

· 研究简报 ·

石蜡/P(MMA-co-AA)核壳结构相变蓄能微胶囊的制备*

徐 军¹ 万 贤¹ 张冰清¹ 王 懿¹ 郭宝华^{1**} 张寅平² 王 馨²

(¹清华大学化学工程系 教育部先进材料实验室 北京 100084)

(²清华大学建筑技术科学系 北京 100084)

摘 要 以熔点在 58 ~ 60℃ 的半精炼石蜡作为相变芯材,与单体、分散剂水溶液形成核壳结构分散液,室温下自由基聚合制备甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸的共聚物(P(MMA-co-AA))为壳材的微胶囊.分别用相差显微镜、扫描电镜、差示扫描量热分析仪和傅里叶变换红外光谱仪测定了微胶囊的形貌、热性能和壳材化学结构.微胶囊的直径范围为 1 ~ 5 μm,其中相变芯材的含量可达 70% 左右,具有较高的相变潜热(99 J/g),有望应用于空调、供暖等领域.

关键词 微胶囊,自由基聚合,相变蓄能材料,石蜡

相变蓄能微胶囊是采用高聚物壳材对相变芯材进行包覆以形成微胶囊,将相变芯材封装和保护在微胶囊.芯材在相变过程中能吸收或释放较大的相变潜热,可用来实现能量的储存与释放.相变芯材微胶囊化的优点是克服相变材料在相变过程前后的相态变化导致的泄漏和相分离,另一方面也可以增大相变材料的比表面积,提高传热效果^[1].相变蓄能微胶囊用于空调核供暖系统中,可以显著降低空调供热系统能量消耗.

制备微胶囊的方法有很多,适合于包覆有机相变材料的主要有喷雾干燥法^[2]、复凝聚法^[2,3]、界面聚合法^[4,5]、悬浮聚合法^[6]、相分离法^[7-9]等.但这些方法的包覆效果和包覆颗粒内的石蜡相对含量还不能满足应用要求.本文采用的方法为分散聚合,采用熔点在 58 ~ 60℃ 的半精炼石蜡作为核,通过单体在石蜡芯材表面的包覆,然后引发单体的聚合反应,达到对石蜡颗粒的包覆和较高的石蜡含量.

1 实验试剂

半精炼石蜡,熔点 58 ~ 60℃,中石化河南油田分公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),北京益利精细化学品有限公司;丙烯酸(AA),北京益利精细化学品有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),北京化工厂;N,N-二甲基苯胺(DMA),天津市化学试剂二厂;失水山梨醇硬脂酸单酯(Span-60),天津市天助实验化工

厂;吐温-60(Tween-60),天津市科密欧化学试剂有限公司;正戊醇,北京市东环联合化工厂.

2 石蜡微胶囊的制备

按表 1 配方,称取一定量的石蜡、分散剂(Span-60, Tween-60)助分散剂(正戊醇)和 400 mL 水,混合并加热至石蜡的熔点以上(> 60℃),在乳化机上高速(约 5000 r/min)乳化 5 ~ 10 min,再降至室温,得到固体石蜡颗粒的分散液.搅拌,滴加成壳单体(溶有引发剂 BPO),通 N₂ 30 min 除溶解氧.保持 N₂ 保护,滴加引发剂 DMA,开始聚合反应.反应过程中体系保持室温 2 ~ 3 h 后滴加一定量的 AA 作为壳层共聚单体,反应 5 ~ 6 h 后中止,壳层单体转化率约 98%.将得到的分散液加甲醇沉淀,分离,洗涤,烘干得到微胶囊粒子.

3 微胶囊的表征

微胶囊形貌的观察采用 Olympus 公司的 BH-2 相差显微镜.扫描电镜分析采用日本 Jeol 电子公司 JSM 7401 型场发射扫描电子显微镜.

热分析采用日本岛津公司的 DSC-60 示差扫描量热仪.测量得到的石蜡微胶囊在熔融和凝固过程中的相变热和相变温度. N₂ 气氛中,升降温速率为 5 K/min,温度范围为 30 ~ 80℃.

红外分析采用 Nicolet 560 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片.

