

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.05.003

基于 PTFE 膜乳化技术的粒径可控相变微胶囊的制备

王建平^{1,2}, 王喜睿^{1,2}, 王学晨^{1,2}, 刘海辉^{1,2}, 李伟^{1,2}, 张兴祥^{1,2}

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 天津市先进纤维与储能技术重点实验室, 天津 300387)

摘要: 为了解决微胶囊粒径大小及分布难以控制的问题, 采用双轴向拉伸聚四氟乙烯(PTFE)膜乳化技术, 以正十八烷(n-Oct)为芯材, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壁材制备了粒径可控且分布均匀的 n-Oct@PMMA 相变微胶囊, 并使用 FT-IR、SEM、DSC、TG、XRD 等测试方法对微胶囊的化学结构、表面形貌、热性能及结晶性能进行表征。结果表明: 双轴向拉伸 PTFE 膜乳化技术可以通过膜孔径大小来控制 n-Oct@PMMA 相变微胶囊的粒径大小, 且所制备的微胶囊粒径分布均一; 随着连续相转速增加或操作压力减小, 膜乳化后的微胶囊平均粒径减小, 且分布更加均匀, 热性能与热稳定性越好; 当膜孔径为 0.45 μm 、工作压力为 50 kPa、表面流速为 2 600 r/min 时所制得的微胶囊粒径大小最均匀, 平均粒径为 2.95 μm , 多分散指数为 0.03, 其表面形貌、热性能和热稳定性最好。此时包覆率为 70%, 其相变热焓值为 158.35 J/g。

关键词: 聚四氟乙烯(PTFE)膜乳化; 正十八烷; 相变微胶囊; 膜孔径; 粒径

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)05-0016-07

Preparation of particle size-controlled phase change microcapsules based on PTFE membranes emulsification technology

WANG Jianping^{1,2}, WANG Xirui^{1,2}, WANG Xuechen^{1,2}, LIU Haihui^{1,2}, LI Wei^{1,2}, ZHANG Xingxiang^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Advanced Fibers and Energy Storage, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to solve the problem that the particle size and distribution of microcapsules are difficult to control, n-Oct@PMMA phase change microcapsules with controllable and uniform particle size distribution were prepared using biaxially stretched polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane emulsification technology with n-octadecane (n-Oct) as the core material and poly(methyl methacrylate) (PMMA) as the wall material. The chemical structure, surface morphology, thermal and crystalline properties of the microcapsules were characterized using FT-IR, SEM, DSC, TG, and XRD. The results show that the biaxially stretched PTFE membrane emulsification technology can control the particle size of n-Oct@PMMA phase-change microcapsules by adjusting the membrane pore size, and the prepared n-Oct@PMMA phase change microcapsules have a uniform distribution of particle size. With the increase of continuous phase rotation speed or the decrease of operating pressure, the average particle size of the microcapsules after membrane emulsification decreases, the distribution becomes more uniform, and the thermal performance and thermal stability are better. When the membrane pore size is 0.45 μm , the working pressure is 50 kPa, and the surface flow rate is 2 600 r/min, the prepared microcapsules exhibit the most uniform particle size (with an average particle size of 2.95 μm and a polydispersity index of 0.03), the best surface morphology, optimal thermal performance and thermal stability. Additionally, the microcapsules under this condition have an encapsulation efficiency of 70% and a phase-change enthalpy value of 158.35 J/g.

Key words: polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane emulsification; octadecane; phase change microcapsules; membrane pore size; particle size

收稿日期: 2024-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21875163)

通信作者: 王建平(1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米材料表面与界面。E-mail: wangjianping@tiangong.edu.cn

相变材料是在特定温度范围内发生相变(如固液相变或液气相变)从而吸收或释放大热量材料^[1-3]。利用相变材料储能是一种环保和高效的储能方式,目前已被成功应用于调温织物、建筑节能、工业余热回收和军工科技等领域^[4-6]。相变材料微胶囊的利用已成为储能领域的研究热点。相变微胶囊是一种用壳体材料包裹相变材料芯材的壳芯结构的固体小颗粒,可以改善相变材料易泄漏、易污染环境等缺点^[7]。

微胶囊技术中多数制备方法需要先制备乳液,然而目前传统的乳化技术存在着乳滴粒径分布范围广、能耗高、乳化剂用量大等问题^[8-11],导致所制备的微胶囊粒径不够均一,吸放热峰变宽,进一步应用需要进行筛分,造成浪费与污染。因此,开发一种可实现粒径精准调控且分布均匀的微胶囊制备技术,具有重要的研究与应用价值^[12]。

