



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101306341 B

(45) 授权公告日 2011. 03. 23

(21) 申请号 200810068422. 7

(22) 申请日 2008. 07. 02

(73) 专利权人 深圳先进技术研究院

地址 518067 广东省深圳市南山区蛇口南海
大道 1019 号南山医疗器械产业园 A 座
三楼

(72) 发明人 赖茂柏 杜如虚 孙蓉 于淑会
冷静

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事
务所 44268

代理人 杨宏

(51) Int. Cl.

B01J 13/16 (2006. 01)

C09K 5/02 (2006. 01)

审查员 贾钧琳

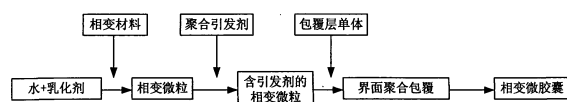
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种界面聚合法制备的相变储能微胶囊及其方法

(57) 摘要

本发明公开了一种界面聚合法制备的相变储能微胶囊及其方法,技术方案是以油溶性熔点在 10-18℃ 的有机相变材料为核心,以乙烯基自由基单体为外壳聚合物,以水为聚合介质,以阴离子表面活性剂为乳化剂,以油溶性引发剂催化聚合反应,在聚合包覆温度下进行界面聚合包覆,从而得到相变微胶囊。该微胶囊特别适用于纺织材料的混合、复合、填充、灌注使用。



1. 一种界面聚合法制备相变储能微胶囊的方法,其特征在于:以油溶性熔点在 $10-80^{\circ}\text{C}$ 的有机相变材料为核心,以乙烯基自由基单体为外壳聚合物,以水为聚合介质,以阴离子表面活性剂为乳化剂,以油溶性引发剂催化聚合反应,以界面聚合包覆得到相变微胶囊;所述聚合包覆过程包括:在选定的有机相变材料之熔点以上的温度,把有机相变材料分散在含有乳化剂的水中,形成有机相变材料液滴;调节温度到聚合包覆温度,加入油溶性引发剂,滴加乙烯基自由基单体,使乙烯基自由基单体扩散到液滴表面进行聚合;

其中,所述的有机相变材料、乙烯基自由基单体、乳化剂、油溶性引发剂和水的重量百分比依次为 $10-30\%$ 、 $9-30\%$ 、 $0.5-2\%$ 、 $0.1-1\%$ 和 $30-80\%$,以上各组分含量之和满足 100% ;

所述的有机相变材料是指碳数为 $20-1000$ 的烷烃石蜡、地蜡、蜂蜡,或者是上述几种蜡的混合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的聚合包覆温度为 $20-90^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的乙烯基自由基单体是指苯乙烯、甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯,或者是上述几种乙烯基自由基单体的混合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的乳化剂是指:

分子式为 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_n\text{OSO}_3\text{M}$ 的阴离子表面活性剂,其中 R 为 C_{8-18} 的烷基酚、 C_{8-18} 的烷基或酰烷基, n 为 $3-10$, M 为钠、钾或铵;

分子式为 RSO_3M 的阴离子表面活性剂,其中 R 为包括苯在内 C_{8-18} 的烷基苯或 C_{8-18} 的烷基, M 为钠、钾或铵;

分子式为 ROSO_3M 的阴离子表面活性剂,其中 R 为包括苯在内 C_{8-18} 的烷基苯或 C_{8-18} 的烷基, M 为钠、钾或铵;

上述表面活性剂单独或混合使用。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的油溶性引发剂为油溶性自由基引发剂,包括偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或过氧化特戊酸特丁酯。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述微胶囊的平均粒径在 $0.2-5\mu\text{m}$ 间任意调整。

7. 一种界面聚合法制备的相变储能微胶囊,其特征在于:根据权利要求1所述的方法制备。

8. 根据权利要求7所述的聚合相变储能微胶囊,其特征在于:所述微胶囊的平均粒径在 $0.2-5\mu\text{m}$ 之间。

一种界面聚合法制备的相变储能微胶囊及其方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种相变储能材料及其加工制备工艺,尤其涉及的是一种采用界面聚合方法制备相变储能微胶囊的方法及其产品。

背景技术

[0002] 相变储能材料是提高能量利用率,并能自适应地吸收释放能量的智能材料,已在环境温度调控方面显示出应用前景。随着相变材料研究的进一步深入,相变材料也逐渐走向应用。用相变储能材料制作建筑内装饰材料,可充分利用环境能量,得到冬暖夏凉的效果。

