

聚乙烯醇基相变复合材料研究进展

师文钊¹, 刘瑾姝^{1,2}, 邢建伟¹, 陆少锋¹, 马超群¹

(1. 西安工程大学纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

(2. 西北工业大学 空间应用物理与化学教育部重点实验室 陕西省高分子科学与技术重点实验室, 陕西 西安 710129)

摘要: 亲水性聚乙烯醇(PVA)具有相对较好的可加工性、安全性及生物可降解性, 被广泛用作支撑材料, 可将相变材料封装在其三维网状结构中以解决相变组分泄露的问题并使复合材料获得良好的导热性。基于此, 综述了分别利用分子间作用力、共价键将 PVA 基体与相变材料复合的物理共混法及化学接枝法, 对比了两种方法用于封装相变材料的优缺点; 总结了目前 PVA 基相变复合材料的类型、成型方法及性能, 包括经湿法纺丝、干法纺丝及静电纺丝等方法制备的相变复合纤维, 经物理共混法制备的相变复合膜以及经一步法原位复合制备的相变复合多孔材料; 分析了复合材料中相变组分及成型工艺等对材料结构及相变蓄热、力学及热稳定性等性能的影响; 同时展望了功能化 PVA 基相变复合材料的研究方向及发展前景。

关键词: 聚乙烯醇; 相变; 物理共混; 化学接枝; 纤维; 膜; 多孔材料

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)03-0234-09

Research Progress on Polyvinyl Alcohol-Based Phase Change Composites

SHI Wenzhao¹, LIU Jinshu^{1,2}, XING Jianwei¹, LU Shaofeng¹, MA Chaoqun¹

(1. School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

(2. The Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education, the Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710129, China)

Abstract: Due to the relatively better processability, safety and biodegradability, hydrophilic polyvinyl alcohol (PVA) is widely used as supporting material to encapsulate phase change materials (PCMs) in its three-dimensional network structure, to solve the problem of the leakage of phase change components and make the composites obtain good thermal conductivity. On the basis of that, the methods compounding PCMs with PVA matrix through intermolecular forces of physical blending or covalent bonds of chemical grafting were reviewed. The advantages and disadvantages of both methods for encapsulating PCMs were compared. The types, forming methods and properties of PVA-based phase change composite were summarized. It includes phase change composite fibers prepared by wet spinning, dry spinning and electrostatic spinning, phase change composite films prepared by physical blending, and phase change composite porous materials prepared by one-step *in-situ* compounding. The effects of phase change components and forming process on the structure, thermal properties, mechanical performance and thermal stability of composites were analyzed. The research direction and development prospect of functional PVA-based phase change composites were also pointed out.

Key words: polyvinyl alcohol; phase change; physical blending; chemical grafting; fiber; film; porous material

1 前言

相变材料(phase change materials, PCMs)具有蓄热及

控温的功能, 可被广泛应用于太阳能系统^[1]、电子散热片^[2]、空气调节系统^[3, 4]、调温面料^[5]、肿瘤细胞冷冻手术过程中正常组织的热保护用敷料^[6]及检测生物物种的热生物传感器^[7]等方面。为了保持相变材料在相变过程中的完整形态, 通常需要根据应用要求, 将其封装在微米或纳米尺度的空间内, 以得到定形相变材料^[8]。

相变复合材料是定形相变材料研究中一种常见的类型, 通常是通过将相变材料嵌入到有机或无机支撑材料中制得的。目前常见的有机支撑材料有聚甲基丙烯酸甲酯^[9]、聚对苯二甲酸乙二醇酯^[10]、高密度聚乙烯^[11]、聚

收稿日期: 2019-02-28 修回日期: 2019-06-23

基金项目: 陕西省教育厅 2018 年重点科学研究计划(重点实验室)项目(18JS040); 西安工程大学博士科研启动基金项目(BS1721); 西安工程大学学科建设经费项目(2019-XK-001)

第一作者: 师文钊, 男, 1986 年生, 副教授, 硕士生导师, Email: shiwenzhao@xpu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201902015

丙烯腈(PAN)^[12]、聚氨酯^[13]、聚苯胺^[14]、纤维素^[15]等,以上材料需被加热至玻璃化转变温度以上熔融或使用有机溶剂配成溶液才能与相变材料复合,存在加工安全性及生物可降解性差等问题。

聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)具有良好的水溶性、成膜性、生物可降解性和较好的力学强度,可被用于过滤膜^[16]、伤口敷料^[17]、人工血管和组织工程支架^[18]以及相变材料的封装材料^[19]等领域。将水溶性PVA作为相变材料的支撑材料无需使用毒性有机溶剂,优势明显。

本文对近年来以PVA为支撑材料的相变复合材料的研究进展进行总结,包括物理共混、化学接枝等复合方法以及纤维、膜、多孔材料等常见的复合材料类型。

2 聚乙烯醇与相变材料的复合方法

2.1 物理共混

物理共混法是利用相变材料与PVA基体间的分子间作用力,将相变材料均匀分散并固定在PVA基体中制备相变复合材料的方法。

张梅等^[20]将5%(质量分数,下同)PVA溶液与不同质量浓度的聚乙二醇(相对分子质量为4000, PEG₄₀₀₀)溶液物理混合,并于70℃下机械搅拌12h,室温静置24h后烘干得到具有可逆的相转变特性的PEG₄₀₀₀/PVA共混物。红外图谱显示相变复合材料与纯PVA中O—H和C—O基团伸缩振动峰存在波数差,表明相变材料PEG₄₀₀₀与支撑材料PVA间形成了氢键作用。该相变复合材料的相变焓随着PEG₄₀₀₀含量的增加而逐渐增加,且PVA对相变复合材料中PEG₄₀₀₀的结晶和熔融过程均有影响,物理共混使PEG₄₀₀₀结晶粒子变小。

Sari等^[21]则选择不同类型的脂肪酸(如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸等)作为相变材料与PVA混合制备相变复合材料。研究发现脂肪酸分散在PVA固态网络中,其熔融、固化过程均发生在PVA网络结构中,即使将温度升高至脂肪酸的熔融温度以上,仍不发生渗漏,而且脂肪酸在相变复合材料中的混合比最高可达50%。定形的月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸与PVA组成的复合材料的熔融温度分别为39.8, 50.2, 56.2, 67.4℃, 熔融焓分别为96.4, 105.3, 121.6, 132.6 J/g。良好的热性能及无需封装的优势使脂肪酸/PVA混合物作为相变复合材料可被用于被动式太阳能电池中。

