

纳米TiO₂和PVA对变色储热微胶囊的改性研究

刘亚洁^{1,2}, 马晓光^{1,2}, 陈智明^{1,2}, 陈佳玉^{1,2}

(1.天津工业大学 纺织学院, 天津 300387;

2.天津市改性功能纤维重点实验室, 天津 300387)

摘要:采用纳米TiO₂和PVA改性变色储热微胶囊的壁材,即三聚氰胺-甲醛树脂,并以脂肪醇A、双酚A、热敏紫和分散红染料作为芯材,制得改性微胶囊。以破损率、成囊率、步冷步热曲线、SEM图和色差为测试指标,分别探讨了纳米TiO₂和PVA改性微胶囊的改性效果。结果表明,当壁材中纳米TiO₂的质量分数为2%、PVA的质量分数为2%时,两种改性微胶囊调温、储热性能较未改性微胶囊有很大改善,破损率也有所降低,在低温和高温间的变色效果良好,但成囊率稍有降低;两种改性微胶囊比较,PVA的综合改性效果比纳米TiO₂改性效果明显。

关键词: 纳米TiO₂; PVA; 变色储热; 微胶囊; 改性

中图分类号: TS 195.5*97

文献标志码: A

文章编号: 1000-4033(2015)12-0038-06

Modification of Color Change and Energy Heat Microcapsule with Nano-TiO₂ and PVA

Liu Yajie^{1,2}, Ma Xiaoguang^{1,2}, Chen Zhiming^{1,2}, Chen Jiayu^{1,2}

(1.School of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2.Tianjin Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, Tianjin 300387, China)

Abstract: The wall material of color change and heat storage microcapsules named melamine-formaldehyde resin was modified by nano TiO₂ and PVA, and then with fatty alcohol A, bisphenol A, thermal sensitive purple and disperse red dye as core material, modified microcapsules were made. Taking damage rate, capsule rate, cooling and thermal curves, the SEM pictures and color difference as testing indices, the modified effect of microcapsules by nano TiO₂ and PVA were discussed. The results show that when the content of nano TiO₂ in the wall material is 2%, the content of PVA in the wall material is 2%, the temperature regulation and thermal storage performances of two modified microcapsules is better than that of unmodified microcapsules, and damage rate declines, and the effects of color change behavior is good at low or high temperature, but the damage rate decreases slightly; general modification effect of PVA is better than that of TiO₂.

Key words: Nano TiO₂; PVA; Color Change and Heat Storage; Microcapsules; Modification

变色储能微胶囊具有核壳结构^[1],因其内部的相变材料和可逆热致变色材料而有调节温度、改变颜色和储存能量的效果,外部的壁材具有阻止相变材料在相变过程中

发生流动和相分离,并防止被腐蚀的作用,也能保护变色材料不受外界环境氧化、光照作用,提高了相关材料和变色材料在纺织业的应用。

三聚氰胺-甲醛树脂作为变色

储热微胶囊的壁材,具有良好的化学稳定性、密封性、耐热性和机械强度等^[2-3]。三聚氰胺树脂的固化是通过亚甲基或二亚甲基醚键相互交联实现的,因亚甲基两端连有位阻

基金项目: 天津市科技支撑计划重点项目(11ZCKFS01900)。

作者简介: 刘亚洁(1989—),女,硕士研究生。主要从事微胶囊制备技术以及功能材料的研究。

通讯作者: 马晓光(1963—),男,教授。E-mail: xgmaemail@163.com。

很大的三嗪环,并且亚甲基同三嗪环间相互交错^[4],所以固化后树脂硬度大、脆性高,几乎没有弹性,使得微胶囊在应用过程中存在很多限制。为了改善三聚氰胺-甲醛树脂的性质,常用的途径就是在反应混合物中添加改性剂。研究者对这一问题也做了一些研究工作,如马天信^[5]利用聚乙二醇对树脂进行改性,踞晓晖^[6]用有机硅改性树脂进行改性等。

