

series, Citus Books: London. – 1999. – Vol. 1, 2. 3. *Microencapsulation, Process and Applications* / Ed. J.E. Vandegaer. – N.Y., London: Plenum Press, 1974. – P. 180. 4. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. – М.: Химия, 1980. – 216 с. 5. Yoshinaga K., Iwasaki M., Teramoto M., Karakawa H. Control of polymer layer thickness in coating of monodispersed colloidal silica // *Polym. Polym. Comp.* – 1996. – № 4. – P. 163–172. 6. Hergeth W.D., Steinau U.J., Bittrich H.J., Schmutzler K. Submicron particles with thin polymer shells // *Progr. Colloid Polym. Sci.* – 1991. – 85. – P. 82–90. 7. Yoshinaga K., Nakashima F., Nishi T. Polymer modification of colloidal particles by spontaneous polymerization of surface-active monomers // *Colloid Polym. Sci.* – 1999. – 277. – P. 136–144. 8. Шевчук О.М., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., Токарєв В.С., Воронов С.А. Формування компатибілізуючих шарів на поверхні дисперсного оксиду цинку шляхом прищепленої полімеризації вінілових мономерів // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2004. – № 1. – С. 154–158. 9. Minko S., Voronov S., Tokarev V., Luzinov I. Polymer at interface: Synthesis, adsorption, conformation and reactivity. – Lviv: State University “Lvivska Polytechnica”, 1994. – 72 p. 10. Багдасарьян Г.С. Теория радикальной полимеризации. – М.: Наука, 1966. – 300 с. 11. Shafranska O., Tokarev V., Voronov A., Bednarska O., Voronov S. Graft Polymerization from a Silica Surface Initiated by Adsorbed Peroxide Macroinitiators. I. Adsorption and Structure of the Adsorbed Layer of Peroxide Macroinitiators on a Silica Surface // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21, No 8. – P. 3459–3469.

УДК 541.64; 541.182

В.С. Токарєв, В.О. Сердюк, Н.М. Букартик, Р.О. Монцібович
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

МІКРОКАПСУЛЮВАННЯ ПАРАФІНІВ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ПОЛІМЕРАМИ

© Токарєв В.С., Сердюк В.О., Букартик Н.М., Монцібович Р.О., 2010

Методом коацерваційно-екстракційного осадження одержано полімерні мікрокапсули з ядром на основі парафіну і функціоналізованою оболонкою. Досліджено вплив параметрів процесу та природи функціональних кополімерів на колоїдно-хімічні властивості мікрокапсул. Методом комплексного термічного аналізу підтверджено наявність капсульованого парафіну та визначено ефективність капсулювання.

Polymeric microcapsules with paraffin core and functionalized shell have been obtained via the method of coacervative-extraction precipitation. The influence of process parameters and functional polymer nature on the colloidal-chemical properties of microcapsules has been studied. The availability of encapsulated paraffin has been proved as well as the encapsulation efficiency has been determined via the method of complex thermal analysis.

Вступ. Постановка проблеми. Матеріали з фазовим переходом (МФП) щораз ширше застосовують у різних галузях, в промисловості і побуті, насамперед для систем терморегуляції [1] і накопичення теплової енергії [2]. Це зумовлено тим, що МФП можуть зберігати тепло майже ізотермічно, в достатньо вузькому інтервалі температур. Одними з таких перспективних матеріалів є парафіни, які характеризуються теплотою переходу 200–250 кДж/кг і можливістю регулювання температури фазового переходу шляхом підбору їхнього складу [3]. Тому вони можуть бути ефективними терморегуляторами і теплоносіями. Разом з тим для ефективної і довготривалої роботи цих матеріалів необхідно запобігати їх агломерації. Вирішенням цієї проблеми може бути мікрокапсулювання МФП, перевагами якого є: (1) зниження реакційної здатності парафіну за взаємодії з зовнішнім навколишнім середовищем, (2) збільшення області теплопередачі, і (3)

підвищення стійкості матеріалу ядра, завдяки покриттю, проти частих змін об'єму матеріалу носія при змінах його фазового стану.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Одержання мікрокапсульованих МФП здійснюють із застосуванням відомих методів, переважно, коацервації і дисперсного сушіння [4]. Метод міжфазної полімеризації також було використано для одержання поліуретанових оболонок на частинках н-гексадекану. У результаті формуються переважно сферичні частинки, розмір яких залежить, насамперед, від використаного методу і природи капсулюючого полімеру.

