

功能材料

# 导热增强聚氨酯基柔性定形相变材料的制备及性能

赵梦阳, 张宇昂, 唐炳涛\*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 以聚乙二醇 (PEG10000) 和氨基封端的聚二甲基硅氧烷 (APDMS) 为软段, 甲苯-2,4-二异氰酸酯为硬段, 碳纳米管 (CNTs) 为功能性材料, 采用一锅法制备了导热增强的聚氨酯基柔性定形相变材料 (PU/APDMS/CNTs)。采用 FTIR、XRD、DSC 和 TGA 表征了材料的结构特征和热性能。结果表明, 当 APDMS 的含量 (以软段和硬段单体总质量计, 下同) 为 10%, CNTs 含量为 5% 时, 制备的 PU/APDMS-1/CNTs 的相变焓值为 88.3 J/g, 在 200 °C 内不发生热分解, 具有良好的热稳定性和定形相变效果, 能够实现光热转换和热能存储, 其光热转换和热能存储效率为 62.8%, 与未加入 CNTs 的相变材料相比, 导热性能明显增强, 其升降温速率提高了 1.76 倍。PU/APDMS-1/CNTs 能够贴附于散热片表面随之弯曲, 反复弯折 100 次后, 其相变性能、柔韧性以及形态无明显变化。

**关键词:** 相变材料; 柔性; 聚氨酯; 导热; 聚二甲基硅氧烷; 热能存储; 功能材料

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 06-1155-08

## Preparation and properties of thermal conductivity enhanced polyurethane based flexible and form-stable phase change materials

ZHAO Mengyang, ZHANG Yuang, TANG Bingtao\*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

**Abstract:** Polyurethane based flexible form-stable phase change materials (PU/APDMS/CNTs) with enhanced thermal conductivity were prepared by one-pot method using polyethylene glycol (PEG10000) and aminopropyl terminated polydimethylsiloxane (APDMS) as soft segments, toluene 2, 4-diisocyanate as hard segments, and carbon nanotubes (CNTs) as functional materials. The structural characteristics and thermal properties of materials were characterized by FTIR, XRD, DSC and TGA. When the content (based on the total mass of soft and hard monomers, the same below) of APDMS was 10% and that of CNTs was 5%, the prepared PU/APDMS-1/CNTs had a phase change enthalpy value of 88.3 J/g and no thermal decomposition at 200 °C, exhibited good thermal stability and form-stable performance, and could realize photothermal conversion and heat storage. The photothermal conversion and heat storage efficiency of PU/APDMS-1/CNTs was 62.8%. Compared with that of the phase change material without CNTs, the thermal conductivity was obviously enhanced, and the rate of rise and fall was increased by 1.76 times. PU/APDMS-1/CNTs could be attached to the surface of the heat sink and then bent. After repeated bending for 100 times, the phase transformation properties, flexibility and morphology of PU/APDMS-1/CNTs had no obvious change.

**Key words:** phase change materials; flexibility; polyurethane; thermal conductivity; polydimethylsiloxane; thermal energy storage; functional materials

随着社会经济和工业的发展, 能源的消耗日益增加, 人们对能源的需求也日益扩大。因此, 提高

能源利用率, 开发新型储能材料开始引起人们的广泛关注。相变储能材料是一种通过相态变化来储存

收稿日期: 2021-11-06; 定用日期: 2022-01-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211130

基金项目: 国家自然科学基金 (22178050, 22108026)

作者简介: 赵梦阳 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 645481473@qq.com。联系人: 唐炳涛 (1975—), 男, 教授, E-mail: tangbt@dlut.edu.cn。

和释放热能的物质，可以解决热能在存储和利用方面存在的时间、空间不匹配的问题<sup>[1]</sup>，具有储能密度大、温度变化小、化学稳定性高等优点<sup>[2]</sup>。

相变材料的应用范围广泛，如节能建筑材料<sup>[3-5]</sup>、空调的蓄冷系统<sup>[6-7]</sup>、工业的废热利用<sup>[8-9]</sup>以及智能调温纺织行业<sup>[10-11]</sup>等。应用领域的扩展以及应用需求的增加使人们对相变材料的要求越来越严格。传统的相变材料因结晶性能通常存在刚性强、韧性较差的问题<sup>[12]</sup>，在安装移动时易断裂，难以满足现代小型、紧凑型、复杂型设备和器件的安装，同时导致相变材料与安装器件贴合不紧密，增大了接触热阻，降低了热管理效率。因此，开发柔性相变材料是解决相变材料刚性大、易脆裂问题的有效途径。目前，常见的柔性相变材料通常是以柔性基体作为支撑材料浸渍相变成分，常见的柔性基体多为弹性体<sup>[13-16]</sup>、密胺泡沫<sup>[17-19]</sup>、其他多孔柔性材料<sup>[20-22]</sup>等。但浸渍的相变材料在结晶后的本征刚性难以克服，材料通常在高于其相变温度时才能表现出较好的柔性，且由于支撑材料与相变物质间存在非共价键合的弱相互作用，所以仍存在泄漏隐患。