相比于传统乳液制备方法如机械乳化法,膜乳化技术有着粒径分布窄、能耗低、操作简单等优点^[13]。膜乳化的原理是在分散相上施加一定大小的压力,使其通过孔径均匀的微孔膜后浸入连续相,连续相沿着膜表面不断流动,使刚进入连续相的分散相受到横向的剪切力作用,当分散相液滴达到一定大小时便脱离了膜表面,从而形成乳液^[14]。膜在乳化过程中需要长时间受到压力,所以膜应具有较好的力学性能,且需要一定的耐酸碱性能以适应恶劣的工作环境。在膜乳化过程中,分散相不能润湿膜以保证在膜孔处有较高的界面张力来形成液滴;而连续相需要能润湿膜以保证有效地贴合膜表面流动^[15]。目前应用最广泛的膜为 SPG(溶胶-凝胶法)玻璃膜,张欣^[16]采用 SPG 玻璃膜乳化技术和 Pickering(皮克林)乳液模板的载药微胶囊技术制备了粒径分布均匀的 pH 值响应载药微胶囊。分别使用孔径为 3.5、7 和 9 μm 的 SPG 玻璃膜制备了平均粒径为 6.2、15.4、21.8、27.7 μm 的 Pickering 乳液。Ohta 等^[17]采用平均粒径为 2.9 μm 的 SPG 玻璃膜在压力为 40、80、100 和 120 kPa 下分别制备了粒径为 3.28、4.93、5.24 和 5.62 μm 的石蜡微球,并通过界面缩聚法在石蜡微球表面合成了二氧化硅壳层,形成微胶囊。但玻璃膜的韧性和耐疲劳性能较差,使用寿命较短,且亲水性较差,限制了其应用。双向拉伸聚四氟乙烯(PTFE)膜凭借其优异的力学性能和亲水性,已被成功应用于水包油(O/W)乳液体系中^[18],其较低的使用成本也使其具备了大规模生产的适用性。

基于此,本文提出了一种膜乳化技术和悬浮聚合技术相结合的方法,以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和

正十八烷(n-Oct)为原料,用于制备粒径均匀的 n-Oct@PMMA 相变微胶囊;并初步探讨双向拉伸 PTFE 膜制备乳液的影响因素,考察操作压力、连续相旋转速率、膜孔径对 n-Oct@PMMA 微胶囊的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

主要材料:n-Oct,纯度 95%,香港联合实验室;甲基丙烯酸甲酯(MMA),纯度 99%,天津市光复精细化工研究所;季戊四醇四丙烯酸酯(PET4A),纯度 97%,上海麦克林生化科技有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯醇(PVA1788,聚合度 1 750,醇解度 88%),无锡市亚泰联合化工有限公司;聚乙烯醇(PVA1799,聚合度 1 750,醇解度 99%),天津市光复精细化工研究所;双向拉伸 PTFE 膜,苏州世材科技有限公司,孔隙率为 70%,孔径分别为 0.45、1.00、3.00、5.00 μm 。根据孔径(x)将 PTFE 膜分别命名为 M-x;双向拉伸 PTFE 膜为亲水性膜,水接触角小于 30°,纯水通量大于 600 L/(m²·h·bar)(1 bar = 0.1 MPa)。

主要设备:Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;S4800 型冷场发射扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;DSC204F1 型差示扫描量热仪、STA449F3 型热重分析仪,德国 Netzsch 公司;D8-DISCOVER 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司。

1.2 微胶囊的制备

首先将 8 g n-Oct 加热到 50 °C 融化,将单体 MMA 和交联剂 PET4A 按照质量比为 10:1 的比例混合均匀,将 0.24 g 引发剂 BPO、8 g MMA 和 PET4A 混合物加入到融化后的 n-Oct 中形成油相。将 4.75 g PVA1799 加入到 190 g 去离子水中,并在 95 °C 水浴中搅拌 3 h 使其溶解;将 0.25 g PVA1788 溶于 10 g 去离子水中,并置于 85 °C 水浴中搅拌 3 h 使其溶解。将 194.75 g PVA1799 水溶液与 10.25 g PVA1788 水溶液混合为水相。

膜乳化原理及装置示意如图 1 所示。分散相(油)在上方,采用压力装置将油相通过膜孔压入连续相(PVA 水溶液)中,并在下方磁力搅拌产生的剪切力作用下带走液滴,用双向拉伸聚 PTFE 膜制备 O/W 乳液。实验所用乳化条件参数如表 1 所示。将制备好的乳液加热至 80 °C 反应 3 h,离心后取出微胶囊粉末,用热乙醇洗涤 3 次后干燥成粉末。

