第40卷第1期 高分子材料科学与工程 Vol.40, No.1
2024年1月 POLYMER MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING Jan. 2024

http://pmse.scu.edu.cn

柔性相变复合材料及其应用研究进展

董涧锟，师文钊，刘瑾姝，陆少锋

（西安工程大学 纺织科学与工程学院，陕西 西安 710048）

摘要：柔性相变复合材料因其兼具优异的相变储能特性、耐受外力形变的柔性及与控温器件复合的可加工性，在智能材料开发中受到研究者的广泛关注。文中详述了通过聚合物网络共混、多孔骨架吸附及相变分子结构设计等3种支撑结构策略制备柔性相变复合材料的研究现状；总结了其在电池热管理器件、可穿戴电子器件和柔性传感器等领域的应用；最后，对柔性相变复合材料的研究重点和未来发展方向进行了展望。

关键词：柔性相变复合材料；支撑结构；热能储存；电池热管理器件；可穿戴电子器件；柔性传感器

中图分类号：TB34 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）01-0179-12

相变材料（PCM）具有优异的潜热特性，其在热能储存方面的应用受到广泛关注[1]。根据相变材料的相变状态，通常可将其分为固-固相变、固-液相变、固-气相变和液-气相变四类。其中，应用最广泛的是固-液相变材料，但因存在相变过程中易泄露和导热性差等问题，其在能量管理中的应用受到了限制[2]。目前，研究者普遍通过多孔材料吸附[3]、微胶囊封装[4]和聚合物基质复合[5]等方法来制备定型相变材料解决固-液相变中的泄露问题，通过添加高导热填料[6]，如氮化硼（BN）[7]、膨胀石墨（EG）[8]、还原氧化石墨烯（rGO）[9]和金属氧化物[10]等来提高固-液相变材料的导热性。

然而，定型相变材料大多是刚性的，难以满足应用于电池热管理[11]、可穿戴电子器件[12]、传感器[13]等领域的柔性要求。与传统刚性相变材料相比，柔性材料由于可以承受弯曲、拉伸、扭转等形变且可以与目标物体更好地贴合，因此开发具有优良相变储能特性且可随外力发生形变的柔性相变复合材料（FPCC）需求迫切。目前通常将传统相变材料与柔性基体复合[14]或者通过相变材料内部分子结构设计来开发[15]柔性相变材料。

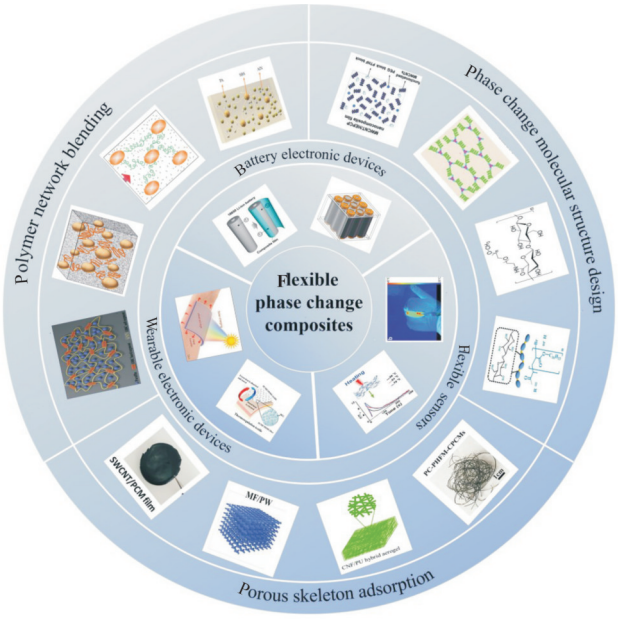


Fig. 1 Structure design strategy and application of FPCCs

本文详述了聚合物网络共混、多孔骨架吸附和相变分子结构设计等3种制备FPCC的支撑结构设计策略，并总结了其在电池热管理、可穿戴电子器件和柔性传感器等领域的应用（详见Fig.1），为柔性相

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0003
收稿日期：2023-03-06
基金项目：陕西省重点研发计划（2022GY-365）；中国纺织工业联合会科技指导性项目（2020039）
通讯联系人：师文钊，主要从事功能性形状记忆复合材料及高性能相变复合材料研究，E-mail：shiwenzhao@xpu.edu.cn

变材料的结构设计及应用研究提供新思路。

1 聚合物网络共混

利用聚合物网络封装相变材料是制备FPCC一种常用的方法。选用可作为支撑分子骨架的聚合物分子链，将其与相变材料共混实现相变材料相变储能特性与聚合物网络柔性的结合。常见的聚合物基体有烯烃嵌段共聚物（OBC）、苯乙烯-丁乙烯-苯乙烯（SBS）、聚氨酯（PU）等热塑性弹性体和聚二甲基硅氧烷（PDMS）、聚乙烯醇（PVA）等大分子聚合物。此外，在相变结构与聚合物网络共混基础上，还可以向其网络中引入具有特殊功能的添加剂来提升复合材料的综合性能或赋予相变材料特定的光学和电学性能等。

1.1 热塑性弹性体

Wu等采用石蜡（PA）作相变组分、OBC为支撑材料，通过物理共混制备得到了热响应性型柔性定型相变材料（见Fig.2(a)）[16]。PA分散在OBC的连续3D网络中，通过外界环境变化诱导PA发生相变，OBC软段可进行自由移动和拉伸，在外力作用下表现出良好的柔韧性和弹性变形能力。综合考虑力学性能和熔融焓值的影响，当PA:OBC为4:1时，熔融焓值达到200.6 J/g。动态力学热分析曲线表明，当温度从30 ℃升到60 ℃时，储能模量（E'）从952.1

