



Preparation of Novel Particles with Encapsulated Heat Storage Material by Microsuspension Polymerization

CHAIYASAT, Preeyaporn

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

2008-09-25

(Date of Publication)

2008-10-10

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4400

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004400>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏 名 CHAIYASAT Preeyaporn

博士の専攻分野の名称 博士（学術）

学 位 記 番 号 博い第 755 号

学位授与の 要 件 学位規則第 5 条第 1 項該当

学位授与の 日 付 平成 20 年 9 月 25 日

【 学位論文題目 】

Preparation of Novel Particles with Encapsulated Heat Storage Material by Microsuspension
Polymerization(マイクロサスペンション重合による熱輸送物質を内包した新規なカプセル粒子の合成)

審 査 委 員

主 査 教 授 大久保 政芳

教 授 西野 孝

教 授 松山 秀人

Microencapsulated heat storage materials have been studied and have attracted more and more attention in recent years. They have been widely used in many fields, such as heating and air conditions of building, solar and nuclear heat storage, thermal adaptable fibers, and climate environmental control for vegetation and seeds in agriculture. The main advantages of heat storage material encapsulation are providing large heat transfer area, reduction of the materials reactivity towards the outside environment and controlling the changes in volume of the storage materials as phase change occurs. Many methods have been studied to prepare microcapsules.

In this research, micron-sized, monodisperse cross-linked capsule particles encapsulating *n*-hexadecane (HD), one of heat storage materials, were produced by microsuspension polymerization utilizing the Self-assembling of Phase Separated Polymer (SaPSeP) method of monomer(s)/HD droplets prepared by the Shirazu Porous Glass (SPG) membrane emulsification technique. The presence of HD accelerated phase separation of polydivinylbenzene (PDVB) formed in the droplets even in an early stage of the polymerization. The phase separated PDVB moved toward the interface of the droplets to form capsule particles. The thermal properties of encapsulated HD and performance of capsule particles were determined from the viewpoint of heat storage application.

The heat of melting (H_m) corresponding to the heat of solidification (H_s) of the pure HD used was approximately 230 J/g, and its melting temperature (T_m) corresponding to solidification temperature (T_s) was approximately 15 °C. It was found that H_s of HD encapsulated in PDVB particles was much lower than that of pure HD. Moreover, T_s of the encapsulated HD was also approximately 10 °C lower than that of

the pure HD called supercooling while T_m still remained at 15 °C. The reason of T_s decreasing may be based on a compartmentalization effect that is impurities located in capsule particle can not induce the nucleation of HD encapsulated in the other particles. In the bulk system, it is known that there is an impurity that works as a trigger for the nucleation resulting in heterogeneous nucleation. In emulsion, the numbers of impurity that usually cause heterogeneous nucleation as in bulk phase are distributed among a large number of isolated droplets. Therefore, the probability for heterogeneous nucleation for all droplets is drastically reduced. These phenomena are, of course, negative with regards to application as heat storage materials.

In Chapter 1, to solve the problem with the reduction of H_s , the copolymerizations of DVB and acrylic monomers such as butyl acrylate (BA) and ethyl acrylate (EA) were carried out. H_s increased with an increase of acrylic monomer content up to that of pure HD. This seems to be based on the fact that the copolymerization of polar monomers enhances the phase separation of copolymer chains in HD, eventually resulting in the complete isolation of the HD core from the polymer shell. This HD core seems to be more smoothly solidified than incompletely isolated HD locating in the inner interface of polymer shell, leading to the increase of H_s with acrylic monomer content. The double-layered structure consisting of acrylate-rich inner shell and DVB-rich outer shell was formed in the shell of P(DVB-acrylate) capsule particles. The acrylate-rich inner shell is expected to contribute to an increase in H_s value of the encapsulated HD due to their hydrophilicity.

