

微胶囊相变储能材料制备工艺现状

于娜娜，高志谨，王晓敏，李杨

（中北大学 化工与环境学院，山西太原030051）

摘要：微胶囊相变储能材料（MCPCM）是将微胶囊技术应用到相变材料中而形成的新型复合相变材料。文章介绍了微胶囊相变材料及其结构组成、特性、应用领域、制备方法，并对其发展前景进行了展望。

1概述

1.1MCPCM定义

相变材料是利用物质发生相变时需要吸收或放出大量热量的性质来储热^[1]。微胶囊相变材料（MCPCM）是应用微胶囊技术在固-液相变材料微粒表面包覆一层性能稳定的高分子膜而构成的具有核壳结构的新型复合材料，它是利用聚合物作壁材，相变物质为芯材制备的微小颗粒，具有储热温度高、设备体积小、热效率高以及放热为恒温过程等优点，利用MCPCM这种储热、放热作用，可以调整、控制工作源或材料周围环境的温度^[2]。在MCPCM中发生相变的物质被封闭在球形胶囊中，从而可有效解决相变材料的泄漏、相分离以及腐蚀性等问题，有利于改善相变材料的应用性能，并可拓宽相变蓄热技术的应用领域^[3]。相变材料在产生相变时能够吸收发热体的热量，使其温度不再升高或升高较小；当发热体不工作时，其温度降低，相变材料可以恢复原来的相结构，因此可以多次重复使用。

1.2MCPCM的组成

微胶囊粒子的形态多种多等形状^[4]

。微胶囊是直径在1~500 μm的微小“容器”，它主要由囊芯和组成。微胶囊囊芯可以是固体、液体或气体，可以由一种或多种物质组成。囊芯应具有潜热大、无毒性、化学稳定性及热稳定性等特点。目前，可作为微胶囊囊芯的相变材料主要有结晶水合盐和石蜡，此外还有直链烷烃、聚乙二醇、短链脂肪酸等^[5]。壁材通常是天然或合成的高分子材料或无机物，有单层和多层的。壁材的选择依据囊芯的性质、用途而定。

囊壁材料为无机和有机高分子材料。无机壁材有无机盐（如硅酸钙等）和金属；有机壁材主要是高分子材料，如脲醛树脂、聚氨酯、聚甲基丙烯酸甲酯等。有时为了提高囊壁的密闭性或热、湿稳定性，可将几种壁材联合使用^[6]。

1.3MCPCM的分类

MCPCM可从不同角度进行分类，根据材料的化学组成分类可分为无机MCPCM、有机MCPCM和混合MCPCM；根据储热的温度范围分类可分为高温MCPCM、中温MCPCM和低温MCPCM，高温MCPCM主要是一些熔融盐、金属合金；中温MCPCM主要是一些水合盐、有机物和高分子材料；低温MCPCM主要是冰、水凝胶；根据储能方式分类可分为显热式MCPCM、化学能转化式MCPCM和潜热式MCPCM；根据贮热过程中材料相态的变化方式分类可分为固-液MCPCM、固-固MCPCM、固-气MCPCM和液-气MCPCM^[7]。

1.4MCPCM的特性

MCPCM具有如下的特性^[6]

：（1）提高了传统相变材料的稳定性。传统相变材料稳定性差，易发生过冷和相分离现象。形成微胶囊后，这些不足会随着胶囊微粒的变小而得到改善。（2）强化了传统相变材料的传热性。MCPCM颗粒微小且壁薄（0.2~10 μm），提高了相变材料的热传递和使用效率。（3）改善了传统相变材料的加工性能。MCPCM颗粒微小，粒径均匀，易于与各种高分子材料混合构成性能更加优越的复合高分子相变材料。（4）微胶囊相变材料便于封装，可以降低相变材料的毒性，绿色环保。

1.5MCPCM的应用

MCPCM在相变过程中,内核发生固液相变,而其外层的高分子膜保持为固态,因此该类相变材料在宏观上表现为固态微粒。MCPCM能够在10~800 的温度范围内,吸收或放出50~200J/g的热量,而且在吸、放热量过程中,温度几乎不发生变化,这种

独特的热性能已经得到了研究人员较为广

泛的重视,应用领域正在迅速扩大^[8]