针对上述问题，本文设计将聚二甲基硅氧烷柔性链段通过稳定的共价键引入到相变高分子链中，阻断相变材料长程结晶的同时，赋予其柔韧与定形相变特性，即以甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI) 为硬段结构框架，起到定形相变效果；以聚乙二醇 (PEG) 为相变组分进行热能存储；聚二甲基硅氧烷为柔性链段，赋予材料柔性；进一步加入碳纳米管 (CNTs) 增加相变材料导热性能并赋予其光热转换特性。通过一锅法制备，制备流程简单。对材料的结构特征和热性能进行表征，目的是提供一种性能优异的导

热增强的聚氨酯基柔性定形相变材料，以解决以往相变材料与应用基质贴合安装时因接触热阻大而导致的热管理效率低的问题。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PEG ( $M_n=10000$ ，记为 PEG10000)，分析纯，天津市光复精细化工有限公司；TDI、甲苯，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；二月桂酸二丁基锡 (DBTL)，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；氨基封端聚二甲基硅氧烷 (APDMS， $M_n=5000$ )，天津希恩思生化科技有限公司；CNTs (外径为 50 nm，长度 < 10  $\mu\text{m}$ )，南京先丰纳米材料科技有限公司。

JJ-1 型精密电动搅拌器、DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器，巩义市予华仪器有限公司；DZF-6030A 型真空干燥箱，上海一恒科学仪器有限公司；FTIR-460 型傅里叶变换红外光谱仪，美国 Thermo Nicolet 公司；D/Max-2400 型 X 射线衍射仪，荷兰 PANalytical B. V. 公司；TG209 型热重分析仪、DSC204 型差示扫描量热仪，美国 TA 仪器；CHF-XM-500W 氙灯、PL-WM2000 型强光功率计，北京泊菲莱科技有限公司；SK-130 型无纸记录仪，江苏苏科仪表有限公司；PT-305B 型拉力试验机，广东北斗精密仪器有限公司；SB 型手扳式压片机，湘潭湘仪仪器有限公司；TiS10 型红外热成像仪，美国 Fluke 公司。

### 1.2 聚氨酯基柔性定形相变材料的制备

聚氨酯基柔性定形相变材料 (PU/APDMS/CNTs) 的合成路线及示意图如图 1 所示：

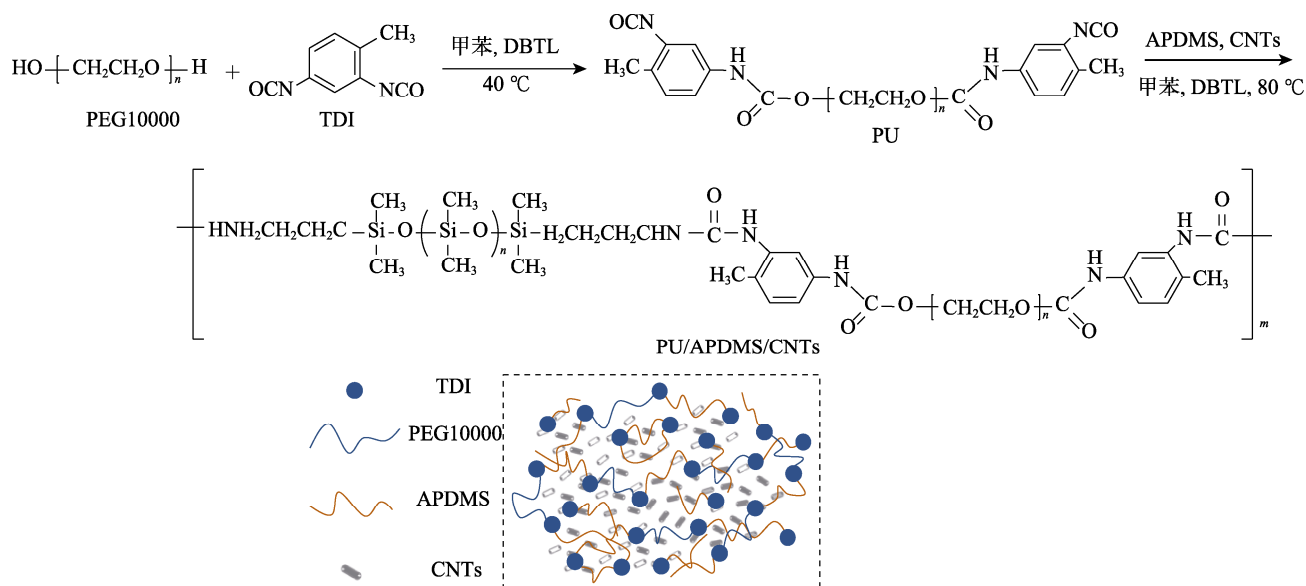


图 1 PU/APDMS/CNTs 的合成路线及示意图

Fig. 1 Synthesis route and schematic diagram of PU/APDMS/CNTs

首先, 向 250 mL 三口烧瓶中加入 10 g PEG10000 和 100 mL 甲苯, 在 60 °C 下机械搅拌至 PEG10000 溶解; 然后, 降温至 40 °C, 加入适量 TDI 和 3 滴 DBTL, 搅拌反应 6 h, 得到聚氨酯结构相变材料 (PU); 接着, 加入含量分别为 0%、10%、20%、30%、40% 的 APDMS, 并补加 3 滴 DBTL, 升温到 80 °C, 搅拌反应 6 h, 取 APDMS 含量为 10% 的样品 (PU/APDMS-1) 作为后续对照样品; 最后, 将含量为 5% 的 CNTs 加入到 50 mL 甲苯中分散并加入三口烧瓶中, 机械搅拌 30 min, 蒸干甲苯, 得到未加入 APDMS 的导热增强聚氨酯定形相变材料 (PU/CNTs) 和 APDMS 含量分别为 10%、20%、30%、40% 的导热增强聚氨酯基柔性定形相变材料 (PU/APDMS-1~4/CNTs)。APDMS、TDI 和 CNTs 的具体用量如表 1 所示。相变材料中 APDMS 和 CNTs 的含量由式 (1)、(2) 计算得到:

$$c_1/\% = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + m_3} \times 100 \quad (1)$$

$$c_2/\% = \frac{m_4}{m_1 + m_2 + m_3} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $c_1$ 、 $c_2$  为 APDMS、CNTs 的含量, %;  $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$  分别为 APDMS、PEG10000、TDI 和 CNTs 的质量, g。

表 1 PU/APDMS-1~4/CNTs 中 APDMS、TDI 和 CNTs 的用量

Table 1 Dosage of APDMS, TDI and CNTs in PU/APDMS-1~4/CNTs

样品	APDMS 含量/%	APDMS/g	TDI/g	CNTs/mg
PU	0	0	0.20	0
PU/CNTs	0	0	0.20	510
PU/APDMS-1	10	1.14	0.24	0
PU/APDMS-1/CNTs	10	1.14	0.24	569
PU/APDMS-2/CNTs	20	2.57	0.30	643
PU/APDMS-3/CNTs	30	4.45	0.38	741
PU/APDMS-4/CNTs	40	6.98	0.48	873

注: 各样品中 PEG10000 用量均为 10 g。

### 1.3 结构表征与性能测试

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 表征材料结构, FTIR 采用反射模式进行测试, 扫描范围为 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ 。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料的结晶形态进行分析, 扫描角度为 5°~80°, 扫描速率为 10 (°)/min。采用差示扫描量热仪 (DSC) 测定相变材料的相变性能, 升降温度范围为 0~100 °C, 升降温速率为 5 °C/min,  $\text{N}_2$  氛围。采用热重分析仪 (TGA) 测定相变材料的热稳定性, 温度范围为 0~800 °C, 升温速率 10 °C/min,  $\text{N}_2$  氛围。采用拉力试验机测试材料的柔韧性和机械性能, 拉伸速率为 10 mm/min。

采用热台跟踪拍照法测试相变材料的定形效果, 通过压片机将材料制成统一片状, 放置在热台上加热, 用数码相机跟踪拍照, 观察样品随温度增加而产生的外观变化。采用氙灯光源测定材料光热转换与热能存储性能。采用红外成像仪记录材料的温度变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PU/APDMS/CNTs 的结构表征

图 2 为 PEG10000、PU 和 PU/APDMS-1/CNTs 的 FTIR 谱图。由图 2 可知, PU 在 1730 与 1540  $\text{cm}^{-1}$  处出现了 C=O 键的伸缩振动吸收峰和酰胺 II 带 (N—H 键和 C—N 键之间耦合形成) 的特征峰, 而 PEG10000 没有上述特征峰, 证明存在 —CO—NH— 官能团。PU/APDMS-1/CNTs 在 1730 和 1540  $\text{cm}^{-1}$  处也出现了 —CO—NH— 的特征峰, 同时在 1010  $\text{cm}^{-1}$  处出现 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰, 在 1260  $\text{cm}^{-1}$  处出现 Si—C 键的对称变形振动峰, 在 793  $\text{cm}^{-1}$  处出现 Si—C 键的摇摆振动峰, 在 1640  $\text{cm}^{-1}$  处出现脲基结构中脲基 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 而 PEG10000 和 PU 均没有此特征峰, 证明存在 —NH—CO—NH— 官能团, 说明 PEG10000、TDI 以及 APDMS 按反应路径发生了反应。

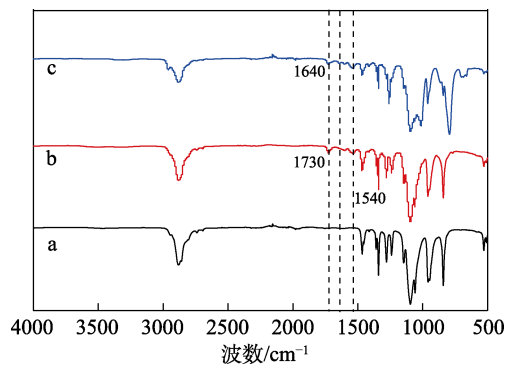


图 2 PEG10000 (a)、PU (b) 和 PU/APDMS-1/CNTs (c) 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PEG10000 (a), PU (b) and PU/APDMS-1/CNTs (c)

PEG10000、PU 和 PU/APDMS-1/CNTs 的 XRD 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看到, PEG10000 在  $2\theta=19.1^\circ$ 、 $23.2^\circ$  附近出现较强的特征衍射峰。形成的 PU 和 PU/APDMS-1/CNTs 仍在相同的位置出现衍射峰, 说明 PU 和 PU/APDMS-1/CNTs 与 PEG10000 的结晶形态相同, APDMS 的加入并未影响 PEG10000 的结晶形态, 但可以看到, PU 和 PU/APDMS-1/CNTs 两者的衍射峰强度与原料 PEG10000 相比有所下降, 这是由于缩聚反应对其结晶性能造成一定影响, 使其结晶峰强度下降。

