

# 正十四醇相变微胶囊的储能调温性 及其在棉织物上的应用

柯孝明<sup>1a</sup>,王 汉<sup>2</sup>,张国庆<sup>1b,3</sup>,冯新星<sup>1b</sup>,陈建勇<sup>1b</sup>,肖吕明<sup>2</sup>,周 岚<sup>1b</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室;

b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;

2. 四川大學附属中学, 成都 610065; 3. 浙江英凡新材料科技有限公司, 义乌 322000)

**摘 要:**以相变材料正十四醇为芯材, 苯乙烯和丙烯酸丁酯的共聚物为壁材, 采用细乳液聚合法制备相变微胶囊。应用马尔文激光粒度仪、扫描电子显微镜、差示扫描量热仪和热重分析仪表征微胶囊的粒径、表面形貌、相变潜热和热稳定性。以正十四醇相变微胶囊乳液对棉织物进行浸渍整理, 应用热红外成像仪、织物风格仪和透气量仪表征棉织物的调温性能、手感度和透气性。研究表明: 当芯壳比为 1:1 时, 可得到平均粒径为 463 nm 且球形度良好的正十四醇相变微胶囊, 其峰值相变温度为 40.95 °C, 相变潜热为 77.8 J/g; 整理后棉织物的相变潜热可达 2580 J/(g·m<sup>2</sup>), 表现出了明显的调温性能, 且整理后棉织物的手感度下降幅度较小, 但透气性明显降低。

**关键词:** 正十四醇; 相变微胶囊; 棉织物; 储能调温

**中图分类号:** TS195.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2017) 05-0611-05

## 0 引 言

在环境温度发生变化时, 相变材料因会吸收或释放热量<sup>[1-6]</sup>, 而被广泛应用于储能调温领域。但是, 由于相变材料在相转变过程中易挥发泄露, 使其应用受到限制。通过微胶囊化技术, 可以将相变材料作为芯材, 将高聚物和无机物等保护性材料作为壁材, 有望解决上述问题<sup>[7-8]</sup>。

相变微胶囊具有明显的核壳结构, 当内核中的相变材料发生固-液相转变时, 其外层的壳层始终保持固态, 故这类相变材料在宏观上表现为固态微粒, 可以在较窄的温度范围内吸收和释放潜热, 呈现出显著的储热调温功能。此外, 相变微胶囊粒径较小, 比表面积较大, 具有很好的热传递效果。若将相变微胶囊整理到织物上, 可以制备储能调温织物<sup>[9]</sup>。在环境温度发生变化时, 该类织物可以通过吸收或释放热量调节自身的气候温度, 实现智能调温<sup>[10]</sup>。目前, 具有储能调温功能的纺织品开发已成为国内

外纺织领域的研究热点之一<sup>[11]</sup>, 制备性能良好的相变微胶囊是调温织物研发的重要环节。

本文以脂肪醇类相变材料正十四醇为芯材, 以苯乙烯和丙烯酸丁酯的共聚物为壁材, 通过细乳液聚合法制备正十四醇相变微胶囊, 并通过浸渍工艺将其整理到棉织物上; 然后运用激光粒度仪、扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、热成像仪分别表征该相变微胶囊的粒径、表面形貌、潜热性能和热稳定性和棉织物的储能调温性能、手感度及透气性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

苯乙烯(分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 丙烯酸丁酯(分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 正十四醇(分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 十二烷基硫酸钠(分析纯, 无锡市展望化工试剂有限公司); 偶氮二异丁腈(分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 去离子水(电导率 1 μs/cm, 实验室自制); 纯棉织物(杭州四季青

面料市场购买)。

## 1.2 仪器与设备

Mastersizer 2000 激光粒度仪(英国马尔文公司),ULTRA55 场发射扫描电子显微镜(德国 ZEISS 公司),DSC2910 差示扫描量热仪(美国 TA 公司),TG209F 型热重分析仪(德国 Netzsch 公司),Ti400 型热成像仪(美国 Fluke 公司),YG461E-III 全自动透气量仪(宁波纺织仪器厂),PhabroMeter 织物风格测试仪(美国 Nucybretek 公司),HH-601 型水浴锅(金坛市城东新瑞仪器厂),JJ-1 型机械搅拌器(常州普天仪器制造有限公司),DHG-9070A 型鼓风烘箱(上海一恒科技有限公司),DZF-6020 型真空干燥箱(上海一恒科技有限公司)。

