

相变微胶囊及其低温防护复合织物的调温性能

MPCMs and Thermo-regulating Performance of Compound Fabric of Low Temperature Protection

陈 旭^{1,2}, 王 瑞^{1,2}, 刘 星^{1,2}, 李孟轩^{1,2}, 史汝琨^{1,2}

(1 天津工业大学 纺织学院, 天津 300387; 2 天津工业大学
先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

CHEN Xu^{1,2}, WANG Rui^{1,2}, LIU Xing^{1,2}, LI Meng-xuan^{1,2}, SHI Ru-kun^{1,2}

(1 School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
2 Key Laboratory of Advanced Textile Composites (Ministry of Education),
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

摘要: 为了研究相变微胶囊复合织物内部环境的耐低温性能, 自制了一种低成本相变微胶囊, 将其涂覆于平纹、斜纹、纬平针三种类型织物, 并对不同类型织物内环境的耐低温性能进行测试和评价。采用原位聚合法, 以尿素-密胺树脂为壁材, 正十八烷为芯材制备相变微胶囊, 同时对其热性能进行分析。将相变微胶囊发泡涂覆至平纹、斜纹、纬平针三种织物表面, 并对复合织物进行了多组性能测试。实验结果显示, 相变微胶囊的表面光滑, 呈圆球形, 重均粒径约为 20.6 μm 。包覆率达到 89%, 相变热焓达到了 200.5 J/g。整理后三种织物的热阻性能分别提高了 31%, 25%, 29%。耐低温性能研究结果表明: 平纹组织的耐低温效果最佳, 其低温抵抗时间约为 6 min。复合织物的透气性能略有降低, 经、纬向断裂强力分别增加了 17% 和 11%。

关键词: 相变微胶囊; 织物整理; 低温防护

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.11.011

中图分类号: TS116 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)11-0065-06

Abstract: In order to study low temperature resistance of the finished fabrics by phase change microcapsules, low-cost microcapsules was prepared. Phase change microcapsules were finished by plain, twill, plain knit fabrics and low temperature resistance of the finished fabric were tested and evaluated. Microcapsules containing n-octadecane (MicroC18) with various compositions of urea and melamine-formaldehyde (MUF) copolymer as shells were fabricated through *in-situ* polymerization and thermal performance of microcapsules was analyzed. The microcapsules were coated to plain, twill, plain knit fabrics' surface in intumescent coating, and the finished fabrics' multiple sets of performance were tested. The results show that the surface of phase change microcapsules is smooth, round, and particle size is about 20.6 μm . Encapsulation efficiency of n-octadecane is 89% and latent heat reaches about 200.5 J/g. Thermal resistance performances of three kinds of finished fabrics increase by 31%, 25% and 29%, respectively. The low temperature resistance of the plain weave fabric is the best and resistance time of low temperature is about 6 min. However, the air permeability slightly reduces with respect to the microcapsules. Warp and weft breaking strength increase by 17% and 11% respectively.

Key words: phase change microcapsule; textile finishing; low temperature resistance

相变微胶囊技术在近 30 年的时间里得到了迅速的发展, 由于相变微胶囊的粒径较小、相对比表面积较大, 使其具有相对较多的相变热焓, 因而具有较明显的蓄热调温功效^[1,2]。石蜡因具有无毒性、无腐蚀性、价格低廉等优点, 从而成为主流的芯材^[3]。目前微胶囊的制备方法主要分为物理法和化学法。物理方法主要

有相分离法、喷雾干燥法等^[4], 化学方法主要有原位聚合法^[5,6]、界面聚合法等。

目前蓄热调温纺织品的加工方法有很多, 主要有浸轧法、织物涂层法、纺丝法和中空纤维填充法等^[7]。其中织物涂层法中的发泡涂层具有涂层剂用量少、涂层膜较薄、涂覆均匀等优势, 在织物背面涂层加工时,

