高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

n-C_{20}@TiO_{2-x}相变微胶囊及其调温羽绒的制备与性能

闫芳芳[1]，徐乙梅[1]，李林刚[2,3]，余学永[3]，蔡以兵[1,3]
（1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122; 2. 皖西学院材料与化工学院, 六安 237012;
3. 安徽省生物蛋白纤维复合材料工程研究中心, 六安 237012）

摘要 通过溶胶-凝胶法制备了以二氧化钛(TiO_2)为壳材、正二十烷(n-C_{20})为芯材的相变微胶囊n-C_{20}@TiO_2, 利用水合肼($N_2H_4\cdot H_2O$)溶液对其外壳TiO_2进行还原反应得到了微胶囊n-C_{20}@TiO_{2-x}, 随后以水性聚氨酯(WPU)为介质, 将羽绒(DF)与n-C_{20}@TiO_{2-x}结合制得蓄热调温羽绒n-C_{20}@TiO_{2-x}/DF. 采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)和差示扫描量热仪(DSC)等对相变微胶囊及n-C_{20}@TiO_{2-x}/DF的形貌结构和热性能进行表征. 结果表明, n-C_{20}@TiO_{2-x}粒径约为309 nm, 热焓值由改性前的80.2 J/g(n-C_{20}@TiO_2)提升至106.1 J/g, 并呈现出优异的热稳定性. 当n-C_{20}@TiO_{2-x}添加量为30%时制备的调温羽绒热焓值为18.7 J/g, 且经过5次水洗后仍可达到10.6 J/g. 本实验为微胶囊的改性与功能性羽绒材料的研究提供了一种策略, 有利于相变材料在传统纺织领域的拓展应用.

关键词 相变微胶囊; 二氧化钛; 羽绒; 储热性能
中图分类号 O647 **文献标志码** A doi: 10.7503/cjcu20230501

Preparation and Properties of n-C_{20}@TiO_{2-x} Phase Change Microcapsules and Thermoregulated Down Feather

YAN Fangfang[1], XU Yimei[1], LI Lingang[2,3], YU Xueyong[3], CAI Yibing[1,3*]
(*1. Key Laboratory of Eco-Textiles of the Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi* 214122, *China*;
2. College of Materials and Chemical Engineering, West Anhui University, Lu'an 237012, *China*;
3. Anhui Engineering Research Center for Bioprotein Fiber Composites, Lu'an, 237012, *China*)

Abstract The phase change microcapsule of n-C_{20}@TiO_2 with titanium dioxide(TiO_2) as shell and n-eicosane (n-C_{20}) as core was prepared through sol-gel method. The microcapsule of n-C_{20}@TiO_{2-x} was obtained by reduction reaction on TiO_2 shell with hydrazine hydrate($N_2H_4\cdot H_2O$) solution. Then, down feather(DF) with thermal storage and temperature regulation (n-C_{20}@TiO_{2-x}/DF) was fabricated by combining with n-C_{20}@TiO_{2-x} using waterborne polyurethane(WPU) as medium. The structural morphology and thermal properties of microencapsulated phase change materials(MEPCMs) and n-C_{20}@TiO_{2-x}/DF were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy(FESEM), X-ray diffractometer(XRD), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and differential scanning calorimetry(DSC), etc.. The results showed that the particle size of n-C_{20}@TiO_{2-x} was about 309 nm, and heat enthalpy was increased from 80.2 J/g(n-C_{20}@TiO_2) before modification to

收稿日期: 2023-12-08. 网络首发日期: 2024-03-06.
联系人简介: 蔡以兵, 男, 博士, 教授, 主要从事纤维复合材料方面的研究. E-mail: yibingcai@jiangnan.edu.cn
基金项目: 江苏省第六期"333"高层次人才培养工程[批准号: (2022)3-16-216]、装备预研教育部联合基金(批准号: 8091B022202)和六安市海洋羽毛有限公司产学研合作项目(批准号: 210187)资助.
Supported by the Sixth "333 High-level Talents Training Project" of Jiangsu Province, China[No, (2022)3-16-216], the Equipment Pre-research Joint Fund of Ministry of Education, China(No.8091B022202) and the Production and Research Cooperation Project of Lu'an Ocean Feather Co., Ltd., China(No.210187).

106.1 J/g, which exhibited good thermal stability. The heat enthalpy of obtained thermoregulated DF with 30% *n*-C_{20}@TiO_{2-x} was *ca*. 18.7 J/g, and could still reach 10.6 J/g after 5 times of washing. It provided a strategy for the investigation of microcapsule modification and functional down feather materials, which was conducive to broaden the application of phase change materials in the traditional textile field.

Keywords Phase change microcapsule; Titanium dioxide; Down feather; Thermal energy storage property

羽绒(DF)作为一种绿色的天然高分子材料，具有重量轻、蓬松度高和保温性好等特点，一直被广泛用作保暖衣物及床上用品的填充材料[1,2]. 近年来因科技与生活水平的飞速发展，人们对于开发新型复合材料的需求随之迫切[3]，越来越多的研究者开始关注羽绒的功能化改性领域[4]. 如，Li等[5]用氯氧化锆接枝羽绒纤维，通过锆离子和羽绒纤维活性基团之间化学键的牢固结合，使改性羽绒的保暖性得到大幅提升. Shentu等[6]在制备新型抗菌剂聚五亚甲基盐酸胍(PPMG)的基础上，以戊二醛为偶联剂将PPMG接枝到羽绒纤维上制得抗菌羽绒，经证实该羽绒对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率达到99.9%以上. 井丽等[7]采用三聚氰胺和磷酸协同体系对羽绒纤维进行阻燃处理，结果表明，改性未对羽绒纤维的结构形态造成破坏，且其阻燃性能得到明显提高. 在以往对羽绒的改性中，虽然出现了许多关于阻燃或抗菌等领域的探索，但在羽绒最重要的保暖功能方面的研究却稍显单一，仅局限在单向保温领域，对于实现羽绒的智能双向调温尚需进一步探索.

