



石蜡/TOCNF 相变气凝胶的制备及结构性能调控

卢 静,孙龙飞,赵寒飞,魏璐琳,刘 琳

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘 要: 为了防止固-液相变材料在相变过程中的液体泄漏,提高相变材料的稳定性,减少团聚,增加传热表面积,以 TEMPO 氧化纤维素纳米纤维(TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, TOCNF)作为稳定剂,以石蜡作为油相,经过高速分散得到石蜡/TOCNF Pickering 乳液(paraffins/TOCNF Pickering emulsion, PTPE),并将其与作为气凝胶主体的 TOCNF 混合,通过冷冻干燥制备石蜡/TOCNF 相变气凝胶(paraffins/TOCNF phase change aerogels, PTA);分析 TOCNF 质量分数、溶液 pH 值对 Pickering 乳液尺寸形貌及稳定性的影响,探讨不同 Pickering 乳液添加量下所得 PTA 的形貌结构、储热容量、热稳定性和力学性能等。结果表明:当稳定剂 TOCNF 质量分数为 0.5%、pH 值为 7~11 时,所得 Pickering 乳液粒径较小且尺寸均一,平均粒径分布在 8.3 ~14.8 μm ,具有优异的稳定性;经乳化分散后,石蜡颗粒均匀镶嵌在 PTA 孔壁表面,无液体泄漏。所得 PTA 潜热值可高达 225.8 J/g,并具有良好的机械性能。该文以 TOCNF 作为乳化剂和气凝胶的骨架,通过 Pickering 乳液模板法制备的具有三维多孔网络结构的相变气凝胶,一定程度上解决了目前纤维素复合相变气凝胶存在的液体泄漏、潜热低与机械强度差等难题。

关键词: 纤维素纳米纤维;Pickering 乳液;乳液稳定性;相变材料;气凝胶

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2024)11-0777-10

引文格式: 卢静,孙龙飞,赵寒飞,等. 石蜡/TOCNF 相变气凝胶的制备及结构性能调控[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(6):777-786.

Reference Format: LU Jing, SUN Longfei, ZHAO Hanfei, et al. Preparation and structure performance regulation of paraffins/TOCNF phase change aerogels[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(6): 777-786.

Preparation and structure performance regulation of paraffins/TOCNF phase change aerogels

LU Jing, SUN Longfei, ZHAO Hanfei, WEI Lulin, LIU Lin

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To prevent liquid leakage in solid-liquid phase change materials, improve the stability of phase change materials, reduce the agglomeration and increase the heat transfer surface area, the article, took TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCNF) as the stabilizer and paraffins as the oil phase, prepared the paraffins/TOCNF phase change aerogels (PTA) by freeze-drying after obtaining paraffins/TOCNF Pickering emulsion (PTPE) at high speed and mixing it with TOCNF, the main body of the aerogel. The effects of TOCNF concentration and solution pH value on the morphology and stability of the Pickering emulsion, the morphology structure, heat storage capacity, thermal stability and mechanical properties of PTA with different amounts of Pickering emulsion were studied. The results showed that when the mass fraction of TOCNF emulsifier was 0.5% and pH was within 7-11, the Pickering emulsion had small and uniform size, with the average particle size distribution ranging from 8.3 μm to 14.8 μm , indicating excellent stability. After emulsification and dispersion, paraffin particles were evenly embedded on the surface of PTA hole wall without liquid leakage. The latent heat value of PTA could be as high as 225.8 J/g indicating good mechanical properties. It can be seen that the phase change aerogel with a three-

收稿日期: 2024-03-27 网络出版日期: 2024-09-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(22375181);浙江省重点研发计划项目(2022C03093)

作者简介: 卢 静(2000—),女,湖南涟源人,硕士研究生,主要从事纤维素的功能化应用方面的研究。

通信作者: 刘 琳, E-mail: linliu@zstu.edu.cn

dimensional porous network structure prepared by the Pickering emulsion template method using TOCNF as the emulsifier and the skeleton of aerogels solves the problems of liquid leakage, low latent heat, and poor mechanical strength existing in the current cellulose composite phase change aerogels to some extent.

Key words: cellulose nanofiber; Pickering emulsion; emulsion stability; phase change material; aerogel

0 引言

相变材料是一种热能存储介质^[1],具有高潜热、循环热稳定性好、温度变化小等特点^[2],广泛应用在建筑、纺织、医疗与冷链运输^[3-8]等众多领域。固-液相变材料具有相变温度范围广、相变体积可控、热稳定性好和化学稳定性好等优点,是目前研究广泛、应用前景很好的相变材料^[9]。然而,相变过程中的液体泄漏是固-液相变材料在实际应用中长期存在的问题^[10]。因此,如何将相变材料渗透到支撑材料中制备形状稳定的复合相变材料成为了近年来的研究热点^[11]。

气凝胶的三维多孔网络结构能有效防止相变过程中的液体泄漏,同时提高相变材料的负载率,从而保持超高的储能密度^[12]。纤维素气凝胶具有纤维素的环保可再生性、生物相容性和生物降解性等优点,还具有低密度、高孔隙率和高比表面积等优良特性^[13],是有效封装固-液相变材料的理想支撑材料。Du等^[14]将正辛烷浸渍到黑磷纳米片/纤维素纳米纤维气凝胶中,依赖纤维素纳米纤维构建的三维结构框架,实现了具有较高储能密度的复合相变气凝胶的构筑。然而,通过浸渍法封装相变材料会提高气凝胶表观密度,降低形状稳定性^[2]。TOCNF(TEMPO-oxidized cellulose nanofibers)是一种由TEMPO氧化制备的纳米级纤维素纤维,具有高长径比、高羧基含量和高Zeta电位等优势,其表面大量的羧基和羟基通过氢键作用使纤维素纤维相互纠缠,从而形成稳定的三维网络结构,具有良好的机械性能,是制备纤维素气凝胶的绝佳骨架^[15]。同时,TOCNF的两亲性使其成为Pickering乳液应用的绿色候选材料^[16]。与其他封装相变材料的方法相比,通过Pickering乳液技术将相变材料包裹在TOCNF形成的界面膜内,有利于提高稳定性、减少团聚、增加传热表面积^[17],能解决目前纤维素复合相变气凝胶存在的液体泄漏、潜热低、导热率低、机械强度差等难题^[18],具有工艺简单、经济效益高等优点^[17]。

本文通过Pickering乳液模板法将石蜡包裹在TOCNF构成的界面膜中,形成稳定的石蜡/TOCNF Pickering乳液(paraffins/TOCNF Pickering emulsion,

