

# 相变微胶囊芯材结晶性能研究

## Investigation on Crystallization Properties of Core Materials in Phase Transition Microcapsules

王延伟, 辛长征, 夏伟伟, 于翔<sup>(1)</sup> Wang Yanwei, Xin Changzheng, Xia Weiwei, Yu Xiang<sup>(1)</sup>

- 河南工程学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450000  
- Department of Material and Chemical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450000, China

● 摘要: 利用差示扫描量热仪(DSC)和原子力显微镜(AFM)研究了不同芯材(石蜡)与壁材(聚脲)比例的相变微胶囊的结晶性能以及结晶机理。结果表明: 石蜡分子以片晶结构进行结晶相变, 通过其焓值可计算芯材包裹率。随着芯材加入量的增加, 包裹率先上升后下降; 微胶囊中的芯材晶体熔限均大于纯样, 且随着芯壁材投料比的升高, 微胶囊熔点先上升后下降, 其中当芯壁材投料比为1.8:1时, 得到了最大的微胶囊相变潜热以及最高的包裹率。

● Abstract: The crystallization properties and mechanism of microcapsules with different ratio of core materials (paraffins) and shell materials (polyurea) were researched by using differential scanning calorimeter (DSC) and atomic force microscopy (AFM). The results show that: the structure of paraffins crystal is lamellae; the encapsulation efficiency of paraffins can be calculated by the enthalpy of paraffins, and with the increasing amounts of paraffins, the encapsulation efficiency increases first and then decreases. The melting range of paraffins in microcapsules is larger than that of pure paraffins, and with the increasing paraffins addition amount, the melting point of microcapsules increases first and then decreases. Moreover, when the ratio of core materials to shell materials is 1.8:1, the maximum latent heat of phase change and encapsulation efficiency can be obtained.

● 关键词: 微胶囊; 熔点; 热焓; 包裹率

● 中图分类号: TQ323.3 ● 文献标识码: A

● Key words: Microcapsule; Melting point; Enthalpy; Encapsulation efficiency

微胶囊制备技术始于20世纪30年代, 在20世纪中后期迅猛发展。利用微胶囊造粒技术可将功能型固体、液体或气体包埋、封存在一种微型胶囊内。微胶囊是指一种具有聚合物壁壳和微型容器的包装材料, 即利用高分子成膜的技术, 将分散均匀的微粒(固体、液体、甚至气体)包裹封装而形成, 胶囊的尺寸与形状与具体的制备工艺有关<sup>[1-2]</sup>。

微胶囊的制备方法多种多样, 如界面聚合法<sup>[3-4]</sup>、原位聚合法<sup>[5-7]</sup>、空间悬浮法、喷雾法、静电结合法等等。其中原位聚合法是一种将单体、引发剂、芯材等制备成为乳液, 通过在连续相与分散相之间的界面处发生的反应, 形成了不溶于两相的聚合物, 最终有效地对分散相形成包裹。原位聚合法制备微胶囊的典型例子是利用尿素或三聚氰胺与甲醛的聚合反应<sup>[5-7]</sup>, 最终可制成多种功能型微胶囊, 如相变微胶囊、光敏微胶囊、电子墨水微胶囊等。

至今, 微胶囊技术已在诸多领域, 如医药学、食品化学、日用化学品等, 得到了广泛的应用。微胶囊技术的应用主要有以下3个目的: (1)改善液体的分散性能; (2)使封闭材料与周边环境形成有效的隔离; (3)通过扩散或壳材的破坏延迟或控制芯材的释放。

现有文献中对于相变微胶囊中芯材的热力学性能研究较为浅显, 未能充分分析其相变过程中的成核现象以及熔限较大的问题。本研究以芯材为石蜡、壳材为脲甲醛树脂(UF)的微胶囊作为研究对象, 充分地分析了微胶囊相变过程中石蜡的结晶以及熔融机理, 旨在为业内提供更多的理论指导和有价值的参考。

## 1 实验部分

## 1.1 原料

石蜡、尿素、甲醛、乳化剂OP-10,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;  
亚沸水,自制。

