复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 29 卷 第 3 期 6 月 2012 年
Vol. 29 No. 3 June 2012

文章编号：1000-3851(2012)03-0079-06

纺丝原液原位合成相变材料微胶囊制备石蜡/PVA 储能纤维

李佳佳，陆艺超，叶光斗，徐建军，姜猛进*
（四川大学 高分子科学与工程学院，高分子材料工程国家重点实验室，成都 610065）

摘 要： 以聚乙烯醇(PVA)纺丝原液为分散介质，常温相变材料 RT27 石蜡为芯材，正硅酸乙酯(TEOS)为聚合单体形成 SiO_2 囊壳，通过原位聚合直接制备含有石蜡微胶囊的 PVA 纺丝原液，之后通过湿法纺丝制备石蜡/PVA 储能纤维。通过正交实验优化，结合粒径分布软件，分析各因素对微胶囊粒径的影响，选择适合纺丝的微胶囊合成条件。采用 FTIR-ATR、SEM、EDS 及 TEM 表征了纤维及微胶囊的化学成分及形态，通过 DSC、TGA 表征了微胶囊的包覆率、纤维的储能性及热稳定性。结果表明：PVA 纺丝原液中合成了 SiO_2 凝胶包裹的相变微胶囊，其平均粒径为1.39 μm，大小及分布适合纺丝。纤维相变焓值为 45.39 J/g，石蜡包裹率高达 94.72%，纺出纤维具有较高的储能性和较好的热稳定性。

关键词： 聚乙烯醇；纺丝原液；原位聚合；石蜡；微胶囊；储能；纤维
中图分类号： TB332；TQ342+4 **文献标志码：** A

In-situ synthesis of energy storage paraffin/PVA fibre with phase change microcapsules in the spinning solution

LI Jiajia, LU Yichao, YE Guangdou, XU Jianjun, JIANG Mengjin*
(State Key Laboratory of Polymer Material and Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Microcapsules containing paraffin as core and SiO_2 as shell were synthesized in-situ in polyvinyl alcohol (PVA) spinning solution. Thus energy storage paraffin/PVA fibre was prepared via wet-spinning process. To get the optimum conditions for the synthesis of microcapsules, the orthogonal experimental design was used together with the particle size analysis software to analyze relevant factors of particle size. Chemical structures and morphologies of the microcapsules and the fibres were characterized by FTIR-ATR, SEM, EDS and TEM. DSC and TGA were adopted to determine the coated rate of microcapsules, the latent heat storage and thermal stability of the fibre. The results indicate that energy storage microcapsules are successfully synthesized in PVA spinning solution with a paraffin encapsulated ratio as high as 94.72%, and the average particle size of 1.39 μm is suitable for wet-spinning. The paraffin/PVA fibre shows a relatively good thermal stability with a high latent heat of 45.39 J/g.

Keywords: polyvinyl alcohol; spinning solution; in-situ polymerization; paraffin; microcapsule; energy storage; fibre

相变材料是指当材料所处的环境温度在一定范围内变化时，材料通过发生相转变使其自身的温度基本维持在某一恒定值的功能性材料[1]。相变材料的微胶囊化，即通过物理或者化学方法在其表面包覆一层性能稳定的囊壁，使相变材料具有更大的传热面积及更高的传热速率[2]，是相变材料应用的主要途径之一。目前相变材料微胶囊已被广泛应用到节能建筑材料、调温纤维、药物缓释、涂层、泡沫、太阳能存储循环利用等领域[3-5]。

通过复合纺丝法[6]、化学接枝法[7]、微胶囊化

收到初稿日期： 2011-06-15；**收到修改稿日期：** 2011-11-23；**网络出版时间：** 2012-01-06 15:05:21
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120106.1505.016.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20120106.1505.016
基金项目： 高等学校博士学科点专项科研基金(20090181120008)
通讯作者： 姜猛进，博士，讲师，研究方向为功能纤维及高性能纤维 E-mail：mengggy@126.com