物理共混法制备相变复合材料具有方法简单易行,所制备相变复合材料形状稳定、组分均匀且相变蓄热性能良好等优势,但由于随着单位质量相变复合材料中相变材料含量的相对减少,复合材料的蓄热能力有所下降,

而且还存在使用寿命短、易老化降解造成相变材料泄露等问题。

2.2 化学接枝

化学接枝是将相变材料通过化学反应键合到PVA分子链骨架上,从而合成化学性质稳定的相变复合材料的方法。当温度升高时,低熔点的相变材料支链从晶态向无定形态转变,此时PVA主链尚未融化,可限制低熔点相变材料的宏观流动,从而使复合材料保持良好的固体状态。

张梅等^[22]选择不同相对分子质量的PEG作为相变材料,采用甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)将PEG接枝共聚至具有较高熔点的PVA主链上,制得一系列性能稳定的交联网状PEG/PVA相变复合材料。在该相变复合材料中,PEG为相变组分、PVA为支撑材料,接枝率随PEG含量的增大而增大,随PEG相对分子质量的增大而减小。接枝率仅影响复合材料的结晶与熔融行为,不影响结晶结构,对复合材料的相变温度及相变焓影响也不大。在PEG/PVA相变复合材料熔融态非等温结晶过程中,达到最大结晶速率的温度,即峰值温度 T_p ,随降温速率的增大而降低,低于纯PEG的 T_p ,其半结晶时间 $t_{1/2}$ 逐渐减小,大于纯PEG的 $t_{1/2}$ ^[23]。在等温结晶过程中,PEG/PVA相变复合材料的结晶速率低于纯PEG,纯PEG熔融双峰中的低温熔融峰随温度升高向高温方向移动,但复合材料只有与PEG低温熔融峰相对应的吸收峰,说明复合材料中PEG分子链因化学键合而运动受限,结晶困难^[24]。王忠等^[25]对影响PEG/PVA相变复合材料相变焓的因素进行了研究,发现在PVA含量、反应温度和反应时间等因素中,PVA含量对复合材料相变焓值的影响最大。周晓明等^[26]对比了化学接枝法和物理共混法制备的PEG/PVA相变复合材料的不同,发现两种方法所制备的相变复合材料均具有可逆的相转变特性,化学接枝法所制备的复合材料最大相变焓低于物理共混法制备的,但均可满足低温相变要求。

然而,由于PEG两端均含有羟基,所制备的相变复合材料为网状结构,难溶于一般有机溶剂。因此,采用一端为羟基的聚乙二醇单甲醚(MPEG)通过接枝共聚引入到PVA高分子骨架结构中,合成溶解性能较好且具有梳状结构的相变复合材料,其加热后可溶于极性溶剂N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。此外,MPEG还可作为相变组分被加入到PVA溶液中进行纺丝制成纤维^[27]。

石海峰等^[28, 29]选择具有蓄热性能的长链脂肪醇如十八醇(C₁₈H₃₈O)、十六醇(C₁₆H₃₄O)和十四醇(C₁₄H₃₀O)等作为相变组分,通过TDI的连接作用,利用化学接枝法制备了不同接枝率的脂肪醇/PVA相变复合材料,如图1

为 $C_{18}H_{38}O$ /PVA 共聚物的合成工艺路线。复合材料具有良好的蓄热能力,其蓄热能力随侧链碳原子数目和接枝率的增加而增大,相变焓介于 $34\sim 63\text{ J/g}$ 之间,但明显低于长链脂肪醇的蓄热能力。与纯脂肪醇相比,长链烷基分子受到 PVA 主链的束缚使复合材料的构象调整受到抑制,进而导致其 CH_2 链段无法规整排列,致使复合材料的相变热焓和相变温度降低。接枝并没有改变脂肪醇的结晶结构,但使脂肪醇的结晶度和晶粒尺寸明显下降。此外,该相变复合材料还具有良好的热稳定性,失重率为 5% 时的分解温度在 $324\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$ 之间。

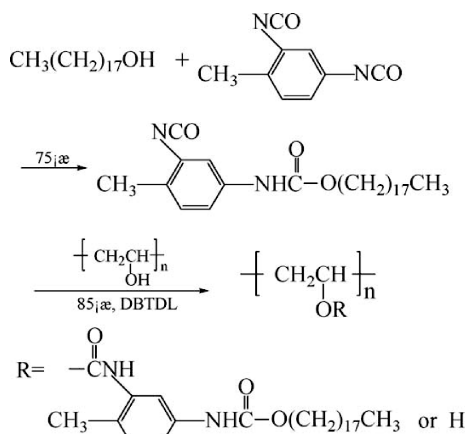


图 1 十八醇/聚乙烯醇共聚物的合成工艺^[29]

Fig. 1 Synthesis process of $C_{18}H_{38}O$ /PVA copolymer^[29]

Li 等^[30]选择 1-溴代十八烷 ($C_{18}H_{37}Br$) 作为相变材料,使其与 PVA 发生 O-烷基化反应制得梳状 $C_{18}H_{37}Br$ /PVA 复合材料,其红外光谱中 1471 和 720 cm^{-1} 对应于亚甲基的弯曲和摇摆振动峰,说明烷基侧链被成功引入到 PVA 骨架结构中,而对应于羟基的 2900 和 2855 cm^{-1} 处峰强的升高及 3400 cm^{-1} 处峰强的降低也证明了梳状 $C_{18}H_{37}Br$ /PVA 复合材料结构的生成。所制得的复合材料具有优异的蓄热性能,其相变焓可达 29.3 kJ/mol 。

采用化学接枝法制备的 PVA 基相变复合材料,可解决相变组分泄露及复合材料性能稳定性差的问题,而且不会发生过冷现象,无需容器封装。但复合材料中的相变组分在相变过程中分子链熔融及结晶受 PVA 骨架限制,相变焓降低明显,蓄热性能有待进一步提高。

3 聚乙烯醇基相变复合材料的类型

选择合适的支撑材料为相变组分提供良好的机械完整性及充足的表面积是制备相变复合材料的关键,可以防止相变组分泄露并使复合材料获得良好的传热性能。通过相变材料与支撑材料间存在的毛细效应、表面张力、氢键等可以解决相变材料的泄露问题。目前以 PVA 为基体制备