本试验采用无机材料纳米 TiO₂、有机材料聚乙烯醇(PVA)对三聚氰胺-甲醛树脂微胶囊进行改性研究,因为聚合物里加入少量纳米粒子以后,可以明显起到增强聚合物的机械强度和韧性^[7];加入适量的 PVA 可以提高分子链的柔韧性^[8],文中对改性的结果采用相关方法进行了表征。

1 试验

1.1 试验材料及仪器

试剂:三聚氰胺、脂肪醇 A、双酚 A(分析纯,天津市光复精细化工研究所),三乙醇胺(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),自制苯乙烯-马来酸酐聚合物(SMA),热敏紫(分析纯,株洲市亚帝实业有限公司),分散红染料(工业纯,安诺其纺织化工有限公司),柠檬酸(分析纯,天津市光复科技发展有限公司),聚乙烯醇(分析纯,安诺其纺织化工有限公司),纳米 TiO₂(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),石油醚(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司)。

仪器:YP5002 电子天平(上海佑科仪器仪表有限公司),XHF-D 高速分散器(宁波新艺超声波设备有限公司),DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市科瑞仪器有限公司),HH-4 数显恒温水浴锅(上海梅香仪器有限公司),DL-

101-1 电热鼓风干燥箱(天津市中环实验电炉有限公司),SHZ-D(Ⅲ)循环式真空泵(巩义市予华仪器有限责任公司),KQ3200DE 数控超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司),TM-1000 扫描电镜(捷克 FEI 公司),Digieye 数慧眼非接触式颜色评价系统。

1.2 微胶囊的制备

1.2.1 未改性微胶囊的制备

三聚氰胺和甲醛放入圆底烧瓶中,接着滴加三乙醇胺将溶液 pH 值调至 8.5~9.0,反应 50 min,得三聚氰胺-甲醛预聚体。脂肪醇 A、双酚 A、热敏紫、分散红染料、蒸馏水和 SMA 混合,在高速分散器下乳化 5 min,得到乳液,将预聚体缓慢加入乳液中反应 3 h,然后用石油醚将所得的微胶囊乳液洗涤 2 次,减压抽滤分离、干燥,即得未改性微胶囊。

1.2.2 改性微胶囊的制备

分别取不同量的纳米 TiO₂、不同量的 PVA 改性剂加到三聚氰胺-甲醛预聚体中,然后用超声波分散 10 min,即得到纳米 TiO₂、PVA 改性三聚氰胺-甲醛预聚体,再重复 1.2.1 中的制备步骤即得改性微胶囊。

1.3 测试方法

1.3.1 微胶囊破损率

破损率是微胶囊在受到外力剪切后流失的芯材质量对剪切前微胶囊质量的百分比。破损率越高,芯材流失量越大,说明微胶囊壁材机械强度较差;反之,壁材机械强度较好。

取 2 g 微胶囊加入到装有 30 mL 蒸馏水的烧杯中,然后用 XHF-D 高速分散器以 5 600 r/min 转速剪切 2 min,用石油醚洗涤、抽滤,再用热水洗涤、抽滤、干燥和称量。微胶囊破损率的公式见式(1)^[9]。

$$\text{胶囊破损率} = (W_0 - W_t) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中:W₀ 为剪切前微胶囊的质量,g;W_t 为剪切后微胶囊的质量,g。

1.3.2 微胶囊的成囊率

成囊率是微胶囊壁材对芯材包覆效果的评价。在等量的壁材和芯材用量的情况下,成囊率越高,说明微胶囊产量越高;反之,微胶囊的产量越低。

称量干燥后微胶囊的质量,按式(2)计算微胶囊成囊率。

$$P = M_2 / M_1 \quad (2)$$

式中:M₁ 为微胶囊原料的总质量,g;M₂ 为微胶囊干燥后的质量,g。

1.3.3 微胶囊的调温储热性能

用步冷步热曲线表征微胶囊的调温储热性能。取一定量的微胶囊于试管中,将点温计置于试管中,用点温计测量微胶囊小环境温度变化,试样温度在 15~55 ℃之间变动。每隔 10 s 测定 1 次温度,绘制时间-温度步冷步热曲线。

