[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201312231

www.whxb.pku.edu.cn

包含聚苯胺的相变材料纳胶囊的制备及其性能

南光花 王建平* 王 艳 王 赫 李 伟 张兴祥

(天津工业大学功能纤维研究所, 改性功能纤维天津市重点实验室, 天津 300387)

摘要: 采用自由基乳液聚合法和原位聚合法制备了包含聚苯胺均匀分散在正十八烷中的悬浮体系的交联聚甲基丙烯酸甲酯为囊壁的相变材料纳胶囊(NanoPCMs). 采用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TG)和广角X射线衍射仪(WAXD)等手段分别考察了成核剂聚苯胺的添加量对相变材料纳胶囊表面形态、结晶性能、热稳定性及结晶行为等的影响. 实验结果表明: 包含有聚苯胺的相变材料纳胶囊, 成核剂的存在对其形貌、粒径、包覆率和结晶行为影响较小, 耐热性略有降低, 添加 1.5 g 苯胺时生成的成核剂聚苯胺可以有效改善其过冷结晶行为.

关键词: 相变材料纳胶囊; 正十八烷; 交联聚甲基丙烯酸甲酯; 聚苯胺; 过冷

中图分类号: O648; O642

Preparation and Properties of Nanoencapsulated Phase Change Materials Containing Polyaniline

NAN Guang-Hua WANG Jian-Ping* WANG Yan WANG He
LI Wei ZHANG Xing-Xiang(Tianjin Municipal Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fibers, Institute of Functional Fibers,
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, P. R. China)

Abstract: Nanocapsules containing polyaniline homodispersed in *n*-octadecane (*n*-Oct) were synthesized by free radical emulsion polymerization and *in situ* polymerization using poly(methyl methacrylate-*co*-allyl methacrylate) (P(MMA-*co*-AMA)) as a shell, in which polyaniline was used as the nucleating agent. Furthermore, the surface morphologies, crystallization properties, thermal stabilities, and crystallization process of nanoencapsulated phase change materials (NanoPCMs) were investigated using scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG), and wide-angle X-ray diffraction (WAXD), respectively. The results showed that the addition of aniline as a monomer and polyaniline generated by *in situ* polymerization had little effect on the morphologies, particle sizes, encapsulation efficiencies, and crystallization process, but the heat resistance properties slightly decreased. Addition of 1.5 g of aniline effectively improved the supercooling crystallization behavior of the nanocapsule.

Key Words: Nanoencapsulated phase change material; *n*-Octadecane; P(MMA-*co*-AMA); Polyaniline; Supercooling

1 引 言

相变材料纳胶囊是直径小于 1 μm , 含有相变材

料的微小容器, 在历经固-液及液-固相变时可以吸收、储存或释放大潜热, 而本身温度却基本不变,

Received: September 2, 2013; Revised: December 16, 2013; Published on Web: December 23, 2013.

*Corresponding author. Email: jpwangcn@gmail.com; Tel: +86-22-83955368.

The project was supported by the Aeronautical Science Foundation of China (201229Q2002) and Planned Science and Technology Project of Tianjin, China (09ZCKFGX02200).

航空科学基金(201229Q2002)和天津市科技计划项目(09ZCKFGX02200)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

是一种性能良好的循环储能复合材料。¹ 相对于微胶囊而言, 其粒径小、比表面积大、传热速率快, 可以与高聚物材料较好地复合;^{2,3} 而且易于通过纺丝计量泵和冷却液循环泵。目前主要应用于节能建筑材料、蓄热调温纤维、热能传递等领域。⁴⁻⁸

但是, 随着粒径的减小, 胶囊的过冷现象明显, 即相变材料在要求的温度区域不能结晶放出蓄热, 从而限制了材料的应用范围。^{5,9} 所以, 抑制过冷度成为相变储能材料的研究热点之一。对此, 人们做了大量的工作。