## 1.3 正十四醇相变微胶囊的制备

将 SDS(0.5 g)充分溶解于去离子水(150.0 g)中组成水相;将一定量的正十四醇、St(10.0 g)、BA(1.0 g)和 AIBN(0.4 g)混合均匀后组成油相。混合水相和油相并于磁力搅拌下预乳化 15 min,再在 18000 r/min 机械搅拌(设定温度 40 ℃)下乳化 10 min 得到匀质细乳液。将细乳液倒入四口烧瓶中,在 250 r/min 搅拌下通氮气 15 min 除氧并升温至 80 ℃。7 h 后,聚合反应结束,即得正十四醇相变微胶囊,冷却后将产物取出储存于冰箱中待用。

## 1.4 调温棉织物的制备

将洗净的棉织物(长×宽为 10 cm×10 cm,原棉质量为 1.1 g)放入不同质量浓度的相变微胶囊乳液中浸渍一定时间后取出,在烘箱(设定温度 70 ℃)中烘干待用。

## 1.5 测试和表征

### 1.5.1 粒径测试

在 30 mL 去离子水中滴入 1 滴相变微胶囊乳液,摇匀,在 25 ℃ 条件下用动态光散射激光粒度仪测定相变微胶囊的平均粒径及粒径分布,每个样品测试 3 次,取平均值。

### 1.5.2 场发射扫描电子显微镜观察

将样品真空喷金,应用场发射扫描电镜观察样品的表观形貌。

### 1.5.3 示差扫描量热(DSC)分析

将一定量的样品在鼓风烘箱中烘干后,用差示扫描量热热仪测试其 DSC 曲线以表征潜热性。测试条件:升温速率为 10 ℃/min,升温范围 0~50 ℃。

### 1.5.4 热重(TG)分析

取一定量的样品于真空干燥箱中干燥 24 h 后,用热失重分析仪测量 TG 曲线。测试条件:升温速

率为 10 ℃/min,升温范围测量 20~600 ℃。

### 1.5.5 调温性能测试

将棉织物样品置于手心中,采用热成像仪观察样品的热成像图。

### 1.5.6 手感度测试

将棉织物样品裁剪成直径 10 cm 的圆形,采用织物风格仪测试样品的手感度(手感度主要包括硬挺度、柔顺度、滑爽度三个指标),多次测量取平均值。

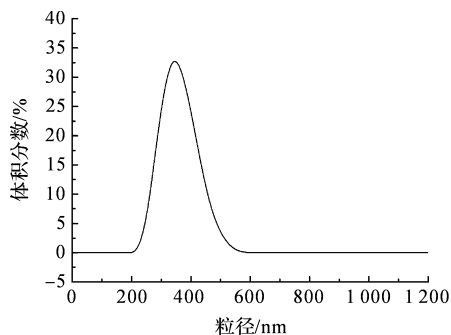
### 1.5.7 透气性测试

将棉织物样品裁剪成面积约为 20 cm<sup>2</sup> 的圆形,采用全自动透气量仪测试样品的透气性,多次测量取平均值。测试条件:测试压差为 100 Pa,喷嘴直径选择  $\Phi=2$  mm。

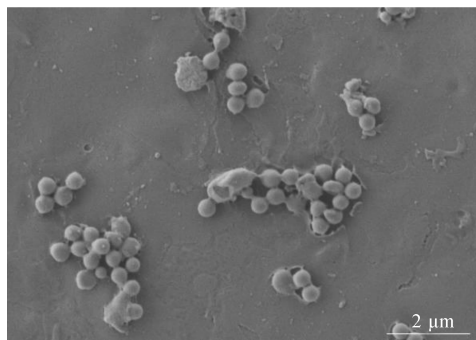
## 2 结果与讨论

### 2.1 正十四醇相变微胶囊的粒径和形貌分析

图 1(a)是芯壳比为 1:1 的正十四醇相变微胶囊的粒径分布曲线。通过马尔文激光粒度仪测得胶囊的平均粒径为 463.1 nm。从图 1(a)中发现,粒径分布曲线呈现尖锐的单峰,胶囊粒径大多在 400~600 nm 范围内,表明制备所得相变胶囊的粒径较小,且分布较为均匀。图 1(b)是正十四醇相变微胶囊的 FESEM 照片。从图 1(b)可看出,相变微胶囊形态规整,基本呈圆球状且表面光滑,粒径大小与图 1(a)的结果相符。