能有效地避免涂层浆向织物正面的渗透,从而使得织物具有良好的外貌特性和柔软性^[8]。目前,国内外的许多学者对相变微胶囊复合材料的整理工艺、微胶囊材料^[9]、黏合剂配比等因素进行了较为深入的研究,实验证明相变复合材料具有一定程度的智能调温功效^[10]。然而大多数学者的研究均在常温环境下进行,对低温乃至超低温环境下微胶囊性能的相关研究仍然处于初级阶段。

本工作首先以尿素改性的密胺树脂为壁材,正十八烷为芯材,利用原位聚合法制备相变微胶囊。然后将相变微胶囊以发泡涂层法分别对平纹、斜纹和纬平针织物进行整理,并对蓄热调温织物的热阻性能、耐低温性能、透气性能和力学性能进行了测试及分析。

1 实验

1.1 实验材料

苯乙烯马来酸酐(SMA);正十八烷;尿素;三聚氰胺;甲醛;平纹棉布;斜纹棉布;纬平针棉布;聚氨酯黏合剂;发泡剂;分散剂;去离子水。

1.2 微胶囊的制备

首先是预聚体的制备。将去离子水、三聚氰胺、甲醛和尿素按比例加入烧杯,在 60℃ 的水浴加热环境中磁力搅拌 30min,直至溶液变清,立即用冷水冷却至 40℃。之后向预聚体溶液中加入 1% 的 SMA 乳化剂,改为 1000r/min 的机械搅拌,并将正十八烷逐滴滴入。经过 30min 的乳化过程后,升温至 75℃,反应 4h 后,升温至 90℃,静置 30min 后,停止反应后经抽滤操作后得到微胶囊(配方见表 1)。

表 1 相变微胶囊配方

Table 1 Formula of phase change microcapsule

Reagent	Mass/g
n-octadecane	12
Melamine	3.1
Formaldehyde	5.6
Urea	0.7
SMA	10
Deionized water	120

1.3 耐低温织物的制备

首先将整理液(配方见表 2)注入发泡机后进行高倍发泡,使得整理液变为均匀、细腻的泡沫,将泡沫整理液均匀地涂至织物表面,将整理后的织物在 80℃ 环境下预烘 10min,再在 120℃ 环境下烘焙 3min,使得整

理液附着于织物表面。

表 2 发泡涂层整理液配方

Table 2 Formula of intumescent coating finishing liquor

Reagent	Mass fraction / %
Waterborne polyurethanes	20
MPCMs	10
Dispersing agent	1
Foaming agent	4
Deionized water	65

1.4 微胶囊测试

1.4.1 表面形态测试

采用 TM-1000 扫描电子显微镜对相变微胶囊的外貌形态进行观察。

1.4.2 粒径测试

将干燥的相变微胶囊分散于无水乙醇溶液中,均匀涂抹至载玻片上,并通过 BA2000 光学显微镜观察微胶囊的外貌形态,由目镜测微尺刻度计算 100 颗微胶囊的重均粒径,计算公式为:

$$D_w=[\sum N_i D_i^3 \cdot (\sum N_i)^{-1}]^{-\frac{1}{3}}$$

式中: D_w 表示相变微胶囊的重均粒径; N_i 为某一粒径范围的微胶囊个数; D_i 为某一粒径范围内微胶囊的平均直径。

1.4.3 DSC 测试

采用 Pyris-6 型差示扫描量热仪来测试相变微胶囊的热性能。测试温度范围为 -20~80℃,升温步长为 3℃。

1.4.4 TG 测试

采用热重分析仪来测试相变微胶囊的热稳定性。测试温度范围为 0~600℃。

1.5 织物测试

1.5.1 热阻性能测试

在 ISO 恒温恒湿实验室的环境下,用织物保暖性能测试仪对整理前后织物的热阻性能进行测试。

1.5.2 耐低温测试

将织物试样制成封端圆筒形,放置于恒温恒湿环境中(温度为 25℃,相对湿度为 60%),经过 24h 之后将筒状织物分别置于 -15,-35,-40,-50℃ 的环境下 30min,通过红外测温仪每隔 1min 来测量筒状织物内部环境的温度,最终得出织物试样在低温环境下内部环境的温度变化曲线。

