

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАНУЛ МИКРОКАПСУЛИРОВАННОГО ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА

©2014 Ю. С. Альбинская<sup>1</sup>, Ф. Рёсснер<sup>2</sup>, М. С. Базаржани<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, ул. 20-летия Октября, 84,  
394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Ольденбургский университет им. Карла фон Оссиетцкого, AmmerländerHeerstraße 114—118, D-26129  
Oldenburg, Germany  
e-mail: usa.17@yandex.ru

Передано в редакцию 18.06.2014 г.

**Аннотация.** Разработаны научно-практические подходы получения микрокапсул теплоаккумулирующего материала требуемого состава путем синтеза. Изучены термоаналитические и структурные свойства синтезированных микрокапсул в сравнении с существующими микрокапсулами химического концерна BASF методом дифференциальной сканирующей калориметрии и оптической микроскопии.

**Ключевые слова:** микрокапсулы, латентный теплонакопитель, фазовое состояние, термоаналитические методы, дифференциальная сканирующая калориметрия, оптическая микроскопия.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной остается проблема сохранения теплоты в помещениях различного назначения. Для экономии энергозатрат на отопление мы «утепляем» здания, создаем эффективные системы теплоснабжения и обогрева и поддерживаем комфортный микроклимат в помещении, однако, длительность отопительного сезона не уменьшается, энергетические ресурсы с каждым днем становятся дороже, а бережное использование тепловой энергии становится все более востребованным [1].

В данном направлении в Воронежском ГАСУ (Россия) и Ольденбургском университете им. Карла фон Оссиетцкого (Германия) ведутся разработки по созданию нового материала, который может аккумулировать теплоту за счет фазовых переходов, обеспечивая поглощение и выделение избыточной теплоты [2—6].

В качестве исходного объекта исследования был выбран микрокапсулированный материал с латентным теплонакопителем производства химического концерна BASF—MicronalDs 5038 X. Материал представляет собой скрытый микрокапсулированный накопитель теплоты в виде гранул с ядром вещества с фазовым переходом, заключен-

ного в полиакриловую оболочку. Принцип действия микрокапсул заключается в изменении фазового состояния под действием температуры окружающей среды. Так, например, при увеличении внешней температуры более 25—30 °С микрокапсулированный материал поглощает избыточную теплоту за счет перехода материала ядра из твердого состояния в жидкое. Когда температура окружающей среды уменьшается ниже 20 °С, капсулы отдают поглощенную теплоту за счет фазового перехода жидкое-твердое [7—9].

Исходный материал MicronalDs 5038 X, хотя и обладает вышеперечисленными достоинствами, имеет ряд недостатков. В частности, процесс синтеза микрокапсул достаточно сложен из-за применения многокомпонентных смесей, а оболочка микрокапсул состоит из полимеров, которые получены реакцией полимеризации мономерной смеси со специальным мономером с минимум 2-мя несопряженными этиленовыми двойными связями.

Целью нашей работы является улучшение технических характеристик микрокапсул и упрощение способа их изготовления. Для этого были предложены и разработаны микрокапсулы с оболочкой на основе кремнийорганических соединений, где в качестве материала ядра использовался парафин [10].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс синтеза микрокапсул состоит из следующих операций: изготовление эмульсии парафина (аккумулятора теплоты) в водном растворе, поликонденсации материала оболочки алкокси-алкил силоксана, фильтрация полученного материала и его сушка.

Исследования микроструктуры и состояния поверхности гранул осуществлялось с применением оптической микроскопии. Для исследования были использованы два материала: исходные капсулы MicronalDs 5038 X и синтезированные капсулы.

Внешний вид капсул, полученных при съемке оптическим микроскопом, представлен на рис. 1.

