文章编号: 1007-4252(2025)04-0325-08 DOI: 10.20027/j.gncq.2025.0028 CSTR: 32180.14.j.gncq.2025.0028

基于烯烃嵌段共聚物的柔性相变材料的制备及控温性能研究

闻 晶[1,2], 娄连心[1,2], 解卓学[1], 寇 艳[2], 车如心[1,*], 史 全[2,*]
(1. 大连交通大学交通工程学院, 大连 116028; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 柔性相变材料(FPCM)兼具潜热储能特性和柔性特性, 不仅能高效储能, 还能与物体表面紧密贴合, 广泛应用于人体热管理与控温领域。通过物理共混方法, 采用烯烃嵌段共聚物(OBC)和十六烷微胶囊(M16)制备出复合相变材料(OM16)。实验结果表明: 在 1∶1.2 的比例下制备的 OM16-1.2 在具有一定柔性的同时, 相变焓值可达 84.45 $J \cdot g^{-1}$, 相变温度为 16.98℃; 经过 100 次循环测试后, 其相变焓值仅降低 4.23%, 表现出优异的循环稳定性; 在 173 ℃ 温度下, OM16 具有良好的热稳定性。同时, 10 g 的 OM16-1.2 能实现约 50 min 的控温效果, 表明其在人体冷敷控温领域具有应用潜力。

关键词: 柔性相变材料; 低温柔性; 控温; 储能
中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

Preparation and temperature control performance of flexible phase change materials based on olefin block copolymers

WEN Jing[1,2], LOU Lianxin[1,2], XIE Zhuoxue[1], KOU Yan[2], CHE Ruxin[1,*], SHI Quan[2,*]
(1. School of Transportation Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Flexible phase change materials (FPCM) are widely used in the field of human thermal management and temperature control due to their latent heat energy storage and flexibility characteristics, which not only enable efficient energy storage, but also closely adhere to the surface of objects. A composite phase change material (OM16) was prepared using physical blending of olefin block copolymer (OBC) and hexadecane microcapsules (M16). The results indicate that OM16-1.2 prepared in a 1∶1.2 ratio exhibits certain flexibility at low temperatures, with a phase change enthalpy of 84.45 $J \cdot g^{-1}$ and a phase change temperature of 16.98 ℃. After 100 cycles, the phase change enthalpy decreased by only 4.23%, demonstrating excellent cyclic stability. Additionally, it maintains good thermal stability at temperatures below 173 ℃. Moreover, 10 g of OM16-1.2 can achieve temperature control for

收稿日期: 2025−01−06; **修订日期:** 2025−04−03
作者简介: 闻 晶 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为功能材料 (E-mail: wenjing9611@163.com).
通信作者: 车如心 (1965—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为环境功能材料 (E-mail: mailjyl@aliyun.com);
史 全 (1978—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为相变储能材料 (E-mail: shiquan@dicp.ac.cn).

approximately 50 min, highlighting its potential for application in cold compress control regulation for the human body.

Key words: flexible phase change material; low temperature flexibility; temperature control; energy storage

0 引言

用于人类热舒适和健康管理的控温技术消耗了全球能源的很大一部分[1]。与建筑供暖、通风和空调系统不同，个人热管理（例如局部冷敷控温）通过调控人体周围微环境的热感受[2]，展现了显著的节能潜力，并在现代医疗护理和运动康复领域受到越来越多的关注[3]。相变材料（Phase Change Material, PCM）因其储能密度高[4]与环境友好[5]等特点，为多个领域的热管理提供了可行的解决方案[6]。有机固-液相变材料（如烷烃[7]、石蜡[8]、多元醇[9]、脂肪酸[10]）因具有相变焓高、相变过程中温度几乎恒定、体积变化极小、储能/释能特性重复性好、无毒和无腐蚀等优点而备受关注[11]，广泛应用于能源存储和温度调控场景。然而，这类材料在固-液相变过程中存在的泄漏问题以及柔性差等缺陷限制了其在实际中的进一步应用。为此，研究者提出了多种改进方法[12]，包括对材料进行包裹处理[13]、引入载体材料[14]和交联[15]等。

