

微胶囊相变材料的制备及在纺织品中的应用研究进展

马菡婧¹ 田宝华¹ 何 源²

(1.西安工程大学服装与艺术设计学院,西安 710048;2.西安交通大学航天航空学院,西安 710049)

摘 要 微胶囊相变材料(MCPCM)因特有的储放热性能,受到国内外学者的广泛关注。对原位聚合法和界面聚合法制备微胶囊相变材料研究进展进行了介绍,总结了制备过程中改进微胶囊致密性、稳定性差,导热性低以及降低游离甲醛等方法,阐述了通过浸轧、涂层和熔融纺丝的方法将微胶囊整理到织物上,得到具有蓄热调温功能的纺织品的相关成果。最后,展望了微胶囊相变的研究方向,指出兼具环保性、高致密性、高热稳定性以及导热性良好的微胶囊相变材料具有广阔的应用前景。

关键词 相变材料,微胶囊,制备,应用,整理,调温织物

Research progress in preparation and textile application of MCPCM

Ma Hanjing¹ Tian Baohua¹ He Yuan²

(1.School of Fashion and Art Design,Xi'an Polytechnic University,Xi'an 710048;

2.School of Aerospace,Xi'an Jiaotong University,Xi'an 710049)

Abstract The heat release characteristics of microcapsule phase change materials have attracted wide attention from scholars at home and abroad.The two preparing methods of microcapsule phase change material (MCPCM) were introduced,particularly the in-situ polymerization and interfacial polymerization methods.It summed up the ways of improving the microcapsules' density, poor stability, low thermal conductivity, and reducing free formaldehyde. Microcapsules were finished on the fabric with thermal storage and temperature regulation functions by padding, coating and melt spinning ways.Finally, the research direction was prospected in terms of MCPCM and pointed out that MCPCM with environmental protection,high density,high thermal stability and good thermal conductivity had a broad application prospect.

Key words phase change material,microcapsule,preparation,application,fishing,thermos-regulated fabric

在一定温度范围内,相变材料^[1-2]可以通过发生可逆相转变(如固-液态转变)过程,从外界环境中吸收或释放能量。利用相变材料这一特性可以对一定范围内的环境温度进行调节,但纯相变材料在使用过程中存在相分离、具有腐蚀性和容易损失等问题^[3],因此应用受到极大限制。微胶囊相变材料^[4-5]是将相变材料包裹起来,将芯材和外界环境隔离,其外层一般为致密性和稳定性较好的高聚物,对芯材起到良好的保护作用,包裹后能够有效地避免纯芯材在使用过程中出现的多种问题,从而拓展了相变材料的应用范围。随着科技的发展,微胶囊相变材料已应用于纺织领域^[6-8]。将微胶囊相变材料整理到织物上,利用相变材料特有的储放热性能,可以在所整理织物的周围形成一定区域的微气候,一定时

间内保持织物温度的相对恒定,因而织物在使用过程中热舒适性得到显著提高。

1 微胶囊相变材料的制备方法

微胶囊相变材料的制备方法主要分为物理法、化学法和物理化学法^[9-10]。由于化学法制备微胶囊相变材料工艺成熟,因此受到广泛关注。目前化学法中原位聚合法和界面聚合法应用较多^[11]。原位聚合法在制备过程中,成本低廉,所制备的微胶囊致密性和稳定性较好,满足使用需求;但采用原位聚合法制备微胶囊相变材料时不可避免地存在游离甲醛,造成环保问题,使其应用受到限制。虽然界面聚合法在制备过程中,避免了游离甲醛的问题,但由于反应过程中反应速率不易控制,导致壁材的致密性

和稳定性较差,在实际使用过程中芯材容易损失,因而限制了微胶囊相变材料的使用范围。通过多种单体的交联可以提高壁材的致密性和稳定性,但随着反应单体的增多、壁材的增厚,会对微胶囊相变材料的导热性产生较大影响,通过引入导热材料,可以明显改善微胶囊相变材料的导热性能。