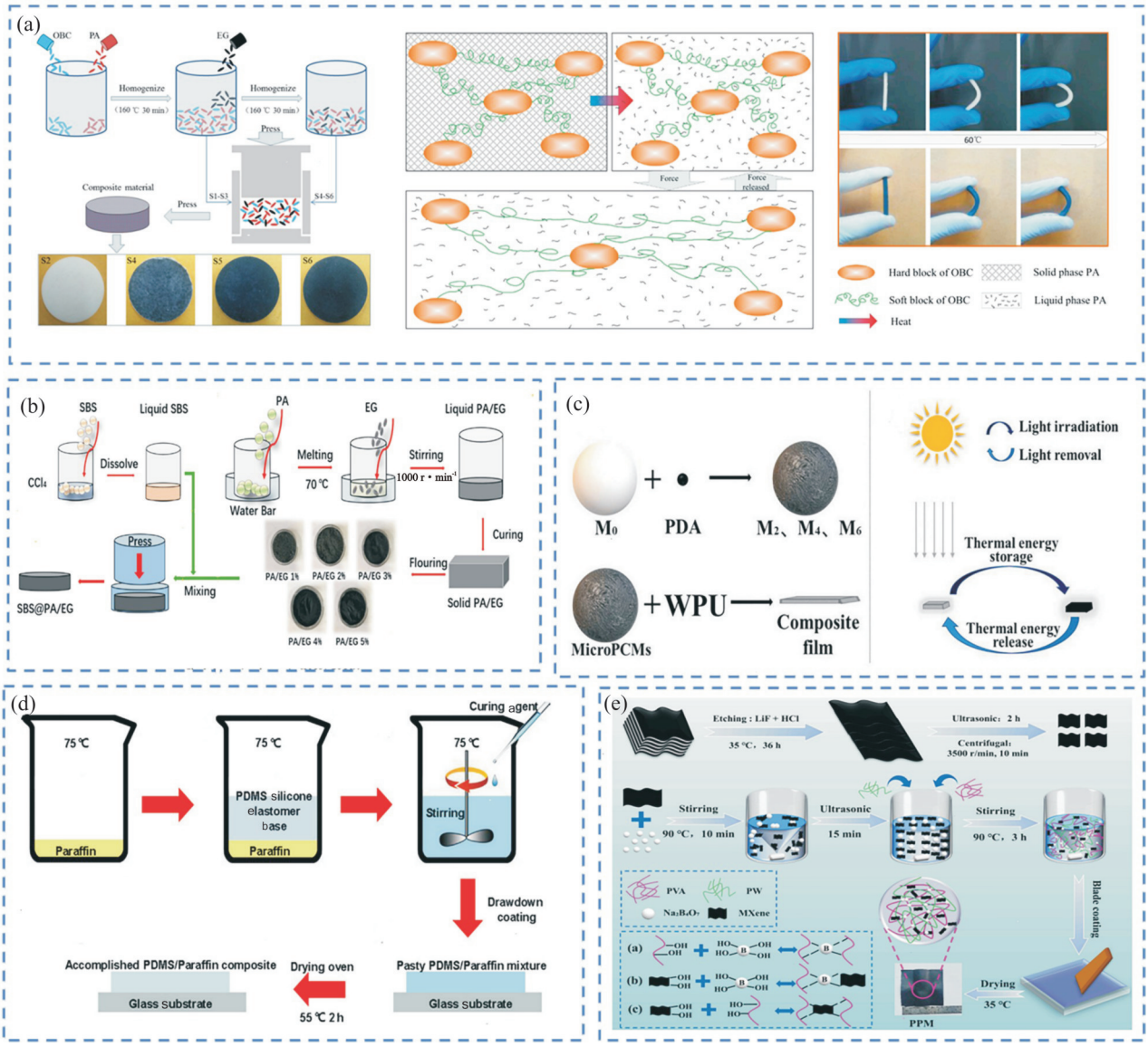


Fig. 2 Fabrication processes of different FPCCs ((a)[16] ,(b)[11] (c)[17] ,(d)[18] and (e)[19])based on polymer network blending

MPa降至63.9 MPa,表明制备的复合材料具有较高的热致柔性。另外将EG作为导热增强型添加剂与共混体系复合,EG质量分数为5%时,复合材料热导率可提高到5.50 W/(K·m),材料的加热和冷却速率显著增加,材料整体的热性能得到改善。

Huang等利用有机溶剂CCl_4将相变组分PA与SBS充分混合,制备了FPCC(见Fig.2(b))[11]。其中,SBS组分作为PA组分的柔性支撑和封装材料。SBS具有三嵌段分子结构,可以有效地提高复合材料的柔韧性和弹性性能,并为复合材料提供致密的网络以减少PA的泄露。力学性能测试发现,随SBS含量增加,复合材料柔韧性增强,相变焓值降低。结果表明,当SBS的质量分数为50%时,复合材料的潜热为79.8 J/g。复合材料的拉伸强度介于0.25~0.38 MPa之间。此外,添加EG作为导热增强剂,可有效提高复合材料的导热性,EG添加量为4%的复合材料热导率可达到0.88 W/(K·m)。

Li等用PU作柔性支撑材料,将聚多巴胺(PDA)包裹的相变微胶囊(MPCM)和水性聚氨酯(WPU)结合(见Fig.2(c)),制备了一种可利用太阳能进行光热转换的柔性相变薄膜材料[17]。随着MPCM质量分数从30%增加到70%,相变焓值由65.5 J/g增加到158.5 J/g,膜的断裂伸长率从508%下降到43%,拉伸强度逐渐减弱,弹性模量逐渐增加。这表明,WPU膜中MPCM比例的增加使膜变脆变硬。此外,网络结构中PDA的加入可提高膜的力学强度,由于体系中PDA的存在,薄膜还呈现出优异的光热循环性,光热存储效率可达66.8%。

1.2　热塑性聚合物

Shi等以PA为填料、PDMS为基体,采用熔融共混法制备了一种高性能功能型复合材料(见Fig.2(d)) [18]。由于PDMS是聚合形成的,因此可以将PA分子均匀分散到PDMS的聚合物网络中,含30% PA的柔性复合材料可以承受较大程度的变形,如拉伸、弯曲和扭曲。随着PA含量的增加,复合材料的潜热值增加,热管理能力增强,拉伸断裂应变降低,力学强度提高。

Zheng等通过物理共混制备了PA/PVA/MXene的柔性相变复合膜(见Fig.2(e))[19],PVA具有优异的力学强度和高耐磨性,可以与MXene形成交联结构,以提高复合膜的柔韧性。结果表明,当PA质量分数增加到73.71%时,复合材料的焓值可达97.79 J/g,但拉伸应力和应变分别降低到1.01 MPa和12.19%,其仍可应用于热管理。MXene表面具有丰富的官能团,对提高复合膜力学强度、光热转换效率和导热系数起着关键和重要的作用。此外,复合膜还表现出优异的光致形状记忆性,回复率约为100%。

通常用于制备FPCC的聚合物支撑结构与相变材料本身具有良好的相容性,且其成本较低、制备工艺简单,在选择柔性支撑结构时受到青睐。然而,基于聚合物网络共混所制备的柔性相变材料只有在相变组分的熔点以上才具备柔性,且聚合物基相变材料导热性通常较差,不利于热量的快速储存和释放,需额外添加一定量的添加剂来实现导热增强。

2　多孔骨架吸附

多孔材料因其丰富的孔洞结构及比表面积,可通过吸附作用有效防止被吸附相变材料相变过程中存在的泄露问题,具有柔性支撑骨架所需的定型作用。此外,基于多孔骨架本身特性,还可赋予相变复合材料可调节的热导率、良好的力学强度、多重刺激响应性等。目前,碳基柔性骨架、弹性泡沫骨架及其他多孔骨架等已被用于与相变材料复合构建FPCC。

2.1　碳基柔性骨架

碳材料由于低密度、优异的导热性、固有的柔性结构、较高的化学和热稳定性及相容性,在封装相变材料方面具有广泛的应用潜力。其中石墨烯、碳纳米管(CNTs)和其他碳材料等在制备相变复合材料时可作为柔性支撑结构。