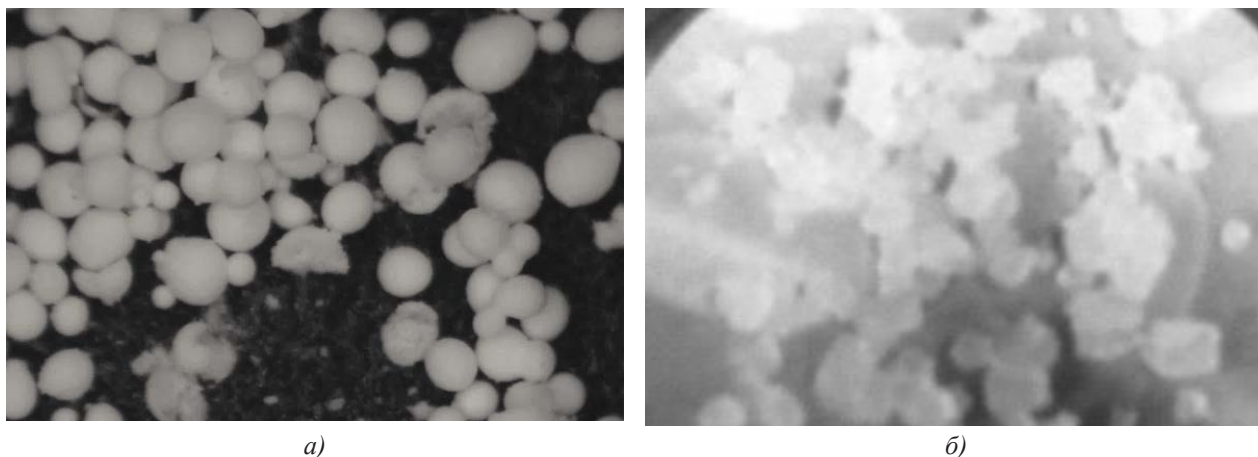


Рис. 1. Изображение капсул: а) исходные капсулы MicronalDs 5038 X; б) синтезированные капсулы после полного цикла синтеза

Важную группу методов исследований капсул в нашей работе составляли термоаналитические методы [11, 12], основанные на регистрации параметров микрокапсул, которые изменяются в условиях программированного воздействия температуры. Одним из методов термического анализа является дифференциальная сканирующая калориметрия — ДСК [13, 14]. В данной работе метод ДСК был выбран из-за возможности определения температурных изменений, происходящих в капсулах при нагревании и охлаждении, и расчета количества теплоты поглощаемого и выделяемого ими. Измерения проводились калориметром DSCQ100 [15]. При этом капсулы нагревались в алюминиевом тигле вместе с пустым открытым алюминиевым тиглем в непрерывном потоке азота. Открытый тигель использовался для обеспечения постоянного давления и возможности выноса материала ядра. Подвод энергии регулировался таким образом, что температуры обоих тиглей во время всего процесса нагревания оставались одинаковыми. Если в испытуемом материале происходило физическое изменение, то к нему за единицу времени подводилось больше энергии, чем к пустому тиглю. На основе разницы затраченной энергии определялась энтальпия плавления и кристаллизации капсул.

Температурная программа состояла из 5 шагов. В шагах 1, 4 образец нагревался от  $-40$  до  $+60$  °С со скоростью  $4$  °С/мин, а в шагах 2, 5 с такой же скоростью охлаждался. Шаг 3 был изотермическим, при котором температура в течение 1 часа поддерживалась равной  $+60$  °С и  $-40$  °С. Такой интервал температур был выбран, чтобы обеспечить максимально возможный на практике температурный диапазон нагревания и охлаждения. Отклонения полученных значений при измерении температур составляли —  $0.3\%$ , при измерении энтальпии —  $0.1\%$ .

Экспериментальная кривая представляет собой запись зависимости дифференциального теплового потока  $dQ/dT$  от температуры. Пик, направленный вверх, соответствует эндотермическому эффекту, направленный вниз — экзотермическому.

Результаты измерения термоаналитических кривых для исходных капсул MicronalDs 5038 X представлены на рис. 2, а синтезированных капсул — на рис. 3.

Минимумы и максимумы на термоаналитических кривых обусловлены эндотермическими и экзотермическими эффектами, связанными с фазовыми переходами. Так, максимум эндотермического эффекта для капсул Micronal был достигнут при  $t = 26.8$  °С при энтальпии плавления  $\Delta H_{пл} = 91.9$  Дж/г,

экзотермического эффекта — при  $t = 20.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  при энтальпии кристаллизации  $\Delta H_{\text{кр}} = 93.5\text{ Дж/г}$ . Причем

на кривой (рис. 2.) наблюдаются два пика поглощения и выделения теплоты.

