

文章编号: 1006-9941(2016)06-0576-06

有机改性二氧化硅纳米胶囊化相变材料研究

祝亚林^{1,2}, 梁书恩², 周元林¹, 王慧², 田春蓉², 王建华²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 胶囊化相变材料(PCMs)在炸药件隔热防护、电子器件控温等具有潜在应用价值,但现有无机壁材胶囊化PCMs存在粒径大、易破裂及与有机聚合物相容性差等局限。本研究利用不同有机硅烷前驱体在细乳液中的界面水解-缩聚方法,合成了一系列有机改性二氧化硅包覆正十八烷相变纳米胶囊。分别采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热(DSC)和水接触角(WCA)等手段对其化学结构、结晶结构、形貌、相变特性和壁材疏水性进行了表征。结果表明,通过改变有机硅烷前驱体的体积比,得到了球形和碗状两种形貌的相变纳米胶囊,尺寸为200~693 nm,熔融焓为93.2~107.5 J·g⁻¹,胶囊壁材的水接触角为67°~155°,可实现亲水-疏水-超疏水性表面性质调控。并且有机改性二氧化硅纳米胶囊化PCMs在超声作用下不易破碎,显示力学性能得到了改善。

关键词: 相变材料; 纳米胶囊; 有机改性二氧化硅; 正十八烷**中图分类号:** TJ55; TQ326**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.011

1 引言

炸药件在贮存和运输过程中,可能会受到外界低温环境的冲击,为确保其在贮存和运输过程中的安全性,通常需采用适当的隔热材料对其进行包装防护。相变材料(PCMs)^[1-3]具有储能密度高和接近等温储热的特点,在近几年来受到越来越多的关注,作为一种新型的热防护材料,在炸药件的隔热防护中具有较大的应用潜力。通过微胶囊化,可以防止PCMs的熔融泄露,增大其比表面积从而加快热能储存/释放速率,还能控制其相变材料在相变过程中的体积变化,并减少其与外界环境的直接接触^[4-5],这对提高炸药件与包装材料的相容性具有积极作用。

传统的相变微胶囊壁材大多是采用有机聚合物材料,比如三聚氰胺-甲醛树脂^[6]和尿素-甲醛树脂^[7]等。该类壁材容易释放出有毒气体,易燃,热稳定性和化学稳定性较差^[8]。与有机材料相比,无机材料具有不易燃,不释放有毒气体,热稳定性和导热性较好的特性。因此近年来,无机材料作为相变微胶囊的壁材已成为

人们研究的热点,比如二氧化硅^[9-10],碳酸钙^[11-12]和二氧化钛^[13]等。其中二氧化硅^[14]因具有无毒,结构稳定和表面性质明确^[15-17]而倍受关注。He^[10]等利用廉价的硅酸钠为原料通过溶胶-凝胶的方法制备了二氧化硅壁材包覆正十八烷相变微胶囊。Chen^[18-19]等分别采用正硅酸乙酯(TEOS)和甲基三乙氧基硅烷(MTES)为原料,制备了二氧化硅包覆硬脂酸和石蜡相变微胶囊。然而,二氧化硅等无机壁材仍存在较脆和易破碎的局限性^[11,13],并且在许多应用中还需要解决其与有机聚合物基体的相容性问题^[20]。因此,近几年,研究者尝试采用聚合物改性二氧化硅作为壁材,制备相变微胶囊。Chang等^[21]采用溶胶-凝胶法制备了聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅杂化壁材相变微胶囊。Li等^[22]利用两种乙烯基硅氧烷作为原料制备了有机-无机杂化壁材相变微胶囊。Yin等^[23]通过Pickering乳液法制备了聚合物/二氧化硅杂化壁材相变微胶囊。然而,这些制备方法较为复杂,且所制备的胶囊尺寸在微米量级。

通过有机硅烷前驱体的水解和缩合反应,制备有机改性二氧化硅微/纳米粒子、胶囊等,是一种比较简单和直接的方法。通过对二氧化硅壁材的有机改性,有利于改善其力学性能^[24],增加胶囊与多种疏水性聚合物基体的相容性^[21-23,25]。另外,纳米胶囊具有比表面积大、尺寸小和不易破裂的优势^[26-28],能应用在热