相变材料(PCM)可以通过相转变过程以潜热的形式储存或释放大量能量，在储能与控温领域得到广泛关注[8~12]. 将固-液类PCM进行封装使用能够避免其与外界的直接接触，可解决相转变时产生的泄露问题. 微胶囊技术是指通过一种或多种聚合物外壳来包裹芯材形成微小颗粒的技术[13~15]，相变微胶囊(MEPCM)的化学制备方法主要是以单体或预聚物等作为起始材料，在油-水界面通过原位聚合、乳液聚合或溶胶-凝胶法等反应来形成外壳封装PCM. 相比有机类壳材[16~18]，无机类壳材表现出无毒性、化学稳定性及更好的机械性能[19]. 如，Zhang等[20]合成了SiO_2包覆石蜡的MEPCM，又通过3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷对该微胶囊进行改性，使其具备优异的蓄热能力与良好的相变可靠性和耐久性. Liu等[21]设计并开发了一种基于正二十烷核和Eu^{3+}掺杂$CaCO_3$/Fe_3O_4复合壳的光致发光相变微囊体系，在先进纺织品的舒适热调节和荧光识别双功能应用方面具有巨大潜力. 虽然MEPCM所具有的温度控制能力使其在热管理材料方面得到广泛应用，但却极少有将MEPCM与普通羽绒结合的报道.

DF作为填充料使用时虽具有良好的保暖性，然而其保温功能单一且被动，不能主动调节人体周围环境的小气候，无法满足人们日益增长的热舒适性需求. TiO_2是制备MEPCM理想无机壳材的材料之一[22]，具有化学惰性、无毒性和机械性能优良等特点，通常在还原性金属或还原气氛中高温煅烧等条件下使其发生还原反应[23]，但这些方法存在成本高昂及实验风险过大等问题. 因此，本文提出以*n*-C_{20}为相变芯材、钛酸四丁酯(TBT)为壳材料，在制备出相变微胶囊*n*-C_{20}@TiO_2的基础上，通过水合肼作还原剂，在安全低温环境下使TiO_2表面产生氧空位以得到改性微胶囊*n*-C_{20}@TiO_{2-x}，实现TiO_2微胶囊在保护内部芯材不被破坏的同时，通过还原改性降低壁壳比例而提升其储/放热能力，然后利用水性聚氨酯(WPU)溶液为介质，使改性微胶囊在羽绒纤维表面形成负载涂层，最终得到智能蓄热调温羽绒，并对改性前后的相变微胶囊及调温羽绒的表面形貌、化学结构、热稳定性和调温性能等进行表征与分析.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

羽绒(DF)，购于六安市海洋羽毛有限公司；60目不锈钢筛网，购于常州航硕筛网有限公司；甲酰胺，分析纯，购于西陇化工股份有限公司；正二十烷(*n*-C_{20})，分析纯，购于上海麦克林生化科技有限公司；水性聚氨酯(WPU，质量分数32%)，化学纯，购于深圳市吉田化工有限公司；水合肼($N_2H_4\cdot H_2O$，质量分数50%)、十二烷基硫酸钠(SDS)、钛酸四丁酯(TBT)、无水乙醇和冰醋酸，分析纯，均购于国药集团化学试剂有限公司.

