

http://pmse.scu.edu.cn

阴离子型含硅水性聚氨酯壁材相变储能微胶囊的制备与性能

王中立^{1,2}, 郭晨忱^{1,2}, 胡先海², 程从亮², 吴礼丽^{1,2}, 江照雯³

(1. 安徽职业技术学院 建筑工程学院, 安徽 合肥 230061; 2. 安徽建筑大学 安徽省先进建筑材料重点实验室, 安徽 合肥 230022; 3. 国网安徽省电力有限公司超高压分公司, 安徽 合肥 230031)

摘要: 采用端羟基硅油(PDMS-OH)引入聚氨酯预聚体链段, 利用二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水扩链剂制备了阴离子型含硅水性聚氨酯预聚体, 再将其与三缩丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)聚合用以包覆石蜡芯材, 获得阴离子型含硅水性聚氨酯壁材相变储能微胶囊, 分析了PDMS-OH与聚醚多元醇(PPG2000)对相变储能微胶囊各项性能的影响。结果表明, PDMS-OH已成功接入聚氨酯预聚体主链, 且壁材已成功包覆石蜡芯材, PDMS-OH的引入有助于提高壁材的力学强度, 提高了相变储能微胶囊的芯材包覆率, 其中PDMS-OH/PPG2000摩尔比为90:10时, 熔融焓为157.25 J/g, 结晶焓为183.17 J/g, 石蜡含量达75.43%; 并且有助于减小乳液中乳胶束的粒径, 其中最小粒径为181.45 nm, 从而大幅改善微胶囊芯材外泄的问题; 另外, 随着PDMS-OH/PPG2000摩尔比的提高, 一段分解失重率下降幅度增大, 表明芯材包覆率进一步提高, 其中PDMS-OH/PPG2000摩尔比为90:10时, 一段失重率达73.40%。

关键词: 水性聚氨酯; 有机硅; 阴离子型; 相变储能微胶囊

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)03-000-

随着国家“双碳”战略的推行实施, 大力发展低碳新技术新材料是一项重要举措, 低碳技术中的一个关键问题是如何提高能源利用率, 降低能量传输过程中的损耗, 提高传输效率, 而相变储能微胶囊材料是目前提高能源利用率的重要手段^[1-4]。相变储能微胶囊材料(Micro phase change materials, MicroPCMs)通过芯材的相转变过程将部分热量存储起来, 然后在适当的条件下释放能量, 这种材料储能密度高、体积小、易于设计, 因而在建筑、纺织等领域得到了广泛的应用^[5-12]。由于聚氨酯大分子链具有良好的可设计性, 是储能微胶囊较为理想的壁材之一。研究者通过聚氨酯与无机纳米颗粒复合、聚氨酯壁材表面修饰、界面聚合、原位聚合等多种方法制备相变微胶囊聚氨酯壁材, 可达到提升壁材韧性和力学强度的目的, 但对壁材的耐热性和微胶囊致密程度方面的研究罕有报道^[13-15]。

为了获得耐热性优异、致密性好、相变储能潜热高的微胶囊材料, 本文采用端羟基硅油(PDMS-

OH)引入聚氨酯预聚体链段, 利用二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水扩链剂制备了阴离子型含硅水性聚氨酯预聚体, 再将其与三缩丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)聚合用以包覆石蜡芯材, 获得阴离子型含硅水性聚氨酯壁材相变储能微胶囊材料, 并通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、纳米粒度分析仪、差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TGA)对其进行了性能表征。本研究将硅元素成功引入相变储能微胶囊壁材, 提高了壁材的耐热性, 同时利用阴离子型含硅聚氨酯的自乳化能力, 改善了MicroPCMs乳液粒径分布的均匀性, 从而提升了微胶囊的致密程度, 相变储热性能也获得大幅提升, 为相变储能微胶囊材料提供了新的发展思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI): 工业级, 科思创聚

收稿日期: 2022-06-09

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(51573001); 安徽省高校自然科学基金项目(KJ2020A1033, KJ2021A1445); 安徽省高校优秀青年人才支持计划项目(gxyq2022250)

通讯联系人: 胡先海, 主要从事相变储能材料改性、功能化热响应相变材料研究, E-mail: king370@126.com

合物(中国)有限公司;端羟基硅油(PDMS-OH,相对分子质量 1000):工业级,美国道康宁;二羟甲基丙酸(DMPA):工业级,上海六链新材料科技有限公司;聚醚多元醇(PPG2000):工业级,上海高桥化工;三乙胺(TEA):分析纯,天津博迪化工;丙酮、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、丙烯酸羟乙酯(HEA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;石蜡:工业纯,金陵石化南京有限公司;三缩丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA):分析纯,德国良制化学(中国)有限公司;水溶性氧化-还原引发剂过硫酸铵(APS)-亚硫酸氢钠(NaHSO_3):摩尔比 1:1,自制。