的相变复合材料的常见类型有纤维、膜及多孔材料 3 类。

3.1 相变复合纤维

将相变材料加入到 PVA 熔体或溶液中,再经不同纺丝方法即可制得 PVA 基相变复合纤维。常用的纺丝方法有湿法纺丝、干法纺丝、静电纺丝等。

3.1.1 湿法纺丝

湿法纺丝是 PVA 溶液纺丝的一种,将 PVA 溶液从喷丝口喷出,进入由 PVA 非溶剂组成的凝固浴中凝固析出,并经拉伸、定型、洗涤、干燥等后处理制得纤维。

宋晓庆等^[31]以石蜡为相变组分,将其与含有吐温-80 的 18%PVA 浓溶液物理高速共混,采用湿法纺丝以饱和硫酸钠溶液为凝固浴制得石蜡质量分数为 30% 的相变复合纤维。研究发现加入石蜡的纺丝原液可纺性良好,PVA 可将非极性石蜡良好地封装在纤维内部,石蜡在纤维中以岛相分散,其结晶度占复合纤维结晶度的 34%。纤维成型过程中表观拉伸倍数越大,其相变焓越低,且经 25 次洗涤后纤维蓄热性能良好。此外,延长热定型时间有利于改善纤维的耐热水性能。

姜猛进等^[32]以不同相对分子质量的 PEG 与 PVA 进行湿法纺丝,在饱和硫酸钠溶液中制备了 PEG/PVA 相变复合纤维。研究发现纺丝时复合纤维中 PEG 的流失随其相对分子质量的增加而增多,当 PEG 与 PVA 的质量比小于 3:10 时,复合纤维具有较高的相变焓,其截面随 PEG 含量的增加由肾形向圆形变化。

常丽等^[33]结合 PVA 对非极性相变材料的优良封装性能及 PAN 纤维优良的服用性能,将 PAN 与 PVA 共混作为纤维基材,以石蜡为相变材料,通过湿法纺丝制得相变复合纤维,纤维的初始模量随 PVA 含量的增加由 49.1 提高到 100.5 cN/dtex ,热焓逐渐降低。当 PVA 质量分数为 30% 时,纤维在水中的软化点可提高至 $110\text{ }^\circ\text{C}$,各组分化学结构稳定。

Jiang 等^[34]将石蜡、正硅酸乙酯 (TEOS) 混合物与 PVA 溶液在乳化剂存在的条件下均匀共混,通过喷丝口喷丝后在饱和硫酸钠溶液中凝固成型,拉伸后得到的成型纤维经酸或碱处理,促进 TEOS 在石蜡与 PVA 界面上水解及缩聚,实现石蜡在 PVA 纤维基体中的微胶囊化 (如图 2 所示)。纤维经干热拉伸、热处理及定型处理后即可制得相变复合纤维,其具有与纯 PVA 湿法纺丝纤维相近的形貌特征。相较于碱性条件,酸性条件下 TEOS 的缩聚主要集中在 PVA 与石蜡界面,更容易形成微胶囊囊壁,因此相变微胶囊在经酸处理制得的复合纤维中分布更均匀、更完整。而且,由于二氧化硅 (SiO_2) 囊壁结构的良好包覆,纤维的相变焓及相变温度均相应提高。此外, SiO_2 颗粒在石蜡冷却结晶时还可作为成核剂,使

石蜡的结晶温度升高。因此, 加入 TEOS 可减小相变复合纤维的过冷度, 同时改善其耐洗性并提高其蓄热稳定性。与物理共混相比, 由于原位聚合无需在纺丝原液中额外加入相变微胶囊, 因此可选用更小孔径的喷丝口以获得更细的纤维。李佳佳等^[35, 36]采用相同的方法制备了石蜡/

PVA 相变复合纤维, 所制得的纤维截面疏松多孔, 微胶囊在纤维基体中分散均匀, 其平均粒径为 $1.39\ \mu\text{m}$, 且纤维相变焓值可达 $45.39\ \text{J/g}$, 相变材料包裹率高达 94.72% 。相变微胶囊在纤维内的存在可将纤维的最大热分解温度提升近 $50\ ^\circ\text{C}$, 显著提高了 PVA 纤维的热稳定性。

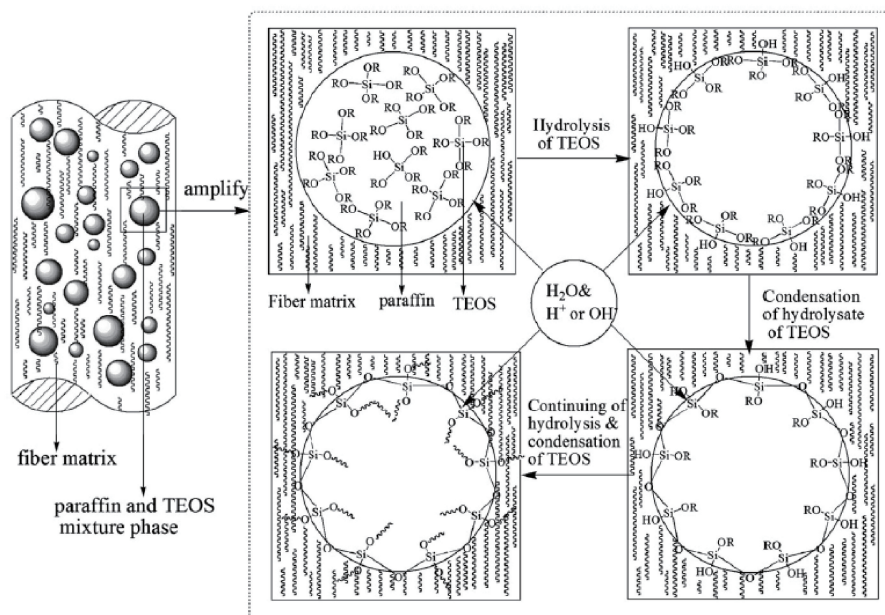


图2 原位微胶囊化工艺过程^[34]

Fig. 2 The process of *in-situ* microencapsulation^[34]

由于纤维的热导率对其调温性能影响显著, 而 PVA 的热导率较低, 可通过共混高热导率材料如石墨烯、碳纳米管等来提高相变复合纤维的热导率, 改善其调温性能。温国清等^[37]利用微流控技术制备了以石蜡为芯材、共混多壁碳纳米管(MWCNT)的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)为鞘层的相变复合纤维。加入 MWCNT 可显著提高相变复合纤维的力学性能和导热性能。当 MWCNT 的质量分数增加至 0.5% 时, 相变复合纤维的最大断裂强度可提高 28.27% 。虽然加入 MWCNT 对相变复合纤维的热稳定性和相变温度无明显影响, 但可使其相变焓增加 5% 以上。

