

科学研究

石墨烯相变调温抗静电复合材料的制备与性能研究

郑云龙¹ 王进美^{1*} 华柄宇¹ 石 煜¹ 刘红媛¹ 畅 娇² 王志强²

(1.西安工程大学纺织科学与工程学院,西安 710048;2.咸阳纺织集团有限公司,咸阳 712000)

摘 要 为了制备相变调温抗静电复合材料,以正十八烷和正十六烷为芯材,密胺树脂为壁材,原位聚合法制备相变调温微胶囊,然后以浸轧工艺将其与石墨烯共同对涤棉织物进行整理。采用差示扫描量热法和扫描电镜等手段对相关性能进行测定。结果表明:经整理后的涤棉织物相对温度缓冲系数为 1.16,熔融热为 63.20J/g,凝固热为 -62.56J/g,抗静电性能达到 B 级标准。

关键词 原位聚合,相对温度缓冲系数,熔融热,凝固热,复合材料

Preparation and property of graphene phase change temperature-regulating and antistatic composite

Zheng Yunlong¹ Wang Jinmei¹ Hua Bingyu¹ Shi Yu¹ Liu Hongyuan¹
Chang Jiao² Wang Zhiqiang²

(1.School of Textile Science and Engineering,Xi'an Polytechnic University,Xi'an 710048;
2.Xianyang Textile Group Co.,Ltd.,Xianyang 712000)

Abstract In order to prepare phase change temperature-regulating antistatic composites, phase change thermostat microcapsules were prepared by in-situ polymerization with *n*-octadecane and *n*-hexadecane as core materials and melamine resin as wall materials. Then the polyester-cotton fabric was treated by impregnation and rolling process with graphene. The relative properties were measured by differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscope (SEM). The results showed that the relative temperature buffer coefficient of the treated polyester-cotton fabric was 1.16, the melting heat was 63.20J/g, the solidification heat was -62.56J/g, and the antistatic property reached the grade B standard.

Key words in situ polymerization, relative temperature buffering coefficient, melting heat, solidification heat, composite material

相变材料是指能够在其相变温度附近发生相变并且伴随着大量能量的吸收或释放的材料^[1],在其相变过程中,相变材料的体积变化很小,其温度保持恒定状态或变化很小,所以具有良好的调温功能。微胶囊技术是将微量的固体、气体、液体包覆起来,以达到保护芯材的目的。相变微胶囊就是将两者结合起来,相变材料包覆于微胶囊之中一是使芯材处于稳定的环境中,减少外界环境的影响;二是可以缓

解相变材料的腐蚀及泄露问题。童晓梅等^[2]采用界面聚合法制备了石蜡/P(MMA-co-AA)的相变储热微胶囊。研究表明:耐酸碱性强、耐久性好、调温效果明显。将制备好的相变调温微胶囊用于整理涤棉织物,利用相变材料所特有的储能放热功能,将涤棉织物制成相变调温复合材料。

原位聚合法是制备微胶囊的一种重要方法,其原理是把反应性单体(或其可溶性预聚体)与催化剂

基金项目:咸阳市重大科技计划项目(2017KJ-209)

作者简介:郑云龙(1994-),男,硕士研究生,主要从事功能纺织材料的制备与性能研究。

联系人:王进美。

全部加入分散相。由于单体(或预聚体)在单一相中是可溶的,而其聚合物在整个体系中是不可溶的,所以聚合反应在分散相芯材上发生。反应开始,单体预聚,预聚体聚合,当预聚体尺寸逐步增大后沉积在芯材物质的表面。原位聚合法在节能建筑、温控纺织品和其他蓄热储能等方面有着巨大的应用前景^[3-7]。

由于涤纶纤维属于疏水性纤维,极易产生静电,人体静电多数时候很难得到及时泄漏^[8],除了一般危害外,纺织品和服装的静电现象也可引发重大事故^[9-10],防静电服装需求量剧增,应用越来越广泛^[11]。石墨烯因其独特的结构,具有良好的导电性^[12-15]和导热性,将石墨烯用于涤棉织物整理可改善其抗静电性能。杜敏芝等^[16]将纳米石墨烯应用于涤棉织物抗静电剂研究,发现当石墨烯添加量为 0.5%(质量分数)时,其表面电阻率为 $3.98 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 。Wang 等^[17]以石蜡为相变材料,成功地将石墨烯与聚合物微胶囊化形成杂化复合壳层。差示扫描量热法测试表明,随着热传导速率的提高,微相变材料的潜热性能得到提高。陈阳等^[18]采用直接浸渍法得到氧化石墨烯处理织物,再用柠檬酸钠还原。结果表明最终得到的石墨烯负载棉织物的电荷面密度为 $0.028 \mu C/m^2$,他们认为石墨烯负载棉织物具有良好的防静电性能。