1.5.3 透气性测试

采用 YG461H 全自动透气量仪对织物试样的透

气性进行测试,对每块试样选择 6 处部位进行测量。

1.5.4 断裂强力测试

采用 YG026D 型多功能织物强力机分别对织物的经、纬向的断裂强力和断裂伸长率进行测试。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊性能分析

2.1.1 微胶囊的 SEM 分析

通过相变微胶囊的 SEM 图(图 1)可以看出,微胶囊基本呈圆球形,表面较为光滑,几乎没有棱角或凹痕。

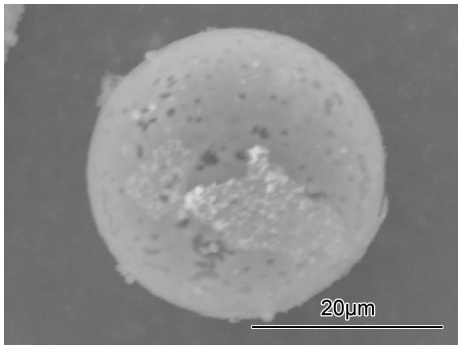


图 1 相变微胶囊 SEM 图

Fig. 1 SEM image of phase change microcapsule

2.1.2 微胶囊的粒径分析

图 2 为相变微胶囊的粒径分布图。由图 2 可以看出,微胶囊的粒径呈现为正态分布,重均粒径约为 20.6 μm。较小的粒径分布会提升织物表面整理的均匀性以及织物的整体调温性能。

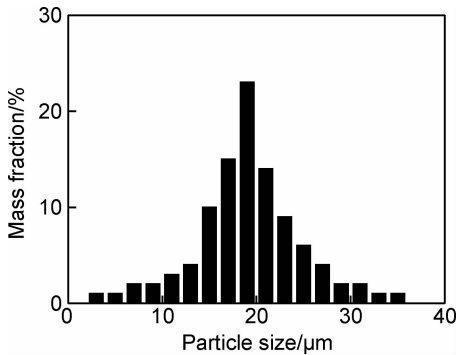


图 2 相变微胶囊粒径分布图

Fig. 2 Particle size of phase change microcapsule

2.1.3 微胶囊 DSC 分析

图 3 为正十八烷和相变微胶囊的 DSC 谱图。可以看出,在升温过程中,正十八烷的放热区间为 27.7 ~ 37.7℃,相变潜热为 225J/g,相变微胶囊的放热区

间为 26.2~37.5℃,相变潜热为 200.5J/g;在降温过程中,正十八烷的吸热区间 24.9~14.5℃,相变潜热为 219J/g,相变微胶囊的吸热区间 25.8~17.1℃,相变潜热为 199.5J/g。进一步观察得出,微胶囊的相变点与正十八烷的相变点较为接近,这说明微胶囊的壁材对芯材的相变行为影响很小,并且壁材具有较好的热传导能力。与此同时,微胶囊的放热相变点与人体温度较为接近,有利于提升复合织物的耐低温表现。由主吸热峰面积计算出相变微胶囊对正十八烷的包覆率达到了 89%,包覆情况十分理想。