[0003] 随着人们对服装要求的提高和多元化,除了服装应有外在美和穿着舒适外,还希望有多种功能,诸如远红外、抗紫外、负离子、抗菌、抗螨虫、阻燃、屏蔽辐射等功能。而在保温服装的研制角度来看,现有的保温服装基本上属于消极保温,即以隔热的方式来阻止人体热量的流失,这种保温方式带来的影响就是服装穿着不舒适,隔热伴随的是气流的阻断,给人以闷热的感觉。以相变材料为切入点,利用相变材料在相变过程中吸收和释放能量,对人体近环境进行主动调节,可实现服装的智能调温。

[0004] 相变储能微胶囊是一种可用于服装材料的涂层或填充物的基本材料,可用于自适应的调节人体近环境温度,在真正意义上产生舒适功能乃至智能调温。当穿着这类含有相变储能微胶囊的服装后,从一般室温环境进入温度较高的环境时,微胶囊内部的相变材料因温度作用由固态变成液态,吸收热量,从而减缓人体近环境温度的上升。反之,当从一般室温环境进入较低温度环境时,相变材料又从液态变为固态,放出热量。因此,自动地使人体在高低温下仍然保持舒适感。

[0005] 相变储能材料及其应用材料方面的研究,已经有一定的进展,有关相变材料的应用多有专利报导,而其中有关相变胶囊的研究,则只是刚刚起步,特别是关于相变储能微胶囊的制备技术方面的研究,国内外还较少,研究面也相对较窄。

[0006] 如国外 D. A. Davis 等人用大胶囊包覆微胶囊形成稳定形态的固固相变材料,但只简要地提了微胶囊的尺度 $2-50\mu\text{m}$ 和含量可达 80 % (Davis DA, Hart R L, et al., "Macrocapsules containing microencapsulated phase changematerials" USP-6, 835, 334. Microtek Laboratories, Inc., December 28, 2004)。

[0007] 又如国内王立新等人的“一种微胶囊包覆相变材料及其制备方法(专利申请号 03130587. 3, 公开日:2004. 07. 21)”,是用乳化方法将聚合物包覆相变材料的技术。

[0008] 又如于伟东等人的“乳液聚合法合成相变储能微胶囊(专利申请号 200510024707. 7, 公开日:2007. 06. 20)”,采用乳液核壳聚合的方法合成具有核壳结构的相变微胶囊。

[0009] 不少相变材料应用方法是以涂料为主,而已有的微胶囊研究主要集中在乳液法合成制备,虽然在颗粒大小上能够满足纤维应用的要求,然而乳液聚合反应的不均一性,导致包覆不均匀,产率不高的问题,很大程度上限制了微胶囊在纺织纤维中的应用。同时,包覆

界面层作用较弱,也是影响微胶囊应用的一个因素。

发明内容

[0010] 本发明的目的是克服以上现有技术的缺点和问题,提供新的包覆法合成相变储能微胶囊。

[0011] 本发明的技术方案包括:

[0012] 一种界面聚合法制备相变储能微胶囊的方法,其中:以油溶性熔点在 10-80℃ 的有机相变材料为核心,以乙烯基自由基单体为外壳聚合物,以水为聚合介质,以阴离子表面活性剂为乳化剂,以油溶性引发剂催化聚合反应,以界面聚合包覆得到相变微胶囊;所述聚合包覆过程包括:在选定的有机相变材料之熔点以上的温度,把有机相变材料分散在含有乳化剂的水中,形成有机相变材料液滴;调节温度到聚合包覆温度,加入油溶性引发剂,滴加乙烯基自由基单体,使乙烯基自由基单体扩散到液滴表面进行聚合。

[0013] 所述的方法,其中,所述的聚合包覆温度为 20-90℃。

[0014] 所述的方法,其中,所述的有机相变材料、乙烯基自由基单体、乳化剂、油溶性引发剂和水的重量百分比依次为 10-30%、9-30%、0.5-2%、0.1-1% 和 30-80%。

[0015] 所述的方法,其中,所述的有机相变材料是指碳数为 20-1000 的烷烃石蜡、地蜡、蜂蜡,或者是上述几种蜡的混合物。

[0016] 所述的方法,其中,所述的乙烯基自由基单体是指苯乙烯、甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯,或者是上述几种乙烯基自由基单体的混合物。

