

化学法合成高分子固-固相变材料的研究进展

魏 堃^{1,2*}, 马 焱¹, 汪海年¹, 刘 玉¹

(1. 长安大学特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064;
2. 长安大学道路结构与材料交通行业重点实验室, 陕西 西安 710064)

摘要:介绍了嵌段共聚法、接枝共聚法、本体聚合法、互穿网络法等化学方法合成高分子固-固相变材料的最新研究进展, 分析了合成的高分子固-固相变材料的分子结构与性能特点, 并探讨了影响高分子固-固相变材料性能的因素。最后, 展望了未来的研究方向。

关键词: 高分子固-固相变材料; 化学合成; 研究进展

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0055-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.013

Research development of polymeric solid-solid phase change materials prepared by chemical methods

WEI Kun^{1,2*}, MA Biao¹, WANG Hai-nian¹, LIU Yu¹

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang' an University, Xi' an 710064, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Transportation Road Structure and Materials, Chang' an University, Xi' an 710064, China)

Abstract: The latest research progress of the chemical methods for preparation of polymeric solid-solid phase change materials are reviewed, including block copolymerization, graft copolymerization, bulk polymerization and interpenetrating polymer networks. The molecular structure and performance of polymeric solid-solid phase change materials are analyzed. The factors affecting the performance of polymeric solid-solid phase change materials are also discussed. The research directions of polymeric solid-solid phase change materials in the future are proposed as well.

Key words: polymeric solid-solid phase change materials; chemical methods; research development

相变材料(phase change materials, PCMs)是一种能随着温度的变化而改变物理状态(相态)的功能性材料,在相转变过程中伴随着能量(一般称为相变潜热)的吸收或释放,同时相变过程的发生仅取决于温度,在相变过程中相变材料自身的温度基本可保持恒定。相变材料的这些特性使其可以有效地解决能源供求在时间和空间上的配给矛盾,提高能源的利用率。目前,相变材料已广泛应用于建筑^[1-2]、纺织^[3-4]、太阳能利用^[5]、电子器件^[6-7]、航空航天^[8]等领域。

相变材料按相变过程中相态的变化可分为固-液、固-固、固-气、液-气相变材料4种类型。目前国内对相变材料的研究与应用主要集中于固-液相变材料。但是,固-液相变材料在相变过程中有液体出现,在应用上存在缺陷,一般需要封装使用,其进一步应用还存在很多问题。高分子固-固相变材料是固-固相变材料的一种,相比固-液相变材料以及其他种类的固-固相变材料,具有相变过程中无

液体或气体产生、体积变化小、腐蚀性小、使用寿命长、耐热温度高、相变温度可调节等优势。

高分子固-固相变材料的制备方法可以分为物理共混法^[9-10]、机械封装法^[11]、微胶囊封装法^[12-14]、化学合成法等。其中利用化学法合成高分子固-固相变材料是目前制备高分子固-固相变的研究热点之一。目前已报道的合成高分子固-固相变材料的化学方法主要包括嵌段共聚法、接枝共聚法、本体聚合法、互穿网络法等。本文中对近年来利用化学法合成高分子固-固相变材料的研究进展进行了比较系统的阐述和分析。

1 嵌段共聚法

嵌段共聚法是将低熔点的有机固-液相变材料与其他聚合物单体通过化学键链接而构成高分子固-固相变材料。通过嵌段共聚法合成的高分子固-固相变材料,分子结构中有硬段和软段2部分。在相变过程中,低熔点的有机固-液相变材料充当

