

文章编号:1001-4888(2018)01-0017-07

相变微胶囊单体破坏极限的评估方法^{*}

陈通, 彭光健, 张泰华

(浙江工业大学机械工程学院微/纳米力学测试技术与应用研究所, 杭州 310014)

摘要: 以密胺树脂壳石蜡相变微胶囊为研究对象, 通过激光粒度仪测定微胶囊的粒径分布, 借助激光共聚焦显微镜选取典型粒径的微胶囊单体(记录其直径和形貌), 采用纳米压入仪和平底压头测试不同粒径微胶囊单体的破坏载荷。基于对称变形和体积守恒假设, 建立微胶囊单体破坏极限的评估方法。研究发现, 微胶囊单体破坏载荷随粒径的增大近似成线性增大, 但其压缩破坏应变和环向破坏应变均与粒径大小无关, 分别为 $34.5\% \pm 3.0\%$ 和 $34.2\% \pm 5.1\%$ 。因此, 可采用压缩破坏应变或环向破坏应变表征微胶囊单体破坏极限。

关键词: 相变微胶囊; 破坏载荷; 破坏极限; 压缩应变; 环向应变

中图分类号: O34 **文献标识码:** A **DOI:** 10.7520/1001-4888-17-004

0 引言

为了提高能源利用效率、保护环境、解决热能供需失调的矛盾, 在太阳能、废热回收利用以及建筑采暖和空调节能领域中, 相变储热技术已得到广泛的应用, 其核心是相变材料。相变材料是利用其发生相变时吸收或放出大量热量的特点来达到节能调温的功效^[1], 石蜡是应用较为广泛的一类相变材料, 具有相变温度广、相变潜热高、化学性质稳定、价格较低、无毒无污染等优点, 但是也存在着传热差、发生固-液相变时由于体积变化大易造成渗漏等缺点。利用微胶囊化技术将相变材料进行包覆, 解决了相变材料在液体状态下发生渗漏、无法使用以及与基体材料相容的问题^[2,3]。

石蜡相变微胶囊广泛应用于建筑节能、纺织工业、医疗、航天等领域^[4]。以建筑节能领域为例, 一般将微胶囊直接掺杂到建筑材料(混凝土、石膏板等)中^[5], 在掺杂过程以及复合材料受到外力冲击时, 若其力学性能较为薄弱, 易出现大量破损现象, 造成芯材渗漏, 不仅影响节能调温效果的实现, 而且会导致复合材料污染及其力学性能下降。因此, 准确定制相变微胶囊单体的破坏强度尤为重要, 其有助于改进相变微胶囊的制备工艺, 制备出高强度的相变微胶囊, 从而提高相变复合材料的稳定性和耐久性。

Sun 等^[6]通过微操作装置测定了不同壁材相变微胶囊的破坏载荷; 时雨荃等^[7]通过泵循环法, 利用相对密度差将未破损的微胶囊分离出来, 通过观察回路循环时的破损率来实现对微胶囊力学强度的估测; 王立新等^[8]在电镜下通过探针挤压的方法估测氨基树脂壳微胶囊破坏强度, 观察微胶囊承受不同压力后的 SEM 照片, 通过表面形态变化来判断微胶囊破坏强度; Ahangari 等^[9]通过分离微胶囊壁材, 采用纳米压入仪和玻氏压头测定微胶囊壳的力学性能; Lee 等^[10]通过纳米压入仪测定粒径大小对自修复微胶囊模量和硬度的影响。上述测试方法对于测定微胶囊单体的力学性能做了很好的尝试, 但是仍然

* 收稿日期: 2017-01-09; 修回日期: 2017-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(11402233); 国家自然科学基金项目(11672356); 浙江省公益技术应用研究项目(2015C31074)资助

