

Микрокапсулирование веществ с фазовым переходом для придания текстильным материалам терморегулирующих свойств

Одинцова Ольга Ивановна, д.т.н., проф., зав. каф. ХТВМ

Алехина А.Ф., аспирант

Ерзунов К.А. , к.т.н., ст. преподаватель

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-20207.

2025 г.



1. Цифровизация лёгкой промышленности – это кратчайший путь к выведению отрасли на новый технологический, а также экономический уровень.

Для современных предприятий легкой промышленности формирование стратегических направлений основано на идее цифровой трансформации.

В основе цифровой трансформации текстильной промышленности находится инновационный подход к организации производства, используемым технологиям, разработке и продвижению производимой продукции и управлению человеческими ресурсами. Перед текстильной промышленностью стоит задача в короткий период осуществить качественную цифровую трансформацию своей деятельности на основе новых технологий для обеспечения конкурентоспособности в долгосрочной перспективе. Разработка новых высокотехнологичных технологий является одним из самых значимых условий цифровой трансформации отрасли.



2. Терморегулирующие материалы

Изменчивый климат с резкими перепадами температуры требует усовершенствованных текстильных материалов. Терморегулирующие ткани обеспечивают комфорт в экстремальных рабочих ситуациях и повседневной жизни, защищая организм от температурных колебаний и снижая риски для здоровья.

Спортивная одежда

Предотвращение перегрева при высокой физической активности. Защита от переохлаждений.

Медицинская одежда

Поддержание оптимальной температуры тела пациентов, что особенно актуально в сложных операциях.

Спецодежда

Защита работников в экстремальных температурах, включая экипировку для силовых структур, работников Арктических станций.



3. Современные методы терморегуляции

Пористые структуры

Наличие нанопор определяет возможность получения высокой пропускающей способности в инфракрасном диапазоне, осуществляющей функцию отведения избыточного тепла. Однако требует высокотехнологичных операций, например, литография, травление, что удорожает готовые материалы и выступает ограничителем для их массового внедрения. .

Умная электроника

Автоматическое управление нагревом и охлаждением, но требует питания и сложна в утилизации.

Материалы с мембранным покрытием

Микропористые мембраны, обеспечивают отвод водяного пара, гидрофильные мембраны- их работа основана на диффузии молекул воды через пленку, а также комбинированные мембраны. Не способны активно аккумулировать тепло, как в случае с материалами, содержащими вещества с фазовым переходом (ВФП).

4. Вещества с фазовым переходом (ВФП)

ВФП, в зависимости от происхождения и структуры, а также характеристик осуществления процесса фазового перехода, делятся на две основные группы: **органические** и **неорганические** соединения. Их применение для модификации текстильных материалов обусловлено уникальными физико-химическими свойствами.