3.1.2 干法纺丝

干法纺丝是另一种 PVA 溶液纺丝法, 与湿法纺丝最大的不同是用沸点较低、溶解性能较好的溶剂将 PVA 制成纺丝液, 同样从喷丝口喷出, 但可在热气体中因溶剂挥发而凝固成型, 再经拉伸、定型、洗涤、干燥等后处理制备纤维。

李佳佳等^[38]以 PEG 为相变组分, 采用丁烷四羧酸(BTCA)作为交联剂与 PVA、PEG 共混溶液混合配制纺丝原液, 采用干法纺丝并经后处理制得 BTCA 改性 PEG/PVA 相变复合纤维。红外光谱中新生成的酯羰基团说

明 PEG 及 PVA 上的羟基和 BTCA 的羧基发生了酯化反应, 通过共价键将 PEG 固定在聚合物基体内, 其中的 PEG 以独立微相区形式存在。经热处理后的改性纤维力学性能、蓄热性能随交联度的增加而提高。而且, 复合纤维经沸水处理后相变焓值仍可达 $23.01\ \text{J/g}$ 。李昭等^[39]采用相同方法制备出的相变复合纤维经多次升降温后, PEG 的结晶焓和熔融焓基本不变, 升降温循环 400 次后纤维仍具有良好的储能性。综上, 干法纺丝通过原位交联可防止相变组分在纺丝过程中流失, 有效解决了湿法纺丝所制备的纤维耐用性及蓄热稳定性差的问题。

3.1.3 静电纺丝

静电纺丝是制备稳定相变复合纤维的有效方法, 主要有以下两种形式: ① 将相变材料及聚合物混合, 经单相静电纺丝形成相变材料分散在聚合物基体中的复合纳米纤维; ② 采用同轴静电纺丝形成以相变材料为芯、聚合物为保护鞘的芯-鞘纤维, 具体过程如图 3 所示^[40]。

常见的采用同轴静电纺丝技术的相变组分及聚合物组合有: 短链碳氢化合物与纳米二氧化钛-聚乙烯吡咯烷酮^[41], 结晶紫内酯、双酚 A、肉豆蔻醇混合物与聚甲基

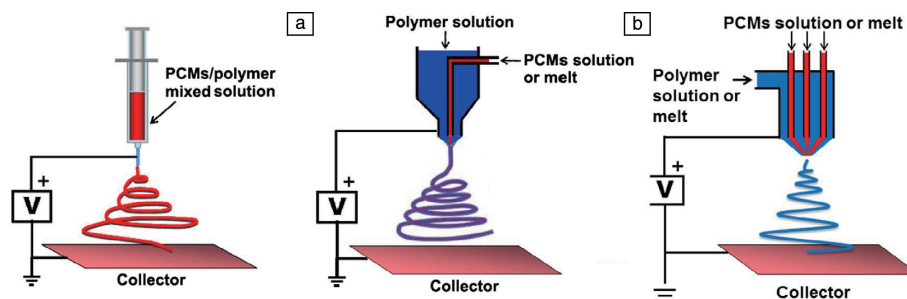


图 3 不同静电纺丝装置示意图^[40]: (a) 单轴静电纺丝, (b) 同轴静电纺丝和 (c) 多喷头多流态静电纺丝

Fig. 3 Schematic illustration of the different electrospinning setups^[40]: (a) uniaxial electrospinning, (b) coaxial electrospinning and (c) multifluidic electrospinning with multiple spinnerets

丙烯酸甲酯^[42], 大豆蜡与聚氨酯^[43, 44], PEG 与聚偏二氟乙烯^[45, 46], 十二烷与玉米蛋白^[47]等。除了以上单芯结构外, 具有多芯如海岛状结构的纤维也有研究^[48], 包括 PEG 与聚乳酸、醋酸纤维素或聚酰胺 66^[49-51], 脂肪酸或脂肪酸酯衍生物与聚对苯二甲酸乙二醇酯^[52-54], 十二烷与玉米蛋白^[47], 商品化相变材料与聚己内酯或聚苯乙烯^[55]等。

若以 PEG 作为相变材料, 通常是将其通过化学交联与纤维基体复合^[56, 57]。另外也可向含有相变材料的静电纺丝纤维中引入碳纳米纤维^[58]、SiO₂ 纳米颗粒^[59] 来提高其热稳定性及导热性, 其中 SiO₂ 纳米颗粒有助于维持纤维形状避免加热时相变材料泄露^[60]。

张梅等^[61] 选择相对分子质量为 2000 和 4000 的 PEG (PEG₂₀₀₀、PEG₄₀₀₀) 为相变组分, 将其与 5% PVA 溶液以不同质量比共混, 采用静电纺丝法在室温下制得了 PEG/PVA 相变复合纳米纤维。研究发现 PVA 与 PEG 的质量比、PEG₂₀₀₀ 与 PEG₄₀₀₀ 的质量比、外加电压、盐用量等对纤维形态均有显著影响。PEG 对 PVA 的成纤效果影响显著, 制备的复合纤维存在粘结、直径分布不均匀等特点, 当 PEG 与 PVA 的质量比为 60/40 时, 成纤效果较好, 且具有可逆的相转变特性。

Zdraveva 等^[62] 用十二烷基硫酸钠 (SDS) 与相变组分的植物油混合物与水配成水包油乳液 (其中相变组分的质量分数为 15%), 将超声脱泡后的乳液分别与 7%、9% PVA 溶液共混, 采用乳液静电纺丝技术制备相变复合纳米纤维 (如图 4 所示), 在此过程中加入少量聚乙二醇辛基苯基醚以改善乳液的纺丝性能。制备的纤维的平均直径、表面粗糙度及相变焓均随相变组分含量的增加显著增加。相变组分在纤维内呈随机分散状态, 仅形成少量芯-鞘纤维。对纤维进行热力学性能测试时, 由于相变材料与纤维基体作用力较弱, 且分布不均匀, 导致纤维储能模量随温度的升高显著降低。相变组分含量对纤维储能模量的影响较小, 但其含量增加会导致纤维拉伸强度

降低。对纤维进行热处理时, 相变组分存在熔融泄露问题, 但纤维仍可保持其完整形态。经过 100 次升降温循环后, 纤维仍具有稳定的热调节性能, 可被用于被动式热能储存器件或调温面料中。但是, 纤维基体的稳定性及相变组分的最优含量仍有待进一步研究。