PTPE),将其与TOCNF按一定比例混合后冷冻干燥,制备石蜡/TOCNF相变气凝胶(Paraffins/TOCNF phase change aerogel, PTA);分析TOCNF质量分数、溶液pH值对PTPE尺寸形貌及稳定性的影响,并探讨不同Pickering乳液添加量下所得PTA的形貌结构、储热容量、热稳定性、力学性能。本文结果可为高潜热、高强度纤维素复合相变气凝胶的制备研究提供策略和技术参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:石蜡($C_{20}H_{42}$, 99%)、氢氧化钠(NaOH, 分析纯)、氯化氢(HCl, 分析纯)购自上海麦克林生化科技有限公司;TEMPO氧化纤维素纳米纤维(TOCNF, 长度400~1000 nm, 直径5~10 nm, 羧基含量2.56 mmol/g)购自天津市木精灵生物科技有限公司。

仪器:DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(上海力辰邦西仪器科技有限公司)、XHF-DY高速分散器(宁波新芝生物科技股份有限公司)、SCIENTZ-12N冷冻干燥机(宁波新芝生物科技股份有限公司)、QL-861旋涡混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司)、KQ5200DE数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、Elix Essential纯水仪(美国Millipore公司)、Nicolet 5700傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo Electron公司)、Vltra55场发射扫描电子显微镜(德国Carl Zeiss公司)、TG 209 F1热重分析仪(德国NETZSCH公司)、DSC 214差示扫描量热仪(德国NETZSCH公司)、Instron 5943型万能材料试验机(美国Instron公司)、ME104E电子天平(梅特勒-托利多精密仪器有限公司)、FE28型pH计(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)、SurPASS 3型Zeta电位测试仪(奥地利Anton Paar公司)、MCR52旋转流变仪(德国Anton Paar公司)、TS100型倒置显微镜(日本Nikon公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 PTPE的制备与调控

在60.0℃水浴锅中,分别向质量分数为0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%和0.7%的

TOCNF 悬浮液中按 10:1 的质量比加入石蜡,用高速分散器以 8000 r/min 的转速剪切 8 min,得到 PTPE,分别记为 PTPE-0.2、PTPE-0.3、PTPE-0.4、PTPE-0.5、PTPE-0.6、PTPE-0.7。固定 TOCNF 悬浮液质量分数为 0.5%,按 10:1 的质量比加入石蜡,用 0.5 mol/L 的 HCl 或 NaOH 将 pH 值分别调至 5、7、9、11,制得的 PTPE 分别记为 PTPE-0.5-5、PTPE-0.5-7、PTPE-0.5-9、PTPE-0.5-11。

1.2.2 PTA 的制备与调控

将质量分数为 0.5% 的 TOCNF 悬浮液置于 60.0 °C 的水浴锅中,按 10:1 的质量比加入石蜡直至其液化,将混合液用高速分散器以 8000 r/min 的转速剪切 8 min,制得 Pickering 乳液。再将质量分数为 0.5% 的 TOCNF 悬浮液和制备得到的 Pickering 乳液按照 9:1、7:3、5:5 的体积比均匀混合,然后冷冻干燥,得到 PTA,分别命名为 PTA1、PTA2、PTA3,其中石蜡的质量分数为 59.2%、81.6%、88.3%。将 0.5% 的 TOCNF 悬浮液冷冻干燥,最后得到纯 TOCNF 气凝胶(TOCNF aerogel,TA)。

1.3 测试与表征

1.3.1 乳液相体积分数表征

乳液相体积分数定义为乳液相的体积与乳液体系的体积之比。采用游标卡尺分别测量玻璃瓶内乳液相的高度和乳液体系的高度。

1.3.2 乳液形貌表征

采用倒置显微镜观察分析乳液的形貌。将乳液滴于洁净的载玻片中央,轻轻盖上洁净的盖玻片,置于载物台进行观察,然后调整显微镜的焦距直至获得清晰的乳液液滴图片,观察并记录拍照,用 Nano Measurer 软件统计乳液液滴分布情况。

1.3.3 乳液的流变特性表征

采用旋转流变仪测试黏度。将测试样品加热到 60.0 °C,剪切速率范围设定为 150 s⁻¹。

1.3.4 乳液的 Zeta 电位测试

采用 Zeta 电位测试仪分别测试 pH 值为 5、7、9、11 的 TOCNF 悬浮液和 PTPE 的 Zeta 电位。

1.3.5 扫描电子显微镜表征

采用场发射扫描电子显微镜观测 PTA 截面样品的微观形貌。将 PTA 黏附在测试圆台上,镀金,加速电压为 3 kV。

1.3.6 差示扫描量热法测试

采用差示扫描量热仪测试 PTA 的相变温度及热循环稳定性。以 10 °C/min 的加热速率从 0 加热

至 90 °C。

1.3.7 热重测试

采用热重分析仪测试 PTA 的热稳定性能。以 10 °C/min 的加热速率从 30 °C 加热至 500 °C。

1.3.8 红外光谱测试

采用傅里叶变换红外光谱仪分析 PTA 的材料复合情况。

1.3.9 机械性能测试

在室温下,采用万能材料试验机测试 PTA 的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 PTPE 稳定性分析

2.1.1 TOCNF 质量分数对 Pickering 乳液稳定性的影响

为了探究体系中作为稳定剂的 TOCNF 的质量分数对 Pickering 乳液稳定性的影响,用不同质量分数 TOCNF 制备 Pickering 乳液,观察乳液液滴的微观形貌并进行粒径统计,结果如图 1 所示。由图 1 可知:当 TOCNF 的质量分数从 0.2% 增加到 0.5% 时,单位面积中 Pickering 乳液液滴数量增多,乳液液滴平均直径从 (23.5 ± 14.4) μm 减少到 (6.7 ± 3.0) μm;当 TOCNF 的质量分数从 0.5% 增加到 0.7% 时,单位面积中乳液液滴数量减少,乳液液滴平均直径增加到 (20.4 ± 12.7) μm;当 TOCNF 的质量分数小于 0.5% 时,此时的油水界面不能被数量足够的 TOCNF 颗粒完全覆盖,大量油相液滴发生碰撞聚结在一起导致乳液粒径较大、尺寸均一性较差,乳液稳定性随着 TOCNF 质量分数的升高而升高,TOCNF 用量是影响乳液乳化效果的决定性因素。当 TOCNF 的质量分数大于 0.5% 时,TOCNF 颗粒远多于完全覆盖油水界面所需要的用量;质量分数 0.3%、0.5%、0.7% 的 TOCNF 体系黏度分别为 9.85、53.47 mPa·s 和 159.78 mPa·s,油相在高黏度环境中难以被均匀分散,导致下层的 TOCNF 和上层的油相无法充分接触,即 TOCNF 不能均匀地包裹住油相,乳液分散体系的均匀性降低,乳液稳定性变差。以上结果表明,质量分数为 0.5% 的 TOCNF 具有最小的粒径,分布最为均匀,乳液稳定性最好。

为了进一步探究 TOCNF 的质量分数对 Pickering 乳液放置稳定性的影响,统计了 7 d 内乳液相体积分数变化,结果如图 2 所示。从图 2 可知,当 TOCNF 的质量分数为 0.2% 时,乳液相体积分

