

• 研究论文 •

亲疏水性可控纤维素基相变纤维的制备与性能研究

韩仁阳, 廖李玲, 谭磊, 王倩, 韩梦清, 王天驰, 钱勇强*

(“工业废弃物循环利用及先进材料”国际科技合作基地 北方民族大学材料科学与工程学院, 银川 750021)

摘要:以棉花为支撑材料, 丙烯酸氯(AC)作为中间体, 在异相条件下制备纤维素基丙烯酸酯(CA); 后利用过氧化苯甲酰(BPO)作为引发剂, 通过自由基聚合法接枝疏水性丙烯酸十八酯(A18)、亲水性聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA)及其共聚物, 制备具有亲疏水性可控的纤维素基固-固相变纤维(solid-solid phase change fibers, SSPCFs)。利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热仪(DSC)、热重分析(TG)和 X 射线衍射(XRD)对 SSPCFs 的结构和热性能进行了表征; 通过形态稳定性测试研究接枝共聚物在不同温度下的形态; 最后对相变纤维进行水接触角测试研究其亲疏水可控性。结果表明: 成功将 A18 和 OEGMA 接枝到纤维素表面, 制备出具有一定储能特性的固-固相变材料; 五种 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物的耐热温度初始分解温度最低为 348 °C, 最高为 368 °C, 均比 CA 的初始分解温度高, 增加了纤维素基产物的热稳定性; 通过水接触角测试表面, 随着 OEGMA 含量的增加, 接枝共聚物的水接触角逐渐减小, 呈现出逐渐亲水的状态。以上结果说明 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物亲疏水性的可控性; 同时其接枝共聚物的熔融潜热逐渐降低; 相变纤维在 70 °C 高温下仍能保持良好的形态稳定性, 表明形态稳定性纤维素基 SSPCFs 的成功制备。

关键词:纤维素; 十八烷基丙烯酸酯; 聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯; 亲疏水性可控相变纤维

Preparation and Performance of Hydrophobic Controllable Cellulose-based Phase Change Fibers

HAN Ren-yang, LIAO Li-ling, TAN Lei, WANG Qian, HAN Meng-qing, WANG Tian-chi,
QIAN Yong-qiang*

(International Science and Technology Cooperation Base of “Industrial Waste Recycling and Advanced Materials”,
School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The cellulose-based acrylate (CA) was prepared under heterogeneous conditions using cotton as the support material and acryloyl chloride as an intermediate; the cellulose-based solid-solid phase change fibers (solid-solid phase change fibers, SSPCFs) with controlled hydrophobicity were then grafted with hydrophobic octadecyl acrylate (A18), hydrophilic polyethylene glycol monomethyl ether methacrylate (OEGMA) and their copolymers by free radical polymerisation using benzoyl peroxide (BPO) as initiator. The structural and thermal properties of the SSPCFs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TG) and X-ray diffraction (XRD); the morphology of the graft copolymers was investigated by morphological stability tests at different temperatures; finally, the hydrophobicity of the phase change fibers was investigated by water contact angle tests. The results show that: A18 and OEGMA were successfully grafted onto the cellulose surface to prepare solid-solid phase change materials with certain energy storage properties; the initial decomposition temperatures of the five CA-g-P(A18-co-

收稿: 2022-10-12; 修回: 2022-12-02

基金项目: 2022 年区级创新训练项目(S202211407006), 北方民族大学高层次人才引进培育项目(2021KYQD11)

* 通讯联系人: 钱勇强, E-mail: qianyongqiang@nvn. edu. cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.06.007

OEGMA) copolymers were among 348—368 °C, all of which were higher than the initial decomposition temperature of CA, increasing the thermal stability of the cellulose-based products; The water contact angle of the graft copolymers decreased gradually with increasing OEGMA content, showing a progressive hydrophilic state. The controlled hydrophobicity of the CA-*g*-P(A18-*co*-OEGMA) copolymer was illustrated; at the same time the latent heat of fusion of its graft copolymer gradually decreased; the phase change fibers maintained good morphological stability at 70 °C, indicating the successful preparation of morphologically stable cellulose-based SSPCFs.

Keywords: Cellulose; Octadecyl acrylate; Polyethylene glycol monomethyl ether methacrylate; Hydrophobic controllable phase change fibers

随着科学技术的快速发展和人们生活水平的提高,人们对居住环境的要求越来越高,关于创新技术和可再生能源的开发利用的脚步从未停歇,因此更舒适清洁的居住环境和便捷的智能产品应运而生^[1~3]。目前,纺织业高速发展,功能单一的纺织品已经不再满足人们的需求,越来越多的材料不断被开发且应用到纺织品中,不断扩展纺织品的功能^[4~8]。作为一种储能调温材料,相变材料(phase change materials, PCMs)可以利用相转变特性进行热能的可逆储存和释放,因其具备高储热、良好的热稳定性和可循环利用等优点,已被广泛应用于各个领域^[9]。PCMs 运用到纺织品中可以实现纺织品内部的温度恒定,从而缓解人体因外部环境温度变化而造成的不适感^[10,11]。因此具有舒适性和调温储能性的智能相变纤维,在日常生活使用中备受人们的青睐。

由于 PCMs 在相态转变过程中存在易泄漏以及导热率较高的原因,PCMs 一般都不单独使用^[12,13]。为解决 PCMs 易泄漏的问题,目前许多研究者选择合适的支撑材料,得到形态稳定的 PCMs,如纤维素^[14]、膨胀石墨^[15]、硅藻土^[16]和膨胀珍珠岩^[17]等。其中纤维素作为一种可再生、可生物降解和良好生物相容的生物材料,是自然界中被人类广泛使用的一种天然高分子材料,正日益受到重视^[18]。纤维素含有大量活性羟基使其具有优异力学性能,但在常规有机溶剂中很难溶解,而且在高温下只会发生分解而不会熔融^[19,20]。在纤维中加入 PCMs,利用其固-液相变和固-固相变得到纤维素基 PCFs,PCFs 可以通过相变吸收和放出热量来调节温度,起到储能、智能调温的效果^[21~24]。此外,纤维素本身的六元环构型与羟基间的强氢键作用力,使得它具有很强的刚性,可以作为 PCMs 的框架,起到支撑约束作用,使固-液 PCMs 转变为固-固 PCMs,实现固-固 PCFs 形态的稳定性^[25~27]。绝大多数纤维素共聚物都采用