本研究以正十八烷和正十六烷相变材料,将其微胶囊化再结合石墨烯整理到纺织品上,从而使织物获得具有蓄热调温抗静电的功能。采用差示扫描量热法、扫描电镜等手段对织物的相对温度缓冲系数、相变温度以及表面形态和抗静电性能等进行检测,研究其相变调温和抗静电的优良性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

涤棉织物(涤:棉=35%:65%,110g/m²),宏达织布厂;石墨烯、去离子水,自制;正十八烷(99%)、正十六烷(AR,98%)、聚苯乙烯-马来酸酐钠盐(SMA),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三聚氰胺、甲醛、聚丙二醇 2000(PPG)、氢氧化钠、冰乙酸(AR)、水性聚氨酯,天津市天力化学试剂有限公司。

精密电子天平(FA1004 型),上海良平仪器仪表有限公司;循环水真空泵[DHZ-D(III)型]巩义市英峪华玉仪器厂;真空干燥箱(DZ-2A 型),天津市泰斯特仪器有限公司;电子强力机(YG026D-1000

型),温州方圆仪器有限公司;数字式织物厚度仪(YG141D 型)、数字式透气量仪(YG461 型),宁波纺织仪器厂;玻璃反应釜(SF1-21 型),郑州杜甫仪器厂;场发射扫描电镜(SEM, Quanta-450-FEG 型),FEI 公司;高剪切混合乳化机(BME100LX 型),上海威宇机电制造有限公司;笔式 pH 计,杭州奥立龙仪器有限公司;超高电阻测试仪(ZC36 型),上海亨美电气有限公司;差示扫描量热仪(DSC, Pyris-6 型),PerkinElmer 公司;温度显示巡检仪(KYLD5 型),上海亚度电子科技有限公司。

1.2 相变调温微胶囊的制备

将三聚氰胺、甲醛、去离子水以一定比例配制成溶液,在 70℃,pH=8.5 的条件下,反应 1h,得到三聚氰胺-甲醛树脂预聚体。然后取适量正十六烷与正十八烷混合分散均匀后倒入 SMA 溶液中,70℃反应一定时间后加入少量 PPG,以 8000r/min 的速度剪切 20min 成乳液。将已制备好的预聚体滴加到芯材乳液中,搅拌均匀用乙酸溶液调整其 pH 至 6,在 70℃条件下交联 4h,得到相变微胶囊悬浮液^[19]。冷却后用 NaOH 溶液调整 pH 至 7,一段时间后。充分洗涤后真空干燥得到相变调温微胶囊粉体。

1.3 涤棉织物相变调温抗静电处理

取少量自制石墨烯、适量微胶囊粉体、少量水性聚氨酯混合配成溶液,采用浸轧(二浸二轧)工艺处理涤棉织物(浴比 1:30),整理完毕用去离子水清洗烘干。具体实验方案见表 1。

表 1 涤棉织物抗静电整理正交实验

因素	浸轧时间/ min	微胶囊 含量/%	粘合剂 含量/%	石墨烯含量/ (mg·mL ⁻¹)
实验 1	20	10	3	0.3
实验 2	20	20	4	0.5
实验 3	20	30	5	0.7
实验 4	40	10	4	0.7
实验 5	40	20	5	0.3
实验 6	40	30	3	0.5
实验 7	60	10	5	0.5
实验 8	60	20	3	0.7
实验 9	60	30	4	0.3

1.4 表征与测试

采用 SEM 对处理后的涤棉织物进行表面结构表征,经处理后的织物剪成小块用导电胶粘在样品台上进行真空喷金处理;对试样进行 DSC 分析,每

次剪取大约 7mg 样品盛装于 Al_2O_3 的陶瓷坩埚中, N_2 , 50mL/min 的速率持续吹扫, 测试温度范围 $-15\sim 65^\circ\text{C}$ 之间, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升降温速率循环 1 次, 同时在 -15°C 和 65°C 下分别保温 5min; 利用温度显示巡检仪对织物的温度缓冲性能进行测试, 将温度显示巡检仪的触头用织物包裹, 在 $0\sim 40^\circ\text{C}$ 的温度区间内对织物随时间变化的升温及降温情况进行测试^[20], 相对温度缓冲系数按式(1)计算。

$$\text{相对温度缓冲系数} = \frac{\int_0^{40} T_1 dt}{\int_0^{40} T_0 dt} \times 100\% \quad (1)$$

