

改性胶原气凝胶复合相变材料的制备及性能

周建华^{1,3}, 周梦园^{1,3}, 李燕^{1,3}, 肖安国²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 水处理功能材料湖南省重点实验室, 湖南文理学院, 湖南 常德 415000; 3. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西科技大学, 陕西 西安 710021)

摘要: 以制革固体废弃物中提取的胶原为原料、双醛羧甲基纤维素 (DCMC) 为大分子交联剂, 通过冷冻干燥技术制备了 DCMC 改性胶原气凝胶, 利用 FTIR 和 SEM 对其结构和形貌进行了表征。结果表明, DCMC 的引入不会改变胶原三股螺旋结构, 且制得的 DCMC 改性胶原气凝胶具有丰富的多孔结构、低密度 (9.21~10.38 mg/cm³)、高孔隙率 (94.99%~97.05%) 和良好隔热性能。当 DCMC 含量 (以胶原质量计, 下同) <15% 时, DCMC 改性胶原气凝胶的压缩应力随 DCMC 含量的增加而变大。为进一步提升 DCMC 改性胶原气凝胶的隔热性能和耐久性, 通过真空浸渍法填充相变材料和浸涂法疏水处理, 制备出疏水处理的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料, 该复合相变材料比 DCMC 改性胶原气凝胶具有更加优异的隔热效果。

关键词: 胶原; 双醛羧甲基纤维素; 气凝胶; 席夫碱; 相变材料; 隔热; 功能材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 06-1117-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation and properties of modified collagen aerogel composite phase change material

ZHOU Jianhua^{1,3}, ZHOU Mengyuan^{1,3}, LI Yan^{1,3}, XIAO Anguo²

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Water Treatment Functional Materials, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, Hunan, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Dialdehyde carboxymethyl cellulose (DCMC) modified collagen aerogel was prepared by freeze-drying method using collagen extracted from tannery solid waste as raw material and DCMC as macromolecular cross-linking agent. The morphology and structure were characterized by FTIR and SEM. The results showed that the introduction of DCMC didn't change the triple helix structure of collagen, and the prepared DCMC modified collagen aerogel had rich porous structure, low density (9.21~10.38 mg/cm³), high porosity (94.99%~97.05%) and good heat insulation performance. When the DCMC content (based on the mass of collagen, the same below) was less than 15%, the compression stress of the DCMC modified collagen aerogel was reinforced positively with the increase of DCMC content. In order to further improve its thermal insulation performance and durability, DCMC modified collagen aerogel was filled with phase change material by vacuum impregnation and then hydrophobic treatment for the preparation of DCMC modified collagen aerogel composite phase change material. The DCMC modified collagen aerogel composite phase change material had more excellent thermal insulation performance than the DCMC modified collagen aerogel.

Key words: collagen; dialdehyde carboxymethyl cellulose; aerogels; Schiff base; phase change material; heat insulation; functional materials

收稿日期: 2021-12-09; 定用日期: 2022-02-24; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211261

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21978162); 水处理功能材料湖南省重点实验室开放基金课题 (KFJJ2101)

作者简介: 周建华 (1973—), 女, 教授, 博士生导师, E-mail: zhoujianhua@sust.edu.cn.

随着城市化加速和全球气候变暖,能源消耗不容忽视。高效隔热保温材料的开发和应用是应对全球气候变暖最有效的途径之一。新型隔热材料气凝胶是一种具有特殊三维结构的多孔材料,因其高孔隙率、低密度和低导热率等优异性能,被认为是用于绝热的最佳固体材料之一^[1-3]。随着对绿色节能和高效隔热材料的需求不断增加,开发低成本、高性能且安全环保的新型生物质气凝胶尤为重要。

胶原含丰富的极性基团,易于交联和凝胶化,成为构建气凝胶材料的理想选择^[4]。制革废皮边角料是一种富含胶原的廉价工业原料^[5-6],为其寻找适宜的应用途径,研发高附加值产品,既能充分利用资源,也能保护环境^[7]。胶原气凝胶的主要挑战是其脆弱的机械性能,难以适应实际应用环境。对胶原进行交联改性^[8],可加强分子内/间作用力,改善其天然缺陷。通过姜黄素^[9]、植物多酚儿茶素^[10]和二醛纳米纤维素^[11]等生物衍生材料作交联剂可改善胶原气凝胶的机械性能。羧甲基纤维素具有优异的环境相容性和生物降解性,是自然界中含量最丰富的多糖之一,双醛羧甲基纤维素(DCMC)可显著提高胶原的力学强度^[12-13],但 DCMC 交联胶原制备气凝胶复合相变材料的研究还鲜见报道。

通过相变材料的相态变化来吸收和释放热量被认为是能源的可持续控制和利用的重要方式^[14],而气凝胶的多孔网络结构和介孔毛细作用可吸附相变材料形成气凝胶复合相变材料,其兼具气凝胶的隔热性能和相变材料的储能调温功能,在保温隔热领域具有广阔的应用前景^[15]。另外,在胶原气凝胶表面涂覆疏水材料不仅可有效防止相变材料的泄漏,且可改善不耐水的缺陷^[16],使其在户外可保持洁净,延长使用寿命。