(a)粒径分布曲线



(b)FESEM照片

图1 正十四醇相变微胶囊的粒径分布曲线及其 FESEM 照片

## 2.2 正十四醇相变微胶囊的热性能研究

图2为正十四醇相变微胶囊的DSC曲线。从图2(a)中可知,正十四醇和正十四醇相变微胶囊均在33℃附近发生相转变,在47.5℃附近完成相转变,且在40~45℃有1个熔融峰。其中,正十四醇熔点为40.85℃,熔融焓值为204.5 J/g,正十四醇相变微胶囊熔点为40.95℃,熔融焓值为77.8 J/g。从图2(b)中可知,正十四醇和正十四醇相变微胶囊均在20~37℃有2个结晶峰。其中,正十四醇的结晶温度为34.42℃和29.83℃,结晶焓值为68.07 J/g和46.80 J/g,正十四醇相变微胶囊的结晶温度为32.41℃和22.74℃,结晶焓值为29.44 J/g和19.31 J/g。与正十四醇相比,微胶囊化后熔点略升高,可能由于微胶囊囊壁在一定程度上阻碍了热量传递;正十四醇微胶囊的两个结晶峰温度均比正十四醇略低,可能是由于囊壁减缓了热量的散失。与正十四醇比较,正十四醇微胶囊的相变潜热较低,这可归因于芯壁比为1:1的微胶囊中没有相变性能的壁材占据了一半质量。

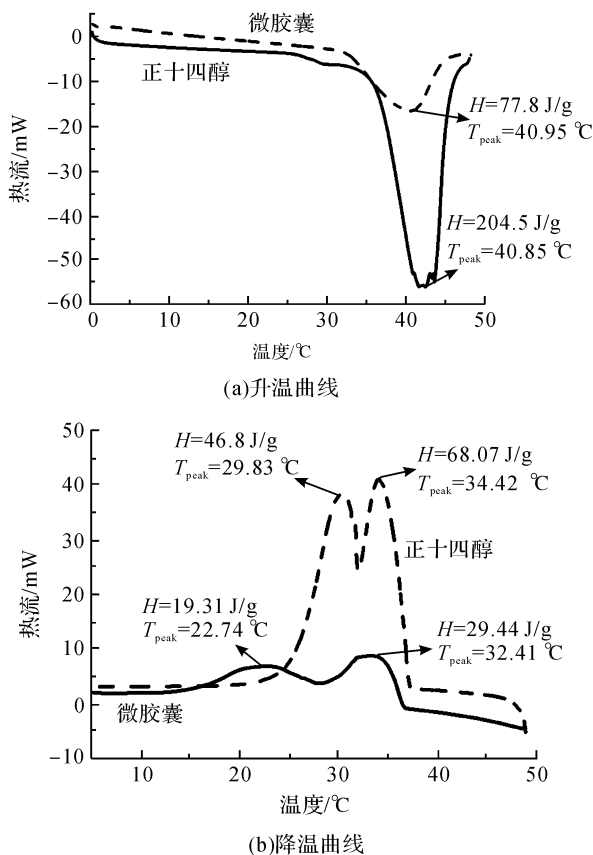


图2 正十四醇和正十四醇微胶囊的DSC曲线

将正十四醇、壁材聚合物和正十四醇相变微胶囊进行热重(TG)分析,所得曲线如图3所示。在正十四醇的TG曲线中,升温到115℃附近正十四醇

开始蒸发,200℃附近基本蒸发完全,失重约95%。壁材聚合物的TG曲线分两个阶段:第一阶段在200℃附近,失重约5%,归因于壁材残留的低聚物分解挥发;第二阶段325℃开始分解,400℃附近曲线开始趋于平稳,失重约90%,归因于壁材分解挥发。正十四醇相变微胶囊的TG曲线分三个阶段:第一阶段在70℃附近,失重约5%,归因于微胶囊表面吸附的水分和杂质小分子受热挥发;第二阶段升温到150℃附近开始快速失重,220℃附近失重曲线趋于平稳,失重约30%,归因于微胶囊囊壁受热软化,正十四醇有部分挥发;第三阶段中升温到325℃附近正十四醇相变微胶囊又开始快速失重,400℃附近TG曲线趋于平稳,失重约40%,归因于325℃附近囊壁开始分解,产生明显失重。与正十四醇第一阶段的初始分解温度115℃相比,正十四醇相变微胶囊在150℃左右开始失重,说明囊壁对正十四醇起到一定的保护作用,赋予正十四醇相变微胶囊良好的热稳定性。

