

· 研究论文 ·

基于水凝胶的定形相变材料制备与性能研究

张益弘¹ 陈羽阳¹ 涂龙龙¹ 左雪¹ 谭焯¹ 喻林萍¹ 李传常² 曾巨澜^{1*}

(长沙理工大学¹化学化工学院²能源与动力工程学院 长沙 410114)

摘要 在储冷控温用定形相变材料研究领域,水的相变储冷特性常被忽视.本研究以丙烯酸和聚乙烯醇为原料,通过交联聚合,辅以冻融循环和表面干燥制备了一类基于聚乙烯醇和聚丙烯酸的水凝胶定形相变材料.在氢键和冻融循环的作用下,聚乙烯醇和聚丙烯酸相互缠绕形成强大的氢键网络,赋予水凝胶极高的含水量和良好的塑形性能.将该水凝胶用作定形相变材料,通过其中水的相变实现相变储冷,储冷容量达237 J/g,且50 °C以下水不会挥发.该水凝胶定形相变材料具有极好的抗泄漏性能和良好的循环稳定性,50次冻融循环后储冷性能无变化,且可塑成任意形状,可应用于储冷、冷链控温和冷敷等领域.此外,为充分利用水凝胶内部的孔隙,通过添加纳米石墨片增强水凝胶骨架的稳定性,并经冷冻干燥得到了一种高孔隙率支撑材料,然后以赤藓糖醇和PEG2000为相变材料,制备了2类定形相变材料.它们均具有极高的相变材料含量和相变储热容量,证明基于水凝胶的聚合物网络骨架是一类良好的支撑材料.本文所得结果对推进水凝胶材料在热能储存和温度控制领域的应用具有重要的价值.

关键词 水凝胶, 定形相变材料, 相变控温, 储冷, 支撑材料

引用: 张益弘, 陈羽阳, 涂龙龙, 左雪, 谭焯, 喻林萍, 李传常, 曾巨澜. 基于水凝胶的定形相变材料制备与性能研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24048

Citation: Zhang, Y. H.; Chen, Y. Y.; Tu, L. L.; Zuo, X.; Tan, Y.; Yu, L. P.; Li, C. C.; Zeng, J. L. Preparation and characterization of form-stable phase change materials with hydrogel skeleton as supporting material. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24048

随着“双碳”战略的实施和新能源开发的推进,能源的存储变得备受关注.在各种最终使用的能源形式中,热能占有极高的比重^[1].因此,热能的存储对新能源开发、电网调峰填谷、绿电消纳和提高能源利用效率具有重要意义^[2].在各种储热(冷)技术中,以相变材料作为储能介质的相变储热(冷)具有储热密度高、温度变化幅度小的优点^[3].相变材料可在极窄的温度范围内发生相转变并吸收或释放大潜热来实现热能的存储与释放.因此,相变材料还可应用于温度控制和食品生鲜、生物制品等的冷链运输以及冷敷治疗等领域^[4,5].

综合考虑相变前后的体积变化和相变动力学因素,固-液相变材料是最具有应用价值的相变材料^[6].但固-液相变材料在长期使用过程中存在液体泄漏的风险,需通过微胶囊技术或定形化技术予以解决.其中,通过定形化技术将固-液相变材料封装于多孔支撑材料中制得的定形相变材料具有相变储热容量高的优点^[7].同时,还可方便地往定形相变材料中添加各种填料以改进其他性能如导热性能、光热转换性能和电热性能等^[8].因此,定形相变材料的研究开发得了研究者的广泛关注.

当将定形相变材料应用于储存冷能和保冷控

2024-02-19收稿, 2024-03-28录用,

网络出版;国家自然科学基金(基金号 22073011, 52074039)和湖南省自然

自然科学基金杰出青年基金(基金号 2017JJ1026)资助项目.

* 通信联系人, E-mail: jlzeng@csust.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24048

温时,要求其中相变材料的相变温度在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,即水的凝固点温度附近.而水就是一种廉价易得且相变潜热极高的相变材料.如冰块在储冷、冷敷、生鲜冷链控温等领域已有广泛应用^[9-11].但是,冰块或冰袋在融化后可能产生的泄漏和污染问题使其在卫生要求较高的领域的应用受到限制.于是人们忙于探索将相对昂贵的化学品用作定形相变储冷和控温材料^[12-15],却忽视了水这一廉价易得的相变储冷材料也可以用于制备定形相变材料.

水凝胶是一种由亲水性聚合物交联形成的凝胶材料,其三维高孔隙率的支撑结构可以吸附大量的水^[16].如能解决水凝胶中水的泄漏问题,水凝胶就可用作定形相变材料.因此,在一些卫生要求高的领域,水凝胶中水的相变特性理应得到重视^[17,18].但是,目前尚鲜见以水凝胶本身作为定形相变材料的报道.此外,水凝胶内极高的含水量意味着在除去水且聚合物网络骨架不坍塌的情况下,可得到具有极高孔隙率的柔性支撑材料,并应用于定形相变材料的制备.但在已报道的文献中,均是先制得含相变材料的水凝胶,再除去水得到聚合物网络支撑的定形相变材料^[19-24].这一策略没有充分利用水凝胶中聚合物网络骨架中的孔隙,限制了所得定形相变材料中固-液相变材料的承载量.由此可见,水凝胶相变材料和基于水凝胶骨架网络的定形相变材料是一个极具价值且亟待探索的研究领域.

为此,本工作首先制备了一类基于聚乙烯醇和聚丙烯酸的水凝胶^[25],并通过简单的表层冷冻干燥解决了水凝胶中水的泄漏问题,得到了一种以水为储冷介质的高相变储冷容量且无泄漏的定形相变材料,可望应用于储冷、冷敷和生物医药制品控温.在此基础上,通过在水凝胶骨架中加入纳米石墨片以增强骨架的稳定性,并经冷冻干燥除水,得到了一种高孔隙率的支撑材料.进而选择赤藓糖醇(ET)和PEG2000 2种水溶性相变材料为代表,制得2类定形相变材料,并研究了所得定形相变材料的相变储热(冷)性能.本文工作所得结果将对促进水作为相变材料和水凝胶材料在能源储存和温度控制领域的应用具有重要的价值.

1 实验部分

1.1 实验试剂

聚乙烯醇(PVA,醇解度98%~99%)、丙烯酸

(AA, AR)、过硫酸铵(APS, AR \geq 98%)、赤藓糖醇(ET, AR)和聚乙二醇(PEG2000, AR)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)购自国药集团. 石墨纳米片(xGnPs)由每1 g可膨胀石墨微波处理1 min(膨胀倍数约200),再经乙醇溶液中超声剥离1 h得到.