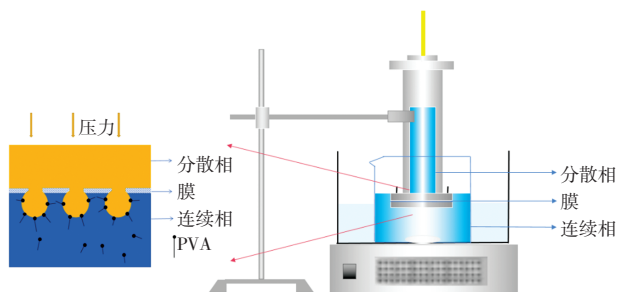


图 1 膜乳化原理及装置

Fig.1 Principle and device of membrane emulsification

表 1 实验所用乳化条件参数

Tab.1 Parameters of emulsification conditions used in experiment

样品编号	膜孔径/ μm	操作压力/kPa	连续相转速/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)
S1	0.45	50	2 600
S2	0.45	60	2 600
S3	0.45	70	2 600
S4	0.45	60	2 340
S5	0.45	60	2 080
S6	1.00	30	2 600
S7	1.00	35	2 600
S8	1.00	40	2 600
S9	1.00	30	2 340
S10	1.00	30	2 080
S11	3.00	5	2 600
S12	3.00	10	2 600
S13	3.00	15	2 600
S14	3.00	10	2 340
S15	3.00	10	2 080
S16	5.00	5	2 600
S17	5.00	10	2 600
S18	5.00	15	2 600
S19	5.00	10	2 340
S20	5.00	10	2 080

1.3 性能测试与表征

(1) FT-IR 分析:将微胶囊粉末、不加芯材制得的 P(MMA-co-PET4A)粉末、n-Oct 分别使用 Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪进行测试,测试分辨率为 40 cm^{-1} , 波长范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 微胶囊形貌和粒径分布分析:将少量微胶囊粉末贴在导电胶上,使用 S4800 型冷场发射扫描电子显微镜进行观察,分析微胶囊的表面形貌;采用 ImageJ 软件,随机抽取扫描电镜图像中 40 个微胶囊测量其直径,再用 origin 软件进行非线性拟合分析,得出平均粒径大小和分布情况。

(3) DSC 分析:将微胶囊粉末、n-Oct 放入铝制坩埚,使用 DSC204F1 型差示扫描量热仪进行测试,升降温范围为 $-20\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(4) TGA 分析:将微胶囊粉末、P(MMA-co-PET4A)粉末、n-Oct 放入陶瓷坩埚,使用 STA449F3 型热重分析仪进行测试,测试温度范围为 $20\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(5) XRD 分析:使用 D8-DISCOVER 型 X 射线衍射仪分别对 n-Oct、微胶囊粉末、P(MMA-co-PET4A)粉末进行扫描,分析其结晶性能的差异,管电流为 30 mA ,管电压为 40 kV 。

2 结果与讨论

2.1 双轴向拉伸 PTFE 膜的形貌与亲水性

图 2 为不同膜孔径的双轴向拉伸 PTFE 膜的形貌图像与水的接触角图像。

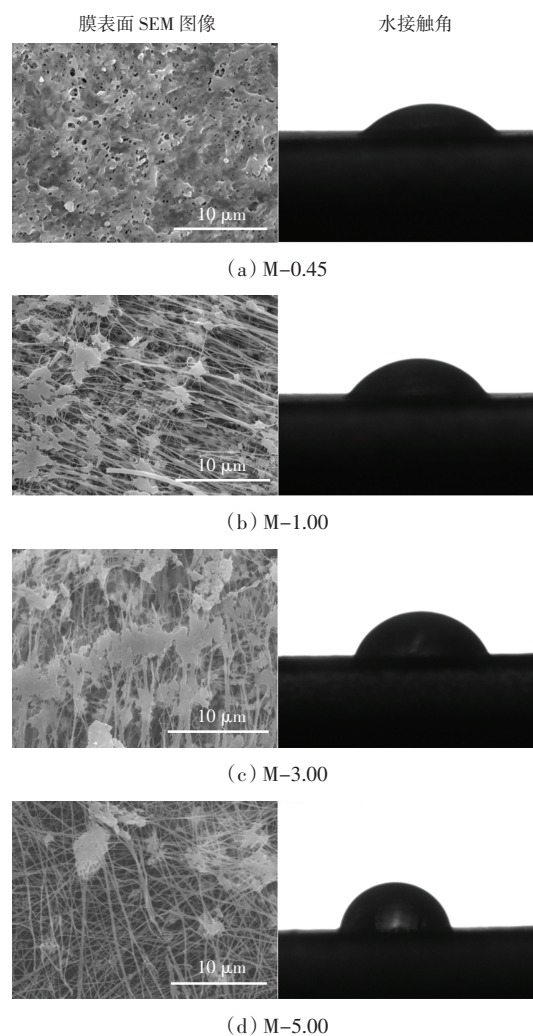


图 2 双轴向拉伸 PTFE 膜的 SEM 和与水接触角
Fig.2 SEM images and water contact angle of biaxially stretched PTFE membranes