式中, T_1 为整理后织物表面随时间变化温度, $^\circ\text{C}$; T_0 为未整理织物表面随时间变化温度, $^\circ\text{C}$ 。

按照标准 GB 12014—2009^[21-22], 采用超高电阻测试仪测量织物点对点电阻, 织物点对点电阻技术要求^[23]见表 2; 按照标准 GB/T 5453—85, 采用 Y 数字式透气量仪测织物透气率, 测试压差 100Pa, 测试面积 20cm^2 , 喷嘴号 4 号, 测 10 次取平均值; 采用电子强力机, 根据 GB/T 3923.1—2013《纺织品织物拉伸性能》每个试样经纬向各测 5 次, 取其平均值; 采用电子强力机, 根据 GB/T 3917.3—2009《纺织品织物撕破性能》通过梯形试样法测量织物撕破强力, 每个试样经纬向各测 5 次, 取其平均值; 按照国家标准 GB 3820—1999, 采用数字式织物厚度仪测试试样的厚度, 棉织物取压脚面积 50mm^2 , 压力 $50\text{cN}/\text{cm}^2$, 待压时间 10s, 测 10 次取其平均值。

表 2 织物点对点电阻技术要求

测试项目	技术要求	
	A 级	B 级
点对点电阻/ Ω	$1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$	$1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{11}$

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为经整理后织物的 SEM 图。

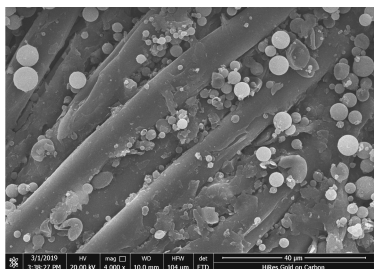


图 1 经整理后织物的 SEM 图

由图可见, 经过整理后的涤棉织物表面有许多相变调温微胶囊附着, 其中, 微胶囊呈规整圆球形, 表面光滑。这表明经浸轧工艺处理后, 相变调温微胶囊被施加到涤棉织物上。

2.2 DSC 分析

相变调温抗静电织物的 DSC 曲线见图 2。

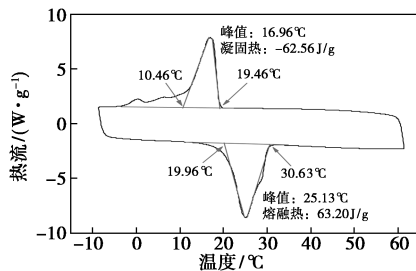


图 2 相变调温抗静电织物 DSC 曲线图

由图可知, 相变调温抗静电织物表面的调温范围为 $19.96\sim 30.63^\circ\text{C}$, 且峰值在 25.13°C , 凝固温度范围为 $10.46\sim 19.46^\circ\text{C}$, 恰好在人体舒适温度范围内。此外, 相变调温抗静电织物熔融热为 $63.20\text{J}/\text{g}$, 凝固热为 $-62.56\text{J}/\text{g}$, 具有较大的储能作用, 说明制备的复合织物具有良好的调温性能。

2.3 织物温度缓冲系数分析

织物的温度缓冲系数测试结果见图 3。

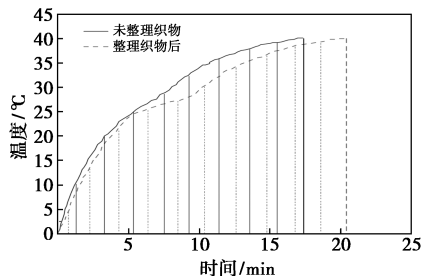


图 3 织物随时间变化升温曲线图

由图可知, 在 $0\sim 20^\circ\text{C}$ 范围内, 未整理织物的升温速率明显高于整理后织物的升温速率, 在 20°C 之后, 未整理织物的升温变化速率减缓, 整理后织物在 25°C 左右升温速率减缓导致出现一段阶梯形曲线, 未整理织物的升温曲线中不存在这一阶梯段曲线。表明整理到织物表面的相变调温微胶囊起到了相变调温的效果。由式(1)计算得相对温度缓冲系数为 1.16, 整理后织物的相对温度缓冲系数大于 1.00, 说明整理后织物在升温过程中的温度缓冲性能得到提高。