1.3.4 表面形貌

于 SEM 样品台上贴上 1 层双面胶,将微胶囊粉末黏在胶面上,轻轻地用药匙将粉末研开,并用洗耳球吹去多余粉末,真空喷金,然后用 TM-1000 扫描电镜观察。

1.3.5 色差测试

将制得的微胶囊放进冰箱里以 5 ℃冷却 10 min,然后用 Digieye 数慧眼非接触式颜色评价系统拍其照片,再用电吹风机将微胶囊以热风吹 10 min,接着用 Digieye 数慧眼非接触式颜色评价系统拍其照片,最后用 Digieye 数慧眼非接触式颜色评价系统比较其色差。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 改性微胶囊

2.1.1 纳米 TiO₂ 用量对微胶囊破损率和成囊率的影响

纳米 TiO₂ 的加入量对微胶囊

破损率和成囊率的影响,见表 1。

表 1 纳米 TiO_2 的加入量对微胶囊的破损率和成囊率的影响

壁材中纳米 TiO_2 的质量分数/%	改性微胶囊的破损率/%	改性微胶囊的成囊率/%
0	23.48	50.44
1	18.18	49.68
2	15.20	49.12
3	19.91	48.88

由表 1 可知,随着纳米 TiO_2 加入量的增加,微胶囊的破损率先降低后升高。加入纳米 TiO_2 质量分数为 2% 时,改性微胶囊的破损率为最低,这是因为纳米 TiO_2 比表面积大,其表面能也高,可以很好地与三聚氰胺-甲醛树脂基体结合起来,当三聚氰胺-甲醛树脂基体受到外力的作用时,纳米 TiO_2 与基体的界面作用有应力集中产生,阻止银纹进一步发展成裂缝^[10];纳米 TiO_2 能嵌入微胶囊微孔中,使微孔的数目减少、尺寸减小,提高了微胶囊机械强度^[11],从而使微胶囊的破损率降低。随着纳米 TiO_2 的继续增加,微胶囊的破损率升高,这因为加入过多的纳米 TiO_2 ,会使纳米 TiO_2 粒子间团聚,在壁材中分布不均匀,从而不能与三聚氰胺-甲醛树脂很好地结合起来,降低了微胶囊的密封性,使微胶囊破损率升高。

由表 1 还可得到,随着纳米 TiO_2 量的增加,微胶囊成囊率一直减小。因为乳化剂的种类能影响微胶囊的成囊率,SMA 为阴离子型乳化剂,其分子链上疏水性基团吸附在油滴表面,而亲水性基团则向外有序排列,形成一个负电场,带正电荷的三聚氰胺-甲醛树脂吸附在其表面发生聚合,而纳米 TiO_2 有强大的表面能,更容易与三聚氰胺-甲醛树脂结合,当三聚氰胺-甲醛树脂在油滴表面聚合时,纳米 TiO_2 与基

体的界面作用有应力产生,所以使壁材对芯材的包覆稍有不影响。

2.1.2 纳米 TiO_2 改性微胶囊的调温储热性能

加入不同量纳米 TiO_2 的微胶囊的步冷步热曲线,见图 1。

由图 1 可以看出,随着时间的推移,不同纳米 TiO_2 用量制备的改性微胶囊的升温或降温速率有明显差别。加入相对于壁材质量分数为 2% 纳米 TiO_2 的微胶囊,其降温、升温速率都比较缓慢,这是因为此时微胶囊的破损率最低,囊芯含量就相对较高,故其调温和储能