由图 2 可见:双轴向拉伸 PTFE 膜的表面形貌为蜘蛛网状微孔结构;纤维束的连接处是由大量的微纤维相互缠绕而成的节点。不同样品的膜表面都能被水

完全渗透,膜的孔径越大,水向样品的渗透速率越快,这为微乳液法制备 O/W 型乳液提供了有利条件。

2.2 相变微胶囊的红外光谱分析

图3为 n-Oct、壁材 P(MMA-co-PET4A)、微胶囊样品的 FTIR 图谱。图3中,P(MMA-co-PET4A)制备方法与微胶囊类似,只是未添加芯材 n-Oct;S1 样品为膜 M-0.45 制造的微胶囊;S16 样品为 M-5.00 制造的微胶囊。

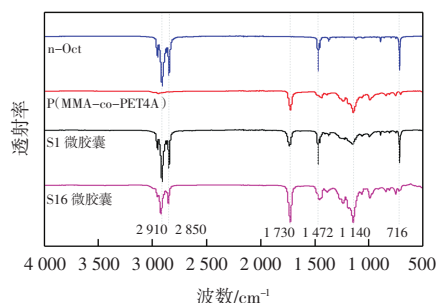


图3 n-Oct、壁材 P(MMA-co-PET4A)、微胶囊样品的 FTIR 图谱

Fig.3 FTIR spectra of n-Oct, wall material P(MMA-co-PET4A), and microcapsule samples

由图3可知,n-Oct 红外光谱中,2910 和 2850 cm^{-1} 处的峰是— CH_2 —伸缩振动峰,而 1472 cm^{-1} 处的吸收峰是— CH_2 —上 C—H 的弯曲振动峰;716 cm^{-1} 处的特征峰则是— $(\text{CH}_2)_n$ —($n \geq 4$)的摇摆振动峰。这些特征峰都很好地反映了 n-Oct 的分子结构。在 P(MMA-co-PET4A)红外光谱中,1730 cm^{-1} 处的峰为 P(MMA-co-PET4A)中羰基拉伸振动吸收峰,1140 cm^{-1} 处为 C—O 的酯基拉伸吸收峰。在 P(MMA-co-PET4A)壁材与微胶囊的红外光谱中,1660~1640 cm^{-1} 之间没有明显的吸收峰,表明没有 C=C 特征峰,说明单体聚合完成。在微胶囊的红外光谱中同时含有 n-Oct 和 P(MMA-co-PET4A)的特征峰,且没有产生其他特征峰,表明作为芯材的 n-Oct 已经成功地被 P(MMA-co-PET4A)的外壳包裹。在制样条件相同的情况下,由 M-0.45 制备的 S1 微胶囊样品中的 n-Oct 特征峰要高于 M-5.00 制备的 S16 微胶囊样品,而壁材的特征峰小于 S16,这说明 M-0.45 制备的微胶囊中的芯材含量高于 M-5.00 所制备的微胶囊。