数在 24 h 内从 100.0% 迅速减小到 19.0%，6 d 后乳液相完全消失；当 TOCNF 的质量分数为 0.3%~0.6%，前 3 d 乳液相体积分数均为 100.0%，7 d 后乳液相体积分数分别减少为 88.1%、95.4%、96.8% 和 96.5%；当 TOCNF 的质

量分数为 0.7%，7 d 后乳液相体积分数从 97.8% 减少为 89.7%。体系中作为稳定剂的 TOCNF 含量较少时，乳液的放置稳定性差。当 TOCNF 的质量分数为 0.4%~0.6% 时，Pickering 乳液的放置稳定性最好，乳液相体积分数保持 95.0% 以上。

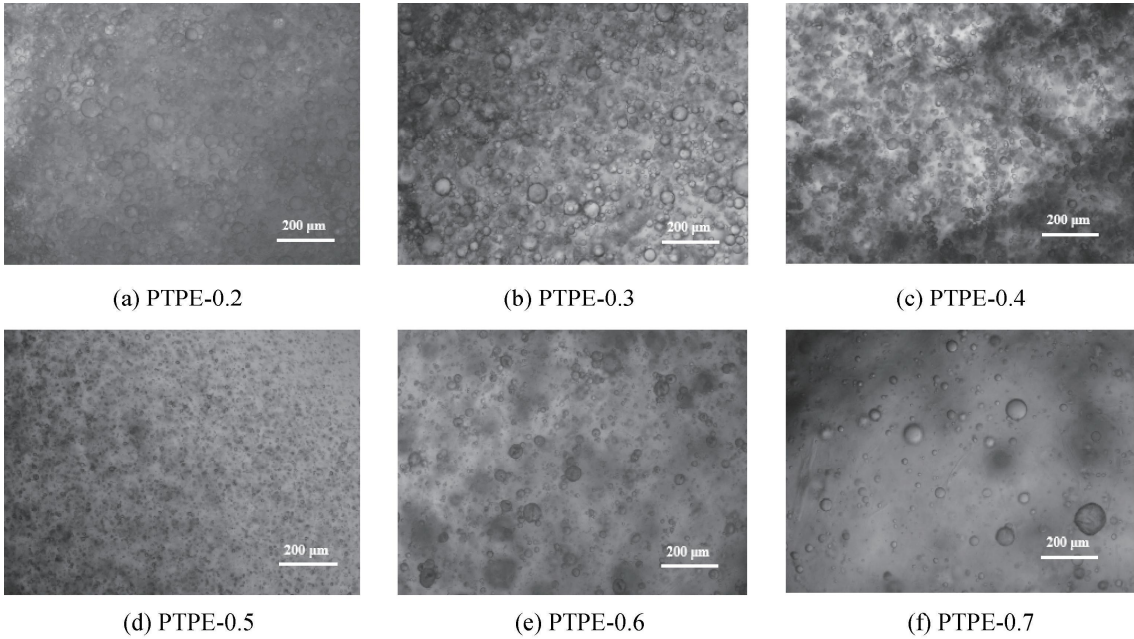


图 1 不同 TOCNF 含量的 PTPE 的倒置显微镜图像

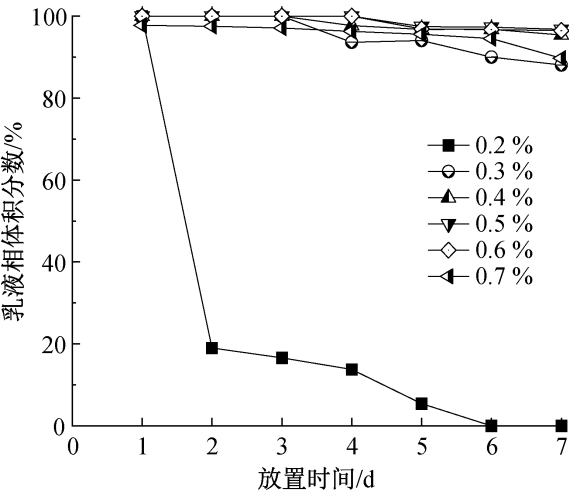


图 2 乳液相体积分数与放置时间的关系曲线

2.1.2 pH 值对 Pickering 乳液稳定性的影响

为探究酸碱度对 PTPE 稳定性的影响，对 pH 值为 5、7、9、11 的 Pickering 乳液液滴的形貌尺寸进行观察，结果如图 3 所示。由图 3 可知，PTPE-0.5-5、PTPE-0.5-7、PTPE-0.5-9、PTPE-0.5-11 的乳液液滴平均直径分别为 (23.6 ± 18.0) 、 (14.8 ± 9.1) 、 (11.3 ± 5.4) μm 和 (8.3 ± 3.4) μm。

进一步考察不同 pH 值对 TOCNF 悬浮液及其乳化后所得 Pickering 乳液的 Zeta 电位的影响，结果如图 4 所示。从图 4 可知：当 pH 值为 5、7、9、11 时，质量分数为 0.5% 的 TOCNF 悬浮液的 Zeta 电位的绝对值分别为 25.8、36.2、44.1 mV 和 41.4 mV，Pickering 乳液的 Zeta 电位的绝对值分别

为 29.3、37.8、84.2 mV 和 84.5 mV。在酸性条件下，部分 Pickering 乳液液滴间发生聚集，形成大量大尺寸液滴，稳定性较差；在中性和碱性条件下，Pickering 乳液液滴分布均匀，稳定性较好，这是由于在高 pH 值时，液滴的净电荷量相对较多，因此液滴间的静电斥力较大，阻止了液滴破裂^[19]。

除了对 Pickering 乳液液滴的形貌尺寸进行观察，分别对 PTPE-0.5-5、PTPE-0.5-7、PTPE-0.5-9、PTPE-0.5-11 的乳液相体积分数进行了统计，结果如图 5 所示。从图 5 可见：PTPE-0.5-5、PTPE-0.5-7、PTPE-0.5-9、PTPE-0.5-11 放置 2 h 后的乳液相体积分数分别为 98.4%、100.0%、98.3% 和 98.6%，放置 48 h 后乳液相体积分数分别为 97.9%、100.0%、97.7% 和 97.2%，说明乳液相体积分数受体系酸碱度影响较小。

2.2 PTA 性能分析

2.2.1 PTA 的化学结构

通过红外光谱测试对石蜡、PTA3、TOCNF 的化学结构进行分析，结果如图 6 所示。图 6 显示：PTA3 在 3340 cm^{-1} 处的 O—H 伸缩振动峰、 1600 cm^{-1} 处 C=C 双键的伸缩振动峰、 1410 cm^{-1} 处 C—H 的弯曲振动吸收峰、 1210 cm^{-1} 处的吡喃糖环中 C—O—C 的不对称伸缩振动峰、 1060 cm^{-1} 处纤维素醇的 C—O 伸缩振动峰、 810 cm^{-1} 处的糖