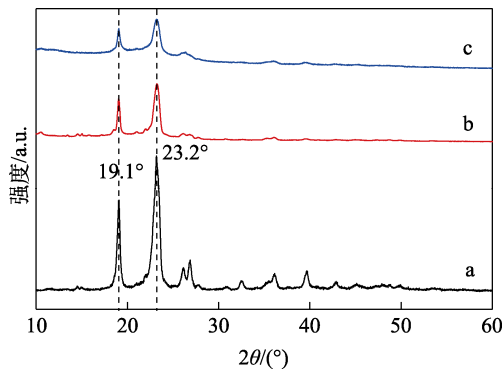


图 3 PEG10000 (a)、PU (b) 和 PU/APDMS-1/CNTs (c) 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of PEG10000 (a), PU (b) and PU/APDMS-1/CNTs (c)

图 4 为 PU/APDMS-1~4/CNTs 的弯曲形态照片。

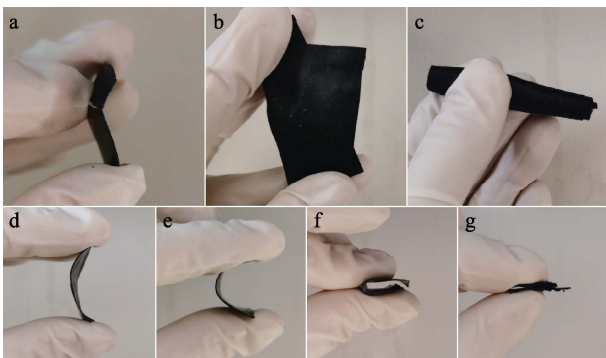


图 4 PU/CNTs (a)、PU/APDMS-4/CNTs (b、c) 及 PU/APDMS-1~4/CNTs (d~g) 的形态对比

Fig. 4 Morphology comparison of PU/CNTs (a), PU/APDMS-4/CNTs (b, c) and PU/APDMS-1~4/CNTs (d~g)

由图 4a 可以看到, 未加入 APDMS 的 PU/CNTs 在外力作用下很容易断裂。相比之下, 加入 APDMS 后, PU/APDMS-4/CNTs (图 4b、c) 相变材料可以进行弯曲旋转。这是由于在 APDMS 分子中 Si—CH<sub>3</sub> 中的—CH<sub>3</sub> 垂直于 Si—O—Si 所在平面, 且 Si—C 键键长大于 C—C 键键长, 因此—CH<sub>3</sub> 中的 3 个氢原子呈撑开状态, 从而能够任意旋转而使相邻的 Si—O—Si 分子链段间距变大, 具有优异的柔顺性<sup>[23]</sup>。同时由图 3c 可以看到, 加入 APDMS 后, PEG10000 的结晶峰强度明显下降, 这是由于 APDMS 的位阻较大, 阻止了结晶结构的生成, 在软段中打断了 PEG10000 的长链结晶所带来的刚性大的问题<sup>[24]</sup>。因此, APDMS 的加入很好地改善了相变材料刚性大、易断裂的问题, 且随着 APDMS 含量的增加, PU/APDMS-1~4/CNTs 相变材料的柔性也越来越明显 (图 4d~g)。

随后对 PU/CNTs 及 PU/APDMS-1~4/CNTs 进行了拉伸测试, 以表征其柔韧性, 结果如图 5 所示。

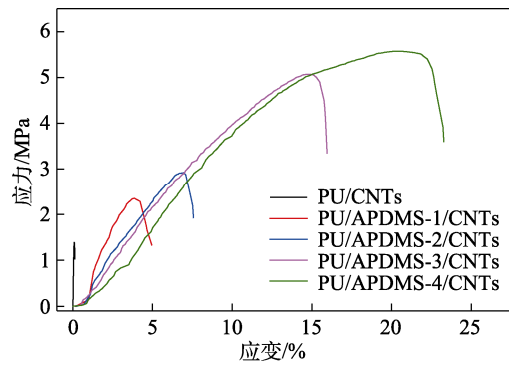


图 5 PU/CNTs 及 PU/APDMS-1~4/CNTs 的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of PU/CNTs and PU/APDMS-1~4/CNTs

由图 5 可知, 与未加入 APDMS 的 PU/CNTs 相比, PU/APDMS-1~4/CNTs 的柔韧性明显增强。PU/CNTs 在 1.38 MPa 的应力下发生断裂, 即刚性较强, 而随着 APDMS 含量的增加, PU/APDMS-1~4/CNTs 的应力和应变也随之增加, 其应力分别为 2.35、2.92、5.07、5.57 MPa, 对应的应变分别为 3.86%、6.98%、14.85%、21.36%, 表现出较好的柔韧性和机械强度。

## 2.2 PU/APDMS/CNTs 的热性能分析

相变性能是相变材料的重要指标, 对制备的一系列 PU/APDMS/CNTs 相变材料进行了 DSC 测试, PU/APDMS-1~4/CNTs 的 DSC 曲线如图 6 所示, 升温 and 降温过程的相变焓值 ( $\Delta H_m$  和  $\Delta H_c$ ) 和相变温度 ( $T_m$  和  $T_c$ ) 如表 2 所示。