自由基聚合法合成,先将纤维素进行改性,再与 PCMs 进行自由基聚合制备得到纤维素接枝共聚物,其具有良好的热稳定性和生物降解性^[28]。韩娜等^[29]用苯甲酰氯(BC)改性后的纤维素苯甲酸酯(CB)与二乙二醇十六烷基醚(E_2C_{16})进行自由基聚合反应制得 CB-*g*- E_2C_{16} 纤维素基 SSPCFs,该共聚物焓值高且具有良好的热稳定性和循环性。杨淑瑞等^[30]采用溶液聚合将单体丙烯酸聚乙二醇酯(PEGA)接枝到聚丙烯(PP)上,得到具有优异的抗压性和热稳定性的 PP-*g*-PEGA 聚合物。

然而,大多数的多孔支撑材料和 PCMs 都具有亲水性,这降低了复合 PCMs 在潮湿环境中的热能存储能力。因此,需要利用疏水性相变基材和亲水性相变基材制备亲疏水可控的 PCMs,来解决这个问题。目前大多数人选择在复合 PCMs 的表面直接喷涂上一层疏水涂层实现形态稳定且具有疏水性的复合 PCMs。Zou 等^[31]用 TiO_2 涂层对膨胀石墨(EG)进行亲水改性,再将改性后的 EG(MEG)浸入熔化的改性 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 中得到形状稳定且具有亲水性的复合 PCMs。Yang 等^[32]将 1-十四醇(TD)浸渍到脱木质的木材(DW)中并在 TD/DW 复合 PCMs 表面喷涂超疏水涂层,制备了具有超疏水性和储热能力良好的多功能木基复合 PCMs。

本文以丙烯酰氯(AC)为中间体,在异相条件下制备纤维素丙烯酸酯(CA);以过氧化苯甲酰(BPO)作为引发剂,通过自由基聚合法接枝疏水性丙烯酸十八酯(A18)、亲水性聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA)和其共聚物,制备具有亲疏水性可控的纤维素基固-固相变纤维(solid-solid phase change fibers, SSPCFs)。此方法可以制备具有优异的亲疏水可控性的纤维素 PCFs。本文详细讨论了各反应条件对 SSPCFs 结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

医用脱脂棉(Cotton),江西省华中纺化有限公司;丙烯酰氯(AC)、丙烯酸十八酯(A18),分析纯,阿拉丁试剂公司;聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA),分析纯,南京睿创化工科技有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC),分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;四氢呋喃(THF),分析纯,徐州天鸿化工有限公司;无水乙醇,分析纯,烟台市双双化工有限公司。

FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技发展有限公司,测试范围为 4000~500 cm⁻¹;Q20 差示扫描量热仪(DSC),美国 TA 公司,扫描温度范围为 0~120 °C,氮气保护;Q50 热重分析仪(TGA),TA/美国/沃特斯中国有限公司,测试范围为室温至 700 °C,升温速率为 10 °C/min,氮气为保护气;JC200D2 接触角测量仪,上海中晨数字技术设备有限公司;XRD-6000 (3 kW) X 射线衍射仪,岛津,速度为 4(°)/min,2θ 范围为 4°~

50°;SIGMA-500 型场发射扫描电子显微镜(FESEM),德国蔡司公司,加速电压 30 kV。

1.2 纤维素基 SSPCFs 的制备

1.2.1 纤维素丙烯酸酯(CA)的制备

称取 1 g 医用脱脂棉,加入适量溶剂无水 DMAC,2 mL AC,进行液封,放置在磁力搅拌器上以 500 r/min 进行反应,1 h 后加入 2 mL AC,等待反应 1 h 之后再加入 2 mL AC,反应 1 h 后升温到 60 °C 再等待反应 2 h,之后加入 30 mL 无水乙醇淬灭 30 min,然后用无水乙醇洗三次再浸泡 2~3 h 除去溶剂,然后进行抽滤干燥。实验反应方程见图 1。

1.2.2 CA-*g*-PA18、CA-*g*-POEGMA 和 CA-*g*-P(A18-*co*-OEGMA)的制备

CA-*g*-PA18、CA-*g*-POEGMA 和 CA-*g*-P(A18-*co*-OEGMA)的实验反应方程如图 2 所示。反应在 Schlenk 反应瓶中进行,称量 0.1 g CA 和不同比例的 OEGMA 和 A18,分别溶解在 5 mL 无水 DMAC 中,接着使反应体系经过三次液氮冷冻和 N₂ 置换后,加入 0.06 g 引发剂 BPO,然后将瓶口密封,再进行三次 N₂ 置换,之后在 65 °C 条件下搅拌 24 h,反应结束加入 30 mL 无水乙醇淬灭 30 min,淬灭结束用 THF 洗去残留的溶剂及自由