法[8]、织物涂层后整理法等可将相变材料纺入纤维中，得到具有储能调温功能的纤维纺织品。由于纤维的一些本质特性，如大长径比、大比表面积、一定的力学性能需求等，使得相变材料直接与纤维复合相对较为困难。20 世纪 80 年代，美国国家航空航天局(NASA)将含相变材料的微胶囊应用在宇航服上[9]，获得了可调温的服装，由此开始了各国研究者对微胶囊化储能纤维的关注。Onder 等[10]通过复凝聚法分别合成了以十六烷、十八烷以及十九烷为芯材，阿拉伯胶为壁材的微胶囊，并将其应用于纺织品中，比较了三种含不同芯材的微胶囊相变材料的热性能及它们用于纺织品中的调温效果。展义臻等[11]以液体石蜡作为微胶囊的芯材料、乙二胺和环氧氯丙烷为壁材单体，采用界面聚合的方法，合成了粒径约为 1.0 μm 的环氧树脂型相变微胶囊，并将其与海藻酸钠共混制备出相变调温海藻纤维。美国的 Outlast 公司利用微胶囊复合纺丝法，在纤维中加入了单独制备的含热敏相变材料的微胶囊，开发出 Outlast 空调纤维(腈纶)，它在温度变化时通过固液态相转化、吸收及释放热量调节人体的温度，实现了保温与调温双向调节的功能[12]。针对以往微胶囊复合纺丝法的工艺流程长、微胶囊含量过低、微胶囊混合中难以均匀分散及纺丝中易于堵孔等不足，本研究中采用石蜡为芯材，SiO_2 凝胶为壁材，通过控制正硅酸乙酯(TEOS)的水解聚合，直接在聚乙烯醇(PVA)纺丝原液中通过原位聚合法[13]合成了分散均匀的相变微胶囊，之后将此纺丝原液进行纺丝制备石蜡/PVA 储能纤维，实现了含相变微胶囊纺丝原液的一步法制备。研究了各因素对微胶囊尺寸及分布的影响，并对所纺制的纤维进行了测试表征。

1　实验材料及方法

1.1　试　剂

PVA1799：工业级，四川省维尼纶厂；TEOS：分析纯，成都科龙化学试剂厂；石蜡 RT27(相变温度 27 ℃，相变焓为 163.9 J/g)：工业级，由德国 RUBITHERM 公司提供；Tween80 和 Span80：分析纯，成都科龙化学试剂厂；氯化钠、醋酸：分析纯，成都科龙化学试剂厂，实验室自配(NaCl，2.5 mol/L；HAc，质量分数 10%)；硫酸钠(Na_2SO4)：工业级，四川應林企业集团丹棱化工有限公司。

1.2　含相变微胶囊的 PVA 纺丝原液的制备及纤维的纺制

将 PVA 于 98 ℃下在三口烧瓶中充分溶解，配制 PVA 含量为 200 g 的 15%(质量分数)水溶液，待用。将芯材石蜡与 TEOS 按 1∶1 比例(质量比)混合，乳化剂采用 Span80 和 Tween80(质量比 5∶6)的复配液，使用 NaCl [14]作为稳定剂。将石蜡、TEOS、复配乳化剂的混合液倒入装有 PVA 水溶液的三口烧瓶中，加入 2 mL NaCl 溶液，保持一定的反应温度，在恒定搅拌速度下乳化 0.5 h。取一定量配好的醋酸用玻璃注射器缓慢滴加到乳化液中，反应 5 h，即可得到含有相变微胶囊的纺丝原液。通过设计四因素三水平正交实验(见表 1)，考查了芯材的含量(石蜡占石蜡和 PVA 总量的质量分数)、反应温度、乳化剂含量(与芯材的质量比)、醋酸用量等因素对原液中所形成微胶囊的尺寸的影响。

采用湿法纺丝工艺将合成的纺丝原液纺丝。凝固浴为中性的饱和硫酸钠水溶液，温度控制在 40～45 ℃。喷丝孔选用 ϕ0.08 mm×200 规格。选择合适的温度、压力、纺丝速度、卷绕速度纺制得到纤维。

表 1　PVA 丝原液制备正交实验条件

Table 1　Orthogonal test of level and factor for fabricating PVA spinning solution

Level	Factors			
	Paraffin mass fraction A/%	Temperature B/℃	Emulsifier mass ratio to paraffin C/%	HAc D/mL
1	25	70	4	0.5
2	30	80	6	1.0
3	35	90	8	1.5