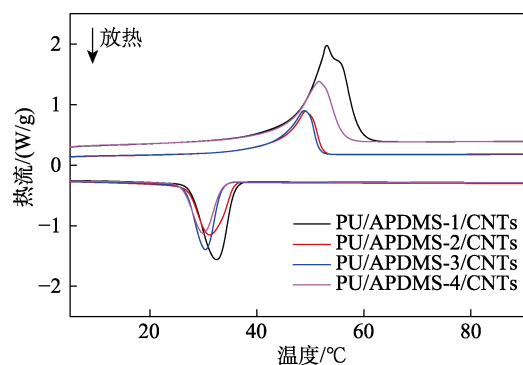


图 6 PU/APDMS-1~4/CNTs 的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of PU/APDMS-1~4/CNTs

从图 6 和表 2 可见, PU/APDMS-1~4/CNTs 的熔化相变温度 ( $T_m$ ) 区间为 49.0~53.1 °C, 结晶相变温度 ( $T_c$ ) 区间为 29.9~32.4 °C。PU/APDMS-1/CNTs 的相变焓值为 88.3 J/g, 随着 APDMS 含量的增加, PU/APDMS/CNTs 的相变焓值减小, 这是由于非相变成分 APDMS 的加入使有效相变成分所占比例降低, 且 APDMS 的加入影响了 PEG10000 长链结晶。



表 2 PU/APDMS-1~4/CNTs 的相变性质

Table 2 Phase change properties of PU/APDMS-1~4/CNTs

样品	熔化过程		结晶过程	
	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c(\text{J/g})$
PU/APDMS-1/CNTs	53.1	88.3	32.4	84.5
PU/APDMS-2/CNTs	49.1	64.6	31.1	61.1
PU/APDMS-3/CNTs	49.0	59.8	30.4	59.1
PU/APDMS-4/CNTs	51.6	51.1	29.9	49.2

热稳定性同样是相变材料的重要指标, 可以确定相变材料的工作温度区间。PU/APDMS-1~4/CNTs 相变材料的 TGA 曲线如图 7 所示。

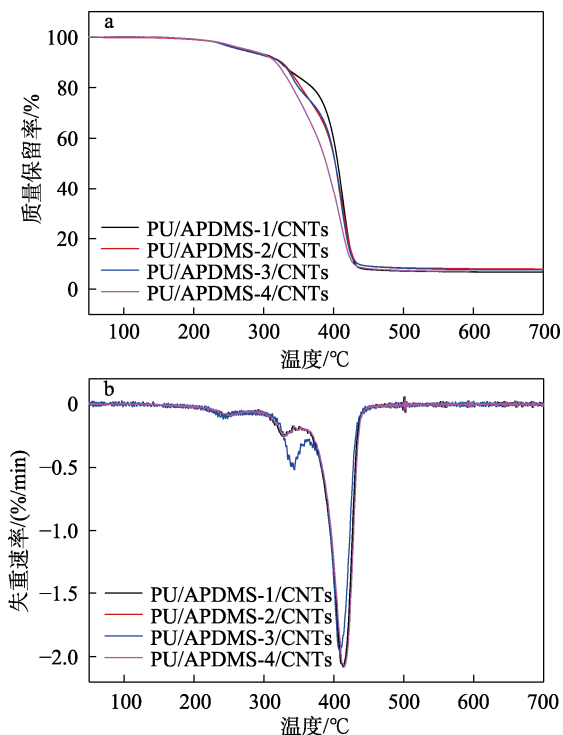


图 7 PU/APDMS-1~4/CNTs 的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线  
Fig. 7 TGA (a) and DTG (b) curves of PU/APDMS-1~4/CNTs

由图 7 可以看出, PU/APDMS-1~4/CNTs 相变材料呈现出趋势相同的热分解曲线, 均在 250 °C 左右有极其轻微的失重, 此处温度为聚氨酯中氨基甲酸酯基团 C—O 键的分解温度, 在 320~340 °C 处开始出现部分失重, 此处温度为 APDMS 中 Si—O 键断裂, 在 410 °C 左右达到最大降解速率, 此处为聚醚链和 APDMS 中 Si—C、C—C、C—N、N—O 等有机基团的分解温度。因此, PU/APDMS-1~4/CNTs 在 200 °C 以下不发生热分解, 远高于其工作相变温度, 能够保证其在使用过程中具有良好的热稳定性, 可以满足实际应用需求。

对 PU/APDMS/CNTs 的定形效果进行了测试, 将同质量的 PEG10000 和 PU/APDMS-1/CNTs 制备为相同片状, 置于加热板上 60 °C 加热, 定形效果如图 8 所示。

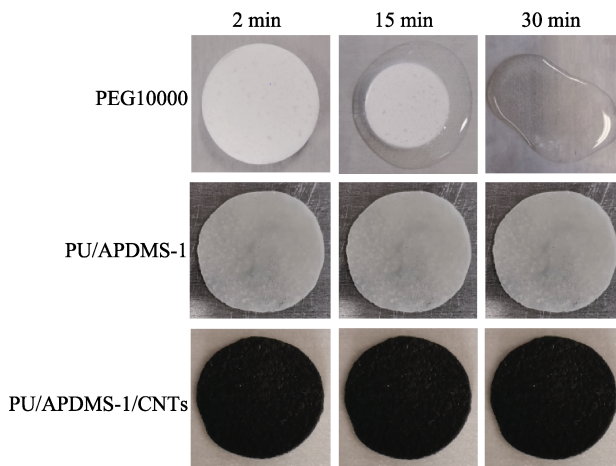


图 8 PEG10000、PU/APDMS-1 和 PU/APDMS-1/CNTs 的定形相变效果照片

Fig. 8 Photos of form-stable phase change of PEG10000, PU/APDMS-1 and PU/APDMS-1/CNTs