收稿日期: 2015-12-28; **修回日期:** 2016-01-20**基金项目:** 国家自然科学基金资助(51273183)**作者简介:** 祝亚林(1990-),女,硕士研究生,主要从事相变储能复合材料研究。e-mail: zyl1299388790@163.com**通信联系人:** 梁书恩(1980-),男,助理研究员,主要从事相变储能复合材料研究。e-mail: liangshuen@163.com

功能流体中提高其传热性能而不引起堵塞^[29]。目前,尚无有机改性二氧化硅纳米胶囊化 PCMs 的文献报道。

为此,本研究利用 TEOS、甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (MPS) 和甲基三甲氧基硅烷 (MTMS) 有机硅烷前驱体,通过细乳液中的界面水解和缩聚方法,合成了一系列有机改性二氧化硅包覆正十八烷相变纳米胶囊。并研究了 MPS/TEOS 和 MTMS/TEOS 的不同体积比对相变纳米胶囊的热性能、相变特性和亲疏水性影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

TEOS、无水乙醇、氨水(质量分数为 25%),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB),工业级,天津市科密欧化学试剂有限公司;MTMS、MPS 和正十八烷(纯度 90%),均为分析纯,天津阿法埃莎有限公司。

2.2 有机改性二氧化硅包覆正十八烷相变纳米胶囊的制备

典型的制备过程如下,称取正十八烷(10 g),TEOS(10 mL)和 MPS(5 mL)于 500 mL 的烧杯中混合形成澄清的溶液。依次加入 CTAB(3.28 g),去离子水(285 mL)和无水乙醇(142 mL),利用高速剪切仪对混合物乳化 2 min,转速为 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。利用超声波破碎仪超声 10 min,形成稳定的细乳液,并转移到 500 mL 三口烧瓶中,放入 35 °C 的油浴锅中。加入氨水(10.4 mL),持续搅拌 16 h,转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。过滤并用去离子水洗涤,冷冻干燥得到白色粉末状相变纳米胶囊。通过改变有机硅烷前驱体的用量比,合成一系列不同壁材组成的相变纳米胶囊(表 1)。样品 S1 是以二氧化硅为壁材的相变纳米胶囊,S2-S3 是以

表 1 制备不同有机改性二氧化硅纳米胶囊化正十八烷所用硅烷前驱体的配比

Table 1 Feed ratios of silane precursors used for preparation of nanoencapsulated *n*-octadecane with different organosilica shell materials

samples	organic groups	silane precursors
S1	none	TEOS (15.0 mL)
S2	methacryloxypropyl(Mp)	MPS (2.5 mL)+TEOS (12.5 mL)
S3	methacryloxypropyl	MPS(5.0 mL) + TEOS(10.0 mL)
S4	methyl (Me)	MTMS(5.0 mL)+TEOS(10.0 mL)
S5	methyl	MTMS (7.5 mL)+TEOS(7.5 mL)
S6	methyl	MTMS (15.0 mL)

甲基丙烯酰氧丙基改性二氧化硅为壁材的相变纳米胶囊,S4~S6 是以甲基改性二氧化硅为壁材的相变纳米胶囊。

2.3 空心有机改性二氧化硅纳米胶囊的制备

为了研究纳米胶囊壁材的化学结构和表面性质,将相变纳米胶囊样品分散到石油醚(50 mL)中,在室温下搅拌 4 h,过滤,并用石油醚(10 mL×3)和无水乙醇(10 mL×3)洗涤,经真空烘箱(40 °C)干燥 12 h 得到空心有机改性二氧化硅纳米胶囊。

2.4 测试与表征

红外(FT-IR)分析:使用 Thermo Fisher 公司的 Nicolet 6700 型红外光谱仪,采用溴化钾压片法测试。

X 射线粉末衍射仪(XRD)分析:使用德国 Bruker D8 Advance 型衍射仪,2 θ 测试角度 5°~90°,扫描速率为 1°/min,测试温度为 5 °C。

差示扫描量热法(DSC)分析:使用美国 TA 公司的 Q2000 型号仪器,样品测试氛围为氮气,升/降温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,测试温度为 0~50 °C。

扫描电子显微镜(SEM)分析:采用英国 CAMSCAN 公司的 Apollo 300 型扫描电子显微镜观察相变纳米胶囊的形貌,样品分散在水和乙醇的混合溶液中并滴加在硅片上,经喷金后测试。

