

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.001

导热增强型 PEG 基固-固相变复合材料的制备与性能

钟邦超¹, 梁旭昀², 陈柳静², 张海琛², 姚莎¹, 何巧玉¹, 胡德超²

(1. 重庆师范大学化学学院, 重庆 401331; 2. 佛山大学材料与能源学院, 广东佛山 528000)

摘要: 聚乙二醇(PEG)基相变材料(PCMs)在光伏系统、电子封装及可穿戴设备等领域应用前景广阔,但传统 PEG 基 PCMs 存在导热性能差、易发生液态泄漏等缺陷。为此,开发了一种兼具高导热与防泄漏特性的 PEG 基固-固相变复合材料(SSPCMs)。通过碱处理-超声剥离制备羟基化氮化硼纳米片(BNNS),再经多巴胺自聚合进行表面修饰,得到 P-BNNS 改性填料;随后通过异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)交联反应,实现 P-BNNS 与 PEG 基体的共价结合,并引入动态二硫键构建了自修复网络。结果表明,P-BNNS 可显著提升 BNNS 与 PEG 基体的界面结合,使其能够均匀地分散在 SSPCMs 中,提供大量成核位点,有效细化相变材料的球晶结构;当 P-BNNS 添加质量分数为 5% 时,P-BNNS-SSPCMs 复合材料热导率提升至 0.47 W/(m·K),为纯 PEG 的 1.88 倍;此外,P-BNNS 可提升复合材料的热分解温度与质量残留率,显著改善其热稳定性;该复合材料还具备优异的形态稳定性与固-固相变特性,在 80 °C 加热 30 min 后无液态泄漏现象,且得益于动态交联网络,P-BNNS-SSPCMs 复合材料展现出良好的自修复能力。

关键词: 相变材料;氮化硼纳米片;热导率;复合材料;动态共价键

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)09-0001-09

Preparation and properties of thermal conductivity-enhanced PEG-based solid-solid phase change composites

ZHONG Bangchao¹, LIANG Xuyun², CHEN Liujing², ZHANG Haichen², YAO Sha¹, HE Qiaoyu¹, HU Dechao²

(1. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China;

2. School of Materials and Energy, Foshan University, Foshan 528000, China)

Abstract : Polyethylene glycol (PEG)-based phase change materials (PCMs) hold broad application prospects in fields such as photovoltaic systems, electronic packaging, and wearable devices. However, traditional PEG-based PCMs have defects such as poor thermal conductivity and liquid leakage. To address these issues, a PEG-based solid-solid phase change composite (SSPCMs) with both high thermal conductivity and anti-leakage properties was developed. Hydroxylated boron nitride nanosheets (BNNS) were prepared via alkali treatment-ultrasonic exfoliation, followed by surface modification through dopamine self-polymerization to obtain modified fillers (P-BNNS). Subsequently, covalent bonding between P-BNNS and PEG matrix was realized via isophorone diisocyanate (IPDI) crosslinking reaction, and a self-healing network by introducing dynamic disulfide bonds was constructed. The results show that P-BNNS significantly enhances the interfacial adhesion between BNNS and PEG matrix, enabling their uniform dispersion in SSPCMs. It also provides abundant nucleation sites, effectively refining the spherulitic structure of PCMs. When 5wt% P-BNNS is added, the thermal conductivity of P-BNNS-SSPCMs composites reaches 0.47 W/(m·K), which is 1.88 times that of pure PEG. In addition, P-BNNS can effectively improve the thermal decomposition temperature and mass residual rate of P-BNNS-SSPCMs composites, endowing its promising thermal stability. The P-BNNS-SSPCMs composites also exhibit excellent morphological stability and solid-solid phase change performance, with no liquid leakage observed after heating at 80 °C for 30 min. Moreover, due to the presence of the dynamic crosslinking network, P-BNNS-SSPCMs composites show good self-healing ability.

Keywords : phase change material ; boron nitride nanosheet ; thermal conductivity ; composite ; dynamic covalent bond

基金项目: 国家自然科学基金项目(52303074),重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2023NSCQ-MSX0290)

通信作者: 胡德超,博士,特聘青年研究员,硕士生导师,研究方向为高分子改性 with 功能复合材料

收稿日期: 2025-07-23

引用格式: 钟邦超,梁旭昀,陈柳静,等. 导热增强型 PEG 基固-固相变复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(9): 1-9.

ZHONG Bangchao, LIANG Xuyun, CHEN Liujing, et al. Preparation and properties of thermal conductivity-enhanced PEG-based solid-solid phase change composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9): 1-9.

相变材料(PCM)是一种在特定的相变温度范围内,可通过自身物态变化从环境中吸收或释放大热量,并保持自身温度基本不变的功能性材料^[1-2]。近年来,凭借优异的热能储存与温度调控能力,PCMs已被广泛应用于光伏系统、电子封装、锂离子电池、可穿戴设备等领域^[3-5]。通常,PCMs可分为有机和无机两大类。与无机PCMs相比,有机PCMs具备储热密度高、化学稳定性佳、温度可调范围宽等优势,主要包括石蜡、脂肪酸及聚乙二醇(PEG)^[6-8]。其中,PEG不仅可通过改变分子量实现相变温度和相变焓的可控调控,还具有成本低、潜热高、无毒无害及生物相容性好等特性^[9-10]。然而,PEG在固-液相转变过程中存在严重的液体泄漏问题,限制了其在工业领域中的大规模应用。