2.3 微胶囊的形貌和粒径分布

图4为不同孔径膜制作的微胶囊 SEM 图像及其粒径分布图。图中 PDI 为多分散指数。

由图4可见:随着膜孔径的减小,微胶囊粒径也随之减小,且粒径分布变窄,尤其是 M-0.45 制备的微胶囊其粒径减小到 3 μm 之下,多分散指数也降到0.10

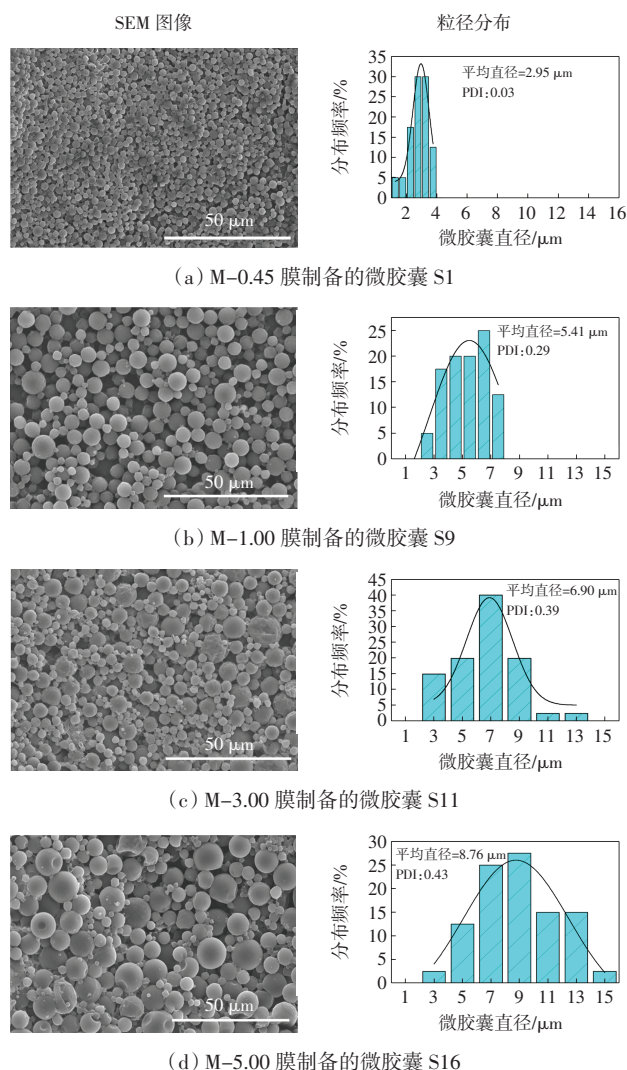


图4 不同孔径膜制备的微胶囊 SEM 图像及其粒径分布

Fig.4 SEM images and particle size distribution of microcapsules prepared by membranes with different pore sizes

以下,说明微胶囊达到准均匀分散状态。胶囊形态呈规则球形,表面光滑,但都有轻微的缺陷,如褶皱和凹陷;M-0.45、M-1.00 膜所制造的胶囊 S1、S9 缺陷较少,M-3.00 及 M-5.00 制造的胶囊 S11、S16 缺陷更多。这是因为在合成胶囊时温度高于芯材 n-Oct 的熔点,n-Oct 在合成时密度较小,体积较大,壁材生长在 n-Oct 液滴表面;当合成结束时,乳液温度下降到 n-Oct 熔点以下,微胶囊内部的 n-Oct 芯材发生凝固,导致 n-Oct 体积收缩,微胶囊就会发生凹陷,有些甚至破裂^[9];且胶囊体积越大,芯材的体积变化越大,越易产生缺陷。

2.4 微胶囊的热性能

图5为不同膜孔径制备的微胶囊的 DSC 曲线。表2为不同孔径膜乳化制得微胶囊与 n-Oct 的相关热性能数据。

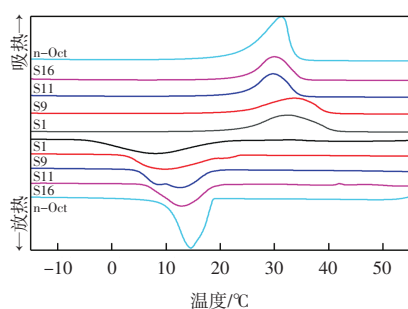


图 5 不同膜孔径制备的微胶囊的 DSC 曲线

Fig.5 DSC profiles of microcapsules prepared with different membrane pore sizes

表 2 n-Oct 和微胶囊的热性能数据

Tab.2 Thermal performance data of n-Oct and microcapsules

样品 编号	熔融阶段			结晶阶段			包覆率/%
	$T_{m0}/^{\circ}\text{C}$	$T_{mp}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{c0}/^{\circ}\text{C}$	$T_{cp}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	
n-Oct	23.5	31.1	225.6	15.5	19.8	226.8	-
S1	23.8	32.6	155.6	-3.4	8.6	161.1	70.0
S9	23.8	34.2	137.6	3.4	10.5	139.5	61.2
S11	25.0	32.3	132.1	5.6	13.3	134.8	59.0
S16	24.8	30.0	134.3	7.0	13.6	132.6	58.9

注: T_{m0} 为熔融起始点; T_{mp} 为熔融峰值点; T_{c0} 为结晶起始点; T_{cp} 为结晶峰值点; ΔH_m 为熔融热焓值; ΔH_c 为结晶热焓值。