。MCPCM的应用主要可以分为两个方向:一是利用其相变时的潜热,把它与传热流体混合,提高传热流体的热容,用于热量传输、冷却剂等;二是利用其相变温控特性,将其应用于纺织品、建筑物、军事目标等,提高热防护性或者调节温度^[9]。微胶囊相变材料降低了相变物质对设备的腐蚀性,阻止了相变物质的流动,防止了相分离,提高了材料的使用效率,拓宽了相变材料的应用领域。

2 MCPCM的主要制备工艺

目前适合制备MCPCM的方法主要有界面聚合法、原位聚合法、复凝聚法、溶剂挥发法、喷雾干燥法等。下面就这几种主要制备工艺作简单介绍。

2.1 界面聚合法

界面聚合法 ^[10-12]

是通过适宜的乳化剂形成油/水乳液或水/油乳液,使被包裹物乳化;加入反应物引发聚合,在液滴表面形成聚合物膜;微胶囊从油相或水相中分离。用界面聚合法可以使疏水材料的溶液或分散液微胶囊化,也可以使亲水材料的水溶液或分散液微胶囊化。可选择具有亲水性的单体作为连续相、具有亲水性的单体的水溶液作为分散相,通过这些单体间的界面聚合反应完成分散相的微胶囊化。影响产品性能的主要因素是搅拌速度、黏度及乳化剂、稳定剂的种类与用量等。作壁材的单体要求均是多官能度,如多元胺、多异氰酸酯、多元醇等。界面聚合制备微胶囊的方法适宜于包裹液体,该方法的优点是反应速度快、制备的微胶囊致密性好、反应条件温和、对反应单体纯度要求不同、对两种反应单体的原料配比要求不严。但是生产条件比较苛刻,难以实现工业化,且制备的纳米胶囊不可避免地夹杂有少量未反应的单体。界面聚合形成的壁膜一般可透性较高,不适于包覆要求严格密封的芯材。

山东农业大学兰孝征等人 ^[13]

采用界面聚合的方法,以甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和乙二胺(EDA)为反应单体,非离子表面活性剂聚乙二醇壬基苯基醚(OP)为乳化剂,合成了正二十烷为相变材料的聚脲包覆微胶囊。结果表明,二异氰酸酯和乙二胺按质量比1.9 :1进行反应。以透射电镜和激光粒度分析仪分析微胶囊,测得空心微胶囊直径约为0.2 μm,含正二十烷微胶囊约为2-6 μm。外光谱分析证明,壁材料聚脲是由TDI及EDA两种单体形成的,正二十烷的包裹效率约为75%。微胶囊的熔点接近囊芯正二十烷的熔点,而其储热量在壁材固定时随囊芯的量而变。热重分析表明,囊芯正二十烷、含正二十烷的微胶囊以及壁材料聚脲,能够耐受的温度分别约为130 、170 及270 。

Choi等人 ^[14]

通过界面聚合法合成了以正十八烷为核、聚脲为壳的微胶囊,所用成壳单体分别为甲苯二异氰酸酯(TDI)和二甲基三胺(DETA),乳化剂为NP-10。首先将正十八烷和TDI溶入环己烷后倾入NP-10的水溶液中,高速搅拌得到O/W乳液。将DETA水溶液缓缓加入到上述乳液中,加热到60 ,TDI和DETA发生界面聚合,经水洗干燥后得到MCPCMs。粒径约为1 μm,表面光滑,分布均匀,相变温度为28~30 ,相变焓为241.2J/g,略小于纯正十八烷。

2.2 原位聚合法

原位聚合法 ^[11, 15]

制备微胶囊时,囊芯必须被分散成细粒,并在形成的分散体系中以分散相状态存在。此时,发生原位聚合反应的单体与引发剂在分散体系中的位置可能有两种情况,即在连续相介质中或在分散相囊芯中。虽然单体在体系中可溶,但生成的聚合物不可溶,故随着聚合的进行,聚合物沉积到芯材上,形成核壳结构。在原位聚合法制备胶囊的过程中,由于单体只由一相提供,反应速率不是很大。原位聚合法是合成MCPCM的较好方法。采用这种方法制备的MCPCM在形貌、热性能和胶囊致密性等方面都能达到使用要求,能合成得到1 μm以下的相变胶囊。

北京航空航天大学饶宇及东华大学罗燕等人 ^[16]