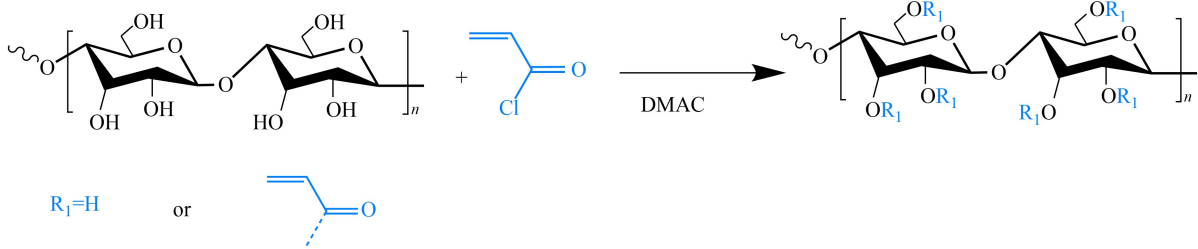


图 1 CA 的反应示意图

Figure 1 Schematic representation of the reaction of CA

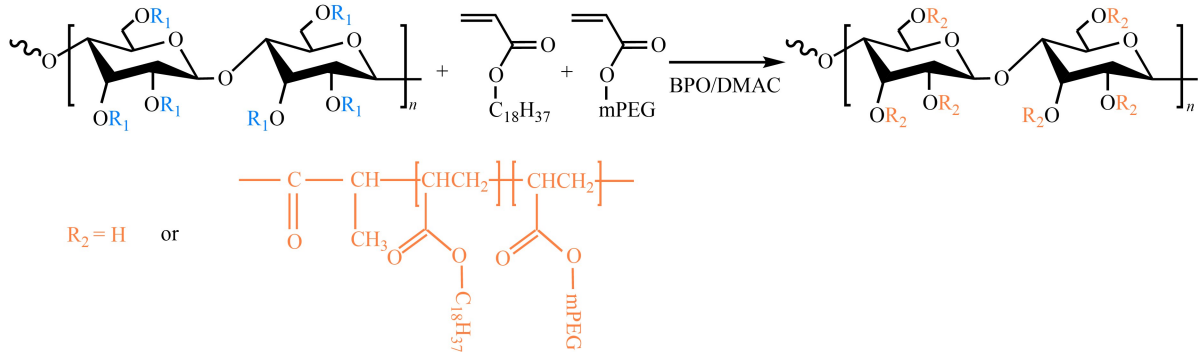


图 2 CA-*g*-PA18、CA-*g*-POEGMA 和 CA-*g*-P(A18-*co*-OEGMA)的反应示意图

Figure 2 Schematic representation of the reactions of CA-*g*-PA18, CA-*g*-POEGMA and CA-*g*-P(A18-*co*-OEGMA)

基,之后进行抽滤干燥,得到 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)。表 1 为实验原料投料比,A18 : OEGMA 从 10 : 0 到 0 : 10(摩尔比),即 10 : 0、9 : 1、7 : 1、5 : 1、3 : 1、1 : 1、0 : 10。将实验得到产物命名分别为 S-0、S-1、S-2、S-3、S-4、S-5 和 S-6。

表 1 接枝共聚物的反应进料比例

Table 1 Reaction feed ratios for graft copolymers		
No.	Sample	A18 : OEGMA
S-0	CA-g-PA18	10 : 0
S-1	CA-g-P(A18-co-OEGMA)	9 : 1
S-2	CA-g-P(A18-co-OEGMA)	7 : 1
S-3	CA-g-P(A18-co-OEGMA)	5 : 1
S-4	CA-g-P(A18-co-OEGMA)	3 : 1
S-5	CA-g-P(A18-co-OEGMA)	1 : 1
S-6	CA-g-POEGMA	0 : 10

2 结果与讨论

2.1 纤维素基 SSPCFs 的 FTIR 表征分析

图 3 为 CA、CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物的 FTIR 谱图。通过与 Cotton 的谱图进行对比,CA 谱图在 1735 cm⁻¹ 处出现双键特征吸收峰,表明第一步实验反应成功进行。S-0 ~ S-6 都在 2917 和 2844 cm⁻¹ 处分别出现了 A18 的甲基(—CH₃)和亚甲基(—CH₂—)的特征吸收峰,以及在 2878 cm⁻¹ 处出现了 OEGMA 中的 —CH₃ 特征吸收峰^[33]。此外 S-1 ~ S-5 在 1737 cm⁻¹ 处出现 A18 羰基(C=O)的伸缩振动峰,并且 S-1 ~ S-6 在 1125 cm⁻¹ 处出现 OEGMA 中酯基的碳氧键(—C—O—C—)的伸缩振动峰^[34]。由此可以确定 Cotton 与 PCMs 表面成功进行接枝聚合。

2.2 纤维素基 SSPCFs 的热场扫描电镜 (SEM) 分析

图 4(a) 和 4(c) 分别为医用脱脂棉和 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 的 SEM 图像。对比原纤维素材料,接枝聚合后的纤维素表面出现了明显的变化,形貌明显更粗糙,可以进一步证明 PCMs 与纤维素接枝聚合成功。

2.3 纤维素基 SSPCFs 的热性能(DSC)分析

通过吸放热焓值进行表征,得到 PCMs 的储热调温能力。图 5(a) 和 5(b) 分别为 CA-g-PA18、

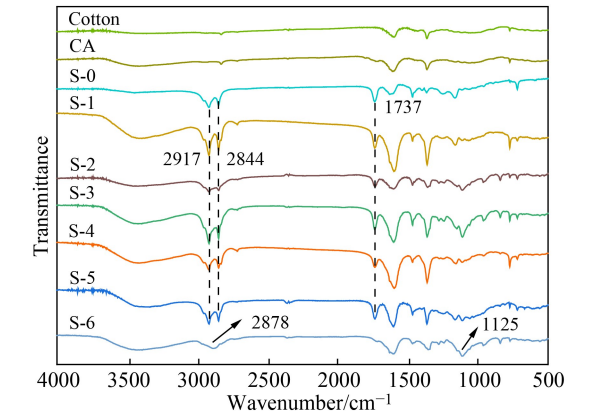


图 3 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物的 FTIR 光谱

Figure 3 FTIR spectra of CA-g-PA18, CA-g-POEGMA and CA-g-P(A18-co-OEGMA) copolymers