Chen等利用胶体凝聚法成功制备了基于单壁碳纳米管(SWCNT)的柔性导电相变材料薄膜(见Fig.3(a))[20],其中相变组分二十烷被封装在SWCNT骨架中,所制备薄膜在储热和放热过程中表现出良好的导电性、柔韧性、热稳定性和可逆性,薄膜表现出可逆的柔性,可以任意弯曲,当SWCNT质量分数为27.1%时,潜热和电导率分别为204.8 J/g和620.3 S/m。经过200次冷热循环测试结果表明,复合材料薄膜具有稳定的储热性能。

Zhang等将聚乙二醇(PEG)嵌入氧化石墨烯纳米片骨架中,制备了可折叠和可裁剪的相变材料复

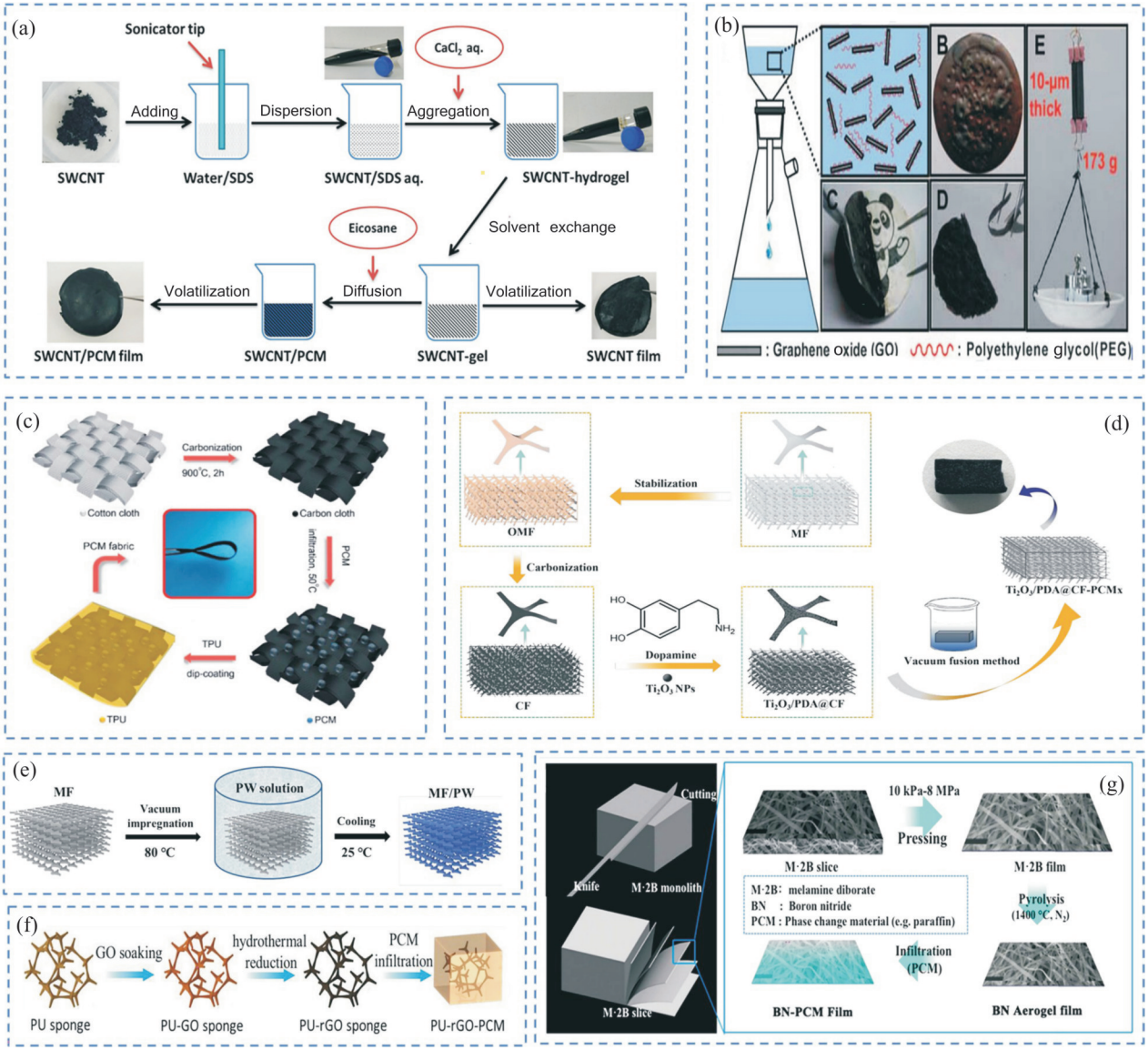


Fig. 3 Fabrication processes of different FPCCs based on porous skeletons ((a)[20], (b)[21], (c) [22], (d)[23], (e)[24], (f)[25] and (g)[26])

合纸(见Fig.3(b)) [21]。由于石墨烯纳米片是一种可弯曲、可拉伸、力学强度高的柔性骨架，所制备层状复合纸具备纯石墨烯纸的优异柔韧性，可根据需要进行成型和弯曲；同时，由于复合结构中加入PEG，氢键相互作用使拉伸强度更高，PEG含量5%的复合纸可抵抗19.2 MPa的拉力，并具有较好的相变储能特性。

Umair等利用炭化棉布(CC)高度多孔且排列良好的纤维网络通过强毛细作用封装PA，并涂覆热塑性聚氨酯(TPU)制备FPCC(见Fig.3(c)) [22]。拉伸测试结果表明，纯CC拉伸应变为10%，负载石蜡后，断裂强度和弹性模量有所增加，断裂应变减小，表明复合材料的强度和刚度都有所提高。PA负载量为49.25%的相变复合材料表现出良好的热稳定性，焓值为93.56 J/g。其中，TPU作为保护层包裹了CC/PA，在获得相变特性的同时，大幅提高了复合材料的形状稳定性、柔韧性和力学强度。

2.2 弹性泡沫骨架

除了碳基柔性骨架外，具备低密度、高度开放多孔结构、优异弹性和易加工性的弹性泡沫也可以作为开发相变复合材料的柔性骨架。

Wang等将三聚氰胺(MF)泡沫炭化得到高度多孔的柔性碳基泡沫(CF)骨架，然后以PDA为黏合剂，将Ti_2O_3纳米颗粒涂覆到CF骨架中，再负载正二

十烷,制备了一种超轻柔性CF基相变复合材料(见Fig.3(d))[23]。高度多孔的泡沫骨架确保了复合材料具有良好的机械支撑性和较高的相变组分负载率。结果表明,正二十烷的负载率高达84%,相变焓为200.1 J/g,保证了复合材料的高潜热容量和良好的温度调节性能;MF优异的力学性能(弯曲和压缩弹性)部分保留在CF骨架中,保证了复合材料良好的柔性,Ti_2O_3纳米颗粒赋予所制备的相变复合材料优异的光热转换能力。