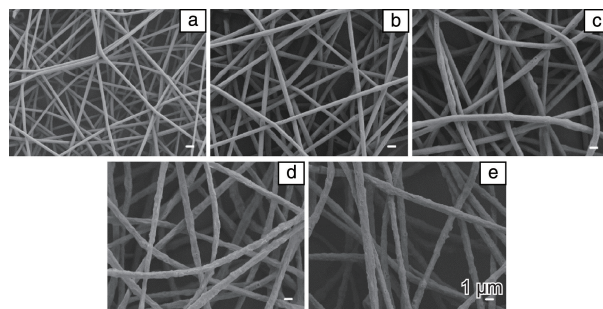


图 4 不同质量比的 PVA 溶液 (质量分数为 9%) 与相变材料的共混物采用静电纺丝法制备的纳米纤维的 SEM 照片^[62]: (a) 纯 PVA, (b) 100/10, (c) 100/30, (d) 100/50 和 (e) 100/70

Fig. 4 SEM images of electrospinning nanofibers prepared from 9wt% PVA and phase change materials mixed solutions with different mass ratios^[62]: (a) pure PVA, (b) 100/10, (c) 100/30, (d) 100/50 and (e) 100/70

此外, 还可将相变材料与高孔隙度、高机械强度的纳米纤维复合, 凭借毛细效应将熔融的相变材料封闭在纤维垫中。Gupta 等^[63] 采用两种不同的方法将脂肪酸二元共聚物与静电纺丝 PVA 纳米纤维复合, 制备了相变材料/PVA 复合纳米纤维垫。在第一种方法中, 将质量分数为 4% 的月桂酸-硬脂酸共混物的乙醇溶液缓慢滴在静电纺丝 PVA 纳米纤维垫上, 利用毛细效应使相变材料填充纤维间的孔隙制得“滴-铸”复合垫, 其中 PVA 与相变组分的质量比接近 2.25 : 1, 月桂酸-硬脂酸混合物在“滴-铸”复合垫中的共晶温度由 39.5 变为 34 °C; 第二种方法是将 4% 脂肪酸混合液与 9% PVA 纺丝液共混, 并经静电纺丝制得“混合-纺丝”复合垫, 其中 PVA 与相变

组分的质量比为 1:1。“混合-纺丝”复合垫中相变材料的共晶温度降低至 30 ℃。两种方法制得的纳米纤维复合垫的熔融温度均降低至纺织品蓄热所需的温度区间。通过纳米纤维的限制为改变相变材料的相变行为提供了新的方法,但相变材料与纤维基体间并未形成共价键结合。

巯基光点击反应是一种快速表面改性方法,为提高相变组分与纤维基体间作用力提供了思路。Oktay 等^[64]采用巯基丙酸及 3-(巯丙基)三甲氧基硅烷对 PVA 及纳米 SiO₂ 进行改性,再通过静电纺丝法制备巯基化-PVA-纳米 SiO₂ 复合纤维。由硬脂酸及炔丙醇制得硬脂炔丙基酯,将不同含量的硬脂炔丙基酯与巯基化-PVA-纳米 SiO₂ 复合纤维反应,使巯基与炔丙基在波长为 365 nm 的紫外光作用下发生巯基点击反应,将相变组分以共价键的方式连接在 PVA 纳米纤维基体中,成功制备出纳米 SiO₂ 增强相变复合纳米纤维,如图 5 所示。研究发现巯基化-PVA-纳米 SiO₂ 复合纤维无相变性能,而引入硬脂炔丙基酯的纤维的熔融焓可增至 37 J/g,而结晶焓则在 -13 ~ -47 J/g 之间,具有显著的相变行为。此外,相变组分与纤维基体间以共价键结合,有利于提升复合材料的蓄热稳定性。

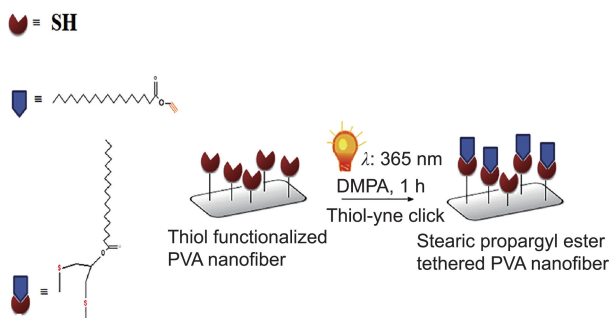


图5 硬脂炔丙基酯/聚乙烯醇相变复合纳米纤维的制备^[64]

Fig. 5 Preparation of stearic propargyl ester/PVA phase change composite nanofibers^[64]

目前所研究的静电纺丝纤维中相变材料的相变过程多是固熔型,相变材料熔融对纤维形貌有显著影响,且对纤维性能不利,因此改善静电纺丝所制备的相变复合纤维力学性能的方法有待更深入的研究。

3.2 相变复合膜

由于水溶性、生物相容性较好,PVA 常被制成膜与各类功能组分复合制备功能复合材料,被用于医学、过滤等领域。由于相变材料与 PVA 膜的复合存在稳定性差、相分离等问题,目前有关 PVA 基相变复合膜的研究较少,且复合前一般需要先相变材料进行微胶囊化处理。

张丽等^[65]先用原位聚合法制备了以苯乙烯-二乙烯苯为囊壁、以正十八烷为相变组分的相变微胶囊,再将其以不同比例加入到海藻酸钠与 PVA 的共混溶液中,经

室温流延成膜制成具有蓄热调温性能的共混膜。其相变焓随相变微胶囊含量的增加逐渐增加,但由于相变微胶囊的存在使膜表面出现孔洞,从而显著降低了膜的断裂强度和断裂伸长率。

丁黎明等^[66]则首先采用类核壳乳液聚合法制备了以苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物作为囊壁、石蜡为相变组分的相变微胶囊,再将其与 PVA 水溶液共混,制备出具有相变调温功能的 PVA 膜。PVA 膜可以提高微胶囊壁材的致密性,且膜的相变焓随相变微胶囊含量的增加而增大,熔融焓与结晶焓分别可达 43.9 和 -44.8 J/g,但也存在膜断裂强度随相变微胶囊含量增加而下降的问题。