透射电子显微镜(TEM)分析:在 Hitachi H-800 型透射电子显微镜上进行,加速电压 100 kV,样品在乙醇中超声分散,滴在铜网上用于观测。

水接触角(WCA)分析:采用德国 Kruss G2 型接触角测试仪,测定相变纳米胶囊壁材与水之间的接触角,以 5 μL 水滴滴在压实的圆片样品表面进行测试。

3 结果与讨论

3.1 相变纳米胶囊的制备

有机改性二氧化硅包覆正十八烷相变纳米胶囊的制备是通过细乳液中的界面水解和缩聚方法进行的。在此细乳液体系中,硅烷前驱体 (TEOS, MPS 和 MTMS) 和正十八烷形成油相,水和乙醇形成水相,乳化剂 CTAB 用作乳液的稳定剂,正十八烷同时是乳液的助稳定剂。当催化剂氨水滴加到细乳液体系中,硅烷前驱体发生水解和缩合反应,形成带负电荷的有机改性二氧化硅低聚体和硅醇,并通过静电作用向带正电荷的由 CTAB 稳定的液滴表面迁移并沉积。随着反应的进行,硅烷前驱体不断地向水/油界面扩散并在界面进行水解和缩合反应,在正十八烷的表面形成完整的有机改性二氧化硅壁材。

3.2 FT-IR 分析

通过 FT-IR 对相变胶囊的化学组成进行了表征, 结果如图 1 所示。图 1a 为二氧化硅、有机改性二氧化硅和纯的正十八烷的 FT-IR 谱图。对于正十八烷, $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的伸缩和弯曲振动特征吸收峰分别位于 $2922, 2852, 1469, 1377, 719 \text{ cm}^{-1}$ 。对于 SiO_2 , 其特征吸收峰位于 1082 和 808 cm^{-1} , 分别对应 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的不对称和对称伸缩振动。S3 (shell-Mp) 为甲基丙烯酰氧丙基改性二氧化硅壁材, 其特征吸收峰位于 1718 和 1636 cm^{-1} , 分别对应甲基丙烯酰氧丙基中 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动。S4 (shell-Me) 为甲基改性二氧化硅壁材, 其 $-\text{CH}_3$ 特征吸收峰位于 $2928, 2858, 1481 \text{ cm}^{-1}$ 和 1271 cm^{-1} 。以上结果表明, 有机基团 (甲基丙烯酰氧丙基、甲基) 成功的引入到了胶囊壁材中。图 1b 为不同壁材组成的相变纳米胶囊样品的 FT-IR 谱图, 其包含了相应有机改性二氧化硅壁材和纯的正十八烷的所有特征吸收峰, 并且峰位置无明显变化, 表明正十八烷与壁材之间仅存在物理相互作用。