1.1 原位聚合法

原位聚合法是将形成壁材的反应单体在引发剂的作用下,使其在乳化形成的液滴表面不断反应进行聚合物沉积,最终在芯材表面形成壁材,得到具有储放热能力的微胶囊相变材料。马烽等^[12]采用原位聚合法,以硬脂酸丁酯为芯材,密胺树脂为壁材制备微胶囊相变材料。结果表明,制备的微胶囊具有球形结构,表面形貌较好,微胶囊的粒径小于 $10\mu\text{m}$,熔融热焓为 68.36J/g 。Xin等^[13]以脲醛树脂为壁材,采用原位聚合法将低熔点的石蜡包裹起来,制成平均粒径为 $4.57\mu\text{m}$ 的微胶囊,当固化温度为 65°C 时,芯材石蜡质量分数达到 52.8% ,熔融热焓为 74.2J/g 。热稳定测试结果表明,制备的微胶囊相变材料耐热温度可达 220°C ,具有良好的热稳定性。Yeliz等^[14]以环保型脂肪酸癸酸作为芯材,分别以尿素-甲醛和三聚氰胺-甲醛为壁材,制备微胶囊相变材料。结果表明,壁材为尿素-甲醛树脂的微胶囊相变材料表现出更高的热容量,而以三聚氰胺-甲醛为壁材的微胶囊相变材料热稳定性更高。以上述2种组分为基础合成了三聚氰胺-尿素-甲醛树脂,以三聚氰胺-尿素-甲醛树脂作为微胶囊壁材,制备的微胶囊相变材料热稳定性良好,熔融潜热高达 88J/g 。

采用原位聚合法制备微胶囊相变材料过程中,大多数微胶囊中含有游离甲醛,对人类健康以及环境造成危害和污染。为了尽可能降低微胶囊中甲醛的含量,Li等^[15]采用原位聚合法,以十八烷为芯材,三聚氰胺-甲醛树脂为壁材,制备微胶囊相变材料。在制备过程中加入氯化铵,经过热处理后,微胶囊中甲醛的含量从 $(125 \pm 1)\text{mg/kg}$ 降至 $(19 \pm 1)\text{mg/kg}$ 。Sumiga等^[16]制备的三聚氰胺-甲醛树脂微胶囊悬浮液中甲醛质量分数为 0.45% ,加入质量分数分别为 0.80% 、 0.90% 和 1.35% 的氨后,悬浮液中甲醛的质量分数分别降至 0.27% 、 0.20% 和 0.09% ,由此看出随着氨用量的增加,甲醛含量明显降低。扫描电子显微镜分析表明,随着氨用量的逐渐增大,所制备的微胶囊破损数量减少,表明微胶囊壳体的抗渗透和耐热性有所提高。

1.2 界面聚合法

界面聚合法是将反应单体与芯材作为油相体系,乳化剂与去离子水作为水相体系,在一定的转速下持续乳化一段时间,将形成的水包油型乳液在一定条件下进行反应,聚合反应的单体会向乳化液滴的表面移动,与外界加入的单体进行缩聚反应,在芯材表面缓慢交联成为壁材,反应完成后形成微胶囊。Chen等^[17]使用2,4-甲苯二异氰酸酯和乙二胺的反应物作为壁材,以硬脂酸丁酯为芯材,采用界面聚合法制备微胶囊相变材料。结果表明,制备的微胶囊相变材料相变温度约为 29°C ,熔融潜热约为 80J/g ,储热性能良好。喻胜飞等^[18]以复合石蜡为芯材,以2,4-甲苯二异氰酸酯和乙二胺为反应单体,制备了石蜡/聚脲微胶囊相变材料。结果表明,所制备的微胶囊呈球形分布,分散效果较好,其表面光滑致密,微胶囊的包裹效率高达 87.5% ,平均粒径为 $3\sim 4\mu\text{m}$,熔融温度和熔融热焓分别为 28.1°C 和 58.4kJ/kg 。