相变材料的微胶囊化虽然可以提高其传热、循环稳定性及与环境的相容性,但当以无机盐作为相变材料时,由于无机盐存在高表面极性、偏析现象及改变含水量的倾向,目前仍没有可行的方法将无机水合盐进行微胶囊化处理^[67]。Alkan 等^[68]将 Na₂SO₄·10H₂O 及 CaCl₂·6H₂O 封装进亲水的 PVA 中制得被动式热能储存系统。因为相变焓是由系统中水的释放和吸收而产生的,所以热能储存系统一般由复合物基体中的相分离水合盐晶体构成。占水合盐质量 1/10 的亲水聚合物在复合物中可以锁住从水合盐晶体系统中释放的水分。由于在相同用水量下,CaCl₂·6H₂O 溶解性更好,而用于焓变的结晶 CaCl₂·6H₂O 量较少,因此 CaCl₂·6H₂O/PVA 复合物体系存储及释放的能量比 Na₂SO₄·10H₂O/PVA 复合体系少。亲水聚合物-水合盐浆液可有效解决水合盐作为相变材料时存在的不可逆及腐蚀问题,但其在相变膜制备中的应用有待进一步研究。

3.3 相变复合多孔材料

与微胶囊结构相比,连续多孔结构可增强复合材料的导热性并有效抑制相变材料的过冷现象,因此采用具有高孔隙率的多孔聚合物基体与相变材料复合是获得高性能相变复合材料的有效方法。相比无机类多孔材料的大孔结构,微纳多孔结构可更好地解决相变材料泄露问题^[69,70]。目前将相变材料与多孔材料复合的方法主要有一步法和两步法两种^[71]。

两步法首先需要制备多孔材料基体,然后将多孔材料浸入相变材料溶液中进行吸附,即可得到相变复合材料。通常需要控制多孔材料基体的孔结构、孔表面性能等来改善相变复合材料的热性能;而一步法是在多孔材料基体形成互连网络时将相变材料原位封装于其中从而制得相变复合材料,目前研究中大多采用一步法制备 PVA 基相变复合多孔材料。

Bonadies 等^[72]将甘油作为增塑剂加入到 PVA 溶液中,将微胶囊相变材料配成一定浓度的溶液与 PVA 溶液

高速物理搅拌发泡, 倒入模具中冷冻干燥成型, 制得 PVA 基相变复合多孔材料。与纯 PVA 多孔基体相比, 表面亲水的微胶囊相变材料对基体结构没有影响, 基体中仍存在大孔、小孔相互贯通的结构; 微胶囊囊壁中的亲水基团与 PVA 分子链间存在相互作用, 使微胶囊很好地嵌入 PVA 基体中并沿孔壁均匀分散, 导致 PVA 分子链间的作用力减弱, 从而造成基体结晶度显著降低, 材料压缩模量随之降低。而 PVA 多孔基体对相变材料的相变焓影响较小, 相变复合多孔材料的相变焓与微胶囊的基

本一致。同时, 相变复合多孔材料还具有温度、湿度双重诱导形状记忆特性。

Wang 等^[73]采用相同的方法将制备的 Ag/SiO₂ 相变微胶囊与 PVA 水溶液共混, 经多次冻融循环制得复合水凝胶, 并通过冷冻干燥制得干凝胶, 如图 6 所示。所制备的相变复合材料具有良好调温性能的同时也具有抗菌功能(尤其是对金黄色葡萄球菌), 当 Ag/SiO₂ 相变微胶囊的质量分数为 20% 时, 复合材料具有优异的抗菌活性, 并可微环境维持在相对稳定的温度从而使创伤更易愈合。

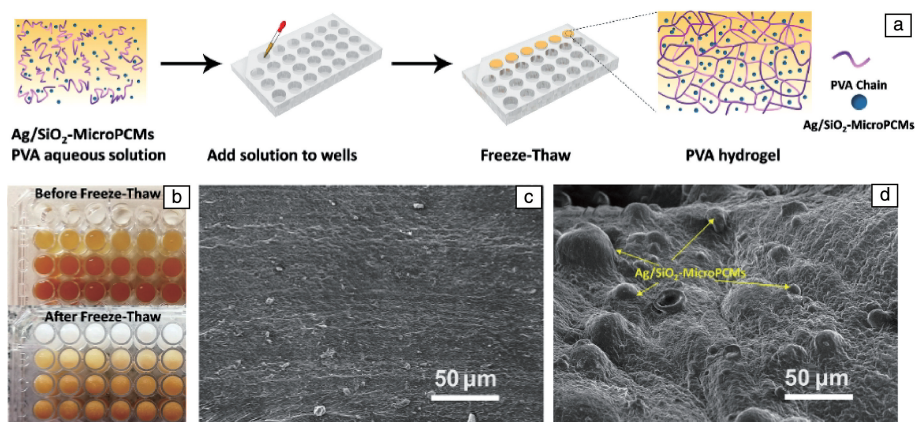


图 6 含有 Ag/SiO₂ 相变微胶囊的 PVA 复合水凝胶合成工艺示意图(a), 含有 Ag/SiO₂ 相变微胶囊的 PVA 水溶液在冻融循环前后的照片(b), 纯 PVA 干凝胶的 SEM 照片(c), 含有 Ag/SiO₂ 相变微胶囊的 PVA 复合干凝胶的 SEM 照片(d)^[73]

Fig. 6 Illustration of synthesis process for PVA hydrogel with Ag/SiO₂-MicroPCMs (a), the photographs of PVA aqueous solution with Ag/SiO₂-MicroPCMs before and after freeze-thaw cycles (b), SEM image of pure PVA xerogel (c), SEM image of PVA xerogel with Ag/SiO₂-MicroPCMs (d)^[73]

4 结 语

PVA 的水溶性、成膜性、生物可降解性较好, 作为支撑材料可通过物理共混、化学接枝等方法与相变材料复合制备相变复合材料, 制备过程中无需使用毒性有机溶剂, 环保安全优势明显, 但物理共混法易造成相变组分泄露, 而化学接枝后材料存在相变焓降低的问题。目前以 PVA 为基体制备的相变复合材料的常见类型有纤维、膜及多孔材料 3 类。其中, 采用湿法纺丝法制备纤维时可引入 TEOS 及 MWCNT 等来减小复合纤维的过冷度并改善纤维的耐洗性及热导率; 干法纺丝法可通过原位交联防止纺丝过程中相变组分流失从而解决纤维蓄热稳定性及耐用性差的问题; 采用静电纺丝法制备复合纤维时可向纤维内引入碳纳米纤维、SiO₂ 等来提高其热稳定性及导热性。关于 PVA 基相变复合膜的研究多为有机相变材料的复合, 而以 PVA 为基体、无机盐为相变组分也可制备复合相变材料, 但无机盐存在的使用不可逆及腐蚀问题有待进一步深入研究。目前, 相变复合多孔材料