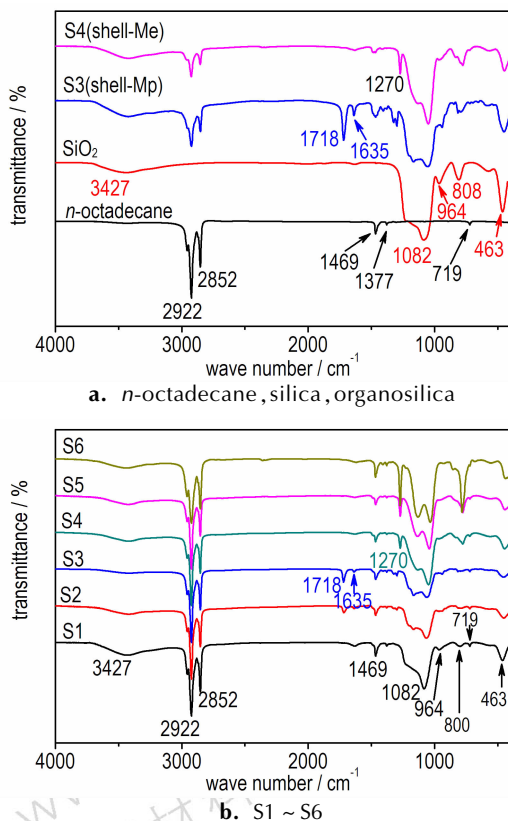


图 1 不同样品的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of various samples

3.3 XRD 分析

通过 XRD 对纯的正十八烷、有机改性二氧化硅壁

材以及纳米胶囊样品 S2 ~ S6 的结晶结构进行了表征, 结果如图 2 所示。不同有机改性二氧化硅壁材 (S3 (shell), S4 (shell)) 的 XRD 谱图仅在 $2\theta = 22^\circ$ 左右存在一宽峰, 表明其为无定形结构。纯的正十八烷在 5°C 下为热力学稳定的三斜晶相^[30], 位于 $2\theta = 7.74^\circ, 11.59^\circ, 15.45^\circ, 19.24^\circ, 19.81^\circ, 23.31^\circ, 24.71^\circ, 24.84^\circ, 39.67^\circ$ 和 44.58° 的衍射峰分别对应 (002), (003), (004), (010), (011), (105), (-101), (-110), (0-22) 和 (207) 晶面^[10]。样品 S2 ~ S6 呈现相似的 XRD 谱图, 并且衍射峰位置与纯的正十八烷一致。由此表明, 纳米胶囊化后的正十八烷保持了良好的结晶特性。

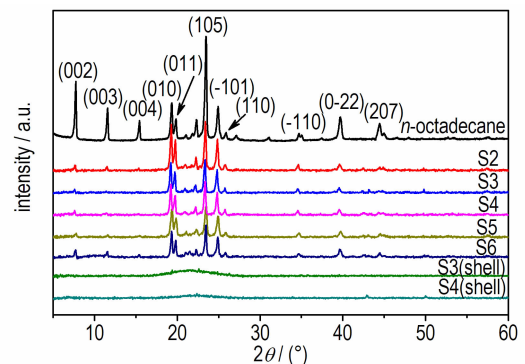


图 2 纯的正十八烷, 有机改性二氧化硅壁材和样品 S2 ~ S6 的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of pristine *n*-octadecane, organosilica shell materials and samples S2-S6

3.4 形貌和微结构分析

通过 SEM 和 TEM 对相变纳米胶囊样品的形貌和微结构进行了表征, 如图 3、图 4 所示。样品 S1 (图 3a) 呈球形形貌, 粒径为 374 nm 。样品 S2 (图 3b) 的形貌接近球形, 表面带有凹坑, 粒径为 385 nm 。样品 S3 (图 3c) 呈碗状形貌, 粒径为 346 nm 。随着 MPS/TEOS 的体积比由 $1/5$ 增加到 $1/2$, 引入的有机基团含量增加, 使样品形貌从球形转变为碗状。样品 S4 (图 3d) 和 S5 (图 3e) 均呈现球形形貌, 粒径分别为 624 nm 和 693 nm 。当仅以 MTMS 为前驱体时, 纳米胶囊样品 S6 呈碗状形貌 (图 3f、图 4f), 粒径为 200 nm 。可以发现, 随着胶囊壁材中两种有机基团含量的增加, 样品形貌均发生从球形到碗状的转变。这是由于随着有机基团含量的增加, 胶囊壁变软, 在乳液中搅拌等因素造成的微应力作用下发生变形引起的。

当以二氧化硅为壁材时 (样品 S1), 纳米胶囊在 SEM 制样的超声分散过程中发生了一些破碎的现象,

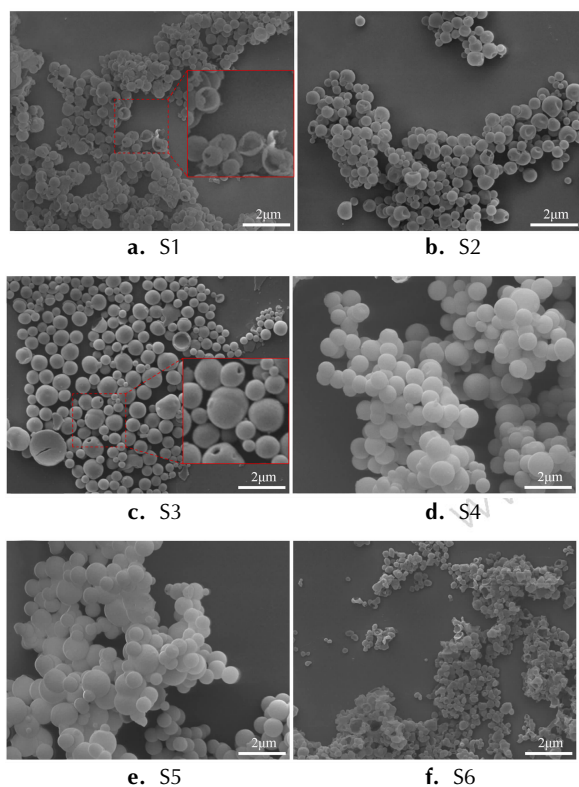


图3 不同有机改性二氧化硅纳米胶囊化正十八烷的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of nanoencapsulated *n*-octadecane with different organosilica shell materials

