

进展评述

有机相变材料的发展及在纺织领域的应用

洪伟 张衡 杨晓军 米飞 王杰林 赵秀宏 高建文 王鑫焱

(中华人民共和国秦皇岛出入境检验检疫局煤炭检测技术中心 秦皇岛 066003)

摘要 相变材料因为其优良的热性能,被广泛应用于纺织品、航空航天、交通运输、农业、国防、建材、太阳能系统和医疗设备等领域。近年来,开发应用新型相变材料已经成为研究热点。本文首先概括介绍了相变材料发展进程,着重介绍了有机相变材料,包括它的分类、性能和应用。详细介绍了有机相变材料在纺织行业的应用,以及对调温纺织品测试手段的研究和建立的相关数学模型的建立。

关键词 相变材料 纺织 微胶囊 测试 模型

Development of Organic Phase Change Materials and their Applications in Textile Field

Hong Wei, Zhang Heng, Yang Xiaojun, Mi Fei, Wang Jielin, Zhao Xiuhong, Gao Jianwen, Wang Xinyan

(Coal Inspection Technique Center, Qinghuangdao Entry-exit Inspection & Quarantine Bureau, Qinhuangdao 066003)

Abstract Phase change materials have been widely applied in textile, aerospace, transportation, agriculture, national defense, building materials, solar energy systems and medical equipment due to their excellent thermal property. To develop new-type phase change materials has recently become a research focus. The development of phase change materials, in particular, the organic phase change materials, including its classification, properties and applications is introduced. Moreover, the application of organic phase change materials in textile area, literatures on the testing methods of temperature-adaptable textiles, including the establishment of relevant mathematical models are finally presented in detail.

Keywords Phase change materials, Textile, Microcapsules, Test, Model

相变材料(PCM)能够在在一个窄的温度范围内,通过相转变(如固-固相转变或固-液相转变)吸收或释放大量的潜热(ΔH)。此过程会随 PCM 的潜热被吸收或释放完而终止^[1]。由于 PCM 具有高的储热密度和熔化热,使其能够在几乎等温的条件下形成一个紧凑的能量存储系统^[2]。PCM 的研究在 1949 年由 Telkes 和 Raymond^[3]首先开展,但直到 20 世纪 70 年代才受到广泛关注。1971 年, Hale、Hoover 和 O'Neill 进行了开拓性的研究,为月球漫游车和太空实验室设计了一个 PCM 的热保护系统^[4]。PCM 首先小范围地应用于太空飞行器,后于 20 世纪 70 年代后期应用于更大的范围,如建筑领域和太阳能系统中,以应对全球的能源危机^[5]。为了避免无机 PCM 的一些固有缺陷,增强 PCM 的热容量、热稳定性、热传导性和耐久性,科研人员将研究重点转向有机物质及其混合物的新型复合 PCM^[6]。有机 PCM 及其混合物的相变温度约为 18~65℃,其热舒适性适用于纺织业和建筑业^[7]。

1 有机相变储能材料的分类及性能

洪伟 男, 35 岁, 博士, 从事功能材料研究。E-mail: weih@ysu.edu.cn

国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD10B08)和河北省自然科学基金项目(E2009000448)资助

2014-12-27 收稿, 2015-03-09 接受

1971 年, Hale 等出版了《相变储能材料手册》, 该手册提供了 500 种有应用前景的 PCM, 为研究人员将研究成果向实际应用的转化做了铺垫。此后, 大量的研究集中在有机 PCM 上。有机 PCM 包括石蜡基、聚乙二醇类、脂肪酸及其衍生物类和多元醇及其衍生物类。前三类的相变过程属于固-液相变。第四类材料在固定的温度通过固-固相变便可以释放或储存大量潜热, 因此它们受到越来越多的关注。

1.1 石蜡基

石蜡基 PCM 主要是指由多种直链烷烃($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$)组成的混合物, 是非常重要的一类 PCM。研究显示, 石蜡可以反复进行固-液转化以吸收或释放热量, 具有较高的潜热储存能力, 通常在 150~250 kJ/kg 之间; 它们具有熔融温度范围宽和热稳定性好的特点; 经历多次相变过程, 石蜡材料没有相分离现象出现; 它们的化学性质稳定, 无腐蚀性, 无味, 可长期保存, 便宜, 易得。以上显著优点使石蜡及其混合物成为当今大部分商业用途 PCM 的首选^[8]。

石蜡的熔融温度随着碳链的增长而提高, 如正十二烷的熔点为 -9.6°C , 而正二十八烷的熔点为 62°C , 这是由于分子链的延长, 有利于诱发分子链间的偶极子引力。与熔点温度不同, 相变焓并不是简单的随着碳链的加长而提高。每种正烷烃的结晶温度稍低于熔融温度, 这是由它们的过冷度造成的。除了过冷度, 石蜡的另一个不利条件是低导热率, 只有大约 $0.2 \text{ W}/(\text{mK})$, 这些都是在应用过程中需要改进的。

1.2 聚乙二醇类

聚乙二醇(PEG)是由乙二醇缩合而得, 分子式为 $\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{OH}$, 可溶于水和有机溶剂。它具有融化热高、相变温度稳定、相变温度范围窄、熔融蒸汽压低、化学性质稳定、热性能稳定、不易燃、可生物降解、无毒、无腐蚀性、价格低廉等优点。作为相变储能材料, 它具有诸多优良性能, 在很多领域得到了应用, 从建筑行业到织物、纤维、泡沫材料等^[9-11]。PEG 的熔融温度和熔融焓随着它的平均相对分子质量(MW)的增加, 即分子链的延长, 逐步提高。例如, PEG400 的熔点为 3.2°C , 相变焓为 $91.4 \text{ kJ}/\text{kg}$, PEG20000 的熔点为 68.7°C , 相变焓为 $187.8 \text{ kJ}/\text{kg}$ 。因此, 可以通过选择不同相对分子质量的 PEG 或者复配不同相对分子质量的 PEG 来调整 PEG 的相变温度和焓值。相反, PEG 分子链较长, 使得 PEG 在降温过程中难以结晶, 导致 PEG 的过冷度较高。例如, PEG400 的结晶温度(-24°C)明显低于它的熔融温度(3.2°C), PEG2000 的结晶温度为 37.7°C , 这相当于它的熔融温度绝对值的一半。因此, PEG 必须克服过冷度过大、导热率低($\sim 0.2985 \text{ W}/(\text{mK})$)的缺点, 才能在储热领域得到更好的应用和发展。2014 年, 何丽红等综述了以 PEG 为工作物质的复合相变材料的研究进展, 重点介绍了 PEG 的热物性参数、PEG 复合相变材料的类别、制备方法及应用现状, 分析了 PEG 复合相变材料研究和应用中存在的问题及发展前景^[12]。