差示扫描量热仪(DSC):型号 DSC-3,瑞士梅特勒-托利多;扫描电子显微镜(SEM):型号 S-3400N,日本日立(HITACHI);热重分析仪(TGA):型号 TGA550,美国TA公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):型号 IRAffinity-1S,日本岛津公司;高剪切乳化机:型号 ESB-500X,上海易勒机电;纳米粒度电位分析仪:Nano-ZS90,英国MalvernInstruments Zetasier公司。

1.2 阴离子型含硅聚氨酯预聚体的合成

将 4 mol IPDI 和一定量的 PDMS-OH, PPG2000

加入四口烧瓶中(带搅拌装置、回流冷凝管), PDMS-OH 和 PPG2000 共计 2 mol, 加入催化剂 DBTDL, N_2 保护下, 升温至 $55\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 2.5 h, 其中 PDMS-OH 与 PPG2000 摩尔比分别为 10/90, 30/70, 50/50, 70/30 和 90/10。

将 1 mol DMPA 加入到四口烧瓶中, 反应 2 h。

使用丙酮调节黏度, 使用 2 mol HEA 对残余的异氰酸酯进行封端, 并取样进行红外光谱检测, 直至无异氰酸酯基团特征峰后, 移出水浴锅冷却至 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。

加入过量 TEA, 搅拌 5~10 min, 再加入蒸馏水搅拌均匀, 得到阴离子型含硅聚氨酯预聚体(ASPU)。

反应过程如图 1 所示。

1.3 相变储能微胶囊的制备

按比例将 20 g ASPU, 30 g 石蜡和 10 g TPGDA 加入到乳化容器内, 升温至 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 使各组分处于熔融态。将上述混合物放入高剪切乳化机中, 缓慢升高转速至 8000 r/min, 加入一定量去离子水和水性消泡剂, 搅拌 5 min, 得到均匀乳液。

