

基于相变微胶囊的功能纺织品制备与应用研究

潘志文^{1,2} 王文利^{1,2*} 王 秋^{1,2} 王 岩^{3*} 李志平^{1,2}

(1.苏州大学纺织与服装工程学院,苏州 215021;

2.现代丝绸国家重点实验室,苏州 215123;3.苏州大学艺术学院,苏州 215021)

摘 要 相变材料是一种通过发生相态转变来储存和放出潜热的物质,在储能和温度调节方面有较多应用。将相变材料通过微胶囊技术包裹起来,可以应用到纺织领域中制备蓄热调温纤维或将其整理到织物上制备功能性调温纺织品,国内外已有很多这方面的研究。综述了相变材料的调温特点和主要类别,介绍了相变微胶囊的主要制备方法,对相变微胶囊与纺织领域的几种结合方式进行了探究,并简述了目前存在的一些问题和对未来的展望。

关键词 相变材料,微胶囊,功能,纺织品,应用

Preparation and application research of functional textiles based on microencapsulated phase change material

Pan Zhiwen^{1,2} Wang Wenli^{1,2} Wang Qiu^{1,2} Wang Yan³ Li Zhiping^{1,2}

(1.College of Textile and Clothing Engineering,Soochow University,Suzhou 215021;

2.National Engineering Laboratory for Modern Silk,Suzhou 215123;

3.School of Arts,Soochow University,Suzhou 215021)

Abstract Phase change materials have been widely applied in energy storage and temperature regulating because they can store and release latent heat by phase changing.Phase change materials could be applied to prepare thermo-regulated fiber or fabricate functional temperature conditioning textile by finishing,while they were wrapped with microcapsule technology. There have been a large number of researches in this area so far.The thermoregulation characteristics and categories of phase change materials were summarized. A series of combinations between microencapsulated phase change materials and textile were explored.Some problems about microencapsulated phase change materials at present and their development foreground were discussed.

Key words phase change material,microcapsule,function,textile,application

随着时代和社会的发展进步,人们对服装衣物的要求也在不断增加,人们不再仅仅满足于服装传统的保温作用,而是倾向于追求具有更多功能性的服装织物。相变材料(PCM)作为一种可以通过相态之间的转化来吸收和放出能量的物质,近年来被广泛应用于纺织领域。采用微胶囊技术将相变材料包裹在聚合物等形成的壳内,不仅有效利用了相变材料的蓄热调温特性,还能防止相变材料渗透泄露。微胶囊主要是先将需要包覆的物质分散成极其微小

的粒子,利用物理或化学方法,将具有成膜性能的高分子聚合物等材料在其表面形成外壳,最后经分离、干燥等过程制得^[1]。将相变微胶囊(Micro-PCMs)与织物或者纤维结合,制备出具有双向温度调节功能的新型功能纺织品,已逐渐成为人们研究的重点。笔者综述了相变材料的调温特点和主要类别,介绍了相变微胶囊的主要制备方法,对相变微胶囊与纺织领域的几种结合方式进行了探究,并简述了目前存在的一些问题和对未来的展望。

基金项目:江苏省高校优势学科建设工程二期项目(苏学科办[2014]9号);苏州大学国家自然科学基金预研项(SDY2015B02);江苏省2015年度普通高校研究生实践创新计划项目(SJLX15-0609);苏州大学卓越人才培养计划(5832000814);江苏省及苏州大学高等教育改革项目、江苏省先进纺织工程技术中心项目(XJFZ/2016/10)