[0017] 所述的方法,其中,所述的乳化剂是指:

[0018] 分子式为 $R(OCH_2CH_3)_nOSO_3M$ 的阴离子表面活性剂,其中 R 为 C_{8-18} 的烷基酚、 C_{8-18} 的烷基或酰烷基, n 为 3-10, M 为钠、钾或 / 和铵;

[0019] 分子式为 RSO_3M 的阴离子表面活性剂,其中 R 为包括苯在内 C_{8-18} 的烷基苯或 C_{8-18} 的烷基, M 为钠、钾或 / 和铵;

[0020] 分子式为 $ROSO_3M$ 的阴离子表面活性剂,其中 R 为包括苯在内 C_{8-18} 的烷基苯或 C_{8-18} 的烷基, M 为钠、钾或 / 和铵;

[0021] 上述表面活性剂单独或混合使用。

[0022] 所述的方法,其中,所述的油溶性引发剂为油溶性自由基引发剂,包括偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或过氧化特戊酸特丁酯。

[0023] 所述的方法,其中,所述微胶囊的平均粒径在 0.2-5 μm 间任意调整。

[0024] 一种界面聚合法制备的相变储能微胶囊,其中:它是以油溶性熔点在 10-80℃ 的有机相变材料为核心,以乙烯基自由基单体为外壳聚合物,以水为聚合介质,以阴离子表面活性剂为乳化剂,以油溶性引发剂催化聚合反应,以界面聚合包覆得到的相变微胶囊。

[0025] 所述的聚合相变储能微胶囊,其中:所述微胶囊的平均粒径在 0.2-5 μm 之间。

[0026] 本发明所提供的一种界面聚合法制备的相变储能微胶囊及其方法,由于采用了界面聚合法制备的微胶囊方式,提高了在纤维和服装方面的应用。

附图说明

[0027] 图 1a、图 1b 和图 1c 分别为本发明方法的聚合包覆原理各阶段示意图;

[0028] 图 2 为本发明的界面聚合包覆法制备微胶囊过程示意图；

[0029] 图 3 为本发明相变微胶囊的电子显微镜下相图。

具体实施方式

[0030] 以下结合附图,将进一步说明本发明各较佳实施例：

[0031] 本发明界面聚合包覆法制备相变微胶囊的方法过程如图 2 所示。

[0032] 以油溶性的熔点在 10-80℃ 的有机相变材料为核心,以乙烯基自由基单体为外壳聚合物,以水为聚合介质,以阴离子表面活性剂为乳化剂,以油溶性引发剂催化聚合反应,在一定温度下以界面聚合包覆得到相变微胶囊。

[0033] 所述界面聚合包覆的过程包括：在水中加入乳化剂,在有机相变材料熔点以上的温度,把熔点 10-80℃ 的有机相变材料分散在含有乳化剂的水中,这样有机相变材料将熔融形成有机相变材料微滴,调节温度到聚合包覆温度 20-90℃,加入聚合引发剂,形成含引发剂的相变微滴。然后滴加包覆层单体,使单体扩散到相变微滴表面进行界面聚合包覆反应,包覆在与相变微滴接触的界面,形成相变微胶囊。本发明方法界面接触及反应情况如图 1a、图 1b 和图 1c 所示。

[0034] 本发明方法所采用的有机相变材料、单体、乳化剂、引发剂和水的重量百分比可以是依次为 10-30%、9-30%、0.5-2%、0.1-1% 和 30-80%。

[0035] 本发明所述有机相变材料可以采用碳数为 20-1000 的烷烃石蜡、地蜡、蜂蜡,或者是上述几种蜡的混合物。所述乙烯基自由基单体可以采用苯乙烯、甲基苯乙烯、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯,或者是上述几种单体的混合物。

[0036] 所述表面活性剂(乳化剂)可采用：分子式为 $R(OCH_2CH_3)_nOSO_3M$ 的阴离子表面活性剂,其中 R 为 C_{8-18} 的烷基酚、 C_{8-18} 的烷基或酰烷基,n 为 3-10,M 为钠、钾或 / 和铵；分子式为 RSO_3M 的阴离子表面活性剂,其中 R 为包括苯在内 C_{8-18} 的烷基苯或 C_{8-18} 的烷基,M 为钠、钾或 / 和铵；分子式为 $ROSO_3M$ 的阴离子表面活性剂,其中 R 为包括苯在内 C_{8-18} 的烷基苯或 C_{8-18} 的烷基,M 为钠、钾或 / 和铵；这些表面活性剂单独或配合使用。

