http://pmse.scu.edu.cn

高导热相变水凝胶的制备及温度响应性

符 浩[1],曹 正[1],李 震[1],杨孟晓[1],刘 琳[1,2]

(1. 浙江理工大学 材料科学与工程学院,浙江 杭州 310018;2. 浙江-捷克先进纤维材料联合实验室 浙江理工大学,浙江 杭州 310018)

摘要: 传统的相变水凝胶用于温度监测时会面临响应时间长、力学性能不佳、导电性能差、相变焓低等问题。因此,文中以黄原胶和聚乙烯醇为主要原料,利用黄原胶分子的多官能团活性和分散性,对石蜡进行乳化,结合Zn^{2+}和纳米氧化铝的离子导电性和高导热性,制备了兼具高热焓、高导热、高导电和强力学的双网络交联黄原胶/石蜡/聚乙烯醇/硼酸/锌离子/纳米氧化铝(XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3)相变水凝胶。扫描电镜图片显示,相变微粒均匀嵌入到水凝胶的微结构中;力学测试结果显示,双交联网络赋予相变水凝胶优异的力学性能,其拉伸强度达到(0.38±0.01) MPa;差示扫描量热分析显示,水凝胶相变焓高达(180.98±3.12) J/g。此外,相变水凝胶展现出高的导热性,其热传导系数达到(0.558±0.035) W/(m·K),电阻温度系数达到1.23% $℃^{-1}$,在25~60 ℃范围内,显示出良好的温度循环稳定性。文中所制备的高性能相变水凝胶在温度监测领域具有良好的应用前景。

关键词: 黄原胶;石蜡;相变水凝胶;温度响应性

中图分类号: TQ427.2$^+$6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2024)05-0144-10

相变水凝胶作为温敏水凝胶的一种,可以通过吸收或释放热量来改变自身状态进而实现对温度的响应[1~3]。相对于其他的温敏水凝胶[4],相变水凝胶具有宽温度响应范围、优异的热循环可逆性及材料结构可设计性,在药物载送、生物组织、温度调控、能量转换、温度响应等方面有着广泛的应用潜能[5~9]。

石蜡是一种经典的有机固液相变材料(PCM)[10],具有无毒、过冷行为可忽略、无相偏析、化学稳定性好、能量密度高、成本低和相变温度稳定等优点[11~14],所以石蜡基相变水凝胶广泛地应用于太阳能利用、电子设备、可穿戴设备、动力电池、智能纺织品等诸多先进的热管理领域[15~18]。但是石蜡基相变水凝胶也面临着相变过程中容易发生熔融泄露、界面相容性低、热传递能力弱和导电性能差等问题[19,20],限制了其在温度监控领域的应用。为提升石蜡基相变水凝胶的性能,Zhou等[21]先将石蜡通过乳液分散法制备成微米级别的相变微球,再将水凝胶基质与相变微球相结合,制备了具有优异力学性能和热物理性能的柔性相变水凝胶,其断裂伸长率为151.3%~225.6%,焓值为106.7~137.3 J/g,但是相变水凝胶的热传导能力较弱,其热传导系数仅为0.17 W/(m·K)。He等[22]将纤维素纳米纤维(CNFs)与MXene纳米片相结合,乳化石蜡形成Pickering乳液,再加入纳米Fe_3O_4颗粒稳定乳液形成微球,嵌入到聚丙烯酰胺水凝胶基体中以提高其热传导能力。采用皮克林乳液技术和紫外引发聚合法所制备的相变水凝胶展现出优异的热传导能力和环境稳定性,但是其拉伸形变最高只能达到50%。因此,开发同时兼具高热焓、高导热、高导电和强力学的高性能相变水凝胶在温度监测领域具有良好的现实意义。

本文首先利用黄原胶(XG)的多基团活性和乳化分散性,结合纳米氧化铝和Zn^{2+}离子的高导热与导电性,与石蜡进行混合乳化制备高分散性的混合乳液,然后再与聚乙烯醇(PVA)复合,经硼酸交联和

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0081
收稿日期:2023-07-04
基金项目:国家自然科学基金资助项目(22375181);浙江省重点研发计划(2022C03093)
通讯联系人:刘琳,主要从事生物基功能材料研究,E-mail: linliu@zstu.edu.cn