为解决PEG的液体泄漏问题,研究者们一方面通过多孔材料吸收、微胶囊化以及与聚合物共混等方式实现PEG的有效封装^[11-14];另一方面,从PEG分子结构出发,通过末端活性羟基与其他有机单体的化学反应,制备了形状稳定的PEG基固-固相变材料(SSPCMs)^[15]。值得关注的是,这种SSPCMs在相变过程中还具有体积收缩小、无须额外封装、力学性能好和循环稳定性佳等优势,使其在众多PEG相变材料中脱颖而出^[16]。PEG基SSPCMs通常由PEG、二异氰酸酯和扩链剂制备而成。当温度达到PEG的熔点时,SSPCMs中的相变介质PEG会吸收外界的热量,从有序的结晶态转变为无序的无定形态;当温度降低至结晶温度时,PEG则由无定形态转变为结晶态,释放潜热,在热能储存、智能温控及热管理等关键领域展现出重要的应用潜力。

尽管PEG基SSPCMs具有上述突出特点,但其在工程应用中仍面临导热系数低、热稳定性差的缺点。为了克服这些局限性,研究者们将石墨烯纳米片、二维过渡金属碳/氮化物(MXene)、黑磷纳米片和碳纳米管等导热填料添加到SSPCMs中提高了复合材料的导热性能^[17-18]。例如,Xia等^[19]将PEG与氧化石墨烯(GO)和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)化学键合,设计并合成了具有层状结构的新型聚合物SSPCMs。GO纳米片的引入为SSPCMs提供了优异的相变行为、良好的热循环稳定性和高导热性。Du等^[20]将表面修饰的MXene引入PEG基SSPCMs中,成功合成了具有优异的光热转化储存效率(高达90.1%)、高潜热(可达128.2 J/g)和良好导热性能(提

升48.7%)的新型SSPCMs复合材料。与上述导热填料不同,具有六方蜂窝状晶格结构的氮化硼纳米片(BNNS,又称“白石墨烯”)不仅具有高本征热导率和优异的力学性能,而且,B—N键的离子特性使其具有宽禁带、独特的电绝缘性和低介电常数,在电子设备封装等导热绝缘领域具有突出的优势^[21]。Liu等^[22]通过3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷与PEG进行反应制备了SSPCMs,并引入BNNS,利用双向冷冻法、热压取向和纵向切片工艺,制备了高性能导热界面材料。为了增强导热通路,Wu等^[23]在PEG基SSPCMs中同时引入碳纳米管和BNNS,制备的固-固相变复合材料热导率可达0.95 W/(m·K)。但值得注意的是,上述方法制备工艺或组分较为复杂,且未经改性的氮化硼与聚合物界面结合较弱,在聚合物基体中容易发生团聚,导致BNNS的优势无法充分发挥。此外,传统的PEG基SSPCMs往往无法自愈和重复加工,难以应对恶劣的外界工作环境^[24-26]。因此,如何实现BNNS与SSPCMs基体之间强界面结合,提高固-固相变复合材料的导热性能和自愈合能力,对于新型SSPCMs的开发至关重要。

为此,笔者通过对氮化硼的碱处理和超声剥离,制备了羟基化BNNS,并利用多巴胺自聚合实现了BNNS的表面修饰(P-BNNS);随后,将P-BNNS与双(4-羟苯基)二硫醚添加到异氰酸酯封端的PEG预聚物中,制备了P-BNNS-SSPCMs相变复合材料。研究了P-BNNS-SSPCMs复合材料的结构与形貌,探究了复合材料的相变行为、导热性能和自愈合性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

六方氮化硼(h-BN):工业级,吉安纳朴材料科技有限公司;

PEG6000、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、盐酸多巴胺、双(4-羟苯基)二硫醚、二月桂酸二丁基锡(DBDTL):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

三(羟甲基)氨基甲烷缓冲溶液:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

乙酸乙酯:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;

NaOH:分析纯,天津大茂化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高功率数控超声波清洗器:KQ-400KDE,昆山

市超声仪器有限公司;

高速台式离心机: TG16-WS, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): SU8010, 日本日立公司;

热重(TG) 分析仪: TGA 2, 梅特勒-托利多国际有限公司;

电热鼓风干燥箱: WGL-65B, 天津市泰斯特仪器有限公司;

X射线衍射(XRD) 仪: TD-3500, 丹东通达科技有限公司;

差示扫描量热(DSC) 仪: Q20, 美国TA仪器有限公司;

偏光显微镜(POM): Leica DM2700P, 德国莱卡公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR) 仪: VERTEX70, 德国Bruker公司;

激光导热仪: LFA467, 德国NETZSCH公司。

1.3 试样制备

1.3.1 BNNS的制备

将20 g h-BN添加到300 mL 5 mol/L 氢氧化钠溶液中, 在120 °C的油浴锅中搅拌反应24 h, 随后, 将分散液在高速离心机中以6 000 r/min多次离心洗涤至pH值为中性, 去除残余的氢氧化钠。将碱处理后的h-BN分散到300 mL的去离子水中, 搅拌超声12 h, 离心去除未剥离的h-BN, 将上清液干燥后即得到表面羟基化的BNNS。

1.3.2 P-BNNS的制备

将5 g剥离后的BNNS分散在300 mL的三(羟甲基)氨基甲烷缓冲溶液中, 添加1 g盐酸多巴胺, 在25 °C下连续搅拌反应8 h, 将所得的分散液放置在高速离心机中以8 000 r/min多次离心, 并用去离子水反复洗涤沉淀物后在鼓风烘箱中干燥, 即得到P-BNNS改性填料。