采用原位聚合法工艺22烷微胶囊相变储能材料,通过该方法可以制备出密封性以及机械强度均较好的微胶囊。在芯材液滴表面上,相对低分子量的预聚体通过缩聚反应,尺寸逐渐增大后,沉积在芯材液滴表面,由于交联及聚合的不断进行,最终形成固态的微胶囊壁。

石蜡是一种常用的相变材料, 熔点为 $45\sim 75\cdot 9$, 熔化热为 $150\sim 250\text{kJ/kg}$, 具有储热能力强、相变温度能通过分子量控制、相变行为稳定、价格低廉等优点。北

京航空航天大学章文等人^[17]

以石蜡为囊芯, 脲醛树脂为囊壳, 通过原位聚合法制得了微胶囊。研究了脲醛预聚体的生成和脲醛预聚体的固化2个阶段的工艺条件对微胶囊形成的影响。显微观察微胶囊形貌完整。涂膜隔热性能测试结果表明, 该种微胶囊具有明显吸热性能, 可作为隔热添加剂使用。本文通过原位聚合法制备了石蜡相变微胶囊, 可以有效地防止石蜡的泄漏, 同时可以将石蜡的完全亲油性转变为具有一定的亲水性, 改善了石蜡的使用性能, 为石蜡作为相变材料的使用提供了试验基础。

2.3 复凝聚法

复凝聚^[18, 19]

是以两种或多种带有相反电荷的线性无规聚合物作为壁材, 然后将芯材分散与其水溶液中, 在适当的pH值、温度和稀浓度条件下, 使带相反电荷的高分子材料之间发生静电作用而相互吸引, 导致芯材的溶解度降低并分成两组, 即贫相和富相, 其中富相中的胶体可作为微胶囊的壳, 此现象称为复凝聚。复凝聚法常用于包覆油溶性芯材。复凝聚法是经典的微胶囊化方法, 操作简单。尽管这种方法在包裹其他芯材料方面的研究已经相对成熟, 但在包裹相变材料方面的研究还比较欠缺。复凝聚法采用的壳材料廉价、易得, 但强度较差, 因而这种方法制备的MCPCM的应用范围狭窄, 只可作为原位聚合法和界面聚合法合成MCPCM的一种补充。

Hawladar等人^[3]

用复凝聚法, 以阿拉伯树胶和明胶为壁材, 石蜡为芯材, 制成了直径在微米量级的相变储能微胶囊, 该材料相变潜热在 $145\sim 240\text{J/g}$ 之间, 相变温度在 $50\sim 60$ 之间, 在热力循环过程中表现出较好的力学性质和蓄热能力, 有希望用作太阳能蓄能材料。

浙江大学的YuRong等^[3]用明胶和苯乙烯-马来酸酐共聚物为壁材, 四氯乙烯为芯材, 制成了密封性能良好的微胶囊蓄能材料, 该材料展现了一系列良好的性质: 壁材坚固, 表面形态光滑, 热力学性质良好, 在 523K 以下展现出了良好的热稳定性。

2.4 溶剂挥发法 (液中干燥法)

溶剂挥发法^[10, 20]

原理是由芯材、壁材溶于溶剂形成乳状液, 再从乳状液中使分散相挥发性溶剂挥发以制备微胶囊, 并对其表征, 它也称为液中干燥法, 将壳材料与芯材料混合物以微滴状态分散到介质中, 挥发性的分散介质迅速从液滴中蒸发或者被萃取形成囊壳。再通过加热、减压、搅拌、溶剂萃取、冷却或冻结的手段将囊壳中的溶剂除去。

北京石油化工学院刘太奇等人^[20]

采用溶剂挥发法, 以聚甲基丙烯酸甲酯为壁材, 对 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

进行包覆制备了微胶囊相变材料。探索溶剂挥发法制备微胶囊的工艺条件, 研究了不同乳化机转速, 不同乳化剂浓度以及壁材/芯材用量比对微胶囊相变材料性能的影响, 并对所制备的微胶囊相变材料进行了红外、DSC和粒径分布的表征。结果表明, 在乳化机中等转速, 乳化剂Span80用量为 1g , 芯材壁材质量比约是 $5:1$ 的情况下, 可以得到粒径 $79.12\mu\text{m}$ 的微胶囊相变材料, 其相变温度为 30.35 , 相变焓为 65.4713J/g 。

