体数量增多,胶囊的膜层加厚,包覆率随之提高,但单体太多时,使芯材量相对减少。

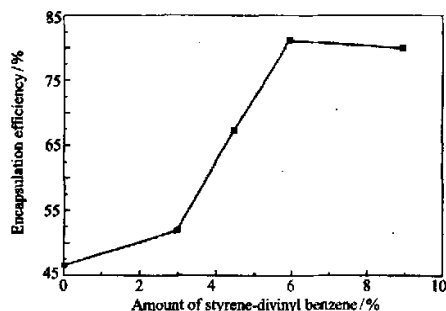


图 1 苯乙烯-二乙烯苯加入量对微胶囊的包覆率的影响

Fig. 1 Effect of amount of styrene-divinyl benzene on encapsulation efficiency

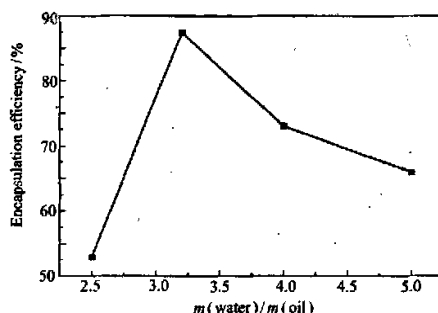


图 2 水油比对胶囊包覆率的影响

Fig. 2 Effect of mass ratio of oil to water on encapsulation efficiency

2.1.2 水与油质量比的影响 在微胶囊制备过程中,水作为分散介质,将油相分散成液滴,使油悬浮于其中,另外还可以溶解分散剂,和作为传热介质。水与油比的大小影响着单体分散液滴的数量,从而影响聚合体系的分散聚并速率以至宏观成粒过程。聚合过程必须有足够的自由流体、体系粘度较低、保证流动和传热。若水油比过大,聚合成疏松粒子,内外空隙和颗粒表面吸留相当量的水,致使自由流体减少;而水油比过低,体系粘度剧增,传热困难,并使粒度分布变差,颗粒形状和表观密度均受影响。因此起始水油比应保持一定值。本文中的水量指水溶性组分质量总和,包括水、乳化剂、10% 聚乙烯醇、以及滴加的水、二乙烯三氨和丙烯酰胺组成的溶液;油量则指油相组分的质量总和,包括 TDI、石蜡、环己烷以及滴加的苯乙烯、二乙烯苯。水与油比是水相组分的质量和与油相组分质量和之比。

从图 2 看出,水与油质量比较小时,微胶囊的包覆率很低,随着水与油质量比逐渐增加,微胶囊的包覆率开始升高,水与油质量比达到 3.2 时,包覆率达到最大值,而水与油质量比继续增加时,微胶囊的包覆率开始缓缓下降,所以本文最佳水与油质量比保持在 3.2。

2.1.3 乳化剂的影响 乳化剂有助于降低水油两相间的界面张力,稳定已分散的小液滴,减少液滴团聚的几率。乳化剂用量不同,形成胶囊皮膜的连续性,强度和厚度各异,从而影响微胶囊的包覆率。由图 3 可知,乳化剂用量少时,油滴乳化不完全,单体反应形成皮膜不连续,所以微胶囊的包覆率较低,随

着乳化剂用量的增加,乳化逐渐完全,微胶囊的包覆率快速上升,当乳化剂用量增加至在水中的质量分数为2%时,已完全乳化,单体之间反应形成连续的皮膜,所以乳化剂用量继续增加时微胶囊的包覆率保持不变。而用量太大时乳化剂易起泡,过滤时难除尽,特别是 op-10 乳化剂的羟基容易和异氰酸酯基反应等缺点都对微胶囊产生不利影响。本文确定的乳化剂的最佳用量为水质量分数的2%。