In Chapter 2, it was also found that PDVB particles of different shell thicknesses

resulted in different particle shapes. In the case of a thicker shell ($DVB/HD = 2/2$, w/w), a single water domain was observed in the HD core encapsulated in spherical capsule particles. On the other hand, in the thinner shell ($DVB/HD = 2/3$, w/w) nonspherical capsule particles without water domain in the HD core were prepared because the shell strength was insufficient, a part of the shell buckled due to external pressure before the water penetration. The formation of water domain and its influence on the thermal properties of encapsulated HD were clarified. The water domain was not observed for particles taken just after the polymerization and kept at 70 °C, but it was gradually formed with an increase of the size during cooling process from 70 °C to room temperature. This is because the density of HD increases with the decrease of temperature leading to the formation of space inside the capsule particles. When the shell strength is enough to withstand the external pressure derived from the evacuated space, water penetrated into HD core through the shell without shape transformation of the capsule particles. The differential scanning calorimetric (DSC) thermogram of spherical capsule particles containing water domain had bimodal solidification curve consisting of lower and higher temperature-side peaks whereas the other ones showed a sharp single peak without lower temperature-side peak. That is, the encapsulated HD containing the water domain required longer time and lower temperature to complete the solidification than the pure HD, which is negative for its application. However, the lower temperature-side peak gradually disappeared with an increase of capsule particle diameter, which seems to be based on the decrease of total interfacial area between the water domains and encapsulated HD in the capsule particles. The increase of capsule

particle diameter also improved the problem with supercooling. T_s of the encapsulated HD increase with particle diameter due to the increase of the probability for heterogeneous nucleation for all particles.

In Chapter 3, once the spherical particles containing water domain were dried and the water domain was replaced with air, the problem with partial lowered of T_s was also solved. The air domain was also found in the encapsulated HD core after solidification because of shrinkage of the HD. The effect of the air domain formed in the HD core on the thermal endurance, stability of thermal properties with long-term thermal cycled, of the encapsulated HD was studied by continuously measure accelerated 100 melting/freezing cycles of aqueous dispersion sample with DSC. It was found that the presence of the air domain did not affect the thermal properties and endurance of the encapsulated HD.

In Chapter 4, the formation of a single water domain in the HD core was also influenced by the presence of residual monomer in capsule particles. The single water domain was not formed in the encapsulated HD at low conversion containing high amount of residual DVB. It may be due to the residual monomer affect the shrinkage of DVB/HD core with the polymerization and during cooling after the polymerization. The percentage of water domain increased with conversion resulting in the appearance of lower temperature-side peak of bimodal solidification curve. Moreover, the presence of residual monomer also affected the thermal property of the encapsulated HD. The residual monomer led to the decrease of T_s of the encapsulated HD, which is negative for heat storage application. However, this influence gradually decreased with an

(氏名: CHAIYASAT Preeyaporn NO. 5)

increase of the conversion by increase of initiator concentration or polymerization time.

In Chapter 5, the effect of shell strength on the shape and performance of cross-linked capsule particles was also studied. PDVB capsule particles with various DVB/HD ratios were prepared. Their shell strengths were determined in the term of compressive strength and the amount of broken particles with homogenization. PDVB capsule particles of different shell thicknesses resulted in the different particle shapes and shell strengths. The thicker shell, spherical particles consisting of a single water domain in HD core, showed higher shell strength and lower amount of broken particles than the thinner ones which is nonspherical. In the case of P(DVB-BA) particle, it also showed lower shell strength and higher amount of broken particles than PDVB due to its lower cross-linked density and glass transition temperature. However, their performances in the term of thermal recycle usage tested with DSC were not significant different. Their thermal properties of encapsulated HD showed insignificantly changed throughout accelerated 100 melting/freezing cycles. Moreover, the capsule particles were not broken because no pure HD peak due to the leakage of encapsulated HD by the thermal cycling was observed in either case.