* 2009-03-04 收稿, 2009-05-22 修稿; 国家自然科学基金重点基金(基金号 50436020)和国家“十一五”科技支撑计划(项目号 2006BAJ02A09-5)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: bhguo@mail. tsinghua. edu. cn

Table 1 Feeding mass ratio of each component for seeded polymerization

Stuff	Core	Emulsifier		Co-emulsifier	Shell		Initiator		Buffer	
	Semi-refined wax	Span-60	Tween-60	<i>n</i> -Pentanol	MMA	AA	BPO	DMA	Na ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄
Feeding mass(g)	20	1.6	3.2	1	8	1	0.025	0.013	0.72	0.27

4 结果

采用 MMA 作为壳材单体能够实现 对石蜡颗粒的包覆,但只用 MMA 作为壳材单体时,发现得到的微胶囊容易发生团聚.经过试验,选取了比较适宜的配比,如表 1 所示.选用水溶性的单体丙烯酸(AA)作为共聚单体,与 MMA 共聚来制备微胶囊.结果发现共聚得到的微胶囊包覆效果良好,并且改善了微胶囊的分散性能.我们推测,这可能是由于加入 AA 共聚后,共聚的 AA 还可以起到分散剂的作用,另外,聚合物壳层由于带电荷而互相排斥,也有助于提高微胶囊的分散稳定性.未包裹的分散液静置 2~3 h 后,即完全分层,石蜡颗粒无法稳定分散.而经过包覆的微胶囊在 2 月内未观察到分层现象.

从微胶囊与包覆前石蜡颗粒的相差显微镜照片(图 1)可见,包覆聚合物后的微胶囊颗粒形貌与种子颗粒基本相同,说明在分散聚合过程中,聚合物壳层只是对石蜡颗粒的表面进行了包覆,而没有改变石蜡颗粒的外观形貌.另外,图 2(a)中有的微球表现出明显的塌陷,尤其是图 2(b)左上方微球表现出典型的壳状物的塌陷,说明我们制备的确实是微胶囊.由 SEM 照片(图 2)可见,石蜡颗粒得到了聚合物壳层完整的包覆,通过本文的

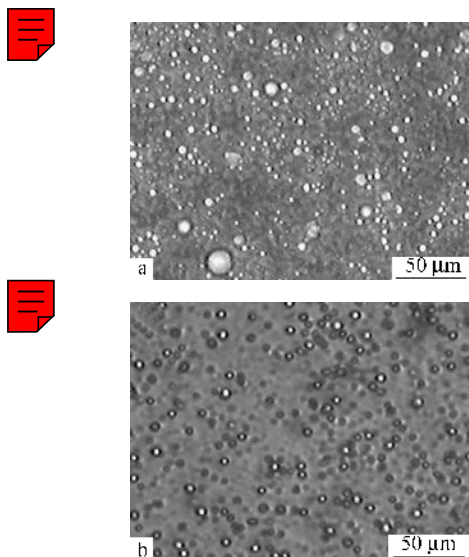


Fig. 1 The phase contrast microscopic graph of (a) wax particles and (b) microcapsules

方法能够得到球状、表面光滑的微胶囊颗粒.大多数微胶囊颗粒的尺寸在 1~5 μm.

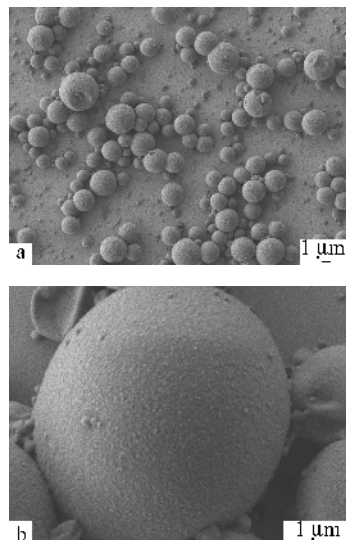


Fig. 2 SEM images of the prepared paraffin/ $P(MMA-co-AA)$ core-shell microcapsules
a) $\times 3000$; b) $\times 20000$

$P(MMA-co-AA)$ 包覆半精炼石蜡微胶囊的红外谱图表明, 2918 和 2848 cm^{-1} 处亚甲基—CH₂—的反对称伸缩和对称伸缩振动吸收峰, 1734 cm^{-1} 是羰基的吸收峰, 1473、1464 和 1377 cm^{-1} 是甲基 CH₃—的对称弯曲振动和反对称弯曲振动以及—CH₂—的剪式弯曲振动吸收峰. 这些红外吸收峰证明了微胶囊中含有 PMMA. 而在 C=C 的振动吸收峰区域 1667~1640 cm^{-1} 并无明显的吸收峰出现, 说明 MMA 单体已基本聚合为 PMMA.

图 3 是半精炼石蜡及微胶囊的 DSC 曲线. 显示了石蜡及微胶囊的熔融、凝固相变热. 由图可见, 经过微胶囊包覆, 相变材料的相变温度范围与未包覆的材料基本相同. 其中, 半精炼石蜡的平均相变热为 141 J/g, 微胶囊的平均相变热为 99 J/g.

