

微胶囊相变材料的制备及性能研究

王艺璇, 洪新球*, 张焕英, 付 娆, 舒林飞

(嘉兴学院材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴 314001)

摘 要:以密胺树脂为壁材,以十二醇和十四醇组成的复合醇为芯材,通过原位聚合法制备了微胶囊相变材料。通过正交试验考察了反应时间、反应温度、反应 pH 值和芯壳比对微胶囊相变材料反应收率的影响。结果表明:反应时间为 4 h,反应温度为 70 ℃,反应 pH 值为 6.0,芯壳比为 1:2.0 时,反应收率最高,达到 88.5%。微胶囊相变材料的外观呈球型,平均粒径为 1.9 μm;在 25.5 ℃ 左右具有较好的调温作用,相变焓为 63.9 J/g。

关键词:微胶囊;相变材料;密胺树脂;复合醇

中图分类号 TS 56 文献标识码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-005-002

Preparation and properties of microencapsulated phase change materials

WANG Yixuan, HONG Xinqiu, ZHANG Huanying, FU Rao, SHU Linfei

(College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: Microencapsulated phase change materials were prepared by in-situ polymerization using melamine resin as wall material and compound alcohol as core material. The effects of reaction time, reaction temperature, pH and core-shell ratio on the conversion rate of microencapsulated phase change materials were investigated by orthogonal experiment. The results show that the highest conversion rate of 88.5% is obtained when the reaction time is 4 hours, reaction temperature is 70 ℃, pH is 6.0, and core-shell ratio is 1:2.0. The microencapsulated phase change material is spherical with an average particle size of 1.9 μm. It has a good temperature regulation effect at 25.5 ℃, and its phase transition enthalpy is 63.9 J/g.

Key words: microcapsule; phase change materials; melamine resin; compound alcohol

引 言

相变材料是一种具有特定功能的物质,它能在特定温度(相变温度)下发生物相变化,并伴随吸收或释放热能的现象来贮存或放出热能,进而调整、控制工作源或材料周围环境温度,以实现其特定的应用功能^[1-2]。近年来,相变材料发展迅速,可广泛应用于建筑、服装和医护等领域。石蜡、高级醇和高级烷烃等材料因其潜热较大、物化特性稳定,已成为常用的

相变材料之一^[3]。

微胶囊化相变材料是采用微胶囊技术将相变材料用合成高分子材料或无机化合物以物理或化学方法包覆起来,制成稳定的固体微粒^[4-5]。相变材料被包覆后,不易受周围物质的影响,性能更加稳定。密胺树脂是热固性高分子材料,具有不溶和不熔的特性,且无色、无味、无毒,有较高的拉伸强度和较好的密封性^[3]。为了提高相变材料的调温范围,本文选用十二醇和十四醇两种高级醇类作为复合储能相变材

收稿日期:2020-12-07;修订日期:2021-04-15

第一作者简介:王艺璇(1998—),女,本科,1608272907@qq.com

* 通讯联系人:洪新球(1984—),男,讲师,hxq209@163.com,主要从事轻工助剂的研究与开发工作

料(芯材),以密胺树脂为包覆材料(壁材),制备了一种相变温度与人体温相接近的相变材料,该相变材料应用于纺织和皮革服装时,可赋予服装温度调节功能。

1 试验部分

1.1 试验材料与设备

十二醇、十四醇、三乙醇胺、三聚氰胺、司盘20、石油醚,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲醛,分析纯,宜兴市辉煌化学试剂厂;

乙酸,分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司。

S-212-90 恒速搅拌器、W-O 升降恒温油水浴锅,上海申顺生物科技有限公司;

470 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR),美国热电公司;

DSC-200PC 差示扫描量热仪,德国耐驰公司;

S-4800 扫描电子显微镜,日本日立高新公司。

1.2 制备方法

1.2.1 三聚氰胺-甲醛预聚物的制备

将一定量的三聚氰胺和甲醛溶液加入到 250 mL 三口瓶中,并加入一定量的蒸馏水,在 70 °C 水浴中边搅拌边用三乙醇胺调节反应体系 pH 值至 9.0 左右,待溶液反应至无色透明时,停止反应,50 °C 下备用。

1.2.2 复合芯材的制备

将十二醇和十四醇按照质量比为 1:1 的比例加入到三口瓶中,在 50 °C 水浴中搅拌均匀,再加入一定质量的水和乳化剂,搅拌 15 min,得到白色均匀的乳状液。