上述界面聚合法制备的微胶囊壁材多数是通过芳香族异氰酸酯与二元胺反应得到的,由于在反应过程中芳香族异氰酸酯反应速率过快,反应过程不易控制,导致所制备的微胶囊壁材具有高渗透性,从而在实际使用过程中造成芯材泄漏问题。为了提高微胶囊相变材料的稳定性和致密性,Zhan等^[19]以反应活性较低的异佛尔酮二异氰酸酯和乙二胺作为壁材反应单体,石蜡为芯材制备聚脲微胶囊。由于异佛尔酮二异氰酸酯较2,4-甲苯二异氰酸酯活性较低,因此反应过程中反应速率更易控制,使微胶囊壁材的形成更加缓慢,这可能会使微胶囊壁材的致密性和稳定性得到提高。Lu等^[20]以硬脂酸丁酯为芯材,将异佛尔酮二异氰酸酯分别与二乙烯三胺和季戊四醇反应,制备具有聚脲/聚氨酯双组分结构的微胶囊相变材料。结果表明,制备的微胶囊相变材料熔融热焓为 $77\sim 81\text{J/g}$, 120°C 下持续烘干 5h ,其质量损失率仅为 4.65% ,表明制备的微胶囊相变材料具有优良的致密性和稳定性。

通过多组分的反应可以提高微胶囊壳体的交联程度,从而改善其致密性和稳定性,但多种有机单体组分不断交联也会使壁材的导热性受到极大影响,从而延迟热响应。为了提高微胶囊相变材料的导热性能,Chen等^[21]采用氧化石墨烯改性三聚氰胺-甲醛树脂壳体,制备了高导热性微胶囊相变材料。实验结果表明:质量分数为 4% 的氧化石墨烯微胶囊相变材料导热系数为 $0.1924\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,与未改性

微胶囊相比导热系数提高了 66.29%；加入氧化石墨烯对微胶囊相变材料的热稳定性没有影响。Yang 等^[22]以正十八烷为芯材，聚甲基丙烯酸甲酯为壁材，用低成本的氮化硅(Si_3N_4)粉末进行改性，制备了 Si_3N_4 质量分数不同(5%、10%、15%、20%、30%)的微胶囊相变材料。结果表明：在相同时间下，微胶囊相变材料的传热速率较慢，通过 Si_3N_4 改性后，微胶囊相变材料导热速率明显提高；当 Si_3N_4 质量分数为 30% 时，微胶囊相变材料的导热效果最好，导热率为 $0.3630\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，比改性前提高了 56.8%。Park 等^[23]将甲苯二异氰酸酯与乙二胺的反应物作为壳体，石蜡为芯材制备微胶囊相变材料，反应过程中将 Fe_3O_4 纳米颗粒引入到微胶囊中。根据皮克林效应可知，大多数 Fe_3O_4 纳米颗粒将存在于聚脲壳层中，纳米壳体的嵌入将极大提高壳体的导热性，当 Fe_3O_4 质量分数为 6.6% 时，微胶囊相变材料导热性能提高了约 30.8%。

2 微胶囊相变材料在织物中的应用

将微胶囊相变材料整理到织物上，使织物具有一定的调温作用，形成蓄热调温纺织品，既改善了织物的热舒适性，又提高了纺织品的附加价值。微胶囊相变材料在织物上的分布主要有 2 种形式：一种是通过浸轧和涂层方法，使用粘合剂将微胶囊附着于纤维之间和织物表面；另一种是通过熔融纺丝的方法，将微胶囊嵌入纤维内部。

钱悝悦等^[24]采用浸轧法将微胶囊分别整理到纯棉和涤纶织物上。结果表明：当微胶囊相变材料用量为 250g/L 时，整理后涤纶和棉织物的熔融热焓分别为 17.66J/g 和 10.23J/g ，织物的储热性能较好，经过 3 次水洗后，涤纶和棉织物的熔融热焓分别为 16.45J/g 和 8.41J/g ，水洗前后热焓变化不大，说明整理织物具有良好的耐洗性。调温曲线表明，整理后 2 种织物的升降温速率较未整理织物明显减缓，表明整理织物调温效果明显。Paula 等^[25]采用悬浮聚合法成功制备出以石蜡为芯材，聚苯乙烯为壁材的微胶囊相变材料，并通过涂层法，使用粘合剂 WSTSUPERMOR[®] 将其整理到织物上。结果表明，微胶囊相变材料质量分数为 35% 时，织物的相变潜热为 7.6J/g ，储热性能优异。实验过程中将微胶囊整理织物和普通织物置于相同加热器内干燥，6s 后取出，利用红外测温仪测定 2 种织物的表面温度。通过对比，发现经微胶囊整理的织物其表面温度相对较高，相同时间内降温速率明显减缓，表