日立SU8100(Regulus8100)型场发射扫描电子显微镜(FESEM)，日本日立公司；TA-Q200型差示扫

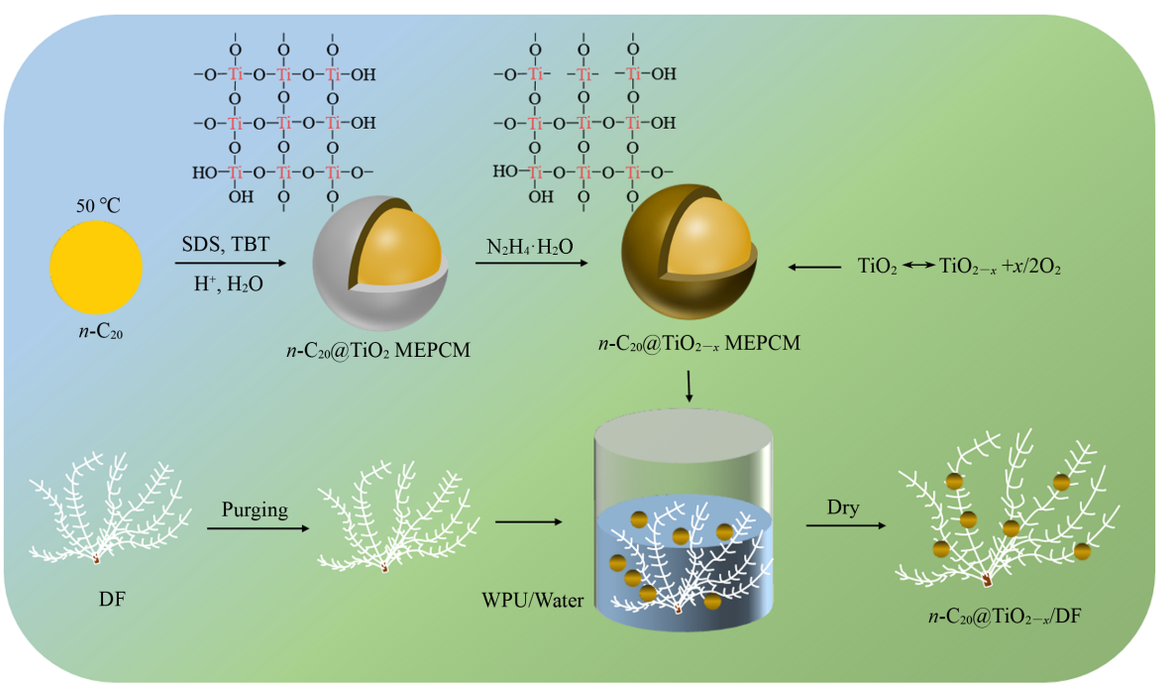
描量热仪(DSC)，美国TA仪器公司；TA-Q500型热重分析仪，美国TA仪器公司；Nicolet is 10型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司；D2 PHASER型X射线衍射仪(XRD)，德国布鲁克AXS有限公司；Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱仪(XPS)，美国赛默飞世尔科技有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 *n*-C_{20}@TiO_2 MEPCM的合成 将2.5 g *n*-C_{20}、0.83 g SDS及40 mL甲酰胺装入三颈烧瓶，于50 ℃水浴锅中加热融化，然后以1500 r/min的转速搅拌2.5 h得到均匀的水包油(O/W)乳液. 加入2.5 g TBT继续搅拌2.5 h，使其分子均匀分散在*n*-C_{20}液滴周围. 向反应物中加入0.06 g冰醋酸并搅拌5 min后，缓慢滴入含1 mL去离子水的甲酰胺溶液，持续反应5 h后得到的白色沉淀，即为*n*-C_{20}@TiO_2，最后用50 ℃去离子水及乙醇离心洗涤5次后干燥保存.

1.2.2 *n*-C_{20}@TiO_{2-x} MEPCM的制备 将80 mg *n*-C_{20}@TiO_2放于20 mL去离子水中，向溶液中加入1 mL $N_2H_4·H_2O$溶液并搅拌10 min，收集产物后用去离子水离心洗涤，然后将其置于60 ℃烘箱中干燥2 h，即得到改性微胶囊*n*-C_{20}@TiO_{2-x}.

1.2.3 *n*-C_{20}@TiO_{2-x}/DF的制备 分别取30，90和150 mg的*n*-C_{20}@TiO_{2-x}及0.8 g WPU，放入80 mL去离子水中形成混合溶液. 为了防止羽绒纤维在溶液中搅拌时相互缠结严重，先将300 mg DF用水洗涤润湿装入5 cm×5 cm×5 cm的自制不锈钢丝盒内，再将其放入微胶囊混合溶液中，磁力搅拌1.5 h，取出置于60 ℃烘箱中烘干后，即得到调温羽绒*n*-C_{20}@TiO_{2-x}/DF，并将其命名为DF_y(*y*代表所用MEPCM相对DF的质量分数). 制备过程如Scheme 1所示.



Scheme 1 Preparation process of temperature regulation down feather(DF)

2 结果与讨论

2.1 相变微胶囊的表征

通过FESEM对所制备MEPCMs的微观形貌进行观察，图1(A)和(B)为*n*-C_{20}@TiO_2相变微胶囊，图1(C)和(D)为*n*-C_{20}@TiO_{2-x}相变微胶囊. 在图1中可以清楚地观察到*n*-C_{20}@TiO_2微胶囊呈圆球型，表面光滑，且由破损的微胶囊可以证明*n*-C_{20}@TiO_2确为核壳结构[图1(B)插图]. 由图1(C)插图的光学图像可以看出，经改性所得的*n*-C_{20}@TiO_{2-x}微胶囊形貌由白色粉末变为淡黄色，这是因为水合肼作为还原

剂对微胶囊外壳TiO_2进行了还原处理，使得其壳材表面的氧空位浓度增大而导致颜色的转变[24]，该反应如Scheme 1所示．可以发现，改性所得的n-C_{20}@TiO_{2-x}形貌并未发生明显变化，粒径约在309 nm左右，仍具有明显的球形和核壳结构[图1(D)插图]，能够完整包覆内部的n-C_{20}，防止PCM在相变时泄露，具备与纺织材料结合以实现智能调温效果的应用基础．

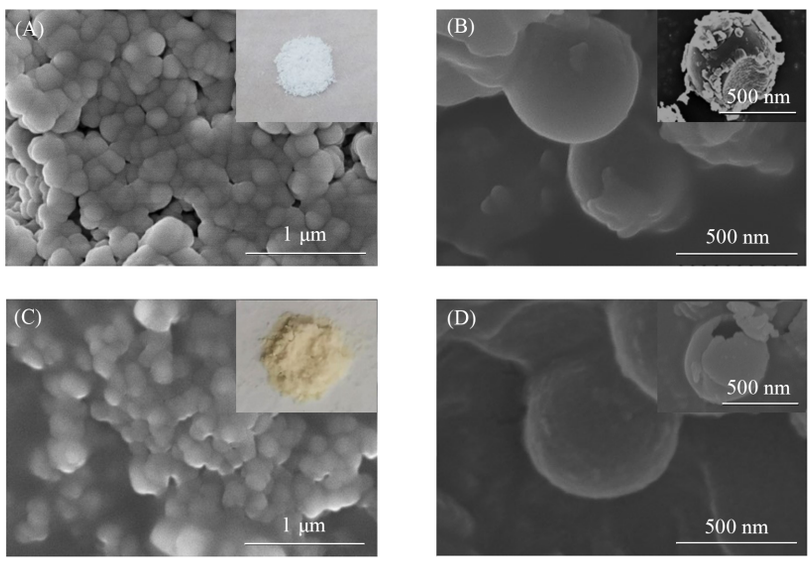


Fig. 1　FESEM images of n-C_{20}@TiO_2(A, B) and n-C_{20}@TiO_{2-x}(C, D)