本研究以制革废弃物中提取的胶原为气凝胶的骨架材料,通过 DCMC 对胶原进行交联改性,制备具有优异力学性能和隔热性能的 DCMC 改性胶原气凝胶,研究 DCMC 含量对 DCMC 改性胶原气凝胶形貌、密度、力学性能等的影响。为进一步提高改性胶原气凝胶的隔热保温性能和耐水性,通过相变材料填充和疏水改性得到疏水性 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料,在纺织和建筑等领域有着广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

盐酸(HCl)、冰乙酸(CH₃COOH)、十二水合磷酸氢二钠(Na₂HPO₄·12H₂O)、六水合磷酸二氢钠(NaH₂PO₄·6H₂O)、氯化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH)、碳酸氢钠(NaHCO₃),分析纯,天津市

天力化学试剂有限公司;胃蛋白酶,生化级,上海如吉生物科技发展有限公司;羧甲基纤维素钠(CMC),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;高碘酸钠(NaIO₄),分析纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;无水乙醇(CH₃CH₂OH)、四氢呋喃(THF)、盐酸羟胺(NH₂OH·HCl),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;聚乙二醇4000(PEG4000),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;聚二甲基硅氧烷(PDMS,道康宁184硅胶弹性体组合,包含PDMS前驱体A组分和固化剂B组分),工业级,美国道康宁公司;胶原,按文献^[17-18]方法从灰皮下脚料中提取。

LGJ-10型冷冻干燥机,北京松源华兴科技发展有限公司;TG16-WS型台式高速离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;VERTEX70型傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司;S-4800型扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;DSC Q2000型差示扫描量热仪,美国TA公司;TPS-2200型热常数分析仪,瑞典Hot Disk公司;FLIR E4型红外热成像仪,美国FLIR公司;AI-7000-NGD型伺服材料多功能高低温控制试验机,高特威尔有限公司;OCA-20型视频光学接触角测量仪,德国Dataphysics公司。

1.2 制备

1.2.1 DCMC 的制备

将1.00 g CMC和0.98 g高碘酸钠溶解在100 mL去离子水中,用HCl调节溶液pH=3,40 °C下避光反应4 h。然后加入无水乙醇进行沉淀,用去离子水反复洗涤多次,至上层清液无氧化剂检出(采用硝酸银沉淀法检验是否存在氧化剂高碘酸钠)。最后,在-60 °C真空环境下经冷冻干燥得到DCMC。采用盐酸羟胺法^[13]测定DCMC的醛基含量为96.9%,DCMC的产率为72.5%。

1.2.2 DCMC 改性胶原气凝胶的制备

将0.30 g胶原溶解于50 mL磷酸盐缓冲溶液(PBS缓冲液),然后加入0.045 g DCMC,搅拌反应2 h。将混合液注入模具中于室温下进行凝胶化反应,之后置于冰箱中-20 °C预冷冻,并在-60 °C真空环境下经冷冻干燥48~72 h后得到15% DCMC改性胶原气凝胶,称重法测其产率为99.8%。此外,控制DCMC用量分别为胶原质量的0%、5%、10%和20%,制备了胶原气凝胶、5% DCMC改性胶原气凝胶、10% DCMC改性胶原气凝胶和20% DCMC改性胶原气凝胶。

1.2.3 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的制备

将DCMC改性胶原气凝胶浸渍在熔融的PEG4000液体中,在80 °C的真空烘箱中保温3 h。然后用滤纸去除气凝胶表面未吸附进去的相变材料,得到DCMC改性胶原气凝胶复合相变材料。

将 0.50 g PDMS 前驱体 A 组分和 0.05 g 固化剂 B 组分溶解在 56.30 mL THF 中形成均匀涂层液^[19]。然后, 将 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料完全浸入涂层溶液中。取出后在 80 °C 的烘箱中干燥固化 120 min, 得到疏水处理的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料。后续性能测试章节出现的复合相变材料均为经过疏水处理的。

1.3 性能测试和表征

1.3.1 FTIR 测试

采用溴化钾 (KBr) 压片法, 用傅里叶变换红外光谱仪对气凝胶样品进行 FTIR 检测。

1.3.2 SEM 测试

用导电胶将气凝胶固定在样品台上, 然后抽真空喷金处理, 采用扫描电子显微镜对气凝胶样品的微观形貌进行观察。

1.3.3 表观密度测试

用分析天平测量样品的质量, 用游标卡尺测量其尺寸, 以质量除以体积得到气凝胶样品的密度。

1.3.4 孔隙率测试

将无水乙醇加入到 25 mL 容量瓶至刻度处, 称重记为 m_1 ; 精确称取气凝胶样品, 记重为 m_2 ; 接着将气凝胶样品浸渍于无水乙醇中, 24 h 后用滤纸吸去刻度以上的无水乙醇, 记重为 m_3 ; 再将吸满无水乙醇的样品取出后, 称量剩下的无水乙醇与瓶记为 m_4 , 则气凝胶的孔隙率 (P) 可由下式计算:

$$P/\% = (m_4 - m_3 - m_2) / (m_1 - m_2) \times 100 \quad (1)$$

1.3.5 力学性能测试

在伺服材料多功能高低温控制试验机上, 在室温下以 50%/min 的压缩速率和 500 N 的称重传感器, 测试气凝胶样品的压缩应力-应变曲线。

1.3.6 DSC 测试

通过差示扫描量热仪对气凝胶样品的相变焓和相变温度进行测试。设置温度范围为 0~150 °C, 升/降温速率 5 °C/min, N_2 气流为 10 mL/min。