## 1.2 仪器与设备

差示扫描量热仪(DSC), Q2000,美国TA仪器有限公司;

原子力显微镜(AFM), CSPM5500,广州本原纳米仪器有限公司;

偏光显微镜(POM), CX31,日本奥林巴斯光学工业株式会社。

## 1.3 样品制备

首先利用乳化剂OP-10制备石蜡、尿素及甲醛等的乳液,而后通过尿素与甲醛的原位聚合反应将石蜡封装在脲甲醛树脂(UF)中,最后通过多次洗涤、干燥制备得到壳材和芯材分别为UF和石蜡的微胶囊。

为了达到调节包裹率的目的,分别制备了芯材与壳材的质量投料比为0.5:1、0.8:1、1.2:1、1.5:1、1.8:1和2.1:1的微胶囊。

## 1.4 实验方法

**POM观察:**采用偏光显微镜观察低熔点石蜡晶体的熔融行为。

**DSC分析:**采用差示扫描量热仪对微胶囊样品进行测试。实验分析的温度范围和热焓均通过标准物质铟(熔点 $156.6^{\circ}\text{C}$ , 熔融热焓 $28.45\text{ J/g}$ )进行标定。仪器使用温度范围为 $-90\sim 550^{\circ}\text{C}$ ,温度精确至 $0.01^{\circ}\text{C}$ 。采用机械制冷并配有高纯氮气保护系统,以避免样品在高温下分解氧化。

**AFM测试:**利用热台将石蜡样品加热至 $80^{\circ}\text{C}$ 等温 $3\text{ min}$ ,以彻底消除热历史,而后迅速转移至一定温度( $0^{\circ}\text{C}$ 和 $20^{\circ}\text{C}$ )的热台上等温结晶一定时间后进行AFM测试。扫描器(压电陶瓷)的扫描范围为 $16.7\ \mu\text{m}\times 16.7\ \mu\text{m}$ ,最大垂直可变距离(景深)为 $2.0\ \mu\text{m}$ ,扫描器样品台容纳样品的最大直径和高度均为 $2.0\text{ cm}$ 。实验采用Nano Devices RTESP型轻敲式(Tapping)单晶硅探针,扫描速率为 $0.5\sim 2.0\text{ Hz}$ 。为消除样品的模糊和曲面卷曲等现象,通常利用

Imager软件对图像进行平整与去卷曲处理。

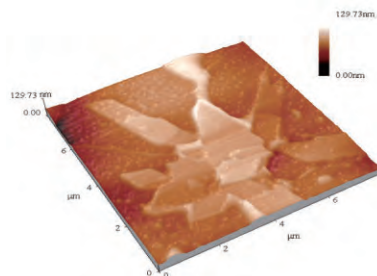
## 2 结果与讨论

### 2.1 低熔点石蜡晶体结构分析

石蜡作为相变微胶囊材料中的芯材,其熔点变化与热焓值一直是业内讨论的重点。然而,对于不同制备手段得到的微胶囊,其熔点和熔限有着较为明显的区别,而关于这方面讨论的文献报道很少。

本研究采用的石蜡为碳原子个数为 $14\sim 20$ 的混合物,分子量在 $198\sim 282$ 之间。由于小分子晶体熔点较为固定,熔限非常窄,仅为 $0.1\sim 0.2^{\circ}\text{C}$ ,那么石蜡的熔点、熔限按理也应如此,且不受制备条件等因素的影响。但这显然与前人的众多实验不符,因而不能将石蜡结晶列入小分子结晶的范畴中。而对于高分子晶体,其熔限非常大,甚至可达到数十摄氏度。这是由于高分子分子量的多分散性以及结构的多分散性所引起的,其最终形成的晶体结构也呈现出多分散性的特点。片晶是柔性链状高分子结晶的基本形态,具有明显的三维特征,其横向尺寸可达数十微米,而厚度仅为纳米级,且该厚度值直接影响到片晶熔点<sup>[8]</sup>。也就是说,在固定的结晶条件下,高分子易生长多种片晶厚度的晶体,因而导致高分子熔点大小不一、熔限较宽。

