

纤维素基多孔相变复合材料研究

师文钊, 崔彬彬, 刘瑾姝, 马超群, 周红娟, 张曼妍

(西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:采用低温 NaOH/尿素溶液溶解微晶纤维素及增强纤维脱脂棉,通过粒子滤沥法制备了纤维素多孔材料,并与聚乙二醇通过交联剂复合制备具有蓄热调温性能的纤维素基多孔相变复合材料。研究了相变组分聚乙二醇对复合材料孔结构、密度、吸水性、保水性及相变蓄热性能的影响。结果发现,随着聚乙二醇用量的增加,纤维素基多孔复合材料孔壁粗糙度下降,孔壁厚度均匀性提高,吸水率、溶胀率及保水率均有所降低,相变焓显著增加,最高可达 60.14 J/g,材料具有显著的相变蓄热性能。

关键词:纤维素;多孔材料;相变蓄热;复合材料

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2021)03-0006-03

多孔材料因其具有大比表面积、毛细作用显著等特点而被应用于相变材料吸附的载体基质,利用物理作用将相变材料固定多孔材料上,使其因相变材料具有相变蓄热性能,又因多孔材料的束缚和包覆作用保持固定形状防止相变材料流动,从而呈现良好的形状稳定性和力学性能。目前常用的多孔材料多为无机非金属材料^[1],如结构稳定、比表面积大、吸附性能好的膨胀石墨、活性炭、二氧化硅等,由于多孔材料与相变材料间形成的是物理吸附作用,因此存在相变材料泄露以及蓄热调温性能稳定性等问题。

目前有关有机多孔材料与相变材料复合的报道较少,Irene 等^[2]将微胶囊相变材料与聚乙烯醇溶液共混物理发泡制备了含有微胶囊相变材料的聚乙烯醇海绵,并对其蓄热及尺寸稳定性等进行研究,分析了海绵的形状记忆性能及其与微胶囊相变材料间的关系;You 等^[3]制备了含有微胶囊相变材料的聚氨酯海绵材料,其相变焓随微胶囊相变材料的含量增加而显著增加,当微胶囊含量为 26.8 wt%时,聚氨酯海绵的相变焓为 24 J/g。除了聚乙烯醇、聚氨酯海绵材料外,也有以碳泡沫为基体的研究^[4-5],但未见有关以纤维素多

孔材料为基体的研究。

采用低温 NaOH/尿素溶液溶解微晶纤维素及增强纤维脱脂棉,通过粒子滤沥法制备纤维素多孔材料,并与聚乙二醇通过交联剂复合制备具有蓄热调温性能的纤维素基多孔相变复合材料。研究了相变组分聚乙二醇对复合材料孔结构、密度、吸水性、保水性及相变蓄热性能的影响。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

材料:氢氧化钠、尿素、无水硫酸钠、聚乙二醇 1500、六水合氯化镁(化学纯,国药集团化学试剂有限公司);微晶纤维素(化学纯,成都市高龙化工试剂厂);脱脂棉(杭州欧拓普生物技术有限公司);LF-2 树脂(工业级,多元醇醚化 2D 树脂)。

仪器:JJ-1 型电动搅拌器(常州金坛三和仪器有限公司)、TGL-20K 高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂)、MS104S 型电子天平(梅特勒托利多)、DHJ-9076A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精密科学仪器有限公司)、XTZ-D 型体视显微镜(上海光学仪器一厂)。

1.2 试验方法

1.2.1 纤维素基多孔材料的制备

将脱脂棉剪成长约 5 mm 备用。按照 NaOH/尿素和水质量比为 7 : 12 : 81 配置 NaOH/尿素/水体系溶解液作为纤维素溶剂^[6],预冷至 -12 °C。然后将一定质量脱脂棉通过剧烈搅拌得到 2 wt% 的纤维素溶液。室温下加入一定量的微晶纤维素到制得的纤维素溶液中,用电动搅拌器在一定转速下充分搅拌使微晶

收稿日期:2020-10-25;修回日期:2020-10-28

基金项目:中国纺织工业联合会科技指导性项目(2019046);国家级大学生创新创业训练计划项目(201910709022);西安工程大学柯桥纺织产业创新研究院产学研协同创新重大资助项目(19KQZD08);西安工程大学研究生创新基金项目(chx2020004)

作者简介:师文钊(1986-),男,副教授,博士,主要研究方向为高性能相变复合材料,E-mail:shiwenzhao@xpu.edu.cn.

