

癸酸-月桂酸相变微胶囊的制备及性能研究

曾丽萍^{1,2†}, 杨新杰¹, 代雪冰¹, 陈晓^{1,2}, 苏欢^{1,2}

(1. 湖南工程学院 智慧建造与能源工程学院, 湖南 湘潭 411104;

2. 绿色低碳建筑节能与材料技术湖南省工程研究中心, 湖南 湘潭 411104)

摘要:本研究旨在制备一种适用于多种热能储存系统中的高效蓄热调温材料,通过乳液聚合技术将癸酸-月桂酸(CA-LA)低共熔混合物封装在聚丙烯酸乙酯(PEA)壳层中,形成 PEA/(CA-LA)相变材料微胶囊(MEPCM)。分析结果表明,所制备的 MEPCM 具有均匀且光滑的球形外观,且芯材和壳材之间没有发生化学反应。当壳芯比为 1:1.5 时,熔化潜热和凝固潜热分别为 81.85 J/g 和 88.68 J/g。MEPCM 潜热储存能力随着芯材比例的增加而增加。通过热重分析和泄漏测试发现 MEPCM 在 160 °C 以下能保持优良的潜热储存和释放能力。经过 200 次热循环后仍具有良好的热稳定性,具备实际应用价值。

关键词:相变材料;微胶囊;癸酸-月桂酸;聚丙烯酸乙酯

中图分类号:TU201.5

文献标志码:A

Preparation and Properties of Capric Acid-lauric Acid Phase Change Microcapsules

ZENG Liping^{1,2†}, YANG Xinjie¹, DAI Xuebing¹, CHEN Xiao^{1,2}, SU Huan^{1,2}

(1. School of Smart Construction and Energy Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China;

2. Hunan Engineering Research Center of Energy Saving and Material Technology of Green and Low Carbon Building, Xiangtan 411104, China)

Abstract: The aim of this study is to develop an efficient heat storage and temperature regulating material suitable for a variety of thermal energy storage systems. The capric acid-lauric acid (CA-LA) low eutectic mixture was encapsulated in a poly (ethyl acrylate) (PEA) shell through emulsion polymerization to form PEA/ (CA-LA) phase change material microcapsule (MEPCM). Analysis results demonstrate that the prepared MEPCM exhibits a uniform and smooth spherical appearance, with no chemical reaction occurring between the core and shell materials. At a shell-core ratio of 1:1.5, the latent heat of melting and solidification are 81.85 J/g and 88.68 J/g, respectively. The latent heat storage capacity of MEPCM increases with an increase in core material ratio. Through

* 收稿日期:2024-04-20

基金项目:国家重点研发项目(2018YFE0111200), National Key R&D Project(2018YFE0111200);湖南省自然科学基金资助项目(2022JJ30194, 2023JJ50027), Natural Science Foundation of Hunan Province(2022JJ30194, 2023JJ50027);湖南省研究生科研创新项目(CX20231293), Postgraduate Scientific Research Innovation Project of Hunan Province(CX20231293)

作者简介:曾丽萍(1976—),女,湖南邵阳人,湖南工程学院副教授,博士

† 通信联系人, E-mail: 465615910@qq.com

thermogravimetric analysis and leakage testing, it is observed that MEPCM maintains excellent latent heat storage and release ability below 160 °C. Even after 200 thermal cycles, it still demonstrates good thermal stability and practical application value.

Key words: phase change materials; microcapsules; capric acid-lauric acid (CA-LA); poly(ethyl acrylate) (PEA)

随着经济的快速发展,能源短缺和环境问题日益凸显,提高能源效率成为当前研究的重点^[1].优化能源技术和降低能耗可以显著减少对环境的负面影响^[2-3].相变材料(phase change material, PCM)由于其高储热密度、大潜热容量、低成本和良好的化学稳定性,成为热储能系统(thermal energy storage, TES)的理想选择^[4].在热储能系统中引入PCM,可以有效调节温度,吸收和释放热量,从而减少温度波动,提升系统热效率^[5-6].

癸酸(capric acid, CA)和月桂酸(lauric acid, LA)因其良好的稳定性能、相变潜热大和环保特性,常用于热储能系统^[7].CA的熔点31.49 °C,LA的熔点44 °C,二者都具备良好的热稳定性和较高的相变潜热^[8].然而,单独使用CA或LA无法覆盖某些特定温度范围.通过混合两者形成低共熔物,可以得到一种熔点更低且更适合特定温度需求的新相变材料,从而提高热储能系统的效率和适用性^[9].杜开明等^[10]制备不同比例的CA-LA二元脂肪酸复合相变材料,相变温度在25~30 °C之间,可以应用于建筑节能领域.