Jing等将MF浸渍在熔融的PA中制备出具有高包封率和热响应形状记忆性能的相变复合材料(见Fig.3(e))[24],其中,PA作为相变组分和形状记忆过程中固定形状的可逆相,MF作为防止泄露的支撑材料和用于形变恢复的固定相。PA质量分数为96.8%时,焓值为139.8 J/g。由于MF的质量轻和超弹性,复合材料不仅具有良好的封装能力和高潜热,而且具有优异的形状记忆性能(回复率约为100%)。此外,MF/PA相变材料可被加工成任意形状,具有优异的赋型性。

Chang等将rGO涂层的PU泡沫浸渍到PCM中制备了FPCC(见Fig.3(f)),PU-rGO泡沫基于高度多孔结构的毛细管作用将熔化的PCM限制在泡沫骨架中[25],保证了PCM的高负载率,防止相变组分泄露,保留了相变组分90%以上的相变焓。同时复合材料可以通过扭曲或编织作用获得任意形状。此外,PU-rGO泡沫有助于提高导热性和光热转换能力。

2.3　其他孔结构骨架

气凝胶是一种由具有低密度、大比表面积和可控孔结构的纳米胶体颗粒聚集而成的高度分散的固体材料。Wang等通过分子前驱体组装、升华干燥和热解反应制备了具有高孔隙率(>96%)、大比表面积(高达982 m^2/g)、厚度可控(50~200 μm)的柔性BN气凝胶薄膜[26],薄膜拉伸强度为(83±10.4) kPa,弹性模量约为1.14 MPa,极限应变约为0.8%,具有优异的柔韧性,可以弯曲成光滑的弧度,而不会出现任何裂缝;将BN气凝胶薄膜浸渍到PA中,制备得到BN-PCM复合膜(见Fig.3(g))。结果表明,BN气凝胶膜的多孔网络完全被PA填充,并形成层状复合结构。在复合膜中,PA负载量高达79.3%(质量分数),焓值高达183 J/g,热导率增加到0.29 W/(K·m)。

本课题组将物理发泡法和冷冻干燥法相结合,制备了一种具有均匀孔结构和热致形状记忆性能的多孔材料[27],并以此为基材,将MPCM引入多孔结构中。结果表明,复合材料的相变焓高达31.22 J/g,形状回复率为80%,由于多孔结构和微胶囊结构的双重保护,复合材料的相变稳定性和耐久性在经过50次循环后仍保持不变[28]。后期通过改进发泡与成型方法,发现复合材料在湿刺激下也有较大形状回复率(约83.3%),因而制备出具有湿热双重响应形状记忆性能的相变复合材料[29]。

多孔骨架结构主要依靠毛细管作用实现相变材料由外向内的扩散并通过分子间氢键、范德华力等作用力吸附相变材料,但由于这些作用力相对较弱,PCM与骨架结构之间的结合很容易被破坏而发生解吸,导致复合材料出现热循环稳定性变差的问题。

3　相变分子结构设计

除了聚合物网络共混和多孔骨架结构吸附,通过对相变分子进行改性,也可赋予相变材料的柔性,即通过化学反应(接枝/交联)将PCM链段接枝到柔性聚合物骨架中或者设计具有交联结构的相变聚合物,实现相变特性与柔性的结合。

3.1　交联结构

交联结构是通过聚合物大分子共价结合而产生的一种常见的化学改性结构。通过改变聚合物网络中的交联密度,控制PCMs的结晶度来调整热性能和力学性能。

Shi等通过原位聚合反应,将不同相对分子质量的PEG与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)进行反应,制备了柔性PU-PCM[30]。结果表明,所制备相变材料的储热性能和柔性均由PEG相对分子质量控制,相变焓和相变温度与PEG相对分子质量呈正相关趋势,而柔性变化趋势则相反,当PEG相对分子质量超过4×10^3时,拉伸过程中出现断裂,PU 3000则具备良好的柔性以及合理的相变焓。将PU 3000与官能化CNT结合以提高热导率及抑制过冷,制备的复合相变材料在屈服点之前可以承受高于10%的应变,拉伸强度为14~16 MPa,表现出优异的柔韧性和抗压性。

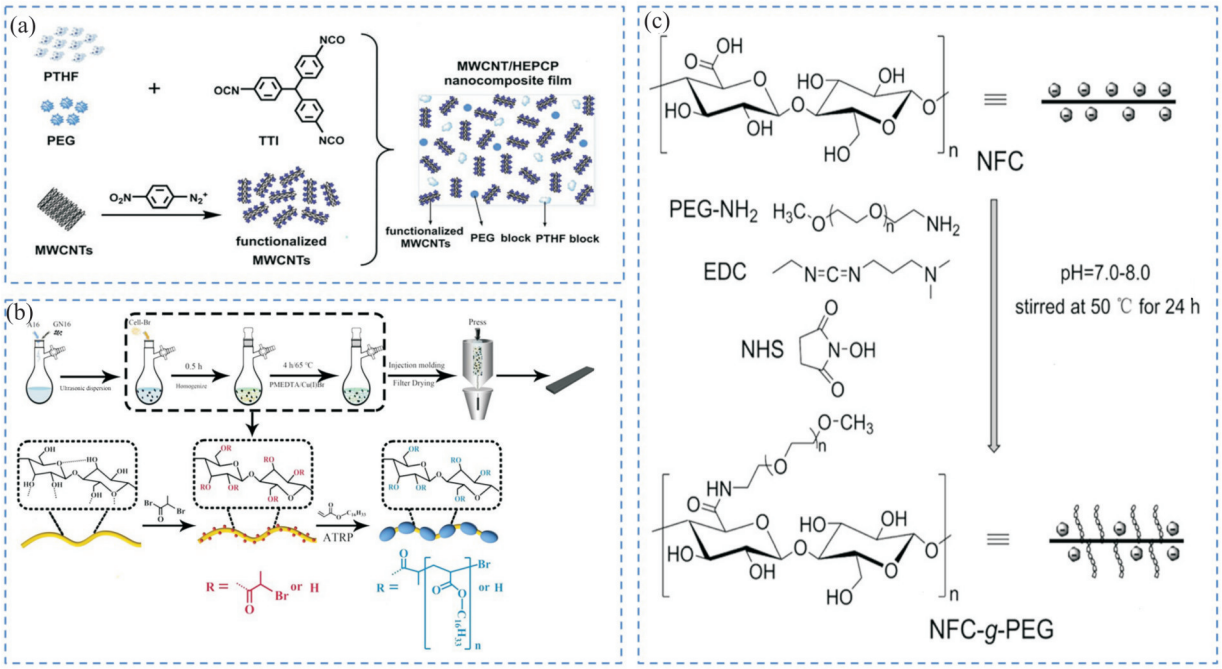


Fig. 4 Fabrication processes of different FPCCs based on chemical reaction((a)[13], (b)[32] and (c)[33])