软段在结晶态与无定形态之间的转变实现能量的吸收与释放,硬段在其中起到骨架的作用,在相变温度以上限制软段材料流动,从而使材料在相变温度以上仍保持固态。

高毅等^[15]将固-液相变材料聚乙二醇(PEG)与扩链剂 1,4-丁二醇(BDO)、多元醇改性的二苯基甲烷二异氰酸酯(改性 MDI)反应合成了聚氨酯固-固相变材料(PUPCM)。在该 PUPCM 中,PEG 构成软段与相变单元,BDO 与改性 MDI 构成硬段。结果表明,PUPCM 中呈现出明显的球晶形貌,但是随着温度的升高,晶体逐渐消失。由于硬段的存在,晶粒尺寸要比纯 PEG 的小。当温度高于纯 PEG 熔融温度时,硬段起到支架作用,禁止软段随意流动,使 PUPCM 宏观保持固态。实验同时表明,随着 PUPCM 中 PEG 含量的增加,相变焓值增加,储热能力增强。Alkan 等^[16]将二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)分别与 PEG1000(平均分子质量为 1 000)、PEG6000(平均分子质量为 6 000)、PEG10000(平均分子质量为 10 000)直接进行聚合反应(等摩尔比),合成了 9 种不同类型的聚氨酯型相变材料。研究表明,硬段的种类及软段的分子质量对聚氨酯型相变材料的性能有重要的影响。随着软段 PEG 分子质量的增加,合成的相变材料的相变焓值增加。当温度高于 100℃时,PEG1000-IPDI 和 PEG1000-TDI 2 种相变材料已融化为液态,而其他 7 种材料在宏观上依然保持固态。Chen 等^[17]以葡萄糖为扩链剂,与 PEG8000(平均分子质量为 8 000)、MDI 反应生成 PUPCM 的预聚物,然后将该预聚物与不同比例的 PEG8000 聚合,得到一系列不

同 PEG8000 质量分数的 PUPCM。发现随着 PEG8000 含量的增加,PUPCM 的相变焓值增加。但是当第二次添加的 PEG8000 质量分数超过 70%时,聚氨酯相变材料在加热时即转变为液态,不能作为固-固相变材料使用。

为了提高 PUPCM 的相变焓值,增强高分子固-固相变材料的储热能力,Xi 等^[18]以一种新型的四羟基化合物对苯二甲酸二甘油酯(TABE)为扩链剂与支化单元,通过与 PEG6000、MDI 反应,合成了一种具有支链结构的 PUPCM。在该 PUPCM 中,扩链剂 TABE 的支化单元为相变单元 PEG6000 提供了更多的反应空间,使聚合物分子的主链与支链上均含有相变单元,从而使该 PUPCM 具有较高的相变焓值。实验结果表明,尽管该 PUPCM 中 PEG6000 的质量分数仅为 80%,但是该 PUPCM 的熔融焓与结晶焓却分别高达 153.5 J/g 和 143.9 J/g。实验同时表明,该 PUPCM 具有良好的热稳定性能,经过 100 次的循环升降温实验,PUPCM 的相变温度与相变焓值未发生明显改变。费鹏飞等^[19]利用季戊四醇和二羟甲基丙酸反应得到一种脂肪族八羟基化合物(OHTE),并以该 OHTE 为扩链剂与支化单元,与 PEG6000、MDI 反应合成了一种多支化的 PUPCM。通过与扩链剂分别为丁二醇、季戊四醇的 PUPCM 对比,发现随着扩链剂中支化单元支化度的增加,PUPCM 的相变温度逐渐降低。这表明,通过选择不同官能度的扩链剂可以对 PUPCM 的相变温度进行调控,从而可合成出适于不同温度要求的高分子固-固相变材料。Liao 等^[20]以超支化聚酯(Boltorn® H20)作为扩链剂,与液化 MDI、PEG6000 反应,合成了超支化 PUPCM,并在此基础上,向合成原料中添

(上接第 54 页)

[21] 刘亭. 锰钼基低温选择性催化还原(SCR)脱硝催化剂的研究[D]. 天津:南开大学,2011.

[22] 杨晓燕. 基于层柱粘土的低温 SCR 脱硝催化剂制备研究[D]. 天津:南开大学,2011.