1.3.3 P-BNNS-SSPCMs复合材料的制备

将4 mmol PEG6000放在100 °C烘箱中加热2 h, 去除PEG中的残留水分, 随后将8 mmol IPDI、0.1 g DBDTL和50 mL 乙酸乙酯与上述PEG6000混合, 加热至75 °C搅拌反应6 h, 得到异氰酸酯封端的预聚物; 最后, 加入4 mmol 双(4-羟苯基)二硫醚, 并将质量分数为1%, 2%, 3%, 4%和5%的P-BNNS分别添加到上述体系中, 继续反应2 h, 所得产物倒入聚

四氟乙烯模具中, 在80 °C的鼓风烘箱中干燥12 h, 得到P-BNNS-SSPCMs复合材料, 分别标记为1%-P-BNNS, 2%-P-BNNS, 3%-P-BNNS, 4%-P-BNNS, 5%-P-BNNS(制备流程图如图1所示)。

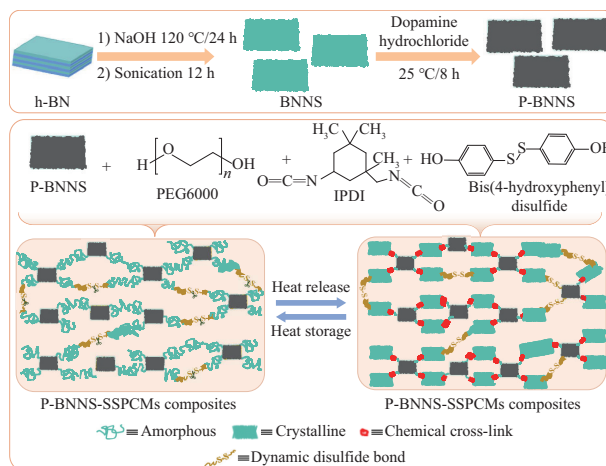


图1 导热增强型固-固相变复合材料的制备流程图

Fig. 1 Preparation flowchart of thermal conductive and enhanced solid-solid phase change composites

1.4 测试与表征

形貌分析: 采用FESEM观察P-BNNS-SSPCMs复合材料的断面微观形貌, 表征前样品在液氮中浸泡10 min进行脆断, 然后喷金处理, 测试时加速电压为5 kV。利用POM观察了PEG 6000, SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs样品的晶相形态, 将样品旋涂在玻璃片上, 干燥后置于偏光显微镜下观察。

结构组成分析: 采用FTIR仪分析BNNS和P-BNNS的化学基团, 扫描波数为4 000~400 cm^{-1} , 样品制备采用KBr压片法, 并以纯KBr片作为背景校正; 采用XRD仪对样品进行结构分析, 扫描方式为连续扫描, 管压30 V, 管流20 mA, 扫描范围为10°~50°。

相变行为分析: 采用DSC仪分析PEG6000, SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料的相变行为, 样品用量5~10 mg, 密封于铝坩埚中, 升/降温速率为10 °C/min, 升/降温范围为0~80 °C, 氮气气氛保护, 氮气流量50 mL/min, 以空铝坩埚作为参比, 进行基线校正。

热稳定性分析: 将添加不同含量P-BNNS的相变复合材料在氮气气氛下进行TG测试, 氮气流量60 mL/min, 样品用量10~15 mg, 样品置于氧化铝坩埚中, 以10 °C/min从室温升至700 °C, 探究相变复合材料的热稳定性能。

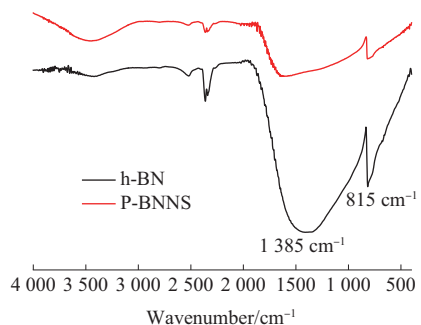
导热性能分析:采用激光导热仪测试P-BNNS-SSPCMs复合材料的热导率,测试温度为室温(25℃),每个样品重复测试3次,取平均值。

2 结果与讨论

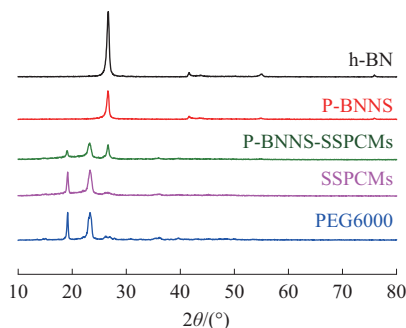
2.1 P-BNNS及相变复合材料的结构组成与形貌分析

2.1.1 FTIR分析

图2a为h-BN和P-BNNS的FTIR谱图。从图2a可以看出,h-BN分别在 $1\,385\text{ cm}^{-1}$ 处和 815 cm^{-1} 处呈现两个特征振动峰,分别对应B—N键的面内伸缩振动和面外弯曲振动。经聚多巴胺表面修饰后的P-BNNS在 $3\,300\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 区间出现明显的N—H伸缩振动峰,此外,由于聚多巴胺中苯环结构的存在,B—N键的面内伸缩振动峰向高波数区发生蓝移,上述特征均表明聚多巴胺分子已成功引入P-BNNS表面。



(a) FTIR spectra of h-BN and P-BNNS



(b) XRD patterns of h-BN, P-BNNS, PEG6000, SSPCMs, P-BNNS-SSPCMs

图2 h-BN和P-BNNS的FTIR谱图及h-BN, P-BNNS, PEG6000, SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs的XRD谱图