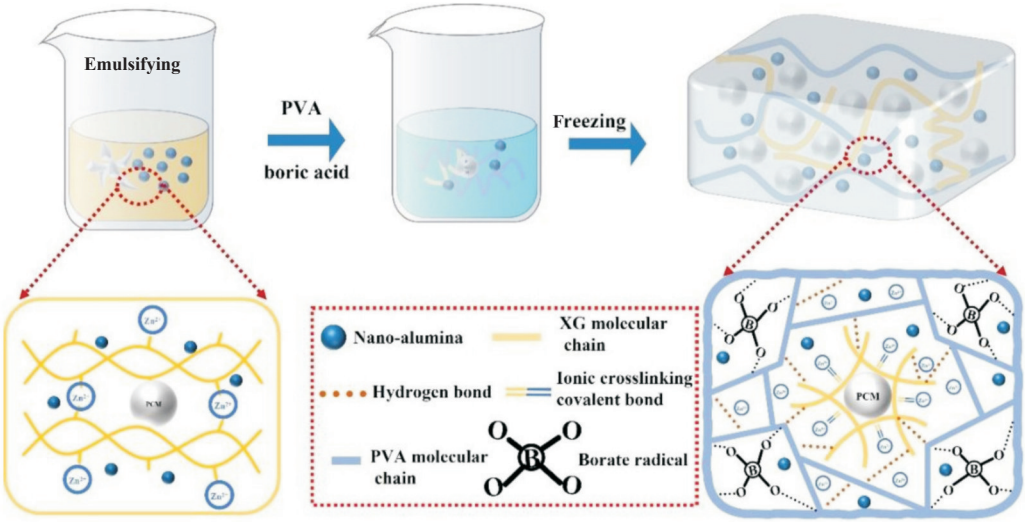


Fig. 1 Preparation diagram of high thermal conductivity phase change hydrogel

冻融制备出兼具高导热、强力学、高导电的双网络交联的黄原胶/石蜡/聚乙烯醇/硼酸/锌离子/纳米氧化铝（XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3）相变水凝胶，以期克服相变水凝胶界面不相容、力学性能低、导热常数小和导电性能差等问题。通过FT-IR、XRD、SEM、DSC、万能试验机、热常数分析仪和电位表等测试，系统研究了相变水凝胶的化学结构、微观形貌、相变焓、力学性能、温度响应性和泄露性，探究高性能相变水凝胶在温度监测领域的可行性。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

聚乙烯醇（1799型）、黄原胶（分析纯）、石蜡（99%）、$ZnSO_4$溶液（2 mol/L）、硼酸（分析纯，>99.5%）、纳米氧化铝（99.9% Metals basis, α相）：以上药品均购自上海麦克林生化科技有限公司。实验用水均为实验室自制去离子水。如无特殊说明，实验测试均在温度(25±2) ℃，湿度40%~60%的环境中进行。

电位表：34465A型，KEYSIGHT公司。

1.2　制备方法

1.2.1　XP-Zn^{2+}-Al_2O_3乳液的制备：取99.2 g $ZnSO_4$溶液（2 mol/L），缓慢加入0.8 g XG，室温搅拌12 h，使其完全溶解，得到质量分数0.8%的XG-Zn^{2+}溶液。取50 g XG-Zn^{2+}溶液、6 g PCM和0.5 g纳米氧化铝在50 ℃高速搅拌6 h，再将其冷却至室温，得到均匀稳定的XP-Zn^{2+}-Al_2O_3乳液。

1.2.2　XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的制备：取10 g XP-Zn^{2+}-Al_2O_3乳液、29.9 g PVA溶液和0.1 g硼酸，常温高速搅拌4 h，得到XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3乳液，乳液静置脱泡12 h，将消泡后的XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3溶液倒进方形模具中（10 cm × 10 cm）中，将模具放在 − 20 ℃的冰箱中冷冻12 h，12 h后拿出解冻，重复2次，使水凝胶充分交联，得到高性能的XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶。其制备流程如Fig.1所示。

此外还设置了对照组，分别制备了XPP水凝胶和XPPB-Zn^{2+}水凝胶。

1.3　测试与表征

1.3.1　相变水凝胶化学结构分析：先将水凝胶进行冷冻干燥处理，然后将冻干的水凝胶用液氮冷淬成粉末，再与一定比例的与KBr均匀混合研磨，利用压片器进行压片处理，采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet iS50, 美国Thermo Fisher)在波数为500~4000 cm^{-1}、分辨率为4 cm^{-1}的条件下表征XPP，XPPB-Zn^{2+}和XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的化学交联结构。

将水凝胶样品冷冻干燥后，切片放入采样室，在60 kV，300 mA下启动X射线衍射仪(XRD, DX-2700BH型，丹东浩元有限公司)，在2θ范围5°~60°以5 (°)/min的扫描速率采集XPP，XPPB-Zn^{2+}和XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的衍射模式。

1.3.2　相变水凝胶的微观结构表征与力学性能测

试：将水凝胶样品放入冷冻干燥机中冷冻干燥48 h，然后放入液氮中冷冻脆断，将样品贴在样品台的侧面，镀金后，在加速电压为3 kV条件下，使用场发射扫描电镜（Ultra 55型，德国Carl Zeiss公司）对XPP，XPPB-Zn^{2+}和XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶形貌和微观结构。

使用万能试验机（Instron 5969，美国Instron公司）测试水凝胶的力学性能。将3种水凝胶制备成50 mm×10 mm×0.8 mm的矩形条，在100 mm/min速率下进行拉伸测试，每组样品测量5次，计算平均值和标准方差。

1.3.3 相变水凝胶的泄露试验：水凝胶冷冻干燥后，取出一个20 mm×20 mm的方形样条，将样品放在滤纸上并用100 g的砝码压住，放在50 ℃的烘箱中24 h，观察滤纸上有无泄露现象发生。

1.3.4 相变水凝胶的相变焓测试及热稳定性分析：采用差示扫描量热仪(DSC, Traio25 TA, 美国)测定了XPP，XPPB-Zn^{2+}和XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶在熔化和凝固过程中相变循环前后的相变参数，所有样品在N_2气氛中以5 ℃/min的速率进行。XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶热循环100次，测试热稳定性。氮气流速50 mL/min。

1.3.5 相变水凝胶的导热常数测试：将水凝胶裁剪成30 mm×30 mm×0.8 mm的薄片，放入Hot Disk 2500S热常数分析仪（凯戈纳斯）传感器中间，并用1 kg的砝码压住样品，观察导热常数变化，每组样品记录5组数据计算平均值。