2.4 织物表面电阻分析

织物的表面电阻测试结果见表 3。

将表 3 中的测试数据对比点对点测试技术要

求,9 组实验结果均满足 B 级要求。表明整理后织物达到了抗静电织物的标准。直观分析可得出抗静电整理最优方案:浸轧时间 60min,微胶囊含量 20%,粘合剂含量 5%,石墨烯含量为 0.5mg/mL,主次因素为粘合剂含量→石墨烯含量→浸轧时间→微胶囊含量。

表 3 织物表面电阻测试结果

因素	浸轧时间/ min	微胶囊 含量/%	粘合剂 含量/%	石墨烯含量/ (mg·mL ⁻¹)	实验结果/ MΩ
实验 1	20	10	3	0.3	164
实验 2	20	20	4	0.5	148
实验 3	20	30	5	0.7	140
实验 4	40	10	4	0.7	150
实验 5	40	20	5	0.3	149
实验 6	40	30	3	0.5	156
实验 7	60	10	5	0.5	132
实验 8	60	20	3	0.7	146
实验 9	60	30	4	0.3	157

2.5 织物透气性、厚度分析

织物的透气性和厚度测试结果见表 4。

表 4 织物透气性、厚度测试结果

涤棉织物	透气性(均值)/(mm·s ⁻¹)	厚度(均值)/mm
整理前	303.1	0.256
整理后	281.4	0.267

由表 4 可知,涤棉织物经相变调温微胶囊与石墨烯混合整理后透气率较整理前略微下降,厚度较整理前略微增大,造成织物透气率下降和厚度增大是由于微胶囊和石墨烯吸附在织物表面上造成的,这点从织物 SEM 图可以看出。从服用角度来看,对织物的服用性能几乎没有影响。

2.6 织物强力分析

织物强力测试结果见表 5。

表 5 织物强力测试结果

涤棉 织物	断裂强力 (均值)/N		断裂伸长率 (均值)/%		撕破强力 (均值)/N	
	经向	纬向	经向	纬向	经向	纬向
整理前	280.4	150.3	12.5	25.8	18.85	15.65
整理后	296.5	172.1	10.4	23.4	20.06	18.34

由表 5 可知,涤棉织物经相变调温微胶囊与石墨烯混合整理后断裂强力及撕破强力较整理前略微

增大,造成织物断裂强力及撕破强力增大是由于粘合剂水性聚氨酯将微胶囊和石墨烯吸附在织物表面上形成一层有张力的薄膜所造成。从服用角度来看,对织物的服用性能几乎没有影响。

3 结语

(1)以正十八烷和正十六烷为芯材,密胺树脂为壁材,采用原位聚合法成功制备了相变调温微胶囊,其粒径均匀,表面光滑。以浸轧工艺将其与石墨烯共同对涤棉织物进行整理用以制备相变调温抗静电复合材料。结果表明,整理后织物的相对温度缓冲系数为 1.16,相变调温抗静电织物表面的调温范围为 19.96~30.63℃且峰值在 25.13℃,凝固温度范围为 10.46~19.46℃,相变调温抗静电织物熔融热为 63.20J/g,凝固热为-62.56J/g,具有较大的储能作用;抗静电性能达到 B 级标准,说明制备的复合织物具有良好的调温抗静电性能。

(2)经整理后的涤棉织物在透气性、厚度、强力等方面与未整理织物相比,差异较小,对服用性能几乎无影响。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 童晓梅,张敏,张弘,等.蓄热调温石蜡/P(MMA-co-AA)相变微胶囊的制备及性能研究[J].功能材料,2011,42(S1):137-140.
- [3] Chena D Z, Qin S Y, Tsui G C P, et al. Fabrication, morphology and thermal properties of octadecylamine-grafted graphene oxide-modified phase-change microcapsules for thermal energy storage[J]. Composites Part B-Engineering, 2019, 157: 239-247.
- [4] Ma X C, Liu Y J, Liu H, et al. Fabrication of novel slurry containing graphene oxide-modified microencapsulated phase change material for direct absorption solar collector[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 188: 73-80.
- [5] Zhang L, Yang W B, Jiang Z N, et al. Graphene oxide-modified microencapsulated phase change materials with high encapsulation capacity and enhanced leakage-prevention Performance [J]. Applied Energy, 2017, 197: 354-363.
- [6] Du X S, Fang Y L, Cheng X, et al. Fabrication and characterization of flame-retardant nanoencapsulated *n*-octadecane with melamine-formaldehyde shell for thermal energy storage[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 15541-15549.
- [7] 杨文芳,路硕,姚连珍,等.智能光敏变色储能调温微胶囊的制备与表征[J].功能材料,2015,46(17):17131-17134,17139.

(下转第 130 页)