将上述乳液倒入三口烧瓶中, 在 N_2 保护下持续

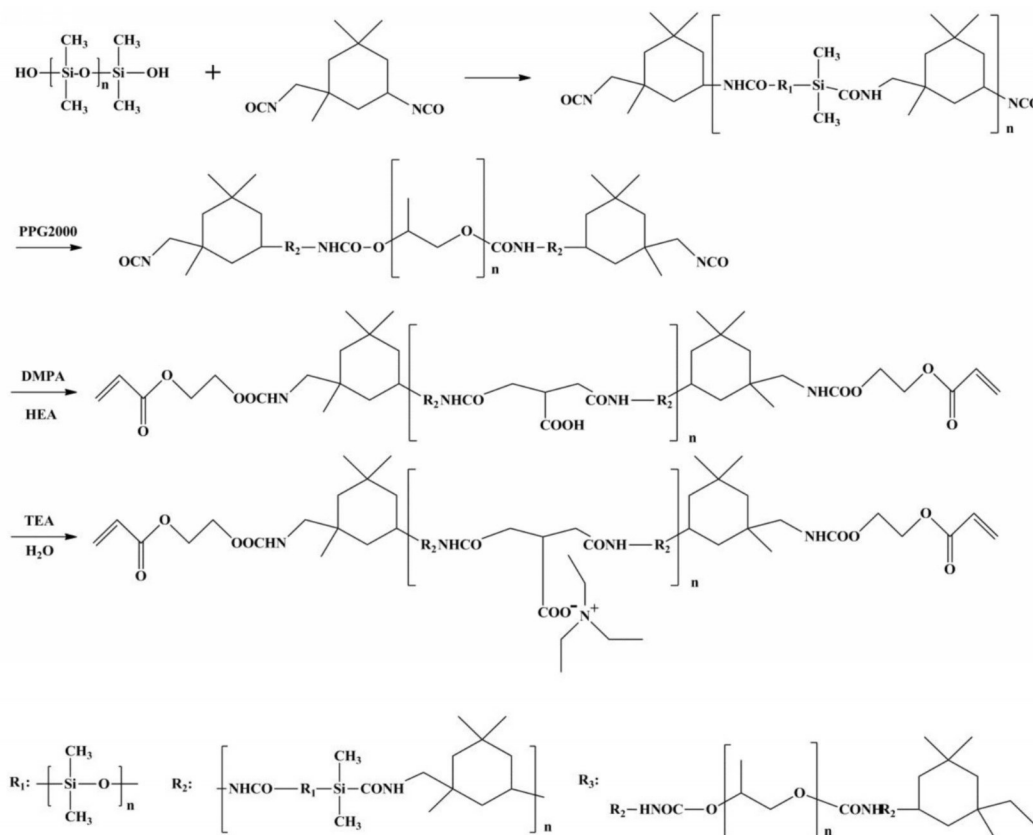


Fig.1 Reaction process of anionic polyurethane prepolymer containing silicon

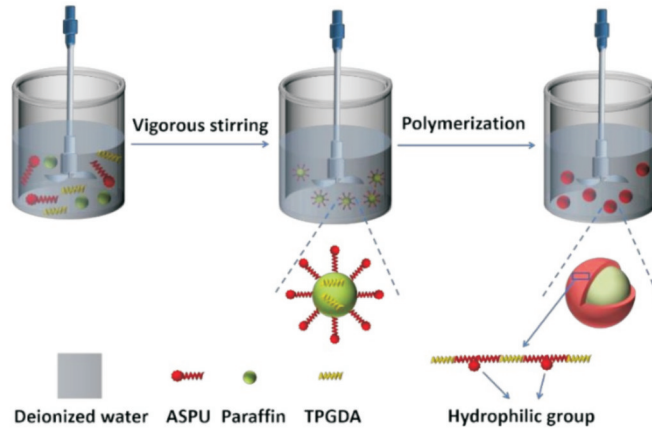


Fig.2 Reaction mechanism of waterborne polyurethane phase change energy storage microcapsules

搅拌, 转速为 200 r/min, 加入 0.15 g 水溶性氧化-还原引发剂, 升温至 60 °C 反应 4 h, 冷却至 30 °C 得到相变储能微胶囊样品。

反应机理如图 2 所示。

1.4 测试与表征

1.4.1 FT-IR 分析: 将 MicroPCMs 样品在 40 °C 干燥 2 h, 取适量溴化钾与之在玛瑙研钵中研磨并压片。扫描波数范围 400~4000 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

1.4.2 DSC 分析: 将 MicroPCMs 样品放入铝制坩埚中, 测试温度范围为 25~80 °C, 升温与降温速率为 10 °C/min, 保护气为氮气, 流量为 60 mL/min。

1.4.3 TGA 分析: 测试温度范围为 25~500 °C, 升温速率为 10 °C/min, 保护气为氮气, 流量为 60 mL/min。

1.4.4 SEM 分析: 取适量 MicroPCMs 样品均匀涂抹于导电胶上, 并进行真空喷金处理, 在 SEM 下观察表面形貌。SEM 表征的加速电压为 10.00 kV。

1.4.5 粒径及其分布测试: 将 MicroPCMs 乳液用蒸馏水稀释到 5/1000, 在 20 °C 对微胶囊粒径及其分布进行测定。

2 结果与分析

2.1 FT-IR 分析

Fig.3 为各反应物的红外光谱谱图。从石蜡谱图中可以看出, 在 1457 cm^{-1} 处出现亚甲基弯曲振动吸收峰, 在 1371 cm^{-1} 处出现甲基弯曲振动吸收峰, 在 721 cm^{-1} 处出现 4 个以上亚甲基组成的长链水平摇摆振动吸收峰; 从 ASPU 谱图中可以看出, 在 1712 cm^{-1} 处出现了 —CO—NH— 的特征吸收峰, 在 1519 cm^{-1} 处出现了 —NH— 的面内弯曲特征吸收峰, 在 1260 cm^{-1}

处出现了 —Si—CH₃ 中甲基的对称伸缩振动特征吸收峰, 在 1091 cm^{-1} 处出现了 —Si—O—Si— 的伸缩振动特征吸收峰, 802 cm^{-1} 处出现了 —Si—CH₃ 中甲基的弯曲振动特征吸收峰, 可以看出端羟基硅油已成功接入聚氨酯预聚体主链; 从 MicroPCMs 谱图中可以看出, 在 1457 cm^{-1} 处出现亚甲基弯曲振动吸收峰, 在 1371 cm^{-1} 处出现甲基弯曲振动吸收峰, 在 1712 cm^{-1} 处出现了 —CO—NH— 的特征吸收峰, 在 1260 cm^{-1} 处出现了 —Si—CH₃ 中甲基的对称伸缩振动特征吸收峰, 同时也出现了 —Si—O—Si— 的伸缩振动特征吸收峰 (1085 cm^{-1}) 和 —Si—CH₃ 中甲基的弯曲振动特征吸收峰 (802 cm^{-1}), 可以看出, MicroPCMs 谱图同时包含了石蜡和阴离子型含硅聚氨酯壁材的特征峰, 说明阴离子型含硅聚氨酯壁材已成功包覆石蜡。