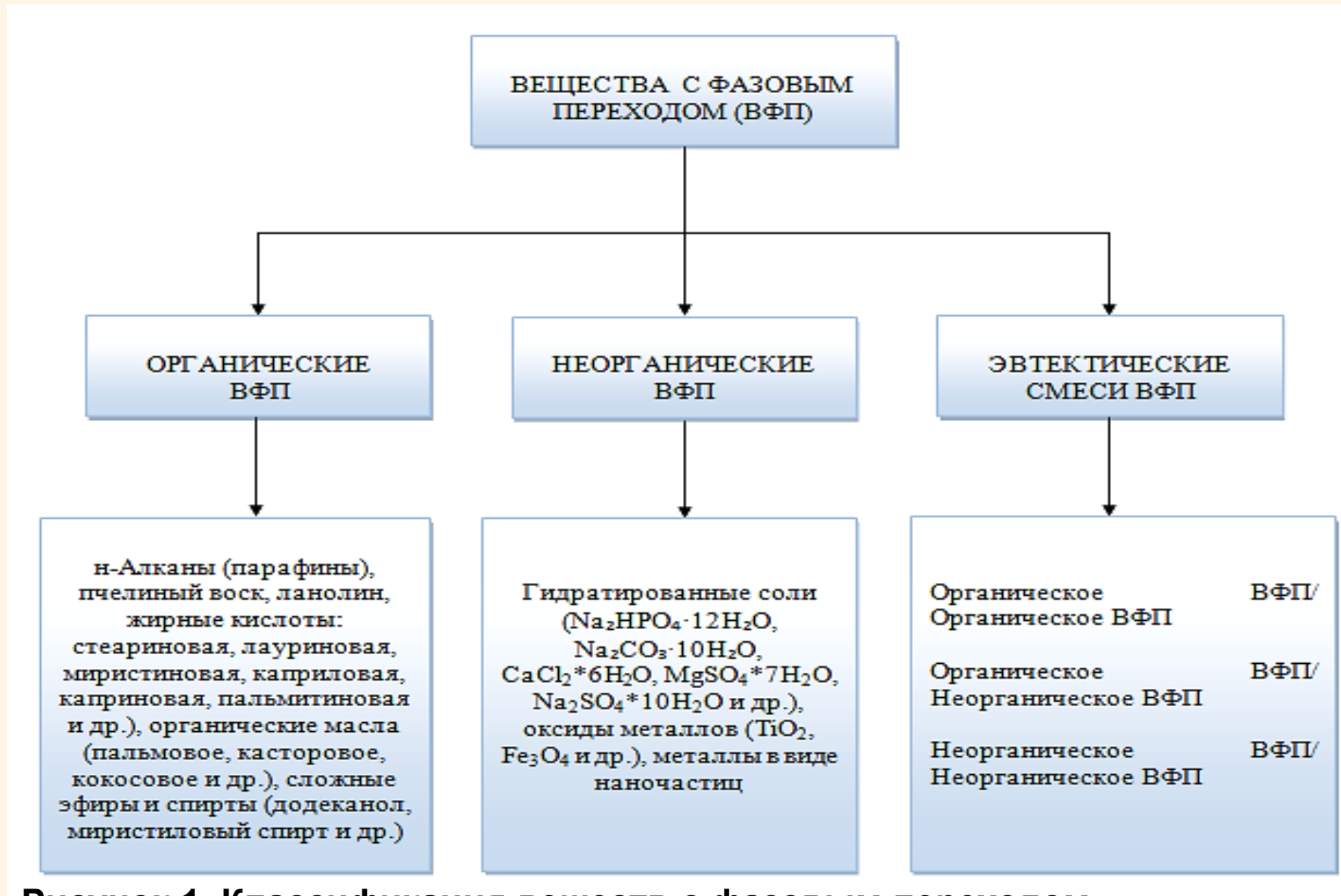


Рисунок 1. Классификация веществ с фазовым переходом

Обладая способностью к фазовому переходу, ВФП при плавлении из твердого состояния в жидкое накапливает тепловую энергию, а при низких температурах кристаллизуется, отдавая тепло.

Для них характерны:
Высокая термическая и химическая стабильность.
Низкая теплопроводность.
Высокая скрытая теплоемкость.

Эти соединения выдерживают свыше тысячи циклов плавления/кристаллизации без изменений в структуре.

5. Выбор ВФП и температурные диапазоны действия

Выбор ВФП зависит от назначения текстильного материала, температуры плавления и кристаллизации, доступности, химической стабильности и удельной теплоемкости. Соединения с фазовым переходом в диапазоне от 18 до 65 °С наиболее интересны для модификации ТМ, поскольку этот интервал соответствует температуре человеческого тела.

Неорганические ВФП обладают более высокой теплопроводностью и термической стабильностью, чем органические. К ним относятся гидратированные соли, оксиды металлов и эвтектические смеси.

Гидратированные соли: Температурный интервал фазового перехода большинства гидратов солей лежит в пределах от 40°С до значений, незначительно превышающих 100°С. Они обладают высокой скрытой теплотой фазового перехода (100–300 Дж/г) и теплопроводностью (~0,7 Вт/м·К). Недостаток-возможность неконгруэнтного плавления.

Эвтектические композиции – многокомпонентные составы, не склонные к расслаиванию при повторяющихся циклах плавления/затвердевания. Они образуют однородные кристаллы, демонстрируя конгруэнтное плавление с постоянством состава. Их температура плавления может быть ниже, чем у отдельных компонентов. Трудность в подборе компонентов.



Рисунок 2. Зависимость скрытой теплоты плавления от температуры плавления гидратированных солей как ВФП

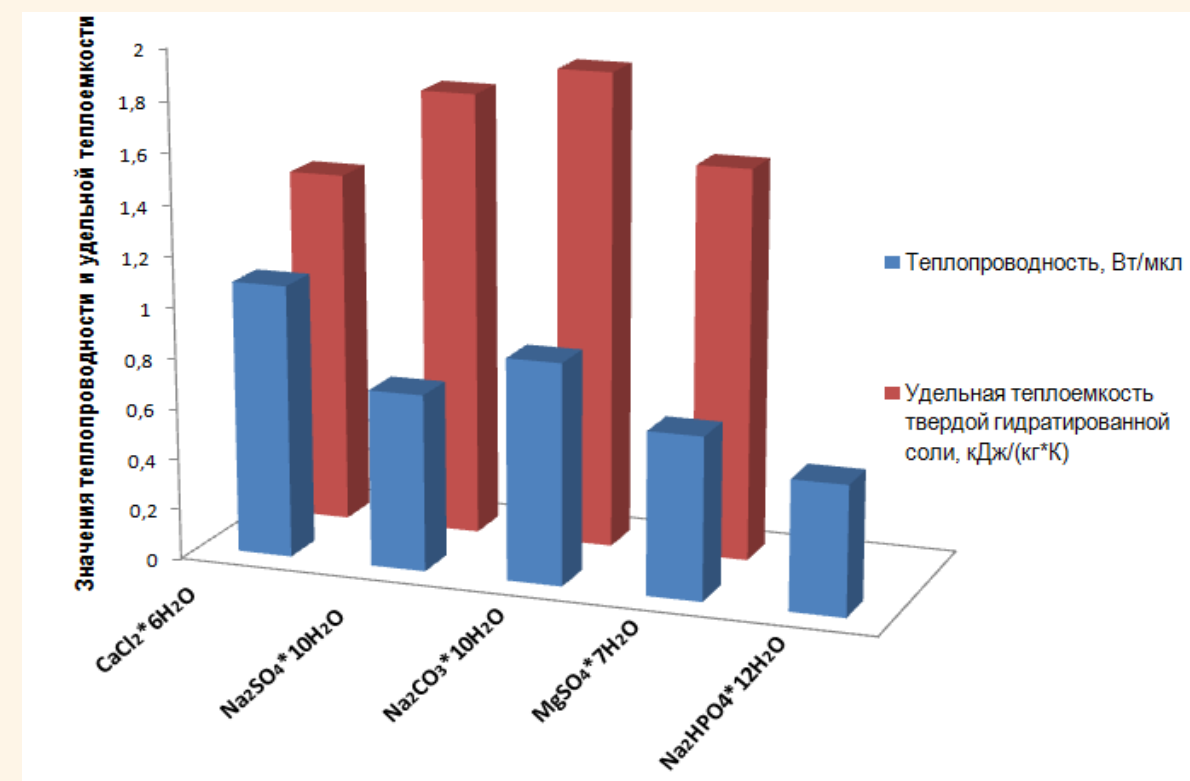


Рисунок 3. Термофизические свойства гидратов солей, предложенных в качестве ВФП

6. Органические ВФП: преимущества и разнообразие

Большинство органических соединений биоразлагаемы, химически стабильны, нетоксичны и доступны. Наиболее широко используются:

Парафины (н-алканы): н-октадекан, н-гексан, н-додекан.