1.2 水凝胶及水凝胶相变材料的制备

基于文献方法^[25]并作一定改进制备得到水凝胶:称取一定质量的PVA,加入相应质量的去离子水中,于 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热搅拌至PVA完全溶解.冷却至室温后,加入与PVA等质量的AA,以及AA质量5%的MBA和APS,分别作为交联剂和引发剂,配置成总量20 g,含水量为79.2%、84.4%、89.6%、94.8%的溶液.超声震荡5 min并搅拌5 min后,于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中反应1 h.冷却至室温后进行3次冻融循环($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻2 h,室温解冻2 h),再升温至室温得到水凝胶.根据含水量从低到高依次将水凝胶命名为PP-1~PP-4.将制得的PP-1~PP-3水凝胶于 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻干燥12 h,得到水凝胶相变材料,根据原水凝胶含水量从低到高,将水凝胶相变材料命名为PPCD-1~PPCD-3.

1.3 复合相变材料的制备

根据上述制备PP-4水凝胶的过程,在加入MBA和APS的同时,分别加入PVA和AA总质量1%,2%和3%的xGnPs,依据相同的步骤制得水凝胶,于 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻干燥48 h除去水分得到气凝胶.然后分别以聚乙二醇和赤藓糖醇为相变材料,经常压浸渍2 h,并于相变材料熔点温度以滤纸除去未吸附的相变材料得到定形相变材料.根据相变材料的种类将定形相变材料命名为PP/xGnP-*n*-ET和PP/xGnP-*n*-PEG,其中*n*表示xGnPs占PVA和AA总质量的百分比.

1.4 表征

使用热重分析仪(STA-200,南京大展公司)研究样品在空气中的热稳定性,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将样品从室温加热至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.样品的相变储热特性通过示差扫描量热仪(Q2000,TA公司)测定.对每个样品进行2次独立的实验并取平均值.水凝胶相变材料的DSC实验温度范围为 $-50\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$,PEG定形相变材料的实验温度范围为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,ET定形相变材料的实验温度范围为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,加热/冷却速率均为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.水凝胶相变材料的力学性能使用

WDT-W-60B1型微机控制万能试验机(承德市精密试验机有限公司)测定, 速率为50 mm/min. 水凝胶的控温性能通过数据采集器(34970A, AGILENT公司)和T型热电偶记录. 用扫描电子显微镜(MIRA3-LMH, TESCAN公司)表征样品的形貌. 通过傅立叶变换红外光谱仪(Avatar 360, Nicolet公司)检测样品的红外光谱, 其中, 液体样品和水凝胶通过配套液体池进行检测, 固体样品的红外光谱则通过KBr压片法检测. 使用BX53F荧光显微镜(OLYMPUS公司)观察了水凝胶及其表面膜的显微结构.

2 结果与讨论

2.1 水凝胶的形成机理

水凝胶的制备方法是基于文献方法^[25]并根据本研究目的稍做改动: 没有加入铁离子和明胶; 为了提高交联程度, 增加了交联剂MBA的用量. 水凝胶的形成机理与文献报道一致. AA首先发生反应聚合得到PAA凝胶; 然后PAA凝胶与PVA分子之间通过氢键作用形成第二层交联

网络. 最后进行3次冻融循环, 冷冻过程中PVA形成微晶, 增强PVA分子之间的氢键作用, 同时分子链之间发生纠缠. 并且由于冰晶的形成会将PVA/PAA链排挤出来并聚集, 加强PVA和PAA之间的氢键作用, 使交联更加紧密, 提高水凝胶的韧性. 冰晶融化后, PVA和PAA会留下分子团块, 原本冰晶的部位留下大量的孔隙. 这些动态可逆非共价键氢键作为可逆牺牲键, 为水凝胶提供能量耗散, 使其具有较好的力学性能.

2.2 水凝胶相变材料

2.2.1 水凝胶及相变材料中水的泄漏情况表征

当将水凝胶应用为定形相变材料时, 水凝胶中的水不应发生泄漏. 为此, 首先将水凝胶片在室温下放置于滤纸上2 h后观察水凝胶中水的泄漏情况. 未经冷冻干燥处理的水凝胶样品的外观照片列于图1(a), 图1(b)展示了4种水凝胶样品下方滤纸的照片. 图片清晰地展示了滤纸上留下的明显水痕迹, 说明4种水凝胶产品均存在水的泄漏问题. 根据滤纸的质量变化, 得到PP-1~PP-4的泄漏量分别为2%、2%、2%和5%, 但PP-4下



Fig. 1 Photographs of PP hydrogels (a), filter papers below hydrogels (b), PPCD hydrogel FMPCMs (c), filter papers below PPCD hydrogel FSPCMs (d) and the optical microscope images of the core and the section of the surface film of PPCD-3 (e).

方滤纸已全部湿透, 滤纸已吸水至饱和, 因此 PP-4 的真实泄漏率应大于 5%. 将四种水凝胶样品冷冻干燥 12 h, 得到的产品照片绘于图 1(c) 中. 由图可见, 经过冷冻干燥, PP-4 中的水已大量挥发, 只留下白色的气凝胶状骨架, 说明 PP-4 内部的水易于流失, 经干燥后已不是水凝胶, 因此 PP-4 不适合用作水凝胶相变材料. 相反, PP-1~PP-3 3 种水凝胶样品经冷冻干燥 12 h 后, 仍呈水凝胶的外观, 因此具有相变储冷功能. 将此 3 种水凝胶相变材料命名为 PPCD-1~PPCD-3, 并检测其泄漏情况. 图 1(d) 中相应的照片显示, 滤纸上没有留下任何水的痕迹, 说明 3 种水凝胶相变材料在室温下呈现出良好的防泄漏性能, 可以用作定形相变材料. 3 种水凝胶相变材料良好的防泄漏性能可归因于: 在聚合物网络骨架密度较大的情况下, 水凝胶骨架结构较为致密, 孔隙变小, 表面张力增大. 经过冷冻干燥, 表层的水分挥发, 表层的聚合物网络骨架发生坍塌, 从而在水凝胶样品表面形成一层致密膜. 这层致密膜可以阻止样品内部的水分继续挥发. 在冻干过程中, PP-1~PP-3 3 种样品均出现了 12.5% 的直径收缩, 并使其质量相较于原始水凝胶减少约 20%. 但是后续的热重分析结果将证明水凝胶相变材料内部仍具有极高的含水量, 因此可充分证明这一推断. 将含水量最高的 PPCD-3 表面的膜撕下后发现呈半透明状. 将此膜的截面和 PPCD-3 块体内部的样品进行光学显微镜观察, 结果绘于图 1(e). 由图可见, PPCD-3 内部呈网状结构, 而薄膜截面图上的阴影充分说明了其致密性, 进一步证明了这一推断. PP-4 则因为聚合物网络骨架密度小, 孔隙大, 表面张力小, 不会发生坍塌而能被完全干燥.