由图 5 可见, S1、S9、S11、S16 的 DSC 曲线中都出现吸热峰和放热峰, 这表明通过膜乳化制备的微胶囊都有很好的储热性能。微胶囊的降温结晶过程中出现了双结晶峰, 随着温度降低分别为 α 结晶峰和 β 结晶峰, 对应 n-Oct 结晶时的异相成核和均相成核过程^[20]。由图 5 和表 2 可以看出, 微胶囊都有不同程度的过冷, 且随着膜孔径的减小微胶囊的过冷度增加。这是因为随着膜孔径减小, 微胶囊的平均粒径也减小, n-Oct 也被分割成无数个更小的结晶小单元, 结晶小单元越小, 所含有的成核剂杂质越小, 抑制了胶囊的异相成核过程^[21]; 且由图 4 电镜图可以看出, 胶囊越小, 胶囊壁缺陷越少, 光滑的胶囊壁进一步加剧了胶囊的过冷度。由图 5 和表 2 还可看出, 微胶囊熔融过程的起始温度和峰值温度均略高于芯材的对应数值, 这表明微胶囊壁材在一定程度上发挥了保护作用。微胶囊壁材作为有机聚合物, 其导热系数较低, 在升温过程中产生一定程度的隔热效果, 从而使得微胶囊的熔融起始温度和峰值温度提高。特别值得注意的是, S1 和 S9 样品的熔融峰值温度提高幅度更为显著, 这表明微胶囊壁材更有效地包覆了微胶芯材, 这一观察结果与图 4 电镜图的分析结论相一致。

4 种孔径膜乳化制得的微胶囊的包覆率随着膜孔径的减小而增加。这可能是因为胶囊粒径减小, 相

同质量微胶囊的表面积增加, 乳液液滴比表面积增大, 而乳化剂的用量不变, 导致在相同面积的界面处乳化分子的数量减少, 合成胶囊时可能会造成壁材的流失^[22]。

2.5 微胶囊的热稳定性

不同膜孔径制备的微胶囊的 TG 和 DTG 曲线分别如图 6、图 7 所示, 热稳定性能数据如表 3 所示。

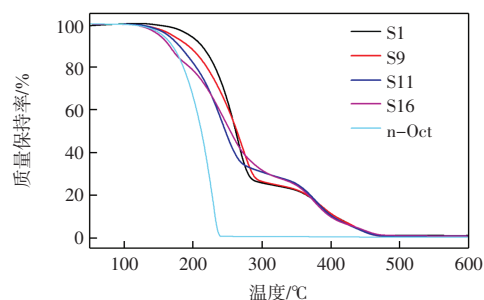


图 6 不同膜孔径制备的微胶囊的 TG 曲线

Fig.6 TG curves of microcapsules prepared with different membrane pore sizes

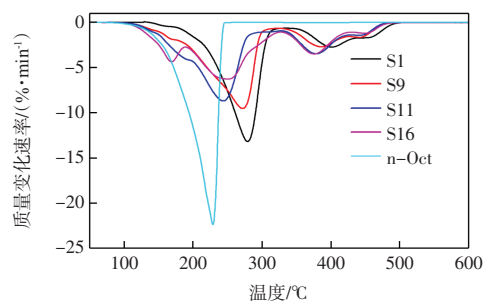


图 7 不同膜孔径制备的微胶囊的 DTG 曲线

Fig.7 DTG curves of microcapsules prepared with different membrane pore sizes

表 3 n-Oct 和微胶囊的热稳定性能数据

Tab.3 Thermal stability performance data of n-Oct and microcapsules

样品编号	第 1 次失重		第 2 次失重		$T_f/^{\circ}\text{C}$	$W_{Re}/\%$
	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$W_1/\%$	$T_{20}/^{\circ}\text{C}$	$W_2/\%$		
n-Oct	194.0	100.0	-	-	598.7	0.22
S1	226.8	75.25	359.6	24.75	598.7	0
S9	229.4	74.91	355.8	24.68	598.7	0.40
S11	220.5	69.01	355.9	30.3	598.7	0.67
S16	214.2	72.28	354.4	26.99	599.0	0.74

注: T_{10} 、 T_{20} 为分解起始温度; T_f 为分解终止温度; W_1 、 W_2 为质量保持率; W_{Re} 为残余质量分数。

由图 6、图 7 和表 3 可以看出, n-Oct 的失重起始温度约为 194.0 $^{\circ}\text{C}$, 在约 229 $^{\circ}\text{C}$ 时结束失重。由于其组成是分解温度较低直链烷烃分子, 因此只有一个热分解步骤。微胶囊的失重分为 2 步: 在较低温度下失重的第 1 步是由于 n-Oct 的分解和汽化, 理论上, 质量损失等于微胶囊中 n-Oct 的质量; 而第 2 次质量损