Жирные кислоты: лауриновая, каприловая, стеариновая.

Масла природного происхождения: кокосовое, ланолиновое, рапсовое, масло Ши и д.р.;

Эвтектические смеси.

Температуры плавления этих веществ близки к температуре тела человека, что обеспечивает эффективное аккумулирование тепловой энергии, делая их пригодными для материалов, непосредственно прилегающих к телу.



Рисунок 4. Сравнительная характеристика термофизических свойств эвтектических смесей органических ВФП

Хотя неорганические ВФП имеют потенциал, применение органических ВФП или их эвтектических смесей для микрокапсулирования более перспективно. Органические ВФП могут быть модифицированы для увеличения терморегулирующего эффекта, что делает их универсальными.

7. Органические ВФП-масла

Рапсовое масло

Экологически чистое и биоразлагаемое.

Высокое содержание мононенасыщенной эруковой кислоты (45-60%).

Удельная теплоемкость: 2000–2100 Дж/(кг·К).

Хорошо комбинируется с другими маслами для создания эвтектических смесей.



Кокосовое масло

Сложное органическое соединение с большим количеством насыщенных жирных кислот (лауриновая, миристиновая, пальмитиновая и др.).

Скрытая теплота составляет 178 кДж/кг, средняя температура плавления не превышает 24°C. Является биоразлагаемым, экономически выгодным и эффективным для отделки текстильных материалов (защитные жилеты, спецодежда).

Ланолиновое масло (ланолин)

Воск животного происхождения (из шерсти овец).

Температура плавления: 36–42 °С.

Гидрофобное соединение, формирует защитные барьеры.

Нетоксичен, биоразлагаем, безопасен для кожи.



8. Микрокапсулирование веществ с фазовым переходом

Микрокапсулирование – это эффективная технология, создающая защитный барьер для инкапсулированного вещества от внешних факторов и позволяющая управлять дозированным высвобождением активного компонента.

Ключевые преимущества:

Защита от температурных колебаний, влажности и света.

Целенаправленная доставка и контролируемое высвобождение.

Повышение стабильности и снижение реакционной способности ВФП.

Микрокапсулы чаще всего представляют собой сферы с архитектурой «ядро-оболочка».



Рисунок 5. Возможные формы микрокапсул: А) сферическая, монослойная; Б) сферическая с многослойной оболочкой; В) сферическая, содержащая разнородные частицы активного вещества; Г) сферическая, содержащая капсулы меньших размеров; Д) сферическая, содержащая однородные частицы активного вещества; Е) микрокапсула с оболочкой “неправильной” формы, способной реагировать на среду

Ключевые характеристики оболочки:

Проницаемость: Обусловлена пористостью структуры оболочки и определяет эффективность массопереноса. Критически важна при инкапсуляции высоколетучих соединений.

Гидрофобность: Замедляет диффузию активного вещества в водную среду, обеспечивая равномерное распределение и устойчивость в неполярных средах. Для формирования оболочек могут использоваться пленочные материалы на основе природных, полусинтетических или синтетических полимеров.

Классификация оболочкоформирующих веществ:

Природные полимеры:

Альгинаты, хитозан, желатин, пектин, гуаровая и акации камеди, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт.

Биоразлагаемы, нетоксичны, инертны к активному веществу.

Механические свойства зависят от длины полимерной цепочки: высокомолекулярные полимеры обеспечивают более прочную структуру.

Для формирования оболочек могут использоваться пленочные материалы на основе природных, полусинтетических или синтетических полимеров.

Синтетические полимеры:

Полиамиды, полимочевины, полиуретаны и аминопластовые смолы (на основе мочевины и меламин).

Меламиноформальдегидные смолы: широко применяются благодаря экономической доступности, высокой эффективности инкапсуляции и механической устойчивости. Современные подходы фокусируются на бесформальдегидных методах синтеза, формирующих прочные сферические микр

1.4. Методы микрокапсулирования веществ с фазовым переходом

Методы микрокапсулирования делятся на три основные группы в зависимости от химических и физических свойств веществ и способов взаимодействия оболочкообразующих агентов.