[23] 吴海苗,王晓波,归柯庭. 以活性炭为载体的负载型催化剂的 SCR 脱硝性能[J]. 东南大学学报:自然科学版,2013,43(4): 814-818.

[24] Grzybek T, Klinik J, Samojeden B, *et al.* Nitrogen-promoted active carbons as DeNO_x catalysts I. The influence of modification parameters on the structure and catalytic properties[J]. *Catalysis Today*, 2008,137(2/3/4):228-234.

[25] Yoshikawa M, Yasutake A, Mochida I. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x by metal oxides supported on active carbon fibers[J]. *Applied Catalysis A:General*,1998,173(2):239-245.

[26] Zhu L L, Huang B C, Wang W H, *et al.* Low temperature selective catalytic reduction of NO over modified activated carbon fibres[J]. *Catalysis Communications*,2011,12(6):394-398.

[27] 沈伯雄,史展亮,施建伟,等. 基于 Mn-CeO_x/ACFN 的低温 SCR 脱硝[J]. *化工进展*,2008,27(1):87-91.

[28] Marbán G, Fuertes A B. Low-temperature SCR of NO_x with NH₃ over Nomex TM rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides Part I. Effect of pre-conditioning of the carbonaceous support[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001,34(1):43-53.

[29] Fan X Y, Qiu F M, Yang H S, *et al.* Selective catalytic reduction of NO_x with ammonia over Mn-CeO_x/TiO₂-carbon nanotube composites[J]. *Catalysis Communications*,2011,12(14):1298-1301.

[30] Wang X, Zhen Y Y, Lin J X. Highly dispersed Mn-Ce mixed oxides supported on carbon nanotubes for low-temperature NO reduction with NH₃[J]. *Catalysis Communications*,2013,37:96-99. ■

加固-固相变材料季戊四醇,合成了掺杂型超支化 PUPCM。结果表明,季戊四醇成为掺杂型超支化 PUPCM 软段的一部分,掺杂型 PUPCM 的相变焓值高于超支化 PUPCM。由于季戊四醇独特的分子结构,掺杂型超支化 PUPCM 的热稳定性能远高于超支化 PUPCM,初始热分解温度比超支化 PUPCM 提高了近 14℃。

PUPCM 的分子结构中存在着软段和硬段,硬段在其中起到骨架的作用,使材料在相变温度以上仍保持固态。但是硬段的存在同样会影响和阻碍软段的结晶,导致 PUPCM 的相变焓值降低。为了提高

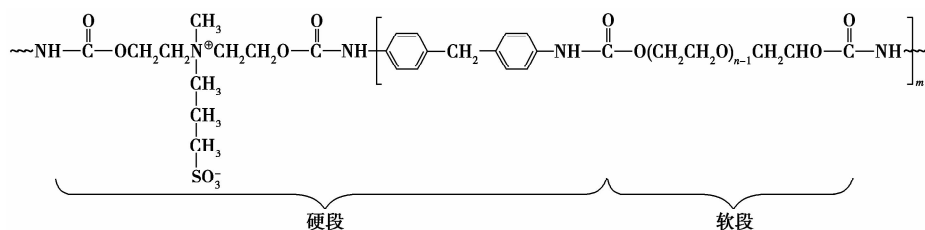


图1 聚氨酯离聚物的示意化学结构式

2 接枝共聚法

接枝共聚法是在一种高熔点的聚合物上通过化学键接上另一种低熔点的有机固-液相变材料作为支链而构成高分子固-固相变材料。通过接枝共聚法合成的高分子固-固相变材料,作为支链的低熔点有机固-液相变材料通过在结晶态与无定形态之间的转变实现能量的吸收与释放,高熔点的聚合物主链在其中起到骨架的作用,在相变温度以上限制低熔点固-液相变材料的流动,从而使材料在相变温度以上仍保持固态。