苷键中的 O—H 弯曲振动均是纤维素的特征峰^[20]; 2960、2910 cm⁻¹ 和 2850 cm⁻¹ 处为石蜡的—CH₃ 和—CH₂ 的伸缩振动峰,1470、1450、1370 cm⁻¹ 处为石蜡的—CH₃ 不对称弯曲振动峰^[21]。PTA3 的

特征吸收峰是石蜡和 TOCNF 特征吸收峰的叠加,只是峰的位置、峰宽和峰形略有不同。这表明 PTA3 是由作为主体的纤维素和发挥相变功能的石蜡通过物理复合的方式实现构筑,没有发生化学反应。

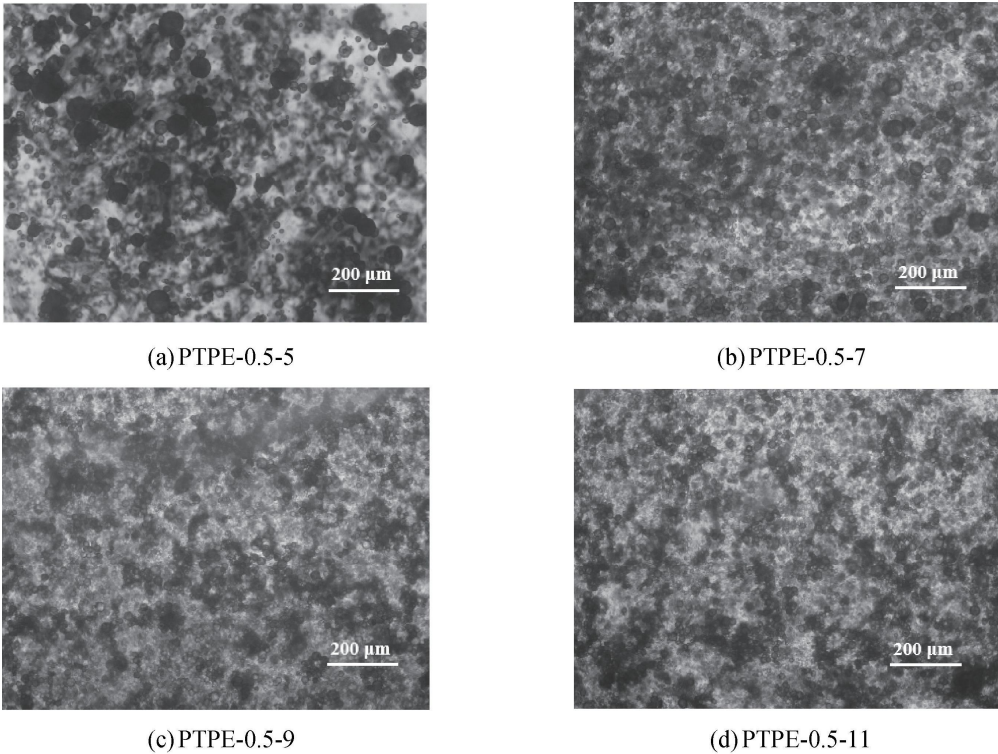


图 3 不同 pH 条件下 PTPE-0.5 的倒置显微镜图像

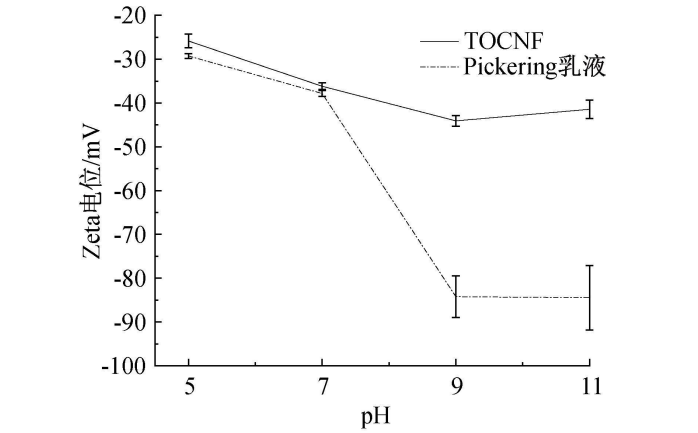


图 4 TOCNF 和 PTPE 的 Zeta 电位与 pH 值的关系曲线

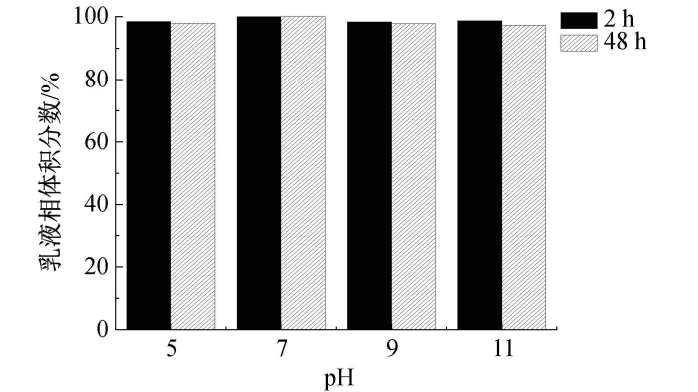


图 5 乳液相体积分数与 pH 值的关系柱状图

2.2.2 PTA 的微观形貌

用扫描电子显微镜观察 PTA 的内部结构,结

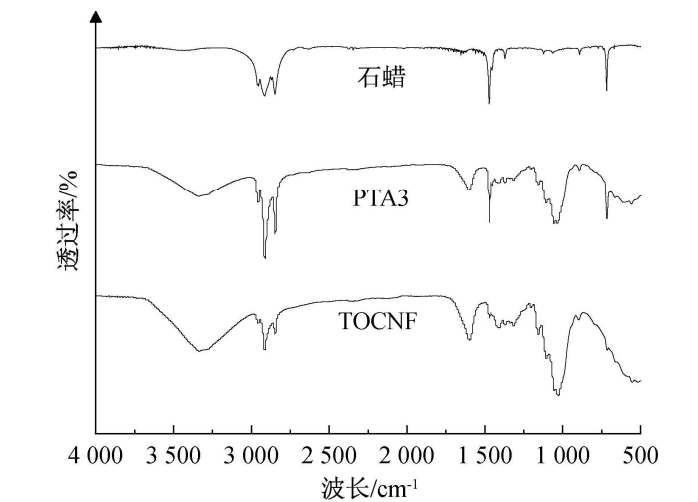


图 6 石蜡、PTA3、TOCNF 的红外光谱

果如图 7 所示。图 7 表明:PTA 是被 TOCNF 包裹的三维多孔网络结构。随着 Pickering 乳液添加量增多,气凝胶内部孔隙尺寸变大,PTA1、PTA2、PTA3 的孔隙直径分别为 106.2、143.4 μm 和 172.0 μm;由于 TOCNF 的强纠缠和氢键,乳液微球附着在光滑的内壁表面,并随着 Pickering 乳液添加量的增多而增多。对比倒置显微镜中乳液液滴的尺寸,乳状液滴在冷冻干燥后保持球形,大小几乎不变,这说明在冷冻干燥形成气凝胶的过程中,石蜡被严密包裹在 TOCNF 内,保存良好。