1.3　测试及表征

将纺丝原液制片，采用国产长方光学仪器有限公司 XPS-8C 型光学显微镜观察纺丝原液中微胶囊的大小及分散状态，并利用粒径分布软件统计胶囊的粒径大小及其分布。

将纺丝原液溶于二甲基亚砜，抽滤完毕后，采用 FEI 公司的 Inspect F SEM 观察滤膜上的残留微胶囊的形态，结合 OXFORD 公司的 INCApentaFETx3 型 X 射线能谱仪(EDS)观察分析微胶囊的化学成分。将纺出的纤维采用石油醚萃取出石蜡后，用液氮将其冷却淬断，表面喷金后使用 SEM 对纤维截面形貌进行观察。

取少量纺丝原液在烧杯中用蒸馏水稀释，搅匀

制成悬浮液。将适量悬浮液滴加到铜网上，待样品干燥后，使用 JEM 100CXⅡ型透射电镜对原液中微胶囊的包覆形态进行观察(加速电压为 100 kV)。

使用美国 Nicolet 公司生产的 Magna IR 560 型衰减全反射傅里叶红外光谱仪(FTIR-ATR)，对纤维的结构进行表征。

采用德国 Netzsch DSC204F1 型差示扫描量热仪测定微胶囊的包裹率及储能性。将纤维剪碎至 2 mm左右，用铝制坩埚制样，空白坩埚作参比，氮气氛围保护，在温区－10～50 ℃进行升降温测试，扫描速率为 5 K/min。

使用美国 TA 公司的 TA Q600 同步热分析仪测定纤维的热稳定性，N_2 气氛，升温范围为室温～410 ℃，升温速率 10 K/min。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊的测试及表征

2.1.1 正交实验结果分析及微胶囊制备条件优化

用直观分析法对纺丝原液中合成相变微胶囊的正交实验结果进行数据处理，结果如表 2 所示。可以看出，相变微胶囊合成的优化条件为 $A_3B_1C_3D_2$，即芯材石蜡含量 35%、反应温度为 70 ℃、乳化剂质量占芯材的 8%、醋酸为 1.0 mL 时为最佳工艺条件。正交分析结果表明，石蜡含量是影响微胶囊粒径的最主要因素。石蜡作为微胶囊的核心组成，其含量直接影响微胶囊的形成及粒径的尺寸分布。反应温度为第二因素，反应温度较低时，酸催化效果不明显，难以成囊；温度过高时，反应速率过快，形成的胶囊粒径分散度过大，且团聚较多。乳化剂可以使反应体系稳定，达到较好的分散，它的含量较少时，乳化剂分子不足以吸附乳胶粒子，导致微胶囊难以被包覆；随着其含量的增加，乳胶粒子的粒径逐渐减小，体系的稳定性提高，有利于胶囊的分散。醋酸作为催化剂，直接关系到囊壁的形成，过多过少都会导致体系 pH 的波动，从而不利于胶囊的稳定及纺丝的顺利进行。

表 2 微胶囊制备正交实验结果分析

Table 2 Results of orthogonal test for fabricating microcapsules

No.	Factors				Mean diameter/μm
	A	B	C	D	
1	A_1	B_1	C_1	D_1	2.15
2	A_1	B_2	C_2	D_2	2.09
3	A_1	B_3	C_3	D_3	3.46
4	A_2	B_1	C_2	D_3	4.46
5	A_2	B_2	C_3	D_1	3.07
6	A_2	B_3	C_1	D_2	2.68
7	A_3	B_1	C_3	D_2	1.39
8	A_3	B_2	C_1	D_3	1.78
9	A_3	B_3	C_2	D_1	1.81
K_1	2.567	2.667	2.203	2.343	
K_2	3.403	2.313	2.787	2.053	
K_3	1.660	2.650	2.640	3.233	
R	1.743	0.354	0.584	1.180	
Optimal level	3	1	3	2	
Power of influence	A>D>C>B				

K_i(i =1, 2, 3) －Average value of the corresponding experimental index of level i; R－Range of the colume where it is listed.