常采用一步法制备, 在多孔材料基体形成互连网络时将相变材料原位封装, 微纳多孔结构可以更好地解决相变材料泄露的问题。因此, 选择 PVA 作为基体与相变组分复合制备相变复合纤维、膜及多孔材料时, 应选择合理的方法改善相变组分在各种材料中的分散均匀性及与基体的连接强度, 并解决复合材料力学性能、蓄热性能下降及蓄热稳定性差的问题; 另外, 在 PVA 基相变复合材料中引入其他功能组分, 赋予其如抗菌、形状记忆等性能是拓展其应用的有效途径。

参考文献 References

- [1] 朱传辉, 李保国. 中国材料进展[J], 2017, 36(3): 236-240.
ZHU C H, LI B G. Materials China[J], 2017, 36(3): 236-240.
- [2] ALI H M, ARSHAD A, JABBAL M, *et al.* International Journal of Heat Mass Transfer[J], 2018, 117: 1199-1204.
- [3] KABEEL A, ABDELGAIED M. Renewable Energy[J], 2018, 122: 632-642.
- [4] DIACONU B M, VARGA S, OLIVEIRA A C. Applied Energy[J], 2010, 87(2): 620-628.

- [5] BENMOUSSA D, MOLNAR K, HANNACHE H, *et al.* Advances in Polymer Technology[J], 2018, 37(2): 419-428.
- [6] LV Y, ZOU Y, YANG L. Chemical Engineering Science[J], 2011, 66(17): 3941-3953.
- [7] WANG C, HOSSAIN M, MA L, *et al.* Biosensors and Bioelectronics[J], 2010, 26(2): 437-443.
- [8] FANG G, TANG F, CAO L. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2014, 40: 237-259.
- [9] WANG Y, XIA T D, FENG H X, *et al.* Renewable Energy[J], 2011, 36(6): 1814-1820.
- [10] CAI Y, KE H, LIN L, *et al.* Energy Conversion Management[J], 2012, 64: 245-255.
- [11] TANG Y J, JIA Y T, ALVA G, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2016, 155: 421-429.
- [12] KE H, PANG Z, PENG B, *et al.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry[J], 2016, 123(2): 1293-1307.
- [13] TANG B, WANG L, XU Y, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2016, 144: 1-6.
- [14] ZENG J L, ZHENG S H, YU S B, *et al.* Applied Energy[J], 2014, 115: 603-609.
- [15] CAO L, TANG Y, FANG G. Energy[J], 2015, 80: 98-103.
- [16] GABRIEL G, MAY-BRITT H, CHRISTIAN S, *et al.* Membranes[J], 2018, 8(2): 28-45.
- [17] KAMOUN E A, KENAWY E R S, CHEN X. Journal of Advanced Research[J], 2017, 8(3): 217-233.
- [18] 刘水莲, 宿烽, 李速明. 中国材料进展[J], 2016, 35(3): 41-45.
- [19] LIU S L, SU F, LI S M. Materials China[J], 2016, 35(3): 41-45.
- [20] LIU P F, LIN Y P, TZENG C T, *et al.* Energies[J], 2016, 9(8): 652-663.
- [21] 张梅, 李全明, 栾加双, 等. 聚乙二醇/聚乙烯醇共混物的相变特性与结晶[C]//第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 武汉: 中国仪器仪表学会仪表材料分会, 2007: 1692-1694.
- [22] ZHANG M, LI Q M, LUAN J S, *et al.* Phase Transition Characteristics and Crystallization of Polyethylene Glycol/Polyvinyl Alcohol Blends [C]// Proceedings of the 6th China Functional Materials and Application Conference. Wuhan: Instrument Functional Materials Society of China Instrument and Control Society, 2007: 1692-1694.
- [23] SARI A, KAYGUSUZ K. Energy Sources: Part A[J], 2007, 29(10): 873-883.
- [24] 张梅, 那莹, 姜振华. 高等学校化学学报[J], 2005, 26(1): 170-174.
- [25] ZHANG M, NA Y, JIANG Z H. Chemical Journal of Chinese Universities[J], 2005, 26(1): 170-174.
- [26] 张梅, 李全明, 邱发贵, 等. 功能材料[J], 2007, 38(10): 1709-1712.
- [27] ZHANG M, LI Q M, QIU F G, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2007, 38(10): 1709-1712.
- [28] 张梅, 徐天宇, 马荣堂. 合成纤维[J], 2009, 38(11): 18-21.
- [29] ZHANG M, XU T Y, MA R T. Synthetic Fiber in China[J], 2009, 38(11): 18-21.
- [30] 王忠, 陈立贵, 付蕾, 等. 化工新型材料[J], 2007, 35(6): 61-62.
- [31] WANG Z, CHEN L G, FU L, *et al.* New Chemical Materials[J], 2007, 35(6): 61-62.
- [32] 周晓明. 合成树脂及塑料[J], 2009, 26(3): 29-32.
- [33] ZHOU X M. China Synthetic Resin and Plastics[J], 2009, 26(3): 29-32.
- [34] 张梅, 马荣堂, 姜振华. 高等学校化学学报[J], 2004, 25(10): 1966-1968.
- [35] ZHANG M, MA R T, JIANG Z H. Chemical Journal of Chinese Universities[J], 2004, 25(10): 1966-1968.
- [36] 石海峰, 李剑华, 尹亿平, 等. 高等学校化学学报[J], 2012, 33(7): 1613-1618.
- [37] SHI H F, LI J H, YIN Y P, *et al.* Chemical Journal of Chinese Universities[J], 2012, 33(7): 1613-1618.
- [38] SHI H F, LI J H, JIN Y M, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2011, 131(1/2): 108-112.
- [39] LI L J, SHI H F, ZHANG X X. Advanced Materials Research[J], 2012, 482-484: 1921-1924.
- [40] 宋晓庆, 姜猛进, 叶光斗, 等. 复合材料学报[J], 2008, 25(1): 17-22.
- [41] SONG X Q, JIANG M J, YE G D, *et al.* Acta Materiae Compositae Sinica[J], 2008, 25(1): 17-22.
- [42] 姜猛进, 宋晓庆, 王斌, 等. 合成纤维工业[J], 2008, 31(6): 17-19.
- [43] JIANG M J, SONG X Q, WANG B, *et al.* China Synthetic Fiber Industry[J], 2008, 31(6): 17-19.
- [44] 常丽, 姜猛进, 王斌, 等. 合成纤维工业[J], 2009, 32(2): 20-23.
- [45] CHANG L, JIANG M J, WANG B, *et al.* China Synthetic Fiber Industry[J], 2009, 32(2): 20-23.
- [46] JIANG M J, SONG X Q, YE G D, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2008, 68(10/11): 2231-2237.
- [47] LI J J, WANG B, YE G D, *et al.* Fibers and Polymers[J], 2013, 14(4): 537-541.
- [48] 李佳佳, 陆艺超, 叶光斗, 等. 复合材料学报[J], 2012, 29(3): 79-84.
- [49] LI J J, LU Y C, YE G D, *et al.* Acta Materiae Compositae Sinica[J], 2012, 29(3): 79-84.
- [50] 温国清, 谢锐, 巨晓洁, 等. 化工进展[J], 2015, 34(10): 3688-3692.
- [51] WEN G Q, XIE R, JU X J, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2015, 34(10): 3688-3692.
- [52] 李佳佳, 许维星, 罗森, 等. 合成纤维工业[J], 2013, 36(3): 31-34.
- [53] LI J J, XU W X, LUO S, *et al.* China Synthetic Fiber Industry[J], 2013, 36(3): 31-34.
- [54] 李昭, 叶光斗, 徐建军, 等. 合成纤维[J], 2015, 44(7): 14-18.