[0037] 本发明方法中所述引发剂为油溶性自由基引发剂,例如：偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化特戊酸特丁酯。本发明方法所制得的微胶囊平均粒径在 0.2-5 μm 间任意调整。

[0038] 实施例 1：

[0039] 在 100g 水中加入 2g 十二烷基苯磺酸钠作为乳化剂,加入 25℃ 相变石蜡 20g,加入 0.5g 偶氮二异丁腈,升温到 35-40℃,搅拌分散,形成所需粒径的石蜡微滴。将体系逐渐升温到 65-70℃,取甲基丙烯酸甲酯 20g,缓慢滴加入体系中,使单体扩散到石蜡微粒表面并进行聚合反应,生成的聚合物包覆于石蜡微粒表面,形成相变微胶囊。相变微胶囊的相变温度为 25℃,粒径约为 0.7 μm 。

[0040] 把上述体系直接和粘胶纤维素相混合,相变微胶囊分散于粘胶液中,通过喷丝过程制备粘胶纤维丝,可用于高档纺织,智能调温服装,具有较好的市场前景。

[0041] 实施例 2：

[0042] 在 150g 水中加入 3g 烷基芳基磺酸钾作为乳化剂,加入 25℃ 相变石蜡 15g,35℃ 相变石蜡 15g,加入 0.8g 偶氮二异丁腈,升温到 40℃,搅拌分散,形成所需粒径的石蜡微粒。将

体系逐渐升温到 65-70℃,取苯乙烯 30g,缓慢滴加入体系中,使单体扩散到石蜡微粒表面并进行聚合反应,生成的聚合物包覆于石蜡微粒表面,形成相变微胶囊。相变微胶囊的相变温度约为 30℃,粒径约为 2-3 μm。

[0043] 上述相变微胶囊体系用喷雾干燥法干燥,得到相变微胶囊干粉。将该干粉作为内墙涂料添加剂使用,可以使得建筑具备一定的自调温功能,通过相变过程的吸、放热,调整室温在 30℃左右。

[0044] 实施例 3-7:

[0045] 实施例 3-7 采用本发明所述的工艺,将所需熔点的有机相变材料,在其熔点以上温度,分散在溶有乳化剂的水中,加入油性引发剂,在一定温度下滴加入单体,单体扩散到相变微滴表面,进行聚合,得到所需相变温度的相变微胶囊。各实施例各项参数列表如下:

[0046] 表 1:配方

[0047]

实施例	相变材料 /g	水 /g	乳化剂 /g	单体 /g	引发剂 /g
3	25℃石蜡 30	150	十二基 苯磺酸 2	甲基丙烯酸甲酯 20	偶氮二异丁腈 0.6
4	35℃石蜡 30	150	烷基芳基磺 酸钾 2	苯乙烯 20	偶氮二异丁腈 0.6

[0048]

5	35℃石蜡 50℃石蜡 40	150	十二烷基磺 酸钠 3	乙酸乙烯酯 20	过氧化二苯甲 酰 0.8
6	蜂蜡 + 50℃石蜡 40	150	N-十六烷基 -乙基吗啉 基硫酸钾 3	甲基丙烯酸甲 酯 + 乙酸乙烯酯 25	偶氮二异庚腈 0.7
7	地蜡 + 60℃石蜡 40	150	月桂基硫酸钠 3	甲基丙烯酸钾 酯 + 苯乙烯 25	偶氮二异庚腈 0.7

[0049] 表 2:工艺与结果:

[0050]

实施例	分散温度 /℃	聚合包覆温度 /℃	相变温度 /℃	平均粒径 / μm
3	40	70	25	0.81

4	50	70	35	0.89
5	60	80	40-45	1.24
6	60	70	40-50	2.1
7	70	70	55-60	2.03

[0051] 本发明相变储能微胶囊是通过微胶囊界面包覆法制得的相变储能材料,形态上具有固-固相变材料的特征和性能,如图3所示。一般中、低温的固-固相变材料,由于其分子链一端或两端的端基被固定,其相变温度会发生变化,其单位质量相变潜能比固-液态相变材料要低。而固-液相变存在致命缺点,在液态时易发生材料的泄漏和整体力学性能的失效,这尤其是在纺织材料的应用场合。利用微胶囊技术把中、低固-液相变材料固定在微胶囊内部,相变材料的相变过程不受影响,相变温度和相变潜热不会发生变化;不仅能保持材料外观形态,而且可有较大的相变能。