由图 8 可见, PEG10000 升温到其熔点时开始融化, 而 PU/APDMS-1 和 PU/APDMS-1/CNTs 在达到相变温度后仍无明显变化, 在相同时间内, PEG10000 已变为液体状态, 而 PU/APDMS-1 和 PU/APDMS-1/CNTs 均无液体泄漏, 这是由于在 PU/APDMS-1、PU/APDMS-1/CNTs 聚氨酯相变材料的软硬段结构中, 由硬段形成的硬段微区作为相变材料的结构框架, 与软段结晶形成“物理交联点”起到定形效果<sup>[25]</sup>。

### 2.3 PU/APDMS/CNTs 的光热转换和运动传感性能

CNTs 具有良好的吸光性、导电性和导热性, 是常用的光热转换材料。将 PU/APDMS-1/CNTs 放置在氙灯光源条件下, 通过光热转换装置进行光热转换与热能存储测试, 与 PU/APDMS-1 (空白组) 进行对比, 其光热转换与热能存储曲线如图 9 所示, 材料的光热转换与热能存储效率 ( $\eta$ ) 由式 (3) 计算得到:

$$\eta/\% = \frac{m\Delta H}{IS(t_2 - t_1)} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $\eta$  为材料的光热转换与热能存储效率, %;  $m$  为样品质量, g;  $\Delta H$  为测试样品的相变焓值, J/g;  $I$  为测试所用氙灯光源的光功率强度, mW/cm<sup>2</sup>;  $S$  为样品所受光照面积, cm<sup>2</sup>;  $t_1$  和  $t_2$  分别为样品开始发生相变和相变结束所对应的时间, s。

由于 CNTs 对可见光的吸收性与光热转换性能, PU/APDMS-1/CNTs 的温度迅速升高, 随着光照时间的延长, 在达到相变温度后, 进行储热过程, 可以明显看到, 升温速率减缓, 在冷却过程中, 同样出现放热温度平台; 而空白对照组没有光吸收能力, 只依靠模拟光源红外光部分的直接热效应, 温度升高较慢且无法达到相变温度。通过式 (3) 计算 PU/APDMS-1/CNTs 的光热转换与热能存储效率为 62.8%。

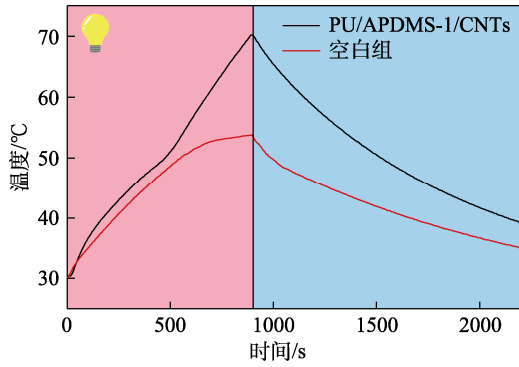


图 9 PU/APDMS-1/CNTs 和空白对照组的光热转换与热能存储曲线

Fig. 9 Photothermal energy conversion and thermal energy storage curves of PU/APDMS-1/CNTs and blank group

将 3 g PU/APDMS-1/CNTs 与未加入 CNTs 的空白对照组相变材料同时放置于 75 和 20 °C 的水浴进行升温 and 降温，其升降温速率及红外成像结果如图 10 所示。

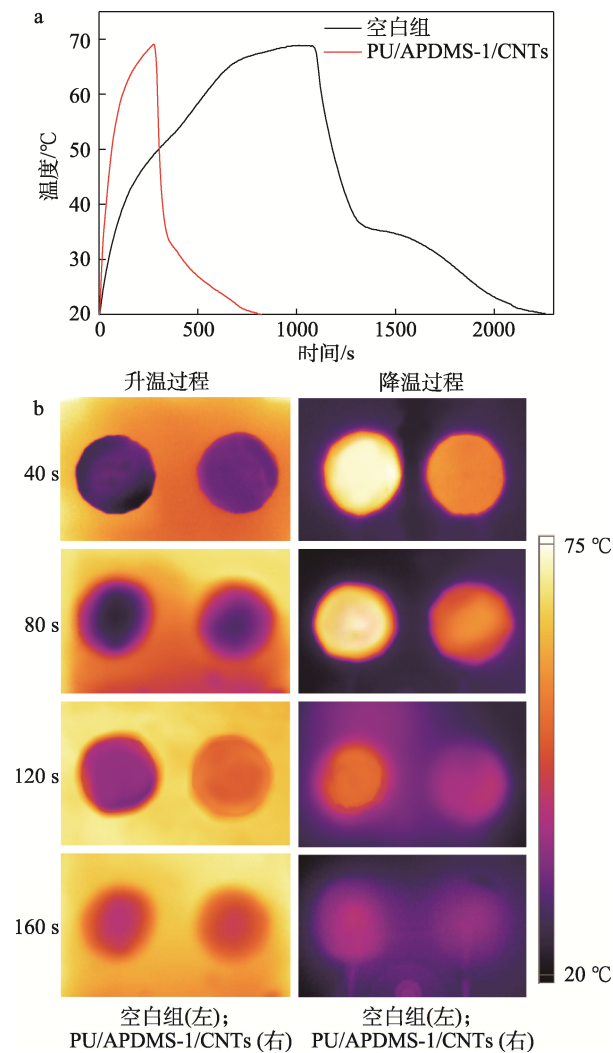


图 10 PU/APDMS-1/CNTs 和空白组的升降温速率 (a) 及升降温红外成像图 (b)