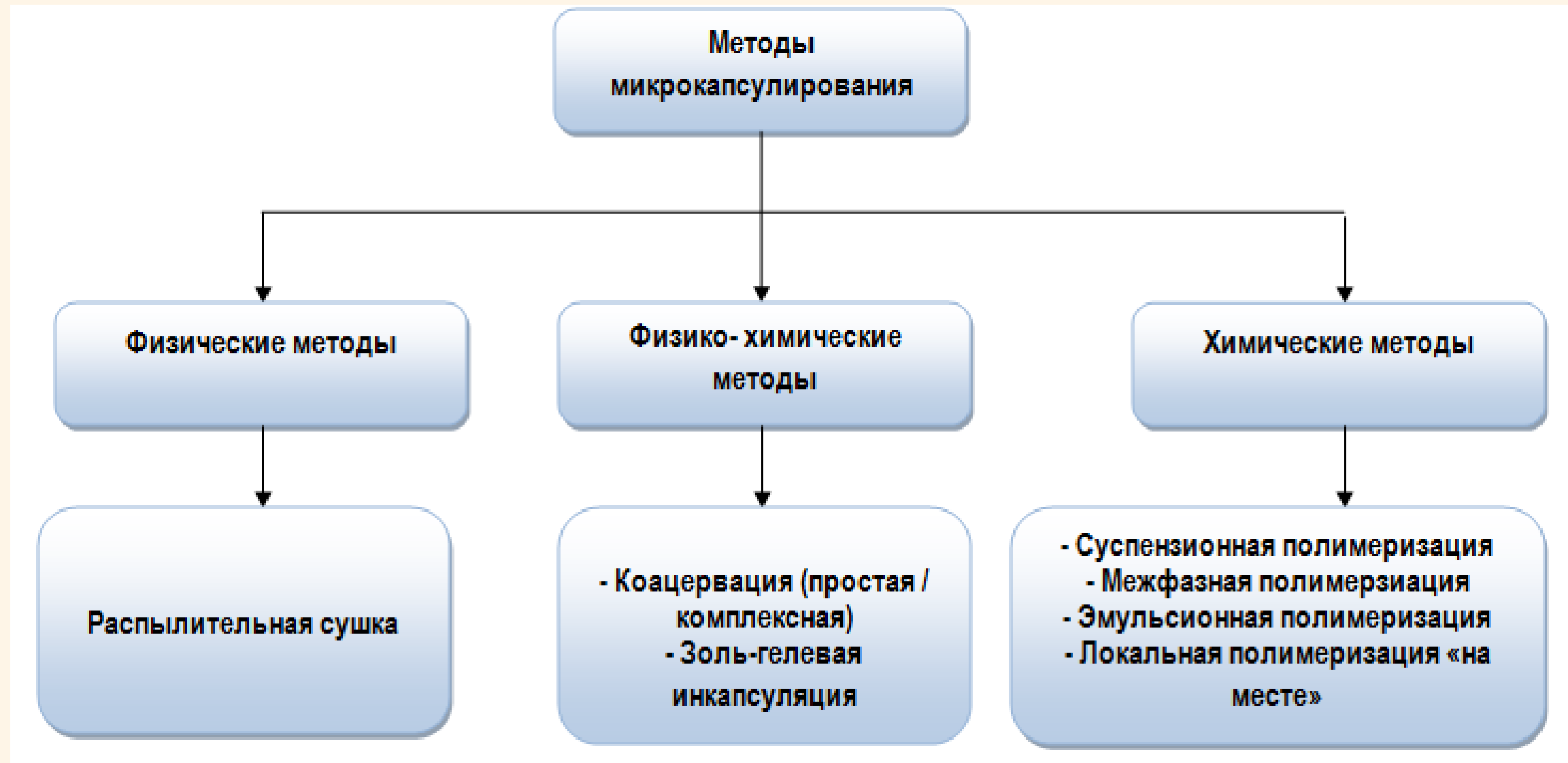


Рисунок 6. Классификация методов микрокапсулирования

1.4.1. Физико-химические методы получения микрокапсул

Методы можно разделить на два класса: основанные на химических реакциях между оболочкообразующими агентами и исключаящие такие реакции (например, электростатическое взаимодействие).

Фазовая коацервация

Один из старейших методов. Различают простую (один коллоидный раствор) и комплексную (два противоположно заряженных полимера) коацервацию.

1. Диспергирование

Микрокапсулируемое вещество диспергируется в растворе ПАВ.

2. Осаждение

Компоненты оболочки осаждаются на капли активного вещества путем изменения pH, температуры или добавления электролита.

3. Формирование комплекса

Введение второго коллоидного раствора для формирования полимерного комплекса (для комплексной коацервации).

4. Стабилизация

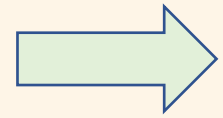
Стабилизация и отверждение микрокапсул с помощью сшивающего агента (формальдегид, глутаровый альдегид).



Рисунок 7. Схема синтеза микрокапсул методом комплексной коацервации

Выпаривание растворителя (метод экстракции растворителем)

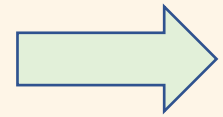
Распространенная технология, особенно в фармацевтике, но ограниченно применяется в текстильной промышленности.



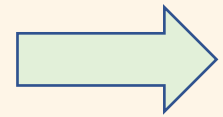
Растворение или диспергирование активного вещества в органическом растворителе с компонентами оболочки.



Эмульгирование органической фазы во второй непрерывной несмешивающейся фазе.



Экстракция растворителя из дисперсной фазы с помощью нагрева.



Выделение, очистка и сушка микрокапсул.

