文章编号：1008－8857(2026)03－0178－07 **DOI**: 10.13259/j.cnki.eri.2026.03.007

SEBS 基柔性相变材料的制备及其性能研究

陆馨仪，吴俐俊
（同济大学 汽车与能源学院，上海 201804）

摘 要：为解决储能设备热管理系统中固–液相变材料易断裂、泄漏和导热系数低的问题，以石蜡(PA)为相变基体材料，苯乙烯–乙烯–丁二烯–苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)为形状稳定剂，膨胀石墨(EG)为导热增强剂，采用熔融共混法制备了 6 种不同配比的柔性复合相变材料，并通过差示扫描量热法、泄漏实验、扫描电镜、热常数分析和热失重分析等手段表征样品的结构、相变性能和热性能。结果表明：当 PA 和 SEBS 质量比为 4∶1、EG 添加量 (质量分数)为 5% 时复合相变材料的综合性能最优，相变温度为 39.9 ℃，相变潜热为 191.0 J/g；60 ℃ 下泄漏率仅为 0.71%，形状稳定性最佳；导热系数达 0.788 W/(m·K)，为纯 PA 的 3.8 倍。本研究为柔性复合相变材料的研发及其在储能设备热管理中的应用提供了实验依据。

关键词：苯乙烯–乙烯–丁二烯–苯乙烯嵌段共聚物；膨胀石墨；相变材料；柔性；性能分析
中图分类号：TB34 **文献标志码**：A

Preparation and performance investigation of SEBS-based flexible phase change materials

LU Xinyi，WU Lijun
(School of Automotive and Energy Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: To address the problems of easy fracture, leakage, and low thermal conductivity of solid-liquid phase change materials in thermal management systems for energy storage devices, six flexible composite phase change materials with different ratios were prepared by melt blending, using paraffin (PA) as the phase change matrix, styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer (SEBS) as the shape stabilizer, and expanded graphite (EG) as the thermal conductivity enhancer. The structure, phase transition properties, and thermal properties of the samples were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), leakage tests, scanning electron microscopy (SEM), thermal constant analysis, and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the composite with a PA-to-SEBS mass ratio of 4∶1 and 5% EG addition exhibited a phase change temperature of 39.9 ℃ and a latent heat of 191.0 J/g, a leakage rate of 0.71% (the best shape stability among all formulations), and a thermal conductivity of 0.788 W/(m·K), which was

收稿日期：2024－09－03
第一作者：陆馨仪(2001—)女，硕士研究生。研究方向：储能科学与技术。E-mail：1529468214@qq.com

approximately 3.8 times that of pure PA. This study provides an experimental basis for the development of flexible composite phase change materials and their application in thermal management of energy storage devices.

Keywords: styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer; expanded graphite; phase change materials; flexibility; property analysis

能源开发与社会发展密切相关，但生态问题和能源危机正威胁社会进步。为实现可持续发展和“双碳”目标，开发新能源和储能技术势在必行[1]。近年来，电化学储能器件备受关注[2]，其工作温度直接影响安全性与循环寿命，因此热管理技术成为关键研究方向[3]。其中，基于相变的被动冷却方式，无需额外能耗即可利用相变潜热稳定电池、超级电容等设备温度；同时具备低温保温功能[4]，应用前景广阔。然而，石蜡等传统固−液相变材料仍存在不足，融化后易泄漏，导热系数较低(＜0.5 W/(m·K))[5]，常温下刚性强而韧性差，安装时易断裂[6]，且与设备贴合不良，导致接触热阻增大，散热效果变差[7]。因此，有必要研制兼具高导热性、柔性和形状稳定性的新型复合相变材料，以满足电池、超级电容等储能设备的热管理需求。