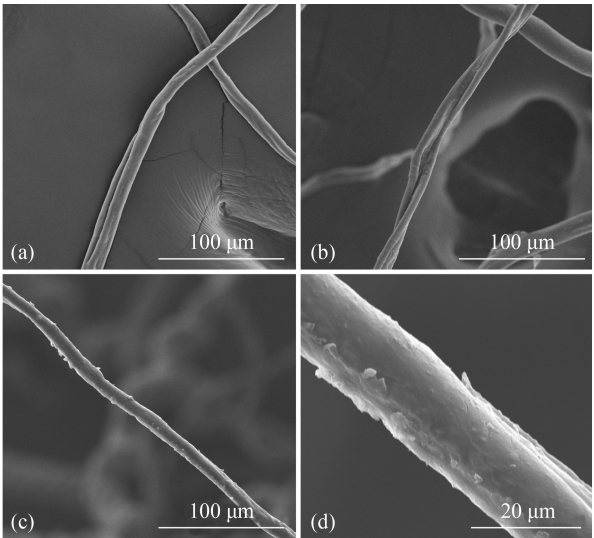


图 4 (a)医用脱脂棉,(b)用 Br 拼接的医用脱脂棉,(c) CA-g-P(A18-co-OEGMA)的形貌图,(d) CA-g-P(A18-co-OEGMA)局部放大的 SEM 图像

Figure 4 SEM images of (a)medical absorbent cotton and (b) medical absorbent cotton spliced with Br, (c) SEM image of CA-g-P(A18-co-OEGMA) and (d) its partially magnified image

CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物在不同投料比情况下升温和降温过程的 DSC 曲线,表 2 为获得的相应数据。

由图 5 和表 2 可知,A18、OEGMA 在冷却过程中的焓值分别是 108.90、105.40 J/g;在熔融过程中的熔融潜热焓分别是 103.0、110.10 J/g。CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物有两个结晶峰(图 5a),第一个结晶峰是 A18 的结晶峰,第二个结晶峰是 OEGMA 的结晶峰。结合图 5(a) 和

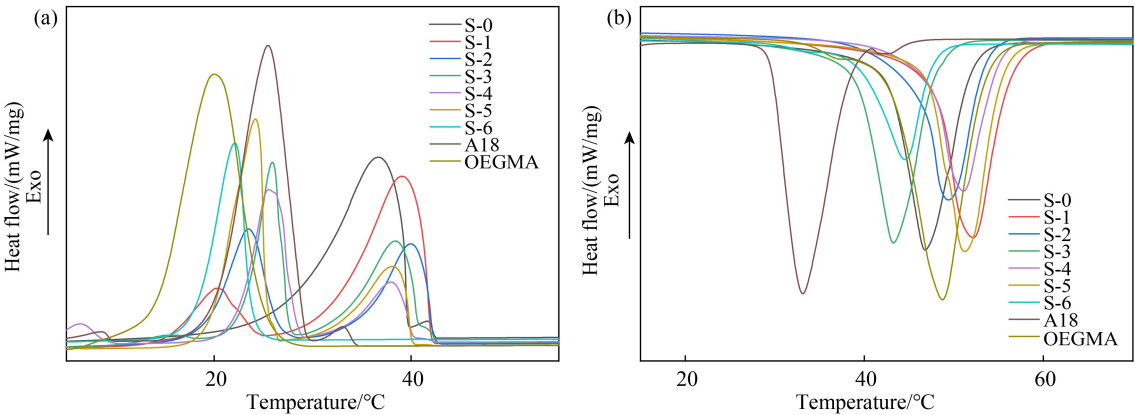


图 5 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 共聚物的 (a)DSC 放热图和 (b) DSC 吸热图
Figure 5 (a)DSC exothermic diagram and (b) DSC endothermic diagram of CA-g-PA18, CA-g-POEGMA and CA-g-P(A18-co-OEGMA) copolymers

表 2 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 共聚物的 DSC 数据
Table 2 DSC data for CA-g-PA18, CA-g-POEGMA and CA-g-P(A18-co-OEGMA) copolymers

Sample	Heating			Cooling					
	T_{mo}^a	T_{mp}^b	ΔH_m	T_{co1}^c	T_{cp1}^d	ΔH_{c1}	T_{co2}^e	T_{cp2}^f	ΔH_{c2}
	($^{\circ}C$)	($^{\circ}C$)	(J/g)	($^{\circ}C$)	($^{\circ}C$)	(J/g)	($^{\circ}C$)	($^{\circ}C$)	(J/g)
S-0	34	47	78.33	44	37	75.48	—	—	—
S-1	52	61	86.64	43	39	66.96	26	22	12.18
S-2	49	58	70.92	41	38	44.78	27	24	18.74
S-3	43	53	71.58	42	38	43.16	30	26	23.29
S-4	51	59	82.56	44	40	39.46	28	21	43.16
S-5	51	59	75.62	42	39	28.92	26	22	44.78
S-6	30	45	63.93	—	—	—	27	22	60.21
A18	30	33	103.00	—	—	—	29	25	108.90
OEGMA	49	58	110.10	—	—	—	30	20	105.40

^a 起始融化温度; ^b 峰值融化温度; ^c 第一个起始结晶温度; ^d 第一个结晶峰温度; ^e 第二个起始结晶温度; ^f 第二个结晶峰温度。

表 2, 可知在冷却过程中第一个结晶峰 S-0~S-5 的焓值分别为 75.48、66.96、44.78、43.16、39.46、28.92 J/g; 第二个结晶峰 S-1~S-6 的焓值分别为 12.18、18.74、23.29、43.16、44.78、60.21 J/g, 分别对应 PA18 和 POEGMA 的放热结晶峰; 由图 5(b) 可知在熔融过程中, CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 共聚物只有一个吸热峰, 这是因为 PA18 和 POEGMA 相转变温度相近, 难以区分, 其中 S-0~S-6 熔融潜热焓分别为 78.33、86.64、70.92、71.58、82.56、75.62、63.93 J/g。

之所以会出现共聚物的焓值远低于 A18 和 OEGMA, 是因为 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 共聚物以纤维素作为支撑结构的骨架, 限制了侧链自由移动, 即使环