Kou等[31]通过MF和甲苯二异氰酸酯(TDI)与PEG的化学交联制备了一种柔性的固-固相变材料(SSPCM)薄膜，经过1000次加热-冷却循环后呈现出高度稳定的固-固转变特性、显著的形状可裁剪性和可折叠性。通过调节PEG相对分子质量使相变材料熔点为36～50 ℃，相变焓为78.2～118.7 J/g，其中由PEG 10000所制备的柔性PCM膜表现出10.7 MPa的高拉伸强度和8.2%的应变，具有较好的力学性能。

Li等基于PEG和聚四氢呋喃(PTHF)分子之间的交联及其与三烷基甲烷三异氰酸酯(TTI)的反应合成出多功能纳米复合材料(HEPCP)，见Fig.4 (a) [13]。该复合材料中，多壁碳纳米管(MWCNT)作为导电网络分散在HEPCP弹性基底中，由于其独特的微观结构，纳米复合材料显示出突出的柔韧性和拉伸性。结果表明，含5%，6%和7% MWCNT的复合材料拉伸应变可以达到500%。通过HEPCP的相变可以触发导电网络结构的可逆变化，从而赋予复合材料对红外线、温度和拉伸应力的显著响应。

3.2 接枝结构

除共价交联结构外，还可通过原子转移自由基聚合(ATRP)等反应等将PCM接枝到聚合物骨架上制得FPCC。

Qian等通过ATRP反应将PA16接枝到纤维素载体上(见Fig.4(b))，成功制备出形态稳定、热致柔性的相变材料(CPmG-x) [32]。当材料被加热到PA16熔点以上时，接枝到纤维素主链上的交联烷基侧链变得更易移动，使其具有良好的柔韧性，改性石墨烯(GN16)的加入将CPmG-x材料的热导率和焓值分别增加到1.32 W/(m · K) (9% GN16)和103 J/g (5% GN16)。此外，GN作为增强材料可提高复合材料的热容、导热性和力学强度。

Du等通过将PEG接枝到石墨烯气凝胶(GA)/纳米炭纤维(NFC)中，再浸渍PEG，成功制备出基于PEG，NFC和石墨烯的柔性SSPCM(见Fig.4(c)) [33]。GA/NFC在多孔纳米结构框架内很好地支撑了PEG，有效防止了PEG的泄露。结果表明，SSPCM可以在应变为50%的60次压缩循环后恢复原始高度，具有185.5~187.4 J/g的高焓值。此外，石墨烯的存在极大地提高了复合材料的热导率(0.761 W/(m · K))和太阳能热转换效率(84.7%)，在热能储存方面显示出巨大的应用潜力。

王艳秋等通过化学接枝法将不同相对分子质量的PEG接枝到涤纶(PET)上，制备了PEG/PET接枝共聚固-固相转变贮热材料，最大相变焓可达112.02 J/g，具备良好的形状稳定性和热稳定性[34]。

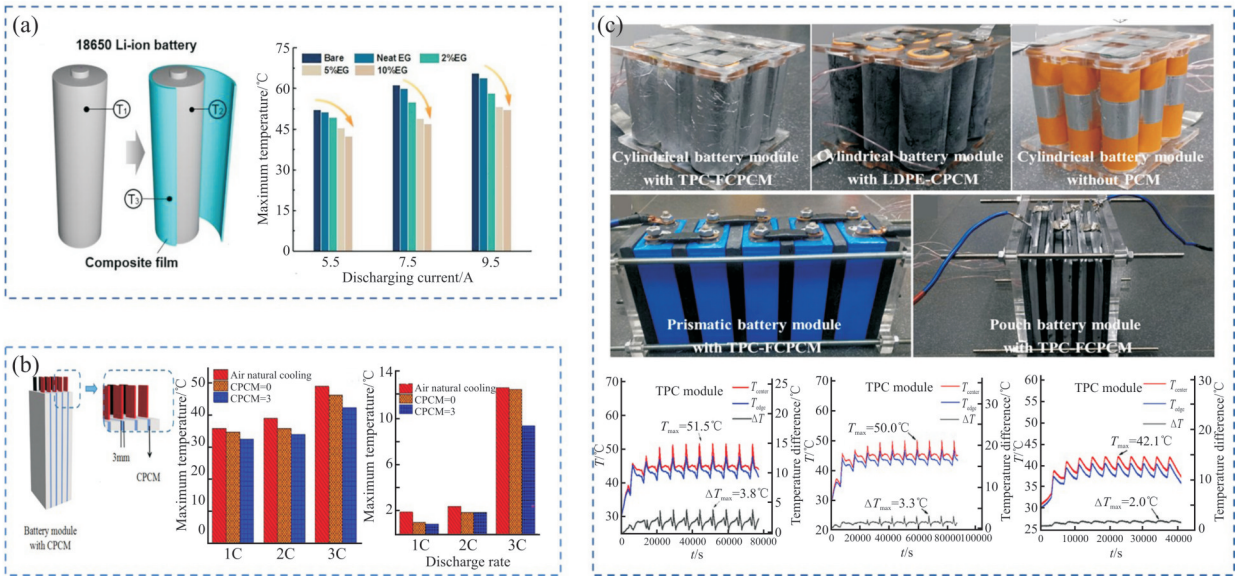


Fig. 5 Applications of different FPCCs in battery thermal management devices((a)[35], (b)[36] and (c)[37])

对分子结构进行设计，通过选择不同相对分子质量和类型的相变材料来调节相变温度和焓值，从而可以根据需要很好地调节热性能和力学性能，有望通过自行设计制得FPCC以满足不同的实际需要。

4　柔性相变复合材料的应用

4.1　电池热管理器件

电池使用时在放电期间会产生大量热量，热量未及时消散会导致电池容量和功率下降、使用寿命降低，甚至会导致热失控等安全问题并引起火灾或爆炸。因此，构建有效的电池热管理系统将电池工作温度保持在期望范围内对电池的使用安全至关重要。

Wu等制备了用于高效电池热管理的高导热柔性OBC/EG/PA复合材料，将制备的复合材料组装成柔性薄膜，可与圆柱形锂离子电池良好贴合，与裸电池相比，柔性薄膜保护的电池表面温度显著降低[35]。在9.5 A的电池充电电流下，温度可降低12.4 ℃(见Fig.5(a))，说明制备的柔性复合薄膜可以赋予电池高效可靠的热管理性能。

Huang等制备得到了SBS/PA/AlN FPCC，将其应用于方形电池的热管理(见Fig.5(b))[36]。嵌入电池模块中的FPCC可以降低热接触电阻，方形电池的最大表面温度降低，热管理性能提高。结果表明，在1 C放电速率下，含有15%纳米AlN的FPCC可以将最高温度控制在32.5 ℃以下，温差保持在0.9 ℃。在3 C放电速率下，最高温度和温差分别为42.5 ℃和9.2 ℃，可以满足实际电池模块的要求。FPCC不仅可以降低电池表面温度，还可以使温度分布更均匀从而保护电池。