Yamagishi 等⁹发现选择 1-十四醇作为成核剂, 可以防止正十四烷微胶囊的过冷现象。Kishimoto 等¹⁰发现正十五烷微胶囊中加入 1-十五醇能够防止过冷现象。Zhang 等¹¹研究正十八烷、正十九烷和正二十烷微胶囊时发现, 平均粒径由 6.4 μm 降低到 0.8 μm 时, 出现 10–15 $^{\circ}\text{C}$ 以上的过冷度, 且降温速率越大, 过冷度就越大; 并发现在囊芯中加入 10% (w) 的 1-十八醇可有效降低过冷度。Fan 等¹²综合考察了氯化钠、1-十八醇和石蜡对正十八烷微胶囊的影响, 结果表明石蜡能够抑制正十八烷的过冷。Alvarado 等¹³研究了 1-十四醇和硅土分别对正十四烷微胶囊过冷结晶行为的影响, 发现添加 2% 的 1-十四醇能有效改善其过冷结晶行为。Song 等¹⁴在微胶囊中掺杂 3% 纳米 Ag 粒子后发现, 材料过冷度降低了 9 $^{\circ}\text{C}$ 。综上所述, 向芯材中添加高熔点的醇类、烷烃及固体成核粒子等, 均可不同程度地降低材料的过冷度。但如此将使得相变材料胶囊的制备过程变得复杂, 还要考虑添加成核剂后囊芯的稳定性以及微/纳胶囊化过程中存在的纳米粒子从油相到水相间的迁移。

本文通过两步聚合技术——自由基乳液聚合和原位聚合制备包含聚苯胺均匀分散在正十八烷中的悬浮体系为囊芯, 交联聚甲基丙烯酸甲酯为囊壁的相变材料纳胶囊, 并详细研究了聚苯胺的含量对纳胶囊形貌、热稳定性及过冷结晶行为的影响。

2 实验部分

2.1 实验试剂

甲基丙烯酸甲酯(MMA, AR, 天津市化学试剂研究所); 正十八烷(*n*-Oct, 工业品, 美国进口); 甲基丙烯酸烯丙酯(AMA, AR, 天津市化学试剂研究所); 苯胺(ANI, AR, 天津市福晨化学试剂厂); 乳化剂 SMA(固含量为 19% 的苯乙烯-马来酸酐共聚物钠盐,

工业品, 上海皮革化工厂); 偶氮二异丁腈(AIBN, AR, 天津市光复精细化工研究所); 过氧化苯甲酰(BPO, AR, 天津市福晨化学试剂厂); 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司)。

2.2 相变材料纳胶囊的制备

纳胶囊的制备过程及形成机理如图 1 所示, 制备配方如表 1。具体实验步骤如下: 准确称取 10.0 g SMA 和 200.0 g 去离子水置于 500 mL 塑料烧杯中, 搅拌均匀, 配成水相, 并置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中恒温 10 min; 准确称取 10.0 g MMA、1.0 g AMA、12.0 g *n*-Oct 置于 100 mL 烧杯中, 再加入 0.150 g AIBN 和 0.150 g BPO, 超声、搅拌使其溶解, 加入不同量的 ANI, 配成油相; 将水相置于高速剪切乳化机上, 缓慢滴加油相, 以 6000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率剪切 10 min 得到油/水(O/W)乳液; 将乳液转移到 250 mL 三口烧瓶中, N_2 保护, 回流冷凝, 68 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h, 再升温至 75 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 h; 将反应后的纳胶囊悬浮液进行粒度分析, 并对乳液产品进行破乳、减压抽滤, 分别用热乙醇和热水洗涤数次, 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 48 h, 得到粉末状细颗粒, 进一步测试其性能。

2.3 性能测试与表征

将纳胶囊乳液滴在导电胶上, 并粘附于样品台上, 真空干燥, 表面喷金, 在 SEM(S-4800 型, 日本日立公司)下观察其形貌。将纳胶囊粉末用去离子水稀释到 0.1% 左右, 并滴加到碳膜铜网上, 真空干燥, 在 TEM(H-7600 型, 日本日立公司)下观察其形貌及结构。将纳胶囊粉末与溴化钾混合后压片, 在室温下采用傅里叶红外光谱仪(Uecior22 型, 德国 Bruker 公司)在 500–4000 cm^{-1} 波长范围内进行红外光谱分析。0.01% 纳胶囊乳液用于激光粒度分析(LA-300 型, 日本 Horiba), 以波长 650 nm 的半导体激光作为光源, 采样 10 次。采用 DSC(DSC-7 型, 美国 Perkin-Elmer 公司)测试纳胶囊在升降温时的热性能参数, 温度范围为 -20 – 80 $^{\circ}\text{C}$, 升降温速率均为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 保护, 用铝制空坩埚作为参比物。采用 TG-DTA 联用仪(STA 409 PC/PG 型, 德国 Netzsch 公司)对纳胶囊进行热稳定性测试, 扫描温度范围为 25–600 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 保护, 用空陶瓷坩埚作为参比物。采用变温 XRD(X' Pert PRO MPD 型, 荷兰 PANalytical)在 5–30 $^{\circ}\text{C}$ 范围内对纳胶囊进行 XRD 分析, X 光源为 Cu $K\alpha$ 辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围(2θ)为 5 $^{\circ}$ –40 $^{\circ}$, 扫描速率为 8 ($^{\circ}$) $\cdot \text{min}^{-1}$, 降温速率为 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保温 2 min。