1.3.6 相变水凝胶的温度响应性分析：研究过程中通常使用电阻温度系数（TCR）来评价材料对温度的响应性[23]

$$TCR = \frac{\Delta R}{\varphi T \times R_0} \quad (1)$$

式中：ΔR——被测温度电阻与原始温度电阻的差值，kΩ；R_0——原始电阻，kΩ；φT——温差，℃。*TCR*的绝对值越大，说明对温度的敏感性越强。

2 结果与讨论

2.1 相变水凝胶的化学结构分析

通过FT-IR和XRD谱图分析XPP，XPPB-Zn^{2+}和XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的化学结构和结晶行为。从Fig.2(a)看出，3438 cm^{-1}处的峰对应的是XPP水凝胶的O—H特征伸缩带，1090 cm^{-1}处的峰对应的是XPP水凝胶的C—O的特征伸缩带，而1629 cm^{-1}处对应的XPP水凝胶的C=O特征伸缩带。当体系中引入硼酸、Zn^{2+}得到XPPB-Zn^{2+}水凝胶时，这些特征伸缩带分别移至3431 cm^{-1}，1121 cm^{-1}和1632 cm^{-1}处，这是由于硼酸的BO^{4-}与PVA分子链上的—OH发生反应，产生更多的氢键作用，所以红外吸收带向低波数移动。但是C=O的吸收带向高波数移动，这是因为Zn^{2+}与黄原胶中的—COO^-之间发生配位反应，降低了C=O的作用。通过谱图发现在1346 cm^{-1}处产生了新的吸收峰，这是因为BO^{4-}反应生成硼酸酯键(B—O—C)。由于导热填料纳米氧化铝是一种无机材料，在水凝胶体系以单独地大分子形式纯在，不会与水凝胶的任何基团发生反应，特征峰并没有发生明显的变化。

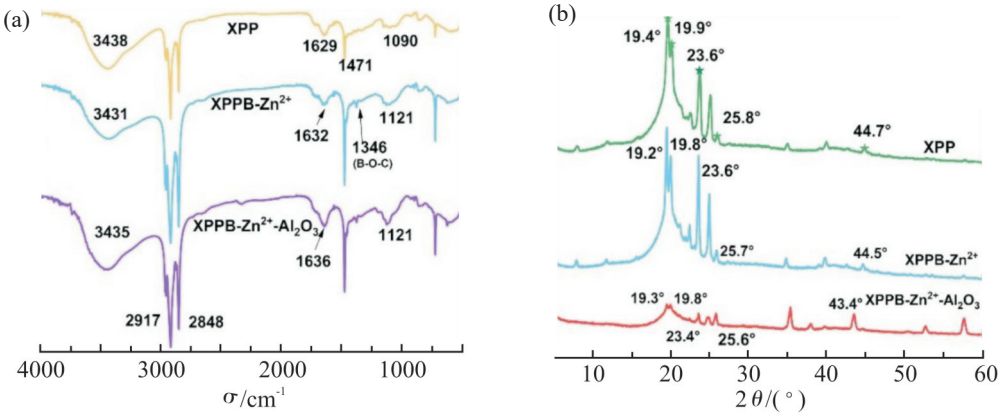


Fig. 2 (a) FT-IR and (b) XRD spectra of XPP, XPPB-Zn^{2+} and XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 phase change hydrogels

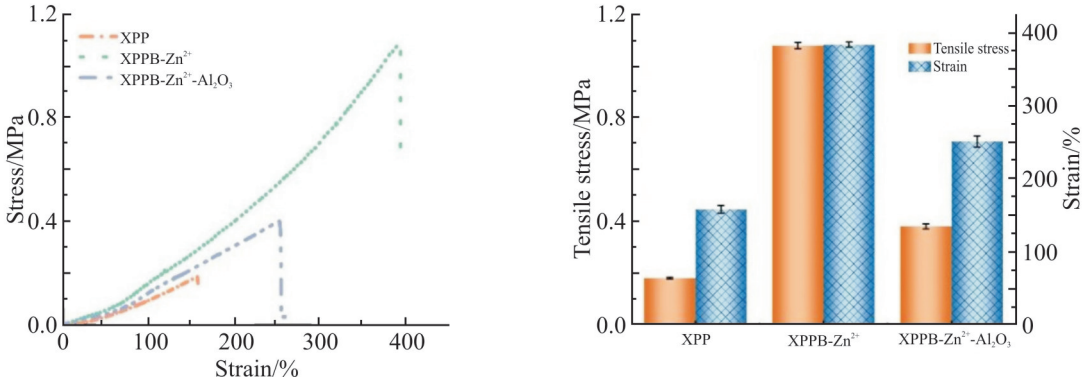


Fig. 3 Mechanical properties of XPP, XPPB-Zn^{2+} and XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 phase change hydrogels

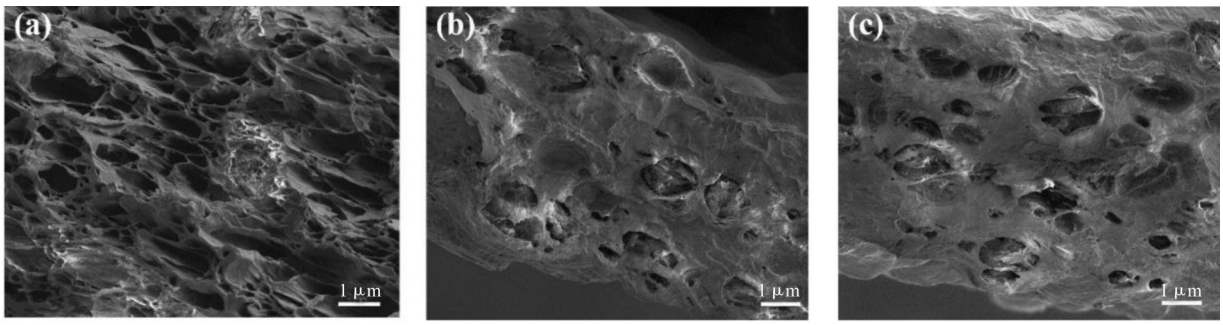


Fig. 4 Microstructure of (a) XPP, (b) XPPB-Zn^{2+} and (c) XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 phase change hydrogels