利用FTIR表征MEPCMs的化学成分，n-C_{20}，TiO_2，n-C_{20}@TiO_2和n-C_{20}@TiO_{2-x}的红外光谱图如图2(A)所示．对于n-C_{20}，2953，2912和2847 cm^{-1}处的吸收峰对应其C—H键的伸缩振动，1471和716 cm^{-1}处的吸收峰分别由亚甲基变形振动和亚甲基C—H键的面内摇摆振动所引起．TiO_2的特征峰在远红外区域附近[25]，位于3185和1563 cm^{-1}附近的吸收带归因于其—OH键的拉伸和变形振动，这是由于TiO_2表面具有羟基和吸附水造成的[26]．n-C_{20}及TiO_2的吸收峰在微胶囊样品的谱线中吻合良好，证实

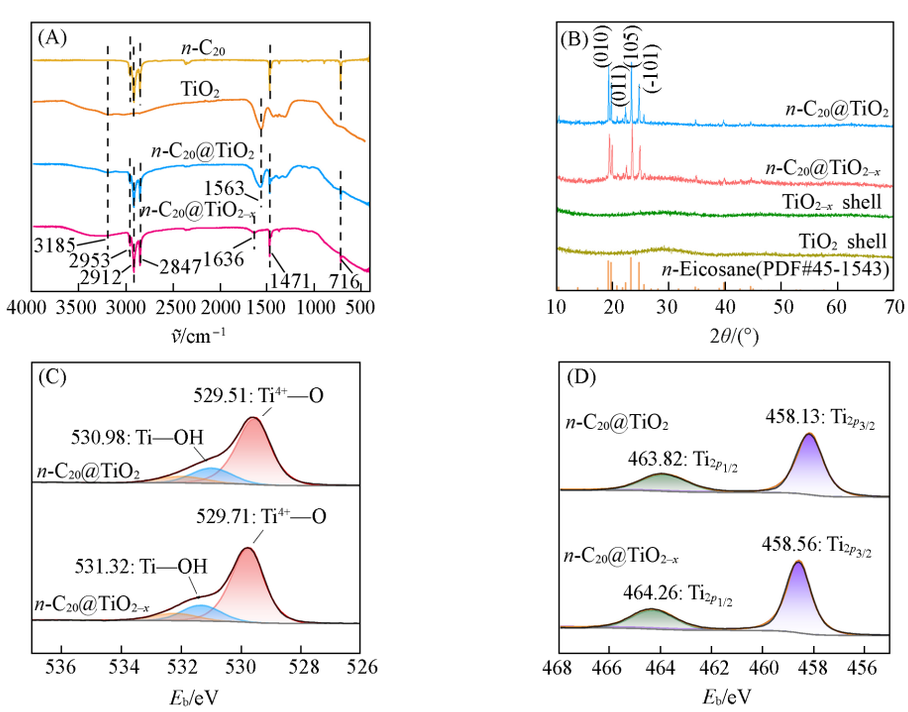


Fig. 2　FTIR spectra of n-C_{20}@TiO_{2-x}, n-C_{20}@TiO_2, n-C_{20} and TiO_2(A), XRD patterns of n-C_{20}@TiO_{2-x}, n-C_{20}@TiO_2, TiO_{2-x} and TiO_2(B), XPS spectra of O_{1s}(C) and Ti_{2p}(D) of MEPCMs

TiO_2对芯材PCM成功物理包封．经改性所得的n-C_{20}@TiO_{2-x}微胶囊与n-C_{20}@TiO_2微胶囊相比，其红外谱图中位于1563 cm^{-1}处的吸收峰蓝移到1636 cm^{-1}处，且峰强度降低，这可能是由于在还原反应中破坏了壳材表面的Ti—OH键，TiO_2表面产生了氧空位(Ti^{3+})等缺陷[27]．MEPCMs的XRD谱图如图2(B)所示，可以发现，在2θ=19.3°，19.8°，23.3°和24.7°处，n-C_{20}@TiO_2与n-C_{20}@TiO_{2-x}均具有明显的n-C_{20}的特征衍射峰，其壳材仅在2θ=29°附近有一较为宽扁的衍射峰，说明所制备的TiO_2壳体是非晶结构，且经还原改性后的TiO_{2-x}也仍为无定形结构．X衍射峰的结果证实了所制备的微胶囊已成功包覆n-C_{20}相变芯材，这与红外分析结果一致．在MEPCMs的XPS谱图[图2(C)]中，n-C_{20}@TiO_2在529.51，530.98及531.99 eV处的吸收峰可分别归属于晶格氧Ti^{4+}—O键、羟基氧Ti—OH键和吸附氧[24]．可以发现，经还原处理后所得n-C_{20}@TiO_{2-x}的O_{1s}峰明显移至529.71和531.32 eV处，结合能出现了正偏移．在图2(D)中的Ti_{2p}峰也表明结合能由458.13和463.82 eV正向偏移至458.56和464.26 eV处．这是因为Ti—O键和Ti—OH键长缩短，导致XPS峰发生正偏移[28]，这证实了氧空位(Ti^{3+})的形成．