对于上述FPCC，当温度低于相变材料熔点时，FPCC的柔性逐渐丧失，显示出PCM的刚性，此时与电池的安装结合受到限制。针对这一问题，Wu等通过引入具有聚醚软段的热塑性弹性体(TPC)制备了一种在宽温度范围内(－5~20 ℃)进行电池热管理的FPCC[37]。TPC中醚键(C—O—C)的内部旋转阻力较小，因此具有更好的柔韧性。所得的复合材料通过简单的安装对各种电池和电池模块均显示出优异的适用性和冷却性能。结果表明，采用TPC-FPCC冷却的圆柱形、棱柱形和袋式电池模块的最高表面温度分别为51.5 ℃，50.0 ℃和42.1 ℃，比刚性热诱导FPCC冷却的温度分别低3.8 ℃，3.0 ℃和2.0 ℃(见Fig.5(c))。

4.2　可穿戴电子器件

由于受质量和空间的限制，可穿戴电子器件的设计需要考虑材料的柔性和可折叠性，选择相变材料可逆地吸收和释放潜热，并作为被动热控制介质来调节皮肤附近的局部温度，使FPCC在可穿戴领域的应用具有重要意义。

Chen等将纯CNT海绵与浸渍吸附了PEG的

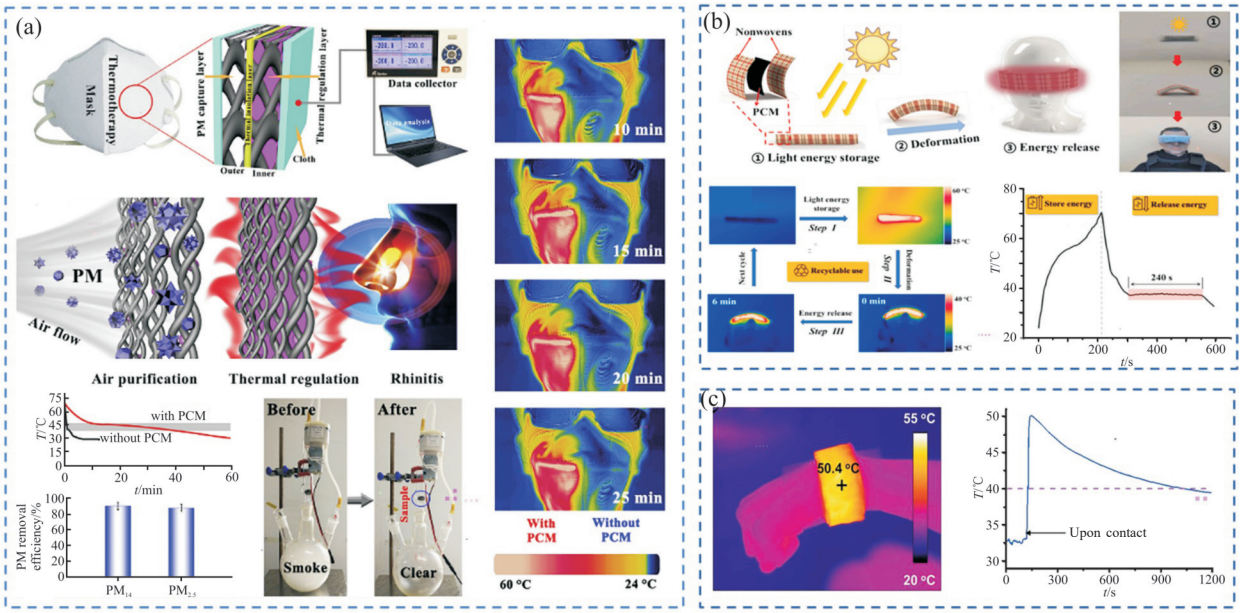


Fig. 6 Applications of different FPCCs in wearable electronic devices ((a)[38], (b)[39]and (c)[25])

CNT海绵复合，制备得到一种便携式热疗面罩(见Fig.6(a))，其中纯CNT海绵用作颗粒物捕捉器，可以有效过滤PM颗粒，而浸渍吸附了PEG的CNT海绵则作为热调节器，从而实现了对过敏性鼻炎的优异热疗效果[38]。由于复合材料的低导热性，面罩可以在43.5 ℃保持其热量近33 min。

Shao等采用MXene涂层的MF泡沫浸渍吸附PEG，开发了一种柔性热疗眼罩(Fig.6(b)) [39]。PCM复合材料的柔性和形状记忆特性确保了其可以紧密贴合于人眼部，MXene@MF/PEG的高热能转化率、高热导率和高焓值，使其可以快速吸收太阳能并将其转化为热能，以便在眼部热疗期间储存和释放。此外，眼罩的温度可以恒定在PEG的T_c（37 ℃）持续6 min。红外图像显示，热疗眼罩可均匀地向眼睛释放热能，表明复合材料中储存的光能已被直接用于给人眼部提供热量。

Chang等开发了一种rGO涂层的PU泡沫基FPCC[25]，该复合材料可以通过太阳能快速储能，PU泡沫的柔韧性使其可以紧密包裹在人体手腕上，并被用于可穿戴的热疗，在此过程中，复合材料卷曲成圆柱体，可以抑制热损失，手腕表面温度升至50 ℃，并可在40 ℃以上保持15 min(见Fig.6(c))。

4.3 柔性传感器

FPCC由于相变引起的微观结构变化，可以使传感器的输出信号在不同类型和密度的刺激下显示出不同的突变水平，引起了研究者们对其在柔性传感器领域的研究兴趣。

Li等采用聚偏二氟乙烯（PVDF）作为MWCNT/HEPCP纳米复合材料包裹的三维网络结构框架，开发了柔性红外敏感纳米复合材料[40]。由于MWCNT具有优异的红外光吸收和热转换能力，纳米复合材料发生固-固相变引起微晶体积膨胀驱动聚PVDF纳米纤维呈现出突出压电效应。质量分数50%的PMH纳米复合材料在5.3 m·W/mm^{2}的红外功率下表现出高达977.6 mV/(m·W/mm^2)的光响应率。此外，将复合材料应用于红外自供电电子皮肤，其灵敏度受感测区域大小的影响，实现了精确的红外刺激感测位置(见Fig.7(a))。

Umair等制备的FPCC（CC/PA/TPU）中[22]，由于CC的存在使复合材料能够实现良好的电热转换效率和运动传感性能。将其连接到手指关节，随手指关节运动表现出清晰的电信号，起到应变传感器的作用。随着复合材料的拉伸和松弛，由于内部导电接触点的差异，输出电流的变化呈现周期性响应(见Fig.7(b))，可被用于运动检测，将运动传感特性与电热转换相结合，还可用于设计智能调温可穿戴系统。