Fig.2(b)是XPP，XPPB-Zn^{2+}和XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶3种相变水凝胶的XRD谱图。19.4°和40.7°是典型PVA结晶聚合物的衍射峰，19.8°，23.6°，25.8°和44.7°是相变材料石蜡晶体对应的典型衍射峰。由图看出，3种水凝胶中相变材料的特征晶面基本相同，说明在水凝胶的合成过程中，相变材料并未改变晶型结构，在水凝胶中保持了良好的晶体结构，从而发挥相变功能。半峰全宽（FWHM）是衡量材料结晶性能的指数之一，FWHM值越大，材料结晶性能越差，反之越好。本文计算了XPP，XPPB-Zn^{2+}和XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶PVA晶体的FWHM值，分别为4.35±0.069，6.69 ±0.098和6.37±0.096，Zn^{2+}和硼酸的加入会增加水凝胶的氢键作用，PVA分子链结晶能力下降，所以XPPB-Zn^{2+}的FWHM值升高。当导热填料加入XPPB-Zn^{2+}水凝胶后，水凝胶的FWHM值变化较小，说明填料对PVA结晶能力影响较小。

2.2　相变水凝胶的力学强度

良好力学强度是相变水凝胶的应用前提。通过Fig.3可以看出XPP相变水凝胶的拉伸强度仅为(0.18±0.004) MPa，断裂伸长率为158%±1.264%。当在体系中引入硼酸和Zn^{2+}后，硼酸根离子既能与聚乙烯醇的—OH发生反应，生成硼酸酯键，又能与XG分子链上的—OH之间形成氢键，增强水凝胶的力学性能。同时，锌离子与黄原胶中的—COO^-发生金属配位，也能够增加水凝胶的力学强度，因此XPPB-Zn^{2+}相变水凝胶的拉伸强度增大至(1.08±0.012) MPa，断裂伸长率也增加到383.8%±3.6 %。但是，当在体系中引入导热填料纳米氧化铝时，水凝胶的力学强度又会出现一定程度的下降，拉伸强度为(0.38±0.01) MPa，断裂伸长率为251%±7.7%，分别是XPP相变水凝胶的2.1倍和1.58倍，这与前面水凝胶的化学结构与结晶能力得到的一致。

2.3　相变水凝胶的微观结构

通过扫描电镜观察相变微粒子在3种相变水凝胶中的分布情况。如Fig.4所示，Fig.4(a)展示出XPP水凝胶的微观结构中PCM微粒牢牢地锁在水凝胶的网状结构中，其中网状结构的孔径在1 μm左右。Fig.4(b)展示出XPPB-Zn^{2+}相变水凝胶的微观形貌，由图看出，PCM小微粒分散在水凝胶的内部结

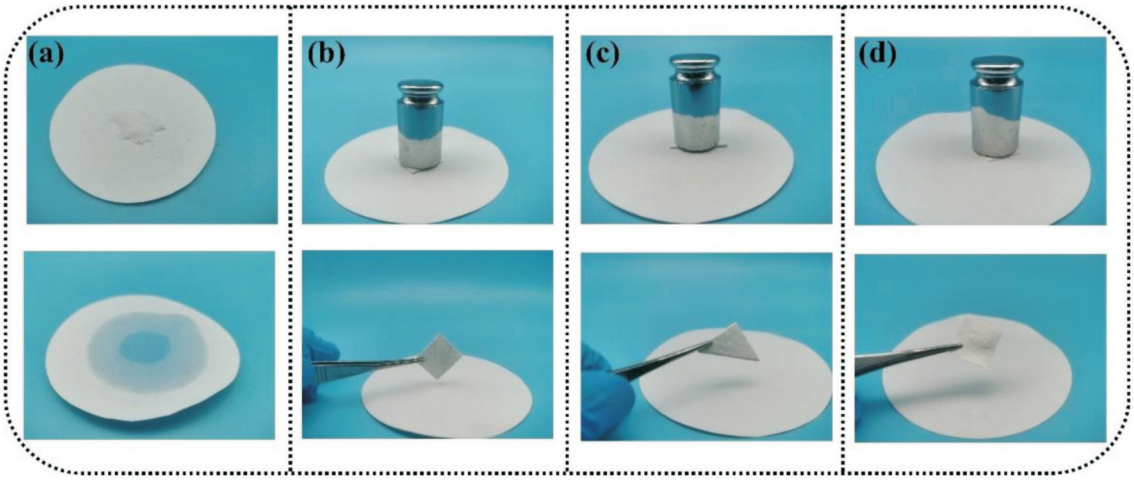


Fig. 5 Leakage experiment of (a) phase change materials and (b) XPP, (c) XPPB-Zn^{2+} and (d) XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 phase change hydrogels