2.5 自乳化法

青岛科技大学魏燕彦等人^[21]在对水性嵌段聚氨酯的研究过程中, 提出了首先合成自乳化的聚氨酯预聚物, 用于固-液相变材料的乳化, 进而乳液聚合使囊壁交联。采用一种新方法制备了以聚四氢呋喃醚为芯材的聚氨酯纳/微胶囊相变材料。结果表明, 两亲性嵌段聚氨酯可以包裹在芯材外层形成纳/微胶囊, 其粒子具有核壳型, 复合型和聚氨酯粒子型三种结构; 改变聚氨酯的羧基含量可以使芯材含量达到 65% ; 粒径可以从 198nm 变化到 420nm ; 相变焓可以达到纯芯材的 65% ; 产品的热稳定性随着羧基含量的增加而变好。

这种方法避免了界面聚合的问题, 能够得到嵌段聚氨酯为囊壁的纳/微胶囊, 提供相变材料发生相变时一定的伸缩空间, 同时维持一定的力学强度。

2.6 喷雾干燥法

喷雾干燥法^[10, 18]

是一种较早采用且很实用的制备微胶囊的方法。首先将囊心物质分散在预先经过液化的包裹材料的溶液中, 然后将此混合液在热气流中进行雾化, 以使溶解包裹材料的溶剂迅速蒸发, 从而使囊膜固化并最终使得被包裹的囊心物质微胶囊化。该法成本低廉, 工艺简单, 易于大规模工业化生产。喷雾干燥法的主要影响因素是芯材在壁材溶液中的乳化效果, 芯材和壁材的比例以及离心喷雾的速率, 最大优点是采用了喷雾干燥器, 只需要一道工序就可以从水溶液或分散液中获取良好的微胶囊, 比较经济且收率高。

Maria等人^[22]

以短链脂肪酸为芯材, 阿拉伯胶和麦芽糖糊精为囊壁, 用喷雾干燥法制备了MCPCM, 由于乳化不均匀导致产物粒径分布较宽, 在0.05~550 μm之间, 部分微胶囊表面有明显的下陷。

2.7溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法^[-12]

主要用于制备以金属氧化物或非金属氧化

物为囊壁的MCPCM。Holman等人^[23]采用溶胶-凝胶法制备MCPCM, 在相变材料表面包覆金属氧化物或非金属氧化物的凝胶, 从而提高了该类相变材料的机械强度和阻燃性。

2.8电镀法

电镀法^[12]

主要用于制备以金属薄膜作为囊壁的MCPCM。Nobuhir

o等人^[24]

以粒径为0.5~4.0mm的金属铅粒为相变材料, 用电镀法在其表面镀上厚度约为10~100 μm的镍膜, 具体是将铅粒置于旋转的电解槽中进行电镀, 根据法拉第定律, 囊壁即镀层的厚度可以通过电镀的时间来控制。

2.9新型制备方法

由于普遍采用有机高分子为胶囊壁材, 其导热率低, 且与其它建筑材料相容性较差, 给实际应用造成了一定困难。武汉理工大学蹇守卫等人^[25]介绍了一种新型有机-无机相变储能微胶囊的制备方法, 即采用无机层状硅酸盐材料和碱性硅酸盐溶液为壁材、有机相变材料十八烷酸为基材, 先制备半包覆结构的相变胶囊, 再加入碱性硅酸盐溶液进行第2次包裹。结果表明: 采用无机层状硅酸盐材料、相变材料、碱性硅酸盐溶液比例为1:2:4时, 其包裹效果较好, 经无水乙醇溶解实验后, 其有效相变材料损失量为4.37%。热失重实验结果表明其中相变材料有效含量为37.4%, 而DSC实验结果表明微胶囊中有效相变材料35.04%, 存在差异的原因可能在于碱性溶液与相变材料的酸碱反应所致。

3发展前景

目前, MCPCM的研究已经涉及了很多领域, 在一些方面已经获得了很好的应用, 无论从提高效率角度考虑还是从环保角度考虑, 微胶囊相变材料的未来发展前景都是光明的。目前报道的MCPCM普遍存在材料制备成本高、工艺复杂、相变材料包裹效率低、封装牢固性差、循环耐久性不强等缺点, 因此, 寻找廉价的、适合工业生产的材料, 改善制备工艺, 提高包裹效率, 降低制备成本, 提高胶囊性能就成为未来研究的发展方向。

参考文献

[1]张寅平, 胡汉平, 孔祥东, 等.相变储能-理论和应用[M].北京:中国科技大学出版社, 1996.