Fig. 2 FTIR spectra of h-BN and P-BNNS and XRD spectra of h-BN, P-BNNS, PEG6000, SSPCMs, P-BNNS-SSPCMs

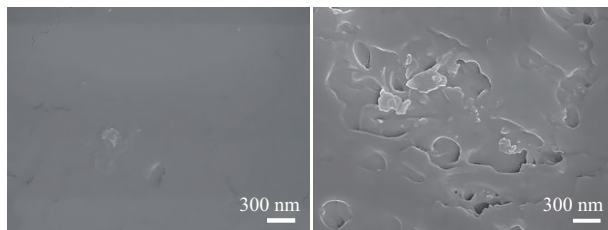
2.1.2 XRD分析

进一步通过XRD仪分析了h-BN与P-BNNS的晶体结构,如图2b所示,h-BN在 26.5° 处出现明显的衍射特征峰,对应于氮化硼的(002)晶面;P-BNNS的特征衍射峰与h-BN保持一致,无新的特征峰出现,

这表明氮化硼的剥离和表面修饰未破坏BNNS的晶体结构。但与h-BN相比,P-BNNS衍射峰强度出现降低,这主要归因于BNNS在垂直于薄片平面方向(即c方向)上的堆积减弱^[27]。此外,PEG6000在 23.3° 和 19.1° 处呈现两个特征峰,分别对应于(132)和(120)晶面;SSPCMs的峰位与PEG6000高度重合,说明SSPCMs的主体结构以PEG6000为主,结晶性良好。相比之下,P-BNNS-SSPCMs复合材料中PEG6000的衍射峰强度减弱,表明P-BNNS的引入限制了PEG的结晶度,同时P-BNNS-SSPCMs中可以明显观察到BNNS的特征衍射峰。

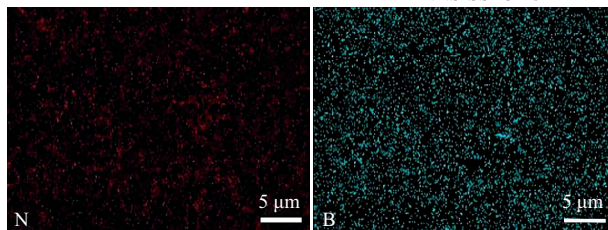
2.1.3 SEM分析

图3a和图3b分别为SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料断面的SEM照片,从图中可以看出,未加填料的SSPCMs断面较为光滑;而P-BNNS-SSPCMs复合材料的断面则较为粗糙,且P-BNNS能够均匀地分散在聚合物基体中,与SSPCMs保持良好的界面结合。此外,通过图3c和图3d的元素分布(EDS)图可以看出,B元素和N元素在复合材料中分散均匀,进一步证明了P-BNNS在复合材料中的分散状态。



(a) SEM photos of SSPCMs

(b) SEM photos of P-BNNS-SSPCMs



(c) EDS mapping of B element

(d) EDS mapping of N element

图3 SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料的SEM照片及P-BNNS-SSPCMs中B元素和N元素的EDS图

Fig. 3 SEM photos of SSPCMs and P-BNNS-SSPCMs and EDS mapping of B element and N element in P-BNNS-SSPCMs composites

2.1.4 POM分析

为了进一步观察相变材料的结晶形态,分析了PEG6000, SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs的POM照片,如图4所示。由图4a可知,PEG6000球晶大且清晰,呈“放射状+十字消光”特征,球晶尺寸可达数

百微米,说明纯PEG6000结晶时,分子链有序排列,形成大尺寸球晶、结晶度高。与PEG6000类似,SSPCMs的球晶尺寸略小、分布更密集,这主要是因为PEG与二异氰酸酯反应后限制了球晶的生长,导致球晶变小(图4b)。值得注意的是,P-BNNS-SSPCMs中的球晶显著细化,尺寸大幅减小,且数量急剧增加(图4c),这主要是因为P-BNNS作为纳米填料,提供大量成核位点,让PCMs结晶时多中心成核,球晶无法长大;同时,P-BNNS均匀分散在SSPCMs中,限制了球晶生长空间,也会进一步细化晶体。这种球晶细化会使得相变时热传递更稳定,同时,细化的晶体可有效减少大球晶断裂风险,提升材料的韧性,此外,P-BNNS优异的本征导热性能对相变复合材料整体导热性能的改善也具有积极作用。

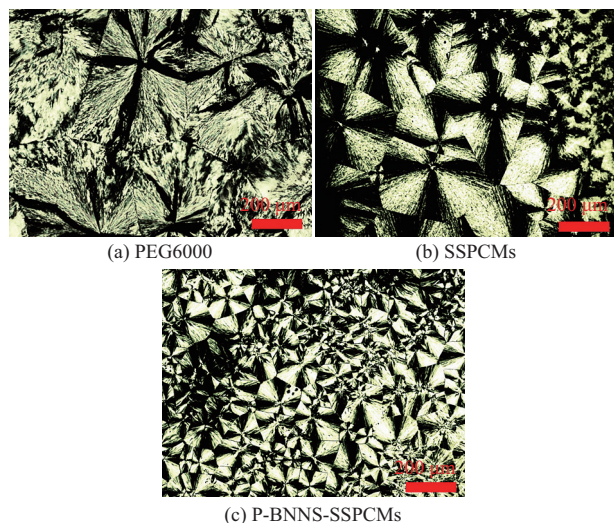


图4 PEG6000,SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料的POM照片
Fig. 4 POM photos of PEG6000,SSPCMs and P-BNNS-SSPCMs composites