利用DSC对n-C_{20}及MEPCMs的相变温度和相变焓进行表征，DSC曲线如图3所示，热性能参数列于表1，其中，MEPCMs的相变焓值由差示扫描量热仪测得后，其包覆率(R_{en}，%)通过下式计算得出：

$$R_{en} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{pcm}} \times 100\%$$

式中：ΔH_m(J/g)为MEPCMs的熔融焓；ΔH_{pcm}(J/g)为相变材料(n-C_{20})的熔融焓．

由图3可以发现，n-C_{20}冷却结晶过程中分别在31.9和33.1 ℃处有两个结晶峰，这是因为n-C_{20}在完全结晶之前为亚稳态转变相，此类现象在大多数长链烷烃中普遍存在[29]．n-C_{20}@TiO_2与纯相变材料相比具有相似的温度曲线，但其凝固点温度(T_c)低于n-C_{20}，熔融温度(T_m)有所升高，这是因为升温过程中微胶囊壳层会阻隔热量向芯材传递，降温时又会阻碍n-C_{20}的凝固结晶过程，故导致相变温度有所偏移．n-C_{20}@TiO_{2-x}的T_c及T_m相较n-C_{20}@TiO_2略有降低，这可能是因为经还原处理后微胶囊壁壳比例有所下降，有利于其芯材的结晶与熔融过程[30]．由此可知，TiO_2及TiO_{2-x}在作为MEPCMs的壳材对内部芯材进行包覆形成保护的同时，会在一定程度上增大T_c与T_m的差值，而T_c相较n-C_{20}的降低可利于其在更低温时向外界释放热量．n-C_{20}@TiO_{2-x}的结晶焓(ΔH_c)可达106.1 J/g，包覆率(R_{en})为49.8%，相较n-C_{20}@TiO_2包覆率值上升了16.8%，这表明n-C_{20}@TiO_{2-x}可以更有效地储存或释放潜热，更有利于与羽绒基材结合发挥PCM在蓄热调温领域的拓展应用．

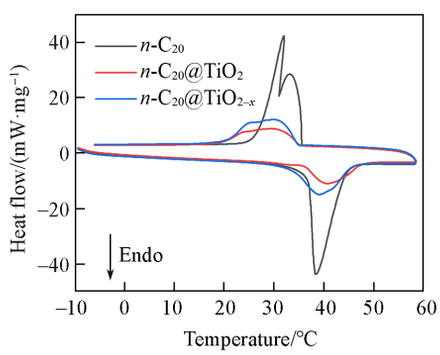


Fig. 3　DSC curves of pure n-C_{20}, n-C_{20}@TiO_2 and n-C_{20}@TiO_{2-x}

Table 1　Detailed thermophysical parameters of n-C_{20}, n-C_{20}@TiO_2 and n-C_{20}@TiO_{2-x}

Sample	T_c/℃	T_i/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	R_{en}(%)
n-C_{20}	31.9	33.1	215.2	38.3	206.0	—
n-C_{20}@TiO_2	25.5	29.5	80.2	40.7	67.9	33.0
n-C_{20}@TiO_{2-x}	24.3	29.8	106.1	39.0	102.7	49.8

热稳定性是相变微胶囊在热能存储领域的重要性能参数，通过TGA分析及观察法测试了n-C_{20}，n-C_{20}@TiO_2和n-C_{20}@TiO_{2-x}微胶囊的热稳定性，结果如图4所示．由图4(A)可以看出，n-C_{20}具有一步降解性，在约187 ℃处开始分解，于268 ℃处分解结束．n-C_{20}@TiO_2有两个失重阶段，起始分解温度低于n-C_{20}，是因为微胶囊残余水分的挥发，而在196~277 ℃阶段的失重是由于n-C_{20}的快速降解，高温300 ℃后仍发生的少量失重是微胶囊壁材TiO_2中的钛羟基进一步缩合所致[31]．n-C_{20}@TiO_{2-x}具有与n-C_{20}@TiO_2相似的失重曲线，其失重主要发生在213~289 ℃范围内．比较3条曲线中n-C_{20}发生主要分解阶段的起始温度可以发现，n-C_{20}在n-C_{20}@TiO_{2-x}中具备更高的分解温度，这意味着n-C_{20}@TiO_{2-x}对防止内部芯材的

分解能够提供有效屏障. 图4(B)示出了*n*-C_{20}和MEPCMs从25 ℃加热到60 ℃并维持10 min时的形状变化, 发现*n*-C_{20}升温到60 ℃后已完全熔化; *n*-C_{20}@TiO_2和*n*-C_{20}@TiO_{2-x}在升温过程中一直维持粉末状, 并未有PCM泄漏. 这说明MEPCMs呈现较好的形状稳定性.