Sari 等^[22]以聚苯乙烯(PS)和溴为原料,碘作催化剂,得到了溴化聚苯乙烯,与固-液相变材料 PEG6000 反应合成了 PS-g-PEG6000 固-固相变材料。结果表明,当温度升至 PEG6000 的熔点之上,由于骨架材料 PS 的限制,PS-g-PEG6000 仍为固态,未有液体流出。随着 PEG6000 含量的增加,PS-g-PEG6000 固-固相变材料的相变焓值增加。当溴化聚苯乙烯与 PEG6000 的质量比为 1:1 时,所合成的 PS-g-PEG6000 固-固相变材料熔融焓高达 179.47 J/g。实验同时表明,由于 PEG6000 具有较高的热导率,PS-g-PEG6000 固-固相变材料的热导率远高于 PS,而且随着 PEG6000 含量的增加而提高。Chen 等^[23]以吡啶为催化剂,用 PEG10000 与丁二酸酐反应得到双端羧基聚乙二醇(CPEG),然后与聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)反应得到了

PUPCM 的相变焓值,Chen 等^[21]利用 PEG6000、PEG10000 分别与 MDI、扩链剂甲氨基二乙醇(MDEA)聚合得到含叔胺基团的聚氨酯,然后将 1,3-丙基磺酸内酯与该聚氨酯反应,通过在该聚氨酯的硬段中引入离子基团得到一种聚氨酯离聚物固-固相变材料,其化学结构式如图 1 所示。由于离子基团的引入,硬段间的内聚能提高,材料软硬段相分离的程度增大,相变焓值提高。软段分为 PEG6000 和 PEG10000 的聚氨酯离聚物固-固相变材料,其熔融焓分别高达 142.5 J/g 和 152.3 J/g,远高于已报道的大部分 PUPCM。

CPEG 为相变单元,PGMA 为骨架的固-固相变材料。由于 CPEG 两端的羧基均能与 PGMA 支链中的环氧基团反应,从而在 PGMA-g-CPEG 固-固相变材料中形成交联网状结构,其分子结构示意图见图 2。由于受到 PGMA 分子骨架和交联网状结构的限制,软段的结晶受到较大影响,PGMA-g-CPEG 固-固相变材料的熔融焓与结晶焓仅分别为 73.2 J/g 和 69.8 J/g。但是该 PGMA-g-CPEG 固-固相变材料具有优良的热稳定性能,实验表明,PGMA-g-CPEG 固-固相变材料的最大失重速率温度高达 427.1℃,相比于纯 PEG10000 提高了近 40℃。

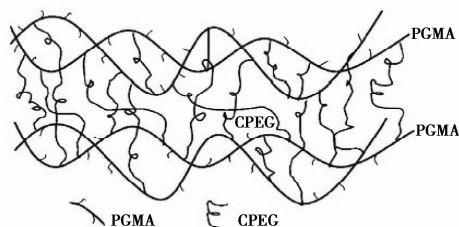


图2 PGMA-g-CPEG 共聚物的分子结构示意图

正烷醇和正烷酸也是典型的有机固-液相变材料,由于分子中含有羟基和羧基,可以将其接枝在聚合物主链上,形成高分子固-固相变材料。Sari 等^[24]用正十六酸(PA)与亚硫酰氯反应制备棕榈酰氯,并将其与 PS 反应制得了 PS-g-PA 固-固相变材料。结果显示,PS-g-PA 固-固相变材料的相变焓值随着 PA 含量的增加而增加,而且可以通过调

