

文章编号:0253-4339(2025)04-0075-12

doi:10.12465/j.issn.0253-4339.2025.04.075

## PA/SEBS 复合定型相变材料制备与蓄热性能优化

唐溯<sup>1</sup> 郑子麇<sup>1</sup> 魏翰泽<sup>1</sup> 郑春元<sup>2</sup> 李斌<sup>2</sup> 魏子清<sup>1</sup> 翟晓强<sup>1</sup>

(1 上海交通大学机械与动力工程学院 上海 200240; 2 美的楼宇科技事业部 佛山 528000)

**摘要** 针对固-液相变复合材料因封装复合效应导致蓄热性能低的问题,基于熔融共混法制备了石蜡(PA)/氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)复合定型相变材料,通过调控工艺参数设计多孔网状结构,优化了材料蓄热性能。确定了SEBS封装PA的最佳质量配比为2:8,80%PA/20%SEBS复合材料定型效果良好,质量维持率保持在99%以上。正交试验结果表明:工艺参数对材料的封装性能和蓄热性能影响显著,9组80%PA/20%SEBS样品相变焓的极差高达28 J/g。其中,熔融温度从150℃升至200℃时,相变焓值提升8%。最终确定了优化的PA/SEBS熔融共混工艺参数:共混时间为2 h、温度为200℃、搅拌速率为100 r/min、直接冷却至室温,该制备工艺下的复合材料相变焓值达到161.2 J/g(结晶度为99.3%)。

**关键词** 复合定型相变材料;多孔网状结构;蓄热性能;封装性能;正交试验

**中图分类号**:TB332;TK02;O414.13

**文献标识码**:A

## Preparation and Thermal Storage Performance Optimization of PA/SEBS Composite-Shaped Phase Change Materials

Tang Su<sup>1</sup> Zheng Ziao<sup>1</sup> Wei Hanze<sup>1</sup> Zheng Chunyuan<sup>2</sup> Li Bin<sup>1</sup> Wei Ziqing<sup>1</sup> Zhai Xiaoqiang<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China; 2. Midea Building Technologies, Foshan, 528000, China)

**Abstract** To address the low thermal storage performance of solid-liquid phase change composites caused by the encapsulation composite effect, composite-shaped phase change materials based on paraffin (PA)/hydrogenated styrene-butadiene block copolymer (SEBS) were prepared using the melt-blending method. A porous mesh structure was designed to optimize the thermal storage performance of the materials through the modulation of process parameters. First, the optimal mass ratio of SEBS-encapsulated PA was determined to be 2:8; at this ratio, the 80% PA/20% SEBS composite material was well-shaped, and the mass retention rate was maintained above 99%. Furthermore, the results of the orthogonal experiments showed that the process parameters significantly affected the encapsulation and thermal storage properties of the materials, and the extreme difference in the enthalpy of phase change of the nine groups of 80% PA/20% SEBS samples was as high as 28 J/g. Among them, the enthalpy of phase change was increased by 8% when the melting temperature was increased from 150℃ to 200℃. The results of the orthogonal experiments also showed that the phase change enthalpy of the 80% PA/20% SEBS composites increased by 8%. The optimized PA/SEBS melt blending process parameters were finally determined as: blending time of 2 h, temperature of 200℃, stirring rate of 100 r/min, and direct cooling to room temperature. Under this preparation process, the phase transition enthalpy of the composites reached 161.2 J/g with 99.3% crystallinity.

**Keywords** composite shaped phase change materials; porous mesh structure; thermal storage properties; encapsulation properties; orthogonal experiments

全球能源危机背景下,高效的储能装置与系统对于缩小能源供需缺口、提升能源效率至关重要<sup>[1]</sup>。相变材料(phase change materials, PCM)是在相变过程中能够在相对恒温状态下吸收或释放大潜热的物质,以高潜热、低热回收温差,以及可重复利用等优势<sup>[2-4]</sup>,作为储能介质被广泛应用于各个热存储和热管理领域,包括热泵系统、建筑围护结构、汽车热管理系统和太阳能热系统等<sup>[5-8]</sup>。根据化学成分,常见的

相变材料可分为无机物(盐<sup>[9-10]</sup>、盐水合物<sup>[11-12]</sup>)和有机物(脂肪酸<sup>[13]</sup>、醇<sup>[14]</sup>、烷烃<sup>[15]</sup>)2种<sup>[16]</sup>。相比于无机相变材料,有机相变材料通常具备低腐蚀性和无过冷度等优点<sup>[17]</sup>,其中,石蜡由于价格低廉且具有良好的热物性(高潜热和低过冷度)被广泛应用<sup>[18]</sup>。对于储能材料而言,封装性能是材料技术应用的基础,蓄热性能决定了换热能力,该2项性能是最基础与最关键的性

主流制备工艺通常采用多孔网状结构封装相变材料, 保证其不泄漏, 同时通过多孔支撑材料最大程度地吸附相变材料, 使得复合相变材料 (composite phase change materials, CPCM) 兼具良好的蓄热性能。优良的多孔网状结构主要包括大孔材料 (聚合物<sup>[19-23]</sup>) 和介孔材料 (二氧化硅<sup>[24-25]</sup>, 纳米颗粒<sup>[26-27]</sup>) 2 大类。Tang Jia 等<sup>[28]</sup> 用分层多孔聚合物 HPP 封装了质量分数为 75% 的十八醇, 相变焓高达 169.2 J/g; R. A. Mitran 等<sup>[24]</sup> 用介孔二氧化硅封装了质量分数为 83% 的月桂酸, 相变焓高达 124 J/g; W. Aftab 等<sup>[29]</sup> 总结了多种纳米多孔材料可以解决相变材料的泄漏问题, 且越小的孔隙能通过更强的毛细力有效封装相变材料<sup>[30]</sup>; Wang Chongyun 等<sup>[26]</sup> 用多种纳米级和微米级的多孔碳有效封装了质量分数为 90% 的聚乙二醇。相比于基于大孔网络的半封装形式, 基于介孔网络的全封装形式能够通过更强的吸附

性能封装质量占比更高的相变材料。

然而, 基于介孔网络的全封装形式下, 复合相变材料的相变焓远低于理论焓值 (纯 PCM 相变焓 × 质量占比), 这主要是由于介孔孔径小, PCM 难以有序排列形成结晶度, 如图 1 所示。Gao Hongyi 等<sup>[31]</sup> 总结了以介孔材料为基底的复合相变材料的相变焓值仅处于理论值的 40% ~ 75% 范围内。而 Tang Jia 等<sup>[32]</sup> 用经化学方式调控的聚合物大孔网络结构封装质量分数为 85% 聚乙二醇, 并形成了高结晶度, 复合材料实际焓值 (164.9 J/g) 接近理论焓值 (168.9 J/g)。Wang Chongyun 等<sup>[26]</sup> 通过对比纳米级和微米级碳材料封装 PCM 后的蓄热性能, 也发现用微米级的大孔材料封装 PCM 更有利于减少封装复合效应<sup>[31]</sup> 下的焓损失。因此, 为了保证储能相变材料的封装性能和热性能, 基于大孔网络的半封装形式成为更优选择。