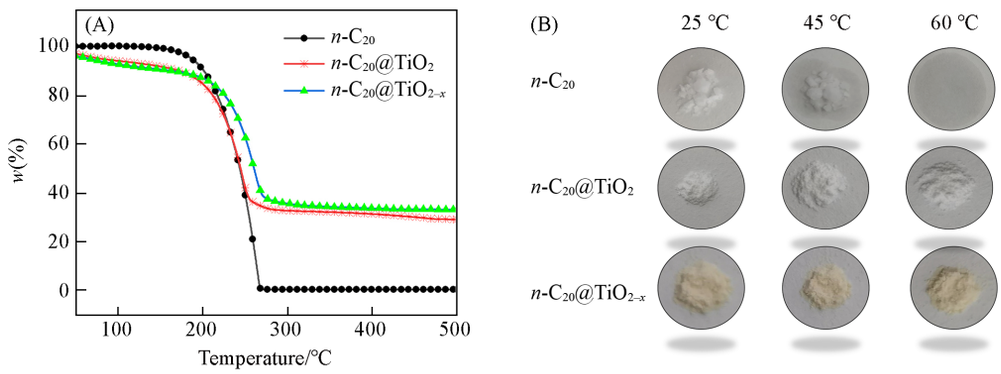


Fig. 4 TGA curves(A) and leakage-proof performance(B) of *n*-C_{20}, *n*-C_{20}@TiO_2 and *n*-C_{20}@TiO_{2-x}

2.2 蓄热羽绒的性能

图5是DF和不同微胶囊负载量蓄热羽绒(DF_y)的FTIR谱图. 在DF的谱线中, 3285 cm^{-1}附近特征峰是O—H键的伸缩振动, 2924 cm^{-1}附近特征峰为C—H的伸缩振动, 1624 cm^{-1}处吸收峰可归属为酰胺I带C═O的伸缩振动, 1516和1235 cm^{-1}处分别为酰胺II带N—H和酰胺III带C—N吸收峰. 对于负载相变微胶囊的蓄热羽绒, 于2915, 2962和2848 cm^{-1}处均可观察到烷烃C—H键的伸缩振动峰, 可见, 其在$DF_{10\%}$的样品谱线处为低强度峰, 而在$DF_{30\%}$及$DF_{50\%}$谱线中峰强度显著, 即随*n*-C_{20}@TiO_{2-x}比例的增加DF_y的烷烃吸收峰呈现出不断增强的趋势. 对于调温羽绒上的聚氨酯层, 它所具有的—CO—NH—结构特征吸收峰与羽绒本身酰胺带的吸收峰有所重叠. FTIR谱图分析表明, *n*-C_{20}@TiO_{2-x}已成功负载到羽绒表面, 且负载量随微胶囊在处理液中浓度的增大而增加.

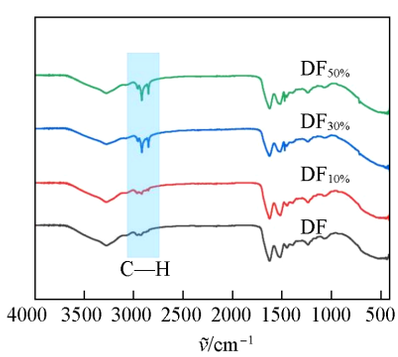


Fig. 5 FTIR spectra of DF, $DF_{10\%}$, $DF_{30\%}$ and $DF_{50\%}$

通过FESEM对原绒及蓄热羽绒的微观形态进行表征, 结果如图6所示. 由图6(A)和(B)可以发现, 羽绒主要由位于中央的羽枝轴及其两侧的羽小枝组成, 羽枝轴表面凹凸不平, 具有明显的径向凹

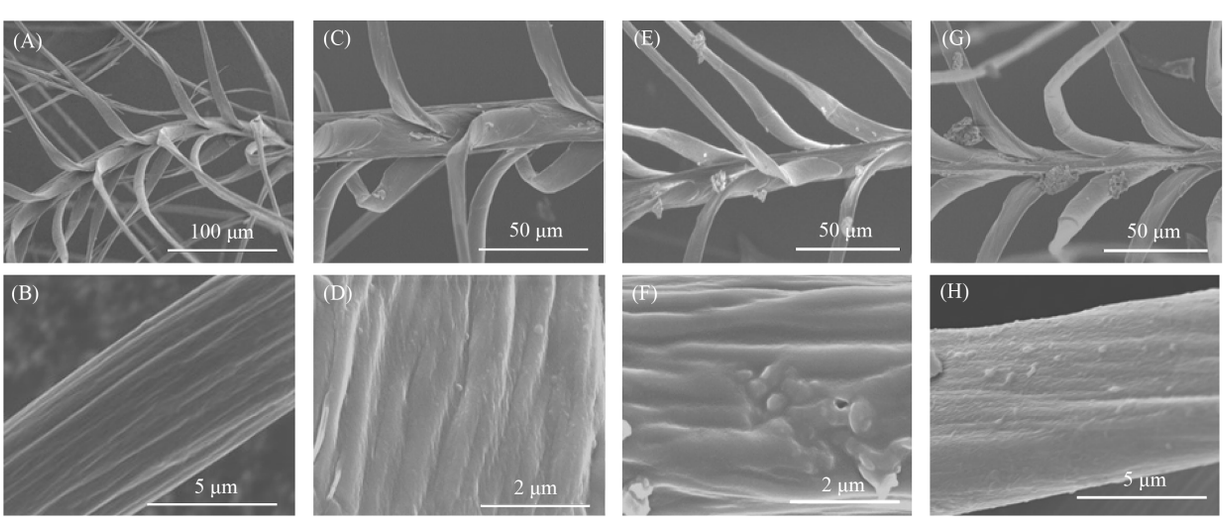


Fig. 6 FESEM images of DF(A, B), $DF_{10\%}$(C, D), $DF_{30\%}$(E, F) and $DF_{50\%}$(G, H)