1.3 脂肪酸及其衍生物

化工工业的可持续发展要求, 使脂肪和油类材料再次引起人们的重视。动植物的油脂被水解提纯, 得到脂肪酸。脂肪酸属于可再生资源, 在 PCM 领域, 它的性能可以同石蜡相媲美^[13]。在储热领域, 它们拥有许多优异的性能, 比如熔融温度及相变温度范围合理, 化学和热性能优异, 无毒, 可生物降解等。它们可以经历上千次升温降温的循环而不降解^[14]。最近的研究显示, 脂肪酸以及它们的衍生物在太阳能和建筑领域具有很好的应用前景。一方面, 这是由于它们优良的热性能和物理性能, 另一方面, 是由于它们便于注入其他复合结构。此外, 自从塑料、化妆品、纺织品等工业大量生产应用脂肪酸, 大部分脂肪酸产品在商业上获得应用。1989 年, Feldman 等分析了癸酸、月桂酸、棕榈酸和硬脂酸以及它们的二元混合物的热性能。结果显示, 它们是空间储热应用方面的候选材料。这些脂肪酸的熔融温度多样, 分布在 $30\sim 65^\circ\text{C}$ 范围内, 相变焓值为 $153\sim 182 \text{ kJ}/\text{kg}$ 。Feldman 等对脂肪酸的热稳定性做了大量研究^[15]。

1994 年, Hasan 研究了硬脂酸和棕榈酸的热性能^[16]。2001 年, Sari 和 Kaygusuz 研究了肉豆蔻酸的热性能^[17]。同年, Cedeno 等报道了棕榈酸、硬脂酸、油酸以及它们的二元混合物、三元混合物的熔融温度和熔化热^[18]。2005 年, Rozana 等对脂肪酸热性能方面的文献做了详细综述^[19]。2007 年, Gbabode 等详细研究了奇数脂肪酸(从十三酸到二十三酸)的热性能和晶体结构^[20]。随后, 很多研究集中在脂肪酸及它们的混合物、衍生物上, 以检验它们是否适于应用在热能储存领域。

脂肪酸有一些不理想的性能, 比如腐蚀性强、有臭味、升华率高等。为了克服这些不利条件, 可以把一些脂肪酸通过与醇的酯化反应制备成脂肪酸酯^[21]。脂肪酸酯属于新型的有机相变储能材料, 近期研究的重点集中在棕榈酸和硬脂酸的低分子链脂肪酸酯上。这些材料的熔融温度在 20~40℃之间, 相对应的热容为 180~200 kJ/kg^[22]。2010 年, Canik 等制备了新型相变储能材料二月桂环己烷、二肉豆蔻酰胺和二软脂酰胺, 考察了它们的热性能^[23]。Sari 等用正丁醇和异丙醇合成了硬脂酸酯, 并且研究了它们的热性能。次年, Sari 等合成了肉豆蔻酸、棕榈酸和硬脂酸的丙三醇酯。这些合成酯类的熔融温度范围为 31~63℃, 相对应的潜热为 149~185 kJ/kg。实验显示, 作为相变储能材料, 这些酯类经历 1000 次升降温循环后, 仍然具有可靠的热性能。此外, Sari 等使用半乳糖酯化硬脂酸和棕榈酸, 制备了六硬脂酸半乳糖醇酯(GHS)和六棕榈酸半乳糖醇酯(GHP)^[24], 随后又制备了四棕榈酸赤藓糖醇酯(ETP)和四硬脂酸赤藓糖醇酯(ETS)作为新型固-液相变储能材料^[25]。

2014 年, 马烽等以棕榈酸-十六醇(PA-HD)低共熔物为相变材料, 硅酸钠为硅源, 通过低热固相化学合成方法制备出棕榈酸-十六醇/二氧化硅相变储能材料(PA-HD/SiO₂)。利用 FT IR、ESEM、DSC、融化-凝固曲线测试对材料的结构、形貌和性能进行表征。结果表明, 当相变材料与硅酸钠质量比为 2:1 时可实现相变材料的有效包覆, PA-HD/SiO₂ 相变焓值和相变温度分别为 102.35 J/g 和 53.69℃, 该定形复合相变材料具有良好的传热性能, 因为包覆作用, 使得相变材料的相变温度有所升高^[26]。同年, 黄雪等对国内外脂肪酸相变材料的传热和渗漏进行了综述与讨论, 就热导率低的缺点提出了强化传热的方式, 通过建立传热模型研究其导热行为并预测传热系数; 就渗漏问题提出 4 种有效解决液相渗漏的方法, 分析了各种方法的优缺点^[27]。