2.2.2 水凝胶相变材料的热稳定性

水、水凝胶及水凝胶相变材料的热重(TG)曲线如图 2 所示. 由图可见, 水的 TG 曲线表现出一步失重, 且一开始升温即出现失重. 水凝胶和水凝胶相变材料则表现出三步失重, 其中第一步失重对应于水在低于其沸点时的挥发, 第二步失重对应于水在达到其沸点之后的沸腾气化, 第三步对应于 PVA 和 PAA 的分解. 值得注意的是, 除了含水量高的 PP-3 和 PP-4 随着升温开始即表现出水的挥发失重外, 其他水凝胶和所有水凝胶相变材料一开始并未表现出失重, 只有当温度达到

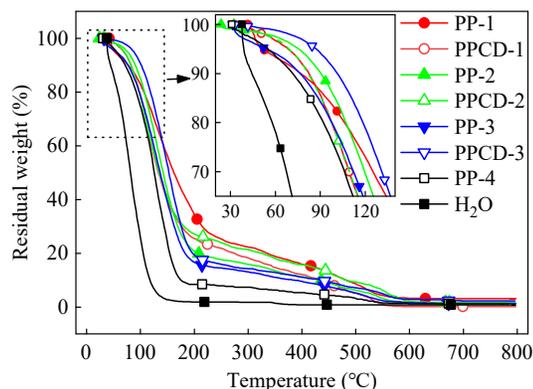


Fig. 2 TG curves of water, PP hydrogels and PPCD hydrogel FSPCMs.

50 °C 以后才出现水挥发导致的失重, 这可归因于水凝胶中三维聚合物网络内部含氧基团与水之间的氢键作用力和水凝胶基体结合水的形成可以对水进行有效的束缚, 从而延迟失重, 也说明所制备的水凝胶相变材料具有良好的热稳定性. 由样品 TG 曲线上水分挥发和沸腾失重部分可计算样品中的含水量. 各样水凝胶的含水量如下: PP-1 为 76%, PP-2 为 81%, PP-3 为 84%, PP-4 为 91%. 与此同时, 水凝胶相变材料的 TG 曲线与对应的水凝胶类似, PPCD-1~PPCD-3 的含水量分别为 72%、75% 和 82%, 进一步说明块体材料表面的致密膜可阻止内部水分的损失, 有利于其作为相变储冷材料的应用. 水凝胶及水凝胶相变材料中 PVA 和 PAA 网络的分解发生于 200~600 °C, 远高于水的熔点, 说明水凝胶相变材料中的聚合物网络骨架的热稳定性完全满足其作为相变材料的应用.

2.2.3 水凝胶相变材料的储冷性能

通过示差扫描量热(DSC)研究了所制备的水凝胶和水凝胶相变材料的相变储冷特性, 各样品的 DSC 曲线如图 3 所示. 由图可知, 所有的样品均只有 1 个吸热峰和 1 个放热峰, 分别对应冰的融化和水的凝固. 由样品的 DSC 曲线可得到各样品中冰的起始融化温度 $T_{on,m}$, 融化热 ΔH_m 和水凝固过程的起始凝固温度 $T_{on,c}$ 与凝固热 ΔH_c . 由于 DSC 实验样品量较小且为动态扫描, 使各样品的凝固峰均表现出过冷. 各样品的相关数据列于表 1. 表中数据显示, 纯水的 $T_{on,m}$ 为 0.83 °C, ΔH_m 为 303.0 J/g. 由于实验过程中的过冷, 使纯水的 $T_{on,c}$ 低至 -14.4 °C, ΔH_c 只有 232.6 J/g. 此外, 由于聚合物网络的存在, 所制备的水凝胶和水凝胶相变材料的 ΔH_m 和 ΔH_c 均低于纯水. 其中水凝

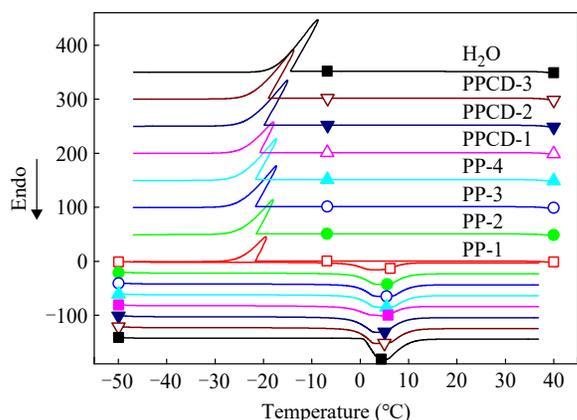


Fig. 3 DSC curves of water, PP hydrogels and PPCD hydrogel FSPCMs.

胶的 ΔH_m 在 190~254 J/g 范围内, 且随着含水量的增加而增加. 通过 DSC 实验获得的水凝胶和纯

水的 ΔH_m 之间的比值可计算水凝胶中可发生相变的活性水的占比 R , 并列于表 1 中. 表中 R 值明显低于由热重实验获得的实际含水量. R 值与实际含水量之间的差值由 PP-1 的 16.70% 单调降低到 PP-4 的 9.03%. 即随着 PVA/PAA 聚合物网络含量的减小, R 值与实际含水量之间的差值变小. 这可以归因于水凝胶内部 PVA/PAA 聚合物网络与水分子之间极强的氢键网络限制了部分水分子的运动, 形成不冻层; PVA/PAA 聚合物网络含量越高, 形成的不冻层量越大, R 值与实际含水量之间的差值也越大. 同时, 在形成水凝胶的过程中, 会有部分水与聚合物网络形成结合水, 也会导致水凝胶 ΔH_m 的降低. 此外, 由于水被分散在多孔材料中, 使得水凝胶及水凝胶相变材料的 $T_{on,m}$ 略低纯水的 $T_{on,m}$.

Table 1 Phase change cold storage properties of PP hydrogels and PPCD hydrogel FSPCMs.

Sample	$T_{on,m}$ (°C)	ΔH_m (J/g)	$T_{on,c}$ (°C)	ΔH_c (J/g)	R (%)	
H ₂ O	0.83	303.0	-14.4	232.6	-	
Hydrogel	PP-1	-2.7	189.8	-21.7	161.1	62.64
	PP-2	-1.1	212.5	-21.5	174.1	70.13
	PP-3	-0.8	230.8	-21.7	192.5	76.17
	PP-4	0.1	254.5	-19.3	219.4	83.99
HydrogelFMPCMs	PPCD-1	-3.1	194.0	-20.7	163.1	64.03
	PPCD-2	-1.6	223.9	-19.8	190.0	73.89
	PPCD-3	-0.8	237.8	-18.9	206.4	78.48

另一方面, 水凝胶相变材料的相变储冷特性与水凝胶类似. PPCD-1 的 ΔH_m 达 194 J/g, PPCD-3 的 ΔH_m 最高, 达 237.8 J/g, 证明所制备的水凝胶定形相变材料具有很高的相变储冷容量. 同时, 水凝胶相变材料的 $T_{on,c}$ 略高于对应的水凝胶, 进而使水凝胶相变材料的 ΔH_c 高于相应的水凝胶. 为进一步探究所制备的水凝胶相变材料的相变储冷长期稳定性, 以 PPCD-3 为代表进行了 50 次循环 DSC 实验, 结果见图 4 内插图. 由图可见第 1 次和第 50 次升降温过程的 DSC 曲线几乎完全重合, 循环过程中样品的融化与凝固温度和相变潜热变化很小且无明显变化趋势, 证明所制备的水凝胶相变材料具有良好的长期稳定性. 上述结果充分说明所制备的水凝胶相变材料具有极好的相变储冷性能, 在储冷、控温及生物制品冷链运输领域有良好的应用前景.