作者简介:潘志文(1994-),男,硕士,主要从事功能性纺织应用研究。

联系人:王文利(1967-),女,副教授,硕士研究生导师,主要从事功能性新材料在功能化纺织服装等领域的科研和教学工作。

王岩(1963-),男,高级实验师,硕士研究生导师,主要从事功能化纺织服装设计等。

1 相变材料

相变材料是指能够发生相与相之间转变的物质,同时在相变过程中能够吸收或者释放大潜热^[2],将其与织物结合制成蓄热调温型织物,可以根据人体和环境温度变化来调节人体与服装之间形成的小气候,减少皮肤温度的变化,增加穿着的舒适感^[3]。相变材料有很多种,一般被分为无机相变材料和有机相变材料。无机相变材料主要是一些结晶水合盐,如 $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等。无机相变材料使用范围广,导热系数较大且价格便宜,但是存在过冷和相分离现象,有些无机类相变材料还具有腐蚀性。有机相变材料如石蜡等直链烷烃、脂肪酸和多元醇等,因为它们在相变过程中组成不会发生变化,因此不会出现过冷和相分离的问题,但其导热系数小的缺点又限制了它们的使用范围。

将合适的相变材料进行复合,可以有效改善单一相变材料相变温度范围过窄的问题,且提高了相变储热性能,拓宽了相变微胶囊在储能等领域中的应用。同时,根据相变微胶囊芯材与壁材的不同,制备得到的微胶囊的调温和应用范围也有所不同。

2 相变微胶囊的制备方法

相变微胶囊是应用微胶囊技术,将相变材料作为芯材,用有机或无机囊壁材料以物理或化学方法包裹起来,制成具有稳定核壳结构的物质^[4]。将相变材料包裹在微胶囊内,可以有效避免相变材料的泄露问题,同时还能保持相变材料的蓄热调温功能。因其可再生和清洁的特点,近年来已经引起人们越来越多的关注。

相变微胶囊的制备方法有很多种,主要有原位聚合法、界面聚合法、复凝聚法、悬浮聚合法、乳液聚合法和喷雾干燥法等。

2.1 原位聚合法

原位聚合法目前是制备相变微胶囊最常用的方法。原位聚合法是指在胶囊化的过程中,反应单体及催化剂全部位于相变材料乳化液滴的内部(分散介质)或者外部(连续相),且单体在微胶囊体系的连续相中是可溶的,形成的预聚物是不溶的,因此聚合反应发生在分散相芯材上。反应开始时,单体先发生预聚,之后预聚物逐渐聚合,尺寸逐步增大,慢慢沉积在相变芯材的表面,经过交联和聚合的不断进

行,最终形成一层致密的微胶囊外壳^[5]。

Zhang 等^[6]通过原位聚合法以正十八烷为芯材,间苯二酚-改性三聚氰胺-甲醛为壁材,制备了一系列使用不同乳化剂的相变微胶囊。结果表明,与十二烷基硫酸钠(SDS)和聚乙烯醇(PVA)相比,苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物(SMA)作为乳化剂制得的相变微胶囊表面更加光滑紧密,平均粒径基本上低于 $20\mu\text{m}$,且具有更好的相变性能,微胶囊封装率高达 92%,稳定性也更高。

Yu 等^[7]以月桂醇为芯材,三聚氰胺-甲醛为壁材,通过原位聚合法制备得相变微胶囊,还研究了乳化剂 SMA 的种类和用量对微胶囊的影响。结果表明,使用阴离子型 SMA 乳化剂制备的相变微胶囊表面形态最好,且随着乳化剂用量的增加,相变微胶囊的相变潜热和封装率先增加后减小,平均粒径也相对减小。由此可见,乳化剂对相变微胶囊的成型和性能有着很大影响,在乳化过程中乳化剂的选择不同,形成的芯材乳液粒径也会有较大的变化,得到的相变微胶囊形貌也有着明显差异,这就进一步导致相变微胶囊的蓄热调温和热稳定性的变化,因此在研究过程中应当对其进行更细致的探究。