通讯作者: 彭光健(1985—), 男, 博士, 副研究员。主要从事微/纳米尺度的力学测试技术及其应用研究。Email: pengji@zjut.edu.cn

未能形成统一的破坏极限评估标准,而且相互之间的测试结果不具备可比性。因此,有必要探索一种可靠稳定的表征参量,用于评估微胶囊单体破坏极限。

本论文以密胺树脂壳石蜡相变微胶囊为研究对象,通过测定微胶囊的粒径分布,选取典型粒径的微胶囊单体,采用纳米压入仪和平底压头测试不同粒径微胶囊单体破坏载荷,基于对称变形和体积守恒假设,建立微胶囊单体破坏极限的评估方法,研究粒径大小对其力学性能的影响,研究结果可为后续微胶囊复合材料的力学性能的测试分析提供依据。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料选用江苏汉诺斯化学品有限公司提供的相变温度为32℃的相变微胶囊(芯材为石蜡,壁材为密胺树脂),此微胶囊采用原位聚合法制备得到^[11]。

1.2 微胶囊粒径分析

为探究石蜡相变微胶囊粒径大小、分布对其力学性能的影响,采用丹东百特仪器有限公司BT-9300Z激光粒度分布仪,测量微胶囊的粒径大小及分布情况。如图1所示,微胶囊粒径大小呈现正态分布规律,微胶囊的中位径D₅₀(样品的累计粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径)为42.73μm,体积平均径D_{4,3}为53.37μm。因此,在微胶囊单体压缩测试中,选取粒径分布在40~60μm的微胶囊比较具有代表性。

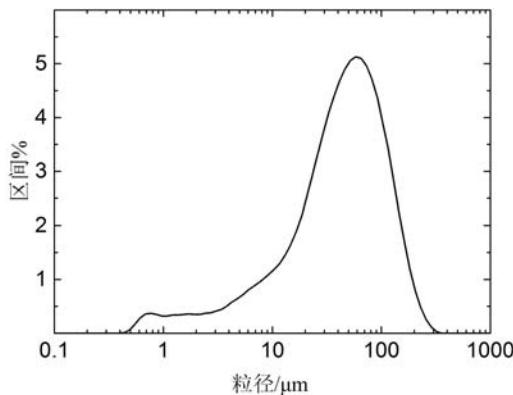


图1 微胶囊粒径分布

Fig. 1 The distribution of microcapsule size

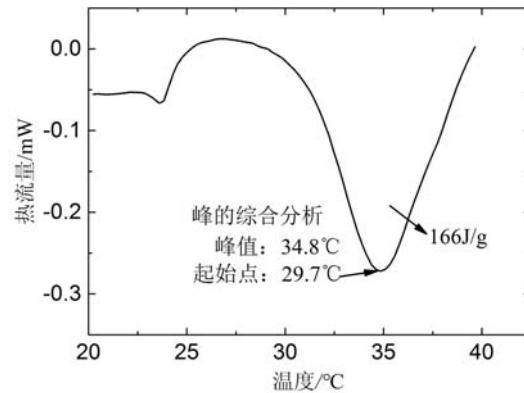


图2 微胶囊DSC测试曲线

Fig. 2 Microcapsule DSC testing curve

1.3 微胶囊DSC测试

实验仪器采用德国耐驰STA449F3同步热分析仪,取少量样品在氮气保护下以2℃/min的速率在20~50℃范围内进行升温,测试石蜡相变微胶囊的储热性能。测试结果如图2所示,相变微胶囊在升温过程中出现两个波动谷,第一个波动谷的面积很小,这是由于石蜡为混合物,含有短链烷烃所造成的^[12]。升温过程中,微胶囊在29.7℃开始发生熔融相变,熔融温度为34.8℃,熔融相变潜热为166J/g。

1.4 微胶囊单体压缩

基于Agilent G200纳米压入测试系统,采用直径为95μm的金刚石圆柱平底压头,对石蜡相变微胶囊单体进行单轴压缩测试。通过粒径分析,得到微胶囊的中位径D₅₀和体积平均径D_{4,3}分别为42.73μm和53.37μm,因此,选取粒径分别为40μm、50μm、60μm左右的三批典型粒径微胶囊试样进行测试。测试环境相对湿度为35%,温度为25.8℃,低于相变微胶囊的初始熔融温度29.7℃,说明测试过程中芯材石蜡处于固体状态。