针对传统相变材料易泄漏的问题，研究人员通过引入热塑性弹性体制备柔性相变材料[8]。早期，低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、环氧树脂等[9]传统共聚物虽被广泛应用[10]，但其形状稳定性仍有限。因此，研究者进一步发展了烯烃嵌段共聚物、聚苯乙烯−丁二烯−苯乙烯(SBS)、苯乙烯−乙烯−丁二烯−苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)等[11]弹性和柔韧性更优的新型共聚物。Huang 等[12]与 Lin 等[13]分别采用 SBS 和烯烃嵌段共聚物(OBC)作为支撑材料，使制备的复合相变材料具有良好的热致柔性。Huang 等[14]提出了一种石蜡和烯烃嵌段共聚物(PA/OBC)柔性复合相变材料用于锂离子电池组热管理，使 10C 放电倍率下的电池温度降低了 18 ℃。张志豪等[15]研制了一种热塑性苯乙烯基聚合物/PA/碳化硅柔性复合相变材料，其高倍率循环充放电的散热效果优于强制风冷。针对导热性较差的问题，添加高导热材料是最常用的改性手段[16]。膨胀石墨(EG)因多孔结构与高导热性，可显著提升相变材料的导热系数与形状稳定性。Zhou 等[17]通过在相变材料中加入 EG，使导热系数提升了 7.7 倍。Wu 等[18]制备的 PA/SEBS 在添加 EG 后导热系数是不含 EG 的 2.86 倍。

本文选用 PA 作为相变储能组分，SEBS 作为形状稳定剂，EG 作为导热增强剂，采用熔融共混法制备不同配比的柔性复合相变材料，并系统测试其相变性能、形状稳定性、微观形貌、导热性能和热稳定性，筛选出综合性能最优的材料配比，为柔性复合相变材料在储能设备热管理系统中的应用提供实验依据。

1　制备及实验过程

1.1　原料及仪器

PA(OP44E，相变温度 44 ℃)，杭州鲁尔能源科技有限公司；SEBS(G1650)，美国 KRATON 公司；可膨胀石墨(JT−KPZ−15，粒径 0.18 mm)，青岛金涛石墨有限公司。

电子天平(JA2001)，上海沪析实业有限公司；集热式恒温加热磁力搅拌器(DF−101S)，上海卫凯仪器设备有限公司；箱式电阻炉(SX2−4−10A)，上海索域试验设备有限公司；精密电子天平(MS105DU)，上海楚柏实验室设备有限公司；电热鼓风干燥箱(DHG−9245A)，上海一恒科学仪器有限公司。

1.2　EG 与柔性复合相变材料的制备

1.2.1　制备原理

SEBS 是由 SBS 加氢制得的 A−B−A 型线性嵌段共聚物，由聚苯乙烯(PS)刚性链段与乙烯−丁烯(EB)柔性链段组成，兼具 PS 段的热塑性与 EB 段的柔性。当 SEBS 与质量分数超过 60% 的 PA 熔融共混时，具有嵌段选择性的 PA 分子会优先在 EB 段结晶[19]，过量的 PA 再

与 EB/PA 共晶体结晶[20]。由此形成的三维交联网络可限制 PA 熔化后的流动，并赋予材料优异的形状稳定性与柔性[21]。

EG 由可膨胀石墨高温膨胀制得，呈松散蠕虫状结构，内部含有大量不规则蜂窝状孔隙。一方面可通过毛细管力吸附 PA 分子，协同 SEBS 抑制泄漏；另一方面能在复合材料内部构建导热网络，显著提升整体导热性能。

1.2.2 实验步骤

EG 的制备流程为采用高温膨胀法，将可膨胀石墨置于 800 ℃ 的箱式电阻炉中加热 40 ～ 60 s，取出自然冷却后获得蓬松多孔的 EG。

柔性复合相变材料采用熔融共混法制备，配方由表 1 给出，制备流程如图 1 所示。在 120 ℃ 的油浴条件下，待 PA 完全融化后加入一定比例的 SEBS 颗粒；以 250 r/min 的转速搅拌 60 min，至混合物呈无色透明状态，以确保 PA 与 SEBS 充分融合；向混合物中加入一定比例的 EG，继续搅拌 120 min 直至无明显 EG 颗粒；将熔融态材料倒入圆形模具中热压定型，脱模后得到黑色圆片状样品。

表 1 柔性复合相变材料的配方

Tab. 1 Formulation of flexible composite phase change materials

样品	PA/SEBS中各原料的质量分数/%		PA/SEBS/EG中EG的质量分数/%
	PA	SEBS	
S1	95	5	5
S2	90	10	5
S3	85	15	5
S4	80	20	10
S5	80	20	5
S6	80	20	0