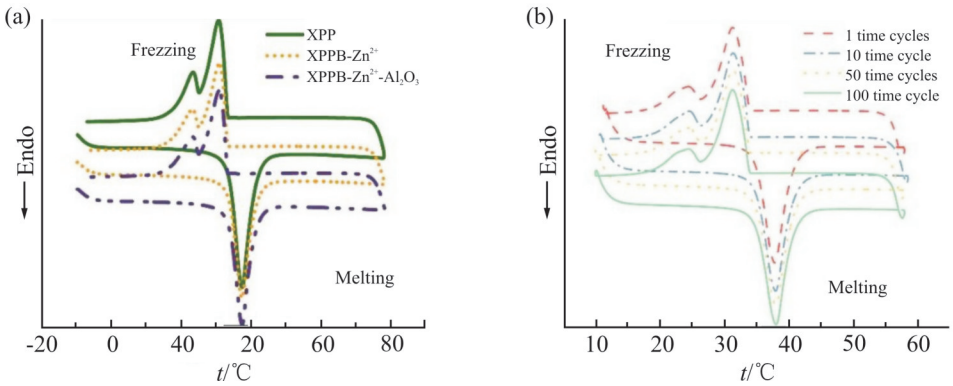


Fig. 6 DSC curves of (a)the phase change hydrogels of XPP, XPPB-Zn^{2+} and XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3; (b) 100 thermal cycle spectra of the phase change hydrogels of XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3

构中，水凝胶结构相比XPP相变水凝胶的空隙更加紧密。Fig.4(c)展示了添加导热填料纳米氧化铝后XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3水凝胶的形貌，可以清楚地发现，导热填料的加入并未影响相变微粒在水凝胶结构中的分布。总而言之，水凝胶的网络状结构为相变材料发生相变过程提供了场所，实现相变材料的相变潜热转化，导热填料的加入不会影响水凝胶对相变材料的包裹。

2.4 相变水凝胶的密封性

从前面的研究中了解到，水凝胶可通过自身的网状结构将相变材料锁住，因此进一步通过泄露实验来探究相变水凝胶是否发生了泄露。如Fig.5(a~d)所示，将石蜡、冻干后的3种相变水凝胶放入50 ℃的烘箱中，并用砝码压在相变水凝胶的表面，24 h后观察到相变材料完全融化成液体状，而相变水凝胶并未发生任何泄露，证明了Zn^{2+}、硼酸和纳米氧化铝的加入不会影响相变水凝胶的密封性。

2.5 相变水凝胶的相变焓及热循环稳定性

相变水凝胶的基本热物理性质对其温度响应至关重要，本文使用DSC来探究3种水凝胶的热性能。Fig.6(a)展示3种相变水凝胶的DSC谱图，图中曲线上的峰值展示了石蜡等固-液相变材料发生相变的过程，其峰值面积代表相变材料的相变焓。Tab.1计算出3种相变水凝胶的相变特征参数，与XPP相变水凝胶相比，XPPB-Zn^{2+}相变水凝胶的相变焓降低至(175.69±5.11) J/g，相变温度升至(37.29±0.032) ℃，这是因为硼酸根离子与PVA溶液交联，溶液体系黏度增加，增大了PCM在溶液中的分散程度，单位体积内，分散的PCM量增加，因此水凝胶的相变焓提高。导热填料纳米氧化铝的颗粒粒径远远小于PCM微粒，体系中引入导热填料后，可成为PCM冷却凝聚的“核”，体系中大多数的相变材料在

Tab. 1 Phase transition characteristics parameters of XPP, XPPB-Zn^{2+} and XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 phase transition hydrogels

	T_m/℃	T_c/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	ΔH_c/(J·g^{-1})	T_q/℃
XPP	36.89±0.021	28.78±0.014	170.37±2.78	168.30±3.11	25.56±0.021
XPPB-Zn^{2+}	37.29±0.032	30.52±0.041	175.69±5.11	166.42±2.13	25.01±0.092
XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3	37.36±0.022	30.55±0.053	180.98±3.12	179.56±3.18	23.32±0.053

Tab. 2 Characteristic parameters of phase change of XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 phase change hydrogel before and after 100 cycles

	T_m/℃	T_c/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	$\triangle H_c$/(J·g^{-1})	T_q/℃
1 time	37.36±0.022	30.55±0.053	180.98±3.12	179.56±3.18	23.32±0.053
100 times	37.73±0.068	31.05±0.014	179.15±2.89	178.49±2.96	23.9-±0.037

冷却过程中富集在导热填料颗粒上,形成更多的相变微粒,溶液中分散的球状相变微粒增加,分散得更加均匀,所以XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的相变焓增加到(180.98±3.12) J/g。同时还发现,XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的起始相变温度降至(23.32±0.053) ℃,这是由于导热填料填充在水凝胶的网状结构中,弥补了因水凝胶网状结构空隙导热性差的问题。在本文中,导热填料不仅仅起到增加导热速率的作用,还承担着相变材料冷却结晶“核”的责任。水凝胶的循环热稳定性是影响材料使用的重要因素,将XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶使用DSC进行100次冷热循环,并对比循环前后水凝胶储热能力变化,以此来考察XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的热循环稳定性,Fig.6(b)展示了水凝胶循环100次的DSC图,从图中看出,循环前后DSC曲线轮廓几乎一致,说明水凝胶在热循环后仍能保持良好的热循环稳定性。

如Tab.2所示,XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的T_m和T_c在经历100次热循环后基本保持不变,ΔH_m和ΔH_c分别由(180.98±3.12) J/g,(179.56±3.18) J/g变成(179.15±2.89) J/g,(178.49±2.96) J/g,循环前后基本无变化,说明水凝胶结构密封性好,能够有效地解决PCM的泄露问题,验证了水凝胶的网络结构包封相变材料防止其泄露的可行性,为相变水凝胶的循环使用提供了理论基础。