[2]Wang L X, Su J F, Ren L.Preparation of thermal energy storage microcapsule by phase change[J].Polymeric Materials Science and Engineering, 2005, 21(1):276-279.

[3]Hawladar M N, Uddin M S, Khin M M.Microencapsulated PCM thermal-energy storage system[J].Applied Energy, 2003, 74(2):195-202.

[4]Baldwin S P, Saltzman W M.Polymers for tissue engineering J].Trends Polym.Sci, 1996, 4(6):177-182.

[5]Telkes M.Thermal Storage in salt-Hydrate.Solar materials science[M].Academic Press, Inc, USA, 1980.

- [6]吴晓, 温玉全, 杨莉燕, 等.微胶囊相变材料的制备及应用[J].化学世界, 2007, 48(10):625-628.
- [7]刘太奇, 师奇松, 褚金芳, 等.一种新的硫酸钠基防护服用冷却相变材料的研制[J].新技术新工艺, 2005, 14(5):57-59.
- [8]Tanaka M. Development of microcapsules for latent heat transportation[J].Kogaku Kogyosha, 1997, 42(7): 521.
- [9]Ettouney H M, Alatiqi I, Sahali M, et al.Heat transfer enhancement by metal sereens and metal spheres in phase change energy storage systems[J].Renewable Energy, 2004, 29(6):841-86.
- [10]于建香, 刘太奇, 甘露.微胶囊相变储能材料研究及应用进展评述[J].新技术新工艺, 2010, 19(7):90-93.
- [11]刘硕, 张东.纳米胶囊相变材料研究进展[J].化学通报, 2008, (12):906-911.
- [12]叶四化, 王长安, 吴育良, 等.微胶囊技术及其在相变材料中的应用[J].广州化学, 2004, 29(4):34-38.
- [13]Lan X Z, Yang C G, Tan Z C, et al.Microencapsulation of n-eicosane as Energy Storage Material Synthesized by Interfacial Polymerization[J].Acta Phys. -Chim. Sin., 2007, 23(4): 581- 584.
- [14]Choi J K, Lee J, Kim J H.Preparation of microcapsules containing phase change materials as heat transfer media by in-situ polymerization[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2001, 7(6):358-362.
- [15]周建伟, 黄艳芹, 黄建新, 等.纳米胶囊相变材料的制备及性能研究[J].化学工程师, 2008, 21(8):3-6.
- [16]饶宇, 林贵平, 罗燕, 等.应用于强化传热的相变材料微胶囊的制备及特性[J].航空动力学报, 2005, 20(4):651-655.
- [17]章文, 郑天亮, 东栋, 等.石蜡相变微胶囊的制备及其隔热性的研究[J].新技术新工艺, 2007, 16(12):82-83.
- [18]王静.十二醇/三聚氰胺-甲醛树脂微胶囊相变材料的制备及表征[D].西安西北大学, 2009.
- [19]庄秋虹, 张正国, 方晓明.微/纳米胶囊相变材料的制备及应用进展[J].化工进展, 2006, 25(4):388-391.
- [20]刘太奇, 操彬彬, 张成, 等.物理法制备微胶囊无机芯相变材料及其表征[J].新技术新工艺, 2010, 19(3):81-84.
- [21]魏燕彦, 王福芳, 宗成中.聚氨酯纳/微胶囊相变材料的制备方法及其性能表征[J].高分子材料科学与工程, 2010, 26(12):125-128.
- [22]Maria I T, Leonardo R A, Farina M, et al.Mater Sci and Engin[J], 2004, 24:653-658.
- [23]Holman M E.US:6270836[P], 2001-08-07.
- [24]Nobuhiro M, Tomohiro A.J of Chem Engin of Japan[J], 2003, 36(7):794-798.
- [25]蹇守卫, 马保国, 金磊, 等.有机-无机相变储能微胶囊的制备与表征[J].武汉理工大学学报, 2009, 31(11):5-7.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/91495.html>