2.2 相变复合材料的性能

2.2.1 DSC分析

通过DSC仪分析了PEG6000,SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料的相变行为,见图5和表1,在DSC测试升温 and 降温过程中,三种样品均表现出明显的吸热和放热行为,且相变特性与纯PEG的熔融和结晶过程相似,表明三种样品均能够有效地存储和释放潜热。其中,PEG6000的吸/放热峰的峰型窄且高,说明纯PEG结晶速度快、结晶度高,分子链能快速有序排列成晶体;与之相比,SSPCMs的吸/放热峰温度降低,峰宽变大,这主要归因于PEG与二异氰酸酯和扩链剂双(4-羟苯基)二硫醚反应后

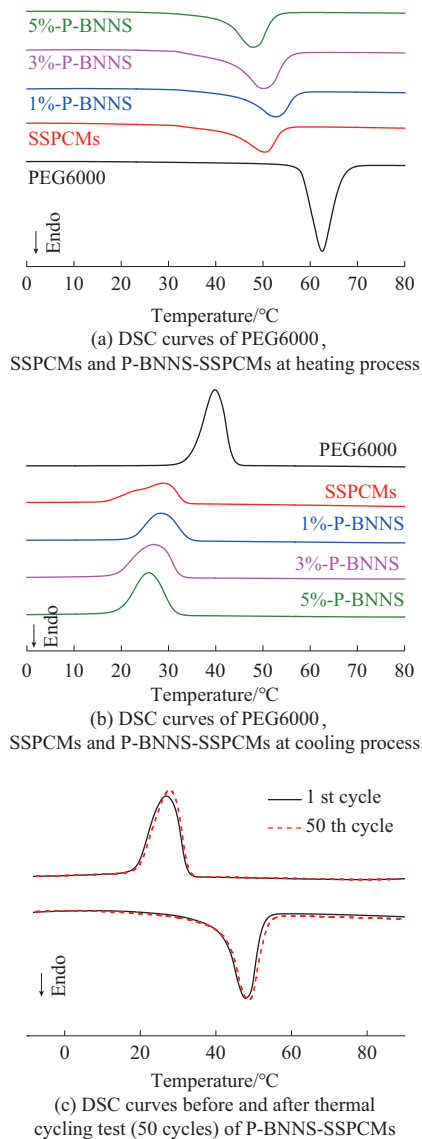


图5 加热过程和降温过程中PEG6000,SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料的DSC曲线以及P-BNNS-SSPCMs复合材料热循环50次前后的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of PEG6000,SSPCMs and P-BNNS-SSPCMs composites at heating process and cooling process and DSC curves of P-BNNS-SSPCMs before and after thermal cycling test (50 cycles)

表1 PEG6000,SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料的相变特性
Tab. 1 Phase change characteristics of PEG6000,SSPCMs and P-BNNS-SSPCMs composites

Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PEG6000	62.5	210.3	39.8	192.7
SSPCMs	50.3	128.1	29.0	104.0
1%-P-BNNS	52.7	133.4	28.4	111.9
3%-P-BNNS	50.0	123.0	27.0	99.5
5%-P-BNNS	47.8	105.2	25.8	98.4

Notes: T_m is melting temperature; ΔH_m is melting enthalpy; T_c is crystallization temperature; ΔH_c is crystallization enthalpy.

影响了分子链的规整排列。在 P-BNNS-SSPCMs 复合材料中,随着 P-BNNS 含量的增加,吸/放热峰持续降低、峰宽变大,这主要是因为 P-BNNS 作为异相成核剂提供了大量成核位点,让 PCMs 结晶时多中心成核,此外,均匀分散的 P-BNNS 通过化学键结合在聚合物分子链上,阻碍了分子链的运动,导致结晶变慢,使得峰宽增大,结晶温度降低。尽管 P-BNNS-SSPCMs 复合材料的熔融焓相较于纯 PEG 有所降低,但仍具备较高的热能存储密度,且经过 50 次升降温循环后,表现出与原始样品相似的相变行为(图 5c),表明 P-BNNS-SSPCMs 复合材料具有良好的热循环稳定性,这对于 SSPCMs 的长期应用至关重要。

2.2.2 TG 分析

图 6 为 PEG6000, SSPCMs 和 P-BNNS-SSPCMs 复合材料(P-BNNS 质量分数为 5%)的 TG 和 DTG 曲线。从图 6 可以看出,纯的 PEG6000 具有优异的热稳定性,最大热失重速率温度($T_{\max}$)可达 408.4 °C,这主要是因为 PEG 的分子结构相对简单,分子链排列较为有序规整,受热时不易发生断裂和重排。与之相比,SSPCMs 材料的热稳定性能出现降低,这主要是因为 PEG 与 IPDI 和扩链剂反应后,生成了氨基甲

酸酯基团($-\text{NH}-\text{COO}-$),使得分子链的规整性变差,且 C—N 键的键能明显低于 C—C 键和 C—O 键,在受热时,分子链更容易发生扭曲变形甚至断裂,从而导致 SSPCMs 复合材料在相对较低的温度下就开始分解。值得注意的是, P-BNNS 的添加使得 P-BNNS-SSPCMs 复合材料的起始分解温度出现提高,表现出较好的热稳定性,这表明 P-BNNS 的引入增强了复合材料的热分解能力。此外, P-BNNS 的引入还能显著提升复合材料的质量残留率。这主要是因为:一方面,氮化硼本身抗氧化、耐高温,分散在 SSPCMs 中可延缓复合材料的整体分解,提升残留质量^[28];此外,二维 P-BNNS 通过化学键与 PEG 分子链进行结合,能够有效阻碍分子链热运动,减慢分解速率,在高温条件下形成稳定结构。因此, P-BNNS-SSPCMs 复合材料展现出良好的热稳定性以及宽的工作温度范围,使其在高温储能、电子器件散热等高性能应用场景中拥有广泛的应用潜力。