Мікрокапсулювання парафінів здійснювали із застосуванням різних полімерів як матеріалу оболонки. Так, Їе і Ксин-Ші [5] проводили капсулювання парафінів в поліетилен високої густини. У роботі [4] описано одержання парафіну, мікрокапсульованого в оболонки з термоеластопласту полі(стирен-блок-бутадієн-блок-стирен), з вмістом МФП до 80 %. У патенті [6] передбачено використання як капсулюючих матеріалів поліуретанів, нітрильного каучуку, полівінілового спирту, силіконів, акрилатних смол тощо. Желатину також можна використати для одержання мікрокапсул, що містять МФП. На кафедрі органічної хімії Національного університету "Львівська політехніка" розроблено методики синтезу функціональних, зокрема пероксидвмісних, кополімерів з регульованою поверхневою активністю та гідрофільно-ліпофільним балансом [7], які можуть бути використані для мікрокапсулювання парафінів.

Мета роботи. Робота присвячена дослідженню процесів формування полімерних мікрокапсул з ядром на основі твердих вуглеводнів і функціональною оболонкою та впливу параметрів процесу на колоїдно-хімічні властивості мікрокапсул.

Експериментальна частина. Як інкапсулюючі полімери використовувались функціональні пероксидвмісні кополімери (ФК) акрилонітрилу (АН), бутилметакрилату (БМА), малеїнового ангідриду (МА) акрилової кислоти (Ак) та пероксидного мономеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ПМ) з різним співвідношенням мономерних ланок (табл. 1). Синтез функціональних реакційноздатних кополімерів проводили радикальною кополімеризацією відповідних мономерів в етилацетаті за різних їх співвідношень (сумарна концентрація мономерів 3 моль/л) при 333 К у присутності пероксиду лаурилу як ініціатора (концентрація ініціатора – $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) [8].

Таблиця 1

Склад синтезованих ФК та їх колоїдно-хімічні властивості

Полімер	Склад мономерної суміші, мол. %						Вміст ланок мономерів в ФК, мол. %				$[\eta]^*$ $\times 10^2$, л/г	Загальна поверхнева енергія ФК та її складові, мН/м			ККМ, %	$\sigma_{\text{ККМ}}$, мН/м
	АН	БМА	Ст	МА	ПМ	Ак	АН	МА	ПМ	АК		γ_s	γ_s^d	γ_s^h		
ФК-1	50	30	10	10			48,3	7,5			3,51	35,7	28,2	7,5		
ФК-2	40	36			6	18	39,4		5,8	10,3	0,85				0,26	35,6
ФК-3	50	30			5	15	47,9		5,2	9,5	1,19				0,23	34,5

* Характеристична в'язкість в ацетоні при 25 °С.

Вміст ланок МА в ФК визначався зворотним потенціометричним титруванням карбоксильних груп. Вміст ланок АН визначався елементним [N] аналізом. Вміст пероксидних фрагментів в ФК та оболонці МК визначався за допомогою термічного розкладу пероксидвмісних ФК при 483 К в атмосфері аргону, після чого кінцеві газоподібні продукти розкладу аналізувались газохроматографічним методом [9].

Оцінювали компоненти поверхневої енергії ФК за методом двох рідин із застосуванням відомого рівняння [10]:

$$1 + \cos \theta = 2 \left[\frac{(\gamma_s^d)^{0,5} \cdot (\gamma_l^d)^{0,5}}{\gamma_l} + \frac{(\gamma_s^h)^{0,5} \cdot (\gamma_l^h)^{0,5}}{\gamma_l} \right]$$

де γ_s – поверхнева енергія твердої поверхні, мН/м; γ_l – поверхнева енергія рідини, мН/м; індекси d, h позначають дисперсну та полярну складову відповідно; θ – крайовий кут змочування. Загальна поверхнева енергія ФК та її компоненти обчислювались розв’язанням системи двох рівнянь із використанням визначених кутів змочування підкладинки двома рідинами. Для обчислень були використані такі величини складових поверхневої енергії рідин: вода – $\gamma_l = 72.8$ мН/м, $\gamma_l^d = 21.8$ мН/м, $\gamma_l^h = 51.0$ мН/м; йодистий метилен – $\gamma_l = 50.8$ мН/м, $\gamma_l^d = 48.5$ мН/м, $\gamma_l^h = 2.3$ мН/м.