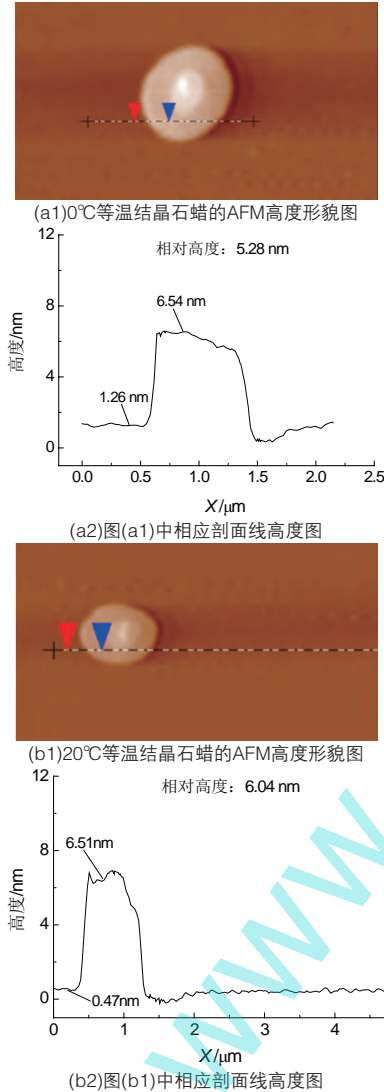
图1是本研究所采用的低熔点石蜡在云母表面形成的晶体高度图。图中颜色的深浅代表高度,颜色越浅则高度越高。由图1可知,石蜡在云母表面形成了高度较为均一的片层,局部区域有多层堆积的情况,其晶体形貌与高分子片晶十分类似。



▲ 图1 低熔点石蜡晶体的AFM高度图  
Fig.1 AFM height images of low melting point paraffin crystals

采用POM观察低熔点石蜡晶体的熔融行为,可以得到 $0^{\circ}\text{C}$ 与 $20^{\circ}\text{C}$ 等温处理后所得晶体的熔点,分别为 $27.8^{\circ}\text{C}$ 和 $29.7^{\circ}\text{C}$ 。而利用AFM观察在 $0^{\circ}\text{C}$ 与 $20^{\circ}\text{C}$ 等温结晶所得晶体,其高度图如图2所示。图2(a1)和图2(b1)分别为 $0^{\circ}\text{C}$ 与 $20^{\circ}\text{C}$ 等温结晶石蜡的AFM

高度形貌图(扫描尺寸均为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ),图2(a2)和图2(b2)则分别为相应的剖面线高度信息图。由图2可知,在这两个温度下得到的片晶平均高度分别为5.28和5.91 nm。这表明随着等温结晶温度的升高,片晶厚度逐渐增大,且熔点也相应提高。因此,低熔点石蜡的结晶行为可利用高分子结晶学相关理论进行分析研究。



▲ 图2 不同等温结晶温度下低熔点石蜡晶体的AFM高度图和相应的剖面线高度图

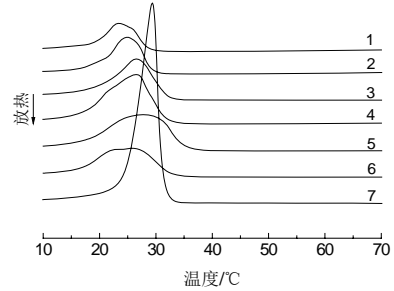
Fig.2 AFM height images and corresponding profile height graph of low melting point paraffin at different isothermal crystallization temperatures

## 2.2 芯壁材投料比对微胶囊蓄热能力的影响

微胶囊相变材料的蓄热能力主要依靠芯材(石蜡)的相变潜热来实现的,在微胶囊制备过程中,其所包裹的石蜡量越多,微胶囊的蓄热能力就越强。而影响包裹量的一个重要因素就是芯壁材的投料比。