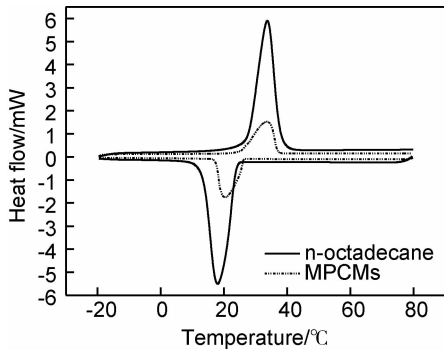


图 3 正十八烷和相变微胶囊的 DSC 谱图

Fig. 3 DSC spectra of n-octadecane and phase change microcapsule

2.1.4 微胶囊 TG 分析

相变微胶囊和正十八烷的 TG 谱图测试如图 4 所示。由图 4 可见,正十八烷约在 150℃ 出现较为明显的失重现象,直至 220℃ 已基本分解完毕。相变微胶囊的失重过程大致可以分为三个阶段,第一阶段发生在 150℃,这是因为正十八烷受热蒸发所致。第二阶段约发生在 230℃,这是由于正十八烷的分解使得微胶囊内部气压增大,致使 MUF 树脂壁材破裂。第三个阶段约发生在 380℃,这是因为部分经尿素改性后的微胶囊的囊壁具有较好的韧性,形变能力较强。通过对比可以发现,被包覆的正十八烷的失重现象与纯正十八烷相比有着明显的延迟,这说明囊壁阻滞了正

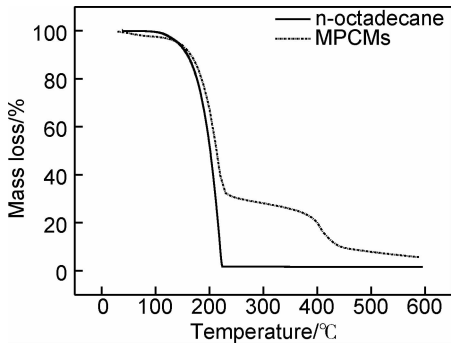


图 4 正十八烷和相变微胶囊的 TG 谱图

Fig. 4 TG spectra of n-octadecane and phase change microcapsule

十八烷的挥发,从而在一定程度上增加了相变微胶囊的热稳定性。

2.2 织物性能分析

2.2.1 热阻性能分析

表 3 为平纹、斜纹、纬平针织物整理前后的热阻性能。可以看出,整理前织物的热阻性能:平纹>纬平针>斜纹。这是由于织物的组织结构不同,平纹组织的交织点最多,经纬线的抱合最为紧密,因此其热阻性能最为突出。而斜纹组织的经纬线交织点较少,结构松散,因此其保温性能较差。整理后的三种织物的保温率增大,传热系数变小,克罗值变大,保暖性有所增强。克罗值分别增加了 31%,25%和 29%。这首先是因为织物表面涂层中的微胶囊芯材发生了相变,释放出热量,从而减缓了温度的下降速率,提升了复合织物的热阻性能。同时,织物表面覆盖了一层聚合物薄膜,将棉纤维相互粘连,阻塞了织物内部的微小气孔,而静止空气的导热性远远小于纤维的导热性,因此织物的保暖性增强^[11,12]。整理后的热阻性能:平纹>纬平针>斜纹,因此平纹组织更有利于提升织物的耐低温性能。

表 3 织物涂层整理前后的热阻性能

Table 3 Thermal resistance properties of cotton fabric

The type of fabric	Finished	Heat transfer coefficient	Warmth retention/%	CLO value
Plain	No	38.52	24.74	0.167
Plain	Yes	29.23	26.68	0.218
Twill	No	41.38	23.51	0.154
Twill	Yes	33.76	23.98	0.192
Plain knit	No	39.12	23.69	0.166
Plain knit	Yes	30.28	28.44	0.214

2.2.2 耐低温评价

图 5 所示分别是平纹、斜纹、纬平针织物整理前后的耐低温曲线。假设织物内部环境由 25℃降温至 0℃所需的时间为该织物的低温抵抗时间,可以看出,整理前平纹织物的耐低温性能最好,但在-15℃的环境下的低温抵抗时间仍然只有 2min,斜纹和纬平针织物的耐低温性能更差。