1.3.7 导热系数测试

使用热常数分析仪测试气凝胶样品的导热系数。设置的加热功率为 20 mW, 测试时间为 10 s。

1.3.8 红外热成像测试

将气凝胶样品放置于恒温加热台上, 采用红外热成像仪采集加热条件下样品的表面温度数据及红外成像, 利用软件 FLIR Tools 进行图像处理。

1.3.9 接触角测试

在接触角测量仪上测试室温下气凝胶样品对水的接触角, 每次滴加 5 μ L 去离子水, 每个样品在不同位置测 5 次取平均值。

1.3.10 防泄漏测试

将气凝胶样品放在滤纸上, 置于 80 °C (远高

于相变温度) 烘箱中 10 min, 仔细观察滤纸上是否有相变材料的泄漏痕迹。

1.3.11 相变材料负载率测试

称量浸渍前气凝胶的初始质量 (w_0) 和气凝胶复合相变材料的质量 (w), 负载率 (R) 的计算公式为:

$$R/\% = (w - w_0) / w_0 \times 100 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 DCMC 改性胶原气凝胶的结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对 DCMC、胶原气凝胶和 DCMC 改性胶原气凝胶的结构进行表征, 结果见图 1。由图 1 可见, 与 CMC 相比, DCMC 在 1735.8 cm^{-1} 处新增吸收峰是邻二羟基氧化成双醛后的特征吸收峰, 其对应于醛基中 $C=O$ 的伸缩振动^[13]。另外, 882.4 cm^{-1} 处是与醛基和未氧化的羟基之间形成的半缩醛振动有关的吸收峰^[20]。综上所述可知, 通过高碘酸盐选择性氧化法成功地制备了 DCMC。

胶原的天然三股螺旋结构对维持胶原气凝胶的力学性能尤为重要, 酰胺 A、B、I、II 和 III 带的特征吸收峰可在一定程度上反映天然胶原的三股螺旋结构^[21]。如图 1 所示, 胶原气凝胶在 3400.0、3082.0、1658.0、1533.0 和 1240.0 cm^{-1} 处出现吸收峰, 分别对应于胶原的酰胺 A、B、I、II 和 III 带的特征吸收峰。DCMC 改性胶原气凝胶同样有胶原的 5 个特征吸收峰, 表明制备的 DCMC 改性胶原气凝胶并没有失去天然三股螺旋结构。但经过 DCMC 改性后的胶原气凝胶的酰胺 I、II 和 III 带的吸收峰强度略有下降, 这归因于 DCMC 与胶原间的席夫碱交联反应形成了更稳定的 $C=N$ 交联键后, 对胶原分子链之间的氢键产生了一定的破坏作用。

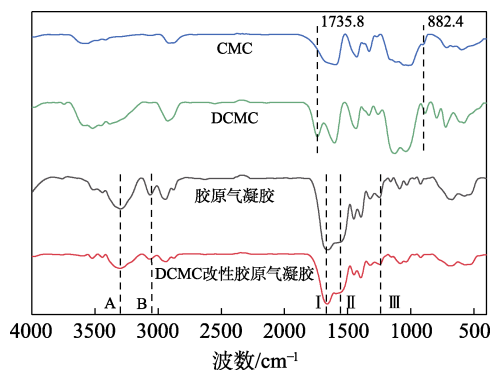


图 1 CMC、DCMC、胶原气凝胶和 DCMC 改性胶原气凝胶的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of CMC, DCMC, collagen aerogel and DCMC modified collagen aerogel

2.2 DCMC 改性胶原气凝胶的密度、孔隙率和微观形貌分析

图 2 为不同 DCMC 用量的 DCMC 改性胶原气凝胶的密度和孔隙率。

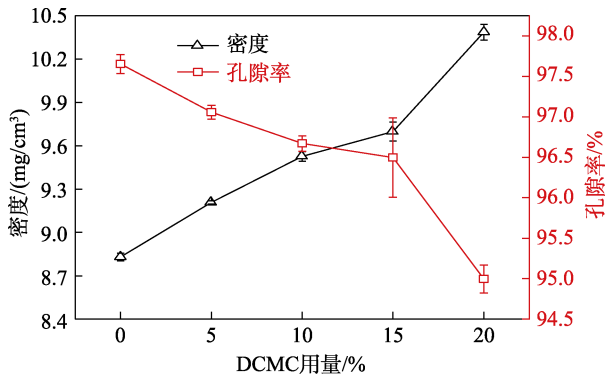


图 2 DCMC 用量对 DCMC 改性胶原气凝胶密度和孔隙率的影响

Fig. 2 Effect of DCMC content on density and porosity of DCMC modified collagen aerogel

由图 2 可以看出,随着交联剂 DCMC 用量的增加,改性胶原气凝胶的密度呈逐渐递增的趋势,而孔隙率与密度呈反比关系,密度越大,孔隙率越小。未经 DCMC 改性的胶原气凝胶的密度为 8.83 mg/cm³,孔隙率为 97.65%。当 DCMC 用量为 5%时,改性胶原气凝胶密度为 9.21 mg/cm³,孔隙率为 97.05%;但当 DCMC 用量大于 15%后,气凝胶密度的增幅明显变大,孔隙率下降趋势显著,其密度增加到 10.38 mg/cm³,孔隙率降至 94.99%。这是因为 DCMC 上的醛基可以与胶原上的氨基反应,形成席夫碱共价键,使得胶原分子链之间形成更加紧密的多孔网络结构^[22],且随着 DCMC 用量的提高,席夫碱共价键逐渐增多,交联密度增大,使得气凝胶的结构由疏松变得更为紧密,密度逐渐增加,但是依然保持了气凝胶高孔隙率、低密度和超轻质量的特点。将 25 mm×25 mm×25 mm 大小的 15% DCMC 改性胶原气凝胶放在月季花上,柔软的花瓣几乎没有变形(图 3a)。

