



石蜡相变微胶囊的制备与表征

刘先之 刘凌志 门永锋*

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 采用复乳交联法制备了以相变石蜡为芯材、壳聚糖为壁材的新型储能相变微胶囊。此相变微胶囊具有很高的相变焓值(可达 110 J/g 以上), 并且可以根据具体需要改变芯材的温度; TGA 研究表明, 该相变微胶囊具有很好的热稳定性, 在 150 ℃ 以下可以稳定存在; 由于壳材料进行了化学交联反应, 使得该相变微胶囊具有很好溶剂稳定性, 可以在水、乙醇和乙醚等常见溶剂中稳定存在。

关键词 微胶囊, 相变材料, 石蜡, 壳聚糖

中图分类号: O633

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2012)01-0009-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2012.00079

相变材料是一类利用某些物质在相变过程中的吸热和放热进行热能储存和释放、温度调控的材料(phase change material, PCM)。现已广泛应用于建筑、航空航天和食品等众多领域。常见的相变材料主要有无机盐类相变材料和有机类相变材料^[1-4]。无机盐类相变材料具有固定的相变温度, 很高的相变潜热, 较高的比热和密度, 是一类重要的低中温相变材料, 但是在使用过程中容易出现过冷及相分离的现象。有机类相变材料主要包括脂肪烃类、脂肪酸类及其酯类和盐类、醇类、芳香族类和酰胺类等。近年来随着高分子科学的飞速发展, 高分子相变材料的研究也取得了相当大的进展, 聚烯烃类、聚多元醇类、聚烯醇类、聚烯酸类和聚酰胺类高分子也被用作相变储能材料。由于目前所使用的高分子类相变材料大多为固-液相转变材料, 因此, 如何制备稳定性好、可重复多次使用的高分子相转变材料自然成为研究热点。将相变材料包裹起来是解决相变过程中液体泄漏的一个最有效的方法, 同时方便进一步加工使用。例如: Inaba 等^[5]通过熔融共混法制备出了石蜡/高密度聚乙烯定形相变材料; Piia Lamberg 等^[6]将水合盐封装在金属管中并将金属管置入混凝土构件中; 德国 BASF 公司将石蜡封装在微胶囊中, 研制出石蜡砂浆; 马烽等^[7]将棕榈酸/十六醇共熔物浸渗到膨胀珍珠岩中制备定型相变材料。目前制备相变微胶囊的方法大多为乳液聚合法^[8-10], 虽然这种方法能够很好地将相变材料进行包埋, 但是制备过程复杂, 对原材料及生产设备有很高的要求, 未得到广泛的应用。因此制备方法简单易行、结构稳定和环保健康是高分子相变微胶囊追求的目标。本研究所采用的方法为复乳液交联法, 该方法操作简单, 对原材料的要求较低, 可以满足实际生产的需要。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

壳聚糖(CS, 脱乙酰度为 80% ~ 95%), 购于国药集团; 正二十烷(C20, 纯度 99%), 购于 Alfa Aesar 试剂公司; 戊二醛(GA, 分析纯, 质量分数 45%), 购于天津华东化学试剂厂; NaOH 和醋酸均为分析纯试剂; 液体石蜡, 工业纯, 购于天津华东化学试剂厂。

DSC1/500/352 型差式扫描量热仪(DSC)(瑞士 METTLER 公司)测试微胶囊的热性能。将产物洗净, 于烘箱烘干后, 放入铝质坩锅进行测试, 以 N₂ 气为保护气。为了保证良好的测试效果, 将样品碾碎, 每次测试的试样控制在 5 ~ 10 mg。在 0 ℃ 保持 3 min, 以 10 ℃/min 的速率升至 130 ℃ 后降温至 0 ℃ 完

成测试。Imager. A1m 型光学显微镜(德国, ZEISS 公司)观察相变微胶囊的形态。微胶囊以水分散, 均匀涂抹在盖玻片上, 用光学显微镜观察其大致的粒径及分布。TGA/DSC1LF/273 型热重分析仪(TGA, 瑞士, METTLER 公司)测试相变微胶囊的稳定性, 测试温度范围为 30 ~ 750 °C, 升温速率为 10 °C/min。

