

包装材料

不同芯材比对相变微胶囊的制备和性能影响

马琼¹, 王军^{1,2}

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: **目的** 制备二元复合芯材相变材料微胶囊, 讨论不同芯材比对微胶囊性能和表观形貌的影响。**方法** 以正十二醇和正癸醇为芯材, 以尿素、甲醛单体为原料合成脲醛树脂作为壁材, 用原位聚合方法制备二元复合芯材相变材料微胶囊。利用扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TGA)、差示扫描量热仪(DSC)等对样品进行分析和表征。**结果** 随着正十二醇和正癸醇质量比的增大, 所得微胶囊相变温度也随之升高, 而相变潜热和分解温度变化不明显, 微胶囊粒径分布较为均匀, 但所得微胶囊表面越来越粗糙, 且含有细小颗粒, 团聚现象越来越明显。**结论** 当芯材质量比为 1 : 1 时, 所得微胶囊外观近似呈现为球形, 表面致密光滑, 分散性最好。

关键词: 正十二醇; 正癸醇; 芯材比; 微胶囊; 相变温度

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)17-0059-05

Effects on Preparation and Performance of Phase Change Microcapsule with Different Core Material Ratios

MA Qiong¹, WANG Jun^{1,2}

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare binary composite core microencapsulated phase change material and investigate the effects of different ratio dodecanol/decanol on the properties and morphologies of the microcapsules. The binary composite core microencapsulated phase change material was prepared by in-situ polymerization with binary combination phase change material dodecanol/decanol as the core materials and urea and methyl aldehyde as the raw material for the wall. The properties of the products were analyzed and characterized by SEM, TGA and DSC. Experimental results showed that the phase change temperature of the microcapsules went up with the increased proportion of dodecanol, while the latent heat and decomposition temperature did not change significantly. Microcapsule particle size was distributed relatively uniformly, but the surface of the microcapsules was getting more and more rough with tiny particles and the aggregation phenomenon was more and more obvious with the increased proportion of dodecanol. In conclusion, when the proportion of dodecanol and decanol keeps 1 : 1, the appearance of the microcapsule is nearly spherical, the surface is dense and smooth, and it disperses best.

KEY WORDS: dodecanol; decanol; core material ratio; microcapsule; phase change temperature

相变微胶囊储能材料(MCPCM)是应用微胶囊 制备工艺, 在固液单体或者固-液、固-固、液-液等

收稿日期: 2016-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(51205167); 中央高校基本科研业务费重点项目(JUSRP51403A)

作者简介: 马琼(1991—), 女, 河南许昌人, 江南大学硕士生, 主攻冷链物流。

通讯作者: 王军(1982—), 男, 安徽巢湖人, 江南大学教授, 主要研究方向为包装动力学。

复合相变材料微粒表面包覆一层天然或合成的高分子化合物膜而形成的一类固体颗粒。此颗粒性质稳定,并且通过在一定温度范围内吸收和释放能量而具有储热调温功能。MCPCM 的芯材^[1]一般包括无机物类(多为结晶水合盐),有机物类物质(多为不同分子量范围的石蜡、多元醇),也可根据实际应用要求按一定比例组合起来使用。壁材^[2]主要是无机材料(包括 Cu, Pb, S 等无机单质和 TiO₂, ZrO₂ 和硅酸盐等无机化合物)和高分子材料(包括天然高分子材料、半合成高分子材料和合成高分子材料)两类。MCPCM 的应用研究主要^[3]是利用微胶囊相转变时温度不变的特点将其应用于纺丝品的加工制造^[4]、建筑材料的热性能改良^[5]、军事目标的隐身与反隐身技术^[6]等;其次是利用其相变过程能吸收和释放大量潜热将其应用于工业热交换领域,如蓄冷剂^[7]、热量传送^[8-9]等,能明显地强化流体介质的传热能力。