1.2.3 微胶囊相变材料的制备

控制水浴温度为 50 °C,用滴液漏斗将三聚氰胺-甲醛预聚物缓慢滴入到复合芯材乳液中。预聚物滴加完毕后,滴加乙酸,调节 pH 值至规定值时停止加酸,然后缓慢升温至规定反应温度,并保温反应至规定时间。待反应完成后,加入少量的过硫酸铵和尿素继续反应 10 min 以除去未反应完全的甲醛。将反应物用石油醚洗涤 3 次,用分液漏斗进行分离,再用蒸馏水洗涤 2 次,抽滤、干燥,得到微胶囊相变材料,并称重。

1.3 测试与表征

1.3.1 反应收率的测定

将干燥后的微胶囊相变材料称重,并与有效反应

物的总质量相比,得到相变材料的反应收率^[3]。具体的计算方法见公式 1。

$$\eta = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为相变材料的反应收率,%;

m_1 为有效反应物的总质量,g;

m_2 为干燥后的微胶囊相变材料的质量,g。

1.3.2 红外光谱(FT-IR)测试

采用 KBr 压片法对样品进行红外测试,扫描光谱范围为 500~4 000 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.3 扫描电子显微镜(SEM)观察

在导电胶布上放些微胶囊相变材料,并使其均匀分散。用扫描电子显微镜观察微胶囊相变材料的表面结构,并用粒径分析软件统计相变材料的平均粒径。

1.3.4 DSC 测试

用 DSC 测定样品的相变焓及相变温度,以氮气为保护气,升温速率为 5 °C/min,升温区间为 0~50 °C。

2 结果分析与讨论

2.1 微胶囊相变材料制备条件的正交优化

以微胶囊相变材料的收率为指标,以正交试验考察了反应时间、反应温度、反应 pH 值和芯壳比对反应收率的影响。试验因素水平表见表 1,试验结果见表 2。

表 1 试验因素与水平

水平	A 反应 时间(h)	B 反应 温度(°C)	C 反应 pH 值	D 芯壳比
1	2	60	4	1:1.0
2	4	70	5	1:1.5
3	6	80	6	1:2.0

由表 2 可知,反应温度对微胶囊相变材料的收率影响最大,其次是反应时间和芯壳比,最后是反应 pH 值。按照极差分析结果,制备微胶囊相变材料的优化反应条件为 $A_2B_2C_3D_3$,即反应时间为 4 h,反应温度为 70 °C,反应 pH 值为 6,芯壳比为 1:2.0,按照此条件制备的微胶囊相变材料的收率达到 88.5%。后续测试所用微胶囊相变材料,均为此条件下制备得到。

表2 微胶囊相变材料收率的试验结果分析

试验号	A	B	C	D	产率/%
1	1	1	1	1	40.2
2	1	2	2	2	78.1
3	1	3	3	3	75.3
4	2	1	2	3	82.1
5	2	2	3	1	85.4
6	2	3	1	2	75.6
7	3	1	3	2	67.5
8	3	2	1	3	76.7
9	3	3	2	1	65.3
k ₁	64.5	63.3	64.2	63.6	
k ₂	81.0	80.0	75.2	73.7	
k ₃	69.8	72.1	76.1	78.0	
优水平	A2	B2	C3	D3	
极差 R	16.5	16.7	11.9	14.4	
主次顺序	BADC				

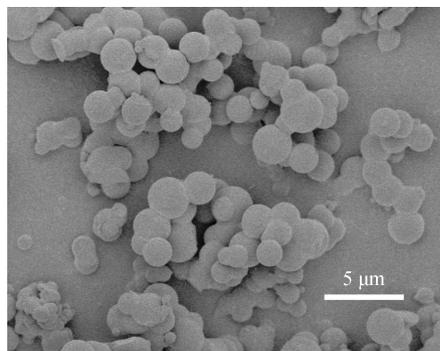


图2 微胶囊相变材料的 SEM 图

2.2 FT-IR 分析

微胶囊相变材料的 FT-IR 图谱见图 1。由图 1 可知,3 358 cm⁻¹ 处是—OH 不对称伸缩振动吸收峰,2 924 cm⁻¹ 和 2 855 cm⁻¹ 是—CH 不对称和对称伸缩振动吸收峰,1 573 cm⁻¹ 是—N—H 弯曲振动吸收峰,1 342 cm⁻¹ 是 C—N 不对称伸缩振动吸收峰。以上结果表明微胶囊相变材料含有密胺树脂和复合醇等物质。