通过对正交实验的结果分析，本文中以最优的工艺条件制得的纺丝原液进行湿法纺丝，得到含相变微胶囊的 PVA 储能纤维。

2.1.2 微胶囊的形貌结构及成分

图 1 为纺丝原液中相变微胶囊的 SEM 图。可以看出：在最佳工艺条件下合成的微胶囊大致呈圆

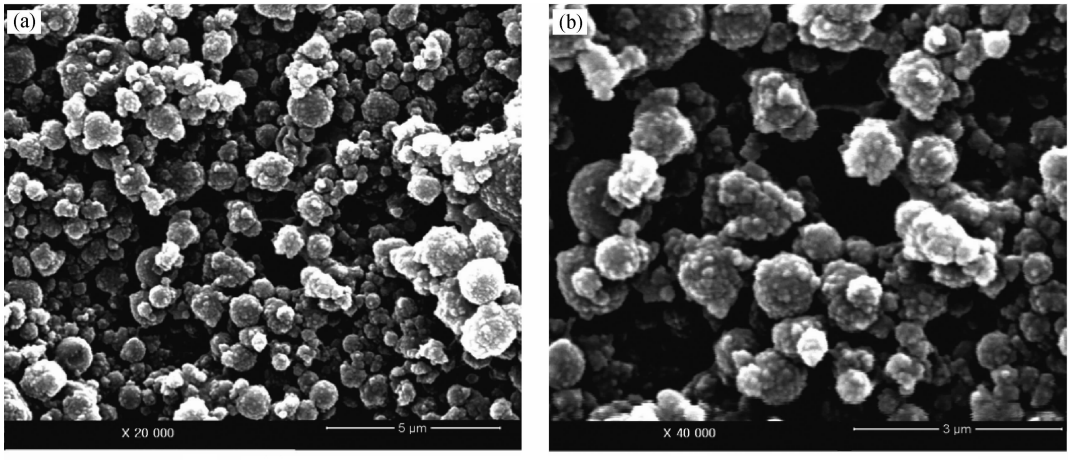

图 1 PVA 纺丝原液中微胶囊的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of microcapsules in PVA spinning solution

形，粒径均匀且不粘连，分散性好，胶囊表面略粗糙。这是因为芯材受环境温度影响发生相变时，伴随着体积的变化，胶囊表面发生膨胀或收缩，降低平整度。

图 2 为石蜡微胶囊的 EDS 谱图，对单个微胶囊进行了扫描检测。结果显示：胶囊为含硅元素的微粒，微胶囊中的主要元素为碳、硅、氧，且归一化结果表明微胶囊为 SiO_2 包覆的石蜡微胶囊。

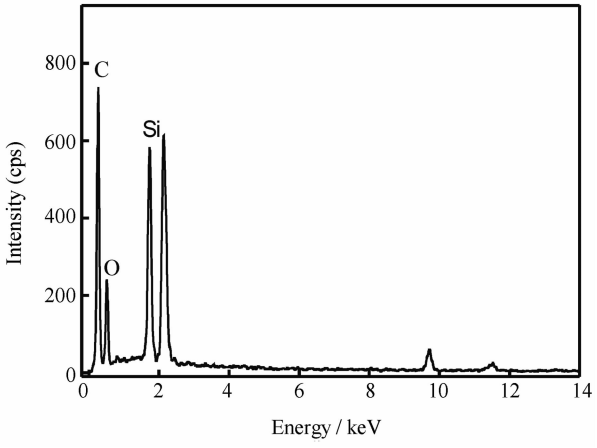

图 2　石蜡微胶囊的 EDS 谱图

Fig. 2　EDS spectrum of paraffin microcapsules

图 3 为纺丝原液中石蜡微胶囊的 TEM 照片。可以看出，微胶囊的有机核结构在电子束的作用下呈现透明球芯结构，由于有机核与无机壳对电子束的作用不同，使影像中产生了暗灰色球壳，因此形成核-壳包裹结构的微胶囊。

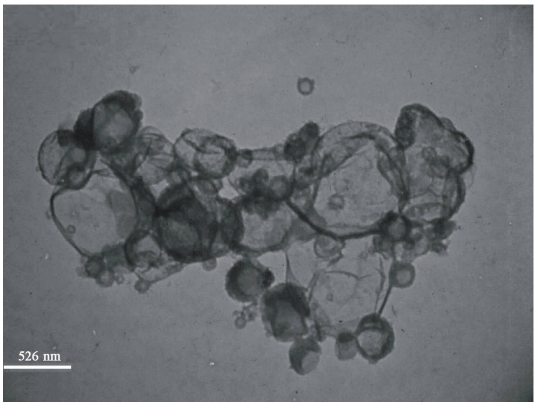

图 3　PVA 纺丝原液中微胶囊的 TEM 照片

Fig. 3　TEM photograph of the microcapsules in PVA spinning solution

2.2　纤维的测试及表征

2.2.1　纤维的截面形貌

图 4 为石蜡/PVA 纤维截面的 SEM 图。可见，纤维的截面疏松多孔，这是由微胶囊中石蜡被刻蚀去除后产生的。孔洞粒径大小及分布与微胶囊粒径分布基本一致，说明微胶囊在纤维基体中均匀分散，且占较大比例。