然而,直接在热储能系统中使用PCM易导致泄漏,从而影响其储热应用^[11].为了解决这一问题,近年来对PCM的封装技术进行了广泛研究,包括微胶囊法^[12]、多孔材料吸附法^[13]和浸渍法^[14]等.而微胶囊法具有防泄漏、热稳定性好、循环使用寿命长等特性得到了研究者的关注^[15].Rostamian等^[16]制备了以共熔月桂酸和硬脂酸为芯材,三聚氰胺-甲醛为外壳的相变材料微胶囊(phase change material microcapsules, MEPCM),该MEPCM不仅表现出良好的电子板温度控制能力,还适合其他各种热能储存应用.同时,丙烯酸酯类材料因优异的结构稳定性、透气性和控释性,常被应用于制备外壳材料^[17].王大程等^[18]采用原位聚合法制备硬脂酸/碳纳米管/聚甲基丙烯酸甲酯复合相变胶囊,研究发现微胶囊包覆后,PCM的热稳定性有明显的提升,硬脂酸的完全分解温度提

升了约30 °C.龙勇等^[19]将MEPCM加入水泥砂浆中制成砌块,结果表明微胶囊能有效降低砌块在热源环境中的内部温度变化幅度.柯孝明等^[20]将MEPCM施加到棉织物上,制得了具有储能调温功能的棉织物.这些研究结果说明了MEPCM可在多种热储能系统中展示其优越的热管理能力.

由此可知,一方面,使CA和LA混合形成低共熔混合物可制备出更适合特定温度需求的PCM,另一方面,对PCM进行微胶囊化处理,可有效改善材料的稳定性.因此,本研究采用乳液聚合技术制备了以癸酸-月桂酸共熔混合物为核心材料,聚丙烯酸乙酯[poly(ethyl acrylate), PEA]为壳层的MEPCM,并研究了不同壳核质量比对MEPCM潜热储存能力的影响.

1 实验

1.1 实验材料及仪器

实验材料及仪器信息分别如表1和表2所示.在此需说明的是:表1中纯度为质量分数.

1.2 复合MEPCM制备

为了分析不同壳核质量比对微胶囊潜热能力等方面的影响,制备了壳核质量比为1:1.5、1:1.25、1:1、1:0.75和1:0.5的PEA/(CA-LA)相变微胶囊,并将所得样品分别标记为MC-1、MC-2、MC-3、MC-4和MC-5.以合成壳核质量比为1:1.5的PEA/(CA-LA)相变微胶囊为例,首先,将30 g CA-LA低共熔混合物和2 g Tx-100加入80 mL去离子水中,并在40 °C条件下搅拌15 min形成第一相.随后,将20 g 丙烯酸乙酯(ethyl acrylate, EA)、4 g 乙二醇二甲基丙烯酸酯、0.3 g 硫酸亚铁、0.2 g 过硫酸铵混合形成的第二相加入第一相中,并在相同温度下搅拌20 min形成乳液.最后,向乳液中加入0.3 g 叔丁基过氧化氢和0.2 g 硫代硫酸钠,在80 °C条件下搅拌2~3 h,冷却后用去离子水洗涤干燥得到所述MEPCM.制备流程图如图1所示.

表1 实验材料
Tab.1 Experimental material

材料	纯度/%	生产厂家	原料用途
癸酸(CA)	≥99	上海麦克林生化科技股份有限公司	相变芯材
月桂酸(LA)	≥98	上海麦克林生化科技股份有限公司	相变芯材
聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)	≥99	上海麦克林生化科技股份有限公司	乳化剂
乙二醇二甲基丙烯酸酯	≥98	上海易恩化学技术有限公司	交联剂
叔丁基过氧化氢	≥99	广东翁江化学试剂有限公司	引发剂
过硫酸铵	≥99	广东翁江化学试剂有限公司	引发剂
硫酸亚铁	≥99	西陇科学股份有限公司	还原剂
硫代硫酸钠	≥99	西陇科学股份有限公司	还原剂
丙烯酸乙酯	≥99	北京市津同乐泰化工产品有限公司(经销)	合成壁材单体
去离子水	—	实验室自制	反应介质

表2 实验仪器
Tab.2 Experimental instrument

仪器	型号	生产厂家
高精度电子天平	HC311	上海花潮电器有限公司
恒温磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰邦西仪器科技有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet 6700	美国赛默飞世尔科技公司
冷场发射扫描电子显微镜	S4800	日立公司
X射线衍射仪	Rigaku Smartlab	日本理学公司
电位粒度仪	Zetasizer Nano ZS90	英国马尔文帕纳科有限公司
差式扫描量热仪	DSC25	美国TA仪器公司
热重分析仪	TG-Q50	美国TA仪器公司
调温电热套	DZTW	北京市永光明医疗仪器有限公司
瞬态平面热源法导热仪	HS-DR-5	上海和晟仪器科技有限公司

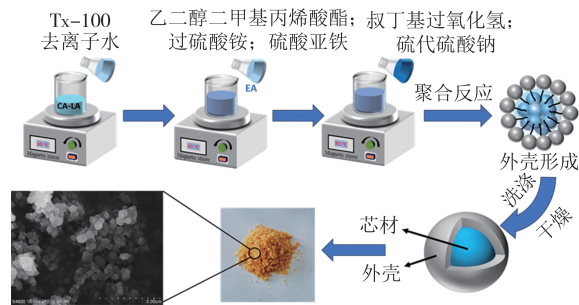


图1 MEPCM 制备流程图
Fig. 1 Flow chart of the preparation of MEPCM

1.3 性能测试

使用冷场发射扫描电子显微镜(SEM),在10~20℃的环境温度下,对MEPCM的形态进行观察和分析.同时,使用电位粒度仪,测定所制备的MEPCM的粒径分布.

为了评估MEPCM的化学性质,使用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),在400~4 000 cm⁻¹的波数范围内进行测试.通过FTIR谱图得到MEPCM中芯材和外壳材料的化学键结构和官能团信息,从而分析MEPCM的化学性质.同时,用X射线衍射仪(XRD)

在10°~90°的扫描角度对各样品进行测试,得到了X射线衍射图.