He等以PVA/WPU作为聚合物基质材料，可逆热致变色微/纳米封装相变材料（TC-M/NPCM）作为

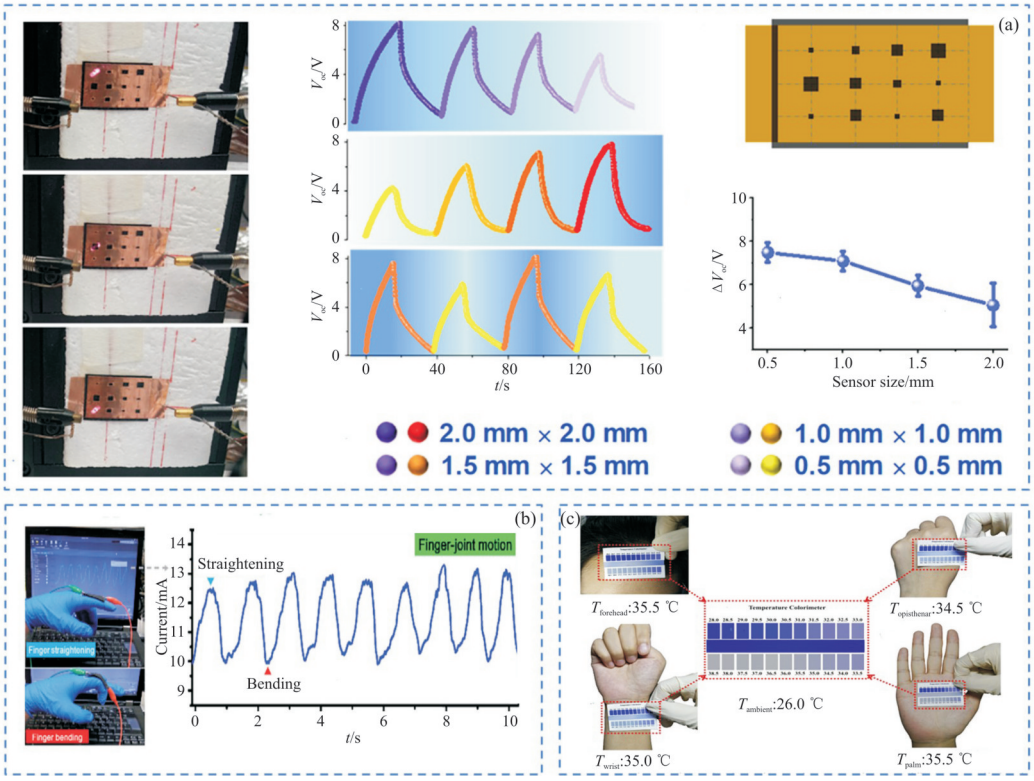


Fig. 7 Applications of different FPCCs in flexible sensors((a)[40], (b)[22] and (c)[41])

功能填料，制备了一种柔性热致变色膜[41]。制备的柔性热致变色膜的颜色可以随外部环境温度的变化而改变，从而呈现热致变色性能。基于此设计得到温度比色计，其结构中间是膜，两侧是不同温度的标准色卡(见 Fig.7(c))。当它附着在人体的各个部位如前额、感觉神经、手腕和手掌时，热变色膜的颜色会发生变化。通过对比膜与标准色卡的颜色，可以获得身体特定部位的温度，用于开发可穿戴式温度传感器。

5　结语与展望

通过聚合物网络共混、多孔骨架吸附或相变分子结构设计等方法可赋予相变材料柔性，从而有效地拓宽其应用范围。因其可以有效克服传统相变材料的固有刚性和易脆损性，将其与特殊功能的添加剂复合，柔性相变材料在电池热管理、可穿戴电子器件和柔性传感器等领域的应用显示出巨大的潜力。基于现有FPCC的研究成果，未来可从以下方面继续发展。

（1）目前研究通常选择使用传统相变材料与其他柔性基体复合，该类材料受温度影响较大，温度在相变材料熔点以下时易恢复刚性，可以考虑开发在较大温度范围内具备柔性的复合材料。

（2）通过相变分子结构设计，开发本身具备柔性的相变材料值得关注。可通过降低结晶度实现柔性，但高储热需要高结晶度，平衡FPCC力学性能与储热性能，实现柔性的同时对储能不产生较大影响是相变复合材料的研究关键。

（3）选用EG，rGO，PDA和MXene等功能添加剂与相变材料复合，通常只能赋予FPCC单一的导热增强性、导电性和吸光性等，可进一步研究开发高性能、多功能性的FPCC。

参考文献：

[1] Cao R, Xia Y, Wang J, *et al*. Suppressing thermal negative effect and maintaining high-temperature steady electrical performance of triboelectric nanogenerators by employing phase change material[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2021, 13: 41657-41668.

[2] Zhu X, Wang Q, Kang S, *et al*. Coal-based ultrathin-wall

graphitic porous carbon for high-performance form-stable phase change materials with enhanced thermal conductivity [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395:125112.

[3] Sheng N, Zhu R, Dong K, *et al.* Vertically aligned carbon fibers as supporting scaffolds for phase change composites with anisotropic thermal conductivity and good shape stability [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 4934-4940.

[4] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Farid M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 31: 531-542.

[5] Chen F, Wolcott M. Polyethylene/paraffin binary composites for phase change material energy storage in building: a morphology, thermal properties, and paraffin leakage study [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 137: 79-85.

[6] Yang H, He L, Liu R, *et al*. Ultralight and flexible carbon-based phase change composites with high porosity for enhanced shape memory and photothermal conversion performance [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 244:111816.

[7] Jiang F, Zhou S, Xu T, *et al.* Enhanced thermal conductive and mechanical properties of thermoresponsive polymeric composites: influence of 3D interconnected boron nitride network supported by polyurethane@polydopamine skeleton [J]. Composites Science and Technology, 2021, 208:108779.

[8] Ohayon-Lavi A, Lavi A, Alatawna A, et al. Graphite-based shape-stabilized composites for phase change material applications [J]. Renewable Energy, 2021, 167: 580-590.

[9] Liu D, Kong Q Q, Jia H, *et al*. Dual-functional 3D multi-wall carbon nanotubes/graphene/silicone rubber elastomer: thermal management and electromagnetic interference shielding [J]. Carbon, 2021, 183: 216-224.

[10] Jitheesh E V, Joseph M, Sajith V. Comparison of metal oxide and composite phase change material based nanofluids as coolants in mini channel heat sink [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2021, 127:105541.

[11] Huang Q, Li X, Zhang G, *et al*. Thermal management of lithium-ion battery pack through the application of flexible form-stable composite phase change materials [J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 183, part 1:116151.

[12] Sun N, Li X. A flexible composite phase change material with ultrahigh stretchability for thermal management in wearable electronics [J]. Journal of Materials Science, 2021, 56: 15937-15949.