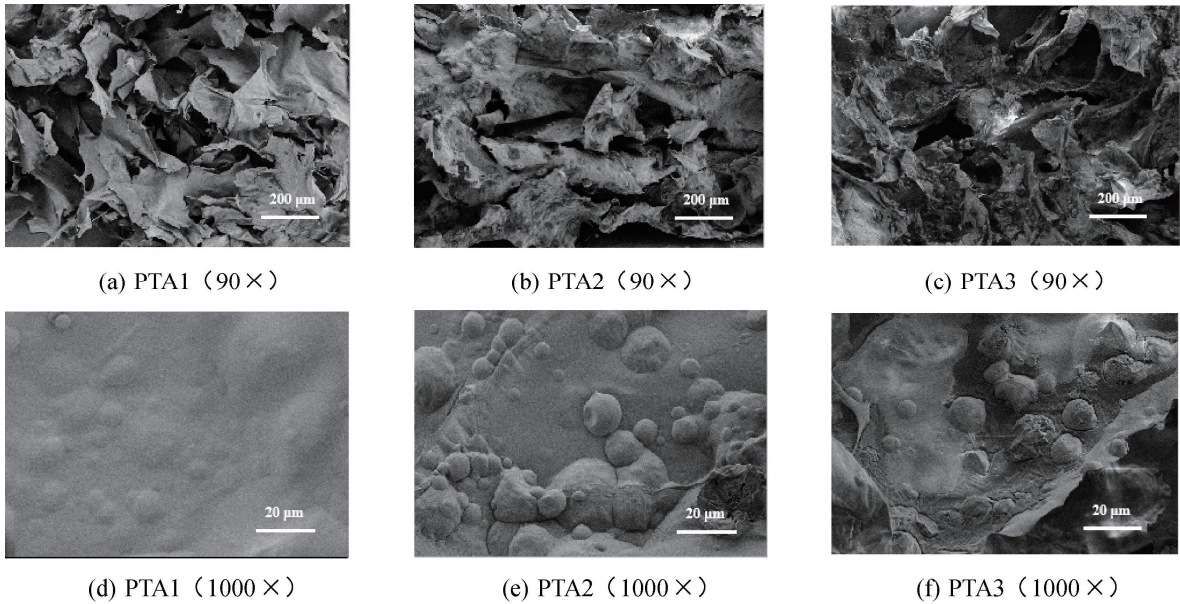


图 7 不同 PTA 的扫描电子显微镜图像

2.2.3 PTA 的热性能

相变材料在使用过程中,通常需要保证其热循环稳定性。为了证明 PTA 能有效地解决相变过程中石蜡的形态变化和液体泄漏,将 PTA 放置于

60.0 ℃ 的烘箱 48 h,观察其宏观形态变化,结果如图 8 所示。从图 8 可知:相比于常温下,PTA1、PTA2、PTA3 在烘箱中 48 h 后宏观形态未发生改变,气凝胶的体积尺寸稳定。

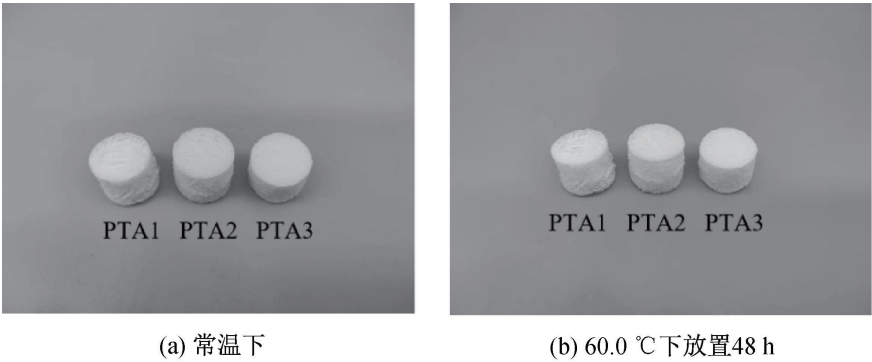


图 8 不同 PTA 的数码照片

进一步观察 PTA 在 60.0 ℃ 的烘箱放置 48 h 的微观结构,结果如图 9 所示。从图 9 可知:扫描电子显微镜图显示 PTA1、PTA2、PTA3 的孔隙直径分别为 125.9、157.0 μm 和 190.5 μm,PTA 保持良

好的蜂窝结构,并且仍然可以在孔壁表面观察到 PTPE 微球,说明石蜡在相变温度以上被排列紧密的 TOCNF 包裹在里面,未发生泄漏,PTA 在相变温度范围具有良好的热循环稳定性。

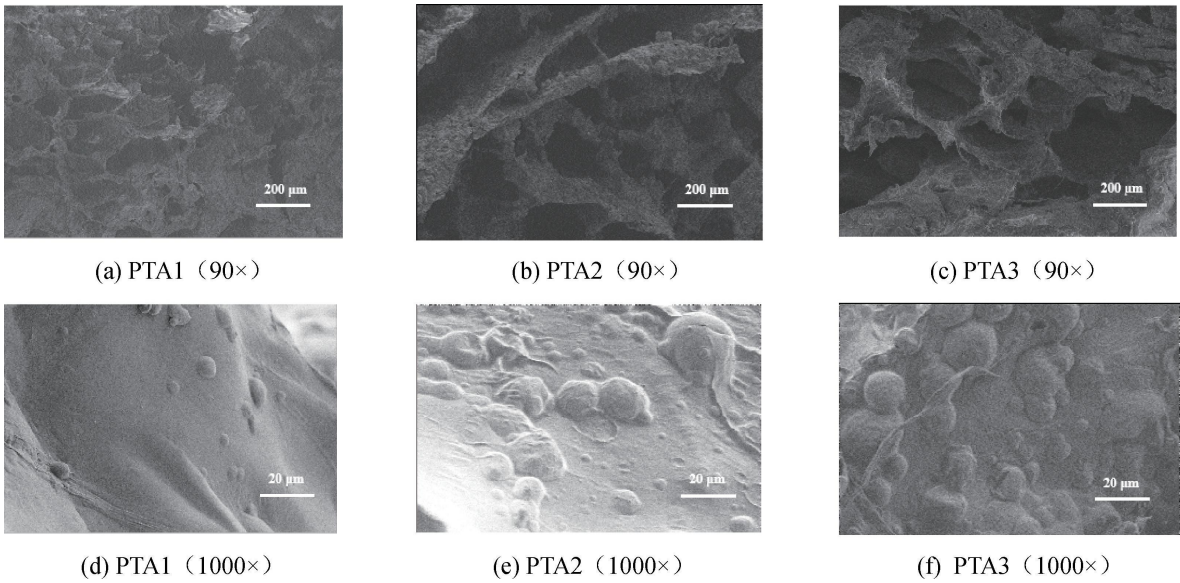


图 9 不同 PTA 在 60 ℃ 烘箱放置 48 h 的扫描电子显微镜图像

图 10 为 TA、石蜡、PTA3 的热重和热分解曲线。由图 10 可知:与在 100.0 ℃以下十分平坦的石蜡热重曲线相比,TA 由于吸收水分的蒸发质量损失 6.5%,PTA3 由于具有一定的疏水性质量仅损失 0.6%;TA、石蜡、PTA3 分别在 224.7、196.1 ℃和 162.8 ℃时质量减少了 10.0%,在 268.7、253.1 ℃