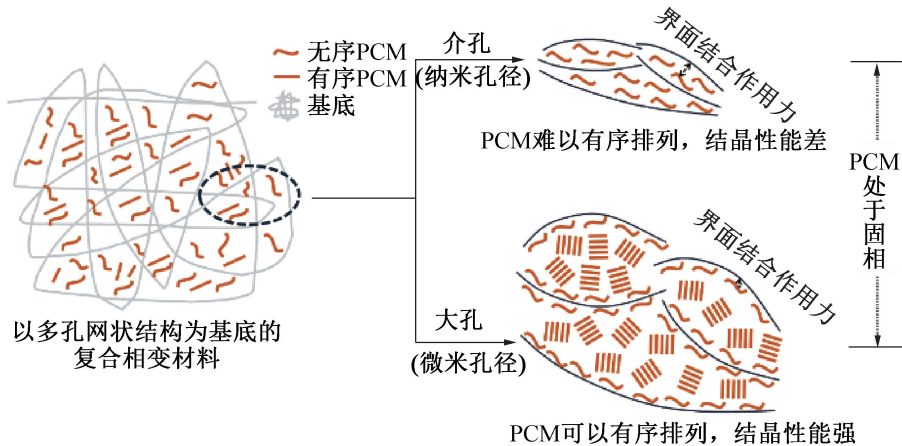


图 1 介孔和微孔网状结构封装 PCM 示意图 (封装复合效应)

Fig.1 Mesoporous and microporous mesh encapsulated PCM (encapsulation compound effect)

综上所述, 通过多孔网状结构在宏观层面有效封装相变材料的研究已经较为成熟, 但从微观机理出发, 通过设计基底的多孔网状结构, 以优化复合相变材料热性能的研究仍然较为缺乏。

因此, 本文通过调控工艺参数设计微观结构, 优化定型相变材料的热物性能。采用 SEBS (styrene ethylene butylene styrene) 为支撑材料, 大孔网状结构能够提供足够的空间促进 PCM 有序排列, 从而保证其蓄热性能 (结晶性能); 采用石蜡 (paraffin, PA) 为相变材料, 制备了 PA/SEBS 复合相变材料, 其相变温度约为 55 °C, 可广泛应用于热泵和太阳能热系统<sup>[5-8]</sup>。首先, 通过宏观维度定性与定量的表征手段, 确定了 SEBS:PA 的最佳质量配比; 进一步地, 通过正交试验, 针对 PA/SEBS 复合材料的熔融制备工艺参数进行调控从而设计微观网状结构, 强化了体系

的蓄热性能, 并确定了工艺的优化选参。

## 1 复合材料制备

### 1.1 材料与设备

实验材料: 石蜡 (PA) 来源于北京百灵威科技有限公司, 液态为无色液体, 固态为白色结晶; 氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SEBS) 来源于 Sigma-Aldrich 上海贸易有限公司, 常温下为白色颗粒状固体。

实验仪器: 精密天平 (精度为 0.1 mg)、搅拌器、油浴加热锅、烘箱等。

分析仪器与测试参数: 采用 DSC 2500 型的差示扫描量热仪测试相变特性, 测试 0 ~ 70 °C 的温度区间, 升降温速率为 5 °C/min; 采用 Nicolet 6700 型的红外光谱仪测试材料成分; 采用 Gemini 300 型的冷冻高分辨扫描电镜测试微观结构。

表 1 基于大孔和介孔网状结构的复合材料性能对比

Tab.1 Comparison of properties of composites based on macroporous and mesoporous mesh structures

多孔网状结构类型	封装原理	封装形式	孔尺寸	孔隙吸附性能	PCM 结晶性能	CPCM 蓄热性能	多孔网状结构基底
介孔网状结构 <sup>[24-27,29-31]</sup>	将 PCM 吸附于孔道并填充	全封装	介孔 (2~50 nm)	高	低	较低	SiO <sub>2</sub> 、多孔碳材料、纳米颗粒
大孔网状结构 <sup>[19-23,28,32]</sup>	将 PCM 吸附于骨架表面并堆积	半封装	大孔 (>50 nm)	较高	较高	较高	聚合物 (HDPE、PP、PMMA、热塑性弹性体)

### 1.2 采用聚合物网状结构封装相变材料

相比于原位聚合法<sup>[33]</sup>和溶液浇铸法<sup>[23]</sup>等制备工艺,熔融共混法具有工艺步骤少、操作简单的优良特性,大致分为熔融共混、倒入模具、冷却、成型脱模 4 个阶段。基于熔融共混法制备 PA/SEBS 复合定型相变材料样品,工艺流程如图 2 所示。为了使高分子基底最大程度地吸附相变材料,获得良好的封装性能和蓄热性能,设置 7 组对照实验确定 SEBS:PA 的最佳质量

配比。其中,每组样品的总质量约 18 g,PA 的质量分数分别为 67%、70%、74%、77%、80%、85%、90%。

制备过程的具体步骤:1)在熔融共混阶段,将一定质量的 SEBS 和 PA 混合,在油浴加热锅中恒温搅拌(200 °C,2 h);2)当溶液体系充分混合后将其倒入模具;3)进入冷却阶段,将模具在烘箱中以一定速率冷却至室温;4)将模具拿出置于室温环境下,待样品成型后脱模。

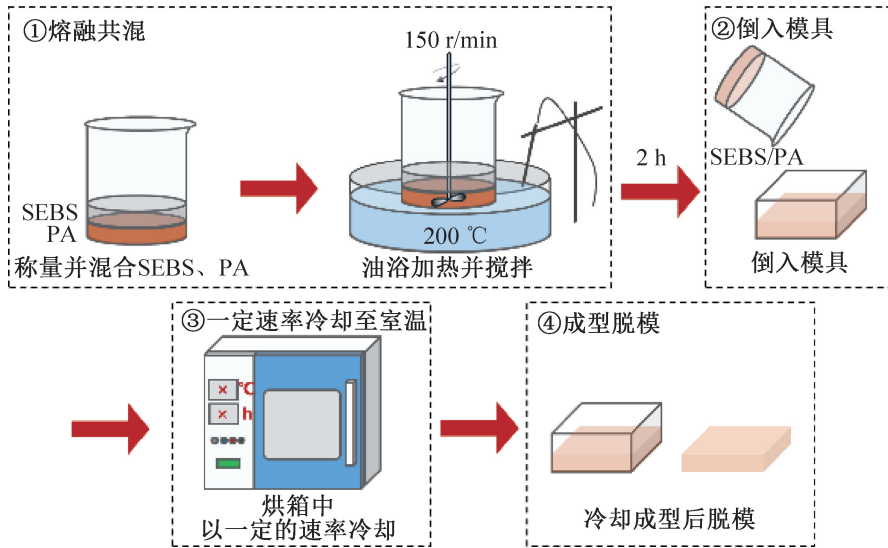
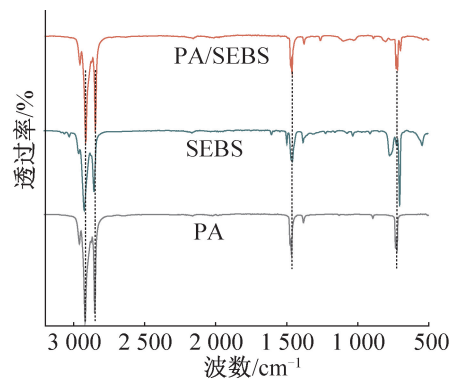