为了探讨芯材CA-LA和MEPCM的相变特性,在-20~40℃的温度范围内,以5℃/min的升温速率,采用差示扫描量热法(DSC)分析其热性能.在30~500℃的温度区间内,通过热重分析仪(TGA)分析芯材、外壳材料以及MEPCM的热稳定性.

为了评估MEPCM的封装性能,将MEPCM放入试管中,并使用调温电热套将其加热至(60±2)℃并保持3 h.随后,再次使用DSC对其相变特性进行测量和分析.

在-20°~40℃温度区间内,以5℃/min的升温速率,将微胶囊样品置于DSC中进行200个热循环,然后对循环样品进行DSC分析热性能.

样品的热导率和热扩散率采用瞬态平面热源法导热仪和TPS软件进行测量.测量温度为15℃,样品直径为30 mm,厚度为10 mm.采用直径为15 mm的合金片探头进行测试.在探头表面均匀涂覆一层导热银硅脂,然后将探头置于两块相同的样品之间.测

试过程中,检测探头上的电压变化.最后,使用TPS软件对收集的数据进行分析,测试间隔为5 min,每组材料测试3次以获得平均值.

2 结果与讨论

2.1 MEPCM的形态表征分析

SEM图像能够直观地观察MEPCM的微观形态.制备的微胶囊的SEM如图2所示.从图2中可以观察到,制备的PEA/(CA-LA)微胶囊具有均匀且光滑的球形外观,其表面没有明显的裂纹和孔洞,这表明在乳液聚合法的制备过程中,聚丙烯酸乙酯能够有效地包覆CA-LA芯材,并形成完整的微胶囊结构.

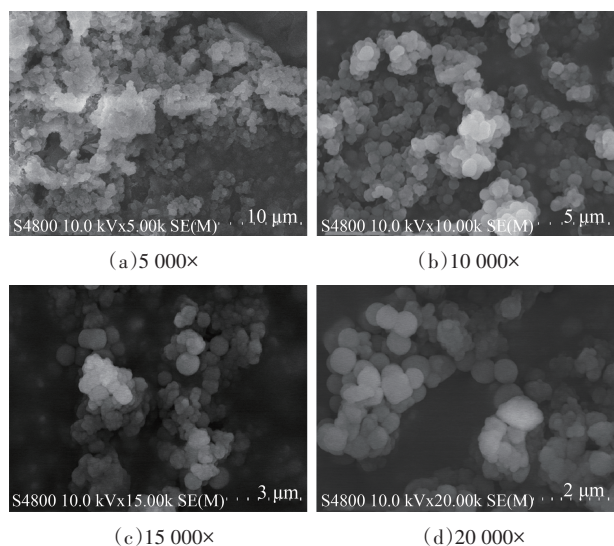


图2 MEPCM在不同放大倍数下的SEM图像

Fig.2 SEM images with MEPCM at different magnifications

2.2 MEPCM的粒径分析

MEPCM的粒径分布使用电位粒度仪分析,其不同壳核质量比的MEPCM平均粒径分布如图3所示.从图3中可以看出MC-1、MC-2、MC-3、MC-4和MC-5的平均粒径分别为2 530 nm、2 469 nm、1 998 nm、1 593 nm和1 019 nm.这说明随着壳核质量比的增加,MEPCM的粒径逐渐减小.这是因为乳液中芯材浓度的降低,在制备过程中减少了芯材颗粒之间的碰撞,从而降低了芯材颗粒团聚,使得粒径变小,与文献[21]的结论相符合.

2.3 MEPCM的化学成分分析

通过FTIR方法对CA-LA低共熔混合物、EA、MC-1的化学组成进行分析,FTIR光谱如图4所示.

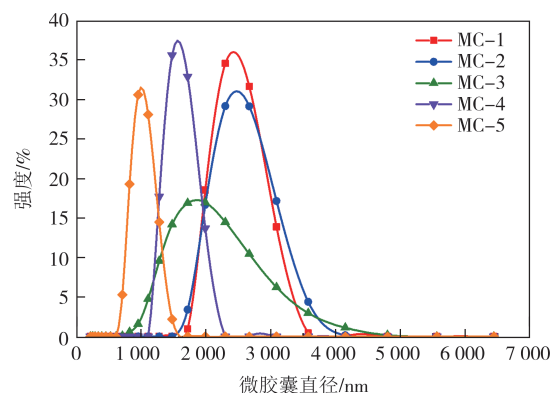


图3 微胶囊粒径分布分析

Fig.3 Analysis of particle size distribution of microcapsules

CA、LA、EA的化学式分别为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$.从图4中可以观察到,MC-1中 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处的峰来自CA-LA低共熔混合物和EA,说明了 $\text{C}=\text{O}$ 基团的存在.在 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处观察到的峰分别对应CA-LA低共熔混合物中 CH_2 和 CH_3 基团的振动.在MC-1中约 $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应于CA-LA低共熔混合物中基团 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动,说明CA-LA是物理混合共熔混合物,保留了饱和脂肪酸所特有的化学特征官能团.并且在MC-1的微胶囊光谱图上仍有相应的官能团振动峰.单体EA中约 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动峰并未在MC-1的微胶囊光谱图上出现,证实了核壳的形成.在MC-1的微胶囊光谱图上约 $750\text{ cm}^{-1} \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 处范围内的峰趋于平缓,这是由于PEA壳材包裹了芯材CA-LA形成复合材料,因此单位含量减小.且MC-1的红外光谱中同时出现了CA-LA和EA的特征吸收峰,表明这两种物质之间并未发生化学反应,说明壳材PEA和芯材CA-LA具有良好的化学稳定性.FTIR光谱分析再一次证实PEA壳材包裹了芯材CA-LA,形成了胶囊结构.