[0052] 本发明的技术关键是,两种非水溶性的材料在水介质中相互接触,在其接触面发生自由基聚合,以相变材料为核,链引发、链增长、链终止均发生在包覆层与相变材料的界面,生成的聚合物沉积于相变材料表面形成包覆层。

[0053] 采用界面聚合的方法制备微胶囊可采用多种自由基聚合的烯类单体,单体来源广泛,还可使用特种功能单体。微胶囊的平均粒径可在任意调整,有机的相变材料的相变转换有效期长,胶囊外壳可根据需要制成特殊性能的表面,特别适用于纺织材料的混合、复合、填充、灌注使用。

[0054] 应当理解的是,上述针对本发明较佳实施例的描述较为具体,并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制,本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

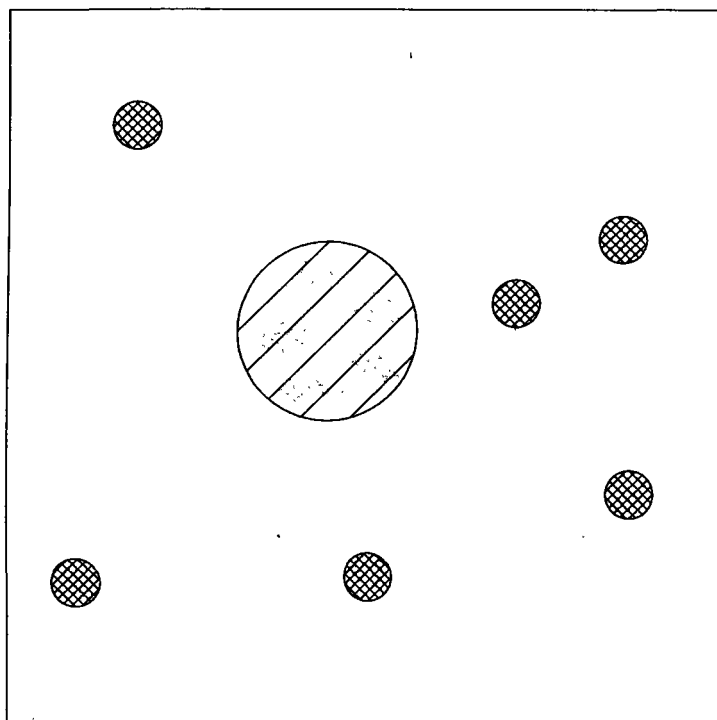


图 1a

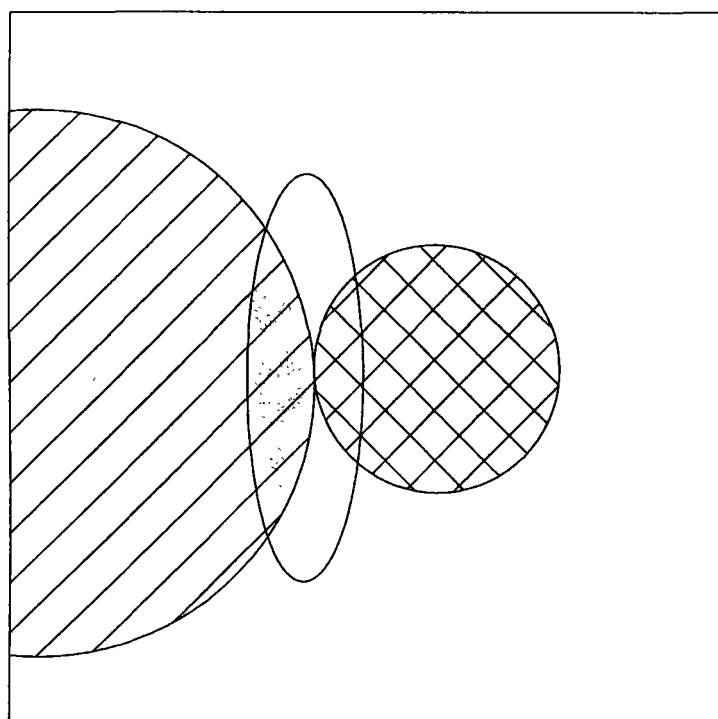


图 1b

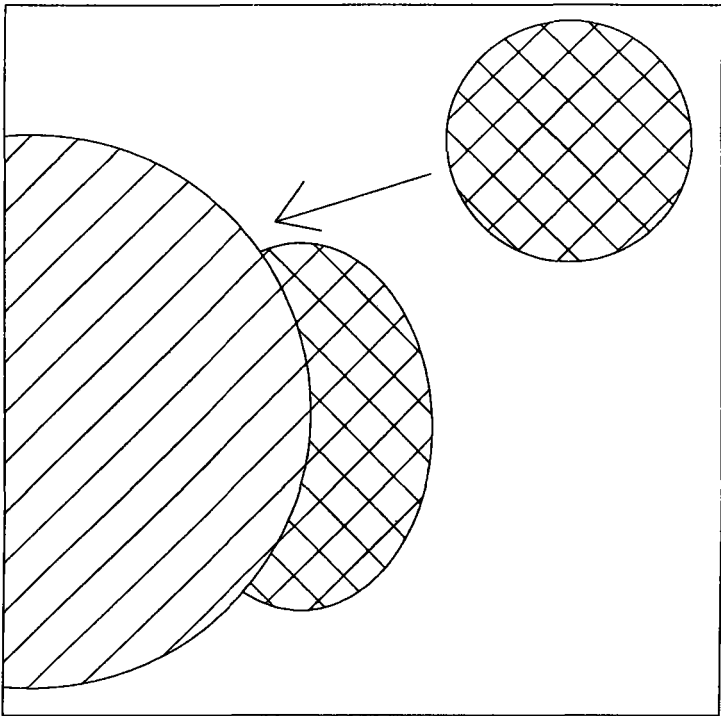


图 1c

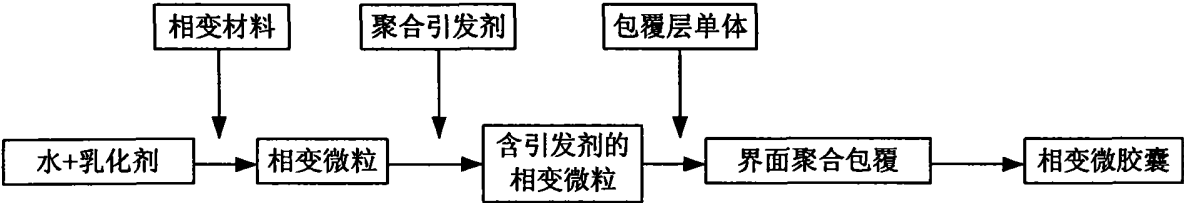


图 2

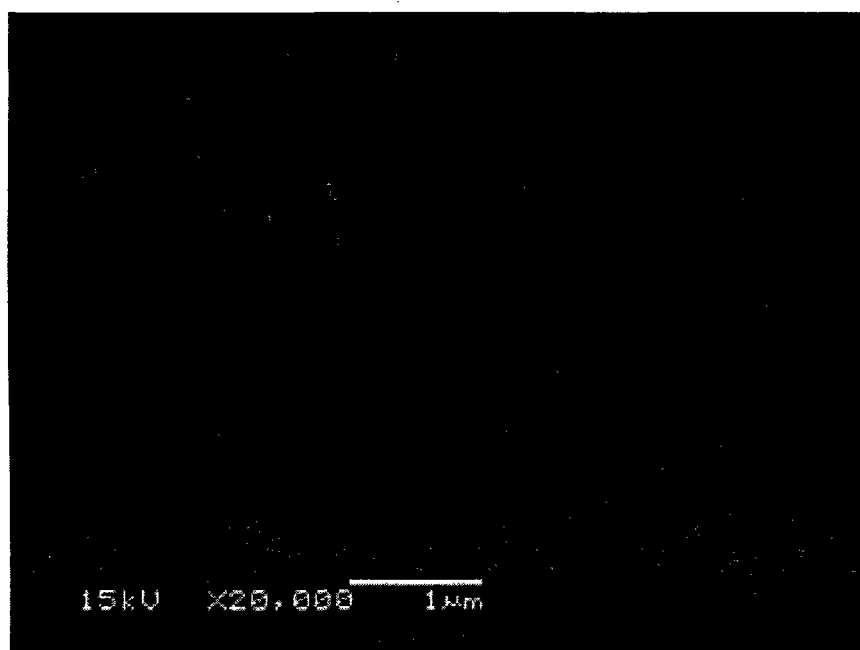


图 3