明该织物具有一定的保温性能。Iqbal 等^[26]通过熔融纺丝法将熔点为 $28\sim 32^\circ\text{C}$ 微胶囊相变材料嵌入聚丙烯纤维中。结果表明，微胶囊相变材料质量分数为 12% 时，纤维的相变潜热为 9.2J/g ，织物的热舒适性得到明显提高。扫描电子显微镜分析表明，用微胶囊整理的纤维表面粗糙，有凸出部分，而未整理的纤维表面光滑。辛成等^[27]采用界面聚合法，以硬脂酸丁酯为芯材，异佛尔酮二异氰酸酯与三乙醇胺的反应物作为壁材，制备了具有网状结构的微胶囊相变材料。通过涂层法将微胶囊整理到棉织物上，得到蓄热调温织物。热失重分析表明，蓄热调温织物的热焓为 16.34J/g ，表明用微胶囊整理后织物具有一定的储热性能。

3 结语

微胶囊相变材料特有的储放热性能，能够有效实现能源利用的最大化，在未来具有广阔的发展前景和应用价值。目前微胶囊相变材料的制备方法较多，制备过程中存在的问题也在不断改进，但如何制备出同时兼有环保性、高致密性、高热稳定性以及导热性良好的微胶囊相变材料，依然是现阶段的一个难题，理论研究与实际还存在一定的差距。此外，将微胶囊整理到织物上，形成智能调温纺织品，通过提高微胶囊相变材料用量，使织物获得更高的储热性能需要深入研究。微胶囊相变材料用量过高直接影响织物的手感，且整理织物经多次洗涤及穿着使用后，织物上的微胶囊颗粒会发生脱落或破裂，造成储热性能下降，因此探索合适的整理方法和整理剂，使织物具有长时间的热舒适性是需要解决的问题。

参考文献

- [1] 冷光辉,蓝志鹏,葛志伟,等.储热材料研究进展[J].储能科学与技术,2015,4(2):119-130.
- [2] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
- [3] 师欢,王毅,冯辉霞,等.微胶囊相变材料研究进展[J].应用化工,2013,42(1):122-127.
- [4] Zhao C Y, Zhang G H. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): fabrication, characterization and applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(8): 3813-3832.
- [5] 李钰,邢建伟,陆少峰.微胶囊相变材料研究进展[J].粘接,2014(12):87-91.
- [6] 史汝琨,王瑞,刘星,等.相变微胶囊调温织物的制备及其热性