纤维素均匀分散,放入冷冻室使分散液降温至 $(-12 \pm 1)^\circ\text{C}$,取出快速搅拌使微晶纤维素完全溶解。待分散液完全解冻后,加入一定量的成孔剂,置于冷冻室冷冻48 h,陈化成型。将冷冻后成型的纤维素混合体置于 80°C 蒸馏水中恒温水浴洗涤,每隔1 h换水1次,直至将成孔剂、NaOH及尿素充分洗除,得到成型的白色纤维素多孔材料。

1.2.2 多孔相变复合材料制备方法

室温下将成型的纤维素海绵在含有一定浓度PEG1500、15%LF-2树脂、3% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的处理液中完全浸没24 h,充分吸附至饱和后取出样品置于烘箱中 120°C 下烘干,并用蒸馏水洗除未与纤维素海绵反应的PEG1500、LF-2树脂及 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,置于通风橱中自然晾干,得到具有相变蓄热性能的纤维素基多孔相变复合材料。

1.2.3 测试方法

(1) 多孔材料孔结构分析

采用XTZ-D连续变倍体视显微镜观察并分析所制备的多孔相变复合材料孔结构。

(2) 溶胀率测试

将纤维素多孔材料裁成直径为2 cm、高度为1 cm的圆柱体,并将其真空干燥24 h后,测量干态试样最长边长的尺寸。将试样完全浸没在蒸馏水中24 h,直至溶胀平衡。用滤纸除去海绵表面水分,测量溶胀后试样的对应边长,按照式(1)进行计算:

$$\text{溶胀率}(\%) = \frac{L_w - L_d}{L_d} \times 100 \quad (1)$$

式中: L_w ——试样溶胀后的尺寸,mm; L_d ——试样溶胀前的尺寸,mm。

(3) 吸水率测试

将纤维素海绵裁成直径为2 cm、高度为1 cm的圆柱体,并将其真空干燥24 h后称量其质量,然后将其完全浸没在室温蒸馏水中达到吸水饱和,取出用滤纸除去海绵表面水分并快速称量其质量,吸水率测试按照式(2)计算:

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: m_0 ——干态下纤维素海绵的质量,g; m_1 ——饱和吸水后的纤维素海绵质量,g。

(4) 保水性测试

将纤维素海绵浸没在蒸馏水中24 h充分吸水,取出并放入底部放有滤纸的离心管中在500 r/min下离

心3 min用以去除材料多孔结构中的水分。按照式(3)进行计算:

$$\text{保水率}(\%) = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100 \quad (3)$$

式中: m_{wet} ——经离心后纤维素海绵的质量,g; m_{dry} ——干态下纤维素海绵的质量,g。

(5) 差示扫描量热分析

采用Mettler-Toledo公司生产的DSC1 STARe system型差示扫描量热分析仪对织物进行热分析,升温降温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度区间为 $-40 \sim 130^\circ\text{C}$ 。测得熔融温度 T_m 及结晶温度 T_c ,单位为 $^\circ\text{C}$;熔融焓 ΔH_m 及结晶焓 ΔH_c ,单位为J/g。

2 结果与讨论

2.1 相变组分对复合材料孔结构影响

按照1.2中的方法制备纤维素基多孔复合材料,研究了聚乙二醇用量对复合材料孔结构的影响,不同复合材料样品孔结构分析如图1所示。

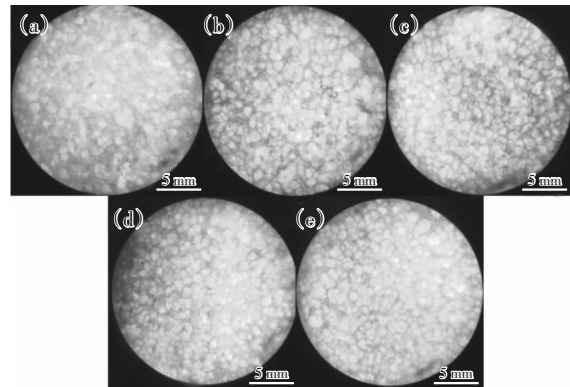


图1 聚乙二醇用量对多孔复合材料孔结构影响

由图1可以看出,所有海绵样品的内部均具有与未经处理纤维素海绵相似的致密均匀的孔洞结构,随着PEG1500用量的增加,断面粗糙程度下降,孔壁厚度均匀性有所提高。这是因为随着PEG1500用量的增加,PEG与LF-2树脂、纤维素形成的化学交联作用增强,在纤维素海绵孔壁上形成的连续膜状结构越致密完整,可使孔壁裸露的纤维素微纤及增强纤维良好地贴合在孔壁上。

2.2 相变组分对复合材料密度及吸水率影响

按照1.2中方法制备纤维素基多孔复合材料,研究了聚乙二醇用量对复合材料密度及保水率影响,不同复合材料样品测试结果如图2所示。

由图2可以看出,随着PEG1500用量的增加,纤

纤维素海绵的吸水率逐渐降低,这是因为当 PEG1500 用量增加时,纤维素海绵孔壁变厚,密度增加。孔壁表面由粗糙变得光滑,亲水性表面比表面积降低,孔隙率降低,使其对水的吸附性能变弱。