境温度高于 A18 和 OEGMA 的熔点, A18 和 OEGMA 的宏观流动性也会受限制。由于接枝产物的运动受到限制, 自由排列结晶的能力也受限。相比较于 A18 和 OEGMA, CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 共聚物的结晶完善度降低, 其焓值也有所下降。

2.4 纤维素基 SSPCFs 的结晶性能 (XRD) 分析

图 6 为 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 共聚物的 XRD 谱图, 可以看出 S-0~S-5 的结晶峰均位于 21.42°, 这是 A18 的结晶峰。由于 S-6 没有接枝 A18, 因此 S-6 的结晶峰不在 21.42°。其晶面间距可根据如下公式计算:

$$2d \sin \theta = n \lambda \tag{1}$$

使用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行测试,其中速度为 $4(^{\circ})/\text{min}$, 2θ 范围为 $4^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 。

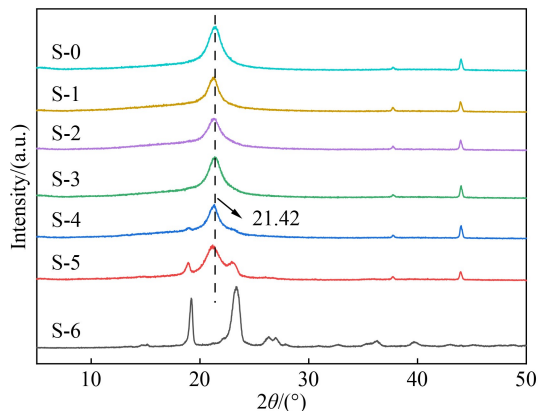


图 6 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物的 XRD 谱图

Figure 6 XRD patterns of CA-g-PA18, CA-g-POEGMA and CA-g-P(A18-co-OEGMA) copolymers

由公式(1)计算得到 S-0~S-5 的晶面间距均为 0.362 nm。此外由共聚物结晶峰强度变化可知,随着 OEGMA 含量的增加,共聚物位于 21.42° 处结晶峰降低,且共聚物的结晶峰逐渐接近 S-6 的结晶峰,与 DSC 结果一致。

2.5 纤维素基 SSPCFs 的热稳定分析

耐热温度作为 PCFs 可以使用范围的重要指标之一,CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 共聚物各样品的热性能数据如图 7 和表 3 所示。在 TG 曲线中纤维素开始分解温度为 349°C ,而 CA 的初始分解温度降到了 345°C ,主要原因是引入了丙酰基团,使得其热稳定性降低,导致纤维素的结晶性和氢键性能下降,使其热分解温度下降。通过接枝相变基材 A18 和

OEGMA 后,其共聚物的热分解温度得到明显的改善。不同投料比 (S-1、S-2、S-3、S-4、S-5) 的 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 的初始分解温度分别为 353°C 、 368°C 、 362°C 、 368°C 和 360°C ,这五种共聚物的初始分解温度最低为 348°C ,最高为 368°C ,均比 CA 的初始分解温度高,表明接枝两种相变基材 A18 和 OEGMA 的共聚物的热稳定性均有所提高。S-0 的初始分解温度为 348°C ,比 S-2 的低。表明接枝两种相变基材 A18 和 OEGMA 的共聚物比只接枝一种相变基材的热稳定性好。

以纤维素为支撑材料的 SSPCMs 在高温下表现出良好的热稳定性,所有接枝共聚物都只有一个分解温度,说明所制得的产品是一种单一的物质,没有分相现象。CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 共聚物的最快分解温度几乎保持一致性,说明接枝量的变化对共聚物的最快分解温度影响较小。

2.6 纤维素基 SSPCFs 的水接触角表征分析

通过测试接枝共聚物的水接触角,研究自由基聚合接枝 PCMs 后产物的亲疏水性。图 8 为不同比例纤维素基 SSPCMs 的水接触角大小,水接触角的大小反映了亲疏水性。由于棉花有较高的超亲水性,当水滴接近时会被迅速吸收。经 A18 和 OEGMA 改性后,S-0 的水接触角为 122.7° ,呈疏水性;S-6 的水接触角为 30° ,呈亲水性;S-1~S-6 的水接触角的角度分别为 113.5° 、 110.5° 、 99° 、 94.7° 、 86° 和 30° ,随着 OEGMA 的含量的增加,共聚物表现为逐渐亲水。由以上结果分析可知,CA-g-P(A18-co-OEGMA) 共聚物的亲疏水性是可控的。

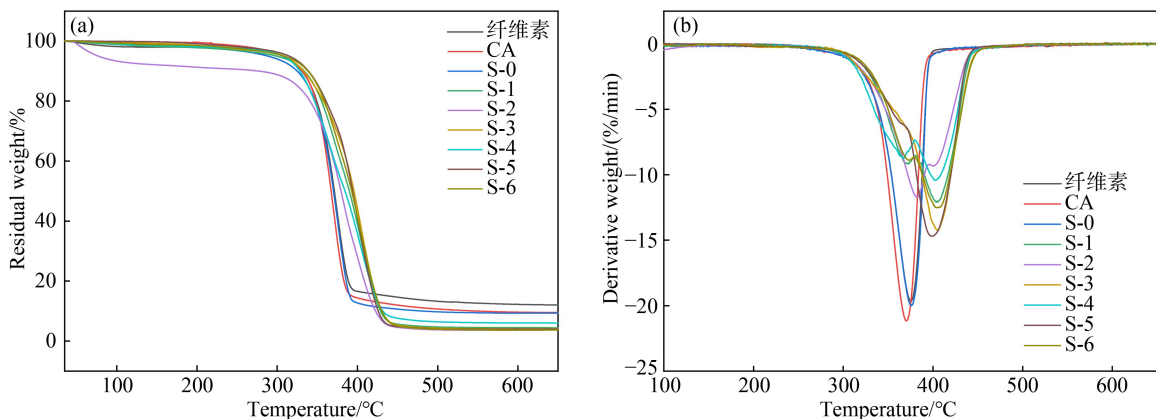


图 7 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA) 共聚物的(a)TG 图和(b)DTG 图

Figure 7 (a) TG diagram and (b) DTG diagram of CA-g-PA18, CA-g-POEGMA and CA-g-P(A18-co-OEGMA) copolymers