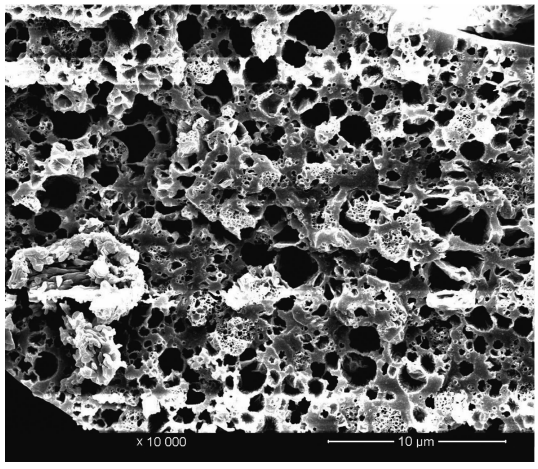

图 4　石蜡/PVA 纤维截面的 SEM 图

Fig. 4　SEM images of the cross-section of paraffin/PVA fibre

2.2.2　纤维的结构分析

图 5 为石蜡/PVA 纤维的 FTIR-ATR 谱图。对比分析可知：波数为 3320 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰为 PVA 中—O—H 的伸缩振动；1648 cm^{-1} 处吸收峰为不饱和双键，可能由未醇解的酯键引起的。2840 cm^{-1} 附近未出现 Si—O—C 的吸收峰，说明 TEOS 上的烷氧基基本完全水解[15]，在 1087 cm^{-1} 处出现的吸收峰表明 Si—OH 发生缩聚反应生成了 Si—O—Si 链。结果表明：将石蜡添加入 PVA 中并未破坏 PVA 的化学结构，SiO_2 作为囊壳成功包裹石蜡形成了微胶囊结构。

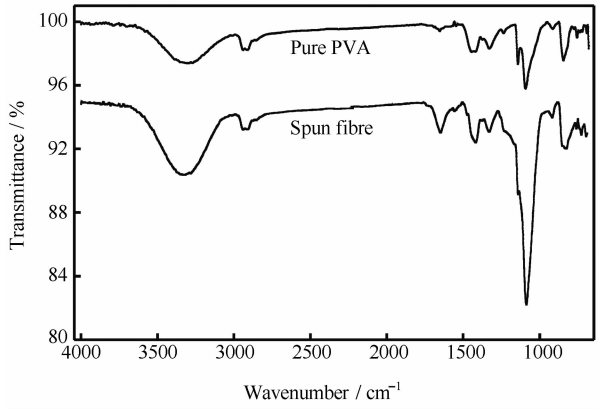

图 5　石蜡/PVA 纤维和纯 PVA 的 FTIR-ATR 谱图

Fig. 5　FTIR-ATR spectrum of paraffin/PVA fibre and pure PVA

2.2.3　微胶囊的芯材包覆率及纤维的储能性

图 6 为石蜡和纤维的 DSC 曲线。石蜡和纤维

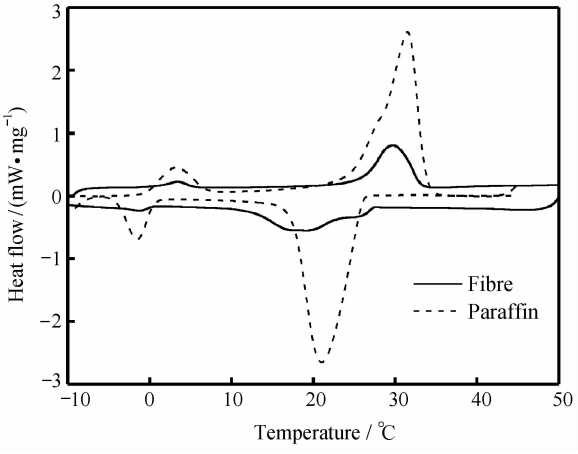

图 6 石蜡及石蜡/PVA 的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves for the paraffin and paraffin/PVA fibre