图1 纳胶囊制备过程及形成机理示意图

Fig.1 Scheme of preparation process and formation mechanism of NanoPCMs

AMA: ally methacrylate; ANI: aniline; AIBN: azobisisobutyronitrile; MMA: methyl methacrylate; BPO: benzoyl peroxide; PCM: phase change material; SMA: styrent maleic anhydride copolymer sodium

表1 相变材料纳胶囊的制备配方

Table 1 Recipes for the fabrication of NanoPCMs

Sample	Water phase		Oil phase				Initiator	
	<i>m</i> (SMA)/g	<i>m</i> (H ₂ O)/g	<i>m</i> (MMA)/g	<i>m</i> (<i>n</i> -Oct)/g	<i>m</i> (AMA)/g	<i>m</i> (ANI)/g	<i>m</i> (AIBN)/g	<i>m</i> (BPO)/g
S ₀	10.0	200.0	10.0	—	1.0	—	0.150	0.150
S ₁	10.0	200.0	10.0	12.0	1.0	—	0.150	0.150
S ₂	10.0	200.0	10.0	12.0	1.0	0.5	0.150	0.150
S ₃	10.0	200.0	10.0	12.0	1.0	1.0	0.150	0.150
S ₄	10.0	200.0	10.0	12.0	1.0	1.5	0.150	0.150
S ₅	10.0	200.0	10.0	12.0	1.0	2.0	0.150	0.150

3 结果与讨论

3.1 苯胺添加量对纳胶囊粒径的影响

图2为不同苯胺添加量的纳胶囊的粒径分布图. 由图可以看出, 纳胶囊的粒径主要分布在100–1000 nm之间, 平均粒径分布在577–693 nm之间. 且随着ANI添加量的增加, 曲线向粒径减小的方向略有偏移, 但影响较小.

3.2 苯胺添加量对纳胶囊表面形貌的影响

图3为不同苯胺添加量的纳胶囊的SEM照片. 可以看出, 纳胶囊均为球状颗粒, 且表面都有一定的

凹陷, 说明成核剂PANI对纳胶囊的形貌影响很小. 纳胶囊表面凹陷的形成可以用聚合反应历程^{15,16}来解释. 一方面, 参加反应的单体MMA和AMA在O/W界面引发聚合不断形成交联聚合物, 由于单体的密度比聚合物的小, 从而造成囊壁在聚合过程中不断发生收缩, 在囊壁上形成凹陷; 另一方面, *n*-Oct结晶态的密度比熔融态的大, 胶囊从聚合温度降至室温的过程中也会导致体积收缩. 另外, 从图3可以看出, NanoPCMs的粒径与粒径分布的测试结果基本一致, 表明ANI的加入不影响纳胶囊的粒径和形态.

图2 不同苯胺添加量的相变材料纳胶囊的粒径分布图

Fig.2 Diameter distribution curves of NanoPCMs with various amounts of ANI

(a) S₁; (b) S₂; (c) S₃

3.3 纳胶囊的透射电镜分析

为了进一步证实所生成的纳胶囊中 PANI 的存在, 我们将未添加 ANI 的 S₁ 和添加 1.5 g ANI 的 S₄ 样品采用无水乙醇作溶剂在索氏提取器提取 3 h, 将纳胶囊内的所有 *n*-Oct 全部提取, 对所剩余的纳胶囊粉末进行了 TEM 分析. 图 4 为样品 S₁ 和 S₄ 的 TEM 照片. 可以看出, 经无水乙醇提取后, 样品 S₁ 内外象衬度均一, 而样品 S₄ 囊内的象衬度远大于囊壁, 并且还可观察到有部分团聚的大约几十纳米的颗粒存在, 说明经过原位聚合反应后, 在囊内生成了一定数量的 PANI 纳米颗粒.