表 3 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物的 TG 数据

Table 3 TG data for CA-g-PA18, CA-g-POEGMA and CA-g-P(A18-co-OEGMA) copolymer

No.	T _{do} ^a (°C)	T _{dp} ^b (°C)	Residual weight (%)
Cotton	349	390	97
CA	345	385	90
S-0	348	390	90
S-1	353	428	96
S-2	368	418	95
S-3	362	428	95
S-4	368	417	94
S-5	360	425	95
S-6	356	428	96

^a 初始分解温度; ^b 最快分解温度。

2.7 纤维素基 SSPCFs 的形态稳定性分析

图 9 和图 10 分别为纤维素基 SSPCFs 热形态稳定性和耐溶剂稳定性进行探究。如图 9 为对 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物进行形态稳定测试。A18 和

OEGMA 在常温下为固态,当温度加热到 50 ℃时熔化,在 70 ℃时则完全变为液体状态,发生固-液相变。而 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物不论在常温还是 70 ℃高温下均为固态。说明纤维素对 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物中的纤维素骨架起到了支撑和束缚的作用,使其不能自由移动,从而使 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物表现出固-固相变特性,保持良好的形态稳定性。

图 10 为 CA 和 S-2 分别经乙醇洗涤 10 次后质量变化。CA 是纤维素被 AC 改性后的样品,经乙醇洗涤后质量损失了 2%,由于纤维在洗涤过程中存在一定质量损失,可认为 CA 质量保持不变。S-2 相较于 CA 损失了 4%,经多次洗涤后质量基本保持不变。说明在纤维素基 SSPCFs 中由于 A18 及 OEGMA 相变基材是通过共价链接枝于纤维素表面,同时纤维素由于其强的氢键作用使其不易溶解于常规有机溶剂中,所以纤维素基 SSPCFs 经过有机溶剂多次洗涤后,质量基本保持

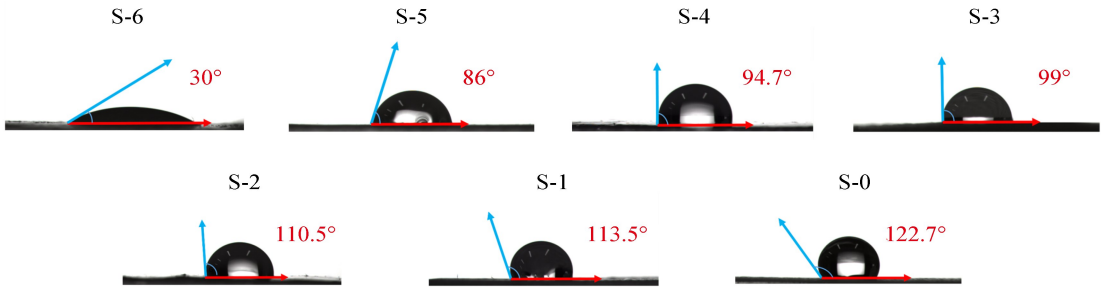


图 8 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物的水接触角
Figure 8 Water contact angle test of CA-g-PA18, CA-g-POEGMA and CA-g-P(A18-co-OEGMA) copolymers

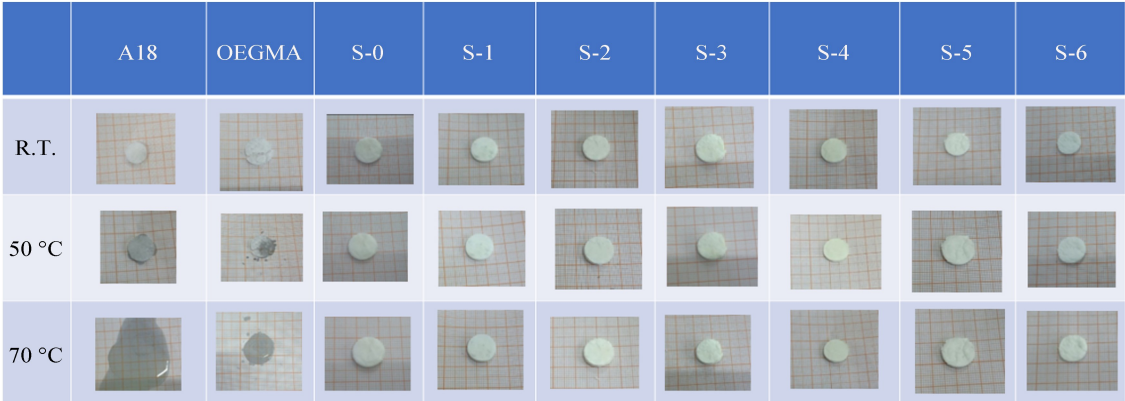


图 9 不同温度对 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物形态的影响
Figure 9 Effect of different temperatures on the morphology of CA-g-PA18, CA-g-POEGMA and CA-g-P(A18-co-OEGMA) copolymers