2.6　相变水凝胶的导热常数

导热常数是衡量材料传递热源能力的大小,常数越大说明导热性越好。如Fig.7所示,XPP相变水凝胶的导热常数为(0.101±0.034) W/(m·K),导热系数较低。XPPB-Zn^{2+}相变水凝胶的导热常数为(0.154±0.027) W/(m·K),比XPP相变水凝胶大,这是由于XPPB-Zn^{2+}相变水凝胶结构中含有丰富氢键和离子交联作用,水凝胶的结构更加稳定。XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的导热常数高达(0.558±0.035) W/(m·K),有了大幅度的提高,这是由于纳米氧化铝填充到水凝胶的结构中,增加了相变材料与热源热传导能力,故而水凝胶的导热速率变大。

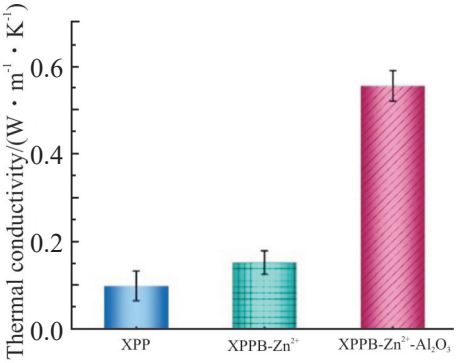


Fig. 7 Thermal conductivity of XPP, XPPB-Zn^{2+} and XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 phase change hydrogels

2.7　相变水凝胶的温度响应性及电阻温度系数

研究中通常用电阻温度系数(TCR)来显示材料的温度响应性。文中,因为XPP相变水凝胶导电性太差,在探究相变水凝胶的温度响应性时不再考虑,以XPPB-Zn^{2+}和XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶为例。如Fig.8(a)和Fig.8(b)所示,2种相变水凝胶在20 ℃和50 ℃分别表示不同的电阻值变化,在5个温度循环过程中,2种相变水凝胶表现出稳定的电阻变化规律,说明相变水凝胶具有稳定的可逆温至相变能

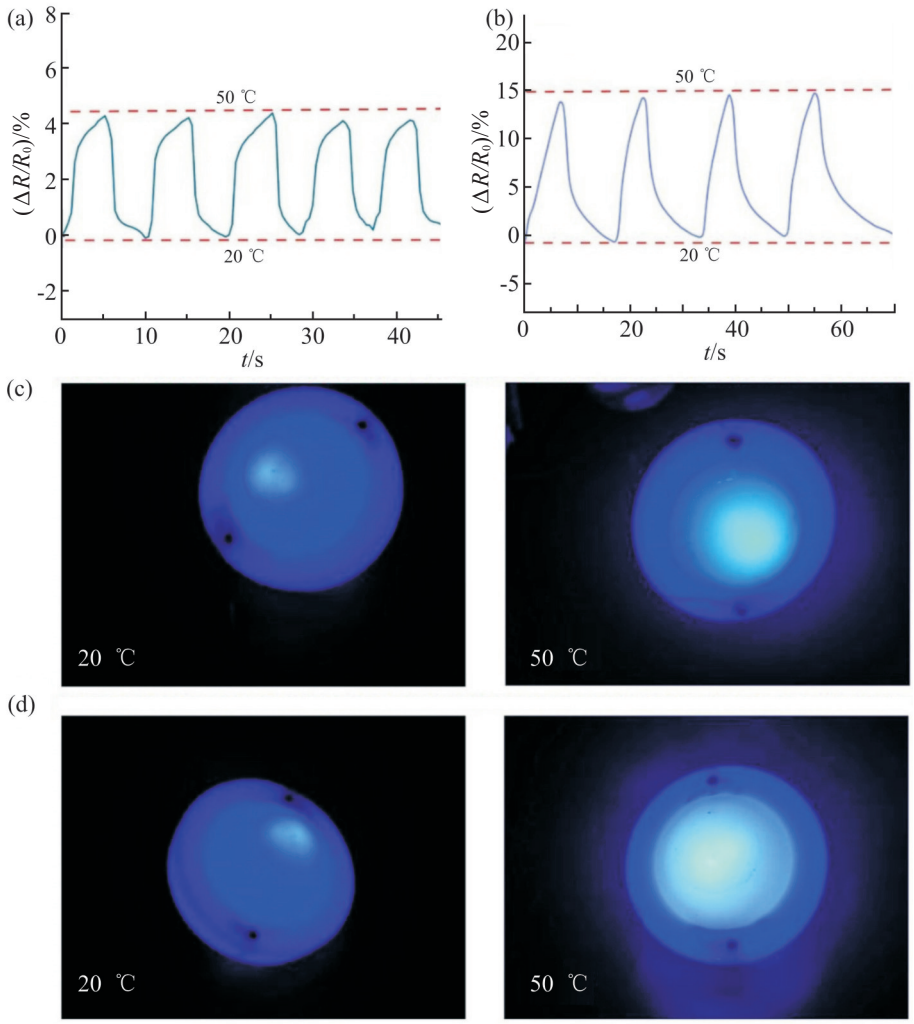


Fig. 8 Resistance change rate of (a) XPPB-$Zn^{2+}$and (b) XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 phase change hydrogels at 20 ℃ and 50 ℃; lamp brightness of (c) XPPB-Zn^{2+} and (d) XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 phase change hydrogels at 20 ℃ and 50 ℃

力。为了更加直观的展现相变水凝胶在不同温度条件下的变化，研究过程中将2种不同的相变水凝胶接在测试灯上，再将水凝胶放在不同的环境温度中，观察测试灯的亮度。如Fig.8(c)和Fig.8(d)所示，当相变水凝胶处于20 ℃的环境中可以轻易点亮测试灯，换到50 ℃的环境中可以明显地观察到测试灯的亮度增加，进一步证明了相变水凝胶具有温度识别能力和可重复使用性。