的相变潜热分别为 163.9 J/g 和 42.67 J/g，根据包裹率[16]定义，即被包裹芯材的质量与全部加入的芯材质量之比，通过质量与储能密度的对应关系换算，将 DSC 测出的理论焓值与石蜡的实际焓值作商，计算出芯材的包裹率为 94.72%，可知相变材料基本未流失。

与石蜡相比，纺出纤维的熔融吸热峰初始温度向高温区有所偏移，而结晶放热峰向低温区偏移，且峰值减小，峰形变宽，这说明纤维在微胶囊化之后，壁材的存在使热量的吸收与释放产生了滞后[17]。结果表明：该微胶囊相变温度约为 27 ℃(以结晶温度和熔融温度的平均值计)，接近人体舒适温度范围，适合应用在服用纤维领域。可在环境温度高于人体舒适温度时吸收热量，而在环境温度低于人体舒适温度时释放热量，从而提供舒适的衣内微气候。

2.2.4 纤维的热稳定性

图 7 是石蜡/PVA 纤维与纯 PVA 纤维的 TG 对比图。结果显示：两条曲线在整个温区均有两个明显的失重阶段。纯 PVA 纤维的初始分解温度约为 230 ℃，最大分解速率温度为 256 ℃；纺出的储能纤维在170 ℃左右产生 5%～10%失重，这是由纤维中存在少量未包裹的石蜡引起的，纤维的起始分解温度为275 ℃，最大分解速率温度在 300 ℃左右。这一结果表明：相变微胶囊的存在提高了纤维的热稳定性[18]，这可能是由囊壳对纤维的影响所致。纤维的残炭量约为 18.41%。

3 结 论

(1) 采用原位聚合法，在聚乙烯醇(PVA)纺丝原液中合成了 SiO_2 包裹的石蜡相变微胶囊，直接制得含相变微胶囊的纺丝原液，简化了微胶囊法制备石蜡/PVA 储能纤维的工艺。

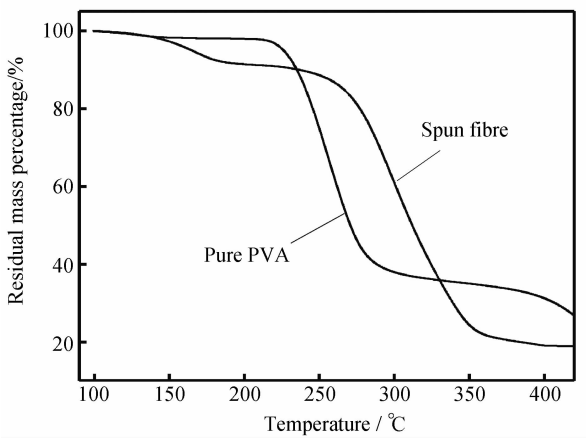

图 7 石蜡/PVA 纤维和纯/PAV 的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of paraffin/PVA fibre and pure PVA

(2) 通过四因素三水平正交实验，运用直观分析法，确定了微胶囊的最佳合成条件：芯材石蜡含量为 35%，反应温度为 70 ℃，乳化剂质量占芯材质量的 8%，醋酸为 1.0 mL。纺丝原液中微胶囊形状为圆形，平均粒径为 1.39 μm，粒径分布较均一，可顺利进行纺丝。

(3)将含有相变微胶囊的原液湿法纺丝得到石蜡/PVA 储能纤维，微胶囊在 PVA 基体中均匀分散，芯材的包覆率为 94.72%，纤维的化学结构未被破坏。

(4)纺出的石蜡/PVA 储能纤维具有较高的热稳定性，纤维的相变温度约为 27 ℃，相变潜热为 42.67 J/g，具有较好的储能性能。

参考文献：

[1] Zhang H Z, Wang X D, Wu D Z. Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343: 246-255.

[2] 王立新，任晓亮，任 丽，等. 原位聚合法制备相变材料微胶囊及其致密性 [J]. 复合材料学报，2006，23(2)：53-58.
Wang Lixin, Ren Xiaoliang, Ren Li, et al. Preparation and penetrability of microencapsulated phase change materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 53-58.

[3] Huang L L, Sui W P, Wang Y X, et al. Preparation of chitosan/chondroitin sulfate complex microcapsules and application in controlled release of 5 - fluorouracils [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80: 168-173.