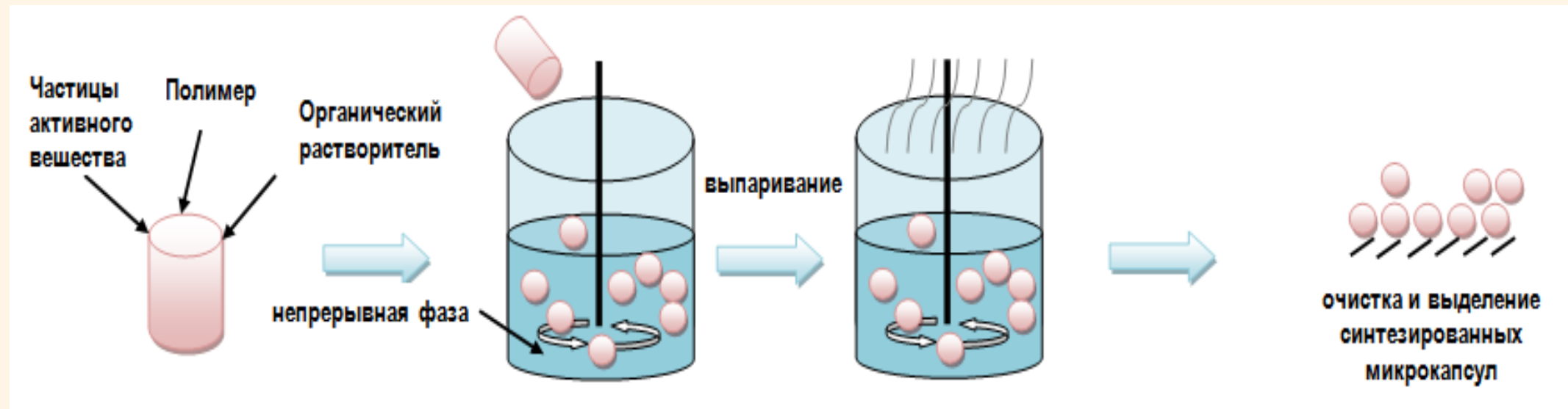


Рисунок. 8. Схема синтеза микрокапсул путем выпаривания

Свойства микрокапсул зависят от концентрации веществ, их растворимости, типа диспергирующего агента, соотношения полимера и активного вещества, температурно-временных параметров и скорости перемешивания.

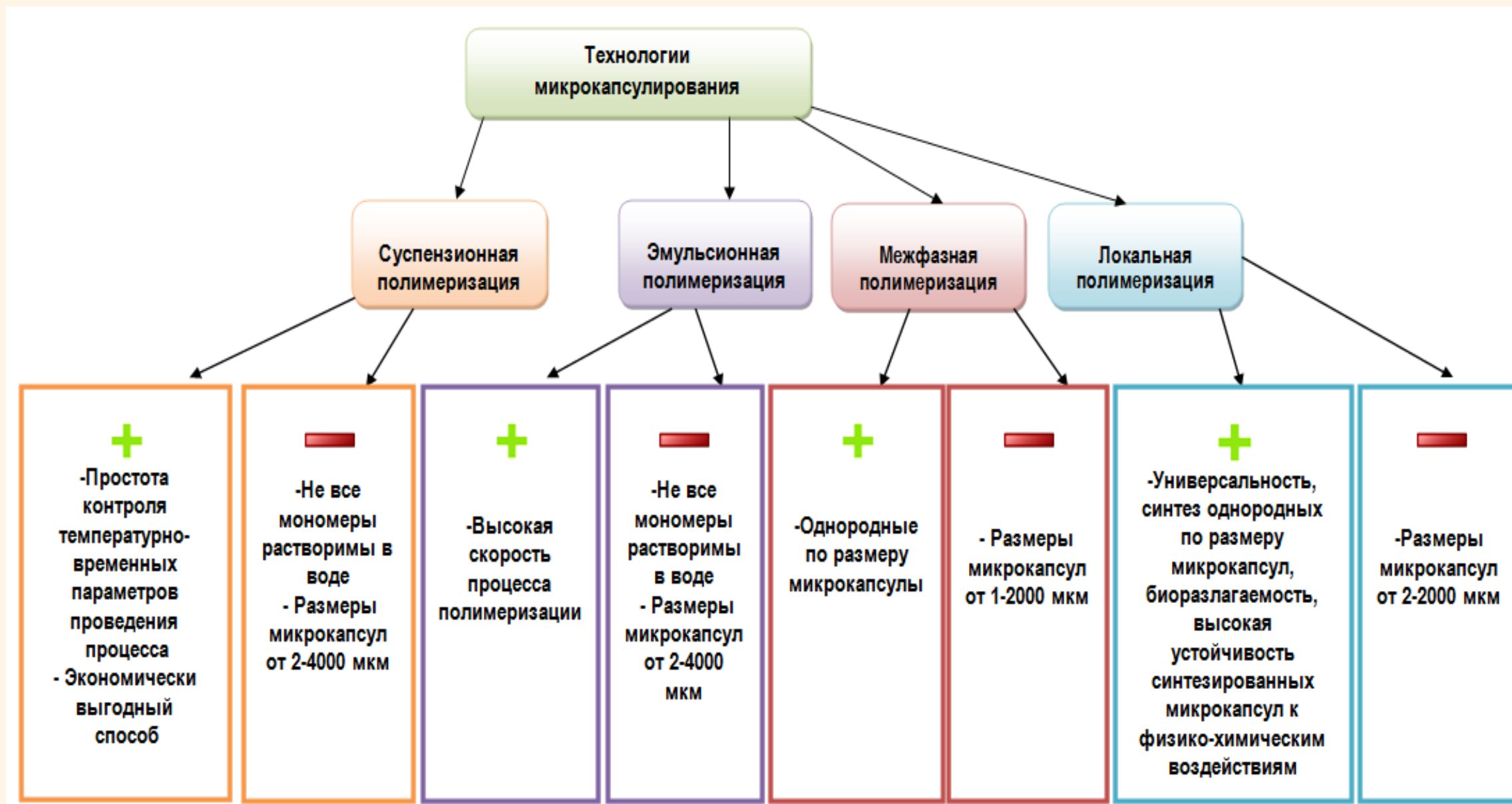


Рисунок.9. Сравнительная характеристика технологий микрокапсулирования

Альтернативные методы в текстильной промышленности включают применение **циклодекстринов** и их производных для контролируемого высвобождения ароматизаторов, инсектицидов, лекарственных средств и нейтрализации запахов.

1.4.2. Химические процессы

Межфазная полимеризация

Основана на механизмах поликонденсации и полиприсоединения. Формирует полимерную оболочку вокруг капли или частиц активного вещества.