通过改变芯材石蜡和UF预聚体的投料比制备

出系列微胶囊,其DSC曲线及相应热性能数据分别如图3和表1所示。



芯壁材投料比:1—0.5:1;2—0.8:1;3—1.2:1;4—1.5:1;5—1.8:1;6—2.1:1;7—1:0

▲ 图3 不同芯壁材投料比微胶囊的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of microcapsules with different ratio of core to shell

▲ 表1 不同芯壁材投料比微胶囊的热性能

Tab.1 Heat properties of microcapsules with different ratio of core to shell

芯壁材投料比	芯材熔点/°C	相变温度范围/°C	熔限/°C	相变潜热/(J·g <sup>-1</sup> )	实际包裹率/%
0.5:1	23.5	19.1~29.3	10.2	34.35	24.5
0.8:1	25.0	19.2~29.6	10.4	42.73	30.4
1.2:1	26.5	20.1~31.4	11.3	56.13	40.0
1.5:1	26.7	20.1~31.6	11.5	76.08	54.2
1.8:1	27.3	18.8~33.2	14.4	79.43	56.6
2.1:1	26.1	19.1~30.3	11.2	55.61	39.6
1:0	29.4	23.0~31.8	8.8	140.45	-

### 2.2.1 芯壁材投料比对微胶囊相变潜热以及包裹率的影响

小分子结晶时,几乎所有分子均能形成晶体,故可认为其结晶度为100%。由此可通过微胶囊的熔融相变潜热与纯石蜡的熔融焓值之比来计算包裹率,结果如表1所示。

当芯壁材投料比较小时(即体系中石蜡含量较低时),在水相中低熔点石蜡乳液液滴的数目相对不足,部分初期树脂无法参与对乳液液滴的包裹,彼此之间可能自行缩聚成树脂颗粒,故而微胶囊的相变潜热较低。随着芯壁材投料比的持续增加,初期树脂能够有效富集在低熔点石蜡周围,更多的低熔点石蜡被UF树脂有效包裹,故而微胶囊的相变潜热同步增加。如芯壁材投料比为1.5:1时,微胶囊的相变潜热为76.08 J/g,芯材实际含量为54.2%,非常接近理论含量(60.0%);当投料比为1.8:1时,相变潜热与芯材实际含量均达到最大值。而当芯壁材投料比例较大时,由于反应体系中低熔点石蜡含量过多,在低熔点石蜡液滴表面没有足够多的预聚体,或者说,部分乳液液滴表面没有富集足够数量的预聚体,因而不能形成有效的壳芯结构;同时也

可能使胶囊中壁材UF树脂过薄,造成在后处理抽滤过程中部分微胶囊破损,导致包裹的低熔点石蜡外泄,从而表现为微胶囊的相变潜热和芯材实际含量下降。如芯壁材投料比为2.1:1时,微胶囊的相变潜热为55.61 J/g,芯材实际含量为39.6%,均低于芯壁材投料比为1.5:1~1.8:1时微胶囊的相变潜热和芯材实际含量。因此,一味增加芯壁材投料比并不能同步增加微胶囊的相变潜热,较佳的芯壁材投料比应在1.5:1~1.8:1之间。

### 2.2.2 芯壁材投料比对微胶囊熔点以及熔限的影响

由图3和表1还可以看出,胶囊中相变材料的熔点与纯石蜡有所差异(略低于纯石蜡的熔点),峰形也有所变化。当微胶囊中低熔点石蜡含量达到一定程度时,微胶囊的相变熔限一般会大于纯石蜡。

在常规环境中,物质结晶过程一般采用异相成核,也就是说,物质是以外界环境的表面作为晶核,而后进行晶体生长的,故结晶所依附表面的粗糙度对晶体的形成起着至关重要的作用。表面粗糙度越大,相变过程中可依附的表面就越多,即结晶具有更多的晶核,这相当于结晶过程发生在较高的过冷度下,高分子易形成厚度较薄的晶体,根据Gibbs-Thomson方程<sup>[9-10]</sup>(如式(1)所示)可知,片晶厚度越小,其熔点越低。

$$T_m = T_m^0 \left[ 1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h_f} \right] \quad (1)$$