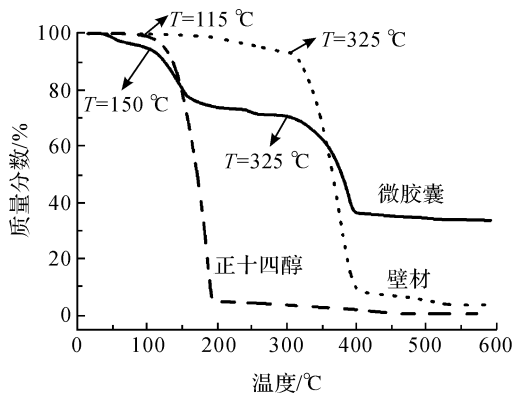


图3 正十四醇、壁材聚合物和正十四醇相变微胶囊的TG曲线

## 2.3 棉织物的调温性能研究

图4为棉织物整理前后表面形貌变化的电镜照片。与原棉织物相比,经壁材整理后棉织物表面会有少许颗粒物,而经微胶囊整理后棉织物表面有许多微胶囊附着,其中,微胶囊呈规整圆球形,表面光滑,大多团聚在一起。这表明经浸渍处理后,壁材和微胶囊均被施加到棉织物上。

图5是正十四醇相变微胶囊整理棉织物的DSC曲线,从中可以看出,整理后棉织物在33℃开始发生相转变,且在35~45℃有1个熔融峰,相变潜热为25.8 J/g,  $T_{peak}$  为40.1℃。根据公式  $E = H/S$  ( $E$  为整理样品单位面积的相变潜热,  $H$  为DSC测得样品相变潜热,  $S = 0.01 \text{ m}^2$  为样品面积) 换算可知整理后棉织物的相变潜热为  $2580 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{m}^2)$ , 即经微胶囊整理的棉织物具有明显的储能性能。

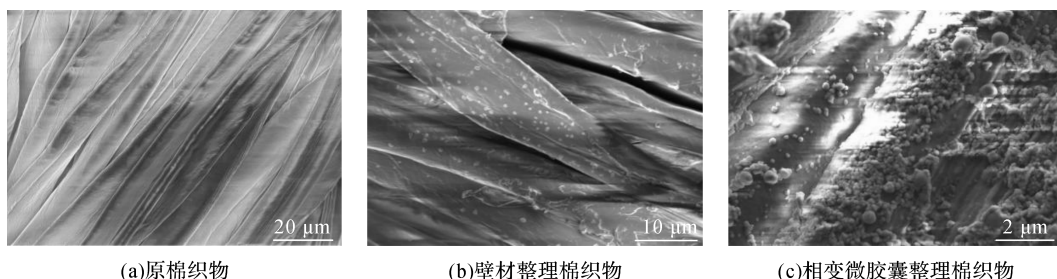


图4 棉织物整理前后的扫描电镜照片

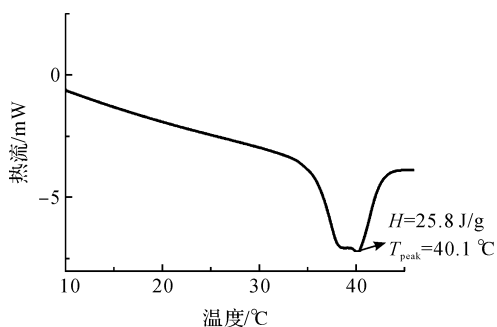


图5 正十四醇相变微胶囊整理棉织物的 DSC 曲线

图6是正十四醇微胶囊乳液整理前后棉织物的热成像图。图中颜色显示白色至灰色区域表明温度

从高到低。在原棉织物和纯壁材整理棉织物上均无相变材料,两者的热成像图颜色无明显区别,热辐射差异极小,并且接近手掌温度。与原棉织物对比,随着正十四醇相变微胶囊乳液浓度增加,棉织物的热成像图灰色逐渐加深。可认为随着微胶囊浓度增加,整理后附着在棉织物上的相变微胶囊数量增加。在测试中,人体手掌表面温度大约  $33\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,可将其视作棉织物所处的微环境温度,这显然达到了微胶囊的相转变温度。因此,整理到棉织物上的微胶囊中的相变材料十四醇会从微环境中吸收热量,降低棉织物表面的温度,具有调温的作用。