Позволяет инкапсулировать водорастворимые вещества, гидрофобные жидкости, твердые частицы.

Критическую роль играет диффузия реагентов к границе раздела фаз, ограничивающая кинетику реакции полимеризации.

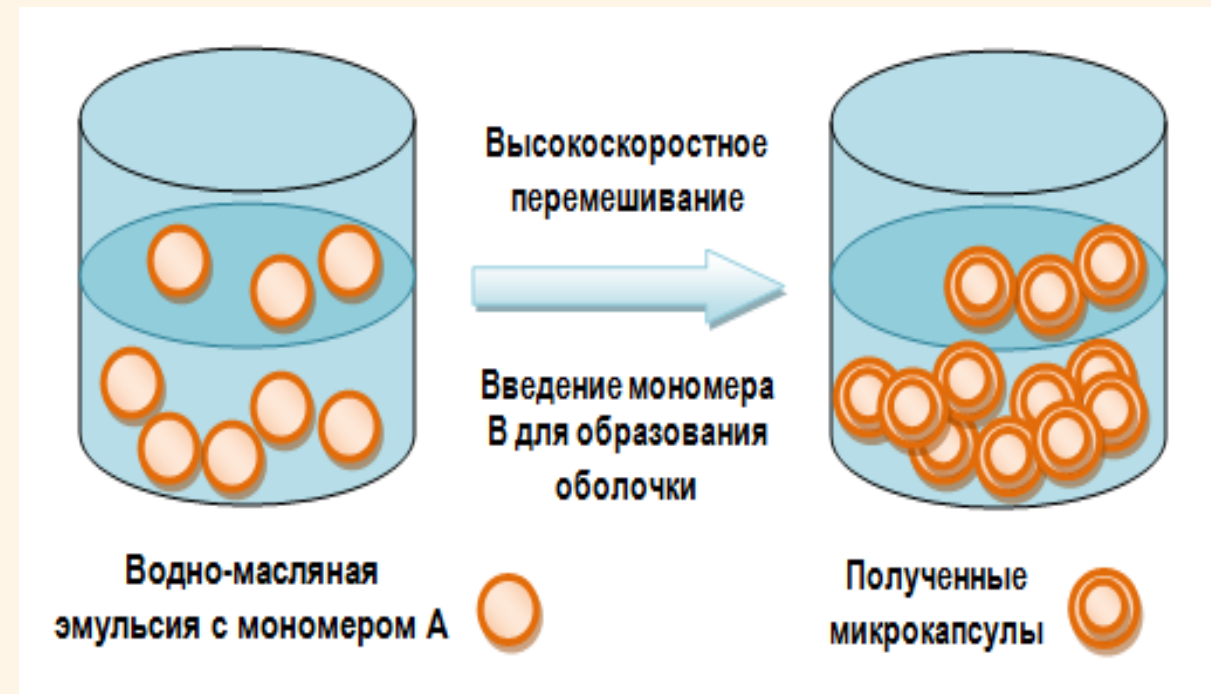


Рисунок.10. Схема микрокапсулирования методом межфазной полимеризации

Суспензионная полимеризация

Метод получения микрокапсул со средним диаметром 2–10 мкм. Процесс осуществляется в гетерогенной системе, где капли мономера стабилизированы в водной среде.

Мономер, содержащий инициатор полимеризации, нерастворим в воде.

Стабилизация обеспечивается интенсивным механическим перемешиванием и гидрофильными стабилизаторами (ПВС, производные целлюлозы).

Преимущества: эффективное отведение тепла реакции, формирование монодисперсных сферических частиц.

Ограничение: склонность частиц к коалесценции в процессе синтеза.

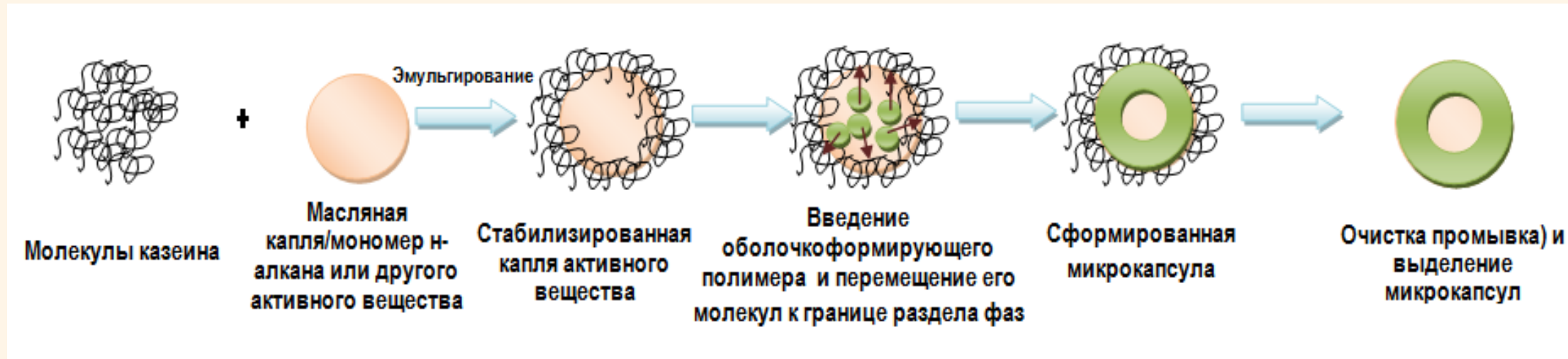


Рисунок.11. Схема синтеза микрокапсул методом суспензионной полимеризации

Локальная полимеризация «на месте»

Основан на наличии двух фаз, в одной из которых растворяется мономер или форполимер. Полимеризация инициируется различными активаторами или внешними факторами.