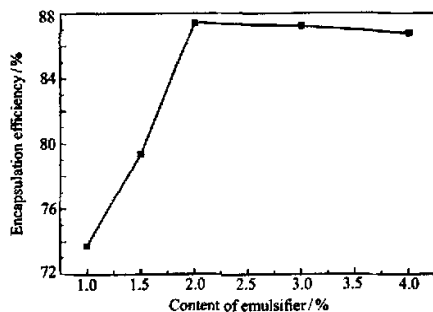


图3 乳化剂的用量对胶囊包覆率的影响

Fig. 3 Influence of content of emulsifier on encapsulation efficiency

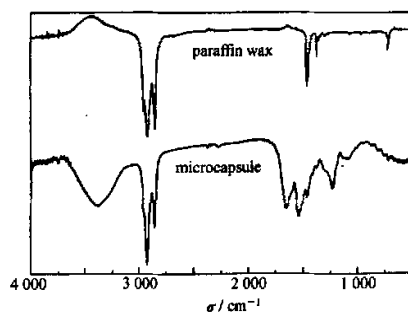


图4 石蜡和微胶囊的红外谱图

Fig. 4 FTIR spectra of paraffin wax and microcapsule

2.3 微胶囊结构的红外表征

微胶囊的 FT-IR 分析可确定微胶囊的化学结构,图4为低熔点石蜡和制备的微胶囊的红外谱图,二者的谱图中在 2930 和 2831 cm^{-1} 处出现了甲基或亚甲基的 C—H—键伸缩振动吸收峰。由此可知, 2930 和 2831 cm^{-1} 处强的吸收峰是由于石蜡中甲基或亚甲基同苯乙烯共聚物中甲基或亚甲基以及脂肪胺的亚甲基共同形成的。微胶囊的谱图中 1540 cm^{-1} 处为苯环骨架伸缩振动吸收峰,而在 1707 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动峰,在 3393 cm^{-1} 处出现 N—H 伸缩振动峰,这表明微胶囊既有聚脲生成,又有交联苯乙烯共聚物的生成,在 2276 cm^{-1} 处出现 NCO 的弱的吸收峰表明了 TDI 与胺类反应完全。

2.4 微胶囊的热性能和热稳定性

相变微胶囊的储热释热特性用 DSC 来评估。实验中所包覆的低熔点石蜡的相转变温度为 $14 \sim$

表1 在不同芯壁比下微胶囊的储热和释热能力

Table 1 Energy releases and storage capacities of microcapsules with different core-to-coating ratios

core-to-coating ratios	Paraffin wax/mL	Cyclohexane/mL	Melting point $T_m/^\circ\text{C}$	Crystallization point $T_c/^\circ\text{C}$	Energy storage capacity/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	Energy release capacity/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
1:1	20	20	16.6	13.8	97.22	100.48
1:2	15	15	16.4	13.0	78.63	82.74
1:3	10	10	16.1	12.8	59.17	62.54

16°C ,相转变焓为 120 J/g 。从表1可见,不同芯壁质量比下在 16°C 左右均出现了相转变,而且芯壁比越大,微胶囊的相变潜热越大, T_m 略有升高,但基本保持石蜡的熔化温度, T_c 也略有升高,但比石蜡的结晶温度降低,可能是由于微胶囊壁材的滞后效应引起的,芯壁比增大,壁厚变薄,传热就会快些。

通过热重分析仪分析了低熔点石蜡和制备微胶囊的热稳定性,由图5可看出,石蜡从 150°C 开始挥发,到 250°C 挥发完全,微胶囊也是从 150°C 开始发生质量损失,到 230°C 由于囊壁也开始发生热分解,而产生拐点,曲线缓慢下降,到 450°C 微胶囊质量损失达 100%,图中加丙烯酰胺的微胶囊 TG 曲线比不