槽结构，羽小枝表面也具有浅沟纹，均较为粗糙．图6(C)~(H)显示了调温羽绒表面附着有n-C_{20}@TiO_{2-x}，且随着微胶囊用量的增加，在$DF_{30\%}$及$DF_{50\%}$表面能够观察到簇聚明显的微胶囊聚集体．在图6(F)中可以发现，聚氨酯作为黏合剂在羽轴沟纹与微胶囊之间形成了一层致密薄膜将两者包裹并使其紧密结合，成功地将微胶囊纳米颗粒固定在羽绒纤维表面．

图7显示了在不同微胶囊浓度下所制备蓄热调温羽绒的DSC曲线，并将部分热性能参数列于表2．DF的DSC曲线并无熔融或结晶峰，表明羽绒本身并不存在相变潜热．调温羽绒的相变行为与n-C_{20}@TiO_{2-x}微胶囊类似，均为熔融单峰与结晶双峰，与n-C_{20}@TiO_{2-x}相比，DF_y在结晶过程中T_c变化不大，而相转变温度(T_r)有所升高，熔融时T_m略有降低，这可能是因为调温羽绒复合体系的导热系数有所增加，从而使其在更窄的温度范围内变化[32]．由图7可知，随着处理液中微胶囊比例的增加，调温羽绒的热焓值逐渐升高，$DF_{30\%}$与$DF_{10\%}$相比增幅较大，已达到18.7 J/g，但至$DF_{50\%}$时增量已较少，且考虑到羽绒纤维在负载更多WPU及微胶囊涂层后，将进一步降低羽绒的蓬松度与手感，因此选定在n-C_{20}@TiO_{2-x}比例为30%条件下制备调温羽绒，这样更适宜用来增强服装系统的热舒适性．

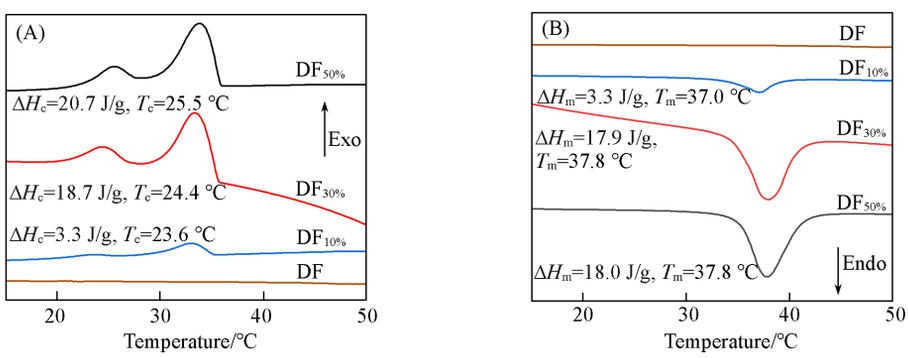


Fig. 7　DSC curves of DF, $DF_{10\%}$, $DF_{30\%}$ and $DF_{50\%}$

(A) Melting process; (B) crystallization process.

Table 2　Detailed thermophysical parameters of DF, $DF_{10\%}$, $DF_{30\%}$, $DF_{50\%}$ and $DF_{30\%}$-5th

Sample	T_c/℃	T_r/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})
DF	—	—	—	—	—
$DF_{10\%}$	23.6	32.9	3.3	37.0	3.3
$DF_{30\%}$	24.4	33.8	18.7	37.8	17.9
$DF_{50\%}$	25.5	33.4	20.7	37.8	18.0
$DF_{30\%}$-5th	24.3	33.3	10.6	38.0	10.3

调温羽绒的耐洗牢度可以由其洗涤后的剩余潜热来间接表征，对$DF_{30\%}$进行5个洗涤周期后所得DSC曲线如图8所示，热性能参数列于表2．可以发现，$DF_{30\%}$的熔融焓(ΔH_m)和结晶焓(ΔH_c)分别为17.9和18.7 J/g，在经过5次振荡水洗循环后仍具备10.3和10.6 J/g的潜热．结果表明，WPU作为介质能够赋予羽绒表面的n-C_{20}@TiO_{2-x}微胶囊一定的耐洗牢度，使水洗后的调温羽绒仍能展现出控制热量散发与吸收的能力，在改善服装小气候系统方面具有良好的应用基础．

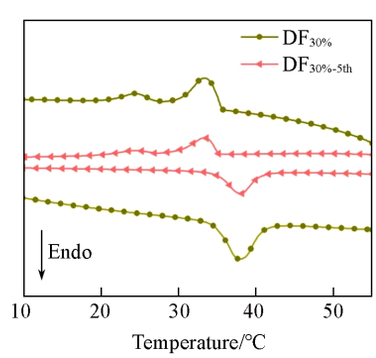


Fig. 8　DSC curves of $DF_{30\%}$ and $DF_{50\%}$-5th

3　结　　论

采用具有适宜服用相变温度的正二十烷(n-C_{20})为相变芯材，以钛酸四丁酯(TBT)为壳体材料，先在溶胶-凝胶法的基础上制备出相变微胶囊(MEPCM)n-C_{20}@TiO_2，然后在相对安全的温度下利用

$N_2H_4·H_2O$处理TiO_2，通过在其壳体表面产生氧空位的还原反应降低微胶囊壁壳比例得到了改性微胶囊n-C_{20}@TiO_{2-x}，最后以水性聚氨酯(WPU)为介质将n-C_{20}@TiO_{2-x}负载到羽绒(DF)表面，得到蓄热调温羽绒. 通过对MEPCMs及调温羽绒的测试分析发现，壳层所发生的还原反应并未对微胶囊外壳造成明显破坏，且改性所得的n-C_{20}@TiO_{2-x}具有更强的吸热/放热能力，其焓值高达106.1 J/g，热稳定性也相较n-C_{20}@TiO_2有所提高. 制备的调温羽绒可以达到18.7 J/g的焓值，并表现出一定的耐洗涤性能，这有力地拓展了MEPCM在功能性热管理材料方面的应用，为普通保暖材料实现调温功能提供了思路.