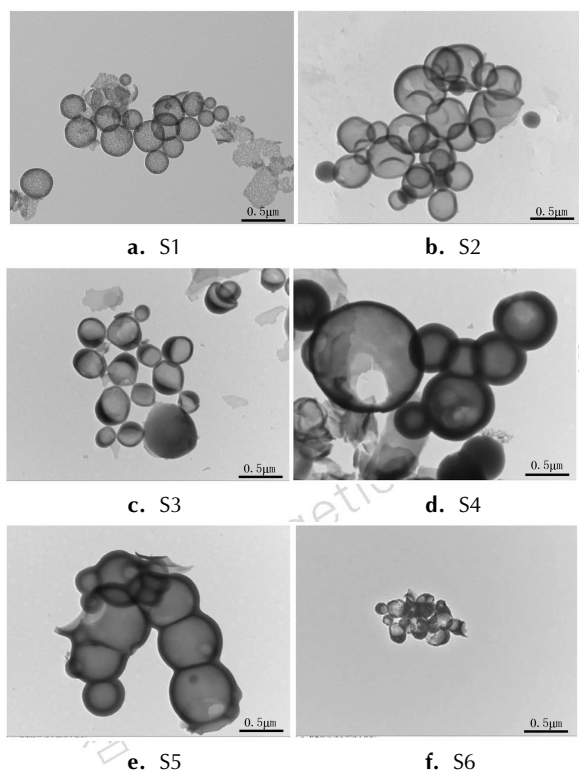


图4 不同有机改性二氧化硅纳米胶囊化正十八烷的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of nanoencapsulated *n*-octadecane with different organosilica shell materials

如图 3a 所示。而随着在二氧化硅壁材中引入有机基团(样品 S2 ~ S6),纳米胶囊的破碎现象明显减少(图 3b ~ 图 3f)。这表明,通过有机改性,二氧化硅壁材的力学性能得到了有效改善。此外,从 SEM 照片中部分破裂的胶囊(图 3a、图 3c)和样品的 TEM 照片(图 4)可以清楚地看出,所制备的胶囊样品均具有明确的核-壳胶囊结构。

3.5 DSC 分析

利用 DSC 对所制备的相变纳米胶囊的相变特性进行了表征,结果如图 5 所示。图 5a 显示,在升温过程中,纯的正十八烷和样品 S2 ~ S6 均只存在一个吸热峰,来自于正十八烷从三斜晶相到液相的转变。从图 5b 中可见,纯的正十八烷在结晶过程中只有一个放热峰,表明其直接由液相转变为热力学稳定的三斜晶相^[26]。对于纳米胶囊样品 S2 ~ S6,在冷却过程中存在两个主要的放热峰,从高温到低温依次标记为 α 、 β 峰。 α 峰对应于正十八烷芯材从液相转变为亚稳定的正交晶相,该正交晶相是由胶囊内壁诱导产生的^[27]。 β 峰对应于正十八烷芯材从亚稳定的正交晶相转变为三斜晶相^[31]。纯的正十八烷和样品 S2 ~ S6 的相变温度和相变焓列于表 2。结果显示,所制备的胶囊样品均具有较高的相变焓,熔融焓为 $93.2 \sim 107.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