2.2.4 水凝胶相变材料的力学性能

使用万能试验机对水凝胶相变材料进行力学

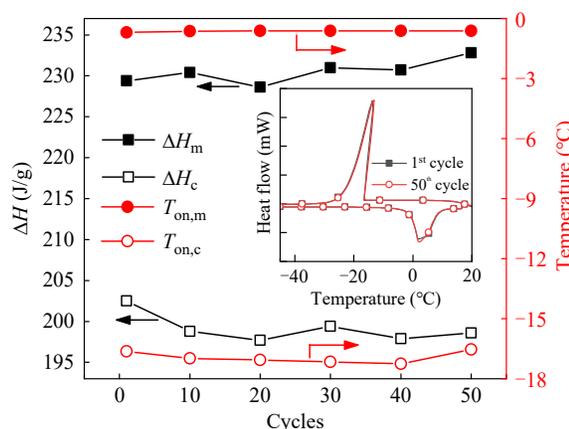


Fig. 4 Cyclic DSC results of PPCD-3.

性能测试, 相应的应力应变曲线如图 5(a) 所示. 3 种水凝胶相变材料的最大应力都为 0.2 MPa, 最大受力都为 201 N, 说明 3 种水凝胶相变材料均具有较好的力学性能. 同时, 选择 PPCD-3 水凝胶相变材料进行抗压性能测试. 测试过程如图 5(b) 所示. 由图可知, PPCD-3 具有良好的韧性,

在高压压制下其直径可被扩展至原来的2倍, 卸压后又可回弹至原来形状, 没有产生任何变化. 这可以归因于水凝胶内部的氢键作用: 这些氢键可以在水凝胶受力时充当牺牲键, 使得水凝胶免受冲击的破坏. 并且由于形成的致密的薄膜, 可以很好地将内部进行包裹, 在内部牺牲键断裂时不会被破坏, 并且在停止受力时会因为氢键作用力而有较好的自愈性能, 所以可以多次循环使用. 同时, 使用吸水纸擦拭观察发现, 在整个压缩-回弹过程, 水凝胶表面没有观察到有水分被挤出, 实验结束后, 仪器接触面上也没有观察到水的痕迹, 进一步证明了该水凝胶相变材料具有良好的防泄漏性能. 此外, 如图5(c)所示, PPCD-3水凝胶相变材料可以塑成任意形状, 说明可以根据需要将制成的水凝胶相变材料塑成任意合适的形状, 以适用于不同的应用场景.

2.2.5 水凝胶相变材料的冷链控温及冷敷应用

将容积为6 L的普通保温箱(CB)放入冰箱内冷冻1 h后, 将两块约80 g预冻好的PPCD-3水

凝胶相变材料置于保温箱中(图6(a)), 在25 °C的室温环境中, 将热电偶置于水凝胶相变材料上方3 mm的位置记录箱内温度变化, 并与未放置水凝胶相变材料的保温箱对比. 两个保温箱内的温度变化曲线示于图6(b). 未放置水凝胶相变材料的保温箱内部从-12 °C到0 °C仅耗时11 min, 而放置了水凝胶相变材料的保温箱从-12 °C到0 °C耗时约1.4 h, 并继续在0 °C附近维持了近4 h. 这一结果说明所制备的水凝胶相变材料在卫生要求较高的生物制品冷链保冷方面有着巨大的应用前景.

另一方面, 如图6(c)和6(d)所示, 将PPCD-3水凝胶相变材料冷冻后轻压使其与成人手臂贴合, 使用热红外成像仪检测温度. 可以发现, 水凝胶相变材料表面温度仅-4.5 °C. 因水凝胶定形相变材料可塑造成各种形状, 可以适应身体不同部位使用, 且无水的泄漏, 表面可清洁消毒, 因此, 相比普通冰块或者冰袋冷敷, 所制备的水凝胶定相变材料用于冷敷时适应于人体轮廓, 冷敷

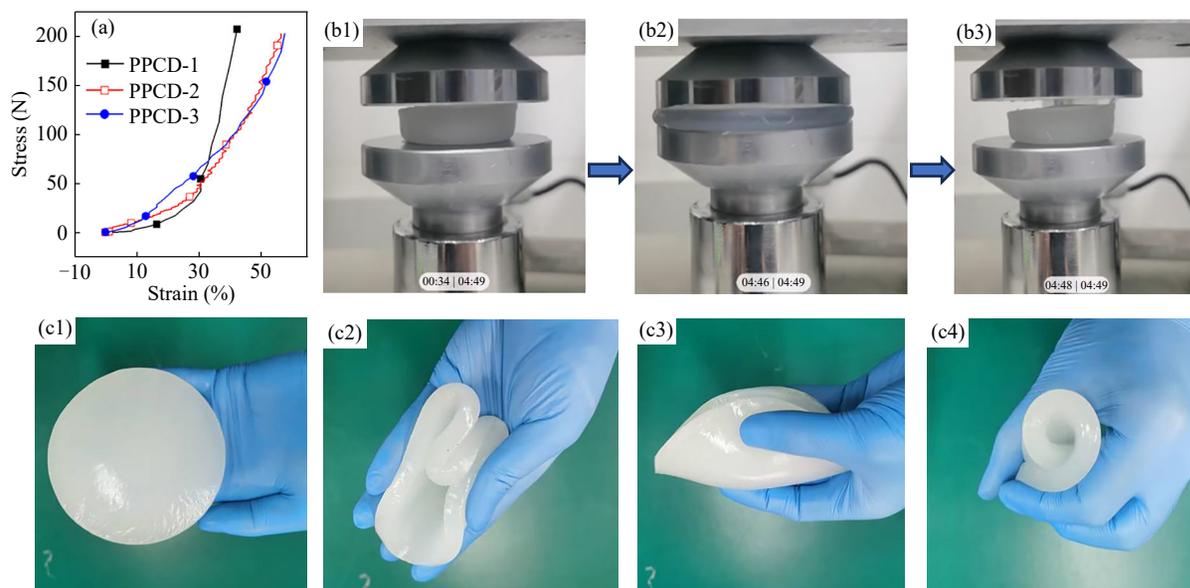


Fig. 5 Stress-strain (a), and photos of deformation and recovery (b) and distortion (c) of PPCD-3.

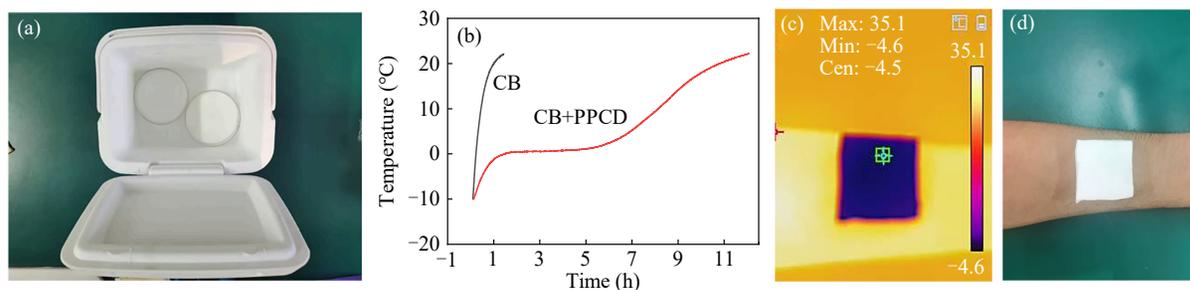


Fig. 6 Application of PPCD-3 for cold chain temperature control (a, b) and cold compress (c, d).