首先将微胶囊均匀分散到载玻片上,然后在奥林巴斯OLS4500激光共聚焦显微镜下,用针灸针把图3(a)中蓝色圆圈内其他粒径微胶囊拨离,只保留所需粒径大小的微胶囊。逐一拍摄微胶囊压缩测试前的形貌,如图3(b)所示,记录位置及顺序,以便与压缩测试后微胶囊的破坏形貌作对比分析。近50

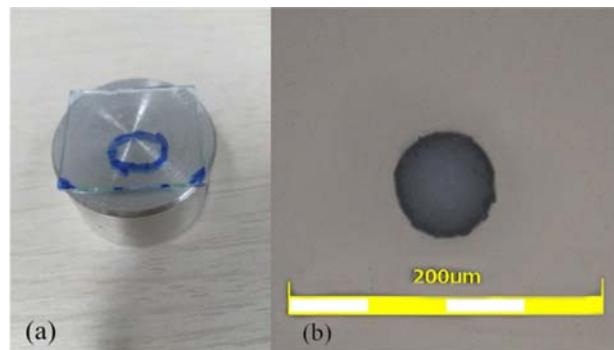


图3 (a)待测压缩试样;(b)微胶囊单体显微形貌观测图

Fig. 3 (a) Prepare for compression specimens; (b) The micro morphology of microcapsule monomer
个微胶囊测试前形貌的观测结果显示,微胶囊单体可近似为规则的球体。

为了保证测试精度,利用纳米压入测试系统的高精度和高分辨能力,采用平底压头对石蜡相变微胶囊进行单体单轴压缩测试^[13]。为防止压缩载荷过大,压溃相变微胶囊,导致石蜡泄露黏附在压头上,影响后续测试,测试中采用载荷控制进行线性加载,所施加的最大载荷能够压破微胶囊,但又不足以使其完全压溃。具体的实验设置参数参见表1。

表1 实验设置参数
Tab. 1 The parameters setting of experimental

试样粒径/μm	最大载荷/mN	温漂速率/(nm/s)	加载时间/s	保载时间/s
40	12	≤0.5	30	5
50	16	≤0.5	30	5
60	18	≤0.5	30	5

2 结果与分析

2.1 压缩载荷一位移曲线

图4为不同粒径石蜡相变微胶囊单体典型的单轴压缩载荷一位移曲线,每条曲线均包括加载、保载以及卸载阶段。其中,微胶囊的破坏发生在加载阶段,因此此处着重分析加载段曲线。不同粒径微胶囊加载段的压缩载荷一位移曲线具有相似性,可大致分为三个阶段:弹塑性加载段AB,破裂扩展段BC和压实后续加载段CD。

在弹塑性加载段,压缩载荷随压缩位移近似成线性增大。当压缩位移到达B点后,随着位移的继续增大,压缩载荷几乎不再增大,在加载曲线上出现近似平台阶段BC,推测B点(即平台阶段出现的拐点)为微胶囊的初始破裂点。为证实推测的准确性,针对同一微胶囊进行多次压缩测试,加载载荷由小到大。通过观察加载曲线和对应的微胶囊显微形貌发现,当压缩载荷较小,加载曲线无平台拐点B出现时,微胶囊显微形貌并未观察到裂纹;随着压缩载荷继续增大,加载曲线一旦出现平台拐点B,微胶囊的显微形貌便出现裂纹,微胶囊破坏后形貌如图5所示。因此,平台拐点B为微胶囊的初始破裂点,即微胶囊进行单体压缩测试时,微胶囊压缩载荷一位移曲线上的平台拐点B对应微胶囊开始破裂时的位置(参见图4)。从BC段数据点变得稀疏可知,微胶囊破裂后,载荷几乎不再增加,裂纹迅速扩展,压缩位移迅速增大。随着微胶囊裂纹的充分扩展,压头与微胶囊逐渐压实,压缩位移到达C点后,压缩载荷随位移的增加而