1.4 多元醇及其衍生物

新戊烷(NP, C(CH₃)₄)的醇类和胺类衍生物经历了固-固相变, 从低温结构(正方晶系, 单斜晶系)变为高温结构(面心立方晶体, FCC), 该过程将吸收大量的氢键能。因此, 它们被归类为固-固有机相变储能材料^[28]。这些多元醇系列化合物包括季戊四醇(PE)、三羟甲基乙烷(PG)和新戊二醇(NPG)。这 3 种化合物在相变储能材料方面是非常具有潜在应用价值的, 它们的固-固相转变温度为 53~188℃, 相对应的相变焓为 126~293 kJ/kg^[29]。胺类衍生物包括 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇(AMPL)和三(羟甲基)胺(TAM)。测试显示, 这些有机化合物的固-固相变的热焓明显高于它们的固-液相变(从无需结构到液态)的热焓。由于这些有机混合物的塑料本性即高温相的无序结构, 它们被称作“塑料晶体”。1970 年, Murrill 等报道了 1,1,1-(三羟甲基)-乙烷、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1-丙醇、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-羟甲基-2-硝基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-硝基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基丙酸和 2,2-二羟甲基丙酸的固-固相变焓^[30]。1985 年, Benson 对多元醇作为固态 PCM 进行了详细的研究, 评价了将它们用于建筑的太阳能集热的工艺过程及其经济价值, 进一步明确了多元醇固态相变的分子过程^[31]。1996 年, Barrio 等开展了对于 PE-PG、PG-NPG 和 PE-NPG 二元体系的储热能力研究^[32]。2007 年, Wang 等研究了二元体系固-固 PCM NPG-PE 和 NPG-TAM^[33]。翌年, Yan 等使用 DSC 研究了 NPG、PE 和 TAM 的一元、二元和三元体系的相变温度和相变焓。他们发现, 当 NPG 含量达到 10%时, 二元体系 NPG-PE 和 TAM-NPG 的相变温度分别为 41.1 和 39.7℃; 当 NPG 含量达到 80%~90%时, 三元体系 NPG-PE-TAM

的相变温度为 24℃, 相变焓为 73.4 kJ/kg^[34]。2010 年, Bo 等用量热法研究了固-固相变储能材料 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇的热性能。它的固-固和固-液相变温度分别发生在 $T_{\text{peak}} = 78.1$ 和 107.5℃, 其相应的潜热分别为 209.9 和 23.9 kJ/kg^[35]。2012 年, Mishra 等报道了 PE-PG-NPG 体系的热力学性能和相图, 使用热力学软件计算了它的吉布斯自由能变化(ΔG), 基于先前报道的相关数据, 绘制了 PE-PG、PG-NPG、PE-NPG 二元体系的相图。他们首次制备了 PE-PG-NPG 三元体系, 并指出可以将它应用于多个领域^[36]。

2 有机相变储能材料在纺织品领域的应用

服装和其他纺织品成为人们生活中必不可少的一部分, 它们除了提供人们基本的生存需要, 还应该人体周围营造适宜生存的环境。就这个层面讲, 服装应该能够将人体与周围恶劣环境隔离开。这种防护可以包含多种功能, 这些功能可以维持身体表面适宜的环境^[37]。服装隔热可以选择被动或主动的绝热材料。被动隔热指的是传统纺织品, 例如棉纤维、羊毛、麻、丝、聚酯纤维、聚酰胺纤维和聚丙烯腈纤维。这些纺织品中存在大量的气穴, 这些静止的空气对织物能够具备一定的隔热能力起到主要作用。纤维本身对织物的隔热能力只是起到了次要的贡献。服装中加入主动热材料(如 PCM)可以起到缓冲周围空气温度变化的作用, 提高服装的热性能。这些纺织品可以在剧烈运动或高温环境时吸收身体或周围环境的热量。相反, 可以在冷的环境中重新分配并释放热量。1995 年, Pause 提出动态保温的概念用来测量 PCM 纤维保温值的瞬间效应, 她指出 PCM 纤维的保温应该包括基本隔热和动态保温, 动态保温取决于材料相变过程中的温度持续变化。之后, 主动隔热材料被称为动态热储存或者热调节功能纺织品^[38]。制造温度控制纺织品、服装主要包括以下几种方法: (1)使用有机 PCM 后整理纤维面料; (2)在纤维、纺织品和泡沫材料中添加 PCM 微胶囊; (3)有机 PCM 直接掺入纤维。

2.1 有机相变材料后整理

1987 年, Vigo 等用 PEG600、PEG4000、2,2-二甲基-1,3-丙二醇或 2-羟甲基-2-甲基-1,3-丙二醇的水溶液处理了聚酯、棉、尼龙 66 和羊毛面料^[39]。这些面料储存和释放热量的能力是未经处理的面料的 250%。在早期的研究中, 改性后的织物在经历 5 个加热和冷却周期后, 热储存和释放性能的重现性好, 经历 50 个周期后基本上保持恒定。1990 年, Vigo 等开发了具有 PEG1000 涂层的织物, 是有史以来第一件“相变服装”, 命名为 NeutraTherm^[40]。该织物的相变行为只能持续大约 20 min, 然后就回复到普通面料织物的隔热性能。Goynes 等设计了保温和冷却效果的纺织面料, 该面料是在棉、棉/涤纶和羊毛织物表面复合 PEG1000 和 PEG1450 的涂层^[41]。他们比较了干燥和固化温度、固化时间、洗涤条件等整理工序对面料的影响。2000 年, 由 Gruber 等发明的一种可熔融加工的生物基脂肪族聚酯聚乳酸(PLA), 获得商业纺织品应用越来越多的关注^[42]。

2.2 有机相变材料微胶囊

长久以来, PCM 能够应用于纺织品材料主要是通过使用薄壳材料将 PCM 制成微胶囊来实现的。封装的步骤可以让生产商在生产过程中通过多种途径将 PCM 加入服装^[43]。

2.2.1 将 PCM 微胶囊嵌入纤维基体 1992 年, Bryant 等首次将 PCM 微胶囊加入腈纶纤维, 以生产恒温服装。可以使用湿法纺丝, 将 PCM 微胶囊应用于腈纶、聚丙烯腈偏氯乙烯纤维; 用熔体纺丝, 将 PCM 微胶囊应用于聚乙烯纤维和丙纶^[44]。

2004 年, Leskovsek 等将市售 PCM 微胶囊加入聚丙烯(PP)纤维, 添加量为 1%、2%和 5%。该微胶囊芯材为熔点 50℃的石蜡, 壳层为三聚氰胺和甲醛的共聚物。他们总结了微胶囊的形成趋势以及高分子基与微胶囊的混合条件, 例如搅拌速率、温度、拉伸比、润滑等, 这些对于将 PCM 微胶囊应用于 PP 制备都是很重要的。他们还发现, 该 PP 纤维的相变温度不会随着微胶囊含量和纤维拉伸率的改变而变化。