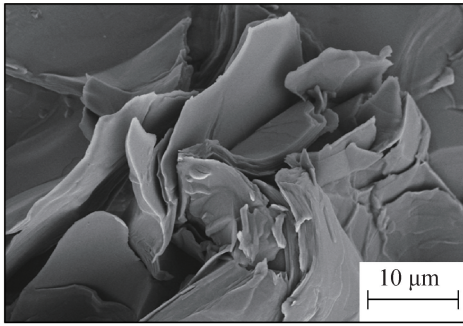
图 2 基于熔融共混法制备 PA/SEBS 高分子定型相变材料

Fig.2 Preparation of PA/SEBS polymer stereotyped phase change material based on melt blending method

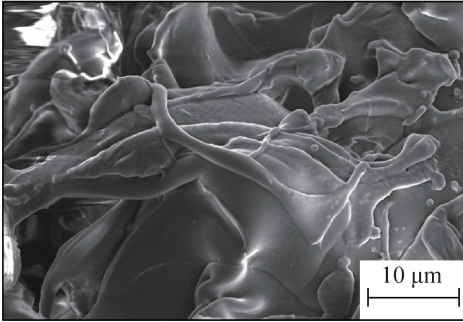
熔融共混法制备 PA/SEBS 的过程为物理熔融相混的过程。由图 3(a)所示红外光谱曲线可知,PA/SEBS 二元复合材料的特征峰与 SEBS、PA 材料的特征峰相同,没有出现新峰。这表明 SEBS 和 PA 混合生成 PA/SEBS 的过程为物理过程,化学键并未发生改变。图 3(b)~(d)所示分别为 PA、SEBS 和 PA/SEBS 的微观结构形貌,PA 与 SEBS 通过高温熔融共混的物理方式相结合,其中 SEBS 高分子链在高温下发生物理交联行为,形成了微米级的大孔网络骨架结构,而 PA 被吸附在骨架表面并堆积。



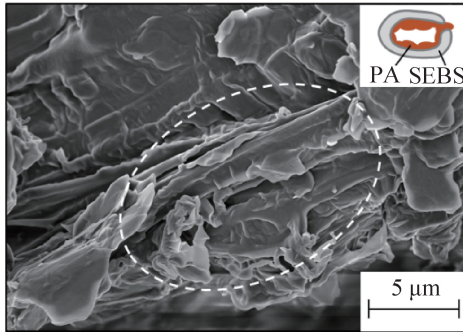
(a) PA、SEBS和PA/SEBS的红外光谱曲线



(b) 层状结构的PA



(c) 卷绕式结构的SEBS



(d) 以网络骨架结构为基底的PA/SEBS

图 3 基于物理共混方式形成的 PA/SEBS 复合材料  
Fig.3 PA/SEBS composites formed based on physical blending method

### 1.3 复合材料的蓄热性能优化

调控制备工艺参数会直接影响复合材料的微观结构。不同制备温度或共混时间等会影响高分子链的排列行为,使其发生物理交联而形成不同的孔隙,进而影响 PCM 的填充量(封装性能)和结晶性能(蓄热性能),如图 4 所示。

为了进一步提升复合相变材料的热物性能,通过调控熔融共混工艺参数设计材料微观结构,设置以共混时间、温度、搅拌速率和冷却速率为变量的 4 因素 3 水平的  $L_9(3^4)$  正交试验,制备 9 组 PA/SEBS 复合材料样品,以相变焓为评价指标,获得优化工艺参数。正交变量设计和实验方案分别如表 2 和表 3 所示。其中,每组样品的总质量约为 18 g,PA 的质量分数为 80%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PA/SEBS 复合相变材料的封装性能

封装性能是复合相变材料技术应用的基础,在宏观层面上通过定型效果和质量维持率 2 个指标分别定性和定量地衡量该性能,其中质量维持率  $K$  的计算如式(1)所示。将 7 组含不同质量分数的 PA/SEBS 样品放在滤纸上,并置于 70 °C (远高于 PA 相变温度)烘箱中恒温加热 2 h 观察渗漏情况。

$$K = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_0$ 、 $m_1$  分别为复合材料加热前、后的质量,g。

由图 5 进行定性分析可知,当 PA 质量分数提升至 85% 及以上时,复合材料出现明显的相变材料泄漏现象,定型效果不佳。结合图 6 可知,70 °C 烘箱中加热 1 h 起,85%PA/15%SEBS 和 90%PA/10%SEBS

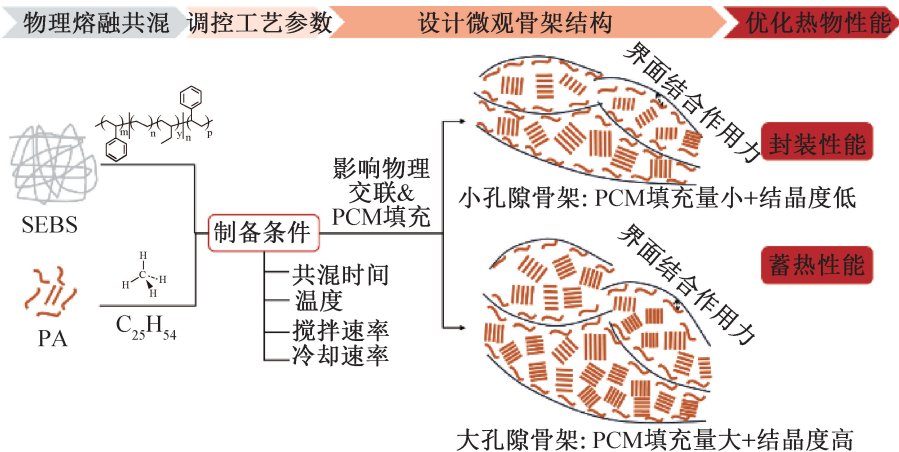


图 4 不同工艺参数对高分子定型相变材料微观结构的影响

Fig.4 Effect of different process parameters on the microstructure of polymerized stereotyped phase change materials

表 2 针对 80%PA/20%SEBS 样品制备的 4 因素 3 水平正交变量设计

Tab.2 4-factor, 3-level orthogonal variable design for 80% PA/20% SEBS sample preparation

水平	A 共混时 间/h	B 温度/ ℃	C 搅拌速率/ (r/min)	D 冷却速率/ (℃/min)
1	1.0	150	70	2
2	1.5	175	100	4
3	2.0	200	150	直接冷却至室温

注:对 4 因素的上下限水平选取进行分析说明。

1. 共混时间:基于熔融共混法,且采用相容性较好的聚合物基底和 PCM 高温共混的时间一般为 1~2 h<sup>[22,34-36]</sup>;此外,实验观察发现 SEBS 和 PA 在共混 1 h

后处于完全相溶的浑浊液态,共混 2 h 后处于完全相溶的清澈液态。

2. 温度:SEBS 玻璃化转变温度为 140~160 ℃,因此采用 150 ℃为下限;实验观察发现温度从 150 ℃升至 200 ℃时,SEBS 从粉末状完全转变为液态的时间从 40 min 快速降至 15 min,且综合考虑工业应用的节能性与安全性,设置上限为 200 ℃。

3. 搅拌速率:SEBS 和 PA 相容性高,取经验值 150 r/min 作为上限;实验观察发现搅拌速率为 70 r/min,能保证其他工艺参数处于下限时(共混时间为 1 h、温度为 150 ℃)的 PA/SEBS 二元溶液均匀混合,以此为下限。