和 220.9 ℃达到最大降解速率,分别为 11.6、52.7%/℃和 16.4%/℃;与石蜡相比,PTA3 的最大降解速率降低是由于 TOCNF 的热降解温度较低;石蜡在 262.1 ℃残炭率已经低于 1.0%,在 500.0 ℃处更是低于 0.1%。此时,TA 和 PTA3 的残炭率分别为 29.2%和 5.0%,均来自 TOCNF。

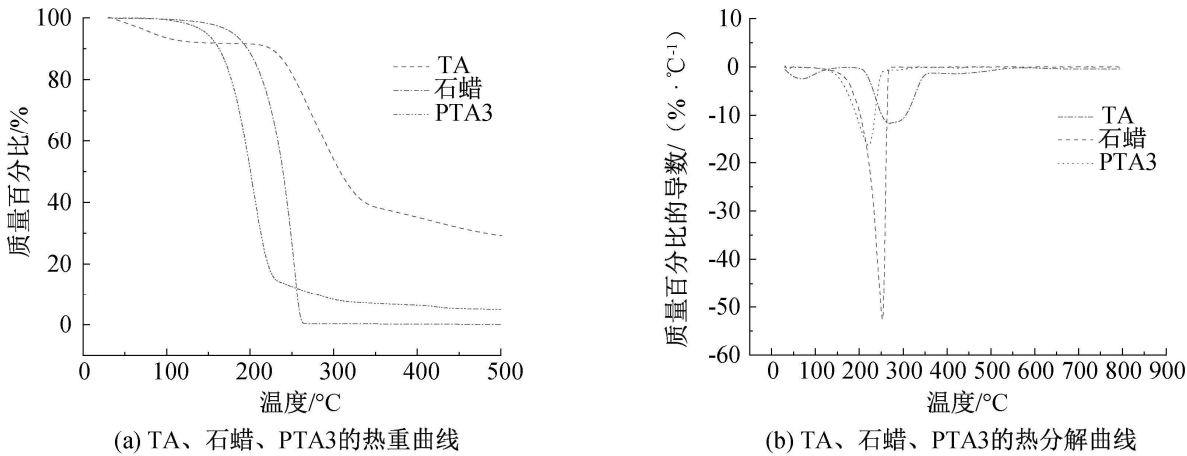


图 10 TA、石蜡、PTA3 的热重和热分解曲线

图 11 为 PTA1、PTA2、PTA3 的 DSC 曲线。从图 11 可知:PTA3 的结晶温度和熔融温度分别为 25.4 ℃和 40.8 ℃,低于 PTA3 的起始降解温度,PTA 在实际使用过程中不会因为温度的变化产生结构上的破坏;随着 Pickering 乳液添加量增多,峰强度提高,相变气凝胶的熔融焓 ΔH_m 从 PTA1 的 145.2 J/g 增加到 PTA3 的 201.7 J/g,结晶焓 ΔH_c 从 PTA1 的 154.3 J/g 增加到 PTA3

的 225.8 J/g(见表 1)。这说明熔融焓和结晶焓的大小与 Pickering 乳液添加量成正相关, Pickering 乳液添加量越多,潜热越高;同时,为了检测 PTA 的循环性能,对 PTA3 样品进行了 10 次熔化和结晶循环,气凝胶的重要热参数如熔化温度 T_m 、结晶温度 T_c 、熔融焓 ΔH_m 、结晶焓 ΔH_c 等都几乎不变,说明 TOCNF 对石蜡具有良好的封装效果。

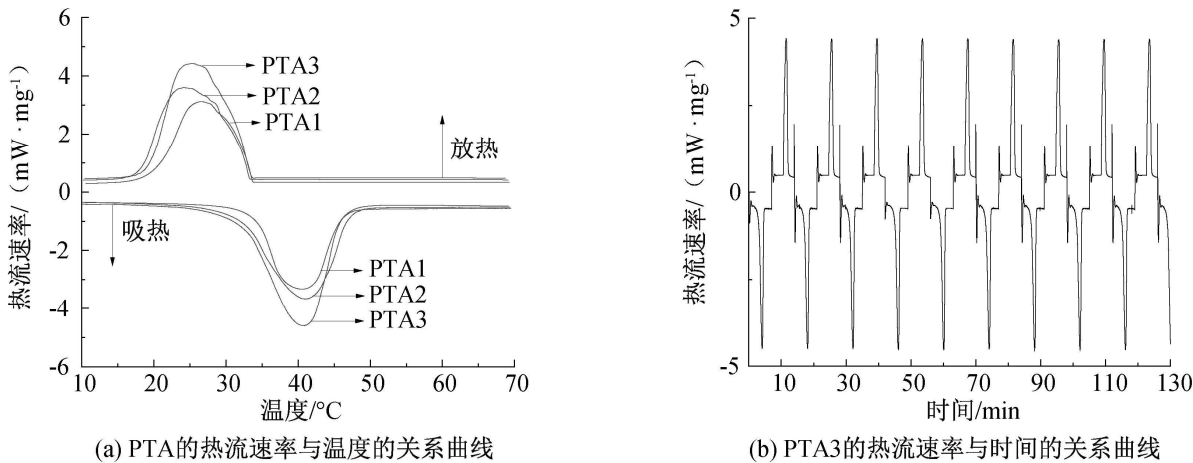


图 11 PTA 的 DSC 曲线

表 1 PTA 的相变温度和转变焓表

试样名称	熔融温度 T_m /℃	熔融焓 ΔH_m /(J·g ⁻¹)	结晶温度 T_c /℃	结晶焓 ΔH_c /(J·g ⁻¹)
PTA1	40.6	145.2	26.6	154.3
PTA2	40.9	183.8	24.2	197.9
PTA3	40.8	201.7	25.4	225.8

2.2.4 PTA 的表观密度和孔隙率

随着相变材料在便携式容器和设备的广泛应用,质量轻成为了相变气凝胶的重要优势。图 12 为

TA、PTA1、PTA2、PTA3 的表观密度和孔隙率,图 12 显示:TA、PTA1、PTA2、PTA3 的表观密度分别为 13.73、26.6、62.4、90.4 mg/cm³,随着 Pickering