采用 SEM 观察了不同 DCMC 用量气凝胶的微观形貌,结果如图 3b~f 所示。由图 3b~f 可以看出,胶原气凝胶和 DCMC 改性胶原气凝胶都呈现出相互贯通的多孔结构,但其孔洞结构和形貌有显著差异。与胶原气凝胶的片状和丝状结构相比,DCMC 交联后的气凝胶呈现出丰富的孔洞状结构,孔隙也变得更为均匀化^[21]。并且随着交联剂 DCMC 用量的增加,改性胶原气凝胶的孔尺寸逐渐减小,呈现出越来越致密均匀的状态。当 DCMC 用量为 15%时,改性胶原气凝胶的孔径为 5~50 μm。这归因于随着 DCMC 用量的增大,产生的席夫碱共价键增多,交

联密度增加使得胶原分子链之间形成更加紧密的多孔网络结构。

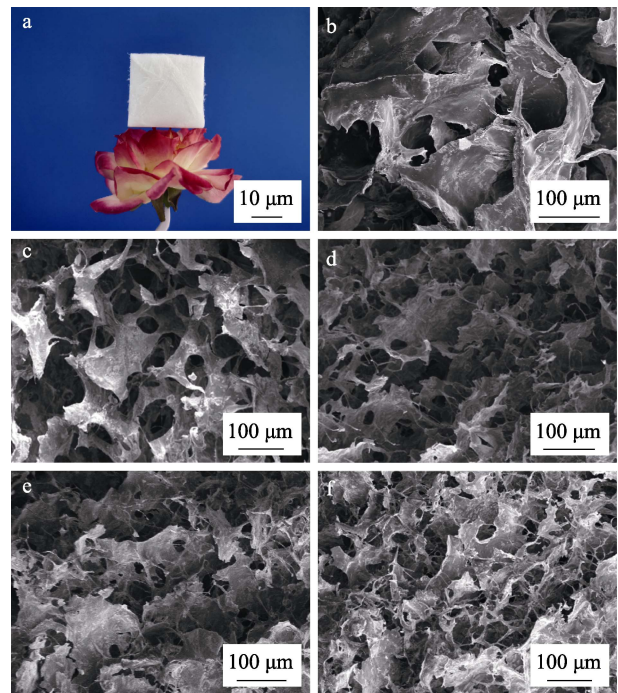


图 3 15% DCMC 改性胶原气凝胶的外观 (a) 及不同 DCMC 用量改性胶原气凝胶的 SEM 图: 0 (b)、5% (c)、10% (d)、15% (e)、20% (f)

Fig. 3 Appearance of 15% DCMC modified collagen aerogel (a) and SEM images of DCMC modified collagen aerogels with different DCMC content: 0(b), 5%(c), 10%(d), 15%(e) and 20%(f)

2.3 DCMC 改性胶原气凝胶的力学性能分析

图 4 为不同 DCMC 用量的 DCMC 改性胶原气凝胶的应力-应变曲线。

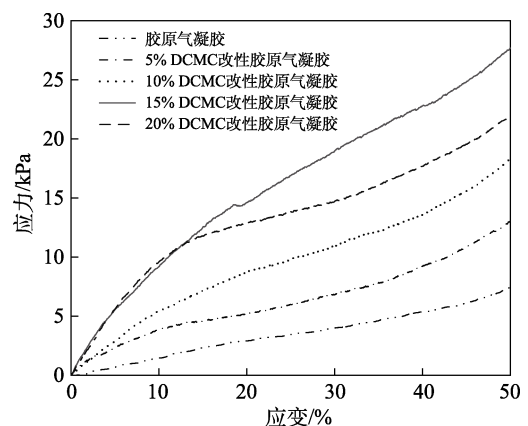


图 4 DCMC 改性胶原气凝胶的压缩应力-应变曲线
Fig. 4 Compressive stress-strain curves of DCMC modified collagen aerogels

如图 4 所示,交联剂 DCMC 的引入能够明显改善胶原气凝胶的力学性能。当 DCMC 用量小于 15%时,随着 DCMC 用量增加,DCMC 改性胶原气凝胶

的压缩应力逐渐变大。在压缩应变为 50% 时, DCMC 用量为 15% 的改性胶原气凝胶的压缩应力 (27.68 kPa) 是未引入 DCMC 的胶原气凝胶 (7.49 kPa) 的约 3.7 倍。这是由于 DCMC 的加入可以使胶原分子之间的氢键等被席夫碱键取代, 并且随着 DCMC 含量增加, 交联产生的席夫碱共价键增多, 交联密度也随之增加, 促使胶原分子间形成更多的互相纠缠结构, 力学性能明显改善。但 DCMC 用量大于 15% 后, 改性胶原气凝胶的压缩应力显著降低。在压缩应变为 50% 时, DCMC 用量为 20% 的改性胶原气凝胶的压缩应力为 21.40 kPa, 比 DCMC 用量为 15% 的改性胶原气凝胶的压缩应力减少 6.28 kPa, 这是因为 DCMC 用量过多会使得胶原分子间的交联密度过大, 气凝胶的密度增加而孔隙率下降导致气凝胶的弹性变差, 力学性能明显降低。后续测试和表征均为 DCMC 用量为 15% 的改性胶原气凝胶。