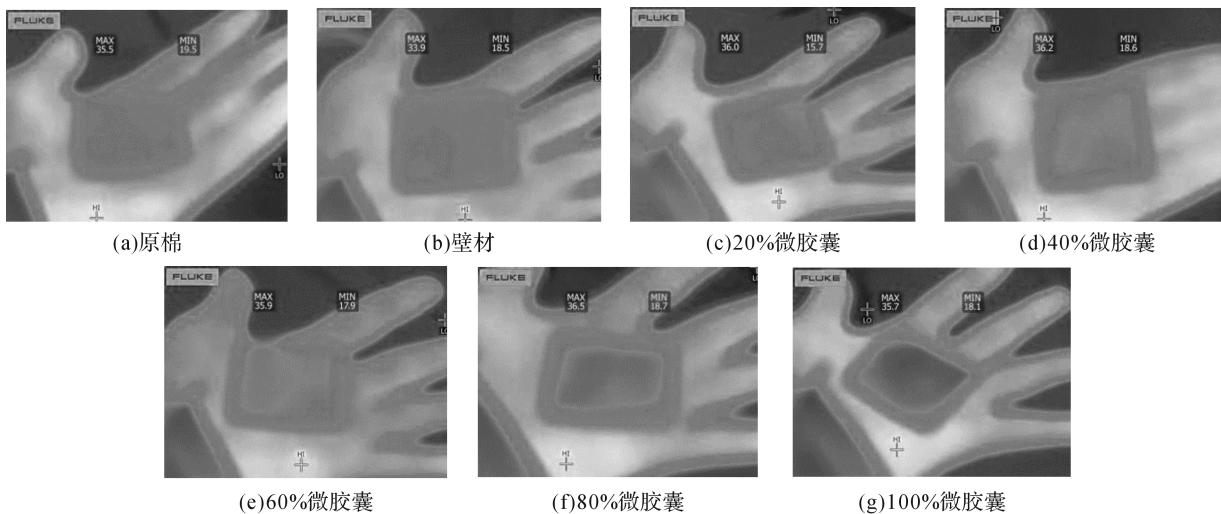


图6 正十四醇微胶囊乳液整理前后棉织物的热成像图

#### 2.4 棉织物的手感度和透气性分析

表1列出了原棉、调温棉织物的透气性和手感度的数据。由表1可知,与原棉织物相比,经正十四醇微胶囊整理过的调温棉织物的硬挺度、柔顺度、滑爽度都有所降低,但下降幅度较小。这归因于正十四醇微胶囊整理到棉织物上后,胶囊附着在棉织物表面使其表面变粗糙,同时影响了棉织物的弯曲性能和抗弯性能,使得棉织物的硬挺度和柔顺度降低。但与原棉织物相比,调温棉织物的透气性下降幅度较大,这归因于经微胶囊整理后,棉织物不仅表面附着有微胶囊,而且其缝隙间也附着有微胶囊,微胶囊

堵塞棉织物缝隙,使得其透气性明显降低。

表1 棉织物的手感度和透气性

样品	硬挺度	柔顺度	滑爽度	透气性 $/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$
原棉	42.02	78.06	82.86	93.14
调温棉织物	41.18	77.81	81.29	67.54

### 3 结 论

以相变材料正十四醇为芯材,苯乙烯和丙烯酸丁酯共聚物为壁材,通过细乳液聚合法制备正十四醇相变微胶囊,并将其施加到棉织物上,制得具有储能调温功能的棉织物。主要研究结论如下:

a) 芯壳比 1:1 制得的正十四醇相变微胶囊平均粒径为 463.1 nm, 外形为规整球形且表面光滑, 相变潜热为 77.8 J/g, 相变温度介于 33~47.5 °C, 熔融峰温度为 40.95 °C。囊壁对正十四醇有一定的保护作用, 赋予相变微胶囊良好的热稳定性;

b) 经正十四醇相变微胶囊浸渍整理, 棉织物相变潜热达 2580 J/(g·m<sup>2</sup>), 具有良好的储能性能; 随着正十四醇相变微胶囊浓度增加, 棉织物热成像图灰色区域颜色逐渐加深, 即表面温度降低, 表明该相变微胶囊可以赋予织物调温功能。

c) 经正十四醇微胶囊浸渍整理后, 棉织物的手感度即硬挺度、柔顺度、滑爽度下降幅度较小, 说明微胶囊对棉织物手感度影响不大; 但其透气性明显降低, 说明微胶囊对棉织物的透气性影响较大。