2.2.3 导热性能分析

图 7 为 PEG6000, SSPCMs 及 P-BNNS-SSPCMs 复合材料的热导率,清晰呈现了热导率随材料体系及填料含量的变化规律。由图 7 可知,纯 PEG6000 主要依赖分子振动进行热传导,本征热导率仅为 0.25 W/(m·K),而未添加导热填料 SSPCMs 的热导率与纯 PEG6000 基本一致。随着 P-BNNS 含量增加, P-BNNS-SSPCMs 复合材料的热导率呈现持续上升趋势,最高可达 0.47 W/(m·K),且明显高于等量 BNNS 改性的 SSPCMs 材料[即图中的 5%-BNNS,其热导率为 0.39 W/(m·K)]。这主要归因于, P-BNNS 具有优异的本征热导率,能够有效促进声子的快速传导,且在高填料含量下, P-BNNS 填料

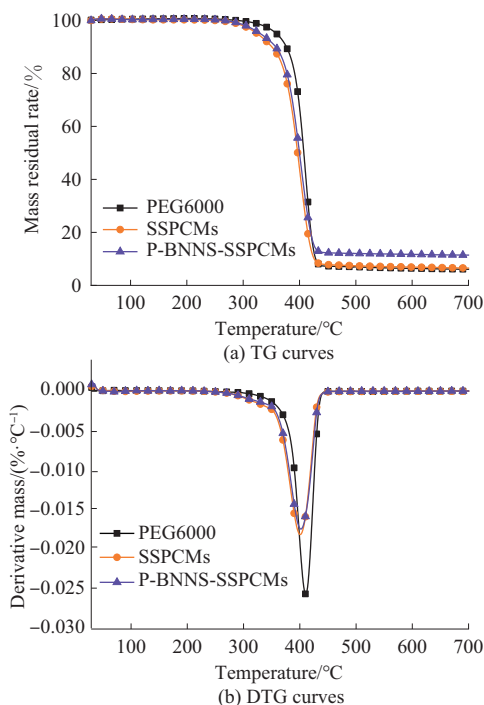


图 6 PEG6000, SSPCMs 以及 P-BNNS-SSPCMs 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 6 TG and DTG curves of PEG6000, SSPCMs and P-BNNS-SSPCMs composites

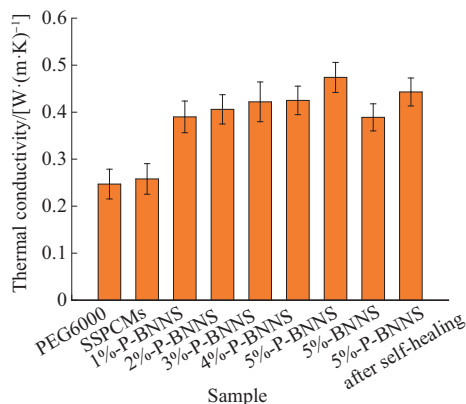


图 7 PEG6000, SSPCMs 以及 P-BNNS-SSPCMs 复合材料的热导率

Fig. 7 Thermal conductivities of PEG6000, SSPCMs and P-BNNS-SSPCMs composites

能够相互靠近或搭接,形成连续导热路径,加速热量传递;此外,与BNNS相比,P-BNNS能够与PEG在二异氰酸酯的作用下通过共价键结合在一起,有效降低了复合材料的界面热阻,减少了界面缺陷引起的声子散射。综上,P-BNNS的引入能够解决因PEG自身低导热性能在电子器件温控等领域的应用限制,加快相变过程中热吸收与释放速率,推动固-固相变材料在实际工程中的应用。

2.2.4 防泄漏分析

PEG基相变材料通常面临高温液体泄漏问题,突出的高温形状稳定性是SSPCMs在实际应用中的最大优势。为了对PEG6000,SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料的形状稳定性进行泄漏测试评估,将样品在80℃下加热一定时间,并用数码相机记录样品的形状变化,如图8所示。由图8可知,纯PEG6000逐渐熔化成透明液体,而在80℃加热30 min后,SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料均能大幅度保持其初始形状,无液体泄漏现象出现。这一结果表明P-BNNS-SSPCMs复合材料具有优异的形态稳定性和固-固相变性能。

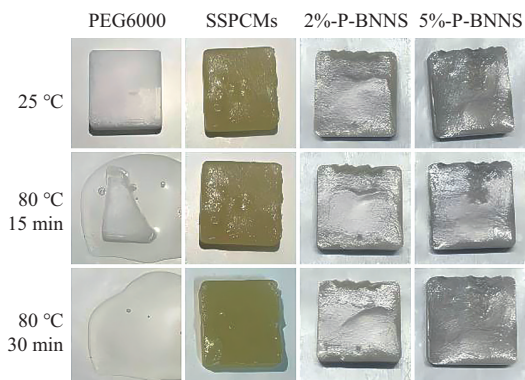


图8 PEG6000,SSPCMs以及P-BNNS-SSPCMs复合材料在25℃和80℃下的数码照片

Fig. 8 Digital photos of PEG6000,SSPCMs and P-BNNS-SSPCMs composites with different P-BNNS contents at 25 °C and 80 °C