1.2 实验方法

首先将 CS 溶解在 0.5% 的乙酸水溶液中, 并将壳聚糖水溶液加热至 C20 熔点(36.8 °C)之上, 然后以 $V(\text{C20}):V(\text{CS 溶液}) = 1:20$ 将正二十烷滴加到壳聚糖水溶液中, 并保持 1 400 r/min 的速率搅拌 3 h 使乳化完全, 充分乳化后, 得到白色粘稠状初乳液。

将制得的初乳液滴加到外油相之中(其中初乳液与外油相的体积比为 1:2)搅拌一段时间得到 $(\text{O}_1/\text{W})/\text{O}_2$ 复乳液。之后将质量分数为 25% 的戊二醛水溶液按照 $m(\text{戊二醛}):m(\text{CS}) = 1:10$ 的比例缓慢加入复乳液中进行交联反应。随着交联反应的进行, 反应物逐渐变黄。约 6 h 后交联反应进行的程度足以使微球有一定的机械强度。此时将产物从反应器中滤出, 经过抽滤, NaOH 稀溶液洗涤, 水洗处理后, 放入烘箱除去剩余水分和戊二醛, 同时也使交联反应更彻底。最终得到深黄色产物-复合微胶囊(CS-C20)。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖相变微胶囊的制备

采用复乳交联法制备相变微胶囊, 具体过程如图 1 所示。由于壳聚糖分子中含有疏水的聚合物主链和大量亲水的氨基, 可以起到一定的表面活性剂的作用, 因此在制备初乳液的过程中不需要加入额外的表面活性剂。为了避免相变石蜡在制备复乳液的过程中与外油相发生物质交换, 外油相选择与相变石蜡分子结构相似的液体石蜡。交联反应发生在壳聚糖的氨基与戊二醛的醛基之间, 形成的交联网络结构有效地将相变石蜡包裹在其中, 使其在相变过程中不会发生外漏。

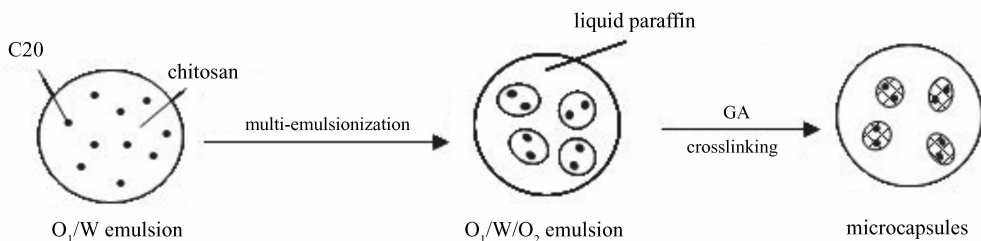


图1 复乳交联法制备相变微胶囊的具体过程

Fig. 1 Procedures of preparing phase change microcapsules by means of multi-emulsionization and cross-linking method

2.2 相变微胶囊结构与性能分析

通过光学显微镜观测可以看到, 所制得的胶囊为球形, 粒径约为 150 ~ 200 μm , 且分布较宽, 如图 2 所示。可能原因是在形成复乳液时, 搅拌桨在体系中不同位置的剪切力不同。改进搅拌桨和反应器可使粒径分布更窄, 但鉴于实际应用中粒径分布并不影响石蜡-壳聚糖复合型相变微胶囊的主要性能, 因此较宽的粒径分布是可以接受的。