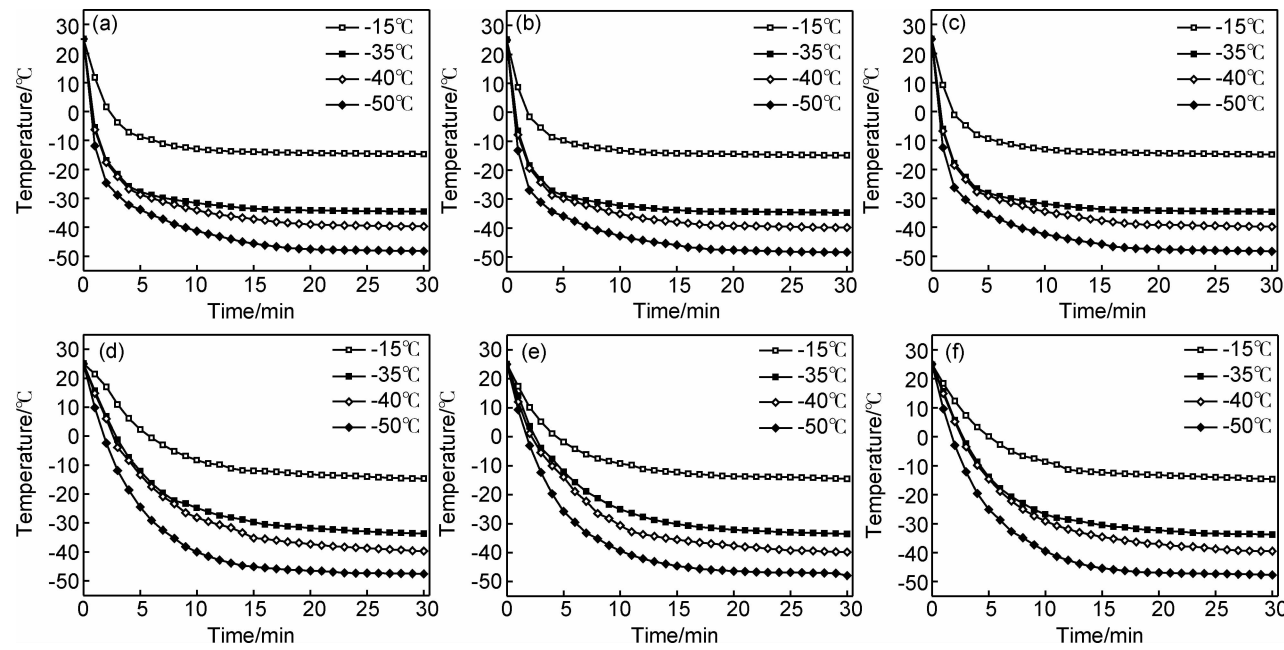


图 5 耐低温曲线 (a)平纹整理前;(b)斜纹整理前;(c)纬平针整理前;(d)平纹整理后;(e)斜纹整理后;(f)纬平针整理后

Fig. 5 Low temperature resistance curves (a)plain before treatment;(b)twill before treatment;(c)plain knit before treatment;(d)plain after treatment;(e)twill after treatment;(f)plain knit after treatment

对于整理后的织物,在-15℃的环境下,其低温抵抗时间分别约为 6,4,3,5min。测试结束时温度分别为-13.5,-13.8,-14.2℃。这证实了涂层整理后织物的保温性能有了较为显著的提升,可以给该温度下的短时间低温作业带来较大程度的保护。且平纹织物的保暖性能更为突出,这与织物热阻性能的测试结果

相吻合。在-35℃的环境下,平纹、斜纹、纬平针织物的低温抵抗时间分别约为 3,8,3,3,3,7min。与-15℃的环境相比,保温的时长有了一定程度的下降。在-40℃的环境下,三种织物的低温抵抗时间分别约为 3,5,3,1,3,6min。在-50℃的环境下,三种织物的低温抵抗时间分别约为 2,8,2,6,2,7min。可以看出,在-50℃的环境

下,正十八烷相变释放的热量以及织物结构组织带来的耐低温性能是相对有限的。总体上来看,经过整理后的织物的耐低温性能有了较为明显的提升。

为了更加直观地描述复合织物的降温过程,以-15℃条件下三种织物内部环境的温度变化曲线为例,通过 SPSS 统计分析软件进行了温度和时间这两个参数的回归统计分析,采用幂函数进行拟合,模型如公式(1)~(3)所示:

$$y_1 = K_1 + x^{a_1}, x \in [0,30]$$
 (1)

$$y_2 = K_2 + x^{a_2}, x \in [0,30]$$
 (2)

$$y_3 = K_3 + x^{a_3}, x \in [0,30]$$
 (3)