通过XRD测试进一步验证了CA-LA低共熔混合物、EA和MC-1的物相和结晶特性.XRD测试结果

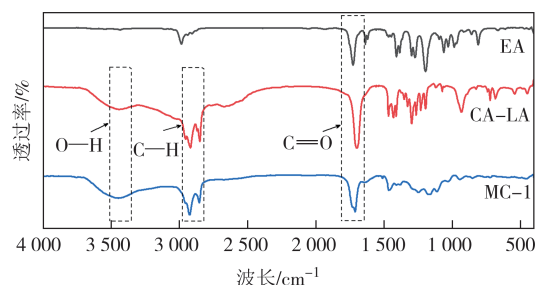


图4 EA、CA-LA和MC-1的FTIR分析

Fig.4 FTIR analysis of EA, CA-LA and MC-1

如图5所示.从图5中可以观察到,EA的XRD图谱在19.5°~34.4°范围内显示出宽而低的凸起峰,这表明EA主要呈现非晶态性质,没有明显的晶体结构.因此具有较好的成膜性和韧性,能够有效地封装芯材.比较CA-LA低共熔混合物和MC-1,发现它们具有相似的衍射峰.此外,MC-1的XRD图谱中并没有出现新的衍射峰,这意味着在CA-LA和EA之间没有发生新的化学反应,保持了各自的化学结构特征.这一结果与FTIR的分析结果相一致,进一步验证了MC-1微胶囊的稳定性和化学结构的完整性.

2.4 MEPCM的热性能分析

为了探究不同壳核质量比对MEPCM潜热和相

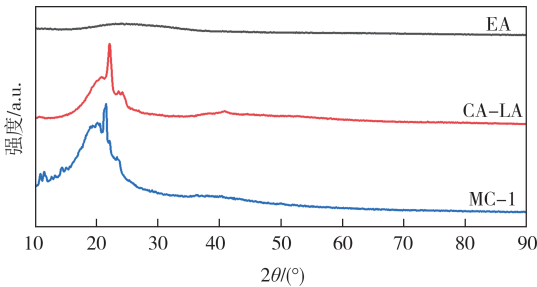


图5 EA、CA-LA和MC-1的XRD分析

Fig.5 XRD analysis of EA, CA-LA and MC-1

变温度等方面的影响,采用DSC分析芯材和MEPCM的相变特性.芯材和MEPCM的DSC分析结果如图6和表3所示.

表3 相变芯材与微胶囊的DSC分析

Tab.3 DSC analysis of phase change core materials and microcapsules

材料	开始熔化/℃	熔化峰/℃	结束熔化/℃	熔化潜热/(J·g ⁻¹)	开始凝固/℃	凝固峰/℃	结束凝固/℃	凝固潜热/(J·g ⁻¹)	过冷度/℃
CA-LA	18.84	26.75	36.12	119.70	18.90	14.89	4.69	123.60	0.06
MC-1	17.66	23.06	28.72	81.85	16.97	13.75	4.74	88.68	0.69
MC-2	16.37	22.62	28.46	62.93	15.56	13.03	2.99	73.94	0.81
MC-3	16.36	22.16	27.98	53.29	14.94	12.60	2.11	61.20	1.42
MC-4	14.72	21.37	27.88	47.22	13.56	11.80	2.70	56.09	1.16
MC-5	14.64	23.58	27.65	47.19	14.16	9.38	1.12	53.31	0.48

从图6的DSC曲线可以看出,在加热和冷却过程中,未观察到相变峰的畸变,表明合成的MEPCM具有可逆的相变行为.由表3可见,CA-LA、MC-1、MC-2、MC-3、MC-4和MC-5的熔点分别为18.84℃、17.66℃、16.37℃、16.36℃、14.72℃和14.64℃,凝固点分别为18.90℃、16.97℃、15.56℃、14.94℃、13.56℃和14.16℃,相应的熔化潜热和凝固潜热分别为119.70 J/g和-123.60 J/g、81.85 J/g和-88.68 J/g、62.93 J/g和-73.94 J/g、53.29 J/g和-61.20 J/g、47.22 J/g和-56.09 J/g、47.19 J/g和-53.31 J/g.说明MEPCM的相变温度低于CA-LA低共熔混合物的相变温度,但随着壳核比的降低,MEPCM的相变温度逐渐接近CA-LA低共熔混合物的相变温度.MEPCM的潜热随着芯材比例的减少而逐步减少,这是由于潜热主要由芯材的量决定.但MEPCM的潜热低于芯材的潜热,这是因为DSC的测试温度范围为-20℃~40℃,而壳材PEA的分解温度远高于40℃.因此,相变潜热主要依赖于MEPCM内部包覆的芯材的存在和性能.随着壳核质量比的增大,壁材的相对用量增多,芯材的相对用量减少.因此,观察到壁材对核心材料的界面效应减弱,导致核心材料的热力学性质与其单体形式更接近.根据表3中的数据计算,MEPCM的过冷

度在0.48℃~1.42℃之间,在大部分热能储存系统应用中处于可接受的范围内.