图 3 为壳聚糖、正二十烷以及包埋后的微胶囊的 TGA 测试结果。从图 3 可见, C20 在 200 °C 开始迅速分解, 250 °C 分解结束。壳聚糖在最初阶段的失重主要是由于脱水造成的, 然后是其分子链的分解。而包埋后的微胶囊的热稳定性明显优于正二十烷和壳聚糖, 这是由于正二十烷被包裹在壳聚糖当中受热延迟, 而且交联后的壳聚糖外壳使得正二十烷分解产生的短链烷烃不容易释放出去, 该结果也从一个侧面反应了交联反应能够很好的将短链烷烃进行包覆使其不容易溢出。另外交联的壳聚糖外壳也使得壳聚糖本身的热稳定性有所提高。综上所述, 通过复乳液交联法制备得到的壳聚糖包埋正二十烷微胶囊具有很好的热稳定性, 能够适应正常的使用环境。

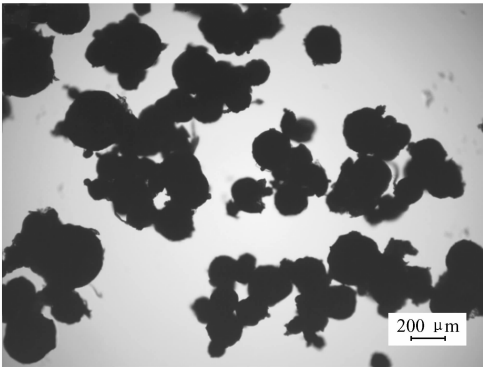


图 2 微胶囊的光学显微镜照片

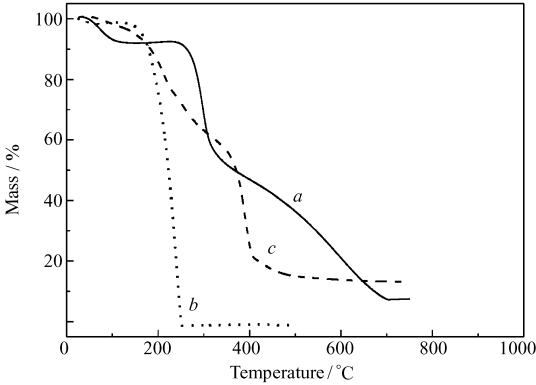


图 3 正二十烷、壳聚糖及产物的 TGA 扫描曲线

Fig. 3 TGA curves of C20, chitosan and microcapsules
a. CS; b. C20; c. CS-C20 microcapsules

Fig. 2 Optical microscope image of the resultant microcapsules

图 4 为正二十烷的 DSC 扫描曲线。由图 4 可见,正二十烷的熔点为 40 °C,结晶温度为 33 °C,结晶焓为 245 J/g,熔化焓为 245.5 J/g。