2.2 界面聚合法

界面聚合法是将芯材溶解在壁材形成的连续相中进行分散或者乳化,随着反应的进行,单体逐渐沉积在芯材表面,最终形成相变微胶囊。界面聚合法制备相变微胶囊的工艺简单,可在常温下进行,但所选用的单体必须具有较高的活性,主要的聚合反应方式有界面加成聚合和界面缩合聚合,通过该法制备的微胶囊致密性好,能很好地保护芯材^[8]。Su 等^[9]通过界面聚合法制备了以正十八烷为芯材,聚氨酯为壁材的相变微胶囊,并研究了 SMA 对微胶囊形态与性能的影响。结果表明,在 4000r/min 条件下,其平均粒径约为 $5\sim 10\mu\text{m}$,且 SMA 的含量从 1.0%(wt,质量分数,下同)增加到 4.0%时,相变微胶囊的热稳定性得到提高,其粒径大小也受到 SMA 含量的影响。因此,以上结果表明,乳化剂的种类和用量在乳化过程中有着重要影响,形成的相变微胶囊的表面形貌和热学性能也随着乳化剂的改变而改变。

Kwon 等^[10]通过界面聚合法,分别以正十六烷、正十八烷和正二十烷为芯材,以甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚乙二醇 400(PEG400)和乙二胺(EDA)单体为壁材制备了一系列相变微胶囊,并研究了转速对相变微胶囊的影响。结果表明,相变微胶囊的平

均粒径随着转速的增加而减小,当转速达到 11000r/min 时,提升转速,其粒径趋于平稳不再变化,且在同样转速下,芯材的分子量越大,粒径越大。

2.3 复凝聚法

复凝聚法是以两种或多种带有相反电荷的聚合物作为壁材,然后将芯材分散于水溶液中,通过改变溶液的 pH、温度和浓度等条件,使带相反电荷的高分子材料之间发生静电作用^[11]。带相反电荷的高分子材料相互作用后,溶解度降低并产生相分离,凝聚形成微胶囊。实现复凝聚的必要条件是两种聚合物离子的电荷相反,且离子所带电荷数恰好相等。此外,还必须调节体系的温度和盐的含量。Senem 等^[12]通过复凝聚法将蚕丝蛋白(SF)和壳聚糖(CS)作为壁材,利用 SF 负电荷与 CS 正电荷的静电作用,制备出正二十烷相变微胶囊,当 SF/CS 比例为 5(质量比,下同)时,可以制备出表面光滑平整的相变微胶囊,并且随着 SF/CS 的增大,在达到 14 以上时,相变微胶囊出现两层壳,内层紧密光滑,外层呈现多孔海绵状。当 SF/CS 比例为 20,且交联剂用量为 0.9%,正二十烷含量为 1.5%时可以得到封装最好的相变微胶囊。

Sena 等^[13]以掺杂有明胶和海藻酸钠的纳米黏土为壁材,正二十烷为芯材,制备得到具有一定阻燃性能的相变微胶囊。其相变热焓可达到 97~114J/g,粒径约为 1.37 μm ,将其整理到棉织物上,可以增强织物的热稳定性和阻燃性。

2.4 其他方法

此外还有很多方法可以制备相变微胶囊。如 Refat 等^[14]以石蜡为相变芯材,聚甲基丙烯酸甲酯为壁材,采用悬浮聚合法制备得到了相变微胶囊,并探究了乳化剂在乳化过程中对乳液稳定性的影响以及交联剂季戊四醇四硝酸酯在微胶囊成囊过程中的作用。Yeliz^[15]通过乳液聚合法制备得到了以丙烯酸乙酯为壳材,包裹有辛酸的相变微胶囊,其融化和凝固温度分别为 13.3 和 7.1 $^{\circ}\text{C}$,平均粒径为 0.64 μm ,融化和结晶焓分别达到了 77.3 与 -77.0J/g,还研究了乳化剂用量对相变微胶囊制备的最佳工艺参数,并且在经过 400 次冷热循环后,仍保持良好的热稳定性。

综上,相变微胶囊的制备工艺目前已经相当完善,但是不管使用何种方法制备相变微胶囊,其中乳化过程是制备工艺的关键,其形成的乳液质量会直接影响到后续制备过程中相变微胶囊的形貌、包覆率以及热稳定性等重要性能,因此需要对该过程的