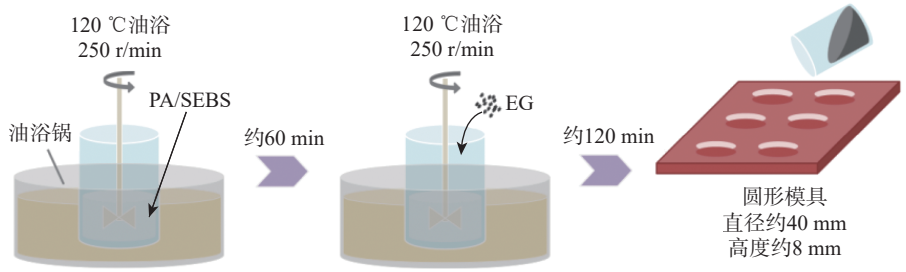


图 1 EG 的制备流程

Fig. 1 Flowchart of EG preparation process

样品的柔性形变特性如图 2 所示：加热前为固态硬质圆片 [图 2(a)]；加热至相变温度以上后，在外力作用下可发生明显弯曲形变而不断裂 [图 2(b)]，展现出良好的柔性。

(a) 加热前　　(b) 加热后

图 2 加热前、后柔性形变对比

Fig. 2 Comparison of flexible deformation before and after heating

2 结果与讨论

2.1 相变性能分析

采用德国 NETZSCH 公司 DSC200F3 差示扫描量热仪测试样品的相变温度与相变潜热。测试条件：温度范围为−20 ～ 80 ℃，升降温速率为 5 ℃/min，恒温 3 min，以流速 60 mL/min 的氮气作为保护气，以流速 40 mL/min 的液氮作为冷却气。测试结果如图 3 所示。

利用潜热效率η定量分析 SEBS 和 EG 的加入对复合相变材料相变潜热的影响，如式(1)所示。利用无量纲相变温度θ描述样品与纯 PA 相变温度的差异，如式(2)所示。计算结果如

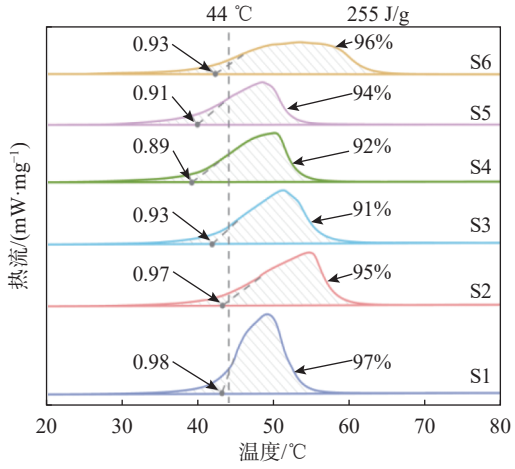


图 3　差示扫描量热曲线

Fig. 3　Differential Scanning Calorimetry (DSC) curves

表 2 所示。

$$\eta = \frac{P_n}{P_{PA} \times \omega_n} \times 100\% \quad (1)$$

$$\theta = \frac{T_n}{T_{PA}} \quad (2)$$

式中：P_n 为样品 Sn 的相变潜热，J/g；P_{PA} 为纯 PA 的相变潜热，值为 255 J/g；ω_n 为样品 Sn 中 PA 的质量分数，%；T_n 为样品 Sn 的相变温度，℃；T_{PA} 为纯 PA 的相变温度，值为 44 ℃。

表 2　S1、S2、S3 和 S5 的相变性能与泄漏率比较

Tab. 2　Comparison of phase change properties and leakage rates of S1, S2, S3, and S5

样品	潜热效率/%	无量纲相变温度	泄漏率/%
S1	97	0.98	5.5
S2	95	0.97	3.2
S3	91	0.93	1.2
S5	94	0.91	0.7