在实际应用中，传统的相变材料在相变过程中缺乏实时温度检测，但是本文中的有机相变水凝胶能够提供优秀的温度监测能力。采用不同温度（25~60 ℃）的水来考察XPPB-Zn^{2+}和XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的温度传感性能。通常使用电阻温度系数（TCR）来评价热响应的灵敏度，TCR的绝对值越大，水凝胶对热的灵敏度越高。如Fig.9(a, b)所示，XPPB-Zn^{2+}和XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶温度传感器的相对电阻变化基本呈线性关系，在25~60 ℃范围内随温度的升高电阻减小，其中在35~40 ℃之间电阻减小得最快，水凝胶中相变材料的相变温度在37 ℃左右，在这个范围内，相变材料由固态完全转变成液态，同时由于温度的升高使电子获得更多的能量来克服能垒，电子的活动范围增大，所以相变水凝胶的电阻不断减小、导电性不断提高。从图中还可以看出，XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶的TCR值为1.23% ℃，远远大于XPPB-Zn^{2+}相变水凝胶的0.67% $℃^{-1}$，这归因于XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶导热填料纳米氧化铝的加入，增加了水凝胶的导热性，提高了材料的导热速率。

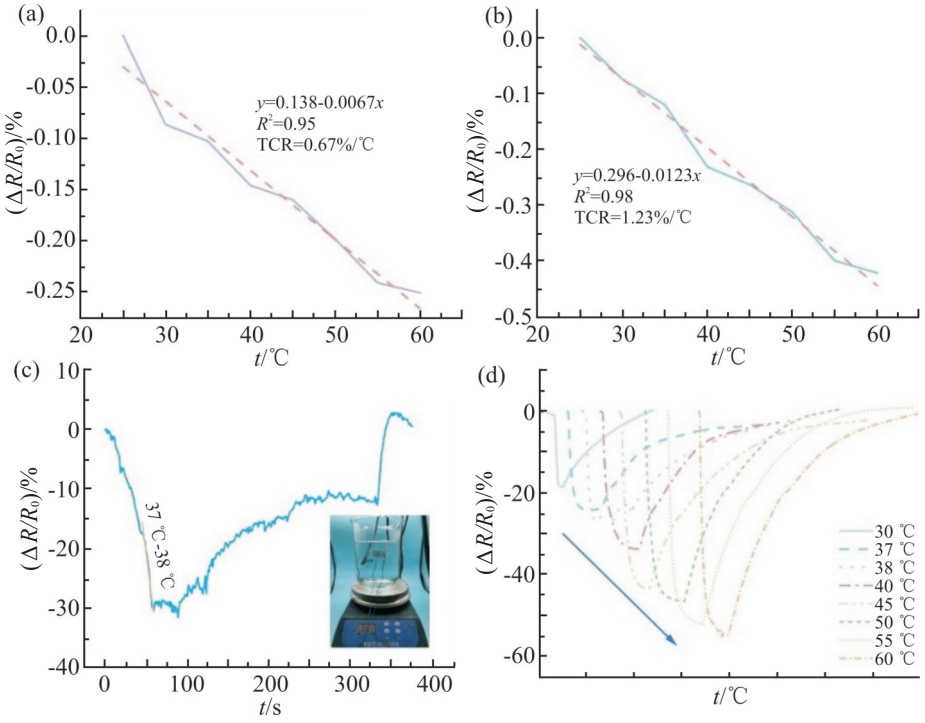


Fig. 9 TCR of (a) XPPB-Zn^{2+} and (b) XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 hydrogels in the temperature range of 25~60 ℃; (c) heating-cooling dynamic cyclic response of XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 hydrogel in the temperature range of 25~60 ℃; (d) dynamic response of XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3 phase change hydrogel to different temperatures

以XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶为例，探究相变水凝胶的连续监测温度过程。将相变水凝胶贴敷在装满水的烧杯外壁，利用加热台在对烧杯进行加热，从25 ℃升温至60 ℃，再将降温至25 ℃，得到电阻值的动态循环曲线，如Fig.9(c)所示。其中在37 ℃左右时，电阻仍然下降最快。本文中XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶还可以区分不同温度，当一个不同温度的热烧杯靠近水凝胶时，相应的电阻变化显著增加(Fig.9(d))。结果证实了XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶具有迅速响应、温度识别和重复性好的优良性能。

3　结论

综上所述，本文通过简单的方法制得的XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3相变水凝胶具有优异的性能。利用黄原胶的乳化性及多活性基团将相变材料乳化分散包裹，再与PVA和硼酸共筑双网络交联，所得的相变水凝胶相变焓高达(180.98±3.12) J/g，力学性能达到(0.38±0.01) MPa。此外，在体系中引入的纳米氧化铝使相变水凝胶的导热常数高达(0.558±0.035) W/(m·K)，温度敏感系数TCR为1.23% $℃^{-1}$，同时相变水凝胶还能实现不同温度下的电阻值响应性变化。本研究展示了该相变水凝胶在温度监测领域的巨大应用前景。

参考文献:

[1] Wu W, Wu W, Wang S. Form- stable and thermally induced flexible composite phase change material for thermal energy storage and thermal management applications[J]. Applied Energy, 2019, 236: 10-21.

[2] Yin C, Lan J, Wang X, *et al*. Shape- stable hydrated salts/ polyacrylamide phase- change organohydrogels for smart temperature management[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 21810-21821.

[3] Li Y, Zheng W, Li B, *et al*. Double- layer temperature- sensitive hydrogel fabricated by 4D printing with fast shape deformation [J]. Colloid Surface A, 2022, 648: 129307.