效果更均匀及干净卫生等明显优势, 可用于高烧病人物理降温、运动扭伤冷敷等场景. 当冷敷部位有伤口时, 该水凝胶定形相变材料在防止感染方面更有明显优势. 此外, 该水凝胶定形相变材料还可与其他具有相关疗效的外用药物联合使用, 同时实现冷敷和治疗而不会污染药物和伤口. 因此, 本文所制备的水凝胶相变材料在医用冷敷方面也具有良好的应用前景.

2.3 水凝胶骨架支撑的定形相变材料

根据上述研究结果, 以含水量最高的PP-4水凝胶为基础, 通过在水凝胶聚合网络骨架中加入xGnPs以提高聚合网络骨架的稳定性, 经冷冻干燥制得了气凝胶材料. 进而制备了基于所得气凝胶的赤藓糖醇(ET)和PEG2000 2类定形相变材料.

2.3.1 气凝胶和定形相变材料的微观结构与形貌

将PP-4水凝胶冷冻干燥48 h后的PP-4气凝胶使用扫描电镜(SEM)观察, 所得SEM图像(图7)

显示其具有多孔结构, 大部分孔道的孔径都在20~100 μm 范围内. 由于受到冻融循环时冰晶生长的影响, 类似冰模板法成孔, 使孔道形成相互交联的网络. 为增强聚合物网络骨架的强度, 我们按PP-4的制备方法添加不同含量的xGnP制得了PP/xGnP水凝胶并经冻干制得了PP/xGnP气凝胶, 其微观形貌见图7. 由图可见, 由于xGnP的加入增加了冰晶生长过程中的阻力, 使冰晶生长过程具有更强的规则性成孔能力. 当xGnP的添加达到2%时, PP/xGnP气凝胶即呈现出明显有序的孔道结构, 而孔径与PP-4气凝胶接近, 预示PP/xGnP气凝胶具有良好的相变材料承载能力. 将PP/xGnP气凝胶分别常压吸附ET和PEG2000得到PP/xGnP/ET和PP/xGnP/PEG定形相变材料, 其SEM图显示, 定形相变材料颗粒的表面致密, 证明气凝胶孔道已经被ET或PEG填充满, 说明成功地制备了相应的定形相变材料.

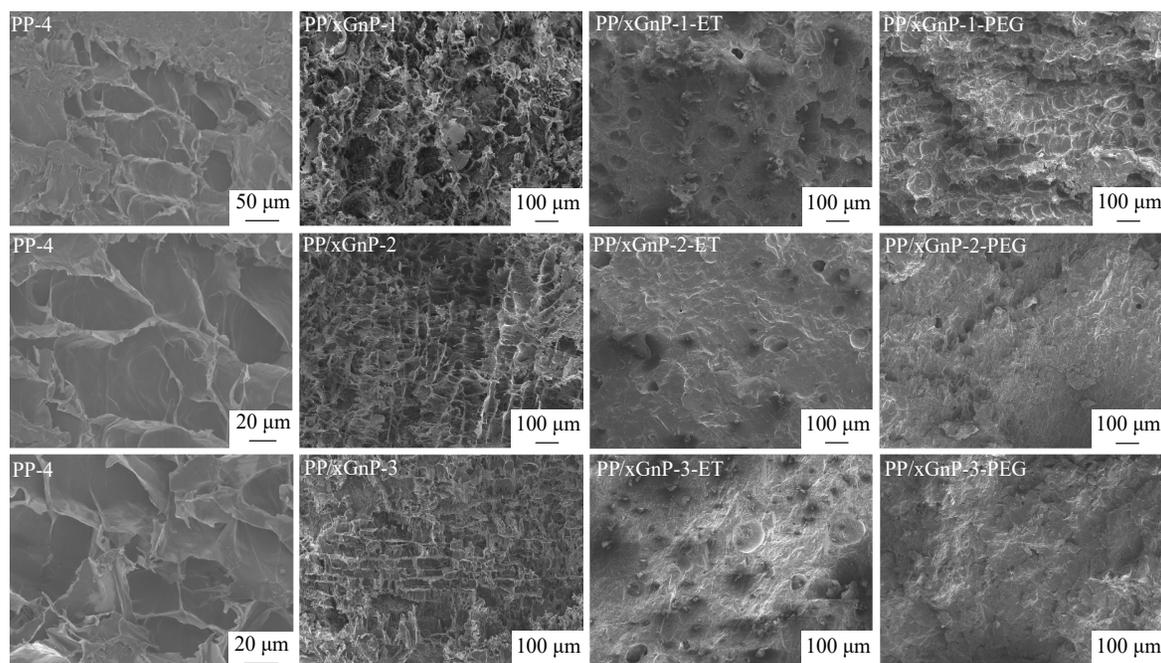


Fig. 7 SEM images of PP-4 and PP/xGnP aerogels, and PP/xGnP/ET and PP/xGnP/PEG FSPCM.

2.3.2 定形相变材料的热稳定性

图8(a)和8(b)分别绘出了ET, PEG2000和定形相变材料的热重曲线. 纯ET和PEG2000均为一步挥发失重. PP/xGnP-ET定形相变材料则在200~500 $^{\circ}\text{C}$ 内表现出相同的两步失重特征, 第一步对应于ET的挥发, 第二步为PVA/PAA网络骨架的分解. 所有PP/xGnP-ET定形相变材料对应于ET挥发的失重率均在93%左右, 这与浸渍实验

过程中的称重结果相符. 此外, PP/xGnP-ET的开始失重温度明显高于纯ET, 说明PP/xGnP气凝胶可一定程度上提高ET的热稳定性能. 另一方面, PP/xGnP-PEG定形相变材料的TG曲线和纯PEG的TG曲线基本重合, 说明所制备的气凝胶支撑材料对PEG的热稳定性无明显影响.