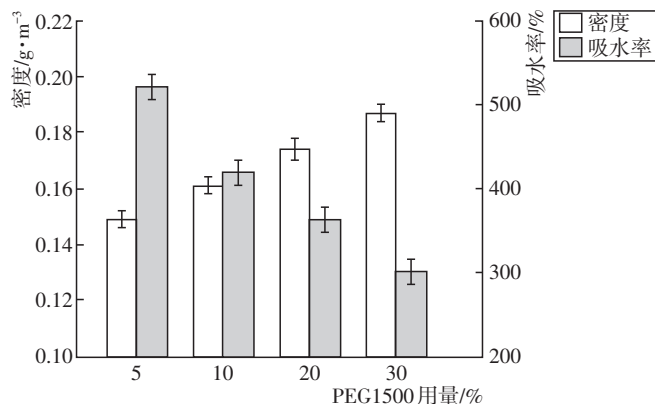


图2 聚乙二醇用量对多孔复合材料密度和吸水率的影响

2.3 相变组分对复合材料溶胀率及保水率影响

按照 1.2 中方法制备纤维素基多孔复合材料,研究了聚乙二醇用量对复合材料溶胀率及保水率影响,不同复合材料样品测试结果如图 3 所示。

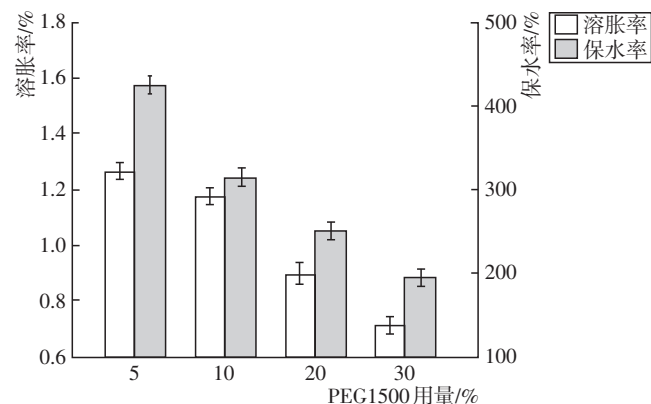


图3 聚乙二醇用量对多孔复合材料溶胀率和保水率的影响

由图 3 可以看出,随着 PEG1500 用量的增加,纤维素海绵的溶胀率及保水率均有所降低,这是因为当 PEG1500 用量增加时,纤维素海绵孔壁变厚,孔壁表面由粗糙变得光滑,亲水性表面比表面积降低,孔隙率降低,使其对水的吸附性能变弱,水对海绵纤维素大分子链溶剂化作用变弱,因此海绵遇水溶胀比例明显降低。

2.4 相变组分对复合材料相变蓄热性能影响

按照 1.2 中方法制备纤维素基多孔复合材料,研究了聚乙二醇用量对复合材料相变蓄热性能影响,不同复合材料样品测试结果见表 1。

由表 1 可以看出,经 PEG1500 制得的纤维素基多孔相变复合材料熔融焓和结晶焓随着 PEG1500 用量的增加而增加,这可能是因为随着 PEG1500 用量增大,纤维素海绵与 PEG、LF-2 树脂发生化学交联,纤维素海绵内壁上形成的膜越厚,PEG 有效含量越多,呈现的相变性能越明显。说明通过 PEG1500 处理纤维素多孔材料可成功制备具有相变蓄热性能的功能性多孔材料。

表 1 PEG1500 用量对多孔复合材料相变蓄热性能影响

用量/%	T_m / $^{\circ}\text{C}$	ΔH_m / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	T_c / $^{\circ}\text{C}$	ΔH_c / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	增重率/%
5	45.00	35.08	25.66	41.99	33.62
10	45.26	40.44	25.71	44.27	39.37
20	42.75	43.01	25.73	57.32	47.42
30	44.88	60.14	28.20	67.32	53.81

3 结论

(1)纤维素基多孔相变材料密度随 PEG1500 用量增加而显著增加,而吸水率、保水性、溶胀率等均有所降低。

(2)纤维素基多孔相变材料具有显著的相变储热性能,其相变焓最高可达 60.14 J/g。

参考文献:

- [1] 安钧迦,王成君,刘芳,等. 多孔材料在相变领域的研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(4):13-17,24.
- [2] BONADIES I, RENZI A I, COCCA M, *et al.* Heat storage and dimensional stability of poly(vinyl alcohol) based foams containing microencapsulated phase change materials[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(38): 9 342-9 350.
- [3] YOU M, ZHANG X X, WANG J P, *et al.* Polyurethane foam containing microencapsulated phase-change materials with styrene-divinylbenzene co-polymer shells[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44(12): 3 141-3 147.
- [4] 吴文昊,黄心宇,姚锐敏,等. 煤基碳泡沫/聚氨酯相变复合材料的制备及储热性能[J]. 物理化学学报, 2014, 33(1):255-261.
- [5] XIAO X, ZHANG P. Morphologies and thermal characterization of paraffin/carbon foam composite phase change material[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2013, 117(4):451-461.
- [6] CAI J, ZHANG L, LIU S, *et al.* Dynamic self-assembly induced rapid dissolution of cellulose at low temperatures [J]. Macromolecules, 2008, 41(23): 9 345-9 351.

(下转第 13 页)