效果最好。这与表 1 破损率得出的结论有一定的联系:破损率越低,囊芯含量越高,储能效果越好。

2.1.3 纳米 TiO_2 改性微胶囊的 SEM 照片

加入不同量纳米 TiO_2 的微胶囊 SEM 照片,见图 2。

由图 2 可知,壁材中未添加纳米 TiO_2 的微胶囊呈球状且表面较光滑,添加了纳米 TiO_2 的微胶囊表面变得粗糙,这是由于改性壁材中添加的少量纳米 TiO_2 粒子,镶嵌在微胶囊壁材中。添加了质量分数为 2% 纳米 TiO_2 的微胶囊,有很多纳

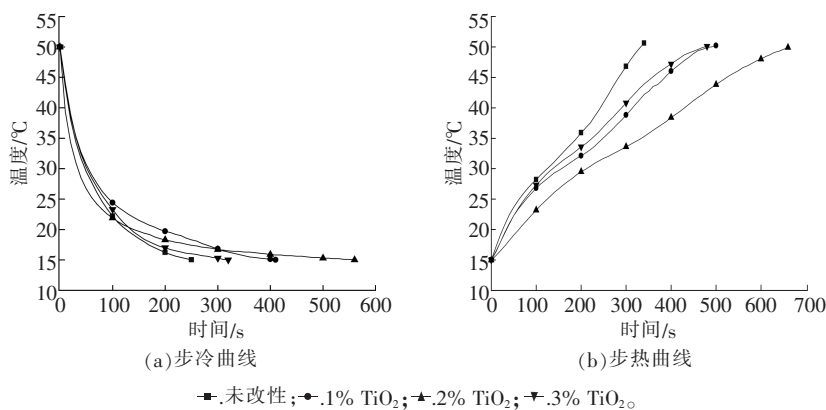


图 1 加入不同量纳米 TiO_2 的微胶囊步冷步热曲线

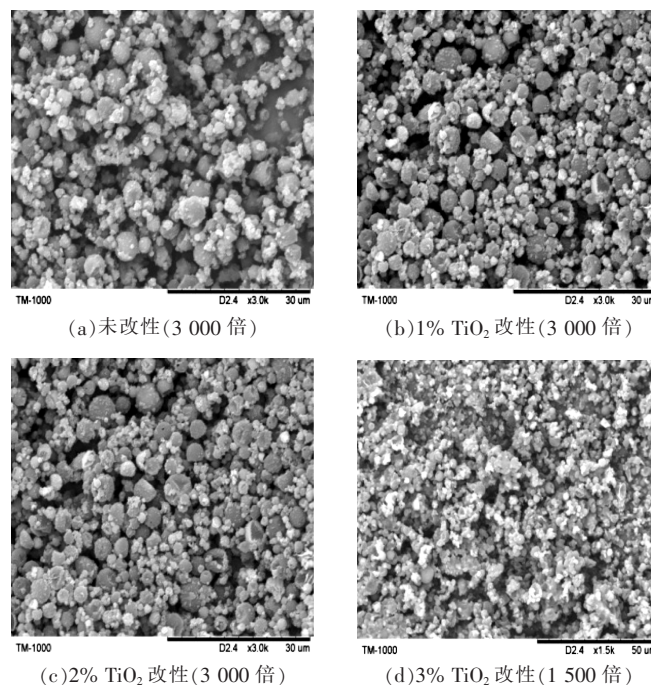


图 2 加入不同量纳米 TiO_2 的微胶囊 SEM 照片

米 TiO_2 粒子镶嵌在微胶囊壁材中,比添加 1% 和 3% 的纳米 TiO_2 分布均匀,微胶囊结构致密,这说明此时纳米 TiO_2 粒子与壁材三聚氰胺-甲醛树脂结合紧密,形成了密闭性好的改性相变储热微胶囊。