4. 冷却速率:熔融共混法一般采用直接冷却至室温的工艺<sup>[20,34-35,37]</sup>,为充分考虑冷却速率变量的影响,另增加 2、4 ℃/min 的 2 组冷却速率水平。

表 3 针对 80%PA/20%SEBS 样品制备的 4 因素 3 水平的 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验方案

Tab.3 4-factor, 3-level L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) orthogonal experimental protocol for 80%PA/20%SEBS sample preparation

样品	A	共混 时间/h	B	温度/℃	C	搅拌速率/ (r/min)	D	冷却速率/ (℃/min)	评价指标
1	1	1.0	1	150	1	70	1	2	
2	2	1.5	2	175	2	100	1	2	
3	3	2.0	3	200	3	150	1	2	
4	3	2.0	1	150	2	100	2	4	
5	1	1.0	2	175	3	150	2	4	相变焓
6	2	1.5	3	200	1	70	2	4	
7	2	1.5	1	150	3	150	3	直接冷却至室温	
8	3	2	2	175	1	70	3	直接冷却至室温	
9	1	1	3	200	2	100	3	直接冷却至室温	

注:A、B、C、D 列代表该因素对应的水平,用数字 1、2、3 表示。

中的相变材料 PA 快速渗漏,K 快速下滑至 90% 及以下。总结来看,PA 质量分数在 80% 及以下时,PA/SEBS 复合材料具有良好的封装性能,定型效果佳且 K 维持在 99% 以上。

## 2.2 PA/SEBS 复合材料的蓄热性能分析

相变特性主要包括相变过程的相变焓和相变温度,在实际应用中,材料的蓄热能力由相变焓决定,而应用场景则取决于相变温度的高低<sup>[38]</sup>。通过 DSC 测试获得复合材料的相变特性,图 7 所示为不同 PA 质量分数(67%~90%)PA/SEBS 样品的 DSC 曲线。图 8 所示为不同质量分数 PA/SEBS 的相变焓和过冷度。

首先,对复合材料的相变焓进行分析。由图 8 可知,随着 PA 质量分数的减少,PA/SEBS 复合材料的

相变焓持续降低,这是由于聚合物基底 SEBS 在纯 PA 相变温度范围内无相变特性,仅 PA 为复合相变材料提供了相变焓。其中,PA 质量分数为 85%、90% 的 PA/SEBS 较纯 PA 的相变焓降幅明显,结合前述其封装性能测试可知,这主要是由于 SEBS 聚合物基底难以承载 85% 及以上质量分数的 PA,使得相变焓流失明显。

此外,PA/SEBS 复合材料的相变焓值远小于理论焓值,通过式(2)计算复合材料结晶度  $\eta$ ,则含质量分数 90%~67%PA 的 7 组 PA/SEBS 复合材料结晶度依次为 93%、95%、98%、93%、89%、81%、76%,均小于 100%。这是因为聚合物基底通过物理交联作用形成的骨架结构对 PCM 具有界面结合力的作用,如图 1 所示,因此靠近界面的 PCM 在吸附力作用下

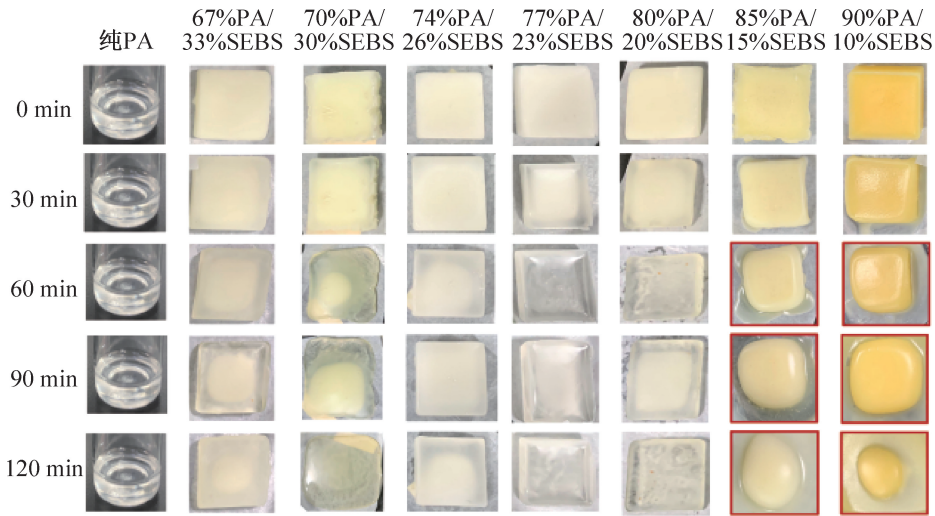


图 5 不同质量分数 PA/SEBS 在 70 °C 下的定型效果

Fig.5 Styling effect of different mass fractions of PA/SEBS at 70 °C

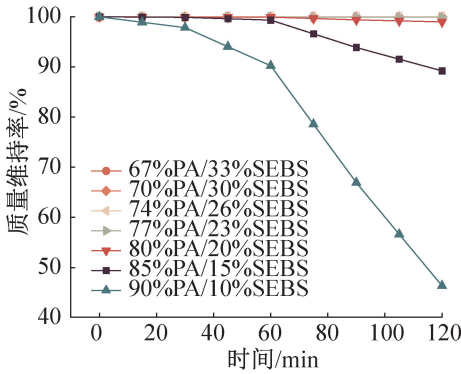


图 6 不同质量分数 PA/SEBS 在 70 °C 下的质量维持率

Fig.6 Mass maintenance of PA/SEBS at 70 °C with different mass fractions

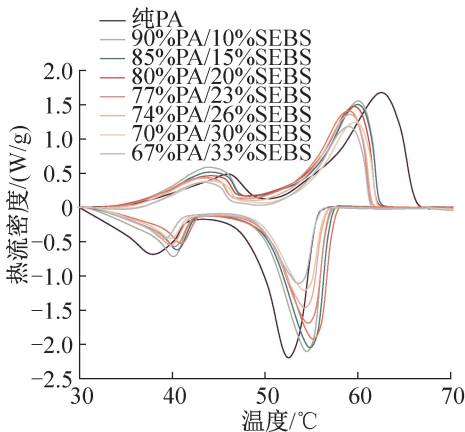


图 7 不同质量分数 PA/SEBS 的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of PA/SEBS with different mass fractions

无法有序排列,使得整体结晶性能有所下降。从计算结果可知,在 80% PA/20% SEBS 的骨架结构中,PA 能以较高的填充量和相对最高的结晶度具有较高的相变焓。

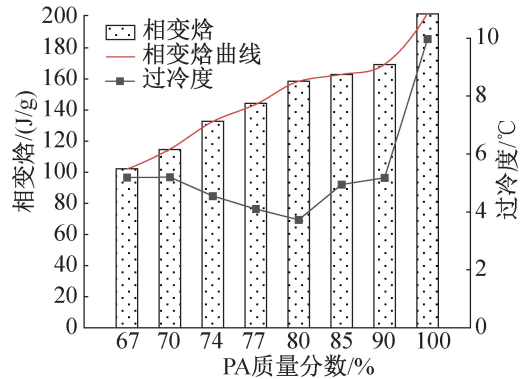


图 8 不同质量分数 PA/SEBS 的相变焓和过冷度

Fig.8 Enthalpy of phase transition and supercooling of PA/SEBS with different mass fractions

$$\eta_{PA/SEBS} = \frac{\Delta H_{m,PA/SEBS}}{\Delta H_{m,PA} \omega_{PA}} \quad (2)$$