Мікрофотографії МК були одержані з використанням оптичного мікроскопу (Карл Цейс, Німеччина). Середньочисельний (D_N), середньомасовий (D_W) розміри частинок та коефіцієнт полідисперсності (k_{pol}) були визначені статистичним обробленням мікрофотографій.

Дериватографічні дослідження проводились на дериватографі Q-1500 системи “Паулік-Паулік Ердей” у динамічного режимі, зі швидкістю нагрівання 5 °C/хв.

Результати і обговорення. Мікрокапсулювання парафіну проводили так. Спочатку готувалась дисперсія розчину ФК в етилацетаті, в який додавався парафін в кількості 30 % від ФК, у воді. Водним середовищем слугував водний розчин полівінілового спирту (ПВС) в насиченому водному розчині ЕА. Початкове об’ємне співвідношення органічної і водної фаз становило 1:10. Температура диспергування – 323 К. До одержаної дисперсії під час перемішування за допомогою крапельної лійки додавалась дистильована вода до співвідношення [органічна фаза] : [водна фаза] = 1:150÷1:450. Сформовані МК відділяли від водної фази фільтруванням дисперсії через капронове сито (60 мкм) з подальшим промиванням водою і сушінням при кімнатній температурі.

У результаті було одержано мікрокапсули з інкапсульованим парафіном та функціоналізованою оболонкою. Видно, що сформовані мікрокапсули мають ідеальну сферичну форму (рис. 1).

Для підтвердження того, що парафін є закапсульованим в полімерній оболонці мікрокапсул, ці мікрочастинки прогрівали до температури топлення парафіну 338–345 К і витримували протягом 5–10 хв., після чого охолоджували до кімнатної температури. Як виявилось, мікрокапсули в результаті прогрівання не змінюють своєї форми, а залишаються ідеально сферичними, не відбувалося злипання і розтікання, що притаманно для частинок парафіну.

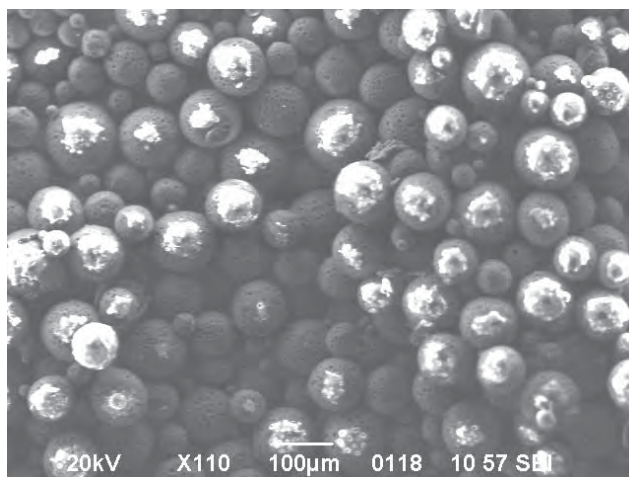


Рис. 1. Зображення мікрокапсул з інкапсульованим парафіном (досл. № 109, табл. 2)

Було досліджено вплив природи ФК та швидкості диспергування на розмір та розподіл за розміром синтезованих мікрокапсул (табл. 2).

**Умови створення та характеристики мікрокапсул з інкапсульованим твердим вуглеводнем
(Співвідношення фаз – 1:10, $T=323\text{ K}$)**

№ досл.	Кополімер	Швидк. дисперг., об/хв.	Средньо- чисельний розмір, мкм	Средньо- масовий розмір, мкм	Коефіцієнт полідис- персності	Вміст пероксид-них груп в МК [O _{акт}], %
109	ФК-1	500	70,6	101,8	1,44	-
112		600	62,8	80,4	1,28	-
H1	ФК-2	500	40,8	52,2	1,28	0,64
H2		600	32,5	36,9	1,14	0,63
H5	ФК-3	"_"	27,6	31,2	1,13	0,35
H8*		"_"	31,5	38,8	1,23	0,34