节 PA 的含量,改变 PS-g-PA 固-固相变材料的相变温度。经过 5 000 次升降温循环,PS-g-PA 固-固相变材料的相变温度、相变焓值及化学结构未发生显著变化。实验同时表明,该材料的热分解过程分为 2 个阶段,第一个阶段(温度高于 160℃ 时),对应于支链 PA 的热降解;第二个阶段(温度高于 350℃ 时),对应于 PS 分子链的热降解。Shi 等^[25]将正十八醇($C_{18}OH$)与 TDI 以摩尔比 1:1 反应,合成正十八醇改性的 TDI,用二月桂酸二丁基锡(DBTDL)作催化剂,与聚乙烯醇(PVA)反应制备了 PVA-g- $C_{18}OH$ 固-固相变材料。发现通过控制接枝率,可以调节 PVA-g- $C_{18}OH$ 固-固相变材料的相变温度和相变焓值。当接枝率从 283% 增加到 503% 时,PVA-g- $C_{18}OH$ 固-固相变材料的平均相变焓从 40 J/g 逐渐增大到 63 J/g。Wang 等^[26]以对甲苯磺酸为催化剂,将聚苯乙烯顺丁烯二酸酐(SMA)与不同类型的正烷醇($C_{14}OH$ 、 $C_{16}OH$ 、 $C_{18}OH$ 、 $C_{26}OH$)反应,合成了一系列 SMA-g- C_nOH (n 分别为 14、16、18、26)固-固相变材料。结果表明,SMA-g- C_nOH 固-固相变材料的相变温度、相变焓值与支链正烷醇分子链的长度密切相关。随着支链正烷醇分子链长度的增加,SMA-g- C_nOH 固-固相变材料的平均相变焓值从 37.9 J/g 逐渐增大到 110.7 J/g,而熔融温度从 34.7℃ 逐渐增加到 73.7℃,结晶温度从 14.3℃ 逐渐增加到 65.2℃。

王栋等^[27]则用天然的高分子材料微晶纤维素与丙酸酐反应得到纤维素丙酸酐(CP),以 DBTDL 为催化剂,将二乙二醇正十六烷基醚(E_2C_{16})改性的 TDI 与 CP 反应,合成了 CP-g- E_2C_{16} 固-固相变材料。通过调节合成原料中 E_2C_{16} 的比例,得到了一系列起始吸热温度为 25~28℃、放热温度为 11~13℃ 的固-固相变材料。当增大 E_2C_{16} 的含量时,固-固相变材料的相变焓值呈逐渐增大的趋势。制备的 CP-g- E_2C_{16} 固-固相变材料 5% 热失重温度均高于 287℃,有望应用于熔融纺丝法制备新型的纤维素基储热调温纤维。

3 其他化学方法

Tang 等^[28]选择具有相变单元的甲基丙烯酸聚乙二醇单甲醚酯(PEGMA)作为聚合单体,以过氧化苯甲酰(BPO)为催化剂,利用本体共聚法合成了 PEGMA 的均聚物 PP(EGMA)固-固相变材料。发现由于聚合物主链的存在,PP(EGMA)固-固相变材料的相变焓值低于 PEGMA。当聚合单体 PEGMA

的分子质量为 2 080 时,均聚物 PP(EGMA)的熔融焓与结晶焓分别为 132.5 J/g 和 118.6 J/g,对应的熔融温度与结晶温度分别为 44.7℃ 和 11.4℃。当聚合单体 PEGMA 的分子质量减小时,PP(EGMA)的相变焓值与相变温度均随之降低。这表明可以通过选择不同分子质量的 PEGMA,制备一系列具有不同相变温度和相变焓值的高分子固-固相变材料。