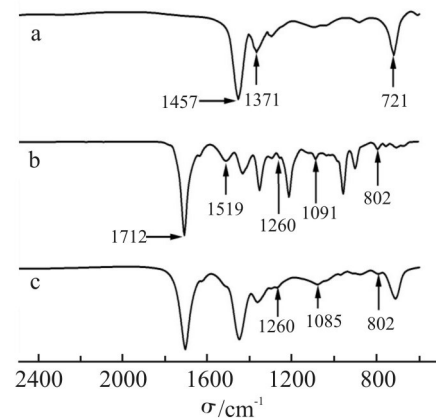


Fig.3 Fourier transform infrared spectra of reactants (a:paraffin; b:ASPU; c:MicroPCMs)

2.2 乳液粒径及其分布分析

Fig.4 为不同 PDMS-OH/PPG2000 比例制备的 MicroPCMs 乳液粒径分布情况。从 Fig.4 中可以看

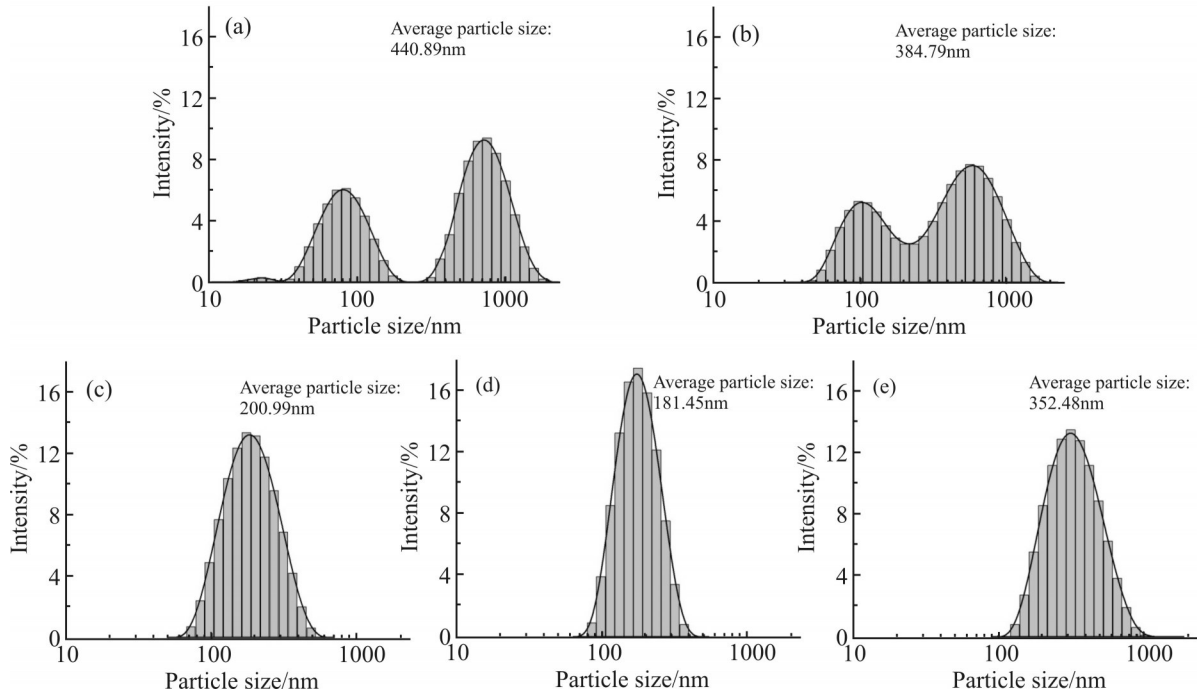


Fig.4 Particle size distribution of MicroPCMs lotion prepared at different PDMS-OH/PPG2000 mole ratios (a):10/90; (b):30/70; (c):50/50; (d):70/30; (e):90/10

出，随着 PDMS-OH/PPG2000 比例的增大，MicroPCMs 乳液粒径分布由双峰分布逐渐转变为单峰分布，平均乳液粒径呈现先减小后增大的趋势，最小值为 181.45 nm。这是由于 PDMS-OH/PPG2000 比例较少时，在阴离子含硅水性聚氨酯壁材主链结构中软段主要由聚醚结构组成，导致分子链间作用力较强，搅拌中的剪切力不易打散乳胶粒的团聚，乳化转相困难，形成的乳胶粒粒径较大且大小不均，从而呈现双峰分布。当 PDMS-OH 含量提高时，壁材主链结构中软段以—Si—O—为主，由于其单键内旋转更加容易，分子链的柔顺性有所提升，乳化过程中亲水性基团获得足够的运动能力迁移至乳胶束外表面，自乳化能力提升，导致形成的乳胶粒数量增多，从而乳胶粒粒径较小且分布逐渐变窄。但当 PDMS-OH/PPG2000 的摩尔比达到 90/10 时，乳胶粒粒径增大且粒径分布变宽，这是由于 PDMS-OH 过高后有较高概率包裹部分亲水基团，导致壁材分子主链疏水性提高，乳胶粒团聚现象加剧，从而呈现粒径增大的现象。