2008 年, Jiang 等使用新工艺, 将 PCM 原位微胶囊化制备了调温纤维。将石蜡原位微胶囊化嵌入聚乙烯醇(PVA)纤维中, 该过程需要对初生纤维进行处理, 以促进原硅酸乙酯(TEOS)在石蜡和 PVA 基体界面处的水解和缩聚反应^[45]。模拟实验显示, 原生纤维经酸性环境处理, TEOS 紧紧包裹在石蜡表面。使用该方法制备的 PVA 调温纤维具有良好的热性能, 潜热值为 23.7 kJ/kg。这种纤维的机械性能也可以达到纺织品的应用要求。2011 年, Juarez 等在氢化苯乙烯(SEBS)弹性体中负载 1%~10%的微胶囊 PCM($T_m = 52^\circ\text{C}$), 经过传统的注塑成型工艺加工, 没有出现 PCM 降解现象^[46]。他们使用红外热成像(IRT)评价加入 PCM 对材料热惰性的影响, 观察 SEBS 在 PCM 相变温度附近的热性能规律。

美国 Outlast 公司一直致力于 MEPCM 在熔融纺丝工艺中的研究和应用。目前 Outlast 已成功研制出包含 MEPCM 的聚丙烯腈纤维、粘胶和聚酯短纤维并正式应用于服用纺织品^[47]。图 1 为 Outlast 公司研制的几种调温纤维。

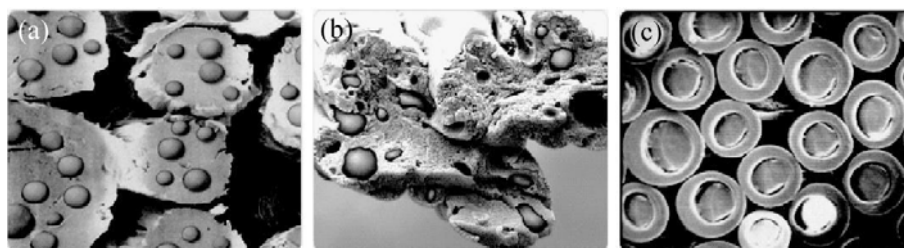


图 1 Outlast 公司研制的包含 PCM 的调温纤维

Fig.1 The products containing PCM produced by Outlast Co.

(a) 含 MEPCM 的聚丙烯腈纤维; (b) 含 MEPCM 的粘胶纤维; (c) 含 MEPCM 的聚酯纤维

2.2.2 纤维织物涂层法负载微胶囊 PCM Bryant 等开发了多种新方法将更多的 PCM 微胶囊整合到纤维结构中, 提高了纤维的热性能, 并且不影响纤维的力学性能。

在大多数服装行业的应用上, 首先选择的是玻璃化转变温度在 $-30\sim 12^\circ\text{C}$ 的高分子弹性体^[48]。但是, 涂层使纤维和织物变得僵硬不透湿, 从而降低了织物的柔软度、透气性和导湿性。这些性能的降低导致服装的舒适性下降。既要保证织物耐久性、透气性、柔软度和弹性, 又要使涂层负载足够多 PCM 微胶囊, 这两者是矛盾的。Shin 等使用原位聚合法制备了三聚氰胺-甲醛为壳层、正二十烷为芯核的微胶囊。随后, 他们使用 3%的聚亚胺酯(PU)粘合剂采用轧-烘-焙工艺将 PCM 微胶囊涂覆在涤纶针织面料上。微胶囊含量为 5(wt)%~23(wt)%时, 纤维织物的热容为 0.9~4.5 kJ/kg。经过 5 次洗涤后, 纤维织物保留 40%的储热能力。2005 年, Shin 等又研究了处理过的纤维织物的透气性、透蒸汽性、回潮率、低应力力学性能和手感。他们发现, 随着微胶囊添加量的提高, 纤维织物的透气性和透蒸汽性都呈现下降趋势, 而回潮率却呈现提高的趋势, 而且纤维织物变得僵硬, 柔软度和缩绒程度都有所下降, 即手感变差^[49]。

Sarier 等将正二十烷和正十六烷的微胶囊应用于模拟服装系统。他们模拟了人在平地上以舒适的状态行走, 由热环境进入冷环境, 计算了每平方米织物表面含有 150 g 微胶囊的纤维织物的预期热调控功能, 发现该服装系统甚至可以在 5°C 和 -2°C 发挥其保温功能 1~1.5 h。他们得出了该纤维织物可以应用于多个领域, 可以作为外层吸收环境中的热量也可以作为内层在冷环境中保持体表温度的结论。因此, 建议采用化合工艺使用不同种类 PCM 的微胶囊而不是混合使用, 以提高纤维织物的热容和相变区间。

Onder 等采用新的涂层方法, 使用明胶-阿拉伯胶凝胶将正十六烷负载在纯棉织物上。他们使用的纯棉织物为市售编织服装面料, 涂层为水溶性 PU, 有效成分为 45%~48%, 并选用 pH 为 8~9 的水溶性低的甲醛密胺树脂为交联剂。带涂层的纯棉织物的热性能取决于其使用的石蜡种类和涂层中有效成分的含量。涂覆凝胶之后的纤维织物与普通纤维织物比较, 在特定的温度范围内, 其热能吸收能力提高 2.5~4.5 倍。2010 年, Sanchez 等先采用悬浮聚合合成了聚苯乙烯封装石蜡微胶囊^[50]。然后, 采用涂层技术

使用多种商用粘合剂将微胶囊涂覆在织物上。他们将有微胶囊的织物和没有微胶囊的织物预热 6 s 和 44 s, 然后用红外热成像法(IRT)记录热图像。预热 6 s 的一组, 调温纤维织物与对照样品间有 8.8°C 的温差。