2.2 PVA 改性微胶囊

在三聚氰胺-甲醛预聚物中加入 PVA,其可以与预聚物中的羟甲基发生反应,形成醚键,有效防止预聚物中的羟甲基与水结合而使微胶囊变脆。另外,PVA 有一定的弹性,当它掺入三聚氰胺-甲醛树脂膜中,会提高树脂分子链的柔韧性。

2.2.1 PVA 用量对微胶囊的破损率和成囊率的影响

PVA 的加入量对微胶囊的破损率和成囊率的影响,见表 2。

表 2 PVA 的加入量对微胶囊的破损率和成囊率的影响

壁材中PVA的质量分数/%	改性微胶囊的破损率/%	改性微胶囊的成囊率/%
0	23.48	50.44
1	9.06	49.80
2	7.93	49.87
3	10.20	48.32
4	18.50	46.25

由表 2 可知,PVA 的加入量为壁材质量分数的 2% 时,破损率达到最低,因为在原位聚合中,PVA 上的羟基可以与三聚氰胺-甲醛预聚体的羟基发生反应,把 PVA 分子接到三聚氰胺-甲醛预聚体上,增大了预聚体的韧性;但是加入 PVA 的量过多,使预聚体的韧性增大的同时,微胶囊表面凹坑越大,降低其强度,所以破损率又会增大。随着 PVA 量的增加,微胶囊的成囊率先有微小的增加,之后逐渐减少,当加入 PVA 的量为壁材的 2% 时,改性微胶囊成囊率达到最高,这是由于适量的 PVA 具有乳

化剂的作用,能够降低油水界面能,稳定乳液,提高微胶囊的成囊率。

2.2.2 PVA 改性微胶囊的调温储热性能

加入不同量的 PVA 制得的微胶囊的步冷步热曲线,见图 3。

由图 3 可以看出,随着时间的推移,不同 PVA 用量制备的改性微胶囊的升温 and 降温速率有明显差别。PVA 的用量为 2% 时,微胶囊的降温、升温速率都相对比较慢,因为其破损率低,囊芯含量较高,故 PVA 改性微胶囊调温和储能的效果较好。