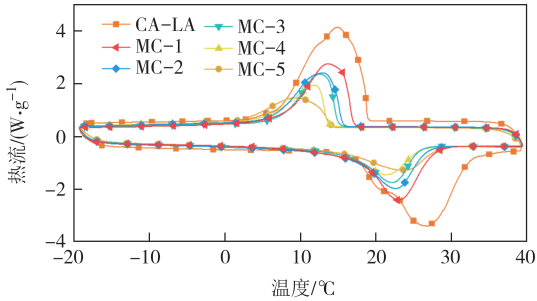


图6 相变芯材和MEPCM的DSC曲线分析

Fig.6 DSC curve analysis of phase change core material and MEPCM

综上所述,壳核质量比为1:1.5的PEA/(CA-LA)相变材料微胶囊在热能储存能力上表现出更优异的性能.这使其在需要温度调节和热能管理的场景中,能够有效调节温度并提高能源利用效率.

PCM的包封率(E_{en})和储能效率(E_{es})也可表征MEPCM储热能力.其值可由式(1)和式(2)推导出来^[22]:

$$E_{en} = \frac{\Delta H_{m,micro}}{\Delta H_{m,pcm}} \times 100\% \tag{1}$$

$$E_{es} = \frac{\Delta H_{m,micro} + \Delta H_{c,micro}}{\Delta H_{m,pcm} + \Delta H_{c,pcm}} \times 100\%$$

(2)

式中: $\Delta H_{m,micro}$ 为 MEPCM 的熔化潜热(J/g); $\Delta H_{c,micro}$ 为 MEPCM 的凝固潜热(J/g); $\Delta H_{m,pcm}$ 为 CA-LA 的熔化潜热(J/g); $\Delta H_{c,pcm}$ 为 CA-LA 的凝固潜热(J/g).

计算结果如表 4 所示. 从表 4 中可以看出, 随着芯材比例的减少, E_{en} 和 E_{es} 都呈下降趋势. 这表明芯材比例的增加有助于提高微胶囊中相变材料的有效封装和储能能力. 这使得 MEPCM 在热能储存系统中的应用更具优势, 不仅能够提供稳定和有效的温度调节, 还确保了较高的能量利用率和材料效能.

表 4 微胶囊的储热性能参数

Tab.4 Thermal storage performance parameters of microcapsules

性能参数	MC-1	MC-2	MC-3	MC-4	MC-5
封装率/%	68.38	52.58	44.52	39.45	39.42
储能效率/%	70.09	56.26	47.06	42.46	41.30

2.5 MEPCM 的热稳定性分析

通过 TGA 技术测定 CA-LA、PEA、MC-1 和 MC-3 在升温至 500 °C 的过程中的质量损失情况, TGA 分析如图 7 所示. 从图 7 中可知, CA-LA 低共熔混合物和 PEA 分别在 140~220 °C 和 350~470 °C 范围内表现出明显的热降解行为, 这表明 CA-LA 低共熔混合物和 PEA 在对应的温度范围内开始逐渐分解和失去其结构完整性. MC-1 和 MC-3 表现出明显的两步热降解行为, 第一步热降解在 160~250 °C 范围内, 这与 CA-LA 低共熔混合物的热降解有关, 第二步热降解在 360~450 °C 范围内完成, 这与外壳材料 PEA 的热降解有关. 而在第一步热降解过程中, MC-1 和 MC-3 表现出明显的质量损失差, 这是不同的壳核比导致的. 这说明在相同的热降解条件下, 由于壳核比的不同, MEPCM 的降解程度也会有所不同. MEPCM 的使用极限温度为 160 °C, 远高于 MEPCM 的工作温度, 说明在实际应用中, MEPCM 在正常工作条件下不会受到热降解的影响, 可确保其长期的热稳定性和性能可靠性.

2.6 MEPCM 的泄漏测试分析

为了分析所制备的 MEPCM 的封装性能, 将 MEPCM 加热至高于其熔点(60±2) °C 的温度并保持 3 h, 图 8 为 CA-LA 低共熔混合物与不同壳核质量比 MEPCM 在(60±2) °C 的温度下加热 3 h 的照片. 观察到未封装 CA-LA 低共熔混合物在 2 min 后迅速变成

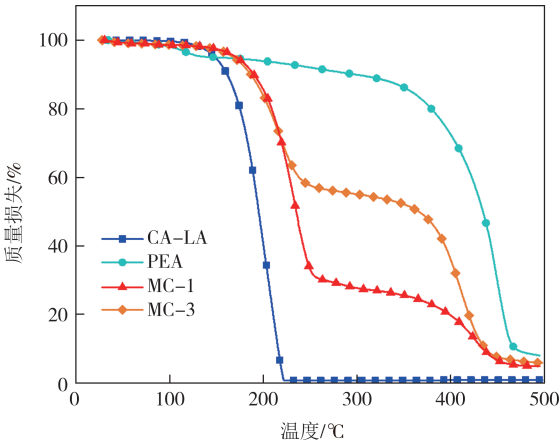


图 7 CA-LA、PEA、MC-1 和 MC-3 的热重分析

Fig.7 Thermogravimetric analysis of CA-LA, PEA, MC-1 and MC-3

液体, 发生了相变. 而 MEPCM 经过 3 h 的加热后, 未见有明显的泄漏, 表明壳材在 60 °C 条件下对芯材具有良好的密封性能.