2.3.3 定形相变材料的相变储热性能

PP/xGnP/ET和PP/xGnP/PEG定形相变材料的

DSC曲线分别如图8(c)和8(d)所示, 相关数据列于表2. 纯ET和PP/xGnP/ET定形相变材料均为单一的熔化/结晶峰(图8(c)). ET的 $T_{on,m}$ 为118.5 °C, ΔH_m 达340 J/g, 但其结晶过程表现出严重的过冷现象, 其 $T_{on,c}$ 仅为19.1 °C, 过冷度达99 °C, 相应的 ΔH_c 仅205 J/g. 在被气凝胶吸附制成定形相变材料后, 由于ET被分散成小颗粒, PP/xGnP/ET的 $T_{on,m}$ 也略有降低, ΔH_m 则达290 J/g以上, 说明PP/xGnP气凝胶对ET具有极高的负载量, PP/xGnP/ET定形相变材料是一种具有极高相变储热容量的定形相变材料. 但是, 由 ΔH_m 计算得到的PP/xGnP/ET定形相变材料的 R 值在86%左右, 低于由TG实验得到的93%, 说明在PP/xGnP/ET

定形相变材料内同样存在不冻层. 同时, PP/xGnP/ET的过冷度明显低于纯ET, 从纯ET的99 °C降低到定形相变材料的63~70 °C, 说明气凝胶提供了大量的成核中心, 以抑制ET的过冷度. 此外, 随着过冷度的降低, PP/xGnP/ET的 ΔH_c 达到180~200 J/g, 接近纯ET的 ΔH_c . 上述结果说明PP/xGnP/ET是一种具有良好相变储热性能的定形相变材料, 可望应用于太阳能热利用等领域. 除此之外, 定形相变材料的相变热力学参数表明, xGnP的加入未对定形相变材料的相变储热性能产生明显影响. 但在实验研究过程中发现, 纯PP气凝胶在ET的相变温度下会软化坍塌, 无法得到定形相变材料. 加入xGnPs后, 气

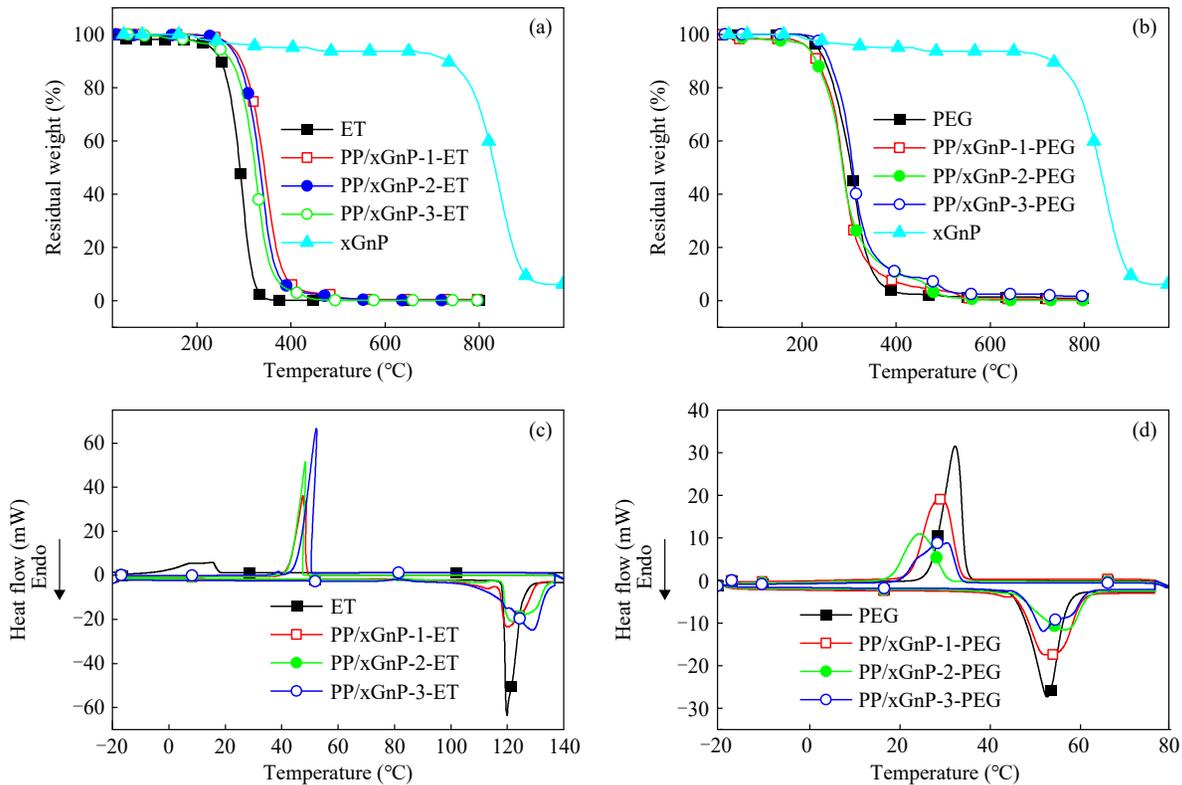


Fig. 8 TG (a, b) and DSC (c, d) curves of PP/xGnP/ET and PP/xGnP/PEG FSPCMs.

Table 2 Latent heat storage properties of PP/xGnP/ET and PP/xGnP/PEG FSPCMs.

Sample	$T_{on,m}$ (°C)	ΔH_m (J/g)	$T_{on,c}$ (°C)	ΔH_c (J/g)	R (%)	ΔT (°C)
ET	118.51	342.9	19.1	205.1	—	99.4
PP/xGnP-1-ET	116.97	292.9	48.6	190.6	86.14	68.37
PP/xGnP-2-ET	118.59	291.8	47.78	183.2	85.82	70.81
PP/xGnP-3-ET	114.74	293.0	50.85	202.3	86.17	63.89
PEG2000	47.16	164.7	35.00	156.0	—	12.16
PP/xGnP-1-PEG	46.55	140.3	33.84	129.1	85.18	12.71
PP/xGnP-2-PEG	47.44	124.7	33.88	113.7	75.71	13.56
PP/xGnP-3-PEG	45.90	135.0	33.88	126.1	81.96	12.02

凝胶不会软化, 材料整体表现出良好的定形性能. 可能的原因是 xGnPs 与 PP 共同构成气凝胶骨架后, 在高温下 xGnPs 的刚性支撑作用会阻止气凝胶坍塌. 相关的进一步探索正在进行之中.

另一方面, 纯 PEG2000 和 PP/xGnP/PEG 定形相变材料的 DSC 曲线(图 8(d))也只表现出单一的熔化与凝固峰. 在 PEG 被吸附进入气凝胶孔道后, PP/xGnP/PEG 定形相变材料的在 125~140 J/g 之间, 表现出良好的相变储热性能. 但其 R 值略低于 PP/xGnP/ET 的 R 值, 这可归因于 PEG 是高分子化合物, 分子体积较大, 无法进入气凝胶内部微小的孔隙, 导致 R 值略低. 同时, 定形相变材料仍有约 12 °C 的过冷度, 与纯 PEG 相当甚至略高于纯 PEG. 这也可归因于 PEG 具有较大的分子体积. 在气凝胶孔道内, PEG 从液态的无序向固态的有序转变受到限制. 因此, 即使气凝胶骨架可提供成核中心, 定形相变材料仍具有较大的过冷度. 此外, 表中数据也显示 xGnPs 的含量同样没有对定形相变材料的相变储热性能产生规律性的影响.

总体来说, PP/xGnP/ET 和 PP/xGnP/PEG 定形相变材料均具有极高的相变储热容量, 说明将水凝胶冻干后得到的气凝胶内部的孔隙可以得到最大限度地利用. 而且在制备水凝胶时, 可以方便地加入各种改性填料. 因此本文的工作可为开发新型支撑材料提供有价值的指导与借鉴.