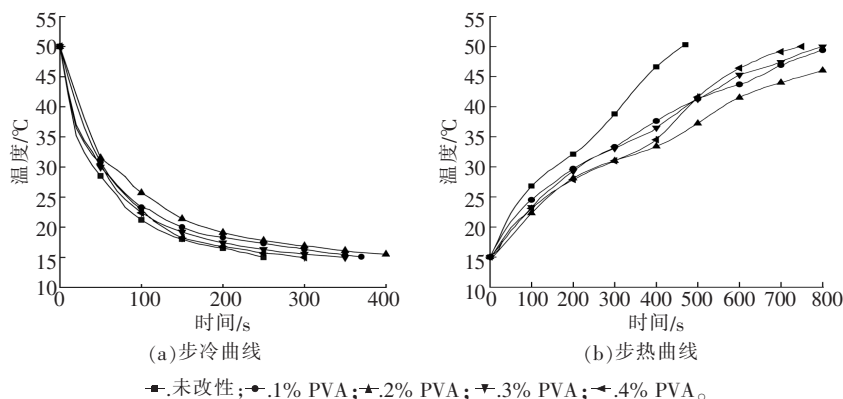


图 3 加入不同量 PVA 的微胶囊步冷步热曲线

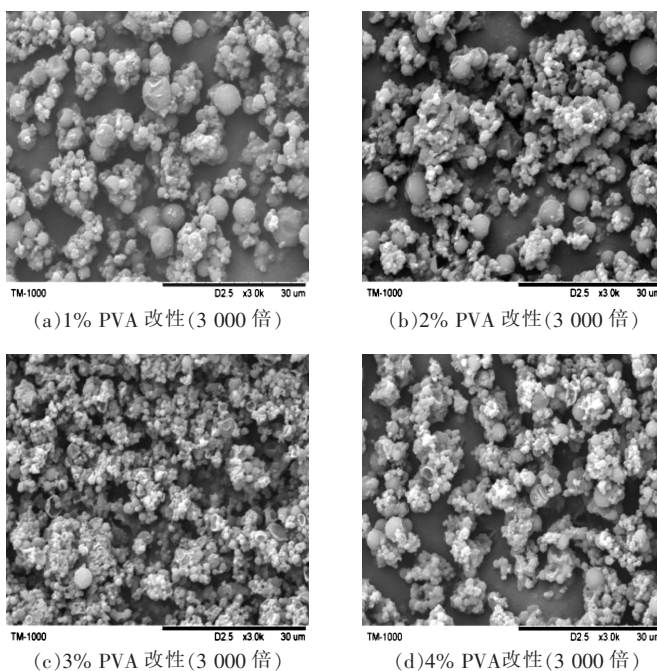


图 4 加入不同量 PVA 的微胶囊 SEM 照片

2.3 改性微胶囊在低温和高温间的色差分析

两种改性剂改性微胶囊在低温和高温间的色差分析,见表3。

微胶囊的芯材包含热敏紫和分散红染料,所以其颜色随温度变化而变化,在低温时显紫色,在高温时显红色。由表3可知,无论是未改性或加不同量的纳米 TiO₂ 改性, ΔE^* 数值都很大,说明微胶囊在低温和高温间颜色变化都很明显;而且 ΔL^* 值都超过 15.00,说明微胶囊都变得很明亮; ΔC^* 值都小于零,说明微胶囊变色后不够鲜艳; ΔH^* 值都很大,说明微胶囊变色后品相好。

综合分析,加入的纳米 TiO₂ 在壁材中质量分数为 2% 时, 纳米 TiO₂ 在微胶囊表面分布最均匀,微胶囊破损率最低,且调温和储热性能也最好,成囊率较高,变色效果较好,所以纳米 TiO₂ 的最佳用量为壁材质量的 2%。

由表3还可得到,加入 PVA 在壁材中质量分数为 1%~3% 时,其微胶囊在低温和高温的 ΔE 值逐渐减少,即它们变色程度逐渐变小。当加入的 PVA 为壁材的质量分数为 4%, ΔE 值最大,即变色程度比其他几个都要明显。此时, ΔL^* 值也最大,说明微胶囊变得最明亮。

综合分析,加入的 PVA 在壁材中质量分数为 2% 时,微胶囊的成囊率最高,破损率最低,调温和储热性能最好,表面无太多的凹坑,变色效果也较好。因此, PVA 的最佳用量为壁材质量分数的 2%。

2.4 两种改性剂最优用量对改性微胶囊性能影响的对比

2.4.1 改性微胶囊的物理机械性能

两种改性剂进行改性的微胶

囊的性能,见表4。

由表4可知,加入纳米 TiO₂ 和 PVA 大大降低了微胶囊的破损率。因为加入纳米 TiO₂ 主要是提高了微胶囊的机械强度和韧性;加入 PVA 主要提高微胶囊壁材的柔韧性, PVA 能与甲醛反应生成聚乙烯醇缩甲醛,均匀分布在树脂中,阻止三聚氰胺甲醛树脂分子中三氮杂环分子靠近^[12]。另外,改性微胶囊的成囊率稍有下降,变色效果良好。

2.4.2 改性微胶囊的调温储热性能

两种改性剂进行改性的微胶囊的步冷步热曲线,见图5。

由图5可知,随着时间的推移,两种改性剂改性微胶囊的升温或降温速率有明显差别。2%PVA 降温 and 升温速率相对都比较缓慢,这是因为其破损率低,囊芯含量高,所以储能效果更好。综合表4、图5可以得出结论,加入 PVA 对微胶囊进行改性的综合效果比纳米 TiO₂ 好,但是对色差和成囊率影响不大。