乳液添加量的增多而提高。TA、PTA1、PTA2、PTA3 的孔隙率分别为 99.1%、99.5%、97.7% 和 94.5%，其中相变气凝胶的孔隙率随着 Pickering 乳

液添加量的增多而减少,这表明了 PTA 是一种轻质的多孔材料,并且可以通过改变 Pickering 乳液添加量来调节表观密度和孔隙结构。

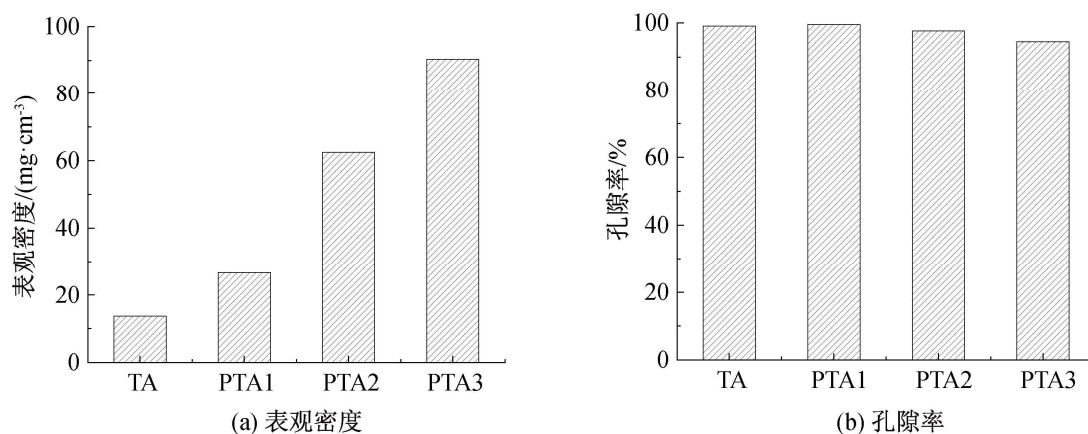


图 12 TA 和不同 PTA 的表观密度和孔隙率

2.2.5 PTA 的机械性能

良好的力学性能是气凝胶能被广泛使用的前提,通过压缩试验研究了 PTA 的力学性能,结果如图 13 所示。图 13 表明:当应变为 60.0% 时,TA、PTA1、PTA2、PTA3 能承受压缩应力分别为 31.1、54.3、110.0 kPa 和 247.6 kPa,弹性应变能分别为 1.5、9.7、14.8 kJ/m³ 和 29.4 kJ/m³,这说明在相同的应变下,PTA 能承受压缩应力和弹性应变能比

TA 要大,并随着 Pickering 乳液添加量的增多而变大;TA、PTA1、PTA2、PTA3 的压缩模量分别为 9.6、37.0、45.7 kPa 和 96.3 kPa,呈现递增趋势;PTA1 的比压缩模量最高,达到 1.3 MPa/(g·cm³),这可能是由于在乳液添加量较少时,TOCNF 与 PTPE 液滴的相互作用较多,当乳液添加量较多时,过量的 PTPE 液滴会聚集在 TOCNF 壁表面导致结构减弱。

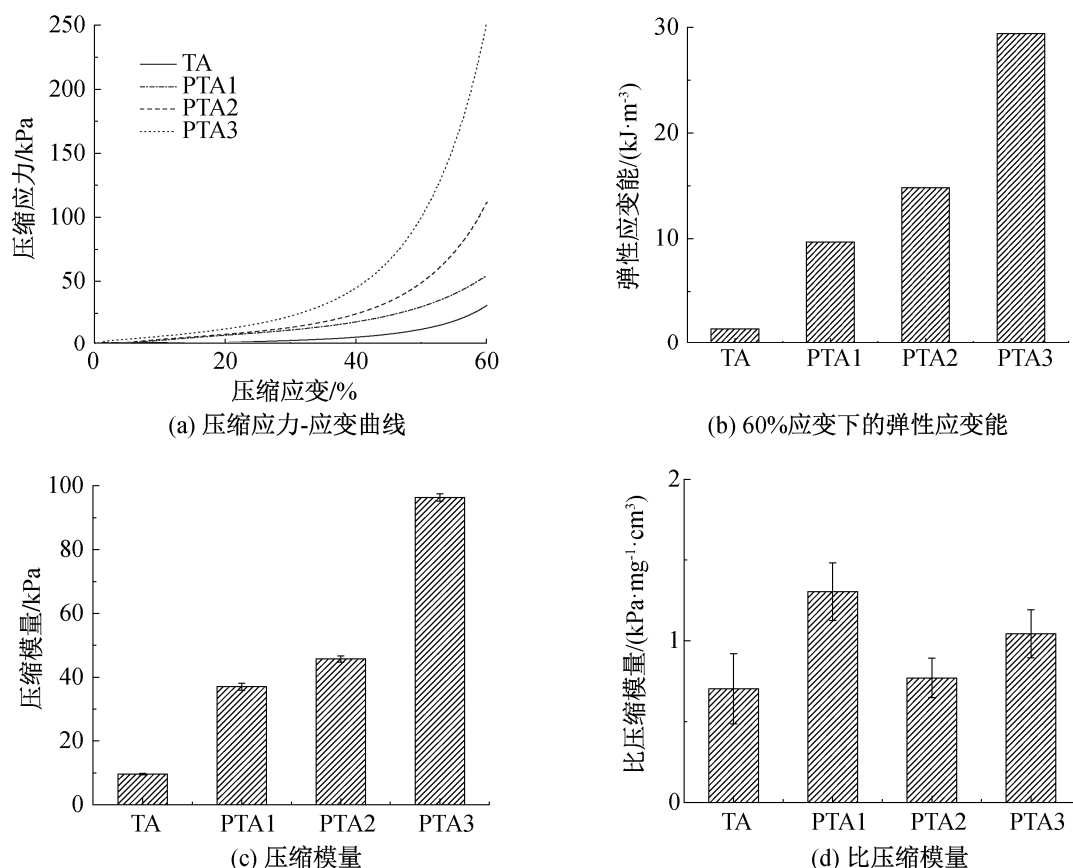


图 13 TA 和不同 PTA 的压缩应力-应变曲线、60%应变下的弹性应变能、压缩模量和比压缩模量

在较低的压缩应变下对 PTA3 进行压缩循环测试,评估其压缩恢复性能,结果如图 14 所示。从图 14 可知,在 5.0% 的压缩应变下,PTA3 的残余应变为

0.1%,应力偏移为 7.3%,在 100 次循环后的残余应变为 2.3%、应力偏移为 25.6%。结果表明,PTA 在较低的压缩应变下具有出色的回弹性和循环稳定性。