2.4 FTIR 表征

原料及部分样品的 FTIR 谱图见图 9. 纯 AA 在 1695 和 1615 cm^{-1} 处的吸收峰分别属于 C=O 和 C=C 的伸缩振动吸收, 在 3200~2700 cm^{-1} 之间的宽带吸收归属于 -OH 的伸缩振动吸收. PVA 在 3331 cm^{-1} 处有一个宽而强的 -OH 弯曲振动

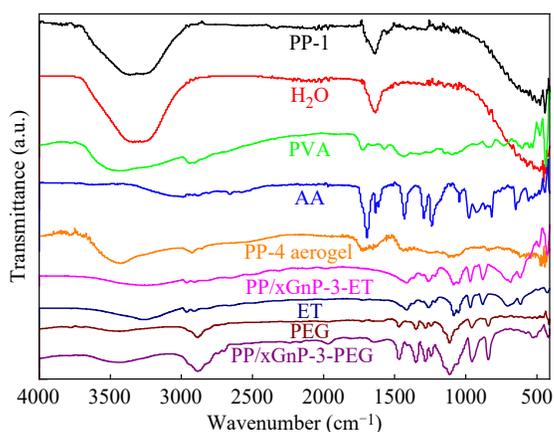


Fig. 9 FTIR spectra of raw materials and selected samples.

峰, 2942 和 2912 cm^{-1} 处的峰是来自亚甲基的不对称和对称拉伸振动, 位于 1338 和 1096 cm^{-1} 处的峰分别归因于 C-H 弯曲和 C-O-C 不对称伸缩振动. 对比由 PP-4 冻干得到的 PP-4 气凝胶的 FTIR 谱图可以发现, 在 1615 cm^{-1} 处的 C=C 拉伸振动峰消失, 可以证明发生了交联反应, 因为在交联过程中, MBA 与 PAA 链中的 C=C 基团随机交联, 使得 C=C 键断裂, 形成 C-C 键^[26]. 同时, PVA 的 -OH 弯曲振动峰在 PP-4 气凝胶中发生了红移, 表明 PVA 与 PAA 之间产生了氢键. 而水的特征峰为 3400 和 1600 cm^{-1} 的 -OH 峰. 在含水量最少的 PP-1 水凝胶的 FTIR 谱图上, 水的 -OH 振动吸收峰相对纯水变宽且有小幅红移, 说明水与水凝胶中聚合物网络骨架之间形成了大量氢键. 除此之外, 其 FTIR 谱图与水一至, 说明无其他化学作用发生. 此外, PP/xGnP/ET 和 PP/xGnP/PEG 定形相变材料的 FTIR 谱图与纯 ET 或 PEG2000 一致, 没有出现新的特征峰. 因此, PP/xGnP/ET 和 PP/xGnP/PEG 定形相变材料中各组分之间仅仅是简单的物理混合, 并没有发生化学反应.

3 结论

以廉价易得的水为相变储冷材料, 制备了一类基于 PVA/PAA 水凝胶且具有良好储冷和控温性能的定形相变材料. 该定形相变材料的相变储冷容量达 237 J/g, 在 50 °C 以下水不会挥发, 且具有极好的承压和塑形性能、极佳的抗泄漏性能和良好的长期循环稳定性, 经历 50 次冻融循环其储冷性能没有产生变化. 该定形相变材料同时具有良好的控温性能, 在储冷、生物制品冷链控温和冷敷等领域有广泛的应用前景. 在此基础上, 通过在含水量最大(91%)的水凝胶骨架中加入纳米石墨片以增强骨架的稳定性, 并经冷冻干燥得到一种新型支撑材料, 进而通过熔融浸渍吸附 ET 和 PEG2000 得到 2 类定形相变材料. 它们均表现出极高的相变材料承载量和相变储热容量. 其中, PP/xGnP-ET 定形相变材料的 ΔH_m 超过 290 J/g, PP/xGnP-PEG 定形相变材料的 ΔH_m 可达 140 J/g, 证明基于水凝胶的聚合物网络骨架是一类良好的定形相变材料支撑材料. 本文结果说明, 水凝胶和水凝胶材料在储能材料和温度控制领域有着广泛的应用价值.

REFERENCES

- 1 Heinen, S.; Mancarella, P.; O'Dwyer, C.; O'Malley, M. Heat electrification: the latest research in europe. *IEEE Power Energy Mag.*, **2018**, 16(4), 69–78.
- 2 王文涛, 耿伟伟, 郭小龙, 王康辉, 姚玉元, 丁黎明. 光/电-热转换柔性相变复合膜的制备及性能. *化学学报*, **2023**, 81(6), 595–603.
- 3 Xu, J. Y.; Zhang, X. L.; Zou, L. G. A review: progress and perspectives of research on the functionalities of phase change materials. *J. Energy Storage*, **2022**, 54, 105341.
- 4 Feng, T. P.; Ji, J.; Zhang, X. L. Research progress of phase change cold energy storage materials used in cold chain logistics of aquatic products. *J. Energy Storage*, **2023**, 60, 106568.
- 5 Zhan, D. N.; Zhao, L.; Yu, Q. F.; Zhang, Y.; Wang, Y. F.; Li, G. L.; Lu, G. S.; Zhan, D. Y.; Li, M. Phase change material for the cold storage of perishable products: from material preparation to material evaluation. *J. Mol. Liq.*, **2021**, 342, 117455.
- 6 Zhang, N.; Yuan, Y. P.; Cao, X. L.; Du, Y. X.; Zhang, Z. L.; Gui, Y. W. Latent heat thermal energy storage systems with solid-liquid phase change materials: a review. *Adv. Eng. Mater.*, **2018**, 20(6), 1700753.
- 7 Zhao, Y. X.; Zhang, X. L.; Hua, W. S. Review of preparation technologies of organic composite phase change materials in energy storage. *J. Mol. Liq.*, **2021**, 336, 115923.
- 8 Umair, M. M.; Zhang, Y. A.; Iqbal, K.; Zhang, S. F.; Tang, B. T. Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage—a review. *Appl. Energy*, **2019**, 235, 846–873.
- 9 Fioretti, R.; Principi, P.; Copertaro, B. A refrigerated container envelope with a PCM (phase change material) layer: experimental and theoretical investigation in a representative town in central Italy. *Energy Convers. Manag.*, **2016**, 122, 131–141.
- 10 Liu, M.; Saman, W.; Bruno, F. Development of a novel refrigeration system for refrigerated trucks incorporating phase change material. *Appl. Energy*, **2012**, 92, 336–342.
- 11 Chandran, R.; Hasanuzzaman, M.; Arıcı, M.; Kumar, L. Energy, economic and environmental impact analysis of phase change materials for cold chain transportation in Malaysia. *J. Energy Storage*, **2022**, 55, 105481.
- 12 Liu, C.; Chen, Y. J.; Zhang, C. C. An exfoliated montmorillonite as the nanosheet nucleating agent in the subzero phase change material. *Int. J. Refrig.*, **2021**, 129, 88–96.
- 13 Wan, X.; Chen, C.; Tian, S. Y.; Guo, B. H. Thermal characterization of net-like and form-stable ML/SiO₂ composite as novel PCM for cold energy storage. *J. Energy Storage*, **2020**, 28, 101276.
- 14 Chen, J. J.; Ling, Z. Y.; Fang, X. M.; Zhang, Z. G. Experimental and numerical investigation of form-stable dodecane/hydrophobic fumed silica composite phase change materials for cold energy storage. *Energy Convers. Manag.*, **2015**, 105, 817–825.
- 15 Fang, Y. T.; Zou, T.; Liang, X. H.; Wang, S. F.; Liu, X.; Gao, X. N.; Zhang, Z. G. Self-assembly synthesis and properties of microencapsulated n-tetradecane phase change materials with a calcium carbonate shell for cold energy storage. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5(4), 3074–3080.
- 16 Ahmed, E. M. Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review. *J. Adv. Res.*, **2015**, 6(2), 105–121.
- 17 Ni, C.; Takahashi, R.; Levins, P. Toxic dermatitis caused by ammonium nitrate released by a cold pack. *Contact Dermatitis*, **2016**, 74(4), 255–256.
- 18 Wang, B.; Fu, Q. X.; Yi, X. Y.; Wang, L.; Li, D. D.; Liu, K.; Zheng, Y. Z.; Su, X.; Wang, D. G.; Jiao, X. J.; Zhang, K.; Yan, S. D. Phase change materials for a blood transport container to support long-term storage and transportation of red blood cells in extreme conditions. *J. Energy Storage*, **2023**, 73, 109170.
- 19 Wang, T.; Wu, N.; Li, H.; Lu, Q. L.; Jiang, Y. Preparation and properties of a form-stable phase-change hydrogel for thermal energy storage. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(34), 43836.
- 20 Qi, S. Y.; Yuan, W. Z. Robust and adhesive double-solvent phase change hydrogel with reversible transparency and shape memory for thermal management and information encryption. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 473, 145329.
- 21 Yang, J. W.; Yu, W.; Liu, C. Q.; Xie, H. Q.; Xu, H. P. Phase change mediated graphene hydrogel-based thermal interface material with low thermal contact resistance for thermal management. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 219, 109223.
- 22 Yin, C. X.; Weng, L.; Fei, Z. X.; Shi, L. Y.; Yang, K. K. Form-Stable phase change composites based on porous carbon derived from polyacrylonitrile hydrogel. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 431, 134206.