* Зразок отримувався в присутності $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Як і очікувалось, зі збільшенням швидкості перемішування зменшується розмір мікрокапсул для всіх кополімерів, оскільки швидкість диспергування визначає розмір мікрокрапель дисперсії о/в, на поверхні яких внаслідок фазового розділення утворюється полімерна оболонка. В цьому ж ряду зменшується і коефіцієнт полідисперсності. Природа і будова ФК також впливають на розмір мікрокапсул. Видно, що під час використання непероксидного ФК, молекулярна маса якого є найвищою, утворюються крупніші частинки (60–70 мкм). В той же час, у випадку пероксидвмісних ФК, молекулярна маса яких відрізняються незначно, розмір сформованих мікрокапсул визначається, передусім, гідрофільно-ліпофільним балансом (і, як наслідок, поверхневою активністю) ФК. Так, для ФК-3, ККМ і $\sigma_{\text{ККМ}}$ якого мають нижчі значення, розмір частинок також зменшуються. Також показано, що оброблення мікрокапсул розчином $\text{Ba}(\text{OH})_2$, який вводився в дисперсію для забезпечення структурування оболонки, практично не впливає на розмір частинок і коефіцієнт полідисперсності.

Для підтвердження наявності і визначення кількості закапсульованого твердого вуглеводню – парафіну – було проведено комплексний термічний аналіз сформованих мікрокапсул.

Відповідно, для цього спочатку проведено дериватографічне дослідження чистого парафіну (рис. 2). Як і очікувалось на кривій ДТА (диференційно-термічна крива) присутній істотний ендотермічний ефект в області температур 314–375 K, з вершиною піка при температурі 337 K. До того ж, на кривій ТГ (термогравіметрична крива) в згаданій області температур не виявлено втрати маси.

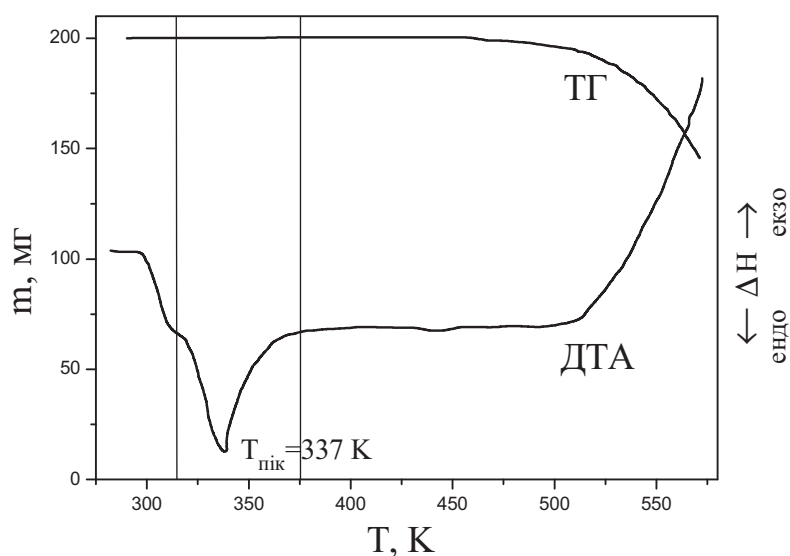


Рис. 2. Комплексний термічний аналіз парафіну (наважка зразка 200 мг)

Наступним кроком було дослідження мікрокапсул з інкапсульованим парафіном (рис. 3). Як видно, на кривій ДТА існує характерний для чистого парафіну ендотермічний ефект в інтервалі температур 321–350 К. Однак температура вершини піку ендотермічного ефекту становить 334 К. На кривій ТГ в згаданій області температур відбувається незначна втрата маси. Враховуючи значення площ ендоефектів кривих ДТА, обмежених температурним інтервалом 314–375 К дериватограми рис. 2 і обмежених температурним інтервалом 321–350 К дериватограми рис. 3, було розраховано вміст інкапсульованого парафіну. Визначений вміст парафіну становить $\approx 27,2$ % мас. Тобто, ефективність капсулювання становить ≈ 91 %. До того ж на кривій ДТА зразка на основі пероксидвмісного кополімеру з'являється екзотермічний пік при температурі 460 К, що свідчить про наявність пероксидних фрагментів в оболонці мікрокапсул.