The field of capsule particle preparation is of great interest and rapidly grows in recent years for various applications. The micron-sized, monodisperse cross-linked capsule particles encapsulating HD is successfully prepared by microsuspension polymerization utilizing the SaPSeP method. The problems with the encapsulation on the thermal properties of encapsulated HD were improved to prepare excellent capsule particles with high performance for heat storage application.

(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	CHAIYASAT PREEYAPORN		
論文 題目	Preparation of Novel Particles with Encapsulated Heat Storage Material by Microsuspension Polymerization (マイクロサスペンション重合による熱輸送物質を内包した新規なカプセル粒子の合成)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	大久保 政芳
	副 査	教 授	西 野 孝
	副 査	教 授	松 山 秀 人
	副 査		
	副 査		
要 旨			
本論文は、マイクロサスペンション重合による熱輸送物質を内包した新規なカプセル粒子の合成に関する研究である。近年、潜熱や顕熱を利用した蓄熱材は、冷暖房システムや熱適合性ファイバーなど様々な分野において用いられ、注目を集めている。また、このような蓄熱材を内包したカプセル粒子は、伝熱面積が大きく、外界との反応を抑制でき、相転移に伴う蓄熱材の体積変化を制御できるといった利点を有することから数多くの研究がなされている。本研究では、Shirasu Porous Glass (SPG)膜乳化装置を用い、モノマー／ヘキサデカン(HD)の懸濁滴を作製後、Self-assembling of Phase Separated polymer (SapSep)法を用いたマイクロサスペンション重合を行うことで、蓄熱材であるHDを内包したミクロンサイズの大きさの揃った架橋性カプセル粒子を作製した。さらに、蓄熱材としての応用を見据え、内包したHDの熱特性及びカプセル粒子の性能について検討を行った。 純HDの融解熱(H_m)・凝固熱(H_s)は約230 J/gであり、融点(T_m)・凝固点(T_s)は約15°Cであるのに対し、ポリジビニルベンゼン(PDVB)カプセル粒子に内包されたHDのH_sは、純HDのそれより大幅に減少した。また、内包されたHDのT_mが依然として15°Cであるのに対し、T_sは約10°Cとなり、過冷却現象が確認された。これは、カプセル粒子中にある不純物が、他の粒子中に内包されたHDの核形成に影響を及ぼさないというcompartmentalization効果によるものと考えられる。バルク系では、系内に存在する不純物が核形成を引き起こす異種核となることがよく知られている。一方、エマルションでは、バルク系では異種核となりうる不純物が多数の滴に分配されるため、異種核形成が起きる可能性が大幅に減少する。このような現象は、蓄熱材としての応用を考えた際には問題となる。 第1章では、過冷却問題の解決を目指し、DVBとアクリレート系モノマーであるブチルアクリレート(BA)やエチルアクリレート(EA)を共重合することで作製したカプセル粒子に関する検討を行っている。アクリレート系モノマーの組成増加に伴い、H_sは純HDのそれと同程度にまで増加し、過冷却の抑制が確認された。これは、DVBリッチな外壁とアクリレートリッチな内壁から成る二層構造のカプセル壁を有するP(DVB-アクリレート)カプセル粒子において、アクリレートリッチな内壁は親水性であるため、内壁からHD相が完全に分離することで、内壁にHDが存在する場合よりも、HD相が凝固しやすくなったためであると考えられる。 第2章では、架橋性カプセル粒子に内包されたHD相内部に形成される水ドメインが熱特性に及ぼす影響について検討を行っている。PDVBカプセル粒子は、カプセル壁の厚みにより粒子の形状が変わることを明らかにした。カプセル壁が厚い(DVB/HD = 2/2, w/w)場合には、真球状のカプセル粒子が観察され、HD相内部に単一の水ドメインが観察された。一方、カプセル壁が薄い			