由图 3 可知，对于 EG 质量分数均为 5% 的 S1、S2、S3 和 S5，随着 SEBS 质量分数由 5% 增加到 20%，相变潜热逐渐减小，相变温度逐渐降低；同样地，对于 SEBS 质量分数均为 20% 的 S6、S5 和 S4，随着 EG 质量分数由 0 增加到 10%，相变潜热减小，相变温度降低。这是由于 SEBS 和 EG 本身无相变储能的能力，其添加会降低样品中 PA 的有效含量，导致储能密度降低，样品潜热相应减小。特别地，S1、S2 和 S3 的潜热效率与 SEBS 质量分数呈反比，而 S5 的潜热效率(94%)反而高于 S3(91%)。这是因为 EG 对 PA 的吸附作用增强了 PA 分子在熔化过程中的排列有序性[22]，进而提高了单位质量样品的有效潜热。S4 中 EG 质量分数较高，从而降低了 PA 的相对含量，因此其潜热效率仍低于 S5 的。相变温度变化的原因则是由于 SEBS 和 EG 质量分数的增加阻碍了 PA 分子的规整排列，从而减小了分子之间的相互作用力，导致加热过程中分子结构更容易被破坏，进而导致相变温度降低。

2.2　形状稳定性分析

2.2.1　泄漏实验分析

泄漏率是考量样品形状稳定性的定量指标，反映其在蓄热过程中能否抑制液态 PA 渗漏的能力。将相变材料置于 60 ℃ 的干燥箱中加热，每隔 1 h 取出并称重记录其质量变化，更换滤纸后重复操作 11 次。由泄漏率 L 定量表征 PA 的渗漏情况，结果如图 4 所示。

$$L = \frac{M_0 - M_n}{M_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中：M_0 为初始质量，g；M_n 为第 n h 后从干燥箱中取出时的质量，g。

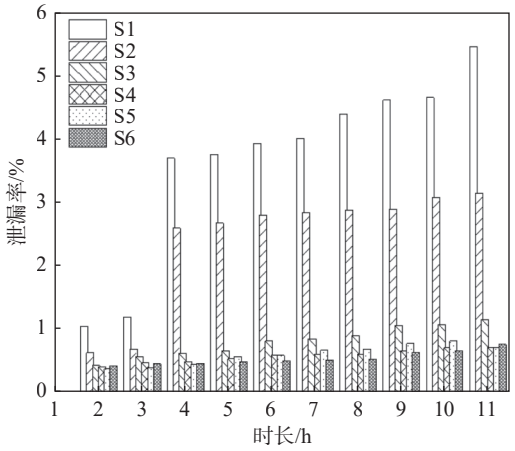


图 4　样品泄漏率比较

Fig. 4　Comparison of sample leakage rates

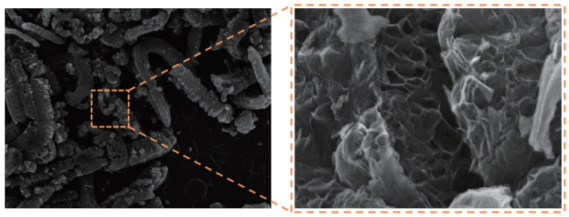
泄漏率越低，表明样品的防渗漏能力越强，形状稳定性越好。由图 4 可知，随着加热时间的增加，所有样品泄漏率的增长趋势逐渐减弱。这是由于 SEBS 和 EG 限制了液态 PA 的渗出。当 S1、S2、S3 和 S5 的 EG 质量分数均为 5% 时，

随着 SEBS 质量分数由 5% 增加到 20%，泄漏率显著降低。样品 S1 在第 11 h 后的泄漏率约为 5.5%，远高于其他样品的。这可能是由于 SEBS 质量分数仅为 5%，过量的 PA 分子不能完全被 SEBS 包裹住，导致附着在表面的 PA 渗出。当 S6、S5 和 S4 的 SEBS 质量分数均为 20% 时，随着 EG 质量分数由 0 增加到 10%，泄漏率有所降低且均小于 1%。这得益于 EG 的多孔结构。

表 2 中比较了相同 EG 质量分数的 S1、S2、S3 和 S5 的相变性能与泄漏率。可见，PA 和 SEBS 质量比为 4∶1 时样品的泄漏率最小，仅为 0.7%，兼具有良好的形状稳定性与相变性能。因此，选择该配比进一步探究 EG 对性能的影响以及 SEBS 在热解过程中的作用。