2011 年, Park 等将微胶囊与碳化硅(SiC)直接复合, 制成冬季户外服装的涂层, 并介绍了复合前后涂层的机械和物理性能的变化^[51]。同年, Alay 等以聚丙烯酸丁酯(PBA)为壳层采用乳液聚合法制备了粒径为 0.5~4.5 μm 的正十六烷微胶囊。他们采用传统的浸轧-烘焙方法, 使用 PU 基粘合剂将微胶囊复合在纯棉织物和混纺织物(棉:聚酯纤维=1:1)上。经负载微胶囊后的纯棉织物和混纺织物, 相变温度分别为 16.7 和 17.0°C, 相应的相变焓为 6.6 和 28.6 kJ/kg。

2.2.3 PCM 微胶囊泡沫材料 1996 年, Bryant 等首次描述了制备正烷烃(13~27 C)微胶囊泡沫材料的方法。这种泡沫材料可以应用于隔热保温领域, 如手套、鞋、外套、汽车内饰和医疗器材等的衬里。Nuckols 研究了现有商用 PCM 微胶囊泡沫材料在潜水服系统上的应用, 导出分析模型, 用以比较现今商用潜水服在复合 PCM 材料前后的热性能。Shim 等制备了层压 PU 的单层或双层紧身套装(该 PU 层含有 60% 的正十八烷微胶囊或正十六烷微胶囊), 研究了 PCM 微胶囊对服装导热性和导湿性的影响。2008 年, You 等在反应混合物中掺入了热处理过的正十八烷微胶囊, 制备了 PCM 微胶囊复合 PU 泡沫材料^[52]。在进一步的研究中, 他们制备了微胶囊含量为 23.6(wt)%~25.4(wt)% 的 PU 软泡材料, 其中使用到的微胶囊的核心材料为十八烷、十九烷和二十烷, 壳材料为苯乙烯-二乙烯基苯(DVB)共聚物。图 2 为含有正十八烷微胶囊的 PU 泡沫材料的 SEM 图片。

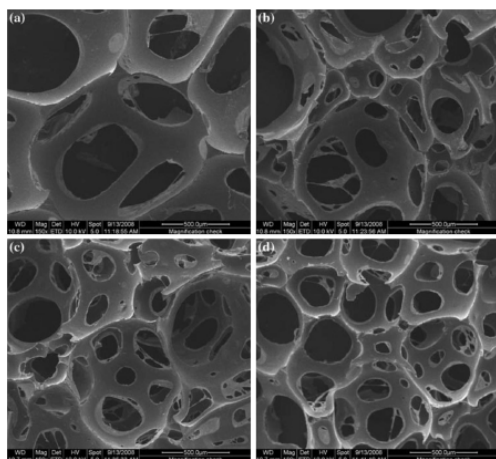


图 2 不同含量正十八烷微胶囊的 PU 泡沫材料的 SEM 图片

Fig.2 SEM images of PU foam materials containing different contents of octadecane microspheres

(a) 0 (wt)%; (b) 13.1 (wt)%; (c) 22.8 (wt)%; (d) 26.8 (wt)%

2.3 有机相变材料直接成纤

有机相变材料直接成纤是生产相变纤维最具发展前景的方法。起初, PEG 作为水溶性好、不易燃、无毒的 PCM, 被直接嵌入纤维中, 但该类纤维存在耐水洗性差的缺点。1985 年, Vigo 等提出将 PEG 直接嵌入纤维制备调温纤维织物^[53]。他们用 57(wt)% 的 PEG (MW=400, 600, 1000, 3350)水溶液填满中空聚酯纤维、尼龙 66 纤维、棉纤维、羊毛纤维等。DSC 测试结果显示, 经过填充的中空丙纶的储热能力是填充前的 1.2~2.5 倍, 经过填充的中空人造棉的储热能力是填充前的 2.2~4.4 倍。2001 年, Zhang 等通过物理混合, 制备了 PEG 与丙纶(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和乙酸乙烯酯(EVA)的复合纤维^[54]。2006 年, Hu 等将 PEG 与 PET 共聚, 采用熔融纺丝法制备了 PEG/PEG 纤维, PEG 软段与 PET 硬段在该纤维中交替出现^[55]。2008 年, Meng 等通过本体聚合, 合成了 PEG 形状记忆 PU 复合材料, 然后采用熔体纺丝法制备了 PEG-PU 复合调温纤维^[56]。100 dtex 纤维样本强度为 0.7 cN/dtex, 断裂伸长率为

488%。该纤维在 44.7℃ 具有约 100 kJ/kg 的高储热性能。DMA 测试结果显示, 纤维在高于 PEG 相变温度而低于 160℃ 的范围内, 其弹性模量保持稳定。热-机械循环拉伸测试结果显示, 纤维的形状记忆能力较好, 其形状固定率高于 85.5%, 回复率高于 95.4%。

2009 年, Mollah 开发了一种连续混合的方法以生产 PCM/HDPE(高密度聚乙烯)混纺纤维^[57]。随后, 他以 PA6(尼龙 6)为鞘层与 PCM/HDPE 混纺纤维复合制备了双组份纤维, 并且表征了双组份纤维的力学性能和潜热。含有 15(wt)%~42(wt)%正十八烷的纤维, 其热容量和韧度的经验值为 26~86 kJ/kg 和 16 至 33 cN/tex

为了适应传统湿法纺丝的生产工艺, 洪伟等于 2013 年研制了水性聚氨酯相变储能材料(WPUPCM), 该材料是将聚氨酯相变储能材料(PUPCM)与水性聚氨酯(WPU)整合到一起开发出的新一代 PCM^[58]。随后, 他们采用纺前共混的途径将 WPUPCM 添加到纺粘胶丝液中, 经湿法纺丝制备 WPU 智能调温粘胶纤维。测试表明 WPUPCM 与粘胶纤维结合良好, 并且没有发生化学反应。WPU 粘胶纤维的相变焓随 WPUPCM 含量的增加而增大, 相变过程可逆, 热循环稳定性很好, 干态强度、断裂伸长率较粘胶纤维都稍有下降; 添加 WPUPCM 后, 纤维的摩擦阻力变小, 回潮率提高, 手感稍有改善, 柔软、平滑度有一定提高。随着 WPUPCM 含量的增加, WPU 粘胶纤维的升温(降温)速率减小, 而且保持缓慢升温(降温)的时间也延长, 即调温效果提高; 升、降温达到 600 s 时, WPU 粘胶纤维与普通粘胶纤维的最大温差分别为 7 和 6.5℃。