3.4 相变材料纳胶囊的红外谱图分析

图4 添加与未添加 ANI 的纳胶囊的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of nanocapsules with and without adding ANI

(a) S₁; (b) S₄

图 5 显示了不同苯胺添加量的纳胶囊的红外谱图. 制备 S₀(纯 P(MMA-*co*-AMA)) 时, 除了油相中不添加 *n*-Oct 和 ANI 外, 其余过程均与纳胶囊相同. 从图 5(a) 可以看出, 1732 cm⁻¹ 为 C=O 的伸缩振动峰, 1149 cm⁻¹ 为酯基中 C—O 的伸缩振动峰, 此为 PMMA 的特征吸收峰. 在图 5(b) 中, 2924 和 2854 cm⁻¹ 为脂肪链中 C—H 的伸缩振动峰, 721 cm⁻¹ 处中至强的吸收峰为 —CH₂ 的弯曲振动峰, 此峰可以说明长碳链饱和烃中 (CH₂)_n 中的 *n* ≥ 4, 这些峰均为 *n*-Oct 的特征峰. 在图 5(e) 中, 3353 和 3429 cm⁻¹ 为 —NH₂ 的伸缩振动峰, 1275 cm⁻¹ 为 C—N 的伸缩振动峰, 1603 cm⁻¹ 为 N—H 的弯曲振动峰, 753 cm⁻¹ 处出现中强吸收峰, 说明苯环发生单取代, 这些峰均为 PANI 的特征峰. 从图 5(c, d) 可看出两条曲线的形状基本相同, 且均包含了 *n*-Oct 和 PMMA 的特征峰, 说明纳胶囊已经

图3 不同苯胺添加量的相变材料纳胶囊的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of NanoPCMs with various amounts of ANI

(a) S₁; (b) S₂; (c) S₃; (d) S₄; (e) S₅

图5 不同苯胺添加量的相变材料纳胶囊的红外谱图
Fig.5 FTIR spectra of NanoPCMs with various amounts of ANI

(a) S₀; (b) *n*-Oct; (c) S₁; (d) S₂; (e) PANI

形成, 且图 5(d)中没有出现 PANI 的特征峰, 说明 PANI 被成功包覆在囊芯内部, 合成了以 PANI 和 *n*-Oct 为芯材的纳胶囊.

3.5 不同苯胺添加量对纳胶囊热性能的影响

图 6 列出了不同苯胺添加量的纳胶囊的 DSC 曲线, 其热性能见表 2. 由图 6 可知, 在 $-10 \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, *n*-Oct 和纳胶囊的升降温曲线中均出现明显的吸热峰和放热峰. 由升温曲线可知, *n*-Oct 的熔融起始温度($T_{\text{m}0}$)为 $20.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 纳胶囊的 $T_{\text{m}0}$ 均高于 *n*-Oct, 这可能是因为纳胶囊壁材的隔热性和较大的温度扫描速率所导致的.¹⁷ 由 DSC 降温曲线可知, 没有添加 ANI 的纳米胶囊的结晶起始温度($23.8\text{ }^{\circ}\text{C}$)比 *n*-Oct ($26.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)的低 $2.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 说明纳米胶囊存在过冷现象. Yamagishi 等⁹认为, 这是因为在微/纳尺度范围内异相成核的杂质粒子数量稀少, 能够诱导产生异相成核的晶种数目减少, 胶囊中的相变材料从异相

图6 不同苯胺添加量的相变材料纳胶囊的 DSC 曲线
Fig.6 DSC curves of NanoPCMs with various amounts of ANI