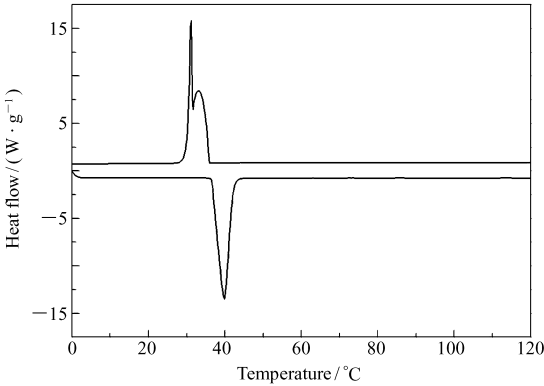


图 4 C20 的 DSC 扫描曲线

Fig. 4 DSC curves of C20

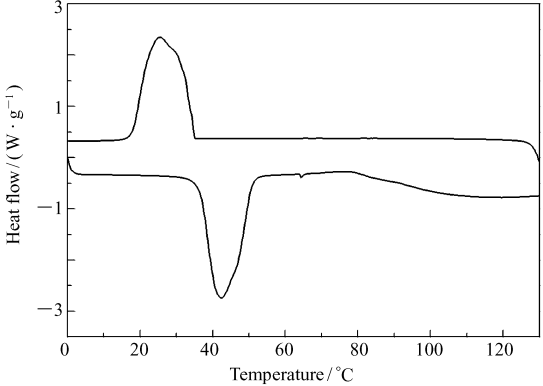


图 5 相变微胶囊第一次 DSC 扫描曲线

Fig. 5 DSC curves of the microcapsules before annealing

图 5 为所制得的壳聚糖包埋正二十烷微胶囊的第一次 DSC 扫描曲线。从图 5 可以清楚的看到,融化温度为 41 °C,结晶温度为 27 °C,结晶焓为 115 J/g,熔融焓为 112 J/g。微胶囊的熔融温度和结晶温度与正二十烷的结晶温度和熔融温度有一点差异,这是由于在升温过程中正二十烷外包装的壳聚糖对热量的传导起到了一定的延迟作用,使得实测温度与正二十烷的实际熔点和结晶点略有偏差。同时与纯正二十烷结晶熔融的 DSC 扫描曲线相比,产物的熔融结晶行为是在一个较为宽的温度范围内完成的。微胶囊的结晶焓和熔融焓均在 110 J/g 以上,如此之大的焓变,说明正二十烷在微胶囊中的含量很高,可以满足作为相转变材料的要求。另外在 80 °C 以上可以看到一个明显的吸热峰,这是由于交联反应没有进行完全,在加热的条件下发生了进一步的反应,为此将所制得的微胶囊在 100 °C 处理一段时间,使交联反应完全,提高包埋效果。

图 6 为热处理后的微胶囊 DSC 扫描曲线,由图 6 可以看出,80 °C 以上的吸热峰消失,这说明加热可以使交联反应进行得更加彻底。另外,热处理之后的结晶焓和熔融焓并没有发生变化,说明所制得的微胶囊具有很好的热稳定性。因此,接下来所有微胶囊均经过热处理,使交联反应完全,达到最好的包埋效果。

图 7 为壳聚糖包埋正二十烷微胶囊在不同升温速率下的 DSC 扫描曲线。从图 7 可以看到,升温速率越慢微胶囊的结晶温度和熔融温度越接近于正二十烷自身的结晶温度和熔融温度,这是由于在测试

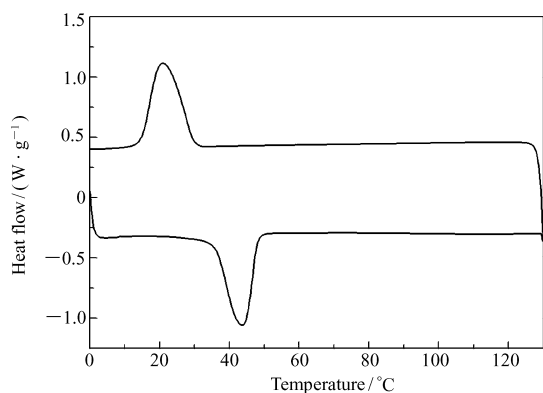


图 6 热处理后相变微胶囊 DSC 扫描曲线

Fig. 6 DSC curves of the microcapsules after annealing

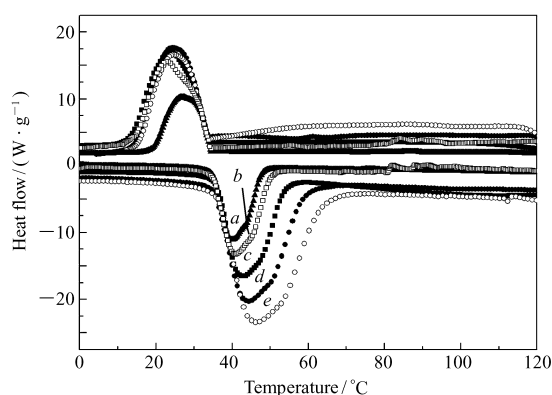


图 7 相变微胶囊不同升温速率的 DSC 扫描曲线

Fig. 7 DSC curves of the microcapsules under different heating rates

heating rate/(K·min⁻¹): a. 5; b. 7; c. 10; d. 15; e. 20

过程中热量需要通过壳聚糖外壳才能传到正二十烷使其融化或结晶,致使内部正二十烷的实际温度与外部的测试温度有一定的差异,升温速率越快差异越大。另外,通过对曲线的进一步计算发现,升温速率的快慢对该体系的结晶度影响不大,仅发生 10% 以内的波动,说明使用过程中外界环境温度变化的快慢对材料的热性能影响不大。