[4] You M, Zhang X X, Li W, et al. Effects of microPCMs on the fabrication of microPCMs/polyurethane composite foams [J]. Thermochimica Acta, 2008, 472(1/2): 20-24.

[5] Ma S, Song G L, Li W, et al. UV irradiation-initiated MMA polymerization to prepare microcapsules containing phase change paraffin [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94: 1643-1647.

[6] 常　丽，姜猛进，王　斌，等. 聚丙烯腈/聚乙烯醇/石蜡储能纤维的制备及表征 [J]. 合成纤维工业，2009，32(2)：20-23.
Chang Li, Jiang Mengjin, Wang Bin, et al. Preparation and characterization of polyacrylonitrile/polyvinylalcohol/paraffin energy storage fiber [J]. China Synthetic Fibre Industry, 2009, 32(2): 20-23.

[7] 侯　敏，俞　昊，成时亮，等. 聚乙二醇单甲醚/二醋酸纤维素相变纤维的制备及其热性能的研究 [J]. 东华大学学报：自然科学版，2006，32(6)：24-127.
Hou Min, Yu Hao, Cheng Shiliang, et al. Phase change fiber's preparation of CDA - g - MPEG and the study on its heat performance [J]. Journal of Donghua University: Nature Sciences, 2006, 32(6): 124-127.

[8] Hong K J, Park S. Preparation of poly(*L* - lactide) microcapsules for fragrant fiber and their characteristics [J]. Polymer, 2000, 41: 4567-4572.

[9] Kaul R K. Thermal insulating coating for spacecrafts: United States Patent, 6939610 [P]. 2005-09-06.

[10] Onder E, Sarier N, Cimen E. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics [J]. Thermochimica Acta, 2008, 467(1/2): 63-72.

[11] 展义臻，朱　平，赵　雪，等. 环氧树脂型相变微胶囊的制备及其在海藻纤维中的应用 [J]. 印染助剂，2007，24(3)：23-26.
Zhan Yizhen, Zhu Ping, Zhao Xue, et al. Preparation of epoxide resin phase change microcapsule and its application in alginate fiber [J]. Textile Auxiuaries, 2007, 24(3): 23-26.

[12] 陈　亮，施江扬，储咏梅. Outlast 空调纤维染色测色初探 [J]. 毛纺科技，2010，38(2)：25-27.
Chen Liang, Shi Jiangyang, Chu Yongmei. Discussion on dyeing and color - measuring of Outlast air - conditioning fiber [J]. Wool Textile Journal, 2010, 38(2): 25-27.

[13] Jin Z G, Wang Y D, Liu J G, et al. Synthesis and properties of paraffin capsules as phase change materials [J]. Polymer, 2008, 49: 2903-2910.

[14] 鄢　瑛，刘　剑，张会平. NaCl 和分散剂对相变储能蜡微胶囊制备的影响 [J]. 化学新型材料. 2009，37(1)：56-59.
Yan Ying, Liu Jian, Zhang Huiping. Effects of NaCl and dispersants on preparation of microencapsulated phase change paraffin [J]. New Chemical Materials, 2009, 37(1): 56-59.

[15] 陈　刚，刘光明，姚　敬，等. TEOS 含量对有机硅/SiO_2 杂化涂层性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术，2010，22(5)：418-422.
Chen Gang, Liu Guangming, Yao Jing, et al. Influence of TEOS content on property of silicone/SiO_2 hybrid coatings [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(5): 418-422.

[16] 赵　凯，俞从正，马兴元. 相变调温微胶囊的合成及其在皮革中的应用 [J]. 中国皮革，2010，39(9)：33-37.
Zhao Kai, Yu Congzheng, Ma Xingyuan. Preparation and application in leather of microcapsule with property of temprature conditioning by phase transition [J]. China Leather, 2010, 39(9): 33-37.

[17] 魏　菊，刘　向，于海飞. 蓄热调温石蜡相变微胶囊的制备及性能 [J]. 功能高分子学报，2010，23(1)：73-77.
Wei Ju, Liu Xiang, Yu Haifei. Preparation and properties of thermal energy storage and temperature conditioning paraffin microencapsulated phase [J]. Journal of Functional Polymers, 2010, 23(1): 73-77.

[18] Fang G Y, Chen Z, Li H. Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO_2 shell as thermal energy storage materials [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163: 154-159.