#### 参考文献:

- [1] 毛华军, 晏华, 谢家庆. 微胶囊相变材料研究进展[J]. 功能材料, 2006, 37(7): 1022-1026.
- [2] 邢宏龙, 杜永, 潘向萍. 微胶囊相变材料及其在热红外隐身中的应用[J]. 山西化工, 2006, 26(5): 29-32.
- [3] 胡传圻, 杨爱弟, 刘颖, 等. 相变微胶囊与热红外隐身[J]. 红外与激光工程, 2009, 38(3): 485-488.
- [4] TIARI S, QIU S, MAHDAVI M. Discharging process of a finned heat pipe-assisted thermal energy storage system with high temperature phase change material[J]. Energy Conversion & Management, 2016, 118: 426-437.
- [5] 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.
- [6] 段武海, 于伟东. 新型相变储能微胶囊的制备与表征[J]. 材料导报, 2007, 21(s): 274-275.
- [7] SU J F, WANG L X, REN L, et al. Mechanical properties and thermal stability of double-shell thermal-energy-storage microcapsules [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 103(2): 1295-1302.
- [8] TEIXEIRA R F A, BERG O V D, NGUYEN L T T, et al. Microencapsulation of active ingredients using PDMS as shell material[J]. Macromolecules, 2014, 47 (23): 8231-8237.
- [9] 毛允萍, 纪俊玲. 微胶囊相变材料整理棉织物的智能调温[C]//全国印染助剂行业研讨会年会. 全国印染助剂行业研讨会第 29 届年会论文集, 厦门. 印染助剂, 2013: 114-119.
- [10] 张慧洁. 功能调温织物的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012: 12-16.
- [11] 石海峰, 张兴祥. 微胶囊技术在蓄热调温纺织品中的应用[J]. 产业用纺织品, 2001, 19(12): 1-5.

## Thermoregulating Performance of N-tetradecanol Phase Change Microcapsule and Its Applications on Cotton Fabrics

KE Xiaoming<sup>1a</sup>, WANG Han<sup>2</sup>, ZHANG Guoqing<sup>1b,3</sup>, FENG Xinxing<sup>1b</sup>, CHEN Jianyong<sup>1b</sup>, XIAO Lüming<sup>2</sup>, ZHOU Lan<sup>1b</sup>

(1a. Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology;

1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. The Middle School Attached To Sichuan University, Chendu 610065, China;

3. Zhejiang Yingfan New Materials Technology Co. Ltd., Yiwu 322000, China)

**Abstract:** Phase change microcapsules were prepared by means of miniemulsion polymerization with phase change material n-tetradecanol as core material and styrene and butyl acrylate as wall materials. The size, surface morphology, latent heat performance and thermal stability of the microcapsules were characterized with Malvin laser granulometer, scanning electron microscope, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyzer. Cotton fabrics were soaked and finished with n-tetradecanol phase change microcapsule emulsion, and the thermal control performance, hand feeling and breathability of the cotton fabrics were characterized with thermal infrared imager, fabric style tester and gas permeability meter. The research results show that n-tetradecanol phase change microcapsules with an average particle size of 463 nm and of good spherical shape can be obtained under the condition of ratio of core material to shell material of 1:1, of which the peak phase-transition temperature is 40.95 °C and the phase-transition enthalpy is 77.8 J/g; the phase-transition enthalpy of the finished cotton fabrics can reach up to 2580 J/(g·m<sup>2</sup>), which indicates obvious thermal control performance; after finishing, the hand feeling of cotton fabrics is slightly reduced, but the breathability obviously decreases.

**Key words:** n-tetradecanol; phase change microcapsule; cotton fabric; thermoregulating performance

(责任编辑: 唐志荣)