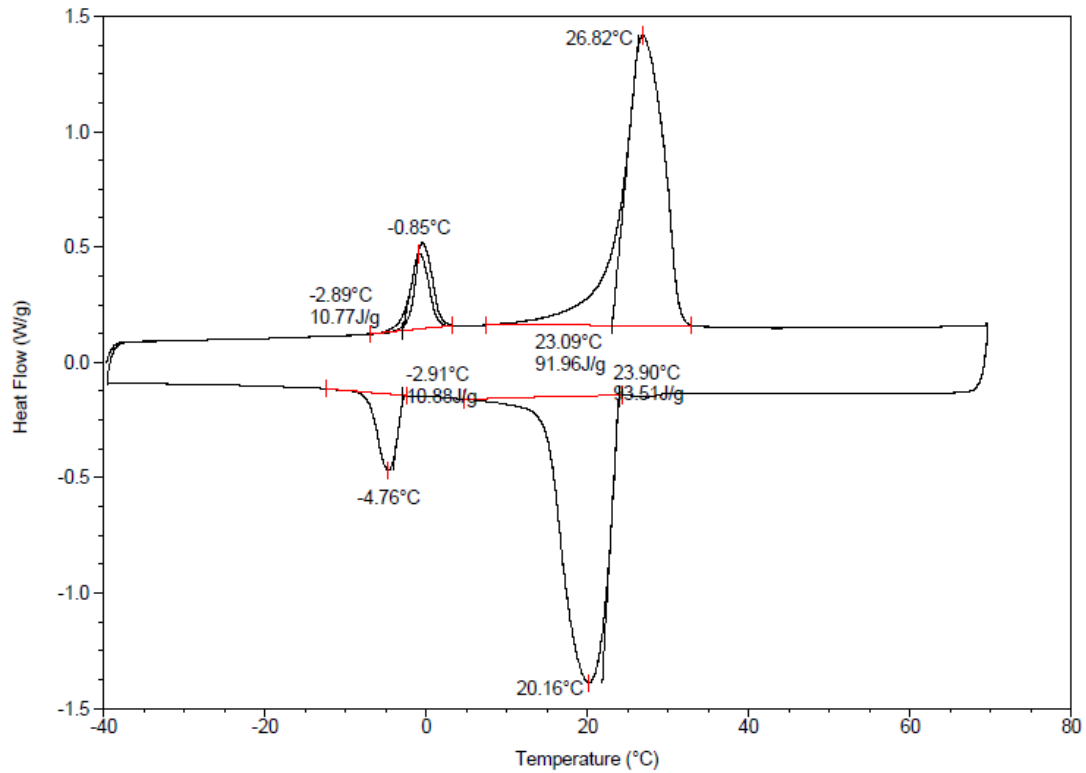


Рис. 2. Термоаналитическая кривая ДСК капсул MicronalDs 5038 X при изменении температур от  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$