2.3 相变微胶囊形貌分析

Fig.5 为不同 PDMS-OH/PPG2000 摩尔比制备的 MicroPCMs 的微观形貌。较大直径的相变微胶囊颗

粒在运输过程中容易产生破裂而出现芯材外泄的问题，将大幅降低微胶囊的相变潜热，因此较小直径的相变微胶囊颗粒在实际工程应用过程中较为理想。

从 Fig.5 中可以看出，大多数相变储能微胶囊粒径在 200~500 nm 范围内，并且随着 PDMS-OH/PPG2000 摩尔比的上升，微胶囊粒径也呈现出先减小后增大趋势，这与乳液中测得的乳胶粒尺寸基本相符。另外，可以观察到当 PDMS-OH 含量较低时，微胶囊形貌较不规则，随着其含量的上升，微胶囊形貌规则程度显著改善，这是由于在壁材结构中引入—Si—O—键后，聚氨酯中软段结构的键能显著上升，壁材的力学强度随之不断提升，在搅拌的剪切力作用下微胶囊形成的凹陷和褶皱数量也不断减少，整体形貌趋于圆滑。

2.4 相变微胶囊储热性能分析

不同阴离子型含硅水性聚氨酯壁材所制备的 MicroPCMs 的热性能如 Fig.6 和 Tab.1 所示，其中微胶囊中的石蜡含量(W)可以根据式(1)求得

$$W = (\Delta H_{m, \text{MicroPCMs}} + \Delta H_{c, \text{MicroPCMs}}) / (\Delta H_{m, P} + \Delta H_{c, P})$$

式中： $\Delta H_{m, \text{MicroPCMs}}$ 和 $\Delta H_{c, \text{MicroPCMs}}$ 分别为相变微胶囊材料中石蜡的熔融热和结晶热，J/g； $\Delta H_{m, P}$ 和

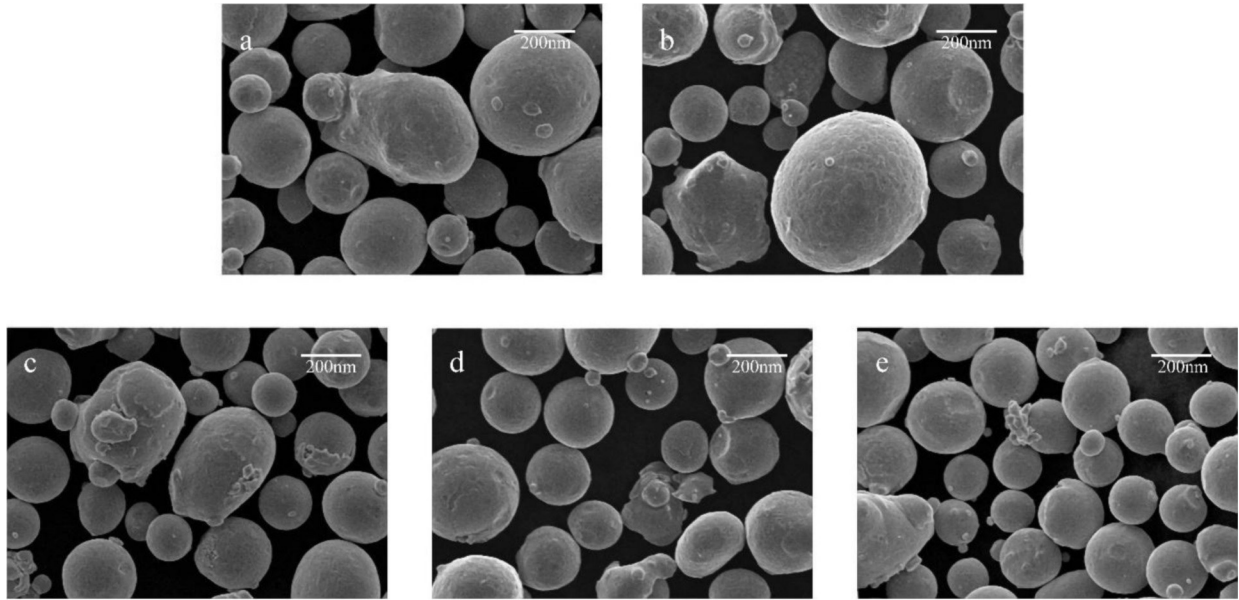


Fig.5 Micro morphology of MicroPCMs prepared at different PDMS-OH/PPG2000 mole ratios (a):10/90; (b):30/70; (c):50/50; (d):70/30; (e):90/10