Fig. 10 Heating and cooling temperature rate (a) and infrared imaging (b) of PU/APDMS-1/CNTs and blank group

由图 10a 可知，未加入 CNTs 的空白组升降温时间为 2260 s，而 PU/APDMS-1/CNTs 在同样的升降温条件下所需时间为 820 s，其升降温速率提高了 1.76 倍。将 PU/APDMS-1/CNTs 与未加入 CNTs 的空白对照组相变材料制备为同样大小、厚度的薄片，将其放置于加热板和冷却板上进行升温 and 降温。由图 10b 可见，在升温过程中，PU/APDMS-1/CNTs 在加热 120 s 后达到与加热板平衡温度，而空白对照组仍在升温过程中；在降温过程中，PU/APDMS-1/CNTs 在冷却 120 s 后达到与冷却板平衡温度，而空白组仍在降温过程中。由此看出，CNTs 的加入很好地增加了柔性相变材料的导热性能，在环境温度改变后，能更快地将热量传递到相变材料内部或释放到外部环境中，有效地提高了热利用效率。

用恒温散热片来模拟柔性芯片工作时的温度，将散热片分别设置为 40、50、60、70、80 °C，制备的 PU/APDMS-1/CNTs 贴附于散热片上，放置于 30 °C 的恒温箱中，记录其在散热片表面温度变化、弯曲形态及红外成像图，结果见图 11。

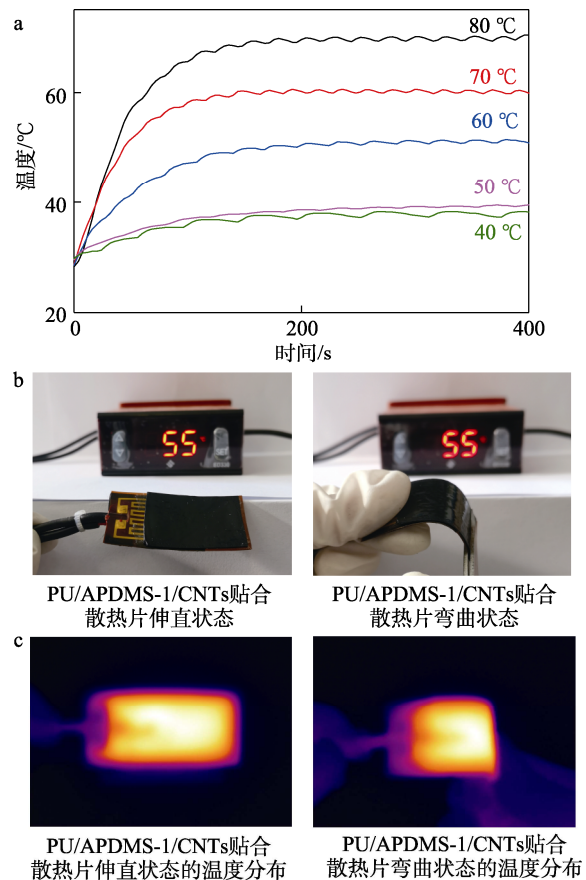


图 11 PU/APDMS-1/CNTs 在散热片表面温度变化 (a)、弯曲形态 (b) 及红外成像图 (c)

Fig. 11 Temperature change of PU/APDMS-1/CNTs on the surface of the heat sink (a), bending morphology (b) and infrared imaging (c)

由图 11a 可以看到, 在不同温度下, PU/APDMS-1/CNTs 的表面温度最高分别为 37.6、42.8、52.0、60.1、69.8 °C, 该材料将芯片表面温度降低了 2.4、7.2、8.0、9.9、10.2 °C, 有效地将芯片表面温度更快地传递到外界环境中, 降低了芯片表面工作温度, 减小了芯片因工作温度过高而损坏的风险。同时由图 11b 可以看到, 在散热片 55 °C 下, PU/APDMS-1/CNTs 可以很好地贴合散热片进行弯曲运动。由图 11c 可知, 散热片处于伸直和弯曲的状态时, 贴附于表面的 PU/APDMS-1/CNTs 的温度分布是很均匀的, 且不受散热片运动影响。

最后对 PU/APDMS-1/CNTs 进行反复弯折 100 次后, 进行 DSC 和拉伸测试, 结果如图 12 所示。由图 12a、b 可见, 反复弯折 100 次对其相变性能及柔韧性基本无影响。由图 12c 可以看到, 其表面形态几乎没有变化, 证明 PU/APDMS-1/CNTs 可以在柔性芯片热管理中重复利用。