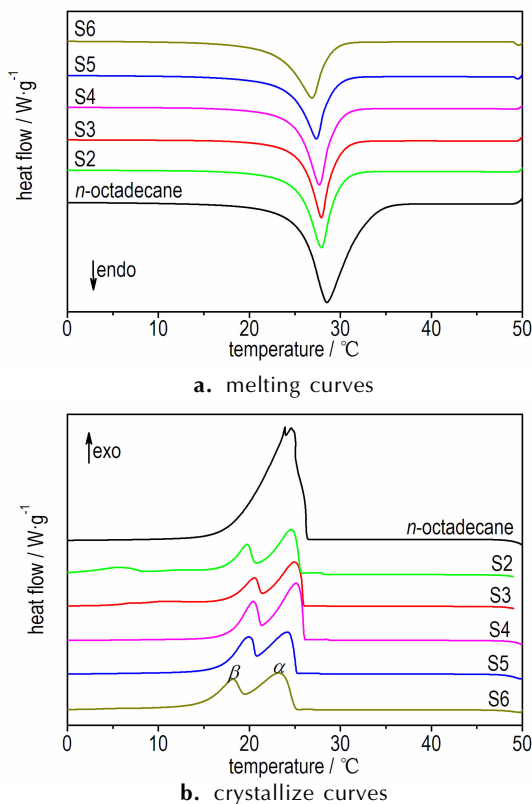


图5 纯的正十八烷和样品 S2 ~ S6 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of pristine *n*-octadecane and samples S2-S6

表 2 纯的正十八烷和有机改性二氧化硅纳米胶囊化 PCMs 的相变特性

Table 2 Phase change properties of pristine *n*-octadecane and the nanoencapsulated *n*-octadecane with organosilica shells

samples	melting		solidifying		
	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{c,\alpha}/^\circ\text{C}$	$T_{c,\beta}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
<i>n</i> -octadecane	28.52	209.7	—	23.92	208.3
S2	27.92	107.5	24.58	19.77	102.0
S3	27.92	98.41	24.94	20.55	92.32
S4	27.69	105.5	25.12	20.04	102.4
S5	27.35	93.20	24.16	19.92	91.73
S6	26.51	95.18	23.31	18.20	92.98

Note: T_m is melting temperature; ΔH_m is melting phase change enthalpy; $T_{c,\alpha}$ is α -crystallizing temperature; $T_{c,\beta}$ is β -crystallizing temperature; ΔH_c is solidifying phase change enthalpy.

3.6 WCA 分析

通过 WCA 测试对有机改性二氧化硅壁材的亲、疏水性进行了表征,结果如图 6 所示。单独以 TEOS 为原料时,获得的二氧化硅壁材的接触角为 67° (图 6a),呈亲水性。对于有机改性二氧化硅纳米胶囊,随 MPS/TEOS (图 6b,图 6c) 或 MTMS/TEOS (图 6d,图 6e) 体积比的增加,引入胶囊壁材的有机基团含量增加,接触角增大,疏水性逐渐增强。当完全以 MTMS 为原料时(图 6f),接触角增大到 155° ,呈超疏水性。不同疏水性的有机改性二氧化硅壁材有利于改善相变纳米胶囊与多种有机聚合物基体的相容性。

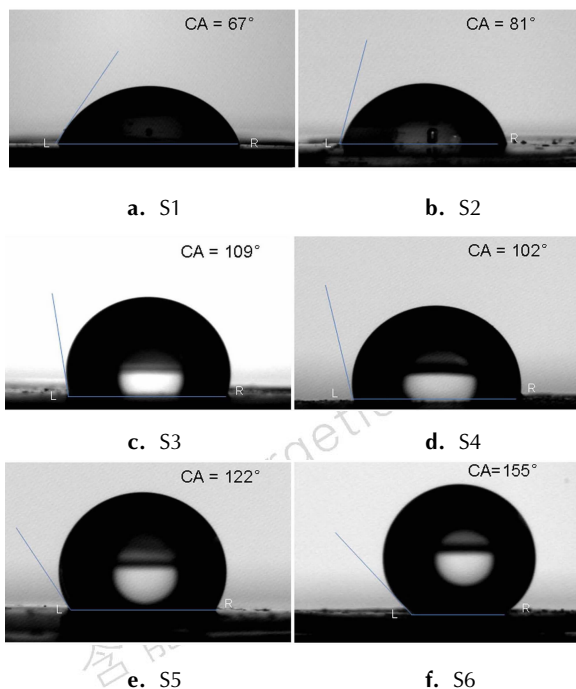


图 6 纳米胶囊壁材样品 S1 ~ S6 的水接触角

Fig. 6 Water contact angles between water droplet and nano-encapsule shell material samples S2–S6

4 结 论

(1) 通过不同有机硅烷前驱体在细乳液中的界面水解和缩聚反应,成功制备了有机改性二氧化硅包裹正十八烷相变材料纳米胶囊,FT-IR 和 XRD 分析证实了其化学结构和结晶行为。

(2) 相变纳米胶囊尺寸为 $200 \sim 693 \text{ nm}$,具有明确的核-壳结构和较高的相变焓($100 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右)。