式中: y_1, y_2, y_3 分别为平纹、斜纹和纬平针织物的内部环境温度; K_1, K_2, K_3 为常数项; a_1, a_2, a_3 为幂值; x 为时间。

拟合结果如公式(4)~(6)所示。其 F 检验的平均结果为 1334,因此可以说这两个参数的相关性极为显著,该经验模型具有较高的精确度。

$$y_1 = 40.635 - x^{-0.719}, x \in [0,30]$$
 (4)

$$y_2 = 25.729 - x^{-0.638}, x \in [0,30]$$
 (5)

$$y_3 = 30.439 - x^{-0.664}, x \in [0,30]$$
 (6)

通过经验模型可以看出,常数项值 $K_1 > K_3 > K_2$,幂值 $a_1 < a_3 < a_2$,因此可以推测,在初始阶段,由于 y_1 的常数项较大,其函数值也相应较大。随着 x 不断增大,其下降速率也是最快的,当达到某一温度后, y_1, y_2, y_3 的值已无明显差距,这说明由正十八烷相变所释放的热量已消耗殆尽。

2.2.3 透气性分析

表 4 为平纹、斜纹、纬平针织物整理前后的透气性能。可以看出,整理前的纬平针织物的透气性最好,这是由于纬平针组织的纱线间交织点少且疏松,缝隙相对较多,平纹组织的交织点最多,因此缝隙的数量少、面积小,透气率相对较小。整理后平纹、斜纹、纬平针织物的透气性能分别下降了 16%,11%,7%,根据 FZ/T30222-2004《针织保暖内衣》及透气量的下降幅度来看,可以认为采用泡沫整理工艺对织物透气性能的影响不大。

表 4 织物涂层整理前后的透气性能

Table 4 Air permeability of cotton fabric before and after treatment

Air permeability of plain weave fabrics/(mm · s ⁻¹)		Air permeability of twill weave fabrics/(mm · s ⁻¹)		Air permeability of plain knit fabrics/(mm · s ⁻¹)	
Unfinished	Finished	Unfinished	Finished	Unfinished	Finished
283.7	239.2	306.4	273.5	368.4	340.2
283.6	239.5	305.9	272.1	367.9	338.3
282.9	238.3	306.1	272.8	367.5	339.2
283.6	238.7	305.6	271.7	368.1	339.7
283.4	238.3	306.8	273.2	367.9	340.1
282.7	238.1	305.9	272.2	367.4	339.2

2.2.4 断裂强力分析

表 5 所示为平纹织物整理前后的力学性能测试数据。可以看出,整理前后织物的经向和纬向的断裂强力有了明显的改善,分别提升了 17%和 14%,而断裂伸长率则略有降低。这是由于涂层整理液在织物表面形成高聚物薄膜,同时一部分整理液渗入至织物内部,

使得纤维之间相互粘连,从而增加了织物的断裂强力,同时降低了织物的断裂伸长率。

3 结论

(1)相变微胶囊的外形呈圆球形,表面较为规整,重均粒径约为 20μm。峰值相变温度分别为 20℃和 34.2℃,降温过程的相变热焓为 199.5J/g,微胶囊的包覆率达到了 89%。

(2)整理后三种织物的热阻性能有着明显的改善,平纹织物的热阻性能最好,纬平针织物次之,斜纹织物相对较差。

(3)织物的耐低温性能研究结果表明,由于相变微胶囊的调温作用,在低温环境下织物的降温速率明显

表 5 织物整理前后的力学性能

Table 5 Mechanical properties of cotton fabric before and after treatment

Fabric	Breaking strength/N		Elongation/%	
	Warp	Weft	Warp	Weft
Unfinished	442.7	413.2	18.6	12.2
Finished	518.1	472.4	18.4	12.1