Guo 等^[29]以三乙醇胺为催化剂,用丙烯酰氯分别改性十聚甘油(PDG)和 PEG4000,以这 2 种改性产物为合成原料,利用同步互穿网络法合成了 P(DG-co-EG)固-固相变材料。2 种聚合物单体同时发生聚合及交联反应,形成梳状聚合物网络与交联聚合物网络并相穿,形成具有网间交联键的互穿网络聚合物固-固相变材料。该 P(DG-co-EG)固-固相变材料的最大失重速率温度高达 420℃。实验发现,随着改性 PEG4000 含量的增加,P(DG-co-EG)固-固相变材料的降温曲线中,温度平台的持续时间亦逐渐增加,表明材料的相变储热能力增强。Fang 等^[30]则将 PEG4000(平均分子质量为 4 000)与环氧树脂 E-51、固化剂 Jeffamine D230、促进剂 N,N -二甲氨基丙烷混合,利用半互穿网络法制备了 PEG4000/环氧树脂定型相变材料,利用化学方法制备出了共混型固-固相变材料。在 PEG4000/环氧树脂定型相变材料中,PEG4000 均匀地分散在环氧树脂的网络结构中。当温度升高至 PEG4000 的熔点之上,由于 PEG4000 的分子链与环氧树脂的分子链相互缠绕,从而使该定型相变材料在宏观上保持固态,未有液体流出。

4 结语和展望

高分子固-固相变材料由于其独特的性能优势,应用潜力巨大。近些年来,国内外研究者利用化学法合成出一系列高分子固-固相变材料,这些具有不同性能的高分子固-固相变材料不断地为相变材料拓展新的应用领域。尽管如此,利用化学法合成高分子固-固相变材料还面临很多亟待解决的问题,如随着现代社会对环境问题的日益关注,开发更加高效环保的绿色有机合成技术,对高分子固-固相变材料的大规模应用具有重要的意义;选择合适的合成工艺和原料,合成出更多具有不同相变温度和更高相变焓值的高分子固-固相变材料,扩展材料的应用范围;简化合成方法,降低材料成本,提高材料的长期使用寿命,也是未来的发展方向。相信随着研究的进一步加深,一定能开发出性能更加优