2.2.5 自修复性能分析

为验证动态二硫键的引入对相变复合材料自修复性能的影响,利用刀片在样品的表面上引入微裂纹,然后对比样品在不同温度下的图像分析其自修复性能。图9为SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料在50℃下,时间间隔为5 min的自修复能力。如图9所示,在5 min后,SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs薄膜上的裂纹逐渐减小,都有明显的修复趋势,在10 min后P-BNNS-SSPCMs已经基本修复完全,而SSPCMs还能观察到少量裂纹。进一步测

定热导率可知,修复后的P-BNNS-SSPCMs复合材料热导率达0.44 W/(m·K)(图7),为初始样品的93.4%,这也表明P-BNNS-SSPCMs复合材料具有良好的修复效果。这主要是因为扩链剂双(4-羟苯基)二硫醚的添加为SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs引入了动态二硫键(—S—S—),其可在热刺激下可逆断裂与重组^[29],而P-BNNS填料表面的聚多巴胺含有丰富氨基和酚羟基,可通过氢键或共价键进一步增强相变复合材料的交联密度,以实现裂纹的界面修复。其次,BNNS本身具有高导热性,P-BNNS的添加能够加速热量传递至材料内部,促进材料的修复过程;同时,BNNS还可以通过物理缠结和化学键合限制分子链运动防止裂纹扩展。相较传统PEG基相变材料依赖不可逆的氨基甲酸酯键共价交联,P-BNNS-SSPCMs可通过动态二硫键的重组来实现优秀的自修复能力。

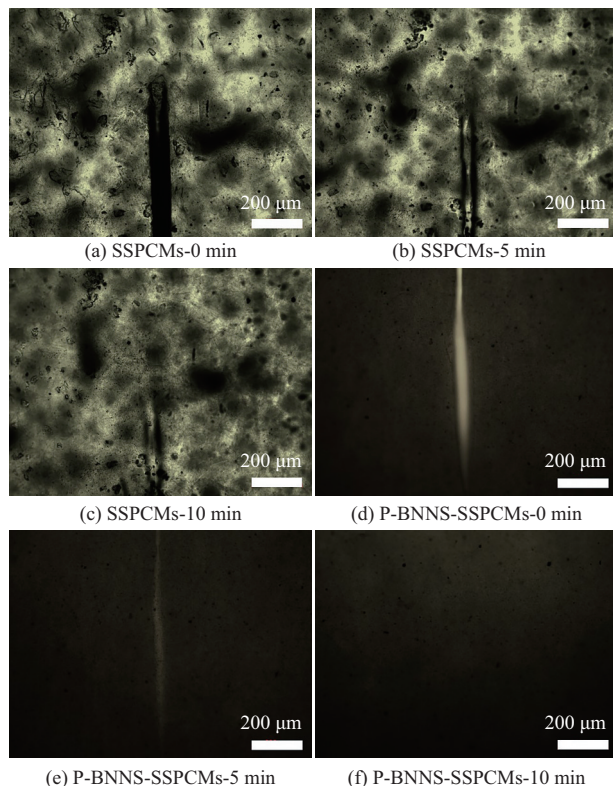


图9 SSPCMs和P-BNNS-SSPCMs复合材料的自修复过程的图像

Fig. 9 Images of self-healing process of SSPCMs and P-BNNS-SSPCMs composites

3 结论

(1)通过对氮化硼的碱处理和超声剥离,制备了羟基化BNNS,并利用多巴胺自聚合实现了BNNS的表面修饰。

(2)制备的P-BNNS显著提升了BNNS与PEG

基体的界面结合,能够均匀地分散在 SSPCMs 中,提供大量成核位点,使相变材料的球晶得到细化。

(3) P-BNNS-SSPCMs 复合材料具有高热储能密度和良好的导热性能,热导率可达 $0.47 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是纯 PEG6000 的 1.88 倍;此外,P-BNNS 的添加使得 P-BNNS-SSPCMs 复合材料的起始分解温度和质量残留率明显上升,热稳定性得到显著改善;P-BNNS-SSPCMs 复合材料还具有优异的形态稳定性和固-固相变性能,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 30 min 后,无液体泄漏现象出现;且由于动态交联网络的存在,P-BNNS-SSPCMs 复合材料还表现出良好的自修复能力。