静电纺丝法对生产 nm 级和 μm 级的纤维来说是非常简单、方便和通用的技术。McCann 等于 2006 年开发了同轴静电纺丝法, 并将其引入到相变纤维的制备中。该纤维的组成为正十八烷和正二十烷的芯和聚合物复合材料的鞘^[59]。

2011 年, Chen 等通过静电纺丝法制备了聚乙二醇/醋酸纤维素(PEG/CA)的复合超细纤维, 其中 PEG (MW=10000 g/mol)作为 PCM, CA 作为基体^[60]。通过 SEM 观察发现, 该复合纤维呈圆柱形, 表面光滑, PEG 在纤维内部和表面均有分布。该复合纤维的 PEG 最大含量为 70(wt)%, 此时相变焓为 86.0 和 65.2 kJ/kg, 相应的相变温度为 58.5 和 39.0℃。图 3 为静电纺 PEG/CA 纤维的 SEM 图片。静电纺 PEG/CA 复合纤维因为具有可靠的热性能, 有希望被应用于储热和调温领域。Nguyen 等使用静电纺丝制备了不同 PEG1000 含量的聚偏氟乙烯(PVDF)/PEG1000 共混纤维^[61]。

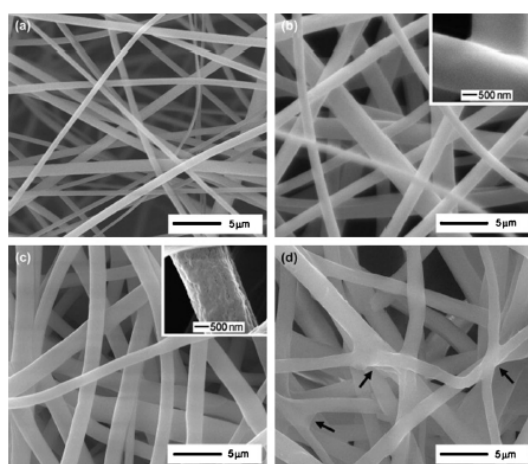


图 3 PEG/CA 电纺纤维的 SEM 图片

Fig.3 SEM images of PEG/CA electrospun fiber

(a) CA 纤维; (b) PEG/CA 纤维; (c) 洗过的 PEG/CA 纤维; (d) 加热降温循环 100 次后的 PEG/CA 纤维

2012 年, Chen 等通过将十八醇和乙二酸、丁二酸、己二酸、辛二酸、癸二酸酯化, 合成了一系列的二酸双十八烷基酯(DADOEs), 作为一种新型的固-液 PCM, 然后使用静电纺丝法制备了 DADOE/PET

超细纤维。研究发现, DADOE 含量低于 50(wt)%时, DADOE/PET 超细纤维表面光滑, 具有良好的形态; 纤维直径随着 DADOE 含量增加逐渐提高, 从 375 nm(纯 PET 纤维直径)提高到 1 μm 以上。DSC 结果表明, DADOE/PET 纤维表现出可逆的相变行为, 在约 45~48 $^{\circ}\text{C}$, 最高的熔融焓超过 65 kJ/kg。此外, 经热循环测试表明, 该纤维具有良好的热稳定性和可靠性。经热循环后, 纤维形态无明显变化^[62]。

2014 年, 张国兵等将 PEG 掺杂到 PA6 中, 通过静电纺丝制备相变调温纳米纤维^[63]。结果表明, PEG 共混改善了纺丝液的粘度, 随着 PEG 共混比例的提高, 纤维的直径增大; PA6 与 PEG 存在氢键结合, 随着 PEG 共混比例的提高, 纤维的熔融温度和熔融焓值逐渐增大, 具有良好的蓄热调温性能; 不过, 随着 PEG 共混比例的提高, 纤维的强力有一定下降。

3 相变储能纺织品性能测试

美国材料与试验协会(ASTM)于 2004 年 6 月公布了第一个纺织材料的稳态和动态热性能测试方法(ASTM D7024-04)。这种测试方法涵盖了纺织面料、絮片以及其他材料的传热系数和温度调节因子(TRF)的测定^[64]。

通过利用 IRT 系统(是一种带有热视觉相机连接的无损和准确的热评价装置)测量从对象的表面上发射的红外辐射的大小, 提供表面温度图像, 或热分析图。Michalak 开发了一种基于对被加热或冷却材料两面同时测量的新方法, 用于评价 PCM 智能纺织品的热导率^[65]。

2004 年, Ying 开发了一种表征 PCM 纺织品的热功能特性的测试方法^[66]。他们使用织物智能手测试仪(FIHT)记录和分析样品在一定的环境下的热性能和机械性能。使用 FIHT 收集数据, 导出分别被称为静态隔热指数(Is)、热调节能力指数(Id)和基体热感应(TPI)这 3 个指数。他们指出, TPI 指数有助于表达身体的热感应强度及织物和服装的热舒适度。Ghali 等使用织物通风三节点模型, 拓展了他们之前的研究^[67]。他们认为, 当人从一个温暖的环境突然到寒冷的环境时, PCM 织物存在一个临时的加热效果。