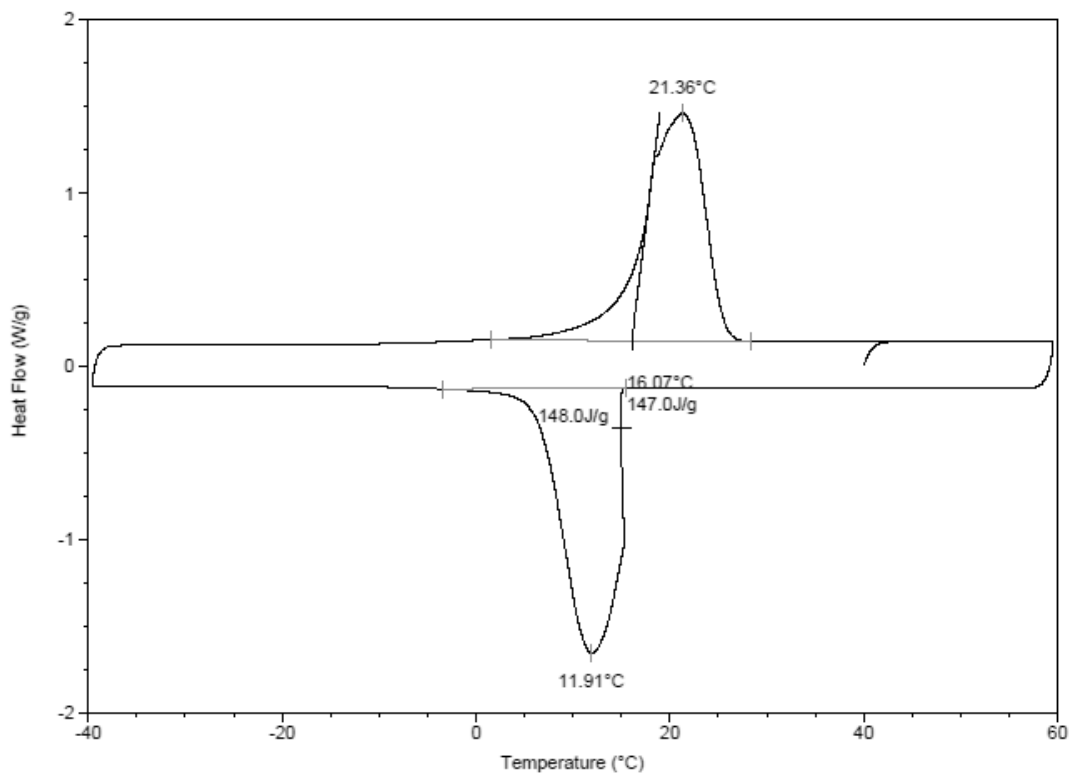


Рис. 3. Термоаналитическая кривая ДСК синтезированных капсул при изменении температур от  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Для синтезированных капсул максимум эндотермического эффекта наблюдается при  $t = 21.3 \text{ }^\circ\text{C}$  при энтальпии плавления  $\Delta H_{\text{пл}} = 147.0 \text{ Дж/г}$ , экзотермического эффекта — при  $t = 11.9 \text{ }^\circ\text{C}$  при энтальпии кристаллизации  $\Delta H_{\text{кр}} = 148.0 \text{ Дж/г}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам анализа термоаналитических кривых были составлены сводные сведения термоаналитических показателей микрокапсул, которые представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Термоаналитические свойства микрокапсул

№ п/п	Наименование капсул	Наименование показателей							
		Температурный интервал от $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ до $0 \text{ }^\circ\text{C}$				Температурный интервал от $0 \text{ }^\circ\text{C}$ до $+60 \text{ }^\circ\text{C}$			
		$t_{\text{макс. пл}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс. кр}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{ Дж/г}$	$\Delta H_{\text{кр}}, \text{ Дж/г}$	$t_{\text{макс. пл}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$t_{\text{макс. кр}}, \text{ }^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{ Дж/г}$	$\Delta H_{\text{кр}}, \text{ Дж/г}$
1	Исходные Micronal Ds 5038X	-0.9	-4.8	10.7	10.8	26.8	20.1	91.9	93.5
2	Синтезированные	-	-	-	-	21.3	11.9	147.0	148.0

Таким образом, исследования, выполненные с помощью ДСК, позволили определить температурные интервалы фазовых превращений исходного и синтезированного капсулированных материалов. Экспериментально установлено, что данные материалы имеют различные температуры кристаллизации и плавления. Так, для капсул MicronalDs 5038 X данный диапазон температур составляет  $20.1\text{—}26.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , а для синтезированных капсул — находится в диапазоне  $11.9\text{—}21.3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Диапазон температур зависит от теплоаккумулирующих свойств ядер капсул, которые в материале Micronal состоят из липофильных групп, а в синтезированных капсулах материалом ядра служит парафин. Ядра парафина в синтезированных капсулах обладают более высокими показателями энтальпии фазовых переходов, равной  $148 \text{ Дж/г}$ .