[4] Yuan B, Dong X, Yang F, *et al.* Preparation and the antibacterial activity of AgNPs/PLGA- PEG- PLGA composite hydrogel[J]. Chemical Journal of Chinese Universities- Chinese, 2019, 40: 2225-2232.

[5] 郑勰, 查刘生. 超快温度响应性纳米纤维水凝胶的制备及其用于药物的可控释放[J]. 材料研究学报, 2020, 34(6): 452-458.
Zheng X, Zha L S. Preparation of ultra- fast temperature-

responsive nanofiber hydrogels and their use for controlled release of drugs[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(6): 452-458.

[6] Wang J, Li Y, Shao L, *et al.* Preparation and properties of poly (vinyl alcohol)/polypyrrole composite conductive hydrogel strain sensor[J]. Chemical Journal of Chinese Universities- Chinese, 2021, 42: 929-936.

[7] Qi Y, Lu Y, Zhou Q Q, *et al.* Application of high- performance hydrogels in wearable sensors[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022, 50: 1699-1711.

[8] Rehman W U, Asim M, Hussain S, *et al*. Hydrogel: a promising material in pharmaceutics[J]. Current Pharmaceutical Design, 2020, 26: 5892-5908.

[9] Dorishetty P, Dutta N K, Choudhury N R. Bioprintable tough hydrogels for tissue engineering applications[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 281: 102163.

[10] 丁泽, 程弘, 张凯, 等. 乳化法制备石蜡/三元乙丙橡胶定形相变材料及其性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(2): 171-174.

Ding Z, Cheng H, Zhang K, *et al*. Preparation of paraffin/EPDM shape stabilized phase change material and its properties by emulsification[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(2): 171-174.

[11] Li X, Chen H, Liu L, *et al*. Development of granular expanded perlite/paraffin phase change material composites and prevention of leakage[J]. Solar Energy, 2016, 137: 179-188.

[12] Gulfam R, Zhang P, Meng Z. Advanced thermal systems driven by paraffin- based phase change materials- a review[J]. Applied Energy, 2019, 238: 582-611.

[13] Chen X, Zhang Q, Zhai Z J, *et al*. Potential of ventilation systems with thermal energy storage using PCMs applied to air conditioned buildings[J]. Renewable Energy, 2019, 138: 39-53.

[14] Zhang H, Liu Z, Mai J, *et al.* Super- elastic smart phase change material (SPCM) for thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128482.

[15] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, *et al*. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009,13: 318-345.

[16] De Gracia A, Cabeza L F. Phase change materials and thermal energy storage for buildings[J]. Energy Build, 2015, 103: 414-419.

[17] Ahmadi Y, Kim K H, Kim S, *et al*. Recent advances in polyurethanes as efficient media for thermal energy storage[J]. Energy Storage Materials, 2020, 30: 74-86.

[18] Kou Y, Sun K, Luo J, *et al.* An intrinsically flexible phase change film for wearable thermal managements[J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 508-514.

[19] Umair M M, Zhang Y, 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.

[20] Wang Z, Zhang X, Xu Y, *et al.* Preparation and thermal properties of shape- stabilized composite phase change materials based on paraffin wax and carbon foam[J]. Polymer, 2021, 237: 124361.

[21] Zhou Y C, Yang J, Bai L, *et al.* Flexible phase change hydrogels for mid-/low- temperature infrared stealth[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 137463.

[22] He Y, Wei Y, Qian Y, *et al.* A flexible phase change organohydrogel created using Pickering emulsion technology for thermoelectric conversion and temperature sensing[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10: 18856-18865.

[23] Chen L R, Chang X H, Wang H, *et al.* Stretchable and transparent multimodal electronic- skin sensors in detecting strain, temperature, and humidity[J]. Nano Energy, 2022, 96: 107077.

Preparation of Phase Change Hydrogels with Highly Thermal Conductivity and Their Temperature Responsiveness

Hao Fu[1], Zheng Cao[1], Zhen Li[1], Mengxiao Yang[1], Lin Liu[1,2]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang-Czech Joint Laboratory of Advanced Fiber Materials, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*)

ABSTRACT: Conventional phase change hydrogels for temperature monitoring face problems such as slow response time, poor mechanical properties, poor electrical conductivity, and low enthalpy of phase change. Therefore, in this paper, xanthan gum and polyvinyl alcohol were used as main raw material to emulsify paraffin wax by using the activity of multifunctional groups and dispersion of xanthan gum molecules, and combine the ionic conductivity and high thermal conductivity of Zn^{2+} and nano-alumina to prepare a double network cross-linked xanthan gum/paraffin wax/polyvinyl alcohol/boric acid/zinc ion/nano-alumina (XPPB-Zn^{2+}-Al_2O_3) phase change hydrogel with high enthalpy, high thermal conductivity, high electrical conductivity and strong mechanical properties. The SEM images show that the phase change particles are uniformly embedded in the microstructure of the hydrogel; the mechanical test results show that the double cross-linked network gives excellent mechanical properties to the phase change hydrogel, and the tensile strength reaches (0.38±0.01) MPa; the DSC resulst show that the phase change enthalpy of the hydrogel is as high as (180.98±3.12) J/g. In addition, the phase change hydrogel exhibits a high thermal conductivity, and its thermal conductivity reaches (0.558±0.035) W/(m·K) and a resistance temperature coefficient of 1.23% $℃^{-1}$, showing a good temperature cycling stability in the range of 25~60 ℃. The results indicate that the high-performance phase change hydrogel prepared in this paper has good application prospects in the field of temperature monitoring.

Keywords: xanthan gum; paraffin; phase change hydrogel; temperature responsiveness