3 结论

3.1 以脂肪醇 A、变色材料为芯材,三聚氰胺-甲醛树脂为壁材,并分别用纳米 TiO₂、PVA 作为改性剂对微胶囊改性,其制得的改性微胶

表3 添加不同种类不同用量改性剂的微胶囊在低温和高温间的色差分析

改性微胶囊	壁材中改性剂的质量分数/%	ΔE	ΔL^*	ΔC^*	ΔH^*
纳米 TiO ₂ 改性	0	37.23	15.53	-0.19	33.83
	1	40.88	18.56	-1.01	36.41
	2	38.13	18.15	-4.28	33.26
	3	38.57	15.82	-1.17	35.16
PVA 改性	0	37.23	15.53	-0.19	33.83
	1	35.57	14.54	-0.08	32.47
	2	34.38	15.22	-3.92	30.58
	3	32.38	15.65	-2.41	28.24
	4	39.10	18.46	-8.27	33.46

注: ΔE 为总色差, ΔL^* 为明暗差, ΔC^* 为浓艳差, ΔH^* 为色相差。

表4 两种改性剂进行改性的微胶囊的性能

项目	未改性	2%纳米 TiO ₂ 改性	2%PVA 改性
改性微胶囊的破损率/%	23.48	15.20	7.93
改性微胶囊的成囊率/%	50.44	49.12	49.87
改性微胶囊在低温和高温的总色差 ΔE	37.23	38.13	34.38

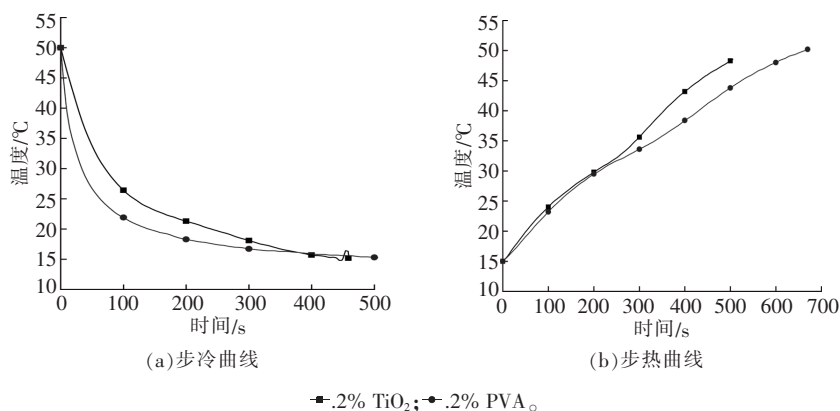


图5 两种改性剂改性的微胶囊步冷步热曲线

囊调温、储热性能得到明显改善,破损率有所降低,但同时成囊率也稍有降低。其中,PVA的综合改性效果比纳米TiO₂明显。

3.2 随着加入纳米TiO₂的量不断增加,微胶囊的破损率先降低后升高,最低破损率与未加改性剂的微胶囊的破损率对比,降低了8.28%;成囊率逐渐降低,最高成囊率比未改性的稍低0.76%;当加入纳米TiO₂的量为壁材质量的2%时,其改性微胶囊的调温和储热性能最好,破损率也最低。

3.3 随着加入PVA的量不断地增加,微胶囊的破损率先是大幅度降低后慢慢升高,最低破损率与未加改性剂的微胶囊的破损率对比,降低了15.55%;成囊率先有微小的升高后逐渐降低,但最高成囊率比未改性低了0.57%;当加入PVA的量为壁材的2%时,微胶囊的综合改性效果最优。