失是由聚合物外壳的热分解引起的。由表3数据可知,聚合物壁对n-Oct的保护使得微胶囊第1次失重降解的起始温度高于本体n-Oct,膜M-0.45、M-1.00、M-3.00和M-5.00所制造的微胶囊第1次失重起始温度分别为226.8、229.4、220.5和214.2℃,解决了核心材料泄漏问题,达到了封装的目的;膜M-0.45和M-1.00制造的微胶囊第1次失重温度更高,说明壁材更好地保护了微胶囊的芯材,壁材的缺陷更少,这与前面的电镜测试结果吻合。

2.6 压力以及连续相转速对粒径分布的影响

图8所示为连续相转速对微胶囊平均粒径大小的影响。

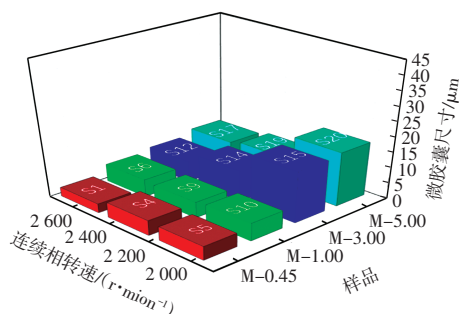


图8 连续相转速对微胶囊粒径平均粒径大小的影响

Fig.8 Effect of continuous phase rotational speed on average particle sizes of microcapsules

由图8可以看出,随着连续相转速的增加,平均粒径的大小也随之减小,在膜孔径为3.00 μm和5.00 μm时影响更加明显。这可能是由于随着剪切力的增加,从膜表面渗出的分散相被流动连续相及时带走,有效地避免了液滴的团聚^[23]。

不同孔径的膜采用的操作压力不同,为了尽可能地保证乳化时间相同,大孔径膜使用的压力也随之减小。图9所示为操作压力对微胶囊平均粒径大小的影响。

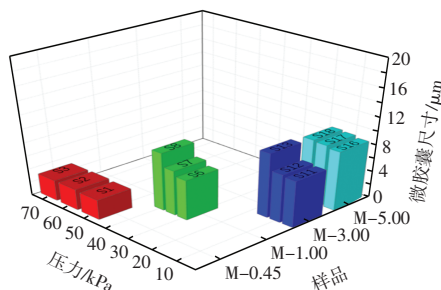


图9 操作压力对微胶囊粒径平均粒径大小的影响

Fig.9 Effect of operating pressure on average particle sizes of microcapsules

由图9可以看出,随着压力的减小平均粒径也减小,这表明压力越小,相同时间从膜表面渗出的分散

相体积越少,越容易被连续相带走。

2.7 XRD分析

图10为S1、S16、n-Oct、P(MMA-co-PET4A)样品的XRD图。

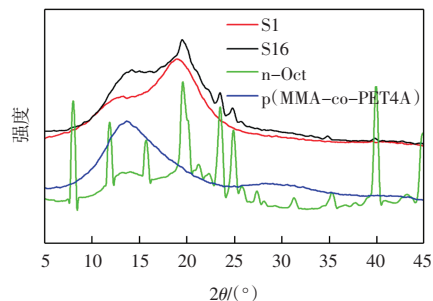


图10 n-Oct、P(MMA-co-PET4A)及微胶囊XRD图谱

Fig.10 XRD patterns of n-Oct, P(MMA-co-PET4A), and microcapsules

由图10可以看出,n-Oct的XRD曲线有多个明显的衍射峰,说明n-Oct是一种晶态物质。在P(MMA-co-PET4A)的XRD曲线中,在2θ为10°~35°的范围内有一个较宽的衍射峰,说明P(MMA-co-PET4A)是非晶态物质。n-Oct的结晶衍射峰也出现在S1、S16的XRD曲线中,但是衍射峰变低,这说明n-Oct被壁材P(MMA-co-PET4A)包覆。对比S1、S16的XRD曲线,S16结晶峰强度更高,这是因为S1平均粒径更小,n-Oct被壁材限制在更小的空间内,n-Oct的分子链运动也被限制;S1体积更小,也导致异相成核因子个数减小,进一步加剧了结晶度的下降,最终导致S1的结晶峰不明显^[24-25]。

3 结论

本文采用膜乳化技术和悬浮聚合法,通过双轴向拉伸PTFE膜成功制备了粒径尺寸可控且分布均匀的n-Oct@PMMA相变微胶囊,研究表明:

(1) 微胶囊呈规则球形,有良好的储热性能。

(2) 在膜乳化过程中,通过调整双轴向拉伸PTFE膜的孔径,可以自由调节微胶囊平均粒径大小。当膜孔径为0.45 μm时所制备的微胶囊粒径最小为2.95 μm,多分散指数为0.03。

(3) 随着连续相转速增加或操作压力减小,膜乳化后的微胶囊平均粒径减小,且分布更加均匀,热性能与热稳定性能越好。

参考文献:

- [1] IBRAHIM N I, AL-SULAIMAN F A, RAHMAN S, et al. Heat transfer enhancement of phase change materials for ther-

- mal energy storage applications: A critical review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 74: 26–50.
- [2] 孙朝. 相变材料微胶囊的多层级结构设计、制备及其多样化应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
- SUN Z. Hierarchical structure design, preparation and diversified applications of phase change microcapsules[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022(in Chinese).
- [3] CAO J H, FENG J X, FANG X M, et al. A delayed cooling system coupling composite phase change material and nano phase change material emulsion[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2021, 191: 116888.
- [4] LUNDÉN J, VANHANEN V, MYLLYMÄKI T, et al. Temperature control efficacy of retail refrigeration equipment[J]. *Food Control*, 2014, 45: 109–114.
- [5] MOHAMMED A H, ATTALLA M, SHMROUKH A N. Performance enhancement of single-slope solar still using phase change materials[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, 28(14): 17098–17108.
- [6] 丘晓琳. 丙烯酸树脂基相变储能微胶囊的制备与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- QIU X L. Preparation and properties of microencapsulated phase change materials with acrylic-based polymer shells[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013(in Chinese).
- [7] HUANG D W, WANG H M. Phase change materials of microcapsules containing paraffin[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 482/483/484: 1596–1599.
- [8] HUANG H H, SUN Y Q, CUI L L, et al. Generation of monodisperse submicron water-in-diesel emulsions via a hydrophobic MXene-modified ceramic membrane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(46): 20349–20358.
- [9] LIU W, YANG X L, WINSTON HO W S. Preparation of uniform-sized multiple emulsions and micro/nano particulates for drug delivery by membrane emulsification[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011, 100(1): 75–93.
- [10] PIACENTINI E, LAKSHMI D S, FIGOLI A, et al. Polymeric microspheres preparation by membrane emulsification-phase separation induced process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 448: 190–197.
- [11] NAUMAN N, BOYER C, ZETTERLUND P B. Miniemulsion polymerization via membrane emulsification: exploring system feasibility for different monomers[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2022, 300(4): 309–317.
- [12] ZHOU Q Z, MA G H, SU Z G. Effect of membrane parameters on the size and uniformity in preparing agarose beads by pre-mix membrane emulsification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 326(2): 694–700.
- [13] 贾琪琪, 何承辉. SPG 膜乳化法制备田蓟苷微球[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(5): 1554–1560.
- JIA Q Q, HE C H. Preparation of tilianin microspheres by SPG membrane emulsion[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(5): 1554–1560(in Chinese).
- [14] HUANG Y, HUANG Q L, LIU H L, et al. A facile and environmental-friendly strategy for preparation of poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) hollow fiber membrane and its membrane emulsification performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123345.
- [15] CHENG J X, ZHAO N J, ZHANG Y X, et al. Facile preparation of PMMA@PLA core-shell microspheres by PTFE membrane emulsification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 644: 120178.
- [16] 张欣. SPG 膜乳化制备基于 Pickering 乳液的响应型微胶囊研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- ZHANG X. Study on the preparation of responsive microcapsules based on pickering emulsion via SPG membrane emulsification[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018(in Chinese).
- [17] OHTA S, MATSUURA M, KAWASHIMA Y, et al. Facile fabrication of PEG-coated PLGA microspheres via SPG membrane emulsification for the treatment of scleroderma by ECM degrading enzymes[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 179: 453–461.
- [18] YU S W, HUANG Q L, CHENG J X, et al. Pore structure optimization of electrospun PTFE nanofiber membrane and its application in membrane emulsification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117297.
- [19] 张雨卓, 张楠, 孙亮亮, 等. 氧化石墨烯改性石蜡相变微胶囊的制备与传热性能研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(10): 105–114.
- ZHANG Y Z, ZHANG N, SUN L L, et al. Preparation of graphene oxide modified paraffin-based microencapsulated phase change material and study on its heat transfer performance[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(10): 105–114(in Chinese).
- [20] 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.
- [21] 张咪. 油-水界面蛋白性质对油包水乳液稳定性影响的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- ZHANG M. Study of effects of oil-water interfacial protein properties on the stability of water-in-oil emulsions[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023(in Chinese).
- [22] KONOVALOV A A. Relation between the supercooling and crystallization temperatures of moist soil and its strength in the frozen state[J]. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2015, 88(5): 1074–1081.
- [23] CHARCOSSET C, LIMAYEM I, FESSI H. The membrane emulsification process: A review[J]. *Journal of Chemical Tech-*