- 能研究[J].化工新型材料,2016,44(4):109-111.
- [7] 史汝琨,王瑞,刘星,等.相变微胶囊/SMS智能调温织物的制备及性能研究[J].材料导报,2015,29(14):26-30.
- [8] Lou Y H, Liu X Y, Liu X M, et al. Preparation and thermal transfer of phase change microcapsule on the fabric[J]. Advanced Materials Research, 2012, 490-495(3): 969-973.
- [9] 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.
- [10] 魏堃,马磊.化学法制备相变材料微胶囊的研究进展[J].现代化工,2014,34(10):72-75.
- [11] 申天伟,陆少锋,辛成,等.微胶囊相变材料的研究进展[J].纺织导报,2017(1):69-73.
- [12] 马峰,李永超,陈明辉,等.密胺树脂/硬脂酸丁酯相变微胶囊的制备[J].材料工程,2010,31(7):42-45.
- [13] Xin C, Tian Y, Wang Y, et al. Effect of curing temperature on the performance of microencapsulated low melting point paraffin using urea-formaldehyde resin as a shell[J]. Textile Research Journal, 2013, 84(8): 831-839.
- [14] Yeliz Konuklu, Halime Paksoy O, Murat Unal, et al. Microencapsulation of a fatty acid with poly(melamine-urea-formaldehyde)[J]. Energy Conversion & Management, 2014, 80(4): 382-390.
- [15] Li W, Wang J, Wang X, et al. Effects of ammonium chloride and heat treatment on residual formaldehyde contents of melamine-formaldehyde microcapsules[J]. Colloid & Polymer Science, 2007, 285(15): 1691-1697.
- [16] Sumiga B, Knez E, Vrtačnik M, et al. Production of melamine-formaldehyde PCM microcapsules with ammonia scavenger used for residual formaldehyde reduction[J]. Acta Chimica Slovenica, 2011, 58(1): 14-25.
- [17] Chen L, Xu L, Shang H, et al. Microencapsulation of butyl stearate as a phase change material by interfacial polycondensation in a polyurea system[J]. Energy Conversion & Management, 2009, 50(3): 723-729.
- [18] 喻胜飞,罗武生.石蜡/聚脲相变微胶囊的制备及表征[J].材料工程,2015,43(7):100-104.
- [19] Zhan S, Chen S, Chen L, et al. Preparation and characterization of polyurea microencapsulated phase change material by interfacial polycondensation method[J]. Powder Technology, 2016, 292: 217-222.
- [20] Lu S, Shen T, Xing J, et al. Preparation and characterization of cross-linked polyurethane shell microencapsulated phase change materials by interfacial polymerization[J]. Materials Letters, 2018, 211(15): 36-39.
- [21] Chen Z, Wang J, Yu F, et al. Preparation and properties of graphene oxide-modified poly(melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material n-dodecanol for thermal energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(21): 11624-11630.
- [22] Yang Y, Kuang J, Wang H, et al. Enhancement in thermal property of phase change microcapsules with modified silicon nitride for solar energy[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2016, 151: 89-95.
- [23] Park S, Lee Y, Kim Y S, et al. Magnetic nanoparticle-embedded PCM nanocapsules based on paraffin core and polyurea shell[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 450(1): 46-51.
- [24] 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.
- [25] Paula Sánchez, Victoria Sánchez Fernandez M, Romero A, et al. Development of thermo-regulating textiles using paraffin wax microcapsules[J]. Thermochimica Acta, 2010, 498(1): 16-21.
- [26] Iqbal K, Sun D. Development of thermo-regulating polypropylene fibre containing microencapsulated phase change materials[J]. Renewable Energy, 2014, 71(11): 473-479.
- [27] 辛成,陆少锋,申天伟,等.聚氨酯网状相变微胶囊的制备及在棉织物上的应用[J].现代化工,2018,38(8):126-131.

收稿日期:2018-11-28

修稿日期:2019-12-17

(上接第19页)

- [13] Pang Y, Song L, Chen C, et al. In situ synthesis of tetrahedron-shaped hollow porous Ag@AgBr plasmonic photocatalysts with highly efficient visible-light performance by a template-assisted method[J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 361-370.
- [14] Pal A, Shah S, Devi S. Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using ethanol as a reducing agent[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(2): 530-532.
- [15] Khan A, El-Toni A M, Alrokayan S, et al. Microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles using poly-N-isopropylacrylamide/acrylic acid microgel particles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 377(1): 356-360.
- [16] Liu F X, Liu J, Cao X L. Microwave-assisted Synthesis Silver Nanoparticles and Their Surface Enhancement Raman Scattering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(9): 2395-2398.
- [17] Liang S, Zhou J, Pan A, et al. Facile synthesis of Ag/AgVO₃ hybrid nanorods with enhanced electrochemical performance as cathode material for lithium batteries[J]. Journal of Power Source, 2013, 228: 178-184.
- [18] Kawamura G, Sato S, Muto H, et al. AgBr nanocrystal-dispersed silsesquioxane/itaconic hybrid films for holographic materials[J]. Materials Letters, 2010, 64(23): 2648-2651.
- [19] Bapat R A, Chaubal T V, Joshi C P, et al. An overview of application of silver nanoparticles for biomaterials in dentistry[J]. Materials Science and Engineering: C, 2018, 91: 881-898.

收稿日期:2018-12-03