微胶囊相变材料在近几年来得到迅猛发展,以单个有机相变材料为芯材或壁材制备微胶囊的研究比较多。郑立辉^[10]等人以石蜡为芯材,脲素、甲醛预聚物为壁材,采用原位聚合法制得石蜡-脲醛树脂微胶囊。于欣^[11]等人以石蜡为芯材,β-环糊精改性脲醛树脂为壁材,利用硅烷偶联剂处理的二氧化硅成功制备了球形二氧化硅/β-环糊精/脲醛树脂微胶囊相变材料。以复合芯材或者复合壁材制备微胶囊的研究相对较少,但因其能克服单芯材相变温度范围过窄或者单壁材密封性差等缺点而逐渐得到研究者的关注。Fan^[12]以相变石蜡和硬脂酸正丁酯作为复合芯材,聚甲基丙烯酸甲酯作为壁材,制备复合相变储能微胶囊。此微胶囊包覆率可达 77.36%,经循环 500 次后,相变温度峰值几乎不变,相变焓值下降 4.5%。Hawlder^[13]等人选用阿拉伯树胶和明胶为壁材材料,石蜡为芯材制备了相变材料微胶囊,实验结果表明,芯材与壁材的比例越高,吸湿性越弱,潜热越大,微胶囊包覆率则越小。

该课题旨在制出相变温度为 2~8℃符合温控包装要求的相变材料微胶囊。纯的正十二醇其熔点约 24℃,纯的癸醇熔点约 6℃,两者具有在相变前后体积变化不大且价格也仅为等质量烷烃类的 5%~8%。但将它们单独作为芯材使用时,其相变温度不合适,因此该实验选取这 2 种醇类并对其进行复配作为芯材。脲醛树脂(UF)^[14]是一种热固性高

聚物,不仅具有价格低廉、原料来源广泛、生产工艺简单的优点,而且密封性好、强度高,可以承受 40%左右的形变。以脲醛树脂为壁材^[15]制备的微胶囊不仅包封率高、胶囊稳定、形态较好、导热系数良好,且其具有良好的反应活性和相对简单的合成工艺,适应领域广泛。故这里选取脲醛树脂作为所制相变微胶囊的壁材,并通过改变复合芯材正十二醇和正癸醇的比例讨论不同芯材比对微胶囊性能和表观形貌的影响。

1 实验

1.1 仪器与材料

仪器: B-220 恒温水浴锅,上海亚荣生化仪器厂; MS300 数显磁力搅拌器,上海般特仪器制造有限公司; FJ200-SH 数显高速分散均质机,上海标本模型厂; AB204-N 分析天平,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司; DHG-9240A 电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司; TGA Q500 热重分析仪,美国 TA 仪器; DSC Q2000 差示扫描量热仪,美国 TA 仪器; S-4800 扫描电子显微镜,日本日立株式会社公司。

材料: 尿素(化学纯 CP)、三聚氰胺(化学纯 CP)、甲醛(化学纯 CP)、正十二醇(化学纯 CP)、正癸醇(化学纯 CP)、曲拉通 X-100(化学纯 CP)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)(分析纯 AR)、一水合柠檬酸(化学纯 CP)、去离子水(自制)。

1.2 微胶囊制备过程

将 5 g 尿素、1 g 三聚氰胺和 13 g 甲醛溶液(37%)混合,加入一定量的去离子水,用三乙醇胺调节 pH 值至 8.5,85℃恒温搅拌 60 min,得到透明的脲醛树脂预聚体溶液,待用;将 0.4 g 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和 0.4 g 曲拉通 X-100 混合,加入一定量去离子水,70℃搅拌得到乳化剂的水溶液;将正十二醇 10 g 和正癸醇 10 g(芯材质量比为 1:1)混合,30℃搅拌 15 min,得到芯材乳液,并缓慢滴加到水溶液中,于 85℃下搅拌 30 min 得到混合乳液;将脲醛树脂预聚体滴加混合乳液中,85℃搅拌 5 min,将所得预混合溶液放在数显高速分散均质机上搅拌,搅拌速度匀速调至 8000 r/min,并保持 5 min 左右;用一水合柠檬酸(10%)调节上

述溶液 pH 值至 2.7 左右；将上述所得微细乳液转移至一配有搅拌器、冷凝管、及加料口的四口圆底烧瓶，水浴温度 70 ℃，搅拌 4 h；用乙醇(30%)和去离子水洗涤、抽滤 3 次，收集滤饼，于恒温鼓风干燥箱中干燥 24 h，即得复合芯材微胶囊粉末。

在保持其他条件不变的情况下，改变正十二醇和正癸醇的质量比，分别再进行纯正癸醇，纯正十二醇和质量比为 1：2，2：1，2.25：1，2.5：1，3：1，4：1 这 8 组对比实验，制备出不同配比正十二醇和正癸醇相变材料微胶囊。