2.4 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的 DSC 分析

本研究制备的气凝胶对相变材料具有很高的负载率, 0.42 g DCMC 改性胶原气凝胶可负载 6.10 g PEG4000, 负载率高达 1452.4%。通过 DSC 测试了 PEG4000 和 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的热性能, 结果见图 5, 相关数据列于表 1。

表 1 PEG4000 和 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的相变温度及相变焓

Table 1 Phase change temperature and enthalpy of PEG4000 and DCMC modified collagen aerogel composite phase change material

样品	$T_{m0}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_{me}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$	$T_{c0}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_{ce}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J/g})$
PEG4000	47.9	59.0	67.9	142.2±3.1	23.6	37.8	46.4	134.6±4.8
DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料	47.0	58.8	69.5	137.6±4.3	23.4	36.7	44.7	126.8±5.0

注: T_{m0} —初始熔融温度; T_m —熔融峰值温度; T_{me} —熔融结束温度; ΔH_m —熔融焓; T_{c0} —初始结晶温度; T_c —结晶峰值温度; T_{ce} —结晶结束温度; ΔH_c —结晶焓。

2.5 DCMC 改性胶原气凝胶及其复合相变材料的隔热性能分析

将脱脂棉放在酒精灯烧红的铜板上, 通过在铜板上垫入或不垫入气凝胶来考察其隔热性能^[23], 结果见图 6。

如图 6a 所示, 将脱脂棉放在酒精灯烧红的铜板上, 仅在 20 s 内, 棉花就开始变黑和炭化, 然后迅速燃烧。如图 6b 所示, 将脱脂棉放置在约 5 mm 厚的 DCMC 改性胶原气凝胶上, 随着加热时间延长至 120 s, 脱脂棉依然维持原貌, 没有出现燃烧现象, 说明气凝胶对棉花起到了很好的保护作用。这是由于 DCMC 改性胶原气凝胶的孔隙率高达 96.49%, 超高的孔隙率使得空气占据固体气凝胶材料的大部分体积, 这些不流动的空气是热的不良导体, 从而降低气凝胶材料的热导率, 使其具有优良的隔热

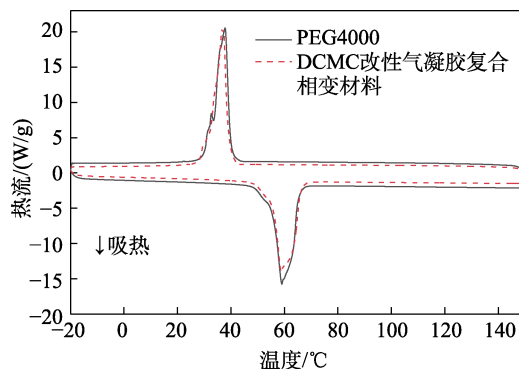


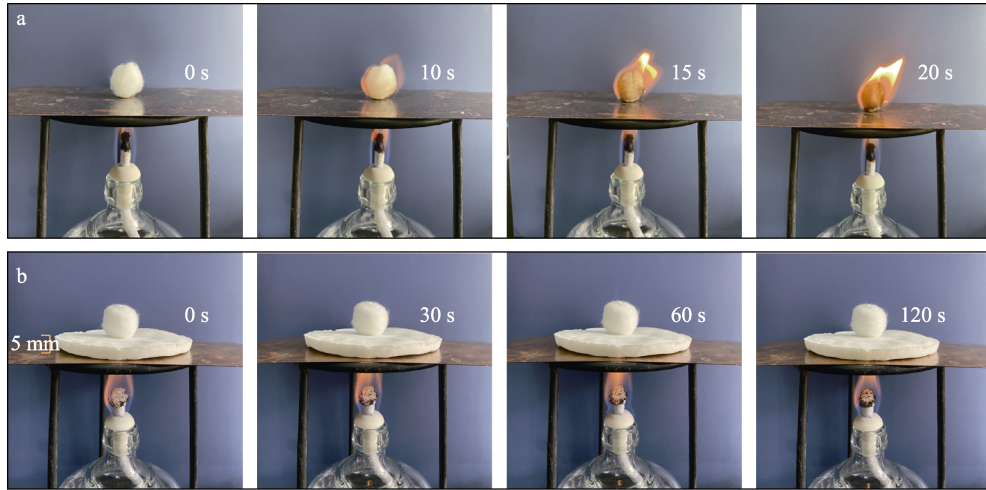
图 5 PEG4000 和 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of PEG4000 and DCMC modified collagen aerogel composite phase change material

如图 5 和表 1 所示, DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料和 PEG4000 的 DSC 曲线相似, 且相变峰值温度接近, 其熔融峰值温度 (T_m) 和结晶峰值温度 (T_c) 分别为 58.8 和 36.7 $^{\circ}\text{C}$; 熔融焓为 $(137.6 \pm 4.3) \text{ J/g}$, 是纯 PEG4000 潜热的 96.7%。这是由于气凝胶复合相变材料中有气凝胶骨架充斥其中, 气凝胶本身质量的存在, 以及胶原骨架结构改变了 PEG 分子链的状态和 PEG 与胶原骨架间的相互作用, 导致熔融焓略微下降, 但气凝胶复合相变材料仍具有良好的储热能力。