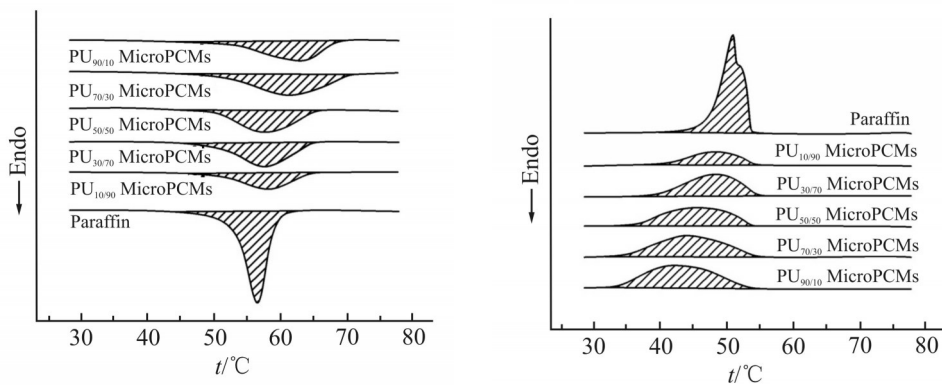


Fig.6 DSC curves of pure paraffin and MicroPCMs

$\Delta H_{c, p}$ ——分别是纯石蜡的熔融热和结晶热, J/g。

从 Fig.6 和 Tab.1 中可以看出, 不同 PDMS-OH/PPG2000 摩尔比所制备的 MicroPCMs 均出现了明显的升温吸热熔融峰和降温放热结晶峰, 说明体系中的石蜡均已被微胶囊壁材所包裹。从升温曲线中可以看出, 熔融峰均出现向高温移动的现象, 且随着 PDMS-OH 含量的增加, 峰值移动幅度越大, 这是说明含硅量的增加对 MicroPCMs 的导热具有一定滞后作用。从降温曲线中可以看出, MicroPCMs 样品的结晶温度随着 PDMS-OH/PPG2000 摩尔比的上升而下降, 即体系存在一定的过冷现象。另外, MicroPCMs 样品的热焓随着 PDMS-OH/PPG2000 摩尔比的增大而呈现上升趋势, 其中 PU_{90/10} MicroPCMs 的熔融焓为 157.25 J/g, 结晶焓为 183.17 J/g, 石蜡含

量达 75.43%, 这是由于 Si—O 键键能 (443 kJ/mol) 远大于 C—O 键键能 (355 kJ/mol), 含硅量提升进一步增加了壁材的力学强度, 促使搅拌过程中石蜡芯材外泄的现象得到有效缓解。

2.5 相变微胶囊耐热性能分析

阴离子型含硅水性聚氨酯壁材所制备的 MicroPCMs 的耐热性能如图.7 所示。

从 TGA 曲线中可以看出, 纯石蜡呈现出一段分解, 而 MicroPCMs 呈现出二段分解, 这是由于微胶囊芯材从壁材中外泄产生分解失重, 随后壁材受热后分解失重, 由此可以看出芯材已被微胶囊壁材所包裹。并且, 由于壁材的影响, MicroPCMs 的起始分解较纯石蜡呈现出明显的滞后现象, 说明 MicroPCMs 壁材有效延缓了体系的热传导效应, 提

Tab.1 DSC parameters of MicroPCMs

Sample	T_{om} /°C	T_{pm} /°C	ΔH_m /(J·g ⁻¹)	T_{oc} /°C	T_{pc} /°C	ΔH_c /(J·g ⁻¹)	Paraffin mass fraction/%
PU _{10/90} MicroPCMs	41.79	57.81	84.24	56.20	47.65	82.71	36.99
PU _{30/70} MicroPCMs	42.55	57.10	127.17	56.04	47.48	125.63	56.02
PU _{50/50} MicroPCMs	43.59	57.84	137.28	55.59	45.09	131.98	59.67
PU _{70/30} MicroPCMs	44.64	61.00	150.83	55.30	43.59	157.24	68.27
PU _{90/10} MicroPCMs	44.59	62.64	157.25	55.15	41.50	183.17	75.43
Paraffin	41.35	56.20	224.77	56.94	50.65	226.48	100.00

T_{om} : onset temperature of endothermic peak of heating curve; T_{pm} : peak temperature of heating curve; ΔH_m : heat content of heating curve; T_{oc} : onset temperature of endothermic peak of cooling curve; T_{pc} : peak temperature of cooling curve; ΔH_c : heat content of cooling curve; PU_{x/y} MicroPCMs: MicroPCMs prepared with PDMS-OH/PPG2000 mole ratio as x/y