2009 年, Jaffe 等讨论和强调了应用热分析(如 DSC 和 TGA)表征功能性纤维或织物的重要性, 特别是设计用于在人体使用时, 使得所需的性能表达为数据指标^[68]。2010 年, Wan 等通过模拟真实使用情况, 开发了一种新方法^[69]。在该方法中, 他们使用热盘模拟人体, 根据人的活动类型产生一定量的热量。用 PCM 织物覆盖热盘, 然后瞬间变化温度, 模拟穿着者从一个热环境移动到另一个环境。然后记录下热盘的表面温度的变化和热损失, 用来表征 PCM 织物的热调节特性。最近, IRT 已被成功地应用于添加 PCM 的复合材料和织物的热物理性能的检测。使用这种新颖的方法, Sanchez 等获得了有微胶囊纺织品和无微胶囊纺织品的热图像。此外, Persico 等记录了涂布了商用微胶囊的天然皮革和地砖对外部温度变化的热响应^[70]。他们的计算表明, 涂布使得与系统热性能相关的达到一个固定温度所需的平均加热时间延长了。

4 相变储能纺织品数学模型的发展

潜热热能存储系统数学模型的建立可以应用于选择适当的 PCM 并协助优化设计储能系统。Nuckols 开发了一个分析模型, 利用有限差分技术评估 PCM 复合材料的瞬态行为。该模型被用来比较各种含不同的重量百分数商业微胶囊的泡沫材料与传统干式潜水服系统, 所用微胶囊名为 Thermasorb 65(83%的正十六烷)和 Thermasorb 83(83%正十八烷)。这个建模所提供的指南和建议, 可被应用于为标准干式潜水服选择材料种类和泡沫厚度。Li 等开发了一个数学模型模拟不同 PCM 含量的聚酯多孔织物纤维织物的热湿传递^[71]。他们把研究重点放在把先前开发的热湿传输模型与相变微胶囊的物理机制模型整合在一起。他们认为, 该模型对确定 PCM 微胶囊的最佳用量和新型面料、智能服装的设计起到一定帮助。他们也提到, 仿真模型能够计算初始和边界条件下不同 PCM 含量的多孔纺织品的温度分布、水汽浓度和

含水量。2006 年, Wang 等研究了 PCM 在智能热防护服方面的应用效果。实验的人工气候室的温度为 -15.0°C , 使用的设备称为仿生皮肤模型, 仿真皮肤温度为 33.0°C 。他们测试了 4 套具有相同的结构、使用/不使用 PCM 的服装衣片。当第二层的温度低于 27.0°C 时, 导电层织物自动加热; 当第二层的温度高于 29.0°C 电层织物自动停止加热。他们指出, 含有 PCM 的服装衣片在温度控制过程中可以节约大约 30% 的热能。Varun 等在 2008 年详细综述了根据热力学第一定律和第二定律建立的用于 PCM 潜热能量存储系统的数学模型^[72]。

5 展望

PCM 在储能和动态隔热领域的应用非常广泛, 有许多产品实现了工业化应用。广大科研人员对于现有的有机 PCM 和 PCM 新材料、PCM 储存方法, 以及解决一些特殊相变问题(如导热率低、过冷度)付出了巨大的努力, 探索了集成 PCM 和纺织品的的方法, 制定了这些纺织品热性能的评价方法。

从应用的角度讲, 微胶囊 PCM 得到广泛应用, 这得益于它的高热容和相变可重复性以及窄的粒径分布和耐久性。但是, 微胶囊 PCM 在纺织品领域的应用也存在较大的问题, 如微胶囊的加入会降低纤维的强度和伸长率。这限制了微胶囊 PCM 在纺织品行业的应用, 使其在应用过程中添加比例偏低, 致使纤维织物热性能不够理想。随着新材料新工艺的出现, 直接成纤技术在相变纤维的生产中逐渐展现出越来越明显的优势。

今后有机 PCM 在纺织品领域的应用研究可以从以下几个方面入手: (1)开发新型 PCM, 研究其热性能; (2)改善有机 PCM 封装存储和形状稳定化的方法; (3)增强有机 PCM 的热传导性和减少其过冷度; (4)开发新的数值模型, 扩大有机 PCM 在纺织品的动态隔热上的应用。

参考文献

- [1] F Salaun, E Devaux, S Bourbigot et al. *Thermochim. Acta*, 2008, 477 (1-2): 25-31.
- [2] A M Borreguero, J L Valverde, T Peijs. *J. Mater. Sci.*, 2010, 45: 4462-4469.
- [3] M Telkes, E Raymond. *Heat Vent*, 1949, 46 (11): 80-86.
- [4] F Salaun, G Bedek, E Devaux et al. *J. Membr. Sci.*, 2011, 370: 23-33.
- [5] M Lacroix. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 1993, 36 (8): 2083-2092.
- [6] F Agyenim, N Hewitt, P Eames et al. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2010, 14: 615-628.
- [7] D Feldman, M M Shapiro, D Banu. *Sol. Energ. Mater.*, 1986, 13(1): 1-10.
- [8] T Kousksou, A Jamil, T E Rhafiki et al. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, 2010, 94 (12): 2158-2165.
- [9] S Burchill, P L Hall, R Harrison et al. *Clay Miner.*, 1983, 18(4): 373-397.
- [10] D Q M Craig, J M Newton. *Int. J. Pharm.*, 1991, 74(1-2): 33-41.
- [11] C Chen, L Wang, Y Huang. *Appl. Energ.*, 2011, 88: 3133-3139.
- [12] 何丽红, 李文虎, 李菁若 等. *材料导报*, 2014, 01: 71-74.
- [13] A Sari. *Appl. Therm. Eng.*, 2005, 25: 2100-2107.
- [14] D Feldman, D Banu, D Hawes. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, 1995, 36: 147-157.
- [15] D Feldman, D Banu, D Hawes. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, 1995, 36: 311-322.
- [16] A Hasan. *Sol. Energy*, 1994, 52: 143-154.
- [17] A Sari, K Kaygusuz. *Renew. Energ.*, 2001, 24(2): 303-317.
- [18] F O Cedeno, M M Prieto, A Espina et al. *Thermochim. Acta*, 2001, 369: 39-50.
- [19] D Rozanna, T G Chuah, A Salmiah et al. *Int. J. Green Energy*, 2005, 1(4): 495-513.
- [20] G Gbabode, P Negrier, D Mondieig et al. *Chem. Eur. J.*, 2007, 13(11): 3150-3159.
- [21] A Sari, A Bicer, A Karaipekli. *Mater. Lett.*, 2009, 63(13-14): 1213-1216.
- [22] A Sari, A Bicer, A Karaipekli et al. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, 2010, 94(10): 1711-1715.
- [23] G Canik, C Alkan. *Sol. Energy*, 2010, 84(4): 666-672.
- [24] A Sari, A Bicer, O Lafc et al. *Sol. Energy*, 2011, 85: 2061-2071.
- [25] A Sari, R Eroglu, A Bicer et al. *Chem. Eng. Technol.*, 2011, 34: 87-92.
- [26] 马烽, 秦岩, 陆丰艳 等. *材料工程*, 2014, 10: 71-74.
- [27] 黄雪, 崔英德, 张步宁 等. *化工进展*, 2014, 10: 2676-2680.
- [28] H Feng, X Liu, S He et al. *Thermochim. Acta*, 2000, 348: 175-179.
- [29] D K Benson, R W Burrows, J D Webb. *Sol. Energy Mater. Sol. C*, 1986, 13: 133-152.
- [30] E Murrill, L W Breed. *Thermochim. Acta*, 1970, 1: 239-246.