- LI Z, YE G D, XU J J, *et al.* Synthetic Fiber in China[J], 2015, 44 (7): 14–18.
- [40] WU Y, CHEN C, JIA Y, *et al.* Applied Energy[J], 2018, 210: 167–181.
- [41] MCCANN J T, MARQUEZ M, XIA Y. Nano Letters[J], 2006, 6 (12): 2868–2872.
- [42] LI F, ZHAO Y, WANG S, *et al.* Journal of Applied Polymer Science [J], 2009, 112(1): 269–274.
- [43] HU W, YU X. Renewable Energy[J], 2014, 62: 454–458.
- [44] HU W, YU X. RSC Advances[J], 2012, 2(13): 5580–5584.
- [45] NGUYEN T T T, LEE J G, PARK J S. Macromolecular Research[J], 2011, 19(4): 370–378.
- [46] DO C V, NGUYEN T T T, PARK J S. Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2012, 104: 131–139.
- [47] PÉREZ-MASIÁ R, LÓPEZ-RUBIO A, LAGARÓN J M. Food Hydrocolloids[J], 2013, 30(1): 182–191.
- [48] WANG N, CHEN H, LIN L, *et al.* Macromolecular Rapid Communications[J], 2010, 31(18): 1622–1627.
- [49] CHEN C, LIU K, WANG H, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2013, 117: 372–381.
- [50] CHEN C, WANG L, HUANG Y. Polymer[J], 2007, 48(18): 5202–5207.
- [51] CHEN C, WANG L, HUANG Y. Applied Energy[J], 2011, 88(9): 3133–3139.
- [52] KE H, CAI Y, WEI Q, *et al.* International Journal of Energy Research [J], 2013, 37(6): 657–664.
- [53] KE H, LI D, ZHANG H, *et al.* Fibers and Polymers[J], 2013, 14 (1): 89–99.
- [54] KE H, LI D, WANG X, *et al.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry[J], 2013, 114(1): 101–111.
- [55] CHALCO-SANDOVAL W, FABRA M J, LÓPEZ-RUBIO A, *et al.* Journal of Applied Polymer Science[J], 2014, 131(16): 40661.
- [56] CHEN C, WANG L, HUANG Y. Materials Letters[J], 2009, 63(5): 569–571.
- [57] SEIFPOOR M, NOURI M, MOKHTARI J. Fibers and Polymers[J], 2011, 12(6): 706–714.
- [58] CAI Y, ZONG X, ZHANG J, *et al.* International Journal of Green Energy[J], 2014, 11(8): 861–875.
- [59] CAI Y, KE H, DONG J, *et al.* Applied Energy[J], 2011, 88(6): 2106–2112.
- [60] NGUYEN T T T, PARK J S. Journal of Applied Polymer Science[J], 2011, 121(6): 3596–3603.
- [61] 张梅, 刘永佳, 栾加双, 等. 功能材料[J], 2012, 43(2): 185–189.
- ZHANG M, LIU Y J, LUAN J S, *et al.* Journal of Functional Materials [J], 2012, 43(2): 185–189.
- [62] ZDRAVEVA E, FANG J, MIJOVIC B, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2015, 54(35): 8706–8712.
- [63] GUPTA R, KEDIA S, SAURAKHIYA N, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2016, 157: 676–685.
- [64] OKTAY B, BAŞTÜRK E, KAHRAMAN M V, *et al.* Reactive Functional Polymers[J], 2018, 127: 10–19.
- [65] 张丽, 张兴祥, 王学晨, 等. 化工新型材料[J], 2010, 38(4): 56–57.
- ZHANG L, ZHANG X X, WANG X C, *et al.* New Chemical Materials [J], 2010, 38(4): 56–57.
- [66] 丁黎明, 裴广玲. 化学研究[J], 2016, 27(3): 327–332.
- DING L M, PEI G L. Chemical Research[J], 2016, 27(3): 327–332.
- [67] CABEZA L F, CASTELL A, BARRENECHE C D, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2011, 15(3): 1675–1695.
- [68] ALKAN C, DÖĞÜŞCÜ D K, GOTTSCHALK A, *et al.* Energy Procedia[J], 2016, 91: 1012–1017.
- [69] GOITANDIA A M, BEOBIDE G, ARANZABE E, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2015, 134: 318–328.
- [70] NOMURA T, OKINAKA N, AKIYAMA T. Materials Chemistry and Physics[J], 2009, 115(2/3): 846–850.
- [71] AFTAB W, HUANG X, WU W, *et al.* Energy Environmental Science [J], 2018, 11(6): 1392–1424.
- [72] BONADIES I, IZZO RENZI A, COCCA M, *et al.* Industrial Engineering Chemistry Research[J], 2015, 54(38): 9342–9350.
- [73] WANG H, LI Y, ZHAO L, *et al.* Energy[J], 2018, 158: 1052–1059.

(编辑 王 瑶)