式中:  $\Delta H_{m,PA/SEBS}$  为 PA/SEBS 复合材料的熔化焓, J/g;  $\Delta H_{m,PA}$  为纯 PA 的熔化焓, J/g;  $\omega_{PA}$  为 PA/SEBS 复合材料中 PA 的质量分数, %。

其次,对复合材料的相变温度进行分析。表 4 所示为不同质量分数 PA/SEBS 的相变特性参数。由表 4 可知,相比于纯 PA, PA/SEBS 复合材料的熔化温度均有所下降,凝固温度均有所上升,使得过冷度(相变材料在冷却过程中实际开始结晶的温度与理论结晶温度之差)降低,过冷度  $\Delta T$  的计算如式(3)所示。这是由于在骨架结构的界面结合力作用下,部分 PA 呈无序排列,这使其在熔化过程中更易趋向无序排列,在凝固过程中更难趋向有序排列。如图 8 所示, 80%PA/20%SEBS 复合材料过冷度最低,储放热温度匹配有利于提升热能利用效率。

$$\Delta T = T_m - T_c \quad (3)$$

式中:  $T_m$  为材料熔化峰值,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $T_c$  为材料凝固峰值,  $^{\circ}\text{C}$ 。

综上, 80%PA/20%SEBS 复合相变材料兼具优良的封装性能和蓄热性能(高相变焓和过低冷度), 即 SEBS:PA 的最佳质量配比为 2:8。

表 4 不同质量分数 PA/SEBS 的相变特性参数

Tab.4 Phase transition characteristic parameters of PA/SEBS with different mass fractions

复合材料	熔化温度/ $^{\circ}\text{C}$	熔化峰值/ $^{\circ}\text{C}$	熔化焓/(J/g)	凝固温度/ $^{\circ}\text{C}$	凝固峰值/ $^{\circ}\text{C}$	凝固焓/(J/g)	结晶度/%
纯 PA	54.51	62.49	202.84	56.11	52.52	192.26	100
90%PA/10%SEBS	53.82	60.13	169.44	57.05	54.95	168.12	93
85%PA/15%SEBS	53.79	60.02	162.96	57.51	55.07	159.60	95
80%PA/20%SEBS	53.77	59.01	158.76	58.02	55.28	151.32	98
77%PA/23%SEBS	53.21	58.71	144.36	57.5	54.61	135.84	92
74%PA/26%SEBS	53.60	58.96	132.96	57.02	54.41	121.20	89
70%PA/30%SEBS	54.41	59.60	114.72	57.02	54.40	100.20	81
67%PA/33%SEBS	53.81	58.80	102.24	56.21	53.61	95.52	75

### 2.3 工艺调控对 PA/SEBS 复合材料的封装性能影响分析

为进一步提高 PA/SEBS 复合材料的热物性能, 利用调控工艺参数的物理手段, 在微观层面设计 SEBS 聚合物基底的网络骨架结构。针对 80%PA/20%SEBS 材料调控制备工艺参数, 通过  $L_9(3^4)$  正交试验对比分析, 研究不同工艺参数对材料封装性能和蓄热性能的影响。其中, 封装性能通过定型效果和流变特性来表征。

首先, 分析 9 组 80%PA/20%SEBS 正交试验样品的定型效果差异。将 9 组样品置于滤纸上, 并放在  $70^{\circ}\text{C}$  烘箱中加热 2 h, 观察其渗漏效果。由图 9 可知, 不同熔融制备工艺参数下, 9 组 80%PA/20%SEBS 复合材料样品均具有良好的定型效果。结合表 5 可知, 其质量

维持率均处于 99.5% 以上的高水平。综上可知, 9 组正交试验样品定型效果均较为优秀, 未呈现明显差异性。

其次, 对 9 组正交试验样品的流变特性进行分析, 通过流变转换速率  $y$  来表征, 具体采用样品在流变过程中硬凝胶状态面积占比来衡量, 计算方式如式 (4) 所示。由图 9 和图 10 可知, 在不同工艺参数的熔融共混制备方式下, 9 组 80%PA/20%SEBS 复合材料的流变特性呈现明显的差异性, 从硬凝胶状态转变为软凝胶状态的速率明显不同。

$$y = S_{\text{hard}}/S \quad (4)$$

式中:  $S_{\text{hard}}$  为硬凝胶状态面积,  $\text{m}^2$  (指图 9 中初始弹性较小的白色不透明状态, 与其对应的为弹性较大的软凝胶状态, 指图 9 中样品加热后转变的透明状态);  $S$  为样品总面积,  $\text{m}^2$ 。

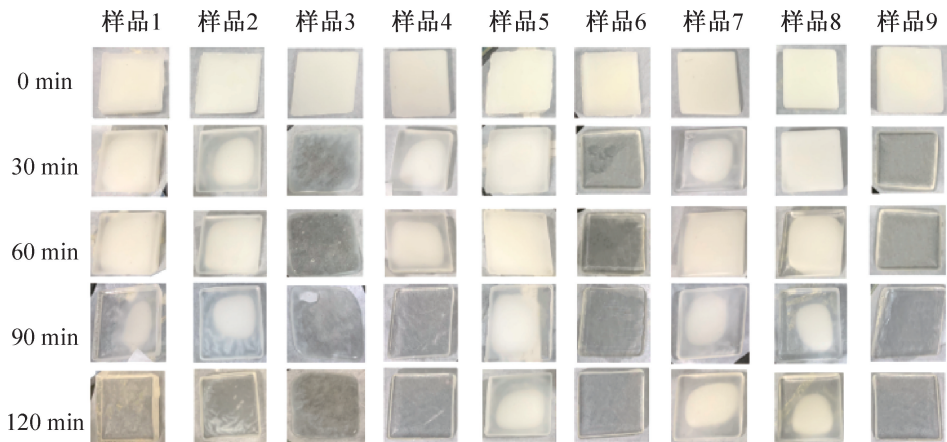


图 9 9 组质量分数 80%PA/20%SEBS 正交试验样品在  $70^{\circ}\text{C}$  下的定型效果

Fig.9 Styling effect of 9 sets of mass fraction 80%PA/20%SEBS orthogonal experimental samples at  $70^{\circ}\text{C}$

表 5 9 组质量分数 80%PA/20%SEBS 正交试验样品在 70 °C 下的质量维持率

Tab.5 Mass maintenance of 9 sets of mass fraction 80%PA/20%SEBS orthogonal experimental samples at 70 °C

样品	质量/g					K/%
	0 min	30 min	60 min	90 min	120 min	
1	11.56	11.56	11.55	11.55	11.55	99.9
2	7.97	7.97	7.97	7.97	7.96	99.9
3	3.54	3.53	3.53	3.53	3.53	99.7
4	8.15	8.15	8.14	8.14	8.14	99.9
5	9.47	9.47	9.46	9.47	9.46	99.9
6	8.91	8.91	8.90	8.90	8.90	99.9
7	7.14	7.13	7.13	7.13	7.13	99.9
8	10.49	10.49	10.49	10.49	10.49	100.0
9	7.87	7.86	7.86	7.86	7.85	99.7