(a) S₁; (b) S₂; (c) S₃; (d) S₄; (e) S₅; (f) *n*-Oct

成核结晶为主转化为以均相成核结晶为主, 从而导致胶囊出现了过冷现象. 包含 PANI 的纳胶囊降温曲线中出现了三个放热峰, 即 α (异相成核结晶峰), β (不稳定中间相), γ (均相成核结晶峰). 从 S₁ 到 S₅ 的过冷度分别为 $2.3, 0.8, 0.4, -1.1$ 和 $-0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且 α 峰的面积也逐渐增加, 同时, γ 峰的面积逐渐减小. 可以看出, 样品 S₄ 效果最好. 这一结论与我们之前研究的聚吡咯体系基本一致.¹⁸

3.6 不同苯胺添加量对纳胶囊热稳定性的影响

表2 不同苯胺添加量的相变材料纳胶囊的热性能
Table 2 Thermal properties of NanoPCMs with various amounts of ANI

Sample	Melting		Crystallization						$\frac{\Delta H_c}{(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})}$	$\frac{\Delta H}{(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})}$	Efficiency of enthalpy/%
	$T_{\text{m}0}$ °C	$\frac{\Delta H_m}{(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})}$	α peak		β peak		γ peak				
			$T_{\text{c}0\alpha}$ °C	$\frac{\Delta H_{\text{c}0\alpha}}{(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})}$	$T_{\text{c}0\beta}$ °C	$\frac{\Delta H_{\text{c}0\beta}}{(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})}$	$T_{\text{c}0\gamma}$ °C	$\frac{\Delta H_{\text{c}0\gamma}}{(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})}$			
<i>n</i> -Oct	20.7	222	26.1	222	—	—	—	—	222	222	—
S ₁	24.7	129	23.8	4	—	—	12.7	94	155	142	64.0
S ₂	24.6	140	25.3	23	—	—	12.2	41	165	153	68.9
S ₃	25.2	140	25.7	14	17.1	1	13.5	41	156	148	66.7
S ₄	27.4	151	27.2	24	19.6	2	13.9	33	166	159	71.6
S ₅	26.5	141	26.6	13	19.7	5	13.3	26	161	151	68.0

$T_{\text{m}0}$: the onset of melting point; ΔH_m : melting enthalpy; $T_{\text{co}0}$: the onset of α crystallization point; $T_{\text{co}\beta}$: the onset of β crystallization point; $T_{\text{co}\gamma}$: the onset of γ crystallization point; $\Delta H_{\text{co}0}$: α crystallization enthalpy; $\Delta H_{\text{co}\beta}$: β crystallization enthalpy; $\Delta H_{\text{co}\gamma}$: γ crystallization enthalpy; ΔH_c : crystallization enthalpy; $\Delta H = (|\Delta H_m| + |\Delta H_c|)/2$; $x = (|\Delta H_{\text{NanoPCMs}}|/|\Delta H_{n\text{-Oct}}|) \times 100\%$ (x : the efficiency of enthalpy of NanoPCMs; $\Delta H_{\text{NanoPCMs}}$: the enthalpy of NanoPCMs; $\Delta H_{n\text{-Oct}}$: the enthalpy of *n*-Oct)

图7 不同苯胺添加量的相变材料纳胶囊的TG曲线

Fig.7 TG curves of NanoPCMs with various amounts of ANI

(a) *n*-Oct; (b) S₁; (c) S₂; (d) S₃; (e) S₄; (f) S₅

图7为不同苯胺添加量的纳胶囊的TG曲线,其热稳定性见表3.可以看出,*n*-Oct在202.5 °C开始分解,由于燃烧导致在234.1 °C时完全分解.而且只有一次失重,这是因为*n*-Oct是线性链烷烃分子.¹⁹而纳胶囊的TG曲线中均有两次失重,第一次失重为囊芯*n*-Oct在升温过程中受热后导致纳胶囊体积膨胀挥发引起的失重,²⁰质量损失间接反映了胶囊中所包覆的囊芯的质量分数,²¹由表3可知,其包覆率与DSC测试分析的结果基本相符.纳胶囊的分解温度均高于*n*-Oct,说明胶囊的耐热温度提高了,即将*n*-Oct胶囊化后,囊壁对囊芯的挥发具有一定的阻滞作用,起到了保护*n*-Oct的作用,解决了应用过程中相变材料易渗漏等问题.第二次失重是由于囊壁交联聚合物受热后分子链段的分解造成的.与没有添加ANI的纳胶囊的分解温度(234.6 °C)相比,添加