参 考 文 献

[1] Yan F. Y., Zheng Q., Ke Y., *J. Therm. Biol.*, **2023**, *117*, 103713
[2] Yang S., Wang Y. W., Xin B. J., *Materials*, **2022**, *15*(8), 2825
[3] Zhang Y. B., Xia X. H., Ma K. K., Xia G., Wu M. Q., Cheung Y. H., Yu H., Zou B. S., Zhang X. W., Farha O. K., Xin J. H., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*, 2301607
[4] Wang Z. Q., Wan Y. P., Zheng X. H., Yang H. W., Wang P., Li C. L., *J. Clean. Prod.*, **2021**, *298*, 126760
[5] Li H. H., Qi L., Li J., *J. Eng. Fibers Fabr.*, **2017**, *12*(2), 1—11
[6] Shentu X. Y., Guan Y., Wang L. L., Pan J., Zheng A. N., Wei D. F., Xu X., *Polym. Adv. Technol.*, **2021**, *32*(10), 4082—4093
[7] Jing L., Qi L., *Wool Text. J.*, **2017**, *45*(8), 4—7(井丽, 齐鲁. 毛纺科技, **2017**, *45*(8), 4—7)
[8] Hinojosa J. F., Moreno S. F., Maytorena V. M., *Energies*, **2023**, *16*(7), 3078
[9] Ghalambaz M., Mehryan S. A. M., Ramezani S. R., Hajjar A., El Kadri M., Islam M. S., Younis O., Ghodrat M., *J. Energy Storage*, **2023**, *66*, 107370
[10] Jia Z. Y., Hu C. S., Zhang Y., Zhang S. F., Tang B. T., *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **2023**, *175*, 107809
[11] Zhang H. J., Zhang X. G., Pan D., Ai Y. H., Chen Y. S., *J. Energy Storage*, **2023**, *68*, 107669
[12] He H. F., Dong M. Y., Wang Q. Q., Zhang J., Feng Q., Wei Q. F., Cai Y. B., *Carbon*, **2023**, *205*, 499—509
[13] Kost J., Huwyler J., Puchkov M., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*, 2303333
[14] Yang C. X., Li J., Zhang Y. Q., Wu C., Li D. Q., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, *140*(15), e53716
[15] El Majd A., Younsi Z., Youssef N., Belouaggadia N., El Bouari A., *Energy Build.*, **2023**, *297*, 113465
[16] Li C., Fu J. J., Huang F. S., Zhu Z. Q., Si T., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(25), 30383—30393
[17] Zhang Q. X., Chen J. H., Lu H. B., Tang W., Lu Y., Gao Y. Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, *35*(10), 2258—2264(张秋香, 陈建华, 陆洪彬, 唐伟, 陆玉, 高扬之. 高等学校化学学报, **2014**, *35*(10), 2258—2264)
[18] Xiong T., Shah K. W., Kua H. W., *Renew. Energ.*, **2021**, *169*, 335—357
[19] Chen Y., Zhao X. J., Liang H. W., Wu X. W., Zhang J. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(10), 2149—2155(陈缘, 赵雪静, 梁宏伟, 吴秀文, 张金林. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(10), 2149—2155)
[20] Zhang D. F., Cai T. Y., Li Y. J., Li Y. S., He F. F., Chen Z. G., Zhu L. Q., He C. D., Yang W. B., *ChemistrySelect*, **2022**, *7*(40), e202202930
[21] Liu H., Shen H. H., Zhang H. Z., Wang X. D., *J. Energy Storage*, **2022**, *49*, 104158
[22] Yang L. Z., Zhu L. Z., Liu C., Fang M., Liu G. H., Yu X. B., *Mater. Res. Bull.*, **2008**, *43*(4), 806—810
[23] Andronic L., Enesca A., *Front. Chem.*, **2020**, *8*, 565489
[24] Bi X., Du G. H., Sun D. F., Zhang M., Yu Y., Su Q. M., Ding S. K., Xu B. S., *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, *511*, 145617
[25] Cao L., Tang F., Fang G. Y., *Energy Build.*, **2014**, *72*, 31—37
[26] Zhao L., Wang H., Luo J., Liu Y., Song G. L., Tang G. Y., *Sol. Energy*, **2016**, *127*, 28—35
[27] Hu H. Y., Lin Y., Hu Y. H., *Physics Letters A*, **2019**, *383*(24), 2978—2982
[28] Khan M. E., Khan M. M., Min B. K., Cho M. H., *Sci. Rep.*, **2018**, *8*, 1—12
[29] Hou M. T., Jiang Z. Y., Chu F. Q., Zhang X. R., Lai N. C., *Colloid Surface A*, **2022**, *651*, 129674
[30] Liu H., Wang X. D., Wu D. Z., Ji S. F., *Sol. Energ. Mat.*, **2019**, *193*, 184—197
[31] Huang Z. G., Sun Z. G., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2023**, *42*(11), 5842—5851(黄志国, 孙志高. 化工进展, **2023**, *42*(11), 5842—5851)
[32] Karaszewska A., Kaminska I., Nejman A., Gajdzicki B., Fortuniak W., Chojnowski J., Slomkowski S., Sowinski P., *Mater. Chem. Phys.*, **2019**, *226*, 204—213

(Ed.: V, K, S)