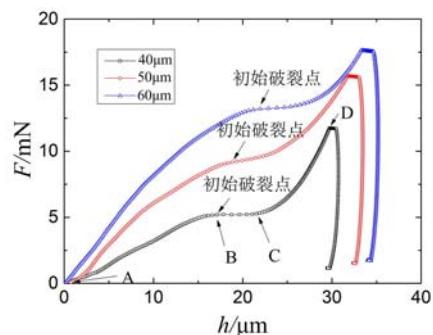


图4 微胶囊压缩载荷一位移曲线
Fig. 4 Compression load-displacement curves

快速增大。

由微胶囊单体压缩测试结果可知(参见图4),微胶囊的破坏载荷随粒径增大而增大。将所有粒径微胶囊的破坏载荷整理总结,并绘于图6,发现微胶囊破坏载荷随粒径的增大近似成线性增大。

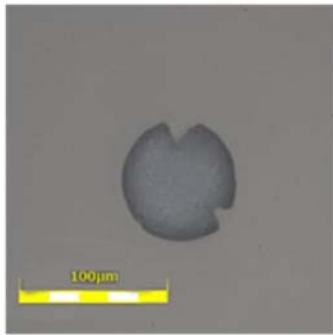


图5 微胶囊压缩破坏后形貌

Fig. 5 Morphology after compressive failure

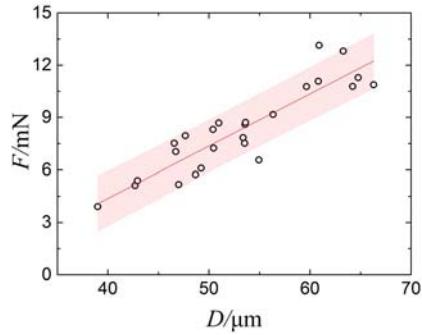


图6 微胶囊破坏载荷与粒径的关系

Fig. 6 Failure load and particle size relations

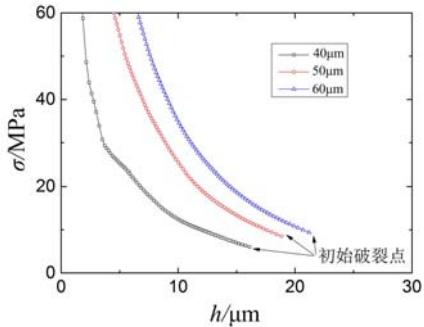


图7 微胶囊平均接触应力一位移曲线

Fig. 7 The average contact stress-displacement curves

2.2 微胶囊破坏极限

由于在压缩测试过程中,压缩载荷、压头与微胶囊的接触面积均随压缩变形量变化,因此,为了测定压头与微胶囊的平均接触应力,需要求出不同压缩变形量下对应的接触面积。假设:(1)微胶囊近似成直径为D的理想球体,则压缩变形可等效成轴对称问题,参见图8(a);(2)压缩变形过程中,微胶囊上下对称变形;(3)微胶囊破坏前,体积保持恒定,则在图8(a)中反映为变形前后的截面积守恒;(4)微胶囊变形后,其截面的外边缘近似等效为半径为R的半圆。

参见图8(a),当压缩变形量为h时,压头与球体的接触半径为r,外边缘半径 $R=(D-h)/2$,根据变形前后微胶囊体积守恒(等效为轴对称问题中的截面积守恒),则有

$$\frac{\pi D^2}{8} = r(D-h) + \frac{\pi R^2}{2} = r(D-h) + \frac{\pi(D-h)^2}{8} \quad (1)$$

由此可推导出

$$r = \frac{\pi h(2D-h)}{8(D-h)} \quad (2)$$

设压缩变形量为h时,对应的压缩载荷为F,微胶囊的平均接触应力 $\sigma(h)$ 对应为

$$\sigma(h) = \frac{F}{\pi r^2} = \frac{64F(D-h)^2}{\pi^3 h^2 (2D-h)^2} \quad (3)$$