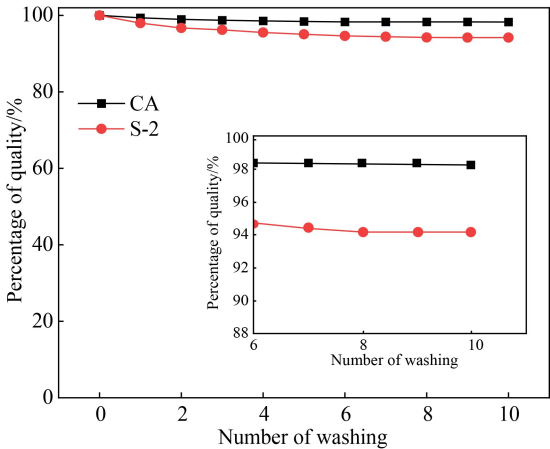


图 10 CA 和 S-2 经乙醇洗涤后质量变化

Figure 10 Mass change of CA and S-2 after washing by ethanol

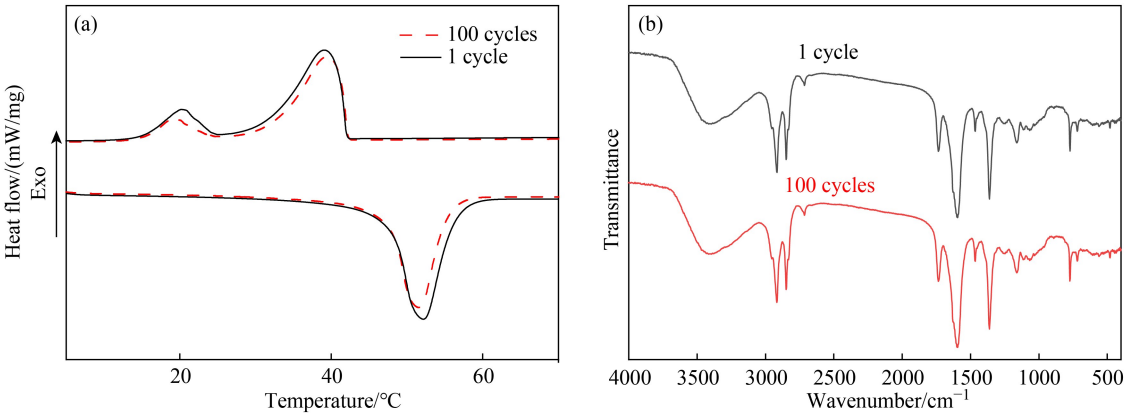


图 11 S-1 热循环前后的(a)DSC 曲线,(b)FTIR 谱图

Figure 11 (a) DSC curves and (b) FTIR spectra before and after S-1 thermal cycle

表 4 S-1 热循环前后的 DSC 数据

Table 4 DSC data before and after S-1 thermal cycle

Sample No.	Heating				Cooling				
	T_{mo}^a (°C)	T_{mp}^b (°C)	ΔH_m (J/g)	T_{col}^c (°C)	T_{cp1}^d (°C)	ΔH_{c1} (J/g)	T_{co2}^e (°C)	T_{cp2}^f (°C)	ΔH_{c2} (J/g)
1 cycle	52	61	86.64	43	39	66.96	26	22	12.18
100 cycles	52	60	81.78	43	39	63.48	25	20	13.85

^a 起始融化温度; ^b 峰值融化温度; ^c 第一个起始结晶温度; ^d 第一个结晶峰温度; ^e 第二个起始结晶温度; ^f 第二个结晶峰温度。

3 结论

(1)通过自由基聚合法接枝疏水性 A18、亲水性 OEGMA 和其共聚物,制备具有亲疏水性可控的纤维素基 SSPCFs。样品 S-0~S-6 熔融潜热分别为 78.33、86.64、70.92、71.58、82.56、75.62、63.93 J/g。接枝共聚物 CA-g-PA18、CA-g-POEGMA 和 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物

恒定,具有良好的溶剂稳定性。

2.8 纤维素基 SSPCFs 的热循环稳定性分析

对于 SSPCMs 来说,储能的稳定性是一个重要的性能。以 S-1 为例,图 11(a)、11(b)分别为 S-1 热循环 100 次前后的 DSC 曲线和 FTIR 谱图, DSC 数据如表 4 所示。可以看出,热循环 100 次前后的 S-1 的 DSC 曲线和数据基本保持不变,可知热循环后的样品 S-1 具有优异的热循环稳定性。并且从 S-1 热循环 100 次前后的 FTIR 谱图可以看出,峰位置没有变化(图 11b),说明热循环前后 S-1 结构没有发生改变。S-0~S-6 属于同系物,可推断,S-0~S-6 都具有优异的热循环稳定性和结构稳定性。

均具有良好的储热性、热稳定性。

(2)接枝共聚物的水接触角随着 OEGMA 的含量的增加而减小,S-1~S-6 的水接触角的角度分别为 113.5°、110.5°、99°、94.7°、86°和 30°,说明 CA-g-P(A18-co-OEGMA)共聚物的亲疏水性是可控的。改变 PCFs 的亲疏水性,使该材料有望在智能穿戴领域广泛应用。

(3)该制备纤维素基 SSPCFs 的方法无需进

行纤维素溶解和纺丝等复杂的成型过程,该制备方法工艺简单、绿色环保,有利于日后的产业化。

参考文献:

- [1] Sharma, A.; Tyagi, V. V.; Chen, C. R.; Budhi, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2009**, 13(2), 318-345.
- [2] Xiang, H. X.; Wang, S. C.; Wang, R. L.; Zhou, Z.; Peng, C.; Zhu, M. F. Synthesis and characterization of an environmentally friendly PHBV/PEG copolymer network as a phase change material. *Sci. China Chem.*, **2013**, 56(6), 716-723.
- [3] Pasupathy, A.; Velraj, R. Phase change material based thermal storage for energy conservation in building architecture. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2006**, 12(1), 39-64.
- [4] Zhou, Y. M.; He, J. X.; Wang, H. B.; Nan, N.; Qi, K.; Cui, S. Z. Fabrication of superhydrophobic nanofiber fabric with hierarchical nanofiber structure. *e-Polymers*, **2017**, 17(3), 249-254.
- [5] Tebyetekerwa, M.; Xu, Z.; Li, W. L.; Wang, X. P.; Marriam, I.; Peng, S. J.; Ramkrishna, S.; Yang, S. Y.; Zhu, M. F. Surface self-assembly of functional electroactive nanofibers on textile yarns as a facile approach toward super flexible energy storage. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**, 1(2), 377-386.
- [6] Lu, X. M.; Sun, Y. T.; Chen, Z.; Gao, Y. F. A multi-functional textile that combines self-cleaning, water-proofing and VO₂-based temperature-responsive thermoregulating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2017**, 159, 102-111.
- [7] 杜敏芝. 石墨烯基复合织物制备、功能及应用研究进展. *纺织科学与工程学报*, **2018**, 35(3), 118-123.
- [8] 林启松, 江力, 汪凯, 张顺花. 新型改性聚酯的制备及其性能. *纺织学报*, **2018**, 39(8), 22-26.
- [9] Aftab, W.; Huang, X. Y.; Wu, W. H.; Liang, Z. B.; Mahmood, A.; Zou, R. Q. Nanoconfined phase change materials for thermal energy applications. *Energy Environ. Sci.*, **2018**, 11(6), 1392-1424.
- [10] 李树芹, 陈赛, 王学晨, 张兴祥, 石海峰. 梳状相变聚合物为芯材的复合调温纤维的制备及热性能. *复合材料学报*, **2018**, 35(1), 8-15.
- [11] Nguyen, T. T. T.; Lee, J. G.; Park, J. S. Fabrication and characterization of coaxial electrospun polyethylene glycol/polyvinylidene fluoride (core/sheath) composite non-woven mats. *Macromol. Res.*, **2011**, 19(4), 370-378.
- [12] Li, M.; Shi, J. B. Review on micropore grade inorganic porous medium based form stable composite phase change materials: preparation, performance improvement and effects on the properties of cement mortar. *Constr. Build. Mater.*, **2019**, 194, 287-310.
- [13] 林怡辉, 张正国. 复合相变蓄能材料的研究与发展. *新能源*, **2000**, (7), 35-38.
- [14] 高专, 熊玉竹, 吴江兵, 李宜航. 纤维素基多孔骨架/棕榈酸定形复合相变材料的制备及性能研究. *化工新型材料*, **2022**, 50(8), 135-140.
- [15] Ma, G. X.; Sun, J. H.; Zhang, Y.; Jing, Y.; Jia, Y. Z. Preparation and thermal properties of stearic acid-benzamide eutectic mixture/expanded graphite composites as phase change materials for thermal energy storage. *Powder Technol.*, **2019**, 342, 131-140.
- [16] Qian, T. T.; Li, J. H.; Min, X.; Guan, W. M.; Deng, Y.; Ning, L. Enhanced thermal conductivity of PEG/diatomite shape-stabilized phase change materials with Ag nanoparticles for thermal energy storage. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(16), 8526-8536.
- [17] Lv, P. Z.; Ding, M. Y.; Liu, C. Z.; Rao, Z. H. Experimental investigation on thermal properties and thermal performance enhancement of octadecanol/expanded perlite form stable phase change materials for efficient thermal energy storage. *Renew. Energy*, **2019**, 131, 911-922.
- [18] Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(22), 3358-3393.
- [19] Peter, Z. Order in cellulose: historical review of crystal structure research on cellulose. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 254, 117417.
- [20] Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(7), 3941-3994.
- [21] 武松梅, 田丽. 相变材料在纺织上的应用与研究. *轻纺工业与技术*, **2012**, 41(2), 68-69.
- [22] 申天伟, 陆少锋, 张晶, 邢建伟, 辛成. 低黄变聚脲微胶囊相变材料的制备及性能表征. *化工进展*,

- 2017**, 36(12), 4547-4553.
- [23] 赵新红. 固-固相变材料及相变纤维的制备与性能. 北京: 北京服装学院, **2012**.
- [24] 蔡伟. 复合相变材料储能特性实验研究. 苏州: 苏州科技大学, **2016**.
- [25] Bledzki, A. K.; Gassan, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci.*, **1999**, 24(2), 221-274.
- [26] O'Sullivan, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, **1997**, 4(3), 173-207.
- [27] Jiang, Y.; Ding, E. Y.; Li, G. K. Study on transition characteristics of PEG/CDA solid-solid phase change materials. *Polymer*, **2002**, 43(1), 117-122.
- [28] Habibi, Y.; Goffin, A. L.; Schiltz, N.; Duquesne, E.; Dubois, P.; Dufresne, A. Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *J. Mater. Chem.*, **2008**, 18(41), 5002-5010.
- [29] 韩娜, 王秀芳, 璩庭司, 钱勇强, 吕亚红. 纤维素苯甲酸酯接枝二乙二醇十六烷基醚的制备及性能. 高等学校化学学报, **2017**, 38(6), 1099-1106.
- [30] 杨淑瑞. PP/IPN 相变纤维的熔纺制备及其性能研究. 大连: 大连工业大学, **2013**.
- [31] Zou, T.; Fu, W. W.; Liang, X. H.; Wang, S. F.; Gao, X. N.; Zhang, Z. G.; Fang, Y. T. Hydrophilic modification of expanded graphite to develop form-stable composite phase change material based on modified $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Energy*, **2020**, 190, 116473.
- [32] Yang, H. Y.; Wang, S. Y.; Wang, X.; Chao, W. X.; Wang, N.; Ding, X. L.; Liu, F.; Yu, Q. Q.; Yang, T. H.; Yang, Z. L.; Li, J.; Wang, C. Y.; Li, G. L. Wood-based composite phase change materials with self-cleaning superhydrophobic surface for thermal energy storage. *Appl. Energy*, **2020**, 261, 114481.
- [33] Willberg-Keyriläinen, P.; Vartiainen, J.; Harlin, A.; Ropponen, J. The effect of side-chain length of cellulose fatty acid esters on their thermal, barrier and mechanical properties. *Cellulose*, **2017**, 24(2), 505-517.
- [34] 何娜, 於麟, 谭松巍, 蒋宏亮, 涂克华, 王利群. 壳聚糖-O-聚(聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯)接枝共聚物的 ATRP 合成及其自组装研究. 高分子学报, **2010**, (7), 897-902.