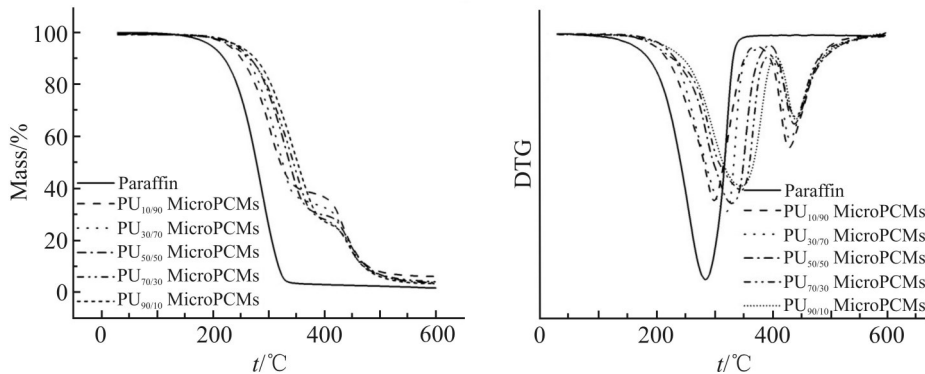


Fig.7 TGA and DTG curves of pure paraffin and MicroPCMs

升了体系的热稳定性。另外,随着 PDMS-OH/PPG2000 摩尔比的提高,一段分解失重率下降幅度增大,说明石蜡包覆率也随之增大,其中 PU_{90/10} MicroPCMs 一段失重率达 73.40%,与 DSC 分析结果基本符合。

从 DTG 曲线中可以看出,随着 PDMS-OH/PPG2000 摩尔比的提高, MicroPCMs 的一段最大分解速率温度和二段最大分解速率温度呈现出右移的现象,说明 Si 元素含量的提升有助于壁材自身热稳定性的提高,并且可有效延缓芯材的泄露。

3 结论

(1) 采用 PDMS-OH 引入 PU 预聚体链段,并利用 DMPA 为亲水扩链剂制备了阴离子型含硅水性聚氨酯预聚体,再将其与 TPGDA 聚合用以包覆石蜡芯材,获得阴离子型含硅水性聚氨酯壁材相变储能微胶囊材料。FT-IR 分析表明,PDMS-OH 已成功接入聚氨酯预聚体主链,且壁材已成功包覆石蜡芯材。将硅元素成功引入相变储能微胶囊壁材,提高

了壁材的耐热性,同时利用阴离子型含硅聚氨酯的自乳化能力,改善了 MicroPCMs 乳液粒径分布的均匀性,从而提升了微胶囊的致密程度,相变储热性能也获得大幅提升,为相变储能微胶囊材料提供了新的发展思路。

(2) 乳液粒径及其分布分析表明,随着 PDMS-OH/PPG2000 比例的增大, MicroPCMs 乳液粒径分布由双峰分布逐渐转变为单峰分布,平均乳液粒径呈现先减小后增大的趋势,最小值为 181.45 nm。

(3) 形貌分析表明,大多数相变储能微胶囊粒径在 200~500 nm 范围内,并且随着 PDMS-OH/PPG2000 摩尔比的上升,微胶囊粒径也呈现出先减小后增大趋势。

(4) 储热性能分析表明,随着 PDMS-OH 含量的增加,熔融峰均出现向高温移动的现象,且峰值移动幅度越大,热焓也呈现上升趋势,其中 PU_{90/10} MicroPCMs 的熔融焓为 157.25 J/g,结晶焓为 183.17 J/g,石蜡含量达 75.43%。

(5) 热稳定性分析表明,PDMS-OH 含量的提高

有助于提升壁材热稳定性,并且随着 PDMS-OH/PPG2000 摩尔比的提高,一段分解失重率下降幅度增大,说明石蜡包覆率也随之增大,其中 PU_{90/10} MicroPCMs 一段失重率达 73.40%。

参考文献:

- [1] Sun Z, Han Z, Liu H, *et al.* Nanoflaky nickel-hydroxide-decorated phase-change microcapsules as smart electrode materials with thermal self-regulation function for supercapacitor application[J]. *Renewable Energy*, 2021, 174: 557-572.
- [2] 高迪, 王树刚, 才晓旭, 等. 相变微胶囊的制备及其在微通道的应用进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(9):5180-5194.
Gao D, Wang S G, Cai X X, *et al.* Preparation of microencapsulated phase change material and its application in microchannels: a review[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021,40(9):5180-5194.
- [3] Wang S, Liu H, Wu D, *et al.* Temperature and pH dual-stimuli-responsive phase-change microcapsules for multipurpose applications in smart drug delivery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 583: 470-486.
- [4] Liu Z, Chen Z, Yu F. Enhanced thermal conductivity of microencapsulated phase change materials based on graphene oxide and carbon nanotube hybrid filler[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 192: 72-80.
- [5] 郭娟利, 杨心悦, 刘刚, 等. 相变材料在集装箱建筑夏季隔热中的性能研究[J]. *重庆大学学报*, 2021, 44(5): 9-17.
Guo J L, Yang X Y, Liu G, *et al.* Study on the performance of phase change materials in thermal insulation of container buildings in summer[J]. *Journal of Chongqing University*, 2021, 44(5): 9-17.
- [6] Liu H, Wang X, Wu D, *et al.* Morphology-controlled synthesis of microencapsulated phase change materials with TiO₂ shell for thermal energy harvesting and temperature regulation[J]. *Energy*, 2019, 172: 599-617.
- [7] 王建平, 褚梦君, 张雅婷, 等. 十八酸对正十八烷微胶囊的过冷行为及性能的影响[J]. *天津工业大学学报*, 2021, 40(1): 1-5.
Wang J P, Chu M J, Zhang Y T, *et al.* Effect of stearic acid on supercooling behavior and properties of n- octadecane microcapsules[J]. *Journal of Tiangong University*, 2021, 40(1): 1-5.
- [8] Dong B, Li S, Zhang X, *et al.* Synthesis and characterization of nanoalumina and CNTs- reinforced microcapsules with n- dodecane as a phase change material for cold energy storage[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34: 7700-7708.
- [9] Scacchetti F A P, Pinto E, Soares G M B. Thermal and antimicrobial evaluation of cotton functionalized with a chitosan-zeolite composite and microcapsules of phase-change materials [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135: 46135.
- [10] Singh J, Parvate S, Vennapusa J R, *et al.* Facile method to prepare 1-dodecanol@ poly (melamine- paraformaldehyde) phase change energy storage microcapsules via surfactant- free method[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 49: 104089.
- [11] Sivanathan A, Dou Q, Wang Y, *et al.* Phase change materials for building construction: an overview of nano-/micro-encapsulation [J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9: 896-921.
- [12] Mazlan M, Rahmani- dehnavi M, Najafi G, *et al.* Thermal efficiency analysis of the phase change material (PCM) microcapsules[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2021, 48: 101557.
- [13] Liu Y, Chen T T, Li Y H. Thermal performance investigation of a single medium temperature phase change microcapsule used for wind power absorption and heat storage system[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44: 425-437.
- [14] Zhai D, He Y, Zhang X, *et al.* Preparation, Morphology, and thermal performance of microencapsulated phase change materials with a MF/SiO₂ composite shell[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34: 16819-16830.
- [15] Huo X, Li W, Wang Y, *et al.* Chitosan composite microencapsulated comb- like polymeric phase change material via coacervation microencapsulation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200: 602-610.

Preparation and Properties of Phase Change Energy Storage Microcapsules with Silicon-Containing Anionic Waterborne Polyurethane as Shell Material

Zhongli Wang^{1,2}, Chenchen Guo^{1,2}, Xianhai Hu², Congliang Cheng², Lili Wu^{1,2}, Zhaowen Jiang³

(1. School of Architectural Engineering, Anhui Vocational and Technical College, Hefei 230061, China;

2. Anhui Key Laboratory of Advanced Building Materials, Anhui Jianzhu University, Hefei 230022, China;

3. State Grid Anhui Ultra High Voltage Company, Hefei 230031, China)

ABSTRACT: The anionic silicon-containing waterborne polyurethane prepolymer was prepared by introducing hydroxyl terminated silicone oil (PDMS-OH) into the polyurethane prepolymer chain segments and using dimethylol propionic acid (DMPA) as hydrophilic chain extender. The anionic silicon-containing waterborne polyurethane prepolymer was polymerized with propylene glycol diacrylate (TPGDA) to encapsulate paraffin core material, and the phase change energy storage microcapsule material of anionic silicon-containing waterborne polyurethane shell material was obtained. The effects of PDMS-OH and polyether polyol (PPG2000) on the properties of the phase change energy storage microcapsules were analyzed. The results show that PDMS-OH has been successfully incorporated into the main chains of polyurethane prepolymer, and the shell material has been successfully coated with paraffin core material. The introduction of PDMS-OH improves the mechanical strength of the shell material, and the core material encapsulation rate of the phase change energy storage microcapsules is improved. For the PU_{90/10} MicroPCMs, the melting enthalpy is 157.25 J/g, the crystallization enthalpy is 183.17 J/g, and the paraffin content is 75.43%. The introduction of PDMS-OH also reduces the particle size of the latex beam in the emulsion, and the minimum particle size is 181.45 nm, which greatly reduces the leakage of the microcapsule core material. In addition, with the increase of PDMS-OH / PPG2000 mole ratio, the mass loss rate of the first stage decomposition is increased, and the mass loss rate of PU₉₀ / 10 MicroPCMs is 73.40 %, indicating that the coating ratio is further improved.

Keywords: waterborne polyurethane; silicone; anion type; microcapsules of phase change energy storage