性能。

图 7 为 PEG4000、DCMC 改性胶原气凝胶和 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的导热系数。从图 7 可以看出, 纯 PEG4000 的导热系数为 $0.3179 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 孔隙率为 96.49% 的 DCMC 改性胶原气凝胶的常温导热系数为 $0.0487 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的常温导热系数为 $0.1519 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。相对于 DCMC 改性胶原气凝胶, DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的导热系数较大。这是由于 DCMC 改性胶原气凝胶高比表面积和强毛细管作用力, 使得 PEG4000 可以很好地附着在胶原的三维骨架网络之间, 在浸渍相变材料后, DCMC 改性胶原气凝胶的绝大部分孔洞被 PEG 所填充, 使得孔隙率降低, 仅有很少部分小孔或微孔存在 (图 8), 导致导热系数变大。



a—无气凝胶隔热保护; b—有气凝胶隔热保护

图 6 样品隔热性能测试照片

Fig. 6 Pictures of thermal insulation performance test of samples

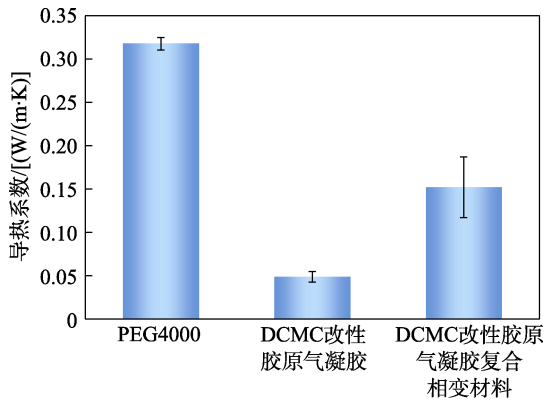


图 7 PEG4000、DCMC 改性胶原气凝胶和 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的导热系数

Fig. 7 Thermal conductivity of PEG4000, DCMC modified collagen aerogel and DCMC modified collagen aerogel composite phase change material

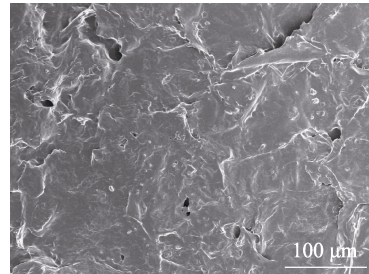


图 8 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的 SEM 图
Fig. 8 SEM image of DCMC modified collagen aerogel composite phase change material

将 25 mm 厚的 DCMC 改性胶原气凝胶和 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料样品放置在 100 °C 的加热台上, 使用红外热成像仪拍摄记录不同时间时样品的表面温度, 结果如图 9 所示。

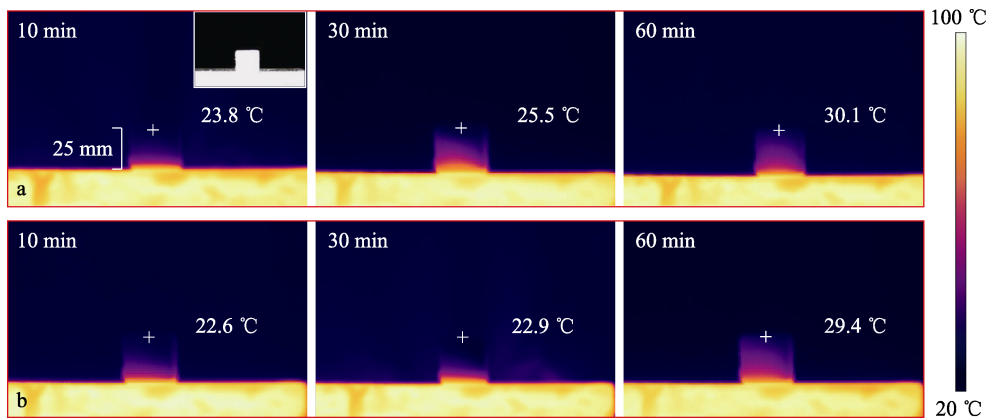


图 9 DCMC 改性胶原气凝胶 (a) 和 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料 (b) 的热红外图像

Fig. 9 Thermal infrared images of DCMC modified collagen aerogel (a) and DCMC modified collagen aerogel composite phase change material (b)

未加热时两种样品的表面温度为 20 °C。从图 9 可以看出, 在 100 °C (远高于相变温度) 加热台上

放置 10 min 后, DCMC 改性胶原气凝胶和 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的表面温度分别为

23.8 和 22.6 °C, 与未加热样品的温度相比上升 3.8 和 2.6 °C; 加热 30 min 后, DCMC 改性胶原气凝胶和 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的表面温度分别为 25.5 和 22.9 °C, 与未加热样品的温度相比上升 5.5 和 2.9 °C; 加热 60 min 后, DCMC 改性胶原气凝胶和 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的表面温度分别为 30.1 和 29.4 °C, 与未加热样品的温度相比上升 10.1 和 9.4 °C, 但依旧远远低于加热台的温度。表明 DCMC 改性胶原气凝胶具有良