由图 10 计算结果可知,流变转换速率最快的是样品 3、6、9,其在 70 °C 加热 30 min 后即完全转换为软凝胶状态;其次,样品 2、4、7 在加热 60 min 后,50% 以上面积转换为软凝胶状态;最后,样品 1、5、8 在加热 90 min 后,50% 以上面积转换为软凝胶状态。因此,不同制备工艺参数对复合相变材料的流变特性影响显著。

### 2.4 工艺调控对 PA/SEBS 复合材料的蓄热性能影响分析

通过调控工艺参数设计 PA/SEBS 复合材料的微观结构,进而影响 SEBS 骨架结构中 PA 的结晶性能,优化相变焓并获得最佳工艺参数。

采用差示扫描量热仪(DSC)对不同制备工艺参数下的 9 组 80%PA/20%SEBS 正交试验样品进行测试,DSC 曲线如图 11 所示。从相变焓来看,如图 12 所示结果,不同熔融工艺制备参数下,80%PA/20%SEBS 复合材料的相变焓值差异显著,结合表 6 计算,

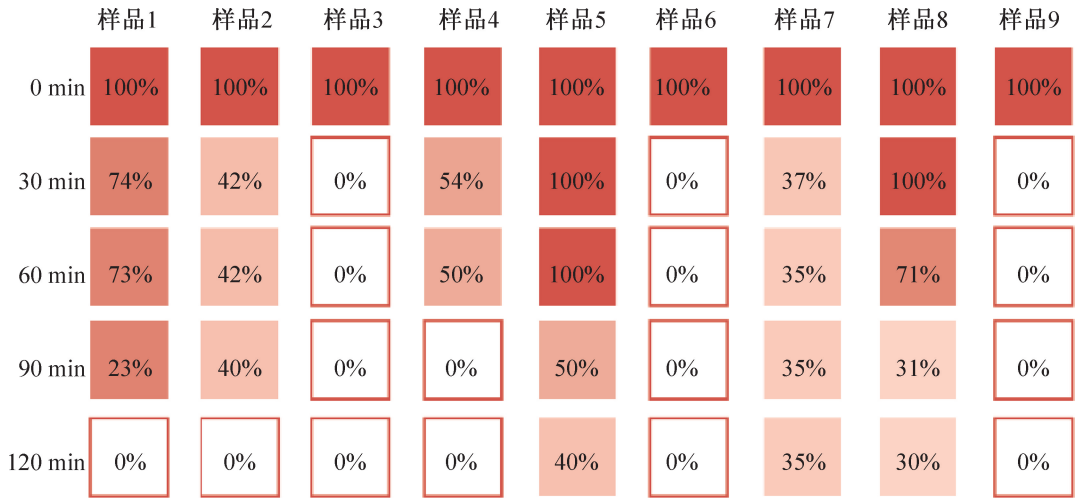


图 10 9 组质量分数 80%PA/20%SEBS 正交试验样品在 70 °C 下的流变转换速率

Fig.10 Rheological conversion rates of 9 sets of mass fraction 80%PA/20%SEBS orthogonal experimental samples at 70 °C

9 组样品的熔化焓值极差达 26 J/g,即纯 PA 熔化焓值的 13%。其中,样品 3、9 熔化焓值显著较高,均超过 160 J/g;样品 2、4、6、7 的熔化焓值约为 150 J/g;样品 1、5、8 的熔化焓值逐步降至 136 J/g。从表 6 的相变温度来看,与 2.2 节同理,相比于纯 PA,80%PA/20%SEBS 复合材料的熔化温度整体下降,凝固温度明显上升,过冷度得到优化。其中,样品 3 和 9 的过冷度明显较低,材料兼具良好的热性能和热能利用效率。

结合 2.3 节的分析可知,9 组 80%PA/20%SEBS 复合材料的相变焓值和流变特性呈现一定的协同性,复合材料流变转换速率越慢,相变焓值大致呈下降趋

势,说明流变转换速率慢(有序转为无序态慢)的复合材料内的 PCM 结晶性能较差。

采用正交试验分析方法,以相变焓作为评价指标,可实现 2 个目的:1) 衡量不同工艺参数对复合材料相变焓影响的程度;2) 获得优化工艺选参,提升相变焓。9 组 80%PA/20%SEBS 样品的制备工艺参数与其对应相变焓的正交分析表如表 7 所示,附注为该表的使用方法。

首先,采用极差 R 进行显著性分析,衡量某因素对于相变焓的影响程度。由表 7 可知,各因素极差 R 的大小排序为:温度>>搅拌速率>共混时间>冷却速率。可见,温度提升对复合材料相变焓的提升作用尤

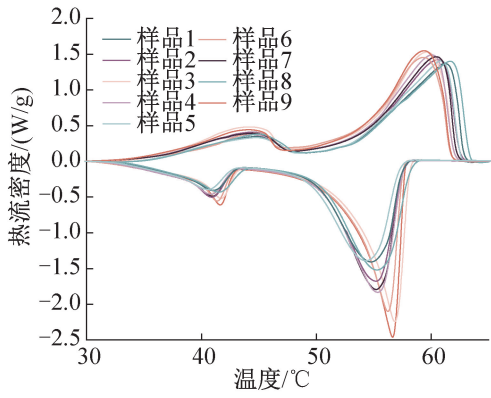


图 11 9 组质量分数 80%PA/20%SEBS 正交试验样品的 DSC 曲线

Fig.11 DSC curves of 9 sets of mass fraction 80%PA/20%SEBS orthogonal experimental samples

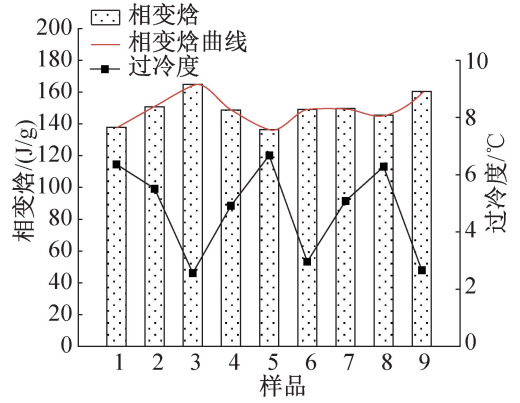


图 12 9 组质量分数 80%PA/20%SEBS 正交试验样品的相变焓和过冷度

Fig.12 Phase transition enthalpy and supercooling of 9 sets of mass fraction 80%PA/20%SEBS orthogonal experimental samples

为显著。当熔融温度从 150 °C 升至 200 °C 时,相变焓合计值提升 9%。

表 6 9 组质量分数 80%PA/20%SEBS 正交试验样品的相变特性参数

Tab.6 Phase transition characteristic parameters of 9 sets of mass fraction 80%PA/20%SEBS orthogonal experimental samples