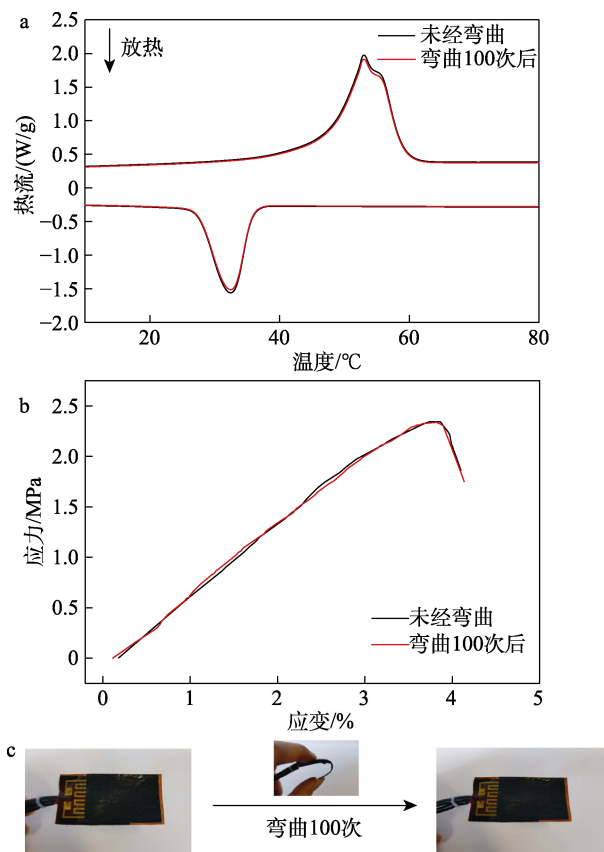


图 12 PU/APDMS-1/CNTs 反复弯曲 100 次后的 DSC 曲线 (a)、应力-应变曲线 (b) 及形态对比照片 (c)  
Fig. 12 DSC curves (a), stress-strain curves (b) and morphological comparison photos (c) of PU/APDMS-1/CNTs after repeated bending for 100 times

### 3 结论

以 PEG10000 和 APDMS 为软段、TDI 为硬段、

CNTs 为功能性材料, 通过一锅法制备了导热增强聚氨酯基柔性定形相变材料。其中, PU/APDMS-1/CNTs 的相变焓值为 88.3 J/g, 具有良好的热稳定性和定形效果。APDMS 的加入明显改善了相变材料的柔性性能, 该材料可以很好地弯曲旋转。均匀掺杂的 CNTs 使 PU/APDMS-1/CNTs 能够实现光热转换和热能存储, 其光热转换和热能存储效率为 62.8%, 与未加入 CNTs 的柔性相变材料相比, 导热性能增强, 升降温速率提高了 1.76 倍, PU/APDMS-1/CNTs 有效地将模拟柔性芯片的散热片表面温度 (40、50、60、70、80 °C) 降低了 2.4、7.2、8.0、9.9、10.2 °C, 同时可以很好地贴附于柔性散热片表面, 随之弯曲且不受运动影响其温度分布, 在反复弯折 100 次后, 相变性能、柔韧性及形态仍能保持原状。PU/APDMS/CNTs 柔性相变材料改善了传统相变材料刚性大、易断裂的问题, 可以更好地贴附于微小复杂的器件设备, 适合更多的应用场景。此外, PU/APDMS/CNTs 的光热转换和导热增强性能有望为设计柔性光热转换设备的热管理应用提供参考。

### 参考文献:

- [1] JOUHARA H, ŻABNIENSKA-GÓRA A, KHORDEHGAH N, *et al.* Latent thermal energy storage technologies and applications: A review[J]. *International Journal of Thermofluids*, 2020, 5/6: 100039.
- [2] FARID M M, KHUDHAIR A M, RAZACK S A K, *et al.* A review on phase change energy storage: Materials and applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(9): 1597-1615.
- [3] SAXENA R, RAKSHIT D, KAUSHIK S C. Phase change material (PCM) incorporated bricks for energy conservation in composite climate: A sustainable building solution[J]. *Solar Energy*, 2019, 183: 276-284.
- [4] BERARDI U, GALLARDO A A. Properties of concretes enhanced with phase change materials for building applications[J]. *Energy and Buildings*, 2019, 199: 402-414.
- [5] MA Z J, LIN W Y, SOHEL M I. Nano-enhanced phase change materials for improved building performance[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 1256-1268.
- [6] LI S F, LIU Z H, WANG X J. A comprehensive review on positive cold energy storage technologies and applications in air conditioning with phase change materials[J]. *Applied Energy*, 2019, 255: 113667.
- [7] XIE N, LI Z P, GAO X N, *et al.* Preparation and performance of modified expanded graphite/eutectic salt composite phase change cold storage material[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020, 110: 178-186.
- [8] LI D C, WANG J H, DING Y L, *et al.* Dynamic thermal management for industrial waste heat recovery based on phase change material thermal storage[J]. *Applied Energy*, 2019, 236: 1168-1182.
- [9] NIU J F, LIU H A, WANG X D, *et al.* Molecularly imprinted phase-change microcapsule system for bifunctional applications in waste heat recovery and targeted pollutant removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 37644-37664.
- [10] LU Y, XIAO X D, FU J, *et al.* Novel smart textile with phase change materials encapsulated core-sheath structure fabricated by coaxial electrospinning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 532-539.
- [11] WANG J Y, XU J, HE Y. Novel smart textile with ultraviolet shielding and thermo-regulation fabricated via electrospinning[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 42: 103094.
- [12] WU W X, LIU J Z, LIU M, *et al.* An innovative battery thermal management with thermally induced flexible phase change material[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 221: 113145.

(下转第 1189 页)