- [31] M M Kenisarin, K M Kenisarina. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, 16(4): 1999–2040.
- [32] M Barrio, D O Lopez, J L Tamarit et al. *J. Solid State Chem.*, 1996, 124(1): 29–38.
- [33] X Wang, E Lu, W Lin et al. *Energ. Convers. Manage.*, 2000, 41(2): 129–134.
- [34] Q Yan, C Liang. *Sol. Energy*, 2008, 82(7): 656–662.
- [35] T Bo, C T Zhi, B L Rui et al. *Energ. Convers. Manage.*, 2010, 51(10): 1905–1910.
- [36] A Mishra, A Talekar, D Chandra et al. *Thermochim. Acta*, 2012, 535: 17–26.
- [37] Y Cui, C Liu, S Hu et al. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, 2011, 95(4): 1208–1212.
- [38] F Salaun, E Devaux, S Bourbigot et al. *Chem. Eng. J.*, 2009, 155(1-2): 457–465.
- [39] T L Vigo, J S Bruno. *Text. Res. J.*, 1987, 57: 427–429.
- [40] T L Vigo, J S Bruno. *Thermochim. Acta*, 1990, 161(2): 339–351.
- [41] W R Goynes, T L Vigo, J S Bruno. *Text. Res. J.*, 1990, 60: 277–284.
- [42] P R Gruber, J J Kolstad, C M Ryan. *USP*, 6,355,772B1. 2000.
- [43] R Cox. *Chem. Fibers Int.*, 1998, 48: 475–479.
- [44] A P S Sawhney, B Condon, K V Singh et al. *Text. Res. J.*, 2008, 78: 731–739.
- [45] M Jiang, X Song, G Ye et al. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68(10-11): 2231–2237.
- [46] D Juarez, S Ferrand, O Fenollar et al. *Eur. Polym. J.*, 2011, 47(2): 153–161.
- [47] 阎若思, 王瑞, 刘星. *纺织学报*, 2014, 35(9): 155–164.
- [48] G Fang, H Li, F Yang et al. *Chem. Eng. J.*, 2009, 153: 217–221.
- [49] Y Shin, D I Yoo, K Son. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 97: 910–915.
- [50] P Sanchez, M V Sanchez-Fernandez, A Romero et al. *Thermochim. Acta*, 2010, 498: 16–21.
- [51] Y Park, J Shin. *Fiber Polym.*, 2011, 12(3): 384–389.
- [52] M You, X X Zhang, W Li et al. *Thermochim. Acta*, 2008, 472: 20–24.
- [53] T L Vigo, C M Frost. *Text. Res. J.*, 1985, 55: 737–743.
- [54] 天津纺织工学院. CN00105837.1. 2001.
- [55] J Hu, H Yu, Y Chen et al. *J. Macromol. Sci. B*, 2006, 45(4): 615–621.
- [56] Q Meng, J Hu. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, 2008, 92(10): 1245–1252.
- [57] M T I Mollah. *Experimental study on temperature regulating bi-component fibres containing paraffin wax in the core*, PB 2009.7.2. The Swedish School of Textiles, University of Borås, 2009.
- [58] 洪伟. 燕山大学学位论文, 2013.
- [59] J T McCann, M Marquez, Y N Xia. *Nano Lett.*, 2006, 6: 2868–2872.
- [60] C Chen, L Wang, Y Huang. *Appl. Energ.*, 2011, 88(9): 3133–3139.
- [61] T T T Nguyen, J S Park. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 121: 3596–3603.
- [62] C Chen, S Liu, W Liu et al. *Sol. Energ. Mater. Sol. C*, 2012, 96: 202–09.
- [63] 张国兵, 王曙东, 何远方 等. *纺织学报*, 2014, 07: 30–35.
- [64] Standard test method for steady state and dynamic thermal performance of textile materials. *ASTM, American Standards for Testing and Materials. Standard D7024. Book of Standards*, 2004, 7(2).
- [65] M Michalak, M Felczak, B Wi. *9th International Conference on Quantitative Infra Red Thermography*, Krakow, Poland: 2008: 2–5.
- [66] B Ying, Y Kwok, Y Li et al. *Polym. Test.*, 2004, 23(5): 541–549.
- [67] K Ghali, N Ghaddar, B Jones. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2002, 45: 3703–3714.
- [68] M Jaffe, G Collins J Menczel. *Thermochim. Acta*, 2006, 442(1-2): 95–99.
- [69] X Wan, J Fan. *Meas. Sci. Technol.*, 2009, 20: 1–6.
- [70] P Persico, A Izzo Renzi, C Carfagna. *AIP Conf. Proc.*, 2010, 1255(1): 303–306.
- [71] G Song, W Cao, F Gholamreza. *Text. Res. J.*, 2011, 81(11): 1124–1138.
- [72] Y Li, Q Zhu. *Numer. Heat Transf. A*, 2003, 433: 501–523.