复合材料	熔化温度/°C	熔化峰值/°C	熔化焓/(J/g)	凝固温度/°C	凝固峰值/°C	凝固焓/(J/g)	结晶度/%
样品 1	55.12	61.12	137.8	58.31	54.82	119.91	84.9
样品 2	53.21	60.59	150.7	58.11	55.13	136.20	92.9
样品 3	53.81	59.45	161.9	58.61	56.91	141.24	99.8
样品 4	53.34	59.99	148.8	58.13	55.12	141.72	91.7
样品 5	54.62	60.89	136.4	57.81	54.28	119.88	84.1
样品 6	53.82	59.28	149.0	58.01	56.35	135.00	91.8
样品 7	53.81	60.41	149.6	58.12	55.38	140.88	92.2
样品 8	55.21	61.67	145.4	59.02	55.45	131.04	89.6
样品 9	54.12	59.32	160.4	58.03	56.68	149.76	98.9

表 7 质量分数 80%PA/20%SEBS 的正交试验测试结果分析

Tab.7 Analysis of test results of orthogonal experiments with mass fraction 80%PA/20%SEBS

样本	因素/实际变量							评价指标	
	A	共混时间/h	B	温度/°C	C	搅拌速率/(r/min)	D		冷却速率/(°C/min)
1	1	1.0	1	150	1	70	1	2	137.8
2	2	1.5	2	175	2	100	1	2	150.7
3	3	2.0	3	200	3	150	1	2	161.9
4	3	2.0	1	150	2	100	2	4	148.8
5	1	1.0	2	175	3	150	2	4	136.4
6	2	1.5	3	200	1	70	2	4	149.0
7	2	1.5	1	150	3	150	3	直接冷却至室温	149.6

续表

样本	因素/实际变量								评价指标
	A	共混时间/h	B	温度/℃	C	搅拌速率/ (r/min)	D	冷却速率/ (℃/min)	相变焓/ (J/g)
8	3	2.0	2	175	1	70	3	直接冷却至室温	145.4
9	1	1.0	3	200	2	100	3	直接冷却至室温	160.4
$K_1$		434.6		436.2		432.2		450.4	
$K_2$		449.4		432.6		460.0		434.3	
$K_3$		456.1		471.4		448.0		455.5	
$R$		21.5		38.8		27.7		21.2	25.5

注:1.  $K_i(i=1,2,3)$  为某因素在各水平  $i$  下的相变焓合计数。

2.  $K_i(i=1,2,3)$  的作用 1:用于显著性分析,某因素  $K_i$  值的极差  $R$  衡量了该因素对于相变焓的影响程度,极差越大的因素对实验结果影响越显著。

3.  $K_i(i=1,2,3)$  的作用 2:用于获得 4 个因素的最优组合,某因素  $K_i$  最大值所对应的水平  $i$  即为该因素的最优解。

4.  $R_j(j=A,B,C,D) = \max\{K_1, K_2, K_3\} - \min\{K_1, K_2, K_3\}$ ,评价指标列  $R$  值对应 9 组样品的相变焓极差。

9 组样品中,样本 9 的相变焓明显更高,结合图 13 的复合材料 SEM 微观结构可知,温度升高能够显著影响 SEBS 高分子链的物理交联行为,促进骨架结构中孔间隙变大而吸附更多 PCM,使其结晶性能(蓄热性能)得到提升。

其次,通过  $K_i$  获得 PA/SEBS 熔融制备工艺的优化选参。由表 7 可知,4 个因素及其对应的优化参数为:共混时间 2 h、熔融温度 200 ℃、搅拌速率 100 r/min、直接冷却至室温(与样品 9 的工艺参数相似),该制备工艺下的复合材料相变焓值为 161.2 J/g(结晶度 99.3%)。

### 3 结论

针对固-液相变复合材料因封装复合效应导致蓄热性能低的问题,本文从微观角度设计聚合物基底的多孔网络骨架结构,优化制备了 PA/SEBS 复合定型相变材料,显著提升了其蓄热性能。得到结论如下:

1)采用 SEBS 为高分子聚合物基底封装 PA,确定了 SEBS:PA 的最佳质量配比为 2:8。80%PA/20%SEBS 复合材料在烘箱中加热 2 h 的质量维持率达 99%以上,熔化焓和结晶度达到 158.76 J/g、98%,过冷度低至 4 ℃。

2)通过调控工艺参数设计 80%PA/20%SEBS 的微观结构,显著提升了复合材料的蓄热性能。结果表明,升温对相变焓提升效果显著,熔融温度从 150 ℃升至 200 ℃后,复合材料的相变焓增幅达 8%。微观测试结果表明,这主要是由于 SEBS 高分子链的物理

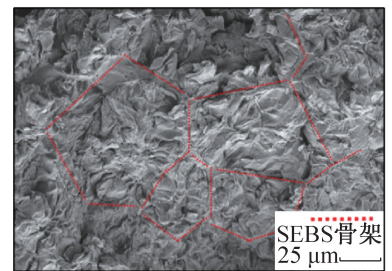
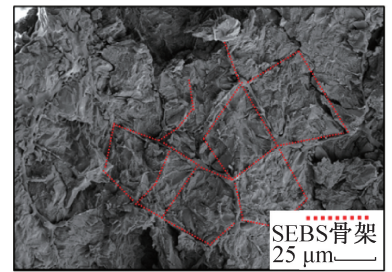
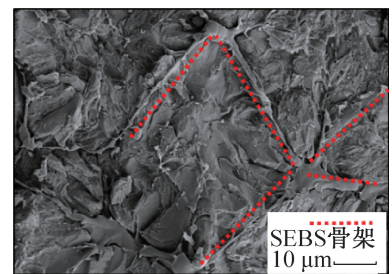


图 13 PA/SEBS 的 SEM 微观形貌结构  
Fig.13 SEM microstructures of PA/SEBS

交联行为受到升温影响而形成了更大孔隙,得以吸附更多的 PA,从而具备更高的结晶性能。

3)通过正交试验分析方法,以提升相变焓为目

的,确定了PA/SEBS熔融共混工艺的优化选参为:共混时间2 h、温度200 ℃、搅拌速率100 r/min、直接冷却至室温,该制备工艺下的复合材料相变焓值达到161.2 J/g(结晶度99.3%)。