由相变热可以计算出微胶囊中所包覆的半精炼石蜡比例约为 $98.94/140.94 \times 100\% = 70\%$. 而按投料比计算的半精炼石蜡在微胶囊中的理论含量为 $20/29 \times 100\% = 69\%$. 两者比较接近, 而且经过 DSC 实验后的样品仍然保持颗粒状, 没有结块. 此外, 聚合完成后的微胶囊分散液, 再加热到

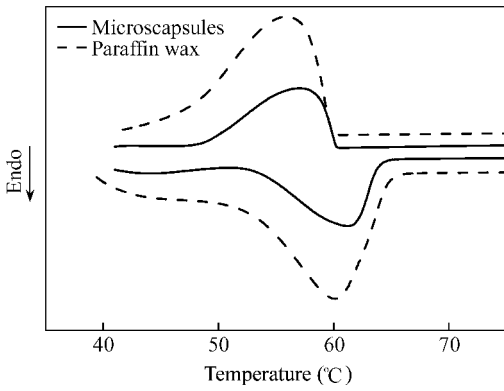


Fig. 3 DSC curves of microcapsules and semi-refined wax

The top two curves correspond to the cooling run and the bottom curves correspond to the heating run.

石蜡熔点以上时,表面没有观察到石蜡油层.这些

结果表明,石蜡在微胶囊中得到了较好的包覆. DSC 加热过程中,石蜡也没有泄漏出来.相变微胶囊分散液的传热研究正在进行中.

5 结论

采用 Span-60/Tween-60 复配乳化剂,以半精炼石蜡固体颗粒作为相变芯材进行 MMA 和 AA 的分散共聚合,在相变芯材表面包覆,能够制得相变材料的微胶囊.采用扫描电镜、红外光谱、差示扫描量热分析等方法对制备的微胶囊进行了表征.结果表明,微胶囊中相变芯材含量高达 70%.大多数微胶囊颗粒的尺寸在 $1 \sim 5 \mu\text{m}$,微胶囊分散液有良好的稳定性,有望用于空调、供暖系统的功能热流体强化换热,有利于达到提高换热效率、节能降耗的目的.

REFERENCES

- 1 Yang R, Xu H, Zhang Y P. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 80: 405 ~ 416
- 2 Hawlader M N A, Uddin M S, Khin M M. *Applied Energy*, 2003, 74: 195 ~ 202
- 3 Xing F B, Cheng G X, Yang B X, Ma L R. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91: 2669 ~ 2675
- 4 Cho J S, Kwon A, Cho C G. *Colloid Polym Sci*, 2002, 280: 260 ~ 266
- 5 Torini L, Argillier J F, Zydowicz N. *Macromolecules*, 2005, 38: 3225 ~ 3236
- 6 Sánchez L, Sánchez P, de Lucas A, Carmona M, Rodríguez J F. *Colloid Polym Sci*, 2007, 285: 1377 ~ 1385
- 7 Loxley A, Vincent B J. *Colloid Interface Sci*, 1998, 208: 49 ~ 62
- 8 Dowling P J, Atkin R, Vincent B, Bouillot P. *Langmuir*, 2004, 20: 11374 ~ 11379
- 9 Yang Weiwei(杨伟伟), Luo Guangsheng(骆广生), Wu Fangyu(伍方昱), Gong Xingchu(龚行楚). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (2): 207 ~ 212

PREPARATION OF PHASE CHANGE MATERIAL WAX/P(MMA-*co*-AA) CORE-SHELL MICROCAPSULES

XU Jun¹, WAN Xian¹, ZHANG Bingqing¹, WANG Yi¹, GUO Baohua¹, ZHANG Yinping², WANG Xin²

(¹ Laboratory of Advanced Materials, Ministry of Education,

Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² Department of Building Science, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The microcapsules containing wax encapsulated by poly(methyl methacrylate-*co*-acrylic acid) (P(MMA-*co*-AA)) with diameter in the range of $1 \sim 5 \mu\text{m}$ were fabricated by radical polymerization around the wax in a dispersion system. The chemical structure, morphology and thermal behavior of the microcapsules were studied by FTIR, phase-contrast optical microscope, SEM and thermal analysis. The thermal properties of the microcapsules revealed that the content of the core material was up to about 70%, and the microcapsules had a high latent heat (*ca.* 99 J/g). The dispersed microcapsules can be used as a latent functional thermal fluid to improve the heat transfer efficiency in the fields of refrigeration and air-conditioning.

Keywords Microcapsules, Radical polymerization, Phase change thermal energy storage material, Paraffin wax