表3 不同苯胺添加量的相变材料纳胶囊的热稳定性
Table 3 Thermal stability of NanoPCMs with various amounts of ANI

Sample	First step		Second step		$T_d/^\circ\text{C}$	$W_{\text{res}}/\%$
	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$W_1/\%$	$T_{20}/^\circ\text{C}$	$W_2/\%$		
<i>n</i> -Oct	202.5	96.5	—	—	594.0	3.0
S ₁	234.6	69.7	366.4	20.3	572.4	3.6
S ₂	219.0	66.4	334.2	29.4	569.9	4.3
S ₃	220.1	60.1	333.0	35.9	571.0	4.0
S ₄	217.0	60.3	326.1	35.6	570.7	4.1
S ₅	219.4	58.7	328.6	37.2	570.2	4.1

T_{10} : the onset of the degradation temperature of the first mass loss;
 T_{20} : the onset of the degradation temperature of the second mass loss;
 W_1 : the mass percentage content of the first mass loss; W_2 : the mass percentage content of the second mass loss; T_d : the end point of the degradation temperature; W_{res} : the residual mass fraction

ANI后,胶囊的分解温度都有所降低,说明ANI的加入对胶囊的耐热性有一定的负面影响,但是影响不是很大.

3.7 PANI对纳胶囊结晶行为的影响

为了进一步证实纳胶囊的结晶行为,我们对样品*n*-Oct、S₁和S₄分别做了变温XRD测试.在降温过程中,对于*n*-Oct来说(图8(a)),首先出现的是在25 °C时的两个衍射峰(110) $2\theta=21.2^\circ$ 和(200) $2\theta=22.8^\circ$,此

图8 变温过程中正十八烷纳胶囊X射线衍射图

Fig.8 Temperature dependent XRD results of nanoencapsulated *n*-octadecane in the cooling process(a) *n*-Oct; (b) S₁; (c) S₄

为正交旋转相 R_1 的特征峰。¹⁷ 温度降低到 10–20 °C 时, 三斜晶系特征峰(010)、(011)、(100)和(111)出现。并且(110)和(200)衍射峰消失, 说明由 R_1 完全转变为三斜晶系。对于样品 S_1 , 温度降到 15 °C 时, 也未见有特征峰出现, 当温度降低到 10 °C 时, 才出现了 R_1 的(110)和三斜晶系的(010)、(011)、(100)和(111)特征峰, 说明 R_1 与三斜晶型共存。对于包含 PANI 的 NanoPCMs 样品 S_4 , 特征峰与 S_1 基本一致, 所不同的是 R_1 的(110)特征峰出现在 15 °C, 当温度降低到 10–5 °C 时, 衍射峰的强度更大。以上现象说明, 纳胶囊的形成没有影响 n -Oct 的结晶行为, PANI 的存在有可能更有利于中间相 R_1 的稳定性。同时, 说明成核剂 PANI 并没有改变 n -Oct 的晶型。因此, 含成核剂 PANI 的纳胶囊的 DSC 曲线的变化并不是由于 n -Oct 结晶体系的晶型转变, 而是由于成核剂诱导 n -Oct 产生了异相成核。

4 结 论

采用自由基乳液聚合法和原位聚合法制备了包含聚苯胺均匀分散在正十八烷中的悬浮体系为芯材, 交联聚甲基丙烯酸甲酯为壁材的相变材料纳胶囊。研究发现: 所制备的纳胶囊均为球状颗粒, 表面有一定的凹陷, 平均粒径在 577–693 nm 之间, 其形貌、粒径和包囊率不因 PANI 的生成而有太大的变化; 然而, 对纳胶囊的热性能却有较大影响, 当加入 1.5 g 单体苯胺所形成的包含 PANI 均匀分散在 n -Oct 中的相变材料纳胶囊, 过冷度降到相对最低, 代表异相成核的 α 结晶峰增到最大; PANI 没有改变正十八烷的结晶体系, 诱导正十八烷产生了异相成核。