变缓,低温抵抗时间明显增长,同时织物内部环境的耐低温经验模型具有较高精度。

(4)复合织物的透气性能略有下降,但对织物舒适性能的影响不大。

(5)复合织物的经、纬向断裂强力增大,断裂伸长率略有下降。

参考文献

- [1] 林鹤鸣,司琴,杨雷,等. 纳米相变胶囊及其整理棉织物的调温性能[J]. 纺织学报, 2009,30(5):95—99.
LIN He-ming, SI Qin, YANG Lei, et al. PCM nanocapsules and smart thermoregulation cotton textiles made thereof[J]. Journal of Textile Research, 2009, 30 (5) :95—99.
- [2] SANCHEZ-SILVA L, RODRIGUEZ J F, ROMERO A, et al. Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerization[J]. Chemical Engineering Journal, 2010,157(1):216—222.
- [3] ALKAN C, SAR I A, KARAIPEKLI A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of microencapsulated n-eicosane as novel phase change material for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2011, 52(1):687—692.
- [4] BRUSCHI M L, CARDOSO M L C, LUCCHESI M B, et al. Gelatinmicroparticles containing propolis obtained by spray-drying technique: Preparation and characterization [J]. International Journal of Pharma-ceutics, 2003,264(1—2):45—55.
- [5] 李冰,于萍,代晓东,等. 脲醛树脂包覆 α -烯烃减阻聚合物微胶囊的制备与性能[J]. 材料工程,2012, (1): 77—82,88.
LI Bing, YU Ping, DAI Xiao-dong, et al. Preparation and properties of microcapsules containing α -olefin drag reducing polymer with poly (urea-formaldehyde) as shell material[J]. Journal of Materials Engineering,2012,(1):77—82,88.
- [6] 马烽,李永超,陈明辉,等. 蜜胺树脂/硬脂酸丁酯相变微胶囊的制备[J]. 材料工程,2010,(7):42—45,77.
MA Feng, LI Yong-chao, CHEN Ming-hui, et al. Preparation of melamine resin/butyl stearate microencapsulated phase change materials[J]. Journal of Materials Engineering,2010,(7):42—

45,77.

- [7] SWAPAN K G, MARC V P. Functional Coatings: by Polymer Microencapsulation [M]. Zelzate: Wiley-VCH,2006. 221—258.
- [8] SHIN Y, YOO D I, SON K. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (PCM) IV performance properties and hand of fabrics treated with PCM microcapsules[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(3):910—915.
- [9] 于丹凤,裴广玲. 橄榄油微胶囊整理棉织物的性能[J]. 纺织学报,2012,33(10):98—102.
YU Dan-feng, PEI Guang-ling. Properties of cotton fabrics finished by olive oil microcapsules[J]. Journal of Textile Research, 2012,33(10):98—102.
- [10] 毛雷,刘华,王曙东. 相变微胶囊整理棉织物的结构与性能[J]. 纺织学报,2011,32(10):93—97.
MAO Lei, LIU Hua, WANG Shu-dong. Study on structure and properties of cotton fabric finished by MPCMs[J]. Journal of Textile Research,2011,32(10):93—97.
- [11] SALAUN F, DEVAUX E, BOURBIGOT S, et al. Thermoregulating response of cotton fabric containing microencapsulated phase change materials[J]. Thermo-chimica-Acta,2010,506:82—93.
- [12] 王春莹,张兴祥. 调温微胶囊的研制[J]. 印染,2002,28(6): 13—17.
WANG Chun-ying, ZHANG Xing-xiang. Preparation of temperature regulating microcapsule[J]. Dyeing and Finishing, 2002,28(6): 13—17.

基金项目:国家自然科学基金项目(51303131);天津市应用基础与前沿技术研究计划重点项目(15JCZDJC38400)

收稿日期:2014-06-23;**修订日期:**2015-03-25

通讯作者:王瑞(1960—),男,教授,博士生导师,主要从事复合材料加工,应用与性能评价和纺织新技术产品开发等方面的研究,联系地址:天津市西青区宾水西道 399 号天津工业大学纺织学院(300387),E-mail:wangrui@tjpu.edu.cn