异的高分子固-固相变材料。

参考文献

- [1] Barreneche C, Navarro L, de Gracia A, *et al.* In situ thermal and acoustic performance and environmental impact of the introduction of a shape-stabilized PCM layer for building applications[J]. *Renewable Energy*, 2016, 85: 281 - 286.
- [2] Zhu N, Liu P P, Hu P F, *et al.* Modeling and simulation on the performance of a novel double shape-stabilized phase change materials wallboard[J]. *Energy and Buildings*, 2015, 107: 181 - 190.
- [3] Siddiqui M O R, Sun D M. Computational analysis of effective thermal conductivity of microencapsulated phase change material coated composite fabrics [J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 49 (19): 2337 - 2348.
- [4] Zuravliova S V, Stygiene L, Krauledas S, *et al.* The dependance of effectiveness of incorporated microencapsulated phase change materials on different structures of knitted fabrics[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(5): 1125 - 1133.
- [5] Xu B, Li P W, Chan C. Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: A review to recent developments[J]. *Applied Energy*, 2015, 160: 286 - 307.
- [6] Gharbi S, Harmand S, Ben Jabrallah S. Experimental comparison between different configurations of PCM based heat sinks for cooling electronic components [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 87: 454 - 462.
- [7] Kalbasi R, Salimpour M R. Constructal design of phase change material enclosures used for cooling electronic devices [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 84: 339 - 349.
- [8] Yamada K, Nagano H. Development of a heat storage panel for micro/nano-satellites and demonstration in orbit[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 91: 894 - 900.
- [9] Kim Sugwan, Paek Songye, Jeong Su Gwang, *et al.* Thermal performance enhancement of mortar mixed with octadecane/xGnP SSPCM to save building energy consumption[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 122: 257 - 263.
- [10] Wang Y, Wang S Y, Wang J P, *et al.* Preparation, stability and mechanical property of shape-stabilized phase change materials [J]. *Energy and Buildings*, 2014, 77: 11 - 16.
- [11] Ferrer G, Sole A, Barreneche C, *et al.* Corrosion of metal containers for use in PCM energy storage [J]. *Renewable Energy*, 2015, 76: 465 - 469.
- [12] Qiu X L, Song G L, Chu X D, *et al.* Preparation, thermal properties and thermal reliabilities of microencapsulated *n*-octadecane with acrylic-based polymer shells for thermal energy storage [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 551: 136 - 144.
- [13] Han P J, Lu L X, Qiu X L, *et al.* Preparation and characterization of macrocapsules containing microencapsulated PCMs (phase change materials) for thermal energy storage [J]. *Energy*, 2015, 91: 531 - 539.
- [14] Cui H Z, Liao W Y, Mi X M, *et al.* Study on functional and mechanical properties of cement mortar with graphite-modified microencapsulated phase-change materials [J]. *Energy and Buildings*, 2015, 105: 273 - 284.
- [15] 高毅, 田春蓉, 王建华. 聚氨酯固-固相变材料微相分离结构与相变原理分析[J]. *中国塑料*, 2011, 25(3): 25 - 28.
- [16] Alkan C, Guenther E, Hiebler S, *et al.* Polyurethanes as solid-solid phase change materials for thermal energy storage [J]. *Solar Energy*, 2012, 86(6): 1761 - 1769.
- [17] Chen C Z, Liu W M, Wang Z Q, *et al.* Novel form stable phase change materials based on the composites of polyethylene glycol/polymeric solid-solid phase change material [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 134: 80 - 88.
- [18] Xi P, Zhao F L, Fu P, *et al.* Synthesis, characterization, and thermal energy storage properties of a novel thermoplastic polyurethane phase change material [J]. *Materials Letters*, 2014, 121, 15 - 18.
- [19] 费鹏飞, 西鹏, 付鹏, 等. 一种纤维用高分子型固-固相变材料的合成及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(7): 1 - 4.
- [20] Liao L, Cao Q, Liao H Q. Investigation of a hyperbranched polyurethane as a solid-state phase change material [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(9): 2436 - 2441.
- [21] Chen K, Liu R W, Zou C, *et al.* Linear polyurethane ionomers as solid-solid phase change materials for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 130: 466 - 473.
- [22] Sari A, Alkan C, Bicer A. Synthesis and thermal properties of polystyrene-graft-PEG copolymers as new kinds of solid-solid phase change materials for thermal energy storage [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 133(1): 87 - 94.
- [23] Chen C Z, Liu W M, Yang H, *et al.* Synthesis of solid-solid phase change material for thermal energy storage by crosslinking of polyethylene glycol with poly (glycidyl methacrylate) [J]. *Solar Energy*, 2011, 85(11): 2679 - 2685.
- [24] Sari A, Alkan C, Bicer A, *et al.* Synthesis and thermal energy storage characteristics of polystyrene-graft-palmitic acid copolymers as solid-solid phase change materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(12): 3195 - 3201.
- [25] Shi H F, Li J H, Jin Y M, *et al.* Preparation and properties of poly (vinyl alcohol)-*g*-octadecanol copolymers based solid-solid phase change materials [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 131 (1/2): 108 - 112.
- [26] Wang H X, Shi H F, Qi M, *et al.* Structure and thermal performance of poly (styrene-*co*-maleic anhydride)-*g*-alkyl alcohol comb-like copolymeric phase change materials [J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 564: 34 - 38.
- [27] 王栋, 韩娜, 张兴祥, 等. 纤维素丙酸酯-*g*-二乙二醇正十六烷基醚固-固相变材料的制备及性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(6): 1221 - 1227.
- [28] Tang B T, Yang Z Y, Zhang S F. Poly (polyethylene glycol methyl ether methacrylate) as novel solid-solid phase change material for thermal energy storage [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(2): 1377 - 1381.
- [29] Guo J, Xiang H X, Wang Q Q, *et al.* Preparation of poly (decaglycerol-*co*-ethylene glycol) copolymer as phase change material [J]. *Energy and Buildings*, 2012, 48: 206 - 210.
- [30] Fang Y T, Kang H Y, Wang W L, *et al.* Study on polyethylene glycol/epoxy resin composite as a form-stable phase change material [J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51 (12): 2757 - 2761. ■