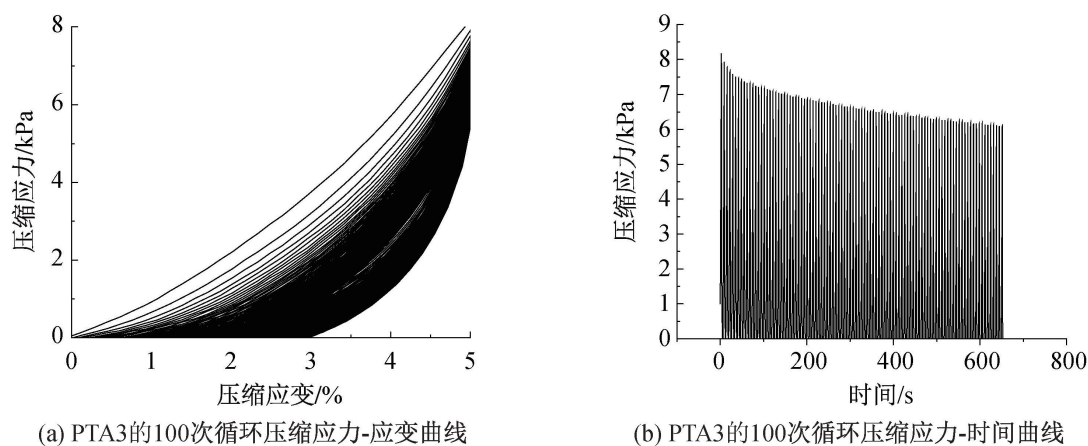


图 14 PTA3 在 5.0%的压缩应变下的压缩循环测试曲线

3 结 论

本文以 TOCNF 为稳定剂、以石蜡为油相,通过调控 TOCNF 质量分数和溶液 pH 值得到了稳定的 PTPE,并将得到的 PTPE 和 TOCNF 按一定比例混合,经冷冻干燥成功制备了 PTA,探究了 Pickering 乳液添加量对 PTA 的影响,所得主要结论如下:

a)当 TOCNF 质量分数为 0.5%、pH 值为 7~11 时,所制备的 Pickering 乳液的稳定性最好,乳液相体积分数达到 100.0%,所得乳液液滴粒径较小、尺寸均一,平均粒径分布在 8.3~14.8 μm 。

b)当 Pickering 乳液添加量较少时,PTA1 具有低表观密度(26.6 mg/cm^3)和高孔隙率(99.5%),但是潜热(74.7 J/g)和压缩模量(45.7 kPa)较低。当 Pickering 乳液添加量较多时,PTA3 具有高潜热(225.8 J/g)和高压缩模量(96.3 kPa),其表观密度(90.4 mg/cm^3)仍然能满足实际应用需求。

c)PTA 表现出良好的热稳定性,在相变温度以上(60.0 $^{\circ}\text{C}$)能维持宏观形态稳定,体积尺寸不变化。同时,在 10 次熔化和结晶循环后 PTA 的相变温度和转变焓几乎不变,说明 TOCNF 对石蜡具有良好的封装效果,能有效防止液体泄漏。

参考文献:

- [1] Guo Y H, Hou T, Wang J, et al. Phase change materials meet microfluidic encapsulation[J]. *Advanced Science*, 2023: e2304580.
- [2] Song M Y, Jiang J G, Zhu J Y, et al. Lightweight, strong, and form-stable cellulose nanofibrils phase change aerogel with high latent heat[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 272: 118460.
- [3] Xu Q, Liu H, Wang X D, et al. Smart design and

construction of nanoflake-like $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ hierarchical microcapsules containing phase change material for in situ thermal management of supercapacitors[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 164: 311-328.

- [4] Thirugnanam C, Karthikeyan S, Kalaimurugan K. Study of phase change materials and its application in solar cooker[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 33: 2890-2896.
- [5] Zhang L X, Xia X R, Lv Y, et al. Fundamental studies and emerging applications of phase change materials for cold storage in China[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108279.
- [6] Iqbal K, Khan A, Sun D M, et al. Phase change materials, their synthesis and application in textiles: A review[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2019, 110(4): 625-638.
- [7] Arumugam P, Ramalingam V. Thermal comfort enhancement of office buildings located under warm and humid climate through phase change material and insulation coupled with natural ventilation [J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2024, 63: 103657.
- [8] He M Y, Wang Y H, Li D Z, et al. Recent applications of phase-change materials in tumor therapy and theranostics [J]. *Biomaterials Advances*, 2023, 147: 213309.
- [9] Chen T, Liu C, Mu P, et al. Fatty amines/graphene sponge form-stable phase change material composites with exceptionally high loading rates and energy density for thermal energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122831.
- [10] Liu P P, Chen X, Li Y, et al. Aerogels meet phase change materials: fundamentals, advances, and beyond [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 15586-15626.
- [11] Umair M M, Zhang Y A, Iqbal K, et al. Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage: A review[J]. *Applied Energy*, 2019,

- 235: 846-873.
- [12] Singh P, Sharma R K, Khalid M, et al. Evaluation of carbon based-supporting materials for developing form-stable organic phase change materials for thermal energy storage: A review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 246: 111896.
- [13] Long L Y, Weng Y X, Wang Y Z. Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects[J]. *Polymers*, 2018, 10(6): 623.
- [14] Du X S, Qiu J H, Deng S, et al. Flame-retardant and form-stable phase change composites based on black phosphorus nanosheets/cellulose nanofiber aerogels with extremely high energy storage density and superior solar-thermal conversion efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(28): 14126-14134.
- [15] Tang Z W, Lin X X, Chen Y L, et al. Preparation of mussel-inspired polydopamine-functionalized TEMPO-oxidized cellulose nanofiber-based composite aerogel as reusable adsorbent for water treatment[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 206: 117735.
- [16] Fujisawa S, Togawa E, Kuroda K. Nanocellulose-stabilized Pickering emulsions and their applications [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2017, 18(1): 959-971.
- [17] Liu W, Lin Q Y, Chen S Y, et al. Microencapsulated phase change material through cellulose nanofibrils stabilized Pickering emulsion templating[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(4): 149.
- [18] Gao H Y, Wang J J, Chen X, et al. Nanoconfinement effects on thermal properties of nanoporous shape-stabilized composite PCMs: A review [J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 769-797.
- [19] 沈小倩, 张梦, 周伟, 等. pH 和离子强度对甘蔗渣纳米纤维 Pickering 乳液稳定性的影响[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(6): 102-108.
- [20] Chen Q L, Ke G Z, Hu Y H, et al. Preparation and application of holocellulose, cellulose nanofibers, and silver-loaded cellulose nanofibers from passion fruit peel [J]. *Cellulose*, 2023, 30(3): 1437-1448.
- [21] Shen Z H, Kwon S, Lee H L, et al. Cellulose nanofibril/carbon nanotube composite foam-stabilized paraffin phase change material for thermal energy storage and conversion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118585.

(责任编辑:张会巍)