2.2.2 扫描电镜(SEM)分析

采用北京中科科仪股份有限公司 KYKY-EM6000 扫描电镜观察 EG 和样品的微观结构，分析 EG 的特殊多孔结构对相变材料性能的影响，结果分别如图 5 和图 6 所示。



(a) 较低倍率 (b) 较高倍率

图 5 不同放大倍率下 EG 的微观结构

Fig. 5 Microstructure of EG under different magnifications

EG 呈典型的松散蠕虫状结构 [图 5(a)]。在较高倍率下可见 EG 内部由石墨鳞片相互连接形成大量不规则的蜂窝网络 [图 5(b)]。这种结构一方面提供了极大的比表面积，可通过毛细管力更好地吸附 PA 分子；另一方面能在样品内构建导热通路，从而提高导热性能。

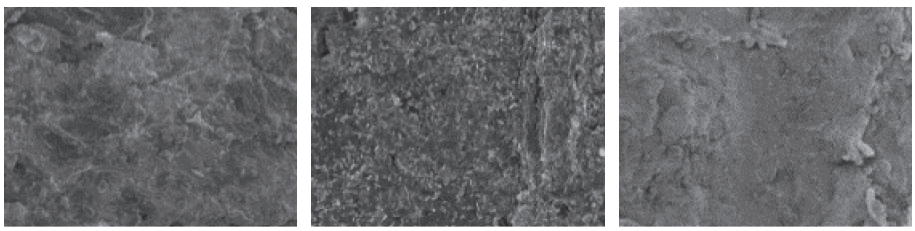
图 6(a)、(b)、(c) 分别为 S4、S5 和 S6 的微观结构。可见，不同样品的微观形貌发生了变化。如图 6(c) 所示，在宏观尺度上，不含 EG 的样品表面较为光滑；在微观尺度上，仅有少量 PA 分子从表面分离出来。如图 6(a) 和 (b) 所示，随着 EG 质量分数从 5% 增加到 10%，样品表面变得更加平整、规则。这是由于 EG 的吸附力和 SEBS 的形状支撑作用，可以在发生相变时包裹住 PA 分子，从而起到防止泄漏和稳定形状的作用。

2.3 热性能分析

2.3.1 导热系数测试分析

采用凯戈纳 Hot-disk TPS500 热常数分析仪，通过瞬态平面热源法分别测试样品 S4(EG 质量分数 10%)和 S5(EG 质量分数为 5%)在 18 ℃ 室温下的导热系数，进一步研究 EG 对复合相变材料导热能力的影响。每个样品分别测试 5 次取平均值，结果如图 7 所示。

由图 7 可知，样品 S5 和 S4 的平均导热系数分别为 0.788 W/(m·K) 和 1.173 W/(m·K)，是纯 PA [常温下的导热系数为 0.21 W/(m·K)] 的 3.8 倍和 5.6 倍。因此，EG 含量越高，样品的导热系数越大。导热系数的显著提高得益于 EG 的多孔结构。该结构使得相变材料可获得较大的换热面积。同时，丰富的孔隙结构使得 PA 在毛细管力作用下被吸附到 EG 的多孔基体中[23]，被 PA 浸润的 EG 颗粒形成一条热传导路径，从而在复合相变材料内构建出一个导热网络[24]。在 EG 的作用下，热量可以更容易地通过导热网络传导到相变材料内部[25]，因此添加 EG 后的复合