(3) 随着 MPS/TEOS 和 MTMS/TEOS 体积比的增加,壁材中有机基团的含量随之增加,胶囊的形状从球形转变为碗状,并且壁材的疏水性增强。当完全以 MTMS 为原料时,胶囊壁材的接触角达到 155° ,呈超疏水。

(4) 有机改性二氧化硅纳米胶囊化 PCMs 在超声作用下不易破裂,力学性能得到了改善。

有机改性二氧化硅纳米胶囊化 PCMs 的优异特性使其可以作为炸药件隔热防护、电子器件控温等领域应用的理想备选材料。此外,本研究可以为新型壁材纳米胶囊化相变材料的合成及形貌调控提供更多的途径。

参考文献:

- [1] Salunkhe P B, Shembekar P S. A review on effect of phase change material encapsulation on the thermal performance of a system[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(8): 5603–5616.
- [2] Sharma R K, Ganesan P, Tyagi V V, et al. Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 95: 193–228.
- [3] Sahan N, Fois M, Paksoy H. Improving thermal conductivity phase change materials—a study of paraffin nanomagnetite composites[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 137: 61–67.
- [4] Rathod M K, Banerjee J. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 18: 246–258.
- [5] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Farid M. A review of micro-encapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31: 531–542.
- [6] Su J F, Wang X Y, Wang S B, Z, et al. Fabrication and properties of microencapsulated-paraffin/gypsum-matrix building materials for thermal energy storage [J]. *Energy Conversion and Management*, 2012, 55: 101–107.
- [7] Konuklu Y, Paksoy H O, Unal M, et al. Microencapsulation of a fatty acid with Poly (melamine-urea-formaldehyde) [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 80: 382–390.
- [8] 马荔, 尹德忠, 杜筱, 等. 有机无机杂化囊壳型微胶囊相变材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(3): 1–3.
MA Li, YIN De-zhong, DU Xiao, et al. Progress in microencapsulated phase change materials with organic–inorganic hybrid as shell[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(3): 1–3.
- [9] Wang W, Wang C Y, Li W, et al. Novel phase change behavior of *n*-eicosane in nanoporous silica: emulsion template preparation and structure characterization using small angle X-ray scattering[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013 (15): 14390–14395.
- [10] He F, Wang X D, Wu D Z. New approach for sol-gel synthesis