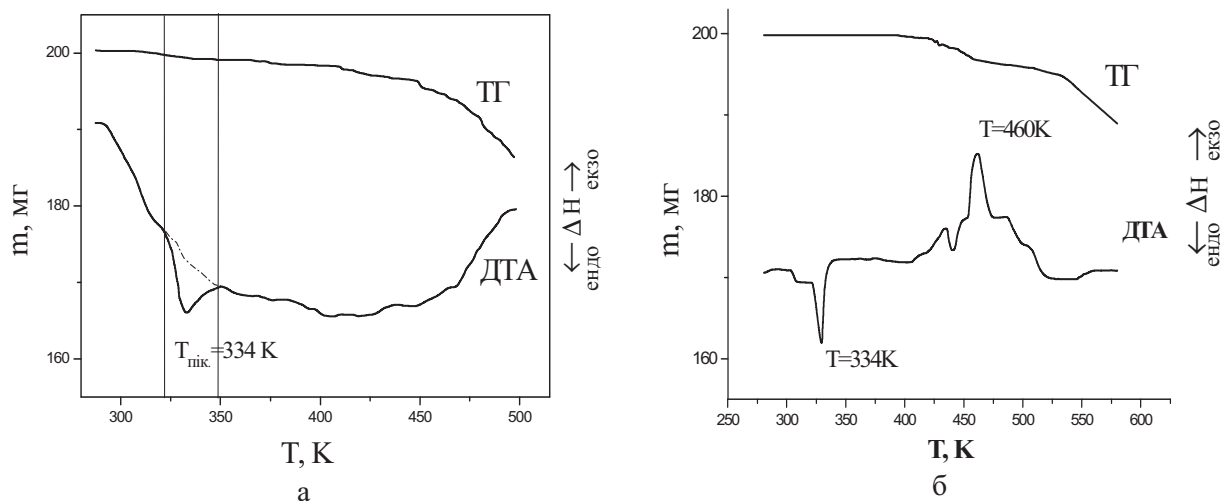


Рис. 3. Комплексний термічний аналіз мікрокапсул із закапсульованим парафіном на основі непероксидного кополімеру РК-46 (а) та пероксидвмісного РК-4 (б) (наважка зразка 200 мг)

Висновки. Отже, розроблений метод екстракційно-коацерваційного мікрокапсулювання із застосуванням синтезованих поліфункціональних тетраполімерів забезпечує одержання мікрочастинок з інкапсульованим твердим вуглеводнем регульованого розміру і розподілу за розміром, які можуть бути використані для створення систем терморегуляції і накопичення теплової енергії.

1. Bryant Y.G., Colvin D.P. *Fabric with reversible enhanced thermal properties* // US Patent № 5366801 (1994). 2. Hawlader M.N., Uddin M.S., Khin M.M. *Microencapsulated PCM thermal-energy storage system* // J. Appl. Energ. – 2003. – 74. – P. 195–202. 3. Bo He. *High-capacity cool thermal energy storage for peak shaving – a solution for the energy challenges in the 21st century* / Ph.D. Thesis in Chemistry. – Dep. of Chem. Eng. and Technol. Energy Processes KTH, Stockholm, Sweden. – 2004. 4. Min X., Bo F., Kecheng G. *Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity* // Energ. Convers. Manage. – 2002. – 43. – P. 103–108. 5. Ye H., Xin-shi G. *Preparation of polyethylene–paraffin compounds as a form-stable solid–liquid phase change material* // Solar Energ. Mater. Solar Cells. – 2000. – 64. – P. 37–44. 6. Colvin D.P., Bryant Y.G., Driscoll J.C. *Thermal insulating coating employing microencapsulated phase change material and method* // US Patent № 5804297 (1998). 7. Minko S., Voronov S., Tokarev V., Luzinov I. *Polymer at interface: Synthesis, adsorption, conformation and reactivity*. – Lviv: State University “Lvivska Polytechnica”, 1994. – 72 p. 8. Курганский В.С., Пучин В.А., Воронов С.А., Токарев В.С. *Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами* // Высокомогл. соед. – 1983. – Т (А) 25. – № 5. – С. 997–1004. 9. Васильев В.П., Глусь Л.С., Губарь С.П. *Разработка газохроматографического метода анализа пероксидного мономера ВЭП* // Вестн. Львов. политехн. ин-та. – 1985. – № 191: Химия, технология веществ и их применение. – С. 24–26. 10. Ван Кревелен Д.Е. *Свойства и химическое строение полимеров*. – М.: Химия, 1976. – 416 с.