需要注意的是,上述假设仅适用于微胶囊压缩破坏之前的分析。

将压缩载荷一位移数据按上述分析处理,发现微胶囊与压头的平均接触应力随压缩位移的增大持续减小,参见图7。在压缩测试过程中,压缩载荷随压缩位移的增大而增大,且与微胶囊粒径相关(参见图4和图6),而平均接触应力随压缩位移的增大而持续减小,说明二者均不适合用于评估微胶囊的破坏极限。因此,需要寻找一种可靠稳定的表征参量,用于评估微胶囊的破坏极限。

观测微胶囊压缩破坏后形貌(参见图5),发现裂纹首先出现在环向赤道线 L_2 上(参见图8(b)),说明环向赤道线的应力或应变是导致微胶囊开裂的主要因素。由于微胶囊环向赤道线上的应力不易测得,此处根据第二强度理论(即最大拉伸应变强度理论),采用微胶囊环向赤道线上的环向应变来研究微胶囊的破坏行为。

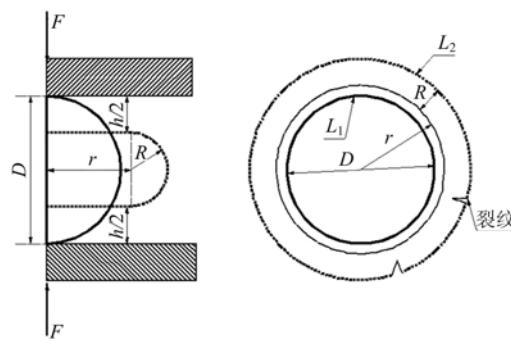


图 8 (a)微胶囊压缩前后的轴对称简化示意图(侧视图),(b)微胶囊压缩前后的俯视示意图

Fig. 8 (a) Axisymmetric simplified schematic diagram of microcapsule before and after the compression test(side view); (b) The top viewof microcapsule before and after the compression test

同样基于上述假设,微胶囊压缩前环向周长 $L_1 = \pi D$,则压缩测试微胶囊开始破坏时,压缩变形量 $h = h_p$,环向周长 $L_2 = 2\pi(R+r)$,参见图 8(b),则微胶囊的环向破坏应变 ϵ_H 为

$$\epsilon_H = \frac{L_2 - L_1}{L_1} = \frac{2\pi(R+r) - \pi D}{\pi D} \quad (4)$$

将式(2)代入式(4)整理得

$$\epsilon_H = \frac{h_p[\pi(2D - h_p) - 4(D - h_p)]}{4D(D - h_p)} \quad (5)$$

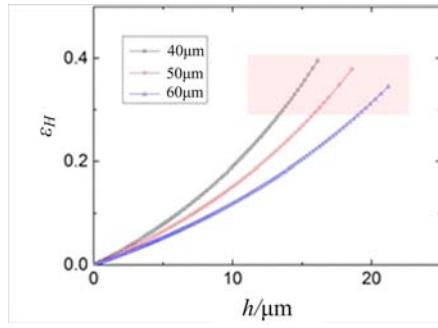


图 9 微胶囊环向应变一位移曲线

Fig. 9 Circumferential strain-displacement curves

按上述分析处理数据,发现微胶囊的环向应变随着压缩位移的增加而逐渐增大,并且所有微胶囊的环向破坏应变都分布在阴影区间(参见图 9),说明微胶囊的环向破坏应变集中分布在一固定区间。此外还得出微胶囊的环向破坏应变与粒径之间的关系如图 10 所示,环向破坏应变与粒径大小无关,经过分析,大部分集中在 29%~40% 范围内,统计的环向应变为 34.2% ± 5.1%,与 Mark 文中报道的石棉复合密胺树脂的断裂伸长率 30%~45% 相符^[14]。将微胶囊破坏时的压缩变形量与初始直径之比定义为压缩破坏应变 ϵ_p ,则 $\epsilon_p = h_p/D$ 。通过数据处理分析,发现微胶囊的压缩破坏应变同样与粒径大小无关(参见图 11),经过分析,大部分集中在 31%~38% 范围内,统计的压缩破坏应变为 34.5% ± 3.0%,与环向破坏应变数值相当。