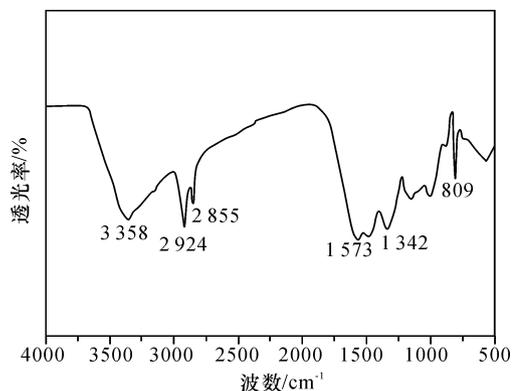


图1 微胶囊相变材料的 FT-IR 图谱

2.3 微胶囊相变材料的微观结构及粒径分析

微胶囊相变材料的 SEM 图见图 2。由图 2 可知,微胶囊相变材料的外观呈球型,表面光洁、致密,说明密胺树脂对复合芯材的包覆效果较好。通过粒径分析软件分析,发现微胶囊相变材料的粒径在 0.8~2.7 μm,平均粒径为 1.9 μm。

2.4 微胶囊相变材料的热性能分析

十二醇和十四醇组成的复合醇的 DSC 升温曲线

见图 3,微胶囊相变材料的 DSC 升温曲线见图 4。由图 3 和图 4 可知,复合醇的相变焓为 168.8 J/g,微胶囊相变材料的相变焓为 63.9 J/g,将两者的相变焓进行对比,可得出微胶囊相变材料中复合醇的质量百分比为 37.8%,与反应体系中添加的复合醇与密胺树脂的比例基本吻合。从图 4 还可以看出,微胶囊相变材料的相变起始温度为 5.0 °C,相变结束温度为 30.5 °C,相变峰值温度为 25.5 °C,相变焓为 63.9 J/g,说明该相变材料在 25.5 °C 具有较好的调温作用。

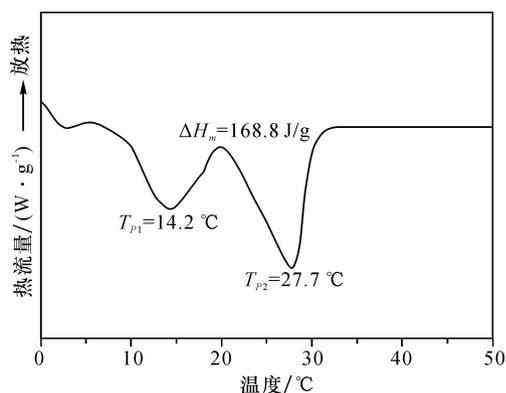


图3 复合醇的 DSC 曲线

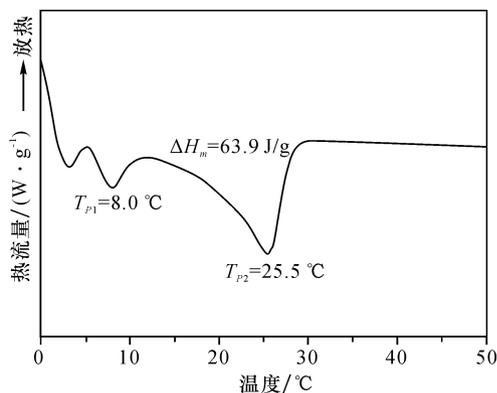


图4 微胶囊相变材料的 DSC 曲线

(下转第 17 页)