好的隔热性能, 且 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的隔热效果更优异, 这是由于相变材料在固液相变的过程中吸收热量, 使得气凝胶复合相变材料中的热量扩散较为缓慢, 使其具有更加优异的隔热性能。表 2 为不同生物质有机气凝胶的密度、孔隙率和隔热性能的比较。由表 2 可以看出, 与同类生物质有机气凝胶材料相比, 本研究制备的 DCMC 改性胶原气凝胶的密度较小、质量较轻, 孔隙率相当, 隔热性能稍优或相当。

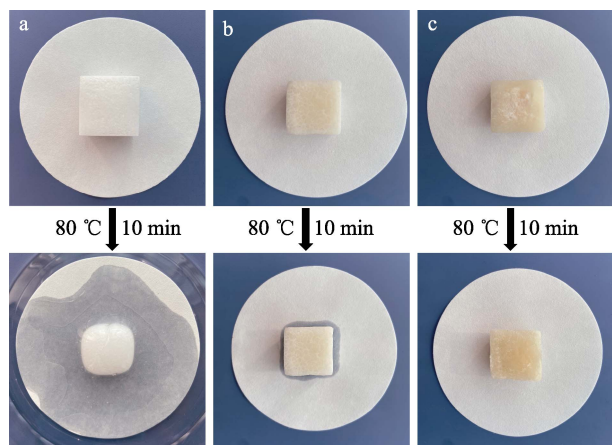
表 2 不同生物质有机气凝胶的密度、孔隙率和隔热性能的比较

Table 2 Comparison of density, porosity and thermal properties of different biomass organic aerogels

气凝胶	密度/(mg/cm ³)	孔隙率/%	隔热性能	参考文献
海藻酸盐/植酸气凝胶	57.0	—	20 mm, 150 °C热台, 30 min, 温升幅度 10 °C	[24]
纤维素纳米纤维/壳聚糖气凝胶	8.40	98.00	20 mm, 200 °C热台, 5 min, 温升幅度 11.9 °C	[25]
DCMC 改性胶原气凝胶	9.69	96.49	25 mm, 100 °C热台, 60 min, 温升幅度 10.1 °C	本工作

2.6 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料防泄漏性能分析

泄漏和流动性能是相变材料在应用过程中最大的障碍, 而气凝胶因其特殊的多孔网络结构、超高的孔隙率和强毛细管作用力等独特性能可用作吸附相变材料的多孔支撑材料^[26]。分别对纯 PEG4000 和疏水处理前后的气凝胶复合相变材料的泄漏性能进行了测试, 结果如图 10 所示。



a—纯 PEG4000; b—未疏水处理的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料; c—疏水处理的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料

图 10 样品防泄漏性能测试照片

Fig. 10 Pictures of leakage-proof performance test of samples

从图 10 可以看出, 将 3 种样品置于 80 °C (远高于相变温度) 的烘箱中加热 10 min 后, 纯 PEG 发生了相态转变并且开始熔融, 形状稳定性遭到破坏。未疏水处理的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料下的滤纸上有轻微的浸湿现象, 但依然保持着良好的定型效果。这是由于 DCMC 改性胶原气凝胶的

强毛细管作用力及丰富多孔结构, 能够有效束缚并限域熔融态的固-液相变材料, 防止熔融态 PEG 泄漏, 在一定程度上可以改善相变材料的易泄漏问题。疏水处理的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料未发生相变材料泄漏, 滤纸上没有浸湿现象, 表现出优良的形状稳定性。这是由于经过浸涂 PDMS 后, 在 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的表面形成了 PDMS 疏水保护层, 可以有效防止液态相变材料向外流出, 从而提高了相变材料的防泄漏性能。

2.7 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的疏水及防污性能分析

图 11 为 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料在 PDMS 疏水处理前后的表面润湿性。

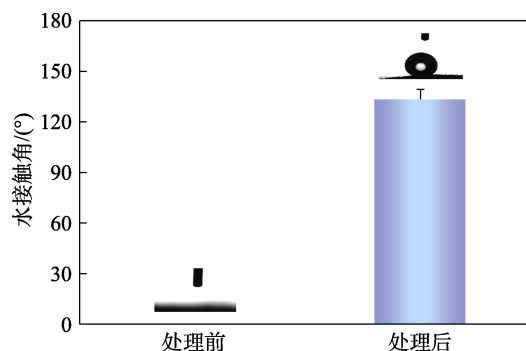


图 11 疏水处理前后的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的水接触角

Fig. 11 Water contact angles of DCMC modified collagen aerogel composite phase change material before and after hydrophobic treatment

如图 11 所示, 未经 PDMS 疏水处理的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料中存在丰富的羟基, 水在滴落到 DCMC 改性胶原气凝胶的表面后立即渗透到内部, 表现出完全亲水的特性。当水滴滴入

到疏水处理后气凝胶复合相变材料的表面,水滴可以长时间保持其圆形形状,其接触角约为 140.2° 。PDMS 是一种以硅氧键为骨架的高分子有机硅化合物,由于其主链十分柔顺,分子间的作用力弱,所以表面张力小,表面能低,具有很好的疏水性^[27]。经 PDMS 处理后,DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料表面构筑了一层低表面能涂层,使其由亲水性变为疏水性。

本研究使用泥土作为污垢,将泥土撒在 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的表面,以约 30° 的角度放置载玻片,然后用水冲刷表面污垢,结果如图 12 所示。