3.4 根据微胶囊的色差分析可知,加入改性剂后微胶囊在低温和高温间的总色差 ΔE 值都很大,即微胶囊的变色效果明显。

参考文献

- [1]王燕梅,胡小玲,管萍,等.核-壳结构微胶囊制备新技术及其应用进展[J].材料导报,2005(11):94-97.
- [2]SHIN Y,YOO D,SON K. Development of thermoregulating textile materials with microencapsulated phase change materials (PCM). II. Preparation and application of PCM microcapsules[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96 (6): 2005-2010.
- [3]SU J F, WANG L X, REN L. Fabrication and thermal properties of micro PCMs: Used melamine-formaldehyde resin as shell material[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101 (3): 1522-1528.
- [4]杨中兴,齐鲁,狄海燕.三聚氰胺甲

醛树脂改性及纤维的性能[J].高分子材料科学与工程,2008(1):147-150.

[5]马天信.聚乙二醇对三聚氰胺树脂的改性研究[D].上海:中国科学院上海冶金研究所,2000.

[6]踞晓晖.有机硅改性三聚氰胺甲醛树脂的研究[J].热固性树脂,2006,21(2):14-17.

[7]陈兴明,肖波,朱世富.纳米级SiO₂粒子对HDPE增强增韧研究[J].四川师范大学学报,2003,26(1):67-68.

[8]张凤,管萍,胡小玲.CoCl₂-PVA可逆热敏微胶囊的制备与性能[J].功能

高分子学报,2011(24):416-419.

[9]余飞,陈中华,曾幸荣.纳米SiO₂改性相变储热微胶囊的制备及性能研究[J].化工新型材料,2009,37(3):44-46.

[10]郑立辉,方美华,程四清.微胶囊化石蜡的制备和热性能[J].应用化学,2004,21(2):200-202.

[11]陈佳玉.热敏变色储能微胶囊的制备及其应用研究[D].天津:天津工业大学,2014.

[12]蔡明建.相变储能微胶囊性能研究[D].天津:天津大学,2007.

收稿日期 2015年4月12日

链接

微胶囊技术

微胶囊技术的优势是可以将目标物与外界环境隔绝,或者选择性地与外界留有小的接触空间,以提高芯材的安全性、耐久性,达到缓释效果。形成的产物为粒径在1~100 μm的微胶囊颗粒,其形状可为圆形、球形、棒状或者不规则形状等。其结构有单核微胶囊、多核微胶囊和多层壁微胶囊等。其制备方法有原位聚合法、界面聚合法、乳液聚合法。

1 原位聚合法

原位聚合法是制备微胶囊较广泛的方法之一,因为其成形相对容易,芯壳比可控性较大,成本较低,并且得率较高。原位聚合法制备相变微胶囊时,成壳单体及催化剂位于相变材料液滴的内部或外部,聚合反应发生在液滴表面,其前提是单体可溶而聚合物不可溶。成膜材料既可以是水溶性或油溶性单体,也可是低相对分子质量的聚合物或预聚物。原位聚合法是合成相变微胶囊比较好的方法,该方法可以获得囊壁坚韧、粒径分布均匀的微胶囊,聚酰胺、聚酯、聚脲、密胺等高分子材料均可作为原位聚合法的壁材。

2 界面聚合法

界面聚合法是将亲疏水性质不同的两种单体,分别溶解于油相和水相,并把芯材溶于分散相溶剂中,然后加入乳化剂搅拌,形成W/O或者O/W体系。两种单体分别从各自相的内部向液滴界面扩散,在两相界面上发生聚合,并生成膜层,而将芯材包覆,形成致密的微胶囊。界面聚合法工艺简单,反应速度快,但发生反应的单体必须具备较高的反应活性,可进行缩聚反应等。

3 乳液聚合法

乳液聚合法是先将壳材溶于非水溶性溶剂中,然后将芯材分散于壳材溶液中,搅拌形成水包油(O/W)的乳液体系;再将该O/W乳液体系分散到一种含有胶体稳定剂的溶液中,形成W/O/W复合乳液;然后加热让溶剂挥发,使壳材逐渐固化,过滤干燥后可得微胶囊粉末。