1.3 微胶囊的性能测试

相变微胶囊的相变温度和相变潜热采用美国 TA 仪器公司的 DSC Q2000 仪器测试进行表征，测试过程氮气保护，测试温度区间为-20 ~ 30 ℃，升、降温速率为 10 ℃/min；微胶囊的热稳定性（耐热温度）采用美国 TA 仪器公司的 TGA Q500 仪器测试进行表征，测试过程氮气保护，测试温度区间 35 ~ 450 ℃，升温速率为 10 ℃/min。将制得的微胶囊样品用双面胶粘附于样品盘上，并在样品表面喷金，利用 S-4800（日本日立株式会社公司生产）型扫描电子显微镜观察微胶囊的表观形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同芯材比对微胶囊热性能的影响

实验所得微胶囊的相变温度和相变潜热可以通过 DSC 曲线表征，见图 1，其表征结果见表 1。曲线的初始温度代表微胶囊的相变温度，热流与测试温度区间的积分所得为微胶囊的相变潜热，表征结果如表 1 所示。从表中数据可以看出，随着复合芯材中正十二醇和正癸醇质量比的增大，微胶囊的相变温度也随之升高，但相变潜热变化不明显。当正十二醇和正癸醇的质量比为 2.25：1 和 2.5：1 时，相变温度分别为 4.69，5.63 ℃，位于温控包装所需相变温度 2 ~ 8 ℃ 范围内。

2.2 不同芯材比对微胶囊热稳定性的影响

实验所得微胶囊的热稳定性可以通过 TGA 曲线表征，见图 2，表征结果见表 2。从表中数据可以看出，随着正十二醇和正癸醇质量比的增大，混合芯材的分解温度变化不明显，即对微胶囊的热稳

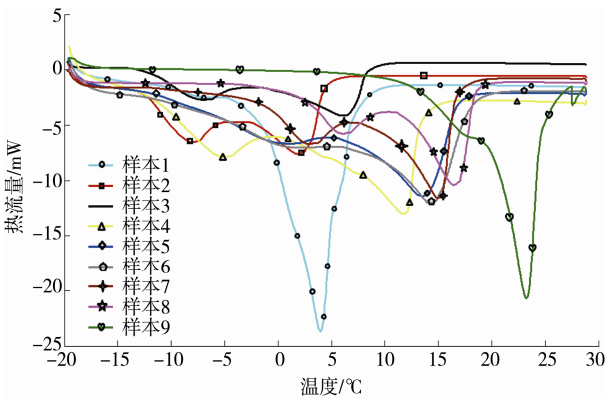


图 1 不同质量比的正十二醇和正癸醇微胶囊 DSC 曲线
Fig.1 The DSC curves of dodecanol and decanol microcapsules with different mass ratio

表 1 不同质量比的正十二醇和正癸醇微胶囊 DSC 表征结果
Tab.1 The DSC characterization results of dodecanol and decanol microcapsules with different mass ratio

样本	正十二醇和正癸醇的质量比	相变温度/℃	相变潜热/(J·g ⁻¹)
1	纯正癸醇	-0.29	79.59
2	1：2	-12.81	75.99
3	1：1	-12.26	73.50
4	2：1	1.63	88.74
5	2.25：1	4.69	85.18
6	2.5：1	5.63	82.73
7	3：1	8.56	83.89
8	4：1	11.12	80.01
9	纯正十二醇	19.81	104.2

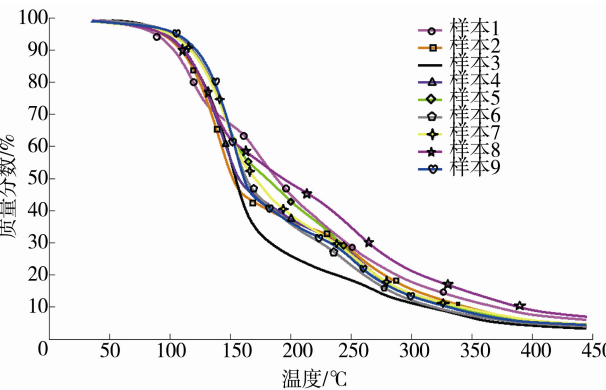


图 2 不同质量比的正十二醇和正癸醇微胶囊 TGA 曲线
Fig.2 The TGA curves of different ratio dodecanol and decanol microcapsules

定性影响不大。以正十二醇和正癸醇的质量比 1：1 为例，即样本 3 曲线所示，可看出所制微胶囊分别在 158.82，324.73 ℃ 有 2 次失重，失重率分别为 66.98%，29.67%，两者失重和为 96.65%，可知样品近乎分解完全，这分别与正十二醇和正癸醇微胶囊相变材料的二元复合囊芯正十二醇和正癸醇（质