References

- (1) Zhang, X. X.; Wang, X.; Wu, W. J. *The Preparation and Application of Encapsulated Phase Change Materials*, 1st ed.; Chemical Industry Press: Beijing, 2009; pp 13–73. [张兴祥, 王馨, 吴文健. 相变材料胶囊制备与应用. 北京: 化学工业出版社, 2009: 13–73.]
- (2) Oppenheim, R. C.; Stewart, N. F.; Gordon, L.; Patel, H. M. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **1982**, *8* (4), 531. doi: 10.3109/03639048209022119
- (3) Florence, A. T. *Pharm. Res.* **1997**, *14* (3), 259. doi: 10.1023/A:1012029517394
- (4) Wang, J. P.; Zhang, X. X. *Mater. Rev.* **2007**, *21* (4), 107. [王建平, 张兴祥. 材料导报, **2007**, *21* (4), 107.]
- (5) Cai, L. H.; Zhang, X. X. *Mater. Rev.* **2002**, *16* (12), 61. [蔡利海, 张兴祥. 材料导报, **2002**, *16* (12), 61.]
- (6) Mao, H. J.; Yan, H.; Xie, J. Q. *J. Funct. Mater.* **2006**, *37* (7), 1022. [毛华军, 晏 华, 谢家庆. 功能材料, **2006**, *37* (7), 1022.]
- (7) Ravikumar, M.; Srinivasan, P. S. S. *Journal of Theoretical and Applied Information Technology* **2008**, *4* (6), 503.
- (8) Yau, Y. H.; Behzad, R. *Renewable Sustainable Energy Review* **2012**, *16* (1), 787. doi: 10.1016/j.rser.2011.09.004
- (9) Yamagishi, Y.; Sugeno, T.; Ishige, T.; Takeuchi, H.; Pyatenko, A. T. An Evaluation of Microencapsulated PCM for Use in Cold Energy Transportation Medium. IECEC 96. Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Washington, DC, USA, Aug. 11–16, 1996; IEEE: New York, NY, USA, 1996; pp 2077–2083.
- (10) Kishimoto, A.; Setoguchi, T.; Yoshikawa, M.; Nakahira, T. Study on Thermal Properties of O/W Emulsions Type Latent Heat Transportation Media. In *Proceedings of 16th Japan Symposium on Thermophysical Properties*, 1995; pp 233–240.
- (11) Zhang, X. X.; Fan, Y. F.; Tao, X. M.; Yick, K. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281* (2), 299. doi: 10.1016/j.jcis.2004.08.046
- (12) Fan, Y. F.; Zhang, X. X.; Wang, X. C.; Li, J.; Zhu, Q. B. *Thermochim. Acta* **2004**, *413* (1), 1.
- (13) Alvarado, J. L.; Marsh, C.; Sohn, C.; Vilceus, M.; Hock, V.; Phetteplace, G.; Newell, T. J. *Therm. Anal. Calorim.* **2006**, *86* (2), 505. doi: 10.1007/s10973-005-7430-0
- (14) Song, Q. W.; Li, Y.; Yuen, M.; Xing, J. W. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* **2008**, *1* (3), 239. doi: 10.3993/jfb122008
- (15) Shan, X. L.; Wang, J. P.; Liu, Y.; Zhang, X. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25* (12), 2590. [单新丽, 王建平, 刘 妍, 张兴祥. 物理化学学报, **2009**, *25* (12), 2590.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20091208
- (16) Zhang, X. J.; Wang, J. P.; Zhang, X. X. *New Chem. Mater.* **2011**, *39* (1), 45. [张学静, 王建平, 张兴祥. 化工新型材料, **2011**, *39* (1), 45.]
- (17) Sirota, E. B.; King, H. E.; Singer, D. M.; Shao, H. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5809. doi: 10.1063/1.464874
- (18) Wang, H.; Wang, J. P.; Wang, X. C.; Li, W.; Zhang, X. X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (41), 14706. doi: 10.1021/ie401055r
- (19) Sari, A.; Alkan, C.; Karaipekli, A. *Appl. Energy* **2010**, *87* (5), 1529. doi: 10.1016/j.apenergy.2009.10.011
- (20) Zhang, X. X.; Tao, X. M.; Yick, K. L.; Wang, X. C. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282* (4), 330. doi: 10.1007/s00396-003-0925-y
- (21) Jin, Y.; Lee, W. P.; Musina, Z.; Ding, Y. L. *Particuology* **2010**, *8* (6), 588. doi: 10.1016/j.partic.2010.07.009