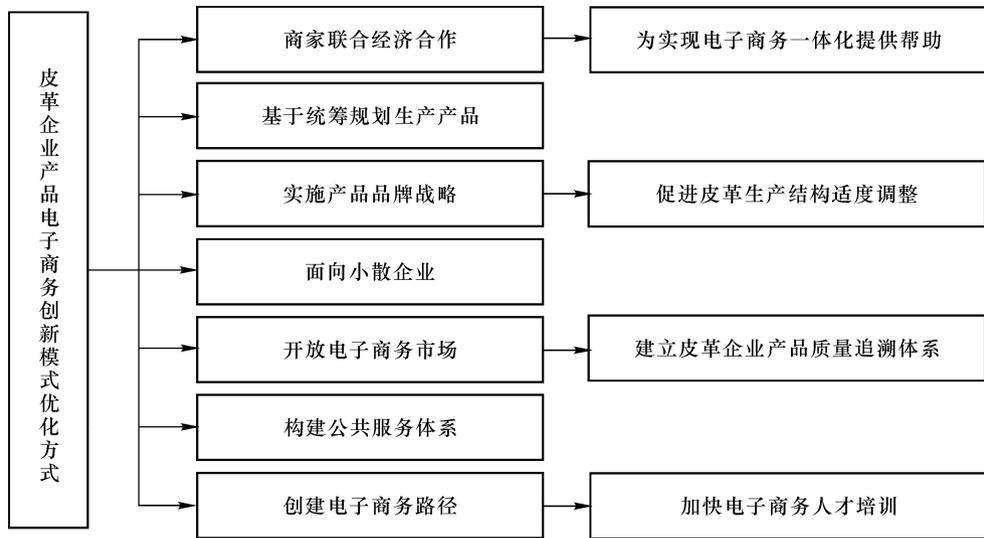


图5 电子商务创新模式优化策略

皮革企业产品电子商务创新模式,即可持续盈利模式、社会化营销模式、UGC内容合理利用、消费群体充当多重角色,在此基础上,提出了一些行之有效的创新模式优化策略,以期能够为皮革企业产品实现精准、系统营销提供有利帮助。在经济社会的不断更新发展趋势下,电子商务模式创新是无尽的,所有问题都在持续演变,只有紧跟潮流,与时俱进,实时创新,才能确保皮革产品顺利销售,进而推动皮革企业实现稳定可持续发展。

参 考 文 献

[1] 刘鹏杰,曹慧. 机遇与挑战并存,电子交易为皮革行业发展提供新思路[J]. 中国皮革,2015,44(3):50-55,61.
 [2] 李雯. 基于电商平台的皮革产品 B2C 商业模式标准体系构建[J]. 中国皮革,2020,49(8):54-57,65.

[3] 王群智,骆强. 新兴皮革专业市场基于 O2O 的电子商务模式探析[J]. 皮革科学与工程,2013,23(6):71-73.
 [4] 赵傲莉. 基于电子商务的企业管理模式创新探究[J]. 经济研究导刊,2020(8):17-18.
 [5] 姚督生,姚督花,王光芒. 我国皮革电子商务的现状 & 前景分析[J]. 企业改革与管理,2017(8):45-50.
 [6] 杨爽. 商业生态系统环境下大型电子商务企业商业模式创新路径研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2018.
 [7] 冯琳. 外贸企业发展跨境电商的现状 & 转型升级对策——以皮革制品企业为例[J]. 中国皮革,2020,49(10):64-68.
 [8] 徐亚平,霍小静,谢芳. 扶贫视角下的皮革制品电商创新模式研究[J]. 中国皮革,2020,49(10):56-59,63.
 [9] 郭薇. “互联网+”环境下企业信息管理创新模式研究[J]. 情报科学,2019,37(1):63-67.
 [10] 王珊珊. 大数据背景下我国传统零售企业模式创新[J]. 商业经济研究,2020(17):109-112.

(上接第12页)

3 结 论

以三聚氰胺和甲醛为原料制备的密胺树脂为壁材,以十二醇和十四醇组成的复合醇为芯材,通过原位聚合的方法制备了微胶囊相变材料。正交试验结果表明,反应时间为4h,反应温度为70℃,反应pH值为6.0,芯壳比为1:2.0时,微胶囊相变材料的收率最高,达到了88.5%。在此条件下制备的微胶囊相变材料外观呈球形,表面光滑,形状较规则,平均粒径为1.9μm;该相变材料在25.5℃左右具有较好的调温作用,相变焓为63.9J/g。

参 考 文 献

[1] 王维龙,杨晓西,方玉堂,等. 聚乙二醇/二氧化硅定形相变材料的制备[J]. 化工学报,2007,58(10):2664-2668.
 [2] 叶四化,郭元强,吕社辉,等. 微胶囊相变材料及其应用[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(5):6-9.
 [3] 郑喜玲,马晓光,吴智磊,等. 纺织用复合相变保温材料的制备[J]. 印染,2012(8):4-8.
 [4] 甘芬,俞从正,马兴元,等. 相变微胶囊保温材料的现状及在皮革中的应用前景[J]. 中国皮革,2008,37(15):18-22.
 [5] 赵凯,俞从正,马兴元,等. 相变微胶囊保温材料的研究、制备和应用[J]. 皮革与化工,2010,27(2):10-13,18.