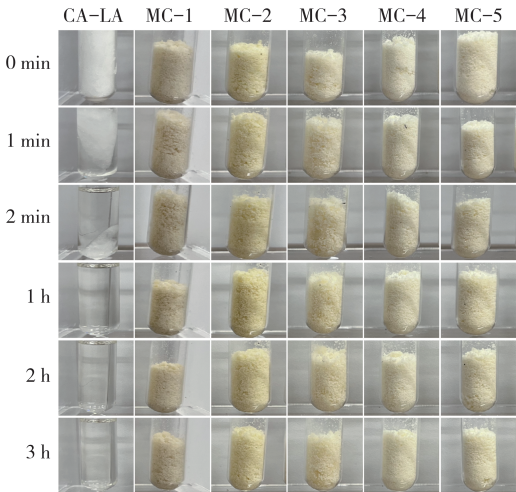


图 8 泄漏测试照片

Fig.8 Leakage test photos

对经过泄漏测试的 MEPCM 进行 DSC 分析, 如图 9 所示. 相应的分析结果见表 5. 经过泄漏测试后, 在 DSC 图上能观察到 MC-1 在相变温度范围内出现了明显的吸热峰, 这证实了 PCM 在微胶囊中仍具有可逆的相变行为. 并且经过泄漏测试后 MC-1 的熔融温度和凝固温度分别变化了 0.28 °C 和 0.39 °C, 融化潜热和凝固潜热分别变化了 6.2 % 和 7.7 %. 这一结果表明, MC-1 在较高温度下仍能保持较好的潜热储存和释放能力.

2.7 MEPCM 的循环测试分析

利用 DSC 分析了 MC-1 经过 200 次热循环后的热性能, 结果如图 10 和表 6 所示. DSC 数据分析表

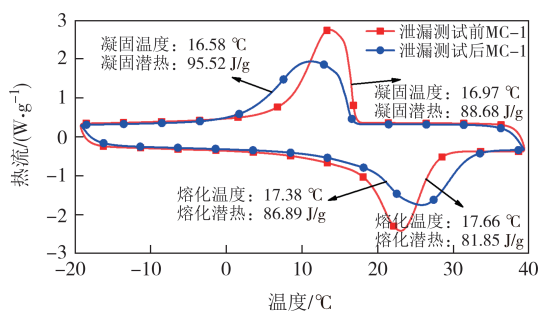


图9 泄漏测试前后MC-1 DSC测试分析

Fig.9 DSC analysis of MC-1 before and after leakage test

明,热循环后,MC-1的融化温度和凝固温度分别变化了1.07 °C和1.09 °C.此外,融化焓和冻结焓分别下降1.4 %和2.4 %.结果表明,MC-1在多次热循环后

仍保持良好的热稳定性,表现出较小的温度变化和潜热损失.这表明MC-1微胶囊在反复热循环过程中具有较好的热可靠性,适用于长期热管理应用.

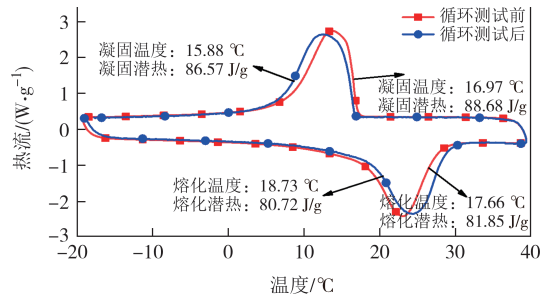


图10 循环测试前后MC-1 DSC测试分析

Fig.10 DSC analysis of MC-1 before and after cyclic test

表5 泄漏测试前后MC-1热性能分析

Tab.5 Thermal performance analysis of MC-1 before and after leakage test								
测试时间	开始熔化温度/°C	熔化峰温 度/°C	结束熔化温 度/°C	熔化潜热/(J·g ⁻¹)	开始凝固温 度/°C	凝固峰温 度/°C	结束凝固温 度/°C	凝固潜热/ (J·g ⁻¹)
泄漏测试前	17.66	23.06	28.72	81.85	16.97	13.75	4.74	88.68
泄漏测试后	17.38	25.81	30.93	86.89	16.58	11.25	3.76	95.52

表6 循环测试前后MC-1热性能分析

Tab.6 Thermal performance analysis of MC-1 before and after cyclic test								
测试时间	开始熔化温度/°C	熔化峰温 度/°C	结束熔化温 度/°C	熔化潜热/ (J·g ⁻¹)	开始凝固温 度/°C	凝固峰温 度/°C	结束凝固温 度/°C	凝固潜热/ (J·g ⁻¹)
循环测试前	17.66	23.06	28.72	81.85	16.97	13.75	4.74	88.68
循环测试后	18.73	24.23	29.41	80.72	15.88	12.48	4.45	86.57

2.8 MEPCM的热导率测试分析

为了确定不同壳核质量比的MEPCM热导率和热扩散系数,使用瞬态平面热源法导热仪和TPS软件对每组MEPCM进行了3次测试,取得平均值.各组MEPCM热导率和热扩散系数的测试结果如图11和表7所示.