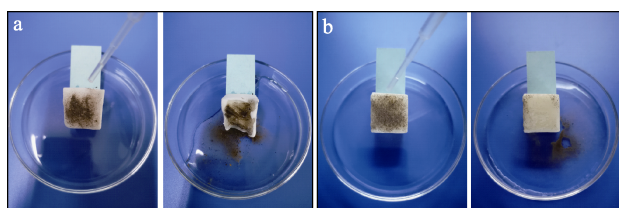


图 12 未疏水处理 (a) 和疏水处理 (b) 的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的防污性能测试照片

Fig. 12 Anti-fouling performance test pictures of DCMC modified collagen aerogel composite phase change material before (a) and after (b) hydrophobic treatment

由图 12 可见,未疏水处理的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料上的部分污垢被水冲开后污染了样品表面,且 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的表面发生了塌陷,表明未疏水处理的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的耐水性差,不具备防污能力。而疏水处理后的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料表面上的污垢被水迅速冲刷掉,水滴很容易从表面滚落并带走污染物,DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料保持完好。这表明,通过 PDMS 疏水处理可以有效地改善 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料耐水性差的缺陷,增强在潮湿环境下的形状稳定性,使其长时间在潮湿的户外依旧拥有良好的使用寿命^[28]。这种疏水处理的 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的实际应用领域将会更加广泛,为节能和环保行业的发展创造更多的价值。

3 结论

(1) 以制革固体废弃物中提取的胶原为原料,通过冷冻干燥法制备了 DCMC 改性胶原气凝胶。DCMC 用量对改性胶原气凝胶的密度、孔隙率和形貌有较大影响。引入 DCMC 后可以形成席夫碱交联网络,制备出的 DCMC 改性胶原气凝胶不仅密度小 ($9.21\sim 10.38\text{ mg/cm}^3$)、孔隙率高 ($94.99\%\sim 97.05\%$)、

孔结构紧凑,而且导热系数较低 [$0.0487\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$],具备良好的隔热性能。

(2) DCMC 作为生物大分子交联剂有效改善了胶原气凝胶的力学性能。当 DCMC 用量小于 15% 时,改性胶原气凝胶的压缩应力随 DCMC 用量的增加而变大,然而当 DCMC 含量大于 15% 后,改性胶原气凝胶的压缩应力显著变小。

(3) 通过真空浸渍法填充相变材料和浸涂法疏水处理制备出 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料,具有储能调温特性,可进一步减缓热量扩散,提高其隔热性能。通过 PDMS 疏水处理可提高 DCMC 改性胶原气凝胶复合相变材料的防泄漏能力,还赋予其优良的防污性能。

参考文献:

- [1] WU X D (吴晓栋), CUI S (崔升), WANG L (王岭), *et al.* Advance in research of high temperature resistant aerogel used as insulation material[J]. Materials Review (材料导报), 2015, 29(5): 102-108.
- [2] ZHANG C (张驰), KAN A K (阚安康), MENG C (孟闯), *et al.* Research status of insulative aerogel composite material[J]. Chinese Journal of Refrigeration Technology (制冷技术), 2016, 36(4): 61-67.
- [3] SI Y, WANG X Q, DOU L Y, *et al.* Ultralight and fire-resistant ceramic nanofibrous aerogels with temperature-invariant superelasticity[J]. Science Advances, 2018, 4(4): 1322-1326.
- [4] YAN T T (闫婷婷), ZHENG X J (郑学晶), LIU J (刘捷), *et al.* Advances in study of self-assembling collagen[J]. Polymer Bulletin (高分子通报), 2016, (8): 18-28.
- [5] ZHAO H H (赵航航), ZHANG J L (张继林), LI C (李琛). Research progress on resource utilization of leather wastes[J]. West Leather (西部皮革), 2015, 37(16): 34-37.
- [6] WANG R R (王瑞瑞), WANG H R (王鸿儒). Research progress on preparation of functional materials from waste collagen[J]. West Leather (西部皮革), 2017, 39(23): 57-60.
- [7] TAN Q (谈强), LIAO D X (廖达秀), WAN Y A (万义安), *et al.* Research on comprehensive utilization technology and new progress of solid waste in leather making[J]. Leather Manufacture and Environmental Technology (皮革制作与环保科技), 2020, 1(6): 37-39.
- [8] JIANG H, ZHENG M, LIU X, *et al.* Feasibility study of tissue transglutaminase for self-catalytic cross-linking of self-assembled collagen fibril hydrogel and its promising application in wound healing promotion[J]. ACS Omega, 2019, 4(7): 12606-12615.
- [9] DHARUNYA G, DURAI PANDY N, LAKRA R, *et al.* Curcumin cross-linked collagen aerogels with controlled anti-proteolytic and pro-angiogenic efficacy[J]. Biomedical Materials, 2016, 11(4): 045011.
- [10] ZHU H, YU C H, WANG B, *et al.* Sponge-inspired reassembly of 3D hydrolyzed collagen aerogel with polyphenol-functionalization for ultra-capturing iodine from airborne effluents[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131322.
- [11] LU T H, LI Q, CHEN W S, *et al.* Composite aerogels based on dialdehyde nanocellulose and collagen for potential applications as wound dressing and tissue engineering scaffold[J]. Compos Sci Technol, 2014, 94: 132-138.
- [12] JIANG X L, YANG Z, PENG Y F, *et al.* Preparation, characterization and feasibility study of dialdehyde carboxymethyl cellulose as a novel crosslinking reagent[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 632-641.
- [13] TAN H, WU B, LI C P, *et al.* Collagen cryogel cross-linked by naturally derived dialdehyde carboxymethyl cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 129: 17-24.