Полимерные цепочки формируют оболочку вокруг дисперсной фазы.

Применяется для инкапсуляции ароматизаторов, инсектицидов, красителей и ВФП.

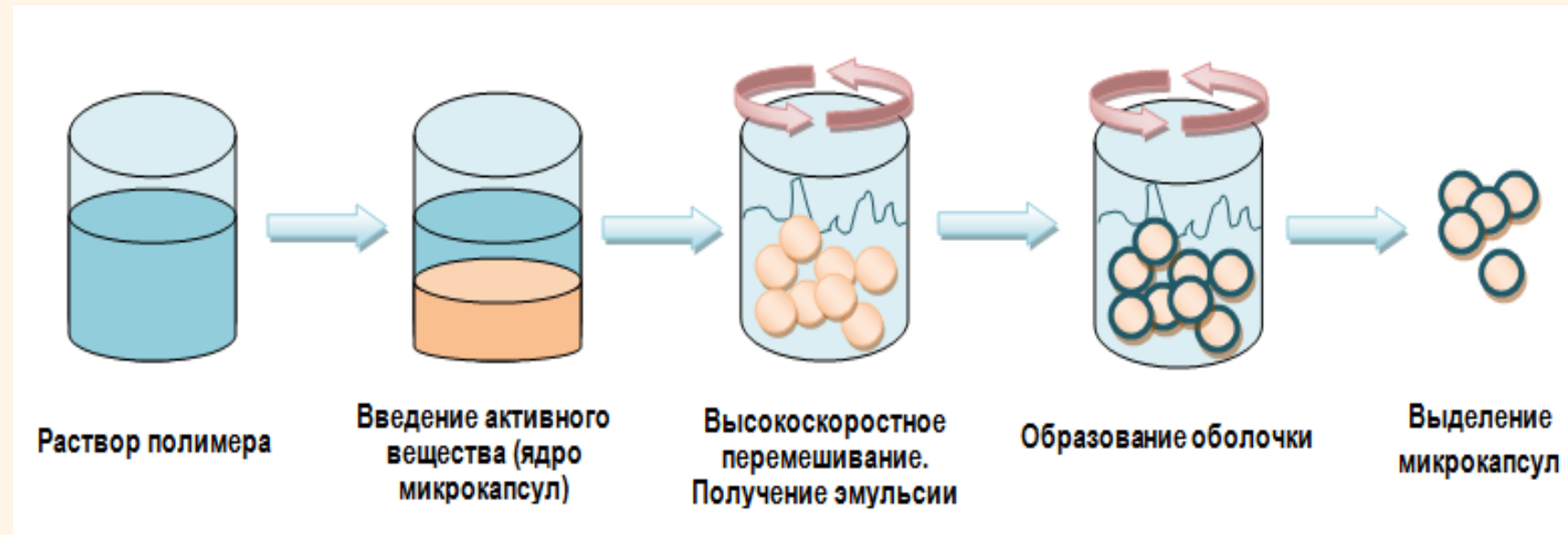


Рисунок.12. Получение микрокапсул методом локальной полимеризации «на месте»

Этапы процесса:

Диспергирование частиц ВФП в водной фазе с мономерами (меламин, формальдегид), ПАВ и кислотным рН.

Активация мономеров кислотным катализатором, образование низкомолекулярных аминополимеров.

Отделение фазы, богатой форполимером, и ее осаждение на поверхности частиц ядра микрокапсулы.

Поликонденсация в пограничном слое, формирование поперечно сшитой полимерной оболочки.

Преимущества: Химические методы, такие как локальная полимеризация "на месте", более эффективны по сравнению с физико-химическими. Они формируют прочные и устойчивые оболочки микрокапсул, способные выдерживать многократные циклы нагрева и охлаждения, обеспечивая точное управление процессом формирования оболочки.

Ограничения и методы иммобилизации ВФП

Чистые ВФП могут растекаться при плавлении, что приводит к деструкции, неравномерному распределению и ухудшению физико-механических характеристик текстиля. Для иммобилизации используются различные связующие и полимерные композиции.



Введение в волокнообразующий полимер

ВФП могут быть введены в полимер на этапе формирования филамента при создании синтетических функциональных тканей.



Вакуумная инъекция

Внедрение смесей ВФП в полую структуру волокон (например, на основе полидиметилсилоксана) для обеспечения равномерного распределения и повышенного терморегулирующего эффекта.



Мокрое прядение

Использование ПВС как матричного полимера и парафина как ВФП для формирования терморегулирующего волокна, обеспечивающего стабильность и прочность.

Эти методы трудоемки. Наиболее эффективен **метод микрокапсулирования**, который надежно изолирует активное вещество, предотвращает его утечку и деструкцию, увеличивая срок службы изделия.

Химические процессы: карбамидоформальдегидные смолы

Меламинформальдегидные оболочки обладают высокой термостойкостью, но менее эффективно хранят энергию. Карбамидоформальдегидные оболочки демонстрируют лучшую теплоаккумулирующую способность, хотя их термостойкость ниже. В данном исследовании для формирования оболочки использовались формалин и мочевина.

Катализаторы и реагенты

- Сшивающий агент: 37% раствор формальдегида (формалин)
- Второй компонент оболочки: мочевина
- Катализаторы: уксусная кислота, сульфат аммония для стабилизации

Эмульгирующие агенты и результаты

- **Твин 80:** 15 мин эмульгирования — 10.3 нм; 30 мин эмульгирования — 7.7 нм.
- **Неонол АФ 9/10:** стабильный размер частиц 2–3 нм.