参考文献

- [1] USMAN A, XIONG F, AFTAB W, et al. Emerging solid-to-solid phase-change materials for thermal-energy harvesting, storage, and utilization[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(41). DOI: 10.1002/adma.202202457.
- [2] HUANG Y F, LUO W X, CHEN W J, et al. Self-healing, adaptive and shape memory polymer-based thermal interface phase change materials via boron ester cross-linking[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496. DOI:10.1016/j.ccej.2024.153789.
- [3] YANG D N, TU S F, CHEN J D, et al. Phase change composite microcapsules with low-dimensional thermally conductive nanofillers: preparation, performance, and applications[J]. *Polymers*, 2023, 15. DOI:10.3390/polym15061562.
- [4] YANG J, ZHOU Y C, YANG L Y, et al. Exploring next-generation functional organic phase change composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(28). DOI: 10.1002/adfm. 202200792.
- [5] HU H L. Recent advances of polymeric phase change composites for flexible electronics and thermal energy storage system[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 195. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108094.
- [6] 徐众,李宏,吴恩辉,等.聚乙烯/石蜡复合相变材料的制备及热性能[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(3):31–39.
XU Zhong, LI Hong, WU Enhui, et al. Preparation and thermal properties of polyethylene/paraffin wax composite phase change materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(3):31–39.
- [7] YAN J H, HU D C, WANG Z Q, et al. Construction strategies and thermal energy storage applications of shape-stabilized phase change materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(4). DOI:10.1002/app.51550.
- [8] JING Y G, ZHAO Z C, CAO X L, et al. Ultraflexible, cost-effective and scalable polymer-based phase change composites via chemical cross-linking for wearable thermal management[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1). DOI: 10.1038/s41467-023-43772-4.
- [9] 陈艳,黎子琦,陈南豪,等.聚乙二醇基聚合物固固相变材料的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(1):124–139.
CHEN Yan, LI Ziqi, CHEN Nanhao, et al. Advances in polymeric solid-solid phase change materials based on polyethylene glycol[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(1):124–139.
- [10] CAO Y, ZHAO Z Z, ZENG X F, et al. High-performance polyimide/polypyrrole-CNTs@PEG composites for integrated thermal management and enhanced electromagnetic wave absorption[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, 8(1):104. DOI: 10.1007/s42114-024-01202-z.
- [11] CHEN Y H, MENG Y, ZHANG J Y, et al. Leakage proof, flame-retardant, and electromagnetic shield wood morphology genetic composite phase change materials for solar thermal energy harvesting[J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1). DOI: 10.1007/s40820-024-01414-4.
- [12] YAN J H, RUAN L, HU D C, et al. Microencapsulation of phase change materials with a soy oil-based polyurethane shell via pickering emulsion polymerization[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(12):6 814–6 825.
- [13] 李伟,王旭,张轶督,等.基于同轴静电纺丝的核壳相变纤维膜制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(6):72–78.
LI Wei, WANG Xu, ZHANG Yidu, et al. Preparation and properties of phase change fiber membranes with core-shell structure based on coaxial electrospinning[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(6):72–78.
- [14] HU X P, ZHU C B, WU H, et al. Large-scale preparation of flexible phase change composites with synergistically enhanced thermally conductive network for efficient low-grade thermal energy recovery and utilization[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 154. DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106770.
- [15] 徐瑾歌,谭蕉君,宋顺喜,等.固-固相变聚氨酯基储热材料的制备及光热性能[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(1):23–30.
XU Jingge, TAN Jiaojun, SONG Shunxi, et al. Preparation and photothermal properties of solid-solid phase change polyurethane-based heat storage materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(1):23–30.
- [16] WU Y H, CHEN M S, ZHAO G Z, et al. Recyclable solid-solid phase change materials with superior latent heat via reversible anhydride-alcohol crosslinking for efficient thermal storage[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(16). DOI:10.1002/adma.202311717.
- [17] DU X S, QIU J H, DENG S, et al. Flame-retardant and solid-solid phase change composites based on dopamine-decorated BP nanosheets/Polyurethane for efficient solar-to-thermal energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2021, 164:1–10.
- [18] LI X Y, WANG H B, YUAN S P, et al. NIR-induced self-healing and recyclable polyurethane composites based on thermally

- reversible cross-linking for efficient solar-to-thermal energy storage[J]. *Polymer*, 2022, 250. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124885.
- [19] XIA Y P, ZHANG H Z, HUANG P R, et al. Graphene-oxide-induced lamellar structures used to fabricate novel composite solid-solid phase change materials for thermal energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362:909–920.
- [20] DU X S, QIU J H, DENG S, et al. $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx@PDA}$ -integrated polyurethane phase change composites with superior solar-thermal conversion efficiency and improved thermal conductivity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(14):5 799–5 806.
- [21] HU D C, LIU H Q, YANG M Z, et al. Construction of boron nitride nanosheets-based nanohybrids by electrostatic self-assembly for highly thermally conductive composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(4):3 201–3 211.
- [22] LIU C L, DUAN X Y, ZHANG W, et al. Stable self-crosslinking phase change composites with vertically aligned boron nitride for high thermal conductivity thermal interface materials[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(11):19 829–19 837.
- [23] WU B J, ZHANG H Z, HUANG C W, et al. Wire-sheet assembly construction of boron nitride/single-walled carbon nanotube shape-stabilized phase change composites for light-thermal energy conversion and storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 47. DOI:10.1016/j.est.2021.103914.
- [24] HUANG L, NING J Y, YANG Y Y, et al. Thermal-conductive, dynamic cross-linked solid-solid phase change composites toward sustainable energy utilization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(19):6 448–6 457.
- [25] TIAN C, NING J Y, YANG Y Y, et al. Super tough and stable solid-solid phase change material based on π - π stacking[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132447.
- [26] XU H L, JIANG L, YUAN A Q, et al. Thermally-stable, solid-solid phase change materials based on dynamic metal-ligand coordination for efficient thermal energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421. DOI:10.1016/j.cej.2021.129833.
- [27] HU D C, MA W S, ZHANG Z L, et al. Dual bio-inspired design of highly thermally conductive and superhydrophobic nanocellulose composite films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9):11 115–11 125.
- [28] BAO Q R, HE R, LIU Y, et al. Multifunctional boron nitride nanosheets cured epoxy resins with highly thermal conductivity and enhanced flame retardancy for thermal management applications[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 164. DOI:10.1016/j.compositesa.2022.107309.
- [29] YANG A S, HUANG R, JIANG Z N, et al. Recyclable solid-solid phase change materials with excellent reprocessing properties based on dynamic disulfide bonds[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(2):1 499–1 508.