式(1)中, $T_m^0$ 为平衡熔点,代表无限大分子量的高分子完美伸展链晶体的熔点,为一常数; $\sigma_e$ 和 $\Delta h_f$ 为热力学常数; $l$ 为片晶厚度; $T_m$ 为熔点。

在本研究的热分析实验中,纯石蜡是依附于铝坩埚内表面,而微胶囊中的石蜡则依附于壳材,对比两种材料,坩埚表面较为光滑规整,而壳材表面则相对较为粗糙,这意味着壳材内表面可充当更多的晶核(同坩埚内表面相比)。由上所述,晶核数量越多则熔点越低,故微胶囊熔点均低于纯石蜡。另外,微胶囊中芯材实际包裹率与芯材熔点有着密切的关系,即芯材实际包裹率越高,熔点越高。这是因为当芯材相对含量增大时,其可依附的壳材表面却没有改变,这相当于结晶过程中晶核数量的减少,因而易形成厚度更大的片晶,熔点亦随之增大。

图3中微胶囊的相变熔限略宽于纯石蜡,这同

样与结晶所依附的表面有关。对比上述两种情况下石蜡所分别依附的表面,其中壳材表面较为粗糙,且粗糙度在化学合成过程中难以控制均匀,因而在壳材的不同位置其粗糙程度不一致,换句话说,壳材表面代表了大小不一的晶核,当发生结晶相变时,大小不一的晶核诱导形成了厚度不一的片晶,在熔融过程中,这些厚度不一的片晶均有其各自的熔点,因而导致其熔限较大;而纯石蜡由于仅依附于较为光滑的坩埚表面形成结晶,易形成较为完善且均一的片晶,所以其熔限较窄。

## 3 结论

- (1)相变微胶囊的石蜡芯材采用片晶结构进行结晶。
- (2)在微胶囊中的石蜡以异相成核的方式形成晶体,其熔点均低于纯石蜡,而熔限则均大于纯样。
- (3)芯壁材投料比为1.8:1时,所形成微胶囊的相变潜热与实际包裹率最大。

参考文献:

- [1] 黄玲,刘素芳. 微胶囊的表征与检测[J]. 印染, 2007(22): 40-42.
- [2] 赵永金,吴海燕. 微胶囊技术应用进展[J]. 兵团教育学院学报, 2000, 10(3): 42-44.
- [3] Chu L Y, Park S H, Yamaguchi T, et al. Preparation of thermo-responsive core-shell micro-capsules with a porous membrane and poly(N-isopropylacrylamide) gates[J]. J Membr Sci, 2001, 192: 27-39.
- [4] Chu L Y, Park S H, Yamaguchi T, et al. Preparation of micron-sized monodispersed thermo-responsive core-shell microcapsules[J]. Langmuir, 2002, 18: 1 856-1 864.
- [5] Comiskey B, Albert J, Yoshizawa H. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays[J]. Nature, 1998, 394: 253-255.
- [6] Guo H L, Zhao X P, Wang J P. Synthesis of functional microcapsules containing suspension responsive to electric field[J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 284: 646-651.
- [7] Jang I B, Sung J H, Choi H J. Synthesis of microcapsule containing oil phase via in-situ polymerization[J]. J Mater Sci, 2005, 40: 1 031-1 033.
- [8] Heck B, Sadiku E R, Strobl G R. SAXS and DSC studies of the crystallization and melting phenomena of poly( $\epsilon$ -caprolactone)[J]. Macromol Symp, 2001, 165: 99-113.
- [9] Marand H, Hoffman J D. Determination of the fold surface free energy and the equilibrium melting temperature for alpha-phase poly(pivalolactone) crystals[J]. Macromolecules, 1990, 23: 3 682-3 687.
- [10] Sina S, Said N. A computational thermodynamics approach to the Gibbs-Thomson effect[J]. Materials Science and Engineering, 2007, 443: 178-184.