Наличие в капсулах Micronal двух пиков поглощения и выделения теплоты (рис. 1) объясняется следующим. Вследствие различной водоотталкивающей способности поверхности гранул, изменяется и энтальпия фазового перехода при вариации температурных диапазонов. Синтезированные капсулы с кремнийорганической оболочкой имеют более гидрофобную поверхность, чем капсулы Micronal с полиакриловой оболочкой, на поверхности которой содержится вода, связанная с полярными группами. Присутствие воды в исходных капсулах объясняет и наличие двойных пиков в области температур  $-0.9\text{—}-4.8 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Дальнейшие наши исследования будут направлены на расширение температурного диапазона фазовых переходов синтезированных капсул за счет применения парафинов разного типа; проверку устойчивости капсул к действию высоких температур (выше  $+60 \text{ }^\circ\text{C}$ ); оценку сохраняемости структуры оболочки капсул при многократных температурных переходах с применением электронной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии; установление областей применения микрокапсул на различных строительных объектах для улучшения их теплофизических свойств.

### ВЫВОДЫ

Полученные путем синтеза микрокапсулы обладают необходимыми теплоаккумулирующими свойствами, не уступающими капсулам Micronal, а по величине запасаемой теплоты даже превосходящими их.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Германской Службы академических обменов (DAAD), Министерства образования и науки РФ по программе «Михаил Ломоносов» 2013—2014 гг. (№ А/12/75386).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теплоизоляция сегодня: предупрежден — значит, вооружен. Термопласт Л. Липецк, 2004. Режим доступа: <http://www.termoplast-l.ru/node/13/>.
2. Рёсснер Ф., Рудаков О. Б., Альбинская Ю. С. // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия «Физико-

химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии». 2011. № 5. С. 64—70.

3. Альбинская Ю. С., Усачев С. М., Рёсснер Ф. и др. // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия «Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии». 2013. № 2 (7). С. 21—27.

4. Roessner F., Elberfeld D. Пат. DE000019954772A1 (1999). Германия // С. А. 2001.

5. Roessner F., Elberfeld D. Пат. DE000019954771 (1999). Германия // С. А. 2001.

6. Roessner F., Elberfeld D. Пат. DE000019954769A1 (1999). Германия // С. А. 2001.

7. Косых О. // Строительство и недвижимость в Воронежском регионе. 2012. № 39. С. 8.

8. Kuznik F., Damien D., Kevyn J., et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. V. 15. № 1. P. 379—391.

9. Cabeza L. F., Castellón C., Nogués M., et al. // Energy and Buildings. 2007. V. 39. № 2. P. 113—119.

10. Рёсснер Ф., Рудаков О. Б., Перцев В. Т. и др. Заявка на пат. 2012139785/20 (064301) (2012). Россия // МПК C09 K5/06 или C08.

11. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.

12. Майорова А. Ф. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 10. С. 50—54.

13. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика. М.: Химия, 1989. 90 с.

14. Горбачук В. В., Зиганшин М. А., Новиков В. Б. и др. Руководство к спецпрактикуму по химической термодинамике. К.: Химия, 2005. 59 с.

15. Instrument Control Getting Started Guide: Q Series™ / New Castle. 2004. Revision E. 28 pp.

---

Альбинская Юлия Сергеевна — аспирант кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел. (952) 1012636, e-mail: usa.17@yandex.ru

Рёсснер Франк — д. х. н., профессор кафедры технической химии, Ольденбургский университет им. Карла фон Оссиетцкого; тел.: (49441) 7983355, e-mail: Frank.roessner@uni-oldenburg.de

Базаржани Махди Сейфоллахи — д. х. н., научный сотрудник кафедры технической химии, Ольденбургский университет им. Карла фон Оссиетцкого; e-mail: mahdi.seifollahi.bazarjani@uni-oldenburg.de

Albinskaia Iu. S. — post graduate student of the Department of Technology of Building Materials, Products and Structures, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (952) 1012636, e-mail: usa.17@yandex.ru

Roessner F. — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Technical Chemistry, Carl von Ossietzky Universitaet Oldenburg; tel.: (49441) 7983355, e-mail: Frank.roessner@uni-oldenburg.de

Bazarjani M. S. — Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Department of Technical Chemistry, Carl von Ossietzky Universitaet Oldenburg; e-mail: mahdi.seifollahi.bazarjani@uni-oldenburg.de