不同影响因素进行深入探究。

3 相变微胶囊应用于纺织与染整

目前,相变微胶囊在纺织染整工业中的应用主要通过纺丝和后整理来实现的。

3.1 微胶囊纺丝法

微胶囊纺丝法是目前制造蓄热调温纤维最常用的方法之一。将相变微胶囊与成纤聚合物混合为纺丝液,通过湿法纺丝或者熔融纺丝将微胶囊包覆在纤维内部,制成蓄热调温纤维。其优点是在纤维材料的包覆下,相变微胶囊与外界环境隔绝,保证了在加工温度下的稳定性,其调温性能显著,在穿着、洗涤过程中不会发生外逸^[16]。

Li 等^[17]以正十八烷为芯材,丙烯酸基聚合物为壁材制备了相变微胶囊,并通过熔融纺丝法制备得到聚乙烯调温纤维,通过湿法纺丝法得到了海藻调温纤维,在此基础上还研究了以海藻调温纤维为芯层,聚乙烯为鞘层的芯鞘型调温纤维,其吸热焓和放热焓分别达到了 72.7 和 76.1J/g。

Zhang 等^[18]采用湿法纺丝法以包含自制正十八烷微胶囊的聚乙烯为芯层,聚丙烯为鞘层制备了蓄热调温纤维。结果表明,纤维的相变热焓随相变微胶囊含量的增加而增加,当含量超过 50%时,纤维的可纺性有所下降,且纤维的吸热放热温度随着相变微胶囊含量的增加保持不变,分别为 32 和 15 $^{\circ}\text{C}$ 。这种拥有芯鞘结构类型的调温纤维不仅可以防止相变微胶囊在使用过程中发生泄露,还在一定程度上提升了纤维的机械性能,增强了耐用性。

3.2 微胶囊后整理法

微胶囊后整理法包括涂层法和浸轧法。微胶囊涂层法是将相变材料微胶囊与涂层液混合后涂在织物的表面,烘焙得到具有蓄热调温功能的织物^[19]。浸轧法一般采用浸→轧→烘→皂洗工艺得到含有相变微胶囊的织物。这种方法比较简单,但是易影响织物手感和使用中的稳定性,制备的织物透气透湿性也会受到一定影响^[20]。

陈旭等^[21]以脲醛树脂为壁材,正十八烷为芯材制备了相变微胶囊,将自制的相变微胶囊分别涂覆在平纹、斜纹和纬平针三种类型的织物上,测试其性能。结果表明,整理后三种织物的热阻性能分别提高了 31%、25%和 29%。

孙峥等^[22]以 30# 石蜡为芯材,三聚氰胺-甲醛树脂和异氰酸酯为壁材,制备了石蜡相变微胶囊,采用涂层工艺制备涤纶调温织物。结果表明,整理后织

物的热焓约为 8.49J/g,升温 and 降温速率明显减缓,但透气率下降了 26%。

钱惺悦等^[2]在制备石蜡相变微胶囊的基础上,将微胶囊悬浮液配制成整理液,采用浸轧方式对纯棉和涤纶织物进行整理。结果表明,当整理液中微胶囊用量达到 250g/L 时,织物的潜热值达到最大,继续增加相变微胶囊用量时,因为整理液较为稠密,相变微胶囊无法完全附着在织物上,潜热值反而下降。同时,经过整理后的织物耐水性增加,织物的撕裂和断裂强度也有所提升,并且降低了升温 and 降温速率。

4 结语

相变微胶囊制备技术的发展,为纺织行业提供了一个新方向,在其基础上制备得到的蓄热调温纺织品可以在人体周围形成温度基本恒定的微气候,从而实现智能调温功能。但是目前常用的相变材料如石蜡等导热系数较低,且价格较高,并且制备的微胶囊中包覆的相变材料含量较低,调温性能不明显,使用的壁材也可能阻碍热量的传递。同时,经过整理后,织物上含有的相变微胶囊较少,微胶囊与纤维或织物的结合也不紧密,多次洗涤后甚至可能造成泄露。