综上所述,基于最大拉伸应变强度理论,求得微胶囊的环向破坏应变与粒径大小无关,是一个相对

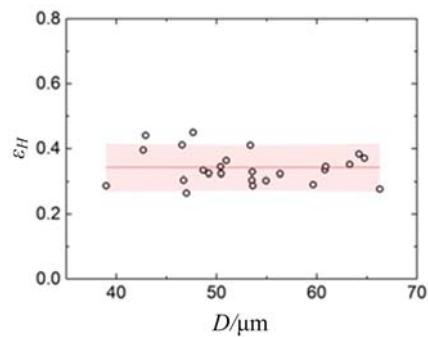


图 10 微胶囊环向破坏应变与粒径的关系

Fig. 10 Circumferential failure strain relationship with particle size

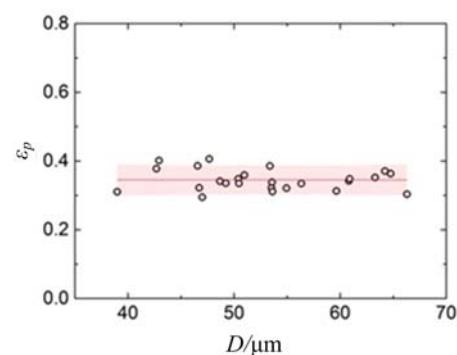


图 11 微胶囊压缩破坏应变与粒径的关系

Fig. 11 Compression failure strain relationship with particle size

稳定可靠的无量纲参量,因此可用于表征微胶囊的破坏极限。此外,统计的压缩破坏应变与环向破坏应变数值相当,趋势相符,可近似代替环向破坏应变,用于表征微胶囊的破坏极限。

3 结论

本文以石蜡相变微胶囊为研究对象,通过激光粒度仪测定微胶囊的粒径分布,借助激光共聚焦显微镜选取典型粒径的微胶囊单体,采用纳米压入仪和平底压头测试不同粒径微胶囊单体破坏载荷。基于对称变形和体积守恒假设,建立微胶囊单体破坏极限的评估方法。主要得出以下结论:

- (1) 密胺树脂壳石蜡相变微胶囊,中位径 D₅₀ 为 42.73 μm, 体积平均径 D [4,3] 为 53.37 μm, 在 29.7°C 开始发生熔融相变, 熔融温度为 34.8°C, 熔融相变潜热为 166 J/g。
- (2) 微胶囊破坏载荷随粒径的增大近似成线性增大。
- (3) 微胶囊承受的平均接触应力随压缩位移的增大而持续减小。
- (4) 微胶囊的压缩破坏应变和环向破坏应变分别为 34.5% ± 3.0% 和 34.2% ± 5.1%, 均与粒径大小无关, 属于可靠稳定的无量纲参量, 二者数值相当, 可相互等效, 用于评估微胶囊的破坏极限。

参考文献:

- [1] 戴彧, 唐黎明. 相变储热材料研究进展[J]. 化学世界, 2001, 42(12):662—666 (DAI Yu, TANG Liming. Research advances in phase change materials for thermal energy storage[J]. Chemical World, 2001, 42(12):662—666 (in Chinese))
- [2] 郑立辉, 方美华, 程四清, 等. 微胶囊化石蜡的制备和热性能[J]. 应用化学, 2004, 21(2):200—202 (ZHENG Lihui, FANG Meihua, CHENG Siqing, et al. Preparation and thermal properties of microencapsulated paraffin [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004, 21(2):200—202 (in Chinese))
- [3] 郝红, 梁国正. 微胶囊技术及其应用[J]. 现代化工, 2002, 22(3):60—62 (HAO Hong, LIANG Guozheng. Microencapsulation technology and its application[J]. Modern Chemical Industry, 2002, 22(3):60—62 (in Chinese))
- [4] 蔡利海, 张兴祥. 相变材料微胶囊的研究与应用[J]. 材料导报, 2002, 16(12):61—64 (CAI Lihai, ZHANG Xingxiang. Research and application of microencapsulated of phase change materials[J]. Materials Review, 2002, 16(12):61—64 (in Chinese))
- [5] 梁才航, 黄翔, 李毅, 等. 相变材料在建筑中的应用[J]. 建筑热能通风空调, 2004, 23(4):23—26 (LIANG Caihang, HUANG Xiang, LI Yi, et al. Application of phase change materials on buildings[J]. Building Energy & Environment, 2004, 23(4):23—26 (in Chinese))
- [6] Sun G, Zhang Z. Mechanical strength of microcapsules made of different wall materials[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242(1-2):307—311.
- [7] 时雨荃, 杜春霞, 赵镇南. 相变微胶囊壁材结构与力学强度及密封性的关系[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5):188—192 (SHI Yuquan, DU Chunxia, ZHAO Zhennan. The relationship between wall structure, mechanical strength and sealability of phase change microcapsules[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21(5):188—192 (in Chinese))
- [8] 王立新, 苏峻峰, 任丽. 一种密胺树脂为壁材的相变储热微胶囊致密性研究[J]. 精细化工, 2003, 20(12):705—708 (WANG Lixin, SU Junfeng, REN Li. Study of compactibility of thermal energy storage microcapsule with melamine formaldehyde resin as shell[J]. Fine Chemicals, 2003, 20(12):705—708 (in Chinese))
- [9] Ahangari M G, Fereidoon A. Effect of nanoparticles on the micromechanical and surface properties of poly (urea-formaldehyde) composite microcapsules[J]. Composites Part B Engineering, 2014, 56:450—455.
- [10] Lee J, Zhang M, Bhattacharyya D, et al. Micromechanical behavior of self-healing epoxy and hardener-loaded microcapsules by nanoindentation[J]. Materials Letters, 2012, 76(6):62—65.
- [11] 任晓亮, 王立新, 任丽. 原位聚合法制备相变储热微胶囊[J]. 功能材料, 2005, 36(11):1722—1724 (REN Xiaoliang, WANG Lixin, REN Li. Preparation of phase change materials microcapsules by in-situ polymerization [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(11):1722—1724 (in Chinese))
- [12] Xu J, Lei T. Combining thio-bromo “click” chemistry and raft polymerization: a powerful tool for preparing

- functionalized multiblock and hyperbranched polymers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(1):20—24.
- [13] 张泰华. 微/纳米力学测试技术: 仪器化压入的测量、分析、应用及其标准化[M]. 北京: 机械工业出版社, 2013: 29—81 (ZHANG Taihua. Micro/nano mechanics testing technology: instrumented indentation test, analysis, application and standardization[M]. Beijing: China Machine Press, 2013:29—81 (in Chinese))
- [14] Mark J E. Polymer data handbook[M]. Britain: Oxford University Press, 1999.

On the evaluation method of failure limit of monomer phase change microcapsule

CHEN Tong, PENG Guang-jian, ZHANG Tai-hua

(Institute of Micron/nano Mechanics Testing Technology and Application, College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Taking melamine resin shell paraffin phase change microcapsules as research object, particle size distribution of micro capsule was determined by laser particle size instrument. The typical size microcapsules were selected by laser scanning confocal microscopy (LSCM), their diameter and morphology were recorded. The failure load of microcapsule monomer with different particle sizes was measured by nano-indentation instrument and flat head indenter. Based on the assumption of symmetry deformation and volume conservation, a method for evaluating failure limit of microcapsule monomer was established. Study reveals that the failure load of microcapsule monomer near linearly increases along with the increase of particle size, but its compression failure strain and circumferential failure strain have nothing to do with size, are $34.5\% \pm 3.0\%$ and $34.2\% \pm 5.1\%$, respectively. So it is possible to take compression failure strain and circumferential failure strain to characterize the failure limit of microcapsule monomer.

Keywords: phase change microcapsules; failure load; failure limit; compressionstrain; circumferential strain