3 结 论

本研究以壳聚糖作为壳材料,石蜡作为芯材料采用复乳液交联法制备了壳聚糖-石蜡相变储能微胶囊,该微胶囊具有很好的热稳定性和溶剂稳定性。壳聚糖-石蜡微胶囊具有相变储热能力,相变潜热达到 110 J/g,可以作为相变储能材料使用。后续工作将主要集中在以下几个方面:1) 改变芯材料的相变温度范围,制备适合不同温度要求的相变微胶囊;2) 利用该相变储能微胶囊设计相变储能复合材料;3) 储能复合材料的储能特性分析及节能效果研究。

参 考 文 献

- [1] Constantinescu M, Dumitrache L, Constantinescu D, *et al.* Latent Heat Nano Composite Building Materials[J]. *Euro Polym J*, 2010, **46**: 2247-2254.
- [2] Luz Sa' nchez-Silva, Juan F Rodr' guez, Manuel Carmona, *et al.* Thermal and Morphological Stability of Polystyrene Microcapsules Containing Phase-Change Materials[J]. *J Appl Polym Sci*, 2011, **120**: 291-297.
- [3] Li L F, Zheng J, Yang Z H, *et al.* Preparation and Characterization of Polyethylene Glycol/active Carbon Composites as Shape-stabilized Phase Change Materials[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, **95**: 644-650.
- [4] Wu S, Fang G, Liu X. Dynamic Discharging Characteristics Simulation on Solar Heat Storage System with Spherical Capsules Using Paraffin as Heat Storage Material[J]. *Renew Energy*, 2011, **36**: 1190-1195.
- [5] Inaba H, Tu P. Evaluation of Thermo-physical Characteristics on Shapes Stabilized Paraffin as a Solid Liquid Phase Change Material[J]. *Heat Mass Transfer*, 1997, **32**: 307-312.
- [6] Piia Lamberg, Kai Siren. Approximate Analytical Model for Solidification in a Finite PCM Storage with Internal Fins[J]. *Appl Math Model*, 2003, **27**: 491-513.
- [7] MA Feng, LI Fen, CHEN Minghui. Study on Performance of Palmitic Acid-hexadecanol/expanded Perlite Composite Phase Change Materials[J]. *Acta Energiac Sol Sin*, 2010, **31**: 1475-1479 (in Chinese).
马烽,李飞,陈明辉. 棕榈酸-十六醇/膨胀珍珠岩复合相变材料的性能研究[J]. *太阳能学报*, 2010, **31**: 1475-1479.
- [8] Hawladera M N A, Uddina M S, Khinb M M. Microencapsulated PCM Thermal Energy Storage System[J]. *Appl Energy*, 2003, **74**: 195-202.
- [9] Ming Y, Wang X C, Zhang X, *et al.* Microencapsulated *n*-Octadecane with Styrene-divinylbenzene co-Polymer Shells[J]. *J Polym Res*, 2011, **18**: 49-58.
- [10] Ghahremanzadeh F, Khoddami A, Carr C M. Improvement in Fastness Properties of Phase-Change Material Applied on

Surface Modified Wool Fabrics[J]. *Fibers Polym*,2010,**11**(8):1170-1180.

Synthesis and Characterization of Chitosan/paraffin Phase Change Microcapsules

LIU Xianzhi, LIU Lingzhi, MEN Yongfeng*

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract Phase change microcapsules were synthesized using chitosan as the shell material and paraffin as the core material *via* multi-emulsification and cross-linking method. During the phase change of the paraffin, the microcapsules can store and release energy. The enthalpy value of the phase change of the microcapsules is higher than 110 J/g. The suitable phase change temperature can be obtained by changing the core material. The resultant microcapsules show excellent thermal stability, and remain stable below 150 °C as demonstrated by TGA measurement. The microcapsules also exhibit good solvent-resistance because of the cross-linking between chitosan and glutaraldehyde.

Keywords microcapsules, phase change material, paraffin, chitosan