[13] Li M, Wang Y, Zhang Y, *et al*. Highly flexible and stretchable MWCNT/HEPCP nanocomposites with integrated near- IR, temperature and stress sensitivity for electronic skin [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6: 5877-5887.

[14] Lin X, Zhang X, Ji J, *et al.* Development of flexible form-stable phase change material with enhanced electrical resistance for thermal management [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 311:127517.

[15] Aftab W, Mahmood A, Guo W, *et al.* Polyurethane-based flexible and conductive phase change composites for energy conversion and storage [J]. Energy Storage Materials, 2019, 20: 401-409.

[16] 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.

[17] Li X, Wang C, Wang Y, *et al.* Flexible and resilient photothermal polyurethane film from polydopamine- coated phase change microcapsules [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 227:111111.

[18] Shi Y L, Hu M, Xing Y F, *et al.* Temperature-dependent thermal and mechanical properties of flexible functional PDMS/paraffin composites [J]. Materials & Design, 2020, 185:108219.

[19] Zheng J, Deng Y, Liu Y, *et al.* Paraffin/polyvinyl alcohol/MXene flexible phase change composite films for thermal management applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139727.

[20] Chen R, Huang X, Deng W, *et al*. Facile preparation of flexible eicosane/SWCNTs phase change films via colloid aggregation for thermal energy storage [J]. Applied Energy, 2020, 260: 114320.

[21] Zhang S, Tao Q, Wang Z, *et al*. Controlled heat release of new

thermal storage materials: the case of polyethylene glycol intercalated into graphene oxide paper [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22:20166-20169.

[22] Umair M M, Zhang Y, Zhang S, *et al*. A novel flexible phase change composite with electro- driven shape memory, energy conversion/storage and motion sensing properties [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 26385-26392.

[23] Wang W, Cai Y, Du M, *et al.* Ultralight and flexible carbon foam-based phase change composites with high latent- heat capacity and photothermal conversion capability [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2019, 11: 31997-32007.

[24] Jing J H, Wu H Y, Shao Y W, *et al*. Melamine foam- supported form- stable phase change materials with simultaneous thermal energy storage and shape memory properties for thermal management of electronic devices [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2019, 11: 19252-19259.

[25] Chang C, Nie X, Li X, *et al*. Bioinspired roll-to-roll solar-thermal energy harvesting within form- stable flexible composite phase change materials [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 20970-20978.

[26] Wang B, Li G, Xu L, *et al*. Nanoporous boron nitride aerogel film and its smart composite with phase change materials [J]. ACS Nano, 2020, 14: 16590-16599.

[27] 马超群, 师文钊, 刘瑾姝, 等. 聚乙烯醇多孔形状记忆材料的制备及性能 [J]. 纺织高校基础科学学报, 2021, 34(3): 1-6.
Ma C Q, Shi W Z, Liu J S, *et al.* Preparation and properties of polyvinyl alcohol porous shapememory materials [J]. Basic Sciences Journal of Textile Universities, 2021, 34(3): 1-6.

[28] Ma C Q, Shi W Z, Liu J S, *et al*. Simultaneous phase change energy storage and thermoresponsive shape memory properties of porous poly(vinyl alcohol)/phase change microcapsule composites [J]. Polymer International, 2021, 70: 803-811.

[29] 张曼妍, 师文钊, 刘瑾姝, 等. 聚乙烯醇/相变微胶囊多孔定形复合相变材料的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(2): 123-130.
Zhang M Y, Shi W Z, Liu J S, *et al*. Preparation and properties of polyvinyl alcohol/ phase change microcapsulesporous shape-stabilized composite phase change materials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(2): 123-130.

[30] Shi J, Aftab W, Liang Z, *et al.* Tuning the flexibility and thermal storage capacity of solid–solid phase change materials towards wearable applications [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 20133-20140.

[31] 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.

[32] Qian Y, Han N, Zhang Z, *et al.* Enhanced thermal- to- flexible phase change materials based on cellulose/modified graphene composites for thermal management of solar energy [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2019, 11: 45832-45843.

[33] Du X, Zhou M, Deng S, *et al.* Poly(ethylene glycol)- grafted nanofibrillated cellulose/graphene hybrid aerogels supported phase change composites with superior energy storage capacity and solar-thermal conversion efficiency [J]. Cellulose, 2020, 27: 4679-4690.

[34] 王艳秋, 金万祥, 缪伟伟, 等. 聚乙二醇/涤纶接枝共聚固-固相转变贮热材料 [J]. 应用化工, 2009, 38(1): 28-31.
Wang Y Q, Jin W X, Liao W W, *et al*. Polyethylene glycol-polyester grafts solid- solid phase change storage energy materials [J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(1): 28-31.

[35] Wu S, Li T, Wu M, *et al*. Highly thermally conductive and flexible phase change composites enabled by polymer/graphite nanoplatelet- based dual networks for efficient thermal management [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 20011-20020.

[36] Huang Q, Deng J, Li X, *et al*. Experimental investigation on thermally induced aluminum nitride based flexible composite phase change material for battery thermal management [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 32:101755.

[37] Wu W, Ye G, Zhang G, *et al.* Composite phase change material with room- temperature- flexibility for battery thermal management [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131116.

[38] Chen X, Gao H, Hai G, *et al*. Carbon nanotube bundles

assembled flexible hierarchical framework based phase change material composites for thermal energy harvesting and thermotherapy [J]. Energy Storage Materials, 2020, 26: 129-137.

[39] Shao Y W, Hu W W, Gao M H, *et al.* Flexible MXene-coated melamine foam based phase change material composites for integrated solar-thermal energy conversion/storage, shape memory and thermal therapy functions [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 143:106291.

[40] Li M, Wang Y, Yu Z, *et al*. Self-powered infrared-responsive electronic skin employing piezoelectric nanofiber nanocomposites driven by microphase transition [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2020, 12: 13165-13173.

[41] He Y, Li W, Han N, *et al.* Facile flexible reversible thermochromic membranes based on micro/nanoencapsulated phase change materials for wearable temperature sensor [J]. Applied Energy, 2019, 247: 615-629.

Progress in Flexible Phase Change Composites and the Applications

Jiankun Dong, Wenzhao Shi, Jinshu Liu, Shaofeng Lu

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

ABSTRACT: Flexible phase change composites have attracted extensive attention of researchers in the development of intelligent materials because of their excellent phase change energy storage properties, flexibility to withstand external force deformation and processability of composites with temperature control devices. In this paper, the research status of flexible phase change composites prepared by three kinds of support structure strategies, including polymer network blending, porous skeleton adsorption and phase change molecular structure design, were described in detail. The battery electronic devices, wearable electronic devices and flexible sensors were summarized. Finally, the research focus and future development direction of flexible phase change composites were prospected.

Keywords: flexible phase change composites; support structure; thermal energy storage; battery electronic devices; wearable electronic devices; flexible sensors