将相变材料进行复合或者改性处理可以提高其导热系数,增强导热性能;将壁材与其他高聚物相结合,可以有效地增强微胶囊的机械性能;采用新型整理方法,提高微胶囊与织物的结合率,有效地改善织物的调温性能,这些都是未来研究的重点。随着微胶囊技术的不断发展,基于相变微胶囊的蓄热调温纤维和纺织品也将逐渐实现产业化、工业化,在纺织领域的应用也将日趋增多。

参考文献

- [1] 王瑞,廖艳芝,王晓晴,等.微胶囊技术及其在纺织领域中的应用研究[J].中国纤检,2016(9):138-142.
- [2] 钱惺悦,纪俊玲,戴萍,等.微胶囊相变材料 PCM 在织物上的应用[J].印染,2014,40(7):12-15.
- [3] 高明珠.相变材料微胶囊在纺织服装中的应用[J].纺织科技进展,2004(2):34-36.
- [4] 马保国,金磊,蹇守卫.石蜡相变微胶囊的制备及在建材中的应用[J].建材世界,2009,30(1):51-55.
- [5] 杨超,张东,李秀强.相变材料微胶囊研究现状及应用[J].储能科学与技术,2014,5(3):203-209.
- [6] Zhang H Z, Wang X D. Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 332(2-3): 129-138.
- [7] Yu F, Chen Z H, Zeng X R. Preparation, characterization, and thermal properties of microPCMs containing n-dodecanol by using different types of styrene-maleic anhydride as emulsifier[J]. Colloid and Polymer Science, 2009, 287(5): 549-560.
- [8] 李淑慧,邵竞尧,张鹏中,等.相变储能微胶囊的制备及其复合材料的研究进展[J].应用化工,2015,44(5):937-940,950.
- [9] Su J F, Wang L X, Ren L. Synthesis of polyurethane microPCMs containing n-octadecane by interfacial polycondensation: Influence of styrene-maleic anhydride as a surfactant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 299(1-3): 268-275.
- [10] Kwon J Y, Kim H D. Preparation and application of polyurethane-urea microcapsules containing phase change materials[J]. Fibers and Polymers, 2006, 7(1): 12-19.
- [11] 王轩,朱金华.石蜡相变微胶囊及石蜡相变复合材料研究进展[J].材料开发与应用,2013,28(6):80-85.
- [12] Senem S D, Guldemet B. Preparation of PCM microcapsules by complex coacervation of silk fibroin and chitosan[J]. Colloid and Polymer Science, 2009, 287(12): 1455-1467.
- [13] Sena D, Sennur A A. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances and flame retardant properties of the cotton fabrics[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(3): 408-417.
- [14] Refat A S, Mohammed F, Shaheen A M, et al. Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 132: 311-318.
- [15] Yeliz K. Microencapsulation of phase change material with poly(ethylacrylate) shell for thermal energy storage[J]. International Journal of Energy Research, 2014, 38(15): 2019-2029.
- [16] 姚连珍,杨文芳,梁庆忠.蓄热调温纺织品的研究进展[J].印染助剂,2013,30(12):1-4.
- [17] Li W, Ma Y J, Tang X F, et al. Composition and characterization of thermoregulated fiber containing acrylic-based copolymer microencapsulated phase-change materials(MicroPCMs)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(13): 5413-5420.
- [18] Zhang X X, Wang X C, Tao X M, et al. Energy storage polymer/MicroPCMs blended chips and thermo-regulated fiber[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(14): 3729-3734.
- [19] 庞方丽,王瑞,刘星,等.相变微胶囊及其在蓄热调温织物上应用的研究进展[J].天津工业大学学报,2014,33(3):24-28,33.
- [20] 徐凤,徐红.相变材料在智能调温纺织品上的应用[J].江苏丝绸,2012(2):44-45,48.
- [21] 陈旭,王瑞,刘星,等.相变微胶囊及其低温防护复合织物的调温性能[J].材料工程,2015,43(11):65-70.
- [22] 孙铮,汪媛,纪俊玲.石蜡相变微胶囊及其调温织物的性能研究[J].印染助剂,2013,30(1):5-7,12.

收稿日期:2017-06-12

修稿日期:2017-08-25