Полученные дисперсии характеризовались высокой агрегативной устойчивостью, средний размер частиц со временем практически не изменялся. Оптическая микроскопия подтвердила сферическую форму частиц и отсутствие агрегации, что свидетельствует о высокой степени однородности.

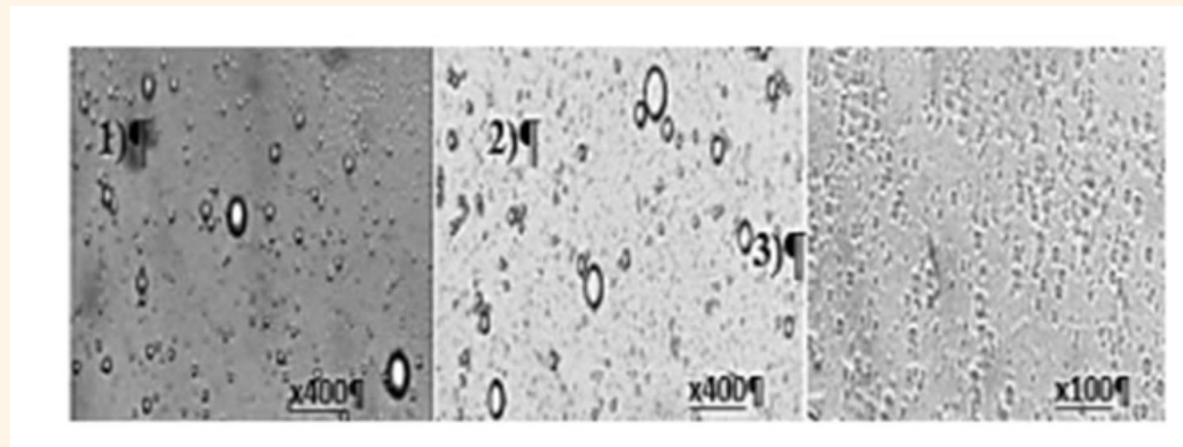


Рисунок.13. Изображения микрокапсул, синтезированных с использованием в качестве сшивающего агента формалина, 37%, при следующих условиях: а – время эмульгирования кокосового масла 15 минут в присутствии Твина 80; б – время эмульгирования кокосового масла 30 минут в присутствии Твина 80; в – время эмульгирования кокосового масла 15 минут в присутствии Неонола АФ 9/10.

Альтернативные химические процессы: Глиоксаль и Мочевина

В рамках исследования были выбраны низкоформальдегидные и бесформальдегидные препараты для создания прочных оболочек микрокапсул. Применение глиоксаля в сочетании с мочевиной позволило разработать инновационную методику инкапсуляции.

1

Глиоксаль как сшивающий агент

Использован как основной сшивающий агент и компонент оболочки взамен формальдегида. Благодаря двум карбонильным группам, глиоксаль обладает высокой реакционной способностью, обеспечивая прочное формирование полимерной оболочки.

2

Мочевина как компонент оболочки

Предложена в качестве второго компонента оболочки. Мочевина широко используется в текстильной промышленности и эффективно реагирует с глиоксалем, образуя полимеры с заданными свойствами.

3

Условия синтеза

Для эффективности реакции поликонденсации использовали кислые катализаторы: лимонная кислота, сульфат магния семиводный. В качестве стабилизатора - Глиоксаль.

4

Свойства микрокапсул

Полученные микрокапсулы имеют сферическую форму. Их средний размер не превышает 13 нм и остается стабильным во времени, что обеспечивает равномерное распределение частиц на текстильном материале и высокую агрегативную устойчивость.

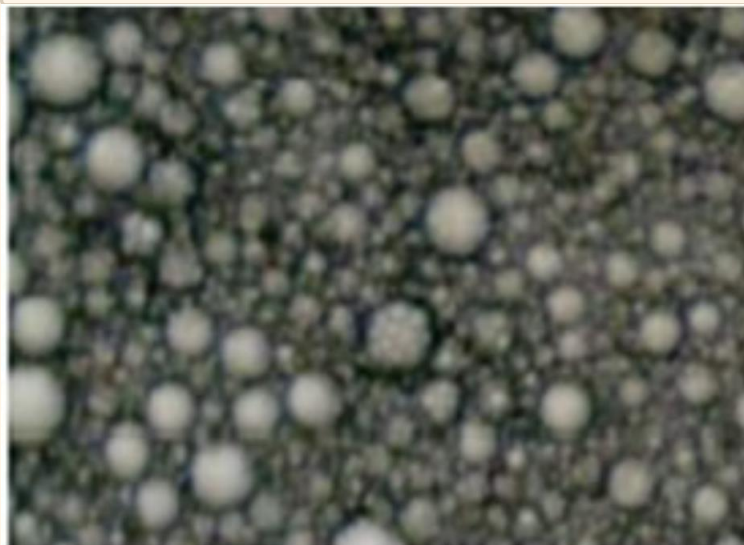


Рисунок.14. Изображение сферических микрокапсул, полученных с использованием глиоксаля и мочевины

Основные выводы и результаты

Разработанная методика

Создана инновационная методика синтеза микрокапсул с использованием кокосового масла в качестве основного компонента для терморегуляции текстильных материалов.

Свойства микрокапсул

Получены стабильные, однородные микрокапсулы малых размеров, демонстрирующие высокую устойчивость к агрегации и сохраняющие свои форму и размер надолго.

Перспективный подход

Установлена эффективность использования мочевины и глиоксаля в качестве оболочкообразующих агентов для создания прочных микрокапсул с ВФП.



Спасибо за внимание!