结合图11和表7可以看出,随着MEPCM中芯材比例的降低,MEPCM的热导率和热扩散系数呈现出上升趋势.这是因为随着芯材比例的降低,MEPCM的粒径逐渐减小,导致整体结构变小,热传递路径缩短,使热量在颗粒内部的传导时间减少.另外,由于导热主要依赖于微观界面的热传递,较大颗粒的界面热阻更高,从而降低了热传递效率,导致整体热导率下降.热扩散系数反映了材料中热量传递的速率,当芯材比例降低时,MEPCM的热容量也会降低,因此在温度升高时吸收较少的热量便会导致温度变化.MC-1的芯材比例最高,储存的相变潜热较多,说

明其具备较强的储热能力,能够在相变过程中提供更长时间的热缓冲效果,使相变材料在应用中能够更长时间保持稳定温度.

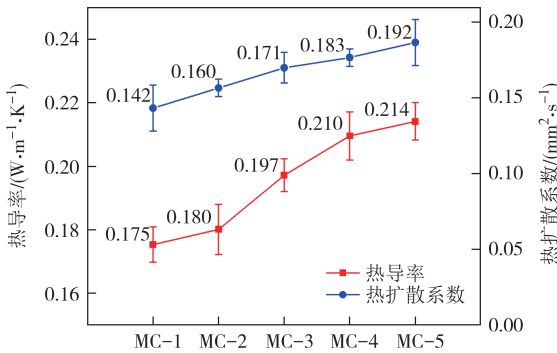


图11 MEPCM导热性能分析

Fig. 11 Analysis of thermal conductivity of MEPCM

表7 MEPCM导热性能分析

Tab.7 Analysis of the thermal conductivity of the MEPCM					
性能参数	MC-1	MC-2	MC-3	MC-4	MC-5
热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.175	0.180	0.197	0.210	0.214
热扩散系数/(mm ² ·s ⁻¹)	0.142	0.160	0.171	0.183	0.192

3 结论

本文采用乳液聚合技术将CA-LA共熔混合物封装在PEA壳层中,制备了PEA/(CA-LA)微胶囊,并对其进行了测试和分析.具体分析结果如下:

1)SEM、FTIR、XRD和粒径分析证实,本文成功制备了具有光滑球形外观且无化学反应的MEPCM,确保了其结构稳定性和功能完整性.

2)MEPCM的潜热随着壳核比的减小逐渐增大.所合成的最佳壳核比为1:1.5(MC-1),MC-1在17.66℃熔化,熔化潜热为81.85 J/g,在16.97℃凝固,凝固潜热为88.68 J/g,显示出良好的热储存和释放能力.

3)MC-1表现出优异的热稳定性,在经过200次热循环后仍能保持良好的潜热储存和释放能力,适合工程应用.

制备的PEA/(CA-LA)微胶囊在各项性能测试中表现优异,适用于多种热能储存系统中的高效蓄热调温材料,为提高系统的热能管理能力提供了可靠的材料选择.

参考文献

- [1] 刘向伟,郭兴国,陈国杰,等.建筑外墙最佳保温厚度及环境影响研究[J].湖南大学学报(自然科学版),2017,44(9):182-187.
LIU X W, GUO X G, CHEN G J, et al. Optimum insulation thickness of exterior wall and its environment impacts[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2017, 44(9): 182-187. (in Chinese)
- [2] 马超,解帅,王永超,等.相变材料在建筑领域的节能减碳作用分析[J].新经济导刊,2024(1):61-65.
MA C, XIE S, WANG Y C, et al. Analysis of energy saving and carbon reduction of phase change materials in building field[J]. New Economy Weekly, 2024(1): 61-65. (in Chinese)
- [3] 曹静宇,郑玲,彭晋卿,等.基于热管的光伏冷却技术研究进展[J].湖南大学学报(自然科学版),2024,51(1):201-216.
CAO J Y, ZHENG L, PENG J Q, et al. Research progress of heat pipe-based photovoltaic cooling technology[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2024, 51(1): 201-216. (in Chinese)
- [4] 张平,张国强,唐益宁,等.纳米TiO₂/石蜡复合乳状液相变材料的制备与传热性能[J].湖南大学学报(自然科学版),2018,45(12):117-123.
ZHANG P, ZHANG G Q, TANG Y N, et al. Preparation of phase change material based on nano-TiO₂/wax emulsion and its thermal conductive properties[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2018, 45(12): 117-123. (in Chinese)
- [5] 丁玉贤,张萌,郝林.相变材料在寒冷地区居住建筑节能中的应用研究[J].建筑科技,2023,7(6):42-46.
DING Y X, ZHANG M, HAO L. Application research on phase change materials in residential building energy conservation in cold regions[J]. Building Technology, 2023, 7(6): 42-46. (in Chinese)
- [6] 俞准,王姜,严中俊,等.生活水箱内相变材料封装结构改进及熔化性能研究[J].湖南大学学报(自然科学版),2021,48(11):215-222.
YU Z, WANG J, YAN Z J, et al. Study on improvement and melting performance of phase change material encapsulated structure in domestic hot water tank[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2021, 48(11): 215-222. (in Chinese)
- [7] 庄英,林韶晖,冯献社,等.二元/三元脂肪酸-脂肪醇共晶相变储能材料模拟分析及实验研究[J].信息记录材料,2023,24(11):22-26.
ZHUANG Y, LIN S H, FENG X S, et al. Simulation analysis and experimental study of binary/ternary fatty acid-fatty alcohol eutectic phase change energy storage materials[J]. Information Recording Materials, 2023, 24(11): 22-26. (in Chinese)
- [8] 潘显丞,费华,贺倩,等.脂肪酸复合相变材料的微观结构及其热稳定性研究进展[J].化工新型材料,2023,51(6):18-23.
PAN Y C, FEI H, HE Q, et al. Research progress on microstructure and thermal stability of fatty acid composite phase change materials[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(6): 18-23. (in Chinese)
- [9] 刘红霞,别安涛,吴炎平,等.用于墙体材料中的月桂酸-癸酸二元复合相变材料的研究[J].砖瓦,2019(5):25-28.
LIU H X, BIE A T, WU Y P, et al. Study on binary phase transition materials of lauric acid-decanoic acid used in wall materials[J]. Brick-Tile, 2019(5): 25-28. (in Chinese)
- [10] 杜开明,彭家惠,李美,等.癸酸-月桂酸二元复合相变材料的相变特性研究[J].广州化工,2009,37(4):100-103.
DU K M, PENG J H, LI M, et al. Characteristics of phase change of acid-lauric acid dual composite phase change material[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009, 37(4): 100-103. (in Chinese)
- [11] 尉菁华,刘欢,连慧琴,等.棕榈酸/二氧化硅相变微胶囊的制备及性能研究[J].中国塑料,2020,34(2):1-8.
YU J H, LIU H, LIAN H Q, et al. Preparation and performance of phase-change microcapsules based on palmitic acid core and silica shell[J]. China Plastics, 2020, 34(2): 1-8. (in Chinese)
- [12] HE Y Z, XIONG K, ZHANG J P, et al. A state-of-the-art review and perspectives on the self-healing repair technology for asphalt materials[J]. Construction and Building Materials, 2024, 421: 135660.