- of microencapsulated *n*-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor [J]. *Energy*, 2014, 67: 223–233.
- [11] Yu S, Wang X D, Wu D Z. Microencapsulation of *n*-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation [J]. *Applied Energy*, 2014, 114: 632–643.
- [12] Yu S, Wang X D, Wu D Z. Self-assembly synthesis of microencapsulated *n*-eicosane phase-change materials with crystalline-phase-controllable calcium carbonate shell [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 3519–3529.
- [13] Cao L, Tang F, Fang G Y. Preparation and characteristics of microencapsulated palmitic acid with TiO₂ shell as shape-stabilized thermal energy storage materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 123: 183–188.
- [14] Li B X, Liu T X, Hu L Y, et al. Fabrication and properties of microencapsulated paraffin@SiO₂ phase change composite for thermal energy storage [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2013 (1): 374–380.
- [15] Zhang H J, Wu J, Zhou L P, et al. Facile synthesis of monodisperse microspheres and gigantic hollow shells of mesoporous silica in mixed water-ethanol solvents [J]. *Langmuir*, 2007, 23: 1107–1113.
- [16] Ciriminna R, Sciortino M, Alonzo G, et al. From molecules to systems: sol-gel microencapsulation in silica-based materials [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 111: 765–789.
- [17] Teng Z G, Han Y D, Li J, et al. Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a sol-gel/emulsion approach [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 127: 67–72.
- [18] Chen Z, Cao L, Fang G Y, et al. Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin microcapsules as shape-stabilized thermal energy storage materials [J]. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2013, 17: 112–123.
- [19] Chen Z, Cao L, Fang G Y, et al. Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings [J]. *Energy and Buildings*, 2013, 62: 469–474.
- [20] Krupa I, Nógellová Z, Špitalský Z, et al. Phase change materials based on high-density polyethylene filled with microencapsulated paraffin wax [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 87: 400–409.
- [21] Chang C C, Tsai Y L, Chiu J J, et al. Preparation of phase change materials microcapsules by using PMMA network-silica hybrid shell via sol-gel process [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112: 1850–1857.
- [22] Li W H, Song G L, Li S H, et al. Preparation and characterization of novel MicroPCMs (microencapsulated phase-change materials) with hybrid shells via the polymerization of two alkoxy silanes [J]. *Energy*, 2014, 70: 298–306.
- [23] Yin D Z, Ma L, Liu J J, Zhang Q Y. Pickering emulsion: A novel template for microencapsulated phase change materials with polymer-silica hybrid shell [J]. *Energy*, 2014, 64: 575–581.
- [24] 李建立, 刘录, 赵杰, 等. 相变材料微胶囊机械性能评价方法研究进展 [J]. 北京石油化工学院学报, 2012, 20(4): 29–33. LI Jian-li, LIU Lu, ZHAO Jie. Research progress of mechanical properties evaluation methods of microencapsulated phase change materials [J]. *Journal of Beijing Institute of Petro-chemical Technology*, 2012, 20(4): 29–33.
- [25] Barbé C J, Kong L, Finnie K S, et al. Sol-gel matrices for controlled release: from macro to nano using emulsion polymerisation [J]. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 2008, 46: 393–409.
- [26] Zhang G H, Bon S A F, Zhao C Y. Synthesis, characterization and thermal properties of novel nanoencapsulated phase change materials for thermal energy storage [J]. *Solar Energy*, 2012, 86 (5): 1149–1154.
- [27] 张秋香, 陈建华, 陆洪彬, 等. 细粒径石蜡微胶囊相变材料的制备与性能 [J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(10): 2258–2264. ZHANG Qiu-xiang, CHEN Jian-hua, LU Hong-bin, et al. Preparation and properties of paraffin microencapsulated phase-change materials with fine particle size [J]. *Chemical journal of Chinese universities*, 2014, 35(10): 2258–2264.
- [28] 张学静, 王建平, 张兴祥, 等. 细乳液界面聚合模板法制备双壁相变材料纳米胶囊 [J]. 化工新型材料, 2011, 39(1): 45–49. ZHANG Xue-jing, WANG Jian-ping, ZHANG Xing-xiang. Preparation of double-shell nanoencapsulated phase change materials by interfacial polymerization in an emulsion system [J]. *New Chemical Materials*, 2011, 39(1): 45–49.
- [29] Latibari S T, Mehrli M, Mehrli M, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of nanoencapsulated phase change materials via sol-gel method [J]. *Energy*, 2013, 61: 664–672.
- [30] Xie B Q, Liu G, Jiang S C, et al. Crystallization behaviors of *n*-octadecane in confined space: crossover of rotator phase from transient to metastable induced by surface freezing [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112: 13310–13315.
- [31] Sirota E B, Herhold A B. Transient phase-induced nucleation [J]. *Science*, 1999, 283: 529–532.

Nanoencapsulated Phase Change Material with Modified Organosilica Shell

ZHU Ya-lin^{1,2}, LIANG Shu-en², ZHOU Yuan-lin¹, WANG Hui², TIAN Chun-rong², WANG Jian-hua²

(1. College of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology of China, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics (CAEP), Mianyang 621999, China)

Abstract: Encapsulated phase change materials (PCMs) have the potential application value in thermal protection of explosive components and thermoregulation of electronic devices. However, previously reported encapsulated PCMs with inorganic shell materials have a limitation of large particle size, brittleness and poor compatibility with organic polymer. In this study, a series of modified organosilica nanoencapsulated *n*-octadecane phase change materials were prepared by using interfacial hydrolysis/polycondensation method of different organic silane precursors in miniemulsion. The chemical and crystallizing structure, morphology, phase change properties, and hydrophobicity of the shell materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), and water contact angle (WCA) measurements, respectively. The results show that two kinds of organosilica nanocapsules with spherical and bowl shaped morphologies, sizes of 200–693 nm, melting enthalpy of 93.2–107.5 J · g⁻¹ and water contact angle (WCA) of capsule shell materials of 67°–155° can be obtained by changing the volume ratios of organic silane precursors. The regulation and control of hydrophilic, hydrophobic and super hydrophobic properties for surface may be realized. Moreover, these nanocapsules with organosilica shells are not easily broken under the effect of ultrasound, indicating that the mechanical properties are improved.

Key words: phase change materials; nanoencapsulation; organosilica; *n*-octadecane

CLC number: TJ55; TQ326

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.011