氏名	CHAIYASAT PREEYAPORN
(DVB/HD = 2/3, w/w)場合には、カプセル壁の強度が十分ではなく、水が浸入する前に外圧によりカプセル壁の一部が陥没したお椀状の粒子が形成されるため、HD 相内部には水ドメインが観察されなかった。この前者のカプセル粒子において、水ドメインは重合後 70℃ に保温した状態では観察されなかったが、温度を室温に低下させるにつれ、ドメインサイズが徐々に増大することを確認した。これはカプセル壁が強固であることから、粒子形状を維持したまま、温度低下による HD の体積収縮分を埋めるため水が粒子内部に侵入したためであると考えられる。この両カプセル粒子について示差走査熱量計 (DSC) 測定を行ったところ、水ドメインを含む真球状カプセル粒子では、内包された HD の低温側及び高温側ピークから成るバイモーダルな凝固曲線が得られたのに対し、水ドメインを含まないお椀状の粒子では、内包された HD の低温側のピークはなく、単一の狭いピークが得られた。つまり、水ドメインを含む真球状カプセル粒子の場合、HD の凝固には、純 HD より低温かつ長時間を要し、蓄熱材への応用には不適であると考えられる。しかし、この問題については粒子径を増大させることで、低温側のピークは消失し、改善されることを明らかにした。これは粒子径の増加に伴い、内包された HD 相と水ドメインとの総界面積が減少したためであると考えられる。また内包された HD の T_g は粒子径の増加に伴い、より高い値を示し、過冷却が抑制されることを確認しており、これは粒子径の増加に伴い、異種核が形成する確率が高くなったためであると考えられる。 第 3 章では、水及び空気ドメインを含む架橋性カプセル粒子における内包された HD の熱特性について検討を行っている。第 2 章で述べた水ドメインによる凝固点低下の問題は、水ドメインを含むカプセル粒子を乾燥し、空気ドメインへと置換することで解決することができる。この空気ドメインは、HD の体積収縮により凝固後においても存在することから、空気ドメインが内包された HD の熱耐性及び長時間熱サイクルに伴う熱安定性に及ぼす影響について検討を行った。DSC による融解／凝固測定を 100 回行った結果、空気ドメインを含む HD の熱特性、熱耐性には影響しないことが確認された。 第 4 章では、残存モノマーが PDVB カプセル粒子における内包された HD の熱特性に及ぼす影響について検討を行っている。残存モノマーが存在すると、凝固点の低下を引き起こし、蓄熱材の応用の際には問題となる。しかし、重合時間を延ばす、もしくは重合開始剤量を増やすことにより重合率は増加し、凝固点の低下を抑制することが確認された。 第 5 章では、再生利用におけるカプセル壁の強度が HD を内包した架橋性カプセル粒子の形状及び性能に及ぼす影響について検討を行っている。様々な DVB/HD 比の PDVB カプセル粒子の作製を行い、カプセル壁強度については、圧縮強度及びホモジナイザーにて破壊された粒子量により評価した。カプセル壁が厚い場合には、カプセル壁の薄い粒子よりも高いシェル強度を有した粒子が得られ、粒子はほぼ破壊されなかった。P(DVB-BA)粒子の場合は、架橋密度及びガラス転移点が低いため、PDVB よりシェル強度は低く、多くの粒子が破壊されていた。しかし、DSC 測定により内包された HD の熱特性について検討した結果、両者において 100 回の融解／凝固サイクルを通して大きな変化は見られなかった。また、この熱サイクルを行う上で、どちらの場合においても純 HD のピークが見られなかったことから、HD の漏出はなく、カプセル粒子が崩壊していないことが確認された。 以上のように、本研究はミクロンサイズの大きさの揃った HD 内包架橋性カプセル粒子の作製、及び内包した HD の熱特性に関して詳細な検討を行っており、先端工業分野で利用可能な機能性微粒子材料の新しい設計法の確立に重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって学位申請者の CHAIYASAT PREEYAPORN は博士（学術）の学位を得る資格があると認める。	