- 23 Cheng, P.; Tang, Z. D.; Chen, X.; Xu, J. H.; Liu, P. P.; Zhang, X. W.; Wang, G. Advanced phase change hydrogel integrating metal-organic framework for self-powered thermal management. *Nano Energy*, **2023**, 105, 108009.
- 24 Wang, Y. F.; Zhang, J. C.; Han, X. L.; Jiang, Y. Preparation and characterization of a form-stable phase change hydrogel for heat-protective clothing. *New J. Chem.*, **2023**, 47(4), 1818–1824.
- 25 Cheng, Y. Z.; Hu, Y. C.; Xu, M. J.; Qin, M.; Lan, W. W.; Huang, D.; Wei, Y.; Chen, W. Y. High strength polyvinyl alcohol/polyacrylic acid (PVA/PAA) hydrogel fabricated by Cold-Drawn method for cartilage tissue substitutes. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **2020**, 31(14), 1836–1851.
- 26 Yao, R. S.; You, Q. D.; Liu, P. J.; Xu, Y. F. Synthesis and pH-induced phase transition behavior of PAA/PVA nanogels in aqueous media. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 111(1), 358–362.

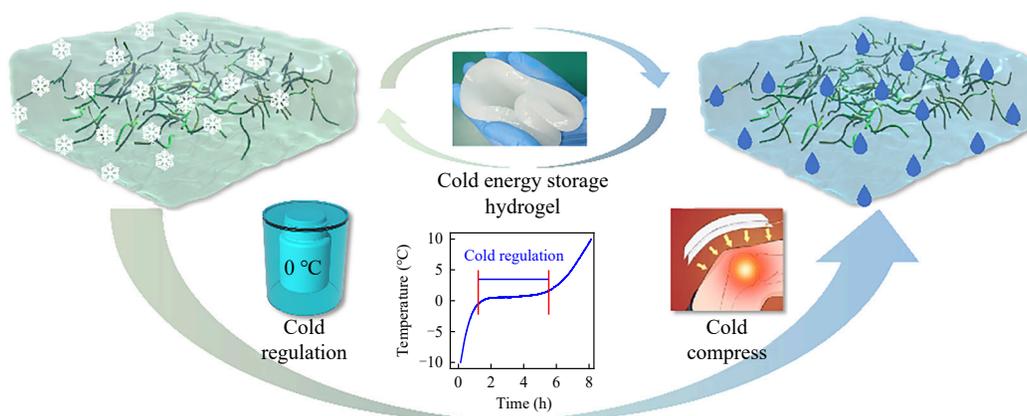
Research Article

Preparation and Characterization of Form-stable Phase Change Materials with Hydrogel Skeleton as Supporting Material

Yi-hong Zhang¹, Yu-yang Chen¹, Long-long Tu¹, Xue Zuo¹, Ye Tan¹, Lin-ping Yu¹,
Chuan-chang Li², Ju-lan Zeng^{1*}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, ²College of Energy and Power Engineering,
Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114)

Abstract Form-stable phase change materials (FSPCMs) are a kind of latent heat/cold energy storage materials and play key role in fields like new energy development, cold chain temperature control and healthcare. Lots of expensive chemicals have been investigated as phase change materials (PCMs) for FSPCMs, however, the application of water, a very cheap and abundance material in our planet, as a phase change cold energy storage material for FSPCMs is neglected. Herein, a kind of hydrogel based on poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid) was prepared at first, and then novel FSPCMs with high latent cold energy storage capacity were obtained by solving the problem of water leakage in the hydrogel through simple surface freeze drying. The latent cold energy storage capacity of the obtained hydrogel-based FSPCMs attained 237 J/g, and the water in the FSPCMs would not volatilize when the temperature was not higher than 50 °C. The FSPCMs also exhibited excellent anti-leakage performance even it was heavily pressed. Meanwhile, the FSPCMs possessed good long-term thermal reliability and its latent cold storage performance has not changed after 50 freeze-thaw cycles. The FSPCMs also had good temperature control and shaping properties, making it applicable to cold storage, cold chain temperature control, cold compress and other fields. In addition, in order to fully utilize the high porosity of dried hydrogel, exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) were applied to enhance the stability of the hydrogel skeleton with the largest water



* Corresponding author: Ju-lan Zeng, E-mail: jlzeng@csust.edu.cn

content, and a novel supporting material with high porosity was obtained by freeze-drying. Then, erythritol (ET) and PEG2000, two water-soluble PCMs, were selected as representatives, and two types of FSPCMs were prepared by melting impregnation. Both types of FSPCMs possessed very high content of PCMs and very high latent heat storage capacity, which proved that polymer network skeletons of hydrogels were perfect supporting materials for FSPCMs. Consequently, the results obtained in this study have important value for promoting the application of hydrogel itself and hydrogel materials in the fields of heat energy storage and temperature control.

Keywords Hydrogel, Form-stable phase change materials, Phase change temperature control, Cold storage, Supporting materials