表 2 不同质量比的正十二醇和正癸醇微胶囊 TGA 表征结果
Tab.2 The TGA characterization results of different ratio dodecanol and decanol microcapsules

样本	正十二醇和正癸醇 的质量比	芯材分解温 度/℃
1	纯正癸醇	261.66
2	1 : 2	184.38
3	1 : 1	158.82
4	2 : 1	192.35
5	2.25 : 1	208.94
6	2.5 : 1	198.02
7	3 : 1	203.97
8	4 : 1	200.16
9	纯正十二醇	190.97

量比为 1 : 1)、脲醛树脂的热分解相对应, 即这 2 个过程是芯材从微胶囊中挥发出来和壁材热分解所致。

2.3 不同芯材比对微胶囊表现形貌的影响

正十二醇和正癸醇质量比分别为 1 : 1, 2.25 : 1, 4 : 1 所得相变微胶囊的扫描电镜见图 3, 可知, 随着正十二醇和正癸醇质量比的增大, 微胶囊粒径分布较为均匀, 这可能是由于微胶囊颗粒的大小主要受乳化剂和搅拌速度的影响, 所得微胶囊表面越来越粗糙, 且含有细小颗粒, 团聚现象越来越明显。这可能是因为正十二醇相变温度约为 24 ℃, 所以在室温 (20 ℃左右) 下, 十二醇呈固体状态, 当十二醇含量过高时所得微胶囊形态不规整, 其表面出现凸起现象。对比扫描电镜图像可得, 当芯材质

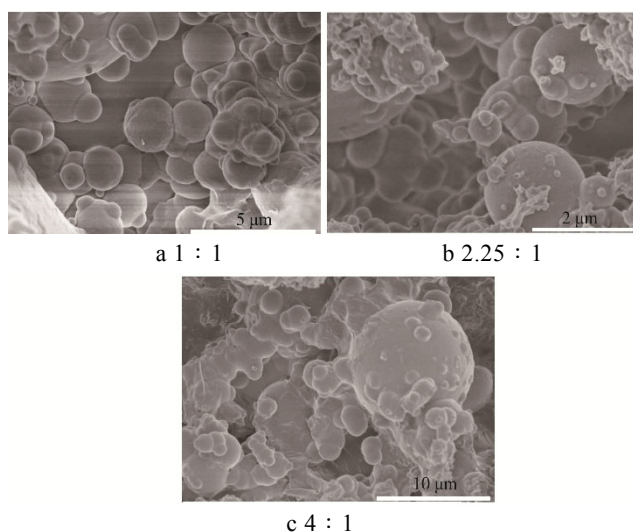


图 3 不同质量比的正十二醇和正癸醇微胶囊的 SEM
Fig.3 The SEM of morphologies of dodecanol and decanol microcapsules with different mass ratio

量比为 1 : 1 时, 所得微胶囊外观近似呈现球形, 表面致密光滑, 分散性最好。

3 结语

文中以正十二醇和正癸醇为芯材, 以尿素、甲醛单体为原料合成脲醛树脂壁材, 通过原位聚合法制备了二元复合芯材微胶囊化的相变材料微胶囊, 并通过改变正十二醇和正癸醇的质量比制备出一系列不同的微胶囊。把获得的相变材料微胶囊通过差示扫描量热计(DSC)、热重分析仪(TGA)、扫描电子显微镜(SEM)等设备进行性能测试, 得到如下结论: 随着正十二醇和正癸醇质量比的增大, 所得微胶囊相变温度也随之升高, 而相变潜热变化不明显, 且当正十二醇和正癸醇质量比为 2.25 : 1 和 2.5 : 1 时, 相变温度分别为 4.69, 5.63 ℃, 位于温控包装所需相变温度 2 ~ 8 ℃内; 随着正十二醇和正癸醇质量比的增大, 混合芯材的分解温度变化不明显, 即对微胶囊的热稳定性影响不大; 随着正十二醇和正癸醇质量比的增大, 微胶囊粒径分布较为均匀, 但所得微胶囊表面越来越粗糙且含有细小颗粒, 团聚现象越来越明显, 当芯材质量比为 1 : 1 时, 所得微胶囊外观近似呈现球形, 表面致密光滑, 分散性最好。

参考文献:

- [1] 陈爱英, 汪学英, 曹学增. 相变储能材料的研究进展与应用[J]. 材料导报, 2003, 17(5): 42—47.
CHEN Ai-ying, WANG Xue-ying, CAO Xue-zeng. The Research Progress and Application of Phase Change Energy-Storage Materials[J]. Material Review, 2003, 17(5): 42—47.
- [2] 李莹, 靳烨, 黄少磊, 等. 微胶囊技术的应用及其常用壁材[J]. 农产品加工, 2008(1): 65—68.
LI Ying, JIN Ye, HUANG Shao-lei, et al. The Application of Microcapsule Technology and Its Commonly Used Wall[J]. Agricultural Products Processing, 2008(1): 65—68.
- [3] 于娜娜, 高志谨, 王晓敏, 等. 微胶囊相变储能材料制备工艺现状[J]. 化工中间体, 2009, 28(4): 9—13.
YU Na-na, GAO Zhi-jin, WANG Xiao-min, et al. The Preparation Status of Phase Change Material Microcapsule[J]. Chemical Intermediates, 2009, 28(4): 9—13.
- [4] 辛长征. 耐温性相变材料微胶囊的制备及其熔喷纺丝应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2013.
XIN Chang-zheng. Temperature Tolerance of Phase Change Material Microcapsule Preparation and Melt-

- Blown Spinning Application Research[D]. Shanghai: Donghua University, 2013.
- [5] SCHOSSIG P. Micro-encapsulated Phase-Change Materials Integrated into Construction Materials[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 89(3): 297—306.
- [6] 杨爱弟. 石蜡相变微胶囊的制备及其在热隐身涂层中的应用[D]. 北京:北京工业大学, 2009.
- YANG Ai-di. Preparation of Paraffin Phase Change Microcapsule and Its Application in Thermal Stealth Coating[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2009.
- [7] 方玉堂, 万伟军. 潜热型功能热流体的研究进展[J]. *材料导报*, 2009, 23(15): 108—111.
- FANG Yu-tang, WAN Wei-jun. The Research Progress of Latent Functional Thermal Fluid[J]. *Material Review*, 2009, 23(15): 108—111.
- [8] YAMAGISHI Y, TAKEUCHI H, PYATENKO A. Characters of Microencap-Sulated PCM Slurry as a Heat Transfer Fluid[J]. *Aiche Journal*, 1999, 45(4): 696—707.
- [9] 万伟军. 纳米胶囊相变蓄冷乳液的制备及性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- WAN Wei-jun. Nano-encapsulated Phase Change Storage Preparation and Properties of the Emulsion[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [10] 郑立辉, 方美华, 程四清, 等. 微胶囊化石蜡的制备和热性能[J]. *应用化学*, 2004, 21(2): 200—202.
- ZHENG Li-hui, FANG Mei-hua, CHENG Si-qing, et al. The Preparation of Microcapsule Fossil Wax and Its Thermal Performance[J]. *Practical Chemistry*, 2004, 21(2): 200—202.
- [11] 于欣, 黄占华, 杨庆东. SiO₂/β-环糊精/脲醛树脂微胶囊相变材料的制备[J]. *东北林业大学学报*, 2014(6): 108—110.
- YU Xin, HUANG Zhan-hua, YANG Qing-dong. The Preparation of SiO₂/β-Cyclodextrin/Urea-Formaldehyde Resin Phase Change Materials Microcapsule[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2014(6): 108—110.
- [12] FAN Peng-fei. Preparation and Characterization of Micro-capped Phase Change Materials Containing Binary Core Materials[J]. *Energy and Buildings*, 2009(2): 99—101.
- [13] HAWLADER M A, UDDIN M S, ZHU H J. Encapsulated Phase Change Materials for Thermal Energy Storage: Experiments and Simulation[J]. *International Journal of Energy Research*, 2002, 26(2): 159—171.
- [14] 付新, 周雷, 李华宇, 等. 脲醛树脂石蜡微胶囊的制备及其在保温隔热涂料中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2013(4): 59—63.
- FU Xin, ZHOU Lei, LI Hua-yu, et al. Preparation of Urea-Formaldehyde Resin Paraffin Microcapsule and Its Application in Thermal Insulation Coatings[J]. *Electroplating and Coating*, 2013(4): 59—63.
- [15] 范传杰. 脲醛树脂壁材微胶囊的制备及其性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- FAN Chuan-jie. The Preparation of Urea-Formaldehyde Resin Microcapsule Wall Material and Its Performance Study[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.