(a) S4 (b) S5 (c) S6

图 6 不同样品的微观结构

Fig. 6 Microstructure of samples

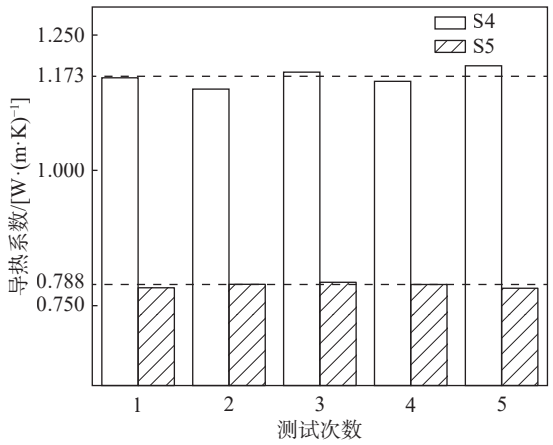


图 7　S4 和 S5 的导热系数及平均值

Fig. 7　Thermal conductivities and average values of S4 and S5

相变材料导热性能增强。

2.3.2　热失重(TGA)分析

热失重测试是表征材料热稳定性的常用方法之一。采用德国 NETZSCH 公司 STA−449 热重分析仪，记录样品 S5 和 S4 在 30 ～ 600 ℃ 范围内的热降解情况。通过热重分析研究 SEBS 对样品热稳定性的影响，结果如图 8 所示。

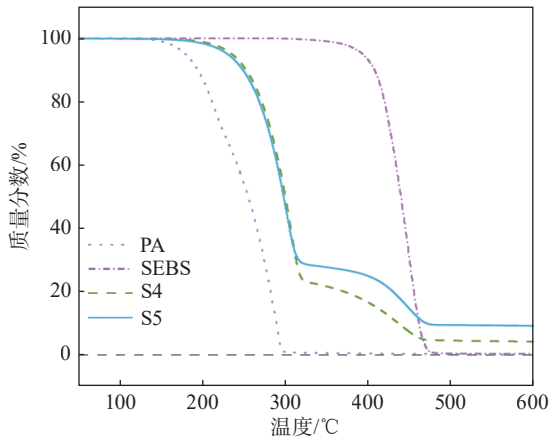


图 8　PA、SEBS、S4 和 S5 的 TG 曲线

Fig. 8　TG curves of PA, SEBS, S4 and S5

由图 8 可见，纯 PA 和 SEBS 均为一步热降解：PA 从 100 ℃ 开始分解，300 ℃ 左右完全分解；SEBS 的热降解区间为 350 ～ 480 ℃。而 S4 和 S5 呈两步热降解特征，分别对应 PA 和 SEBS 的分解。这是不互溶物 PA 和 SEBS 制成复合材料的典型表现。第一步发生于 200～350 ℃，是 PA 分子分解，使得样品质量明显下降；第二步均发生在 400 ℃ 以上，对应 SEBS 分子的分解。热降解结束后，纯 PA 和 SEBS 完全分解。由于 EG 具有较高的热解温度，600 ℃ 以下几乎不发生分解。S4 和 S5 的质量分数最终分别趋于 9.1% 和 4.2%，两者在数值上与 S4 和 S5 中 EG 的含量相接近。因此，作为形状稳定剂的 SEBS 在交联网络的支撑下对 PA 起到束缚作用，抑制了 PA 的迅速分解，从而延长了相变材料的分解时间，起到提高热稳定性的作用。

3　结论

以 PA 为相变材料，SEBS 为形状稳定剂，EG 为导热增强剂，采用熔融共混法制备了一系列柔性复合相变材料样品，并进行了相变性能、形状稳定性、热性能测试。主要结论为：

(1)样品相变潜热由 PA 含量决定，SEBS 或 EG 的添加会降低材料的储能密度，但 EG 对 PA 的吸附作用可提高 PA 分子的排列有序性，从而提高有效潜热效率。

(2)SEBS 形成的三维交联网络与 EG 的多孔吸附作用可降低材料的泄漏率；当 PA/SEBS 质量比为 4:1 时，添加质量分数 5%EG 的样品泄漏率仅为 0.71%，形状稳定性最佳。

(3)EG 可在复合材料内部构建导热网络，使其导热系数随 EG 含量增加而显著提高：EG 质量分数为 5% 和 10% 的样品导热系数分别为纯 PA 的 3.8 倍和 5.6 倍。

(4)复合材料的热降解过程分为 PA 分解和 SEBS 分解两个阶段。SEBS 可提高材料的热稳定性，最终热降解残留物为 EG。

(5)综合性能最优的配方为 PA/SEBS 质量比为 4:1 + 质量分数 5%EG，其相变温度约为 39.9 ℃，相变潜热为 191.0 J/g，潜热效率可达 94%；泄漏率最小，仅为 0.71%；导热系数为 0.788 W/(m·K)，是纯 PA 的 3.8 倍。