- [13] KANG J, NAM C. Solar-heated mono-domain-structured ferrimagnetic cellulosic sponge fabricated by using bidirectional freeze casting for energy-efficient liquid adsorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 492: 152418.
- [14] 刘文浩, 李冀辉, 张娜, 等. 定型相变材料制备研究进展[J]. *黑龙江科学*, 2022, 13(10): 1-3.
LIU W H, LI J H, ZHANG N, et al. Progress in preparation of shape-stabilized phase change materials [J]. *Heilongjiang Science*, 2022, 13(10): 1-3. (in Chinese)
- [15] 林传煌, 孙赛玲, 宁宇豪, 等. 十四醇@聚苯胺微胶囊相变材料的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2023, 54(7): 7186-7192.
LIN C H, SUN S L, NING Y H, et al. Preparation and properties of tetradecanol@polyaniline microencapsulated phase change materials [J]. *Journal of Functional Materials*, 2023, 54(7): 7186-7192. (in Chinese)
- [16] ROSTAMIAN F, ETESAMI N, MEHRALI M. Microencapsulation of eutectic phase change materials for temperature management of the satellite electronic board [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 236: 121592.
- [17] ZHOU J H, ZHAO J J, CUI Y J, et al. Synthesis of bifunctional nanoencapsulated phase change materials with nano-TiO₂ modified polyacrylate shell for thermal energy storage and ultraviolet absorption [J]. *Polymer International*, 2020, 69(2): 140-148.
- [18] 王大程, 谭淑娟, 徐国跃, 等. 硬脂酸/碳纳米管/聚甲基丙烯酸甲酯复合相变胶囊的制备与热性能研究[J]. *太阳能学报*, 2019, 40(1): 24-29.
- WANG D C, TAN S J, XU G Y, et al. Preparation and thermal properties of stearic acid/ α -cnt/pmma composite microencapsulated phase change materials [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2019, 40(1): 24-29. (in Chinese)
- [19] 龙勇, 王宇, 刘天乐, 等. 相变微胶囊保温砂浆的制备及性能[J]. *材料导报*, 2024, 38(9): 272-277.
LONG Y, WANG Y, LIU T L, et al. Preparation and properties of thermal insulation mortar incorporated with phase change microcapsules [J]. *Materials Reports*, 2024, 38(9): 272-277. (in Chinese)
- [20] 柯孝明, 王汉, 张国庆, 等. 正十四醇相变微胶囊的储能调温性及其在棉织物上的应用[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 42(5): 611-615.
KE X M, WANG H, ZHANG G Q, et al. Thermoregulating performance of N-tetradecanol phase change microcapsule and its applications on cotton fabrics [J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences Edition)*, 2017, 42(5): 611-615. (in Chinese)
- [21] ZHANG Y H, ZHANG X, YAN Y R, et al. Microencapsulation of photochromic solution with polyurea by interfacial polymerization [J]. *Polymers*, 2021, 13(18): 3049.
- [22] 李东昇, 刘雷良, 吴建兵, 等. 十八烷基聚甲基丙烯酸甲酯相变微胶囊的制备及其表征[J]. *毛纺科技*, 2022, 50(10): 64-71.
LI D S, LIU L G, WU J B, et al. Preparation and characterization of octadecyl PMMA phase change microcapsules [J]. *Wool Textile Journal*, 2022, 50(10): 64-71. (in Chinese)