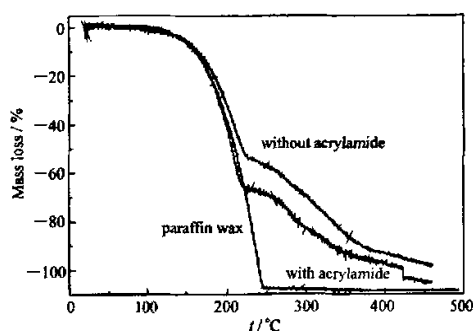


图5 纯石蜡及微胶囊的 TG 曲线

Fig. 5 TG thermograms of microcapsules with and without acrylamide and pure paraffin wax

加丙烯酰胺的微胶囊 TG 曲线更陡一些,也表明其中比后者包含更多的石蜡。所以微胶囊在 150 ℃ 不会发生质量损失,也就是不分解不渗漏,能够满足大部分节能储能的场合。

参 考 文 献

- 1 Mohammed M Farid, A mar M, Khudhair, Siddique Ali K Razack, Said A H. *Energy Conversion and Management*[J], 2004, 45:1 597
- 2 Hadjieva M, Filipova Tz. *Renewable Energy*[J], 2000, 19:111
- 3 XavierPy, Sylvain, Mauran. *Internat J Heat and Mass Transfer*[J], 2001, (44):2 727
- 4 Ye H, Ge X S. *Solar Energy Mater & Solar Cells*[J], 2000, 64:37
- 5 XIAO Min(肖敏), GONG Ke-Cheng(龚克成). *Acta Energiæ Solaris Sinica*(太阳能学报)[J], 2001, 22(4):427
- 6 ZHANG Zheng-Guo(张正国), WEN Lei(文磊), FANG Xiao-Ming(方晓明), SHAO Gang(邵刚). *Chem Ind Eng Prog*(化工进展)[J], 2003, 22(4):462
- 7 YE Si-Hua(叶四化), GUO Yuan-Qiang(郭元强), LU She-Hui(吕社辉), CHEN Ming-Cai(陈鸣才). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J], 2004, 20(5):6
- 8 ZHENG Li-Hui(郑立辉), FANG Mei-Hua(房美华), CHENG Si-Qing(程四清). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2004, 21(2):200
- 9 Zou G L, Lan X Z, Tan Z C. *Acta Phys Chim Sin*[J], 2004, 20(1):90
- 10 Hawlader M N A, Uddin M S, Khin Mya Mya. *Appl Energy*[J], 2003, 74:95
- 11 Willian T S, Warsent M. US 4 076 774[P], 1976

Preparation and Characterization of Impermeable Microcapsule for Thermal Energy Storage by Phase Change

YE Yu-Hua^{a*}, LIU Cheng-Chen^b, DOU Tao^{a,c}

(^aResearch Institute of Fine Chemicals, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024;

^bCollege of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan;

^cBeijing Ju Long Bo Fang Research Institute, Beijing)

Abstract Styrene-divinyl benzene copolymer and polyurea resin were used to encapsulate a phase change material by free radical polymerization and interfacial polymerization. The shell structure and the thermal properties of the microcapsule were investigated using fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). The encapsulation efficiency was investigated by means of solvent drip washing. The influence of different parameters such as the amount of monomer, core-to-coating ratio and the content of emulsifier on the encapsulation efficiency was investigated. The experiment results showed that the microcapsule was a kind of composite phase change material, which was compact and impermeable. When the core-to-coating ratio was 3.2 (mass ratio), the emulsifier content 2% (mass ratio), the amount of styrene-divinyl benzene 6.0%, the encapsulation efficiency was up to 81.14%. The microcapsule can withstand a high temperature up to 150 ℃. The melt point of the phase change material was not changed and the heat associated with the phase transition was up to 80 J/g. The energy capacity depended upon the core-to-coating ratio, and the greater the core-to-coating ratio the higher the heat capacity. It can be used to store energy.

Keywords phase change material, thermal energy storage, microcapsule, interfacial polymerization, free radical polymerization