参考文献：

[1]　孙畅, 王湛, 刘嘉琦. 绿色技术创新与绿色金融体系发展的耦合性研究 [J]. 金融理论与实践, 2021, 10：22 −

33.
[2] 邹才能, 熊波, 薛华庆, 等. 新能源在碳中和中的地位与作用 [J]. 石油勘探与开发, 2021, 48(2)：411－420.
[3] 吴婷婷. 基于 SEBS 定型复合相变材料热管理系统的性能研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
[4] Ling Z Y, Chen J J, Fang X M, et al. Experimental and numerical investigation of the application of phase change materials in a simulative power batteries thermal management system[J]. Applied Energy, 2014, 121：104－113.
[5] 付正阳, 林成涛, 陈全世. 电动汽车电池组热管理系统的关键技术 [J]. 公路交通科技, 2005, 22(3)：119－123.
[6] 张云芳, 李建立, 吴立志. 动力电池相变控温材料关键问题分析 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(2)：258－264.
[7] 彭钰航, 聂世博, 吴学红, 等. 石蜡–烯烃嵌段共聚物/氮化硼柔性相变材料的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2023, 51(3)：127－131，140.
[8] 何瑞强, 方敏, 周健夺, 等. 锂电池热管理用 TPE 基柔性复合相变材料的研究进展 [J]. 化工进展, 2024, 43(6)：3159－3173.
[9] 贾红兵, 宋晔, 杭祖圣. 高分子材料 [M]. 南京: 南京大学出版社, 2013.
[10] Lyu Y F, Yang X Q, Li X X, et al. Experimental study on a novel battery thermal management technology based on low density polyethylene-enhanced composite phase change materials coupled with low fins[J]. Applied Energy, 2016, 178：376－382.
[11] 韩吉彬, 陈文泉, 张世甲, 等. 热塑性弹性体的研究与进展 [J]. 弹性体, 2020, 30(3)：70－77.
[12] Huang Q Q, Li X X, Zhang G Q, 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, 183：116151.
[13] Lin X W, Zhang X L, 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.
[14] Huang Y H, Cheng W L, Zhao R. Thermal management of Li-ion battery pack with the application of flexible form-stable composite phase change materials[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 182：9－20.
[15] 张志豪, 王长宏, 吴婷婷, 等. 常温柔性复合相变材料电池热管理系统的性能研究 [J]. 节能, 2022, 41(7)：73－78.
[16] 李夔宁, 郭宁宁, 王贺. 改善相变材料导热性能研究综述 [J]. 制冷学报, 2008, 29(6)：46－50.
[17] Zhou S Y, Zhou Y, Ling Z Y, et al. Modification of expanded graphite and its adsorption for hydrated salt to prepare composite PCMs[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 133：446－451.
[18] Wu T T, Hu Y X, Rong H Q, et al. SEBS-based composite phase change material with thermal shape memory for thermal management applications[J]. Energy, 2021, 221：119900.
[19] Song S J, Feng J C, Wu P Y. A New Strategy to Prepare Polymer-based Shape Memory Elastomers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32(19)：1569－1575.
[20] Zhao S Q, Feng J C. Reversible Plasticity Shape Memory Effect in SEBS/Crystallizable Paraffin: Influence of Paraffin Content[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022, 40(12)：1697－1705.
[21] Zhang Q, Wang Y J, Zhang X L, et al. Self-healing, elastic and deformable novel composite phase change polymer based on thermoplastic elastomer SEBS for wearable devices[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57：7208－7224.
[22] 赵新波, 屈治国, 张剑飞, 等. 膨胀石墨和碳纳米管涂层对相变材料性能的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2025, 59(6)：63－72.
[23] Mills A, Farid M, Selman J. R., et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix[J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26(14−15)：1652－1661.
[24] 聂新星, 张华庆, 范榕, 等. 石蜡基复合定形相变材料的制备及其性能研究 [J]. 化工新型材料, 2025, 53(2)：147－153.
[25] Xia L, Zhang P, Wang R. Z. Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material[J]. Carbon, 2010, 48(9)：2538－2548.