### 参考文献

- [1] DUTIL Y, ROUSSE D R, BEN SALAH N, et al. A review on phase-change materials: mathematical modeling and simulations [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1): 112-130.
- [2] GUO Xi, ZHANG Shaodi, CAO Jinzhen. An energy-efficient composite by using expanded graphite stabilized paraffin as phase change material[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 107: 83-93.
- [3] FENG P H, ZHAO B C, WANG R Z. Thermophysical heat storage for cooling, heating, and power generation: a review [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 166: 114728.
- [4] LIN Yaxue, JIA Yuting, ALVA G, et al. Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 2730-2742.
- [5] 张寅平,刘真泉,王馨,等. 低温相变蓄冷材料蓄冷特性实验研究[J]. *暖通空调*, 2005, 35(10): 114-117. (ZHANG Yiping, LIU Zhenquan, WANG Xin, et al. Experiment on cool storage performance of a low-temperature phase change material[J]. *Journal of HV & AC*, 2005, 35(10): 114-117.)
- [6] 刘业凤,王雨晴,余军. 复合相变材料应用于锂离子电池组散热的研究[J]. *制冷技术*, 2021, 41(2): 49-55. (LIU Yefeng, WANG Yuqing, YU Jun. Research on application of composite phase change material in heat dissipation of lithium-ion battery pack[J]. *Chinese Journal of Refrigeration Technology*, 2021, 41(2): 49-55.)
- [7] 李帅帅,李刚,张俊永,等. 基于相变蓄能的辐射式高效空气源热泵系统研究[J]. *制冷技术*, 2022, 42(2): 32-38. (LI Shuaishuai, LI Gang, ZHANG Junyong, et al. Research on radiant high efficiency air-source heat pump system based on phase change energy storage [J]. *Chinese Journal of Refrigeration Technology*, 2022, 42(2): 32-38.)
- [8] KENISARIN M M, KENISARINA K M. Form-stable phase change materials for thermal energy storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(4): 1999-2040.
- [9] PINCEMIN S, OLIVES R, PY X, et al. Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(6): 603-613.
- [10] ZALBA B, MARÍN J M, CABEZA L F, et al. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2003, 23(3): 251-283.
- [11] ZIVKOVIC B, FUJII I. An analysis of isothermal phase change of phase change material within rectangular and cylindrical containers [J]. *Solar Energy*, 2001, 70(1): 51-61.
- [12] 李梦欣,陈鹏,吕钟灵,等. 复合无机盐相变蓄冷材料的制备与改性研究[J]. *制冷学报*, 2021, 42(4): 106-115. (LI Mengxin, CHEN Peng, LYU Zhongling, et al. Preparation and modification of composite inorganic salt phase change materials for cold storage [J]. *Journal of Refrigeration*, 2021, 42(4): 106-115.)
- [13] LYU Shilei, ZHU Neng, FENG Guohui. Eutectic mixtures of capric acid and lauric acid applied in building wallboards for heat energy storage [J]. *Energy and Buildings*, 2006, 38(6): 708-711.
- [14] WANG Y, AMIRI A, VAFAI K. An experimental investigation of the melting process in a rectangular enclosure [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1999, 42(19): 3659-3672.
- [15] HUANG M J, EAMES P C, NORTON B. Thermal regulation of building-integrated photovoltaics using phase change materials [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, 47(12/13): 2715-2733.
- [16] AGYENIM F, HEWITT N, EAMES P, et al. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS) [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(2): 615-628.
- [17] DA CUNHA J P, EAMES P. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials - a review [J]. *Applied Energy*, 2016, 177: 227-238.
- [18] 朱猛,陈华,侯玉洁. 碳纳米管直径对石蜡相变蓄热性能的影响[J]. *制冷学报*, 2024, 45(2): 62-67. (ZHU Meng, CHEN Hua, HOU Yujie. Effect of carbon nanotube diameter on phase change thermal energy storage properties of paraffin wax [J]. *Journal of Refrigeration*, 2024, 45(2): 62-67.)
- [19] YE Hong, GE Xinshi. Preparation of polyethylene-paraffin compound as a form-stable solid-liquid phase change material [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 64(1): 37-44.
- [20] SARI A. Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid - liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties

- [J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(13/14): 2033–2042.
- [21] ALKAN C, KAYA K, SARI A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of form-stable paraffin/polypropylene composite for thermal energy storage [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2009, 17(4): 254–258.
- [22] ZHANG Qinglong, ZHAO Yiqing, FENG Jiachun. Systematic investigation on shape stability of high-efficiency SEBS/paraffin form-stable phase change materials[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 118: 54–60.
- [23] SARI A, ALKAN C, KARAIPEKLI A, et al. Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(2): 373–380.
- [24] MITRAN R A, BERGER D, MUNTEANU C, et al. Evaluation of different mesoporous silica supports for energy storage in shape-stabilized phase change materials with dual thermal responses[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(27): 15177–15184.
- [25] TANG Bingtao, WU Cheng, QIU Meige, et al. PEG/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid form-stable phase change materials with enhanced thermal conductivity [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 144(1/2): 162–167.
- [26] WANG Chongyun, FENG Lili, LI Wei, et al. Shape-stabilized phase change materials based on polyethylene glycol/porous carbon composite: the influence of the pore structure of the carbon materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 105: 21–26.
- [27] KARIMI G, AZIZI M, BABAPOOR A. Experimental study of a cylindrical lithium ion battery thermal management using phase change material composites [J]. *Journal of Energy Storage*, 2016, 8: 168–174.
- [28] TANG Jia, YANG Mu, YU Fang, et al. 1-Octadecanol@hierarchical porous polymer composite as a novel shape-stability phase change material for latent heat thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2017, 187: 514–522.
- [29] AFTAB W, HUANG Xinyu, WU Wenhao, et al. Nanoconfined phase change materials for thermal energy applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(6): 1392–1424.
- [30] NOMURA T, OKINAKA N, AKIYAMA T. Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(2/3): 846–850.
- [31] GAO Hongyi, WANG Jingjing, CHEN Xiao, et al. Nanoconfinement effects on thermal properties of nanoporous shape-stabilized composite PCMs: a review [J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 769–797.
- [32] TANG Jia, FAN Shuang, DONG Wenjun, et al. Imine-linked micron-network polymers with high polyethylene glycol uptake for shaped-stabilized phase change materials [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(50): 44807–44813.
- [33] WANG Lijiu, MENG Duo. Fatty acid eutectic/polymethyl methacrylate composite as form-stable phase change material for thermal energy storage [J]. *Applied Energy*, 2010, 87(8): 2660–2665.
- [34] CHRILIA I, TRIGUI A, KARKRI M, et al. Thermal properties of shape-stabilized phase change materials based on Low Density Polyethylene, Hexadecane and SEBS for thermal energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 171: 115072.
- [35] 谢晓倩, 赵天波, 马睿, 等. 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物/石墨烯/石蜡定型相变材料的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(6): 80–85. (XIE Xiaolian, ZHAO Tianbo, MA Rui, et al. Preparation and property of SBS/MLG/PW shape-stabilized phase change materials[J]. *New Chemical Materials*, 2022, 50(6): 80–85.)
- [36] WU Minqiang, LI Tingxian, HE Qifan, et al. Thermally conductive and form-stable phase change composite for building thermal management [J]. *Energy*, 2022, 239: 121938.
- [37] 何起帆, 吴闽强, 李廷贤, 等. 正十八烷/OBC/EG复合定型相变材料制备及热物性[J]. *化工学报*, 2021, 72(增刊1): 539–545. (HE Qifan, WU Minqiang, LI Tingxian, et al. Preparation and thermophysical properties of octadecane/OBC/EG composite shaped phase change material [J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(Suppl.1): 539–545.)
- [38] 李振, 张博, 王丽伟. PEG-EG固-固相变材料的制备和性能研究[J]. *化工学报*, 2023, 74(6): 2680–2688. (LI Zhen, ZHANG Bo, WANG Liwei. Development and properties of PEG-EG solid-solid phase change materials [J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(6): 2680–2688.)

#### 通信作者简介

翟晓强,男,教授,上海交通大学机械与动力工程学院,021-34206296, E-mail: xqzhai@sjtu.edu.cn. 研究方向: 可再生能源转化、蓄存及其在建筑中的高效利用, 绿色建筑低碳智慧能源系统, 建筑能源系统的数智化。

#### About the corresponding author

Zhai Xiaoliang, male, professor, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, 86-21-34206296, E-mail: xqzhai@sjtu.edu.cn. Research fields: renewable energy conversion, storage and its efficient utilization in buildings, low-carbon intelligent energy system for green buildings, digital intelligence of building energy system.