柔性相变材料 (FPCM) 是在传统相变材料基础上的创新，通过引入柔性载体材料，例如苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯（SEBS）[16]、聚偏二氟乙烯（PVDF）[17]、高密度聚乙烯（HDPE）[18]、烯烃嵌段共聚物 (OBC)[19]，不仅解决了相变过程中的泄漏问题，还显著改善了材料的柔韧性和贴合性，使其在人体热管理等柔性应用场景中具有更大的潜力[20]。与传统冷敷控温方式（如冰袋、冷毛巾和酒精擦拭、便携水凝胶降温贴[21-22]）相比，FPCM 具有控温控时精准、使用便捷以及舒适度良好等优势。特别是在应对发烧[23]、运动损伤[24]和低温治疗[25]等情况时，其不仅提升了冷敷效果，还展现出了可重复使用的优势。然而，目前的 FPCM 在低温下硬度较高，限制了其在人体控温等低温柔性场景中的应用[26]。因此，开发一种在低温下仍具有柔性特征并能实现精准控温控时的冷敷材料尤为必要。

本研究成功制备了一种在低温状态下仍具有较好柔性的相变控温材料。选用相变温度为 16 ℃的十六烷微胶囊（M16）[27]作为 PCM，为复合材料提供相变性能；选用烯烃嵌段共聚物（OBC）作为支撑载体，赋予复合材料优异的柔性性能。制备得到的复合相变材料有效解决了泄漏和柔性不足问题，拓展了相变储能材料的应用场景，为运动损伤、术后康复及慢性病患的护理提供了更智能、舒适的温度调控方案。

1 相变材料制备

1.1 实验材料

十六烷微胶囊购于合肥芯能相变新材料科技有限公司，烯烃嵌段共聚物（OBC 9100）购于美国陶氏化学有限公司，环己烷（AR）购于广东光华科技股份有限公司。

1.2 制备过程

制备柔性相变复合材料时，设置 4 组不同配比，具体组分如表 1 所示。实验步骤如下（图 1）：首先，将 OBC 加入环己烷溶液中，在 80 ℃ 的油浴条件下以 100 r·min^{-1} 的速率持续搅拌 2 h，确保 OBC 均匀分散；随后，向混合溶液中加入 M16 并继续搅拌 3 h，然后将混合物倒入模具中，在室温下静置 4 h 定型；最后，将定型后的材料放入烘箱中，在 80 ℃ 条件下干燥 8 h 以去除环己烷，最终得到复合材料 OM16。

表 1 OM16 复合材料各成分组成

Table 1 Composition of OM16 composite materials

样品编号	原料质量/g		
	OBC	M16	环己烷
OM16-0.8	1.0	0.8	8.0
OM16-1	1.0	1.0	8.0
OM16-1.2	1.0	1.2	8.0
OM16-1.5	1.0	1.5	8.0

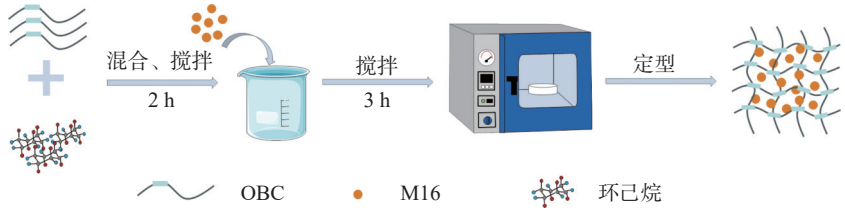

图 1　OM16 的制备流程

Fig. 1　Preparation process of OM16

1.3　样品表征

通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F, 日本电子株式会社)观察复合材料的微观形貌; 采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, INVENIO S, 布鲁克仪器公司)在 500~4000 cm^{-1} 范围内分析材料的化学结构; 通过 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean, 英国马尔文帕纳科仪器有限公司)在 5°~90°扫描范围内分析材料的晶体结构; 在氮气气氛下, 采用差示扫描量热仪(Discovery DSC, 美国 TA 公司)以 10 ℃·min^{-1} 的升温速率在−40~50 ℃ 范围内测试材料的相变焓值和相变温度; 在氮气气氛下, 采用热重分析仪(TG209F3, 德国 NETZSCH 公司)以 10 ℃·min^{-1} 的升温速率在 35~800 ℃ 范围内评估材料的热稳定性。此外, 采用红外热成像仪(ITI, TiS75+, 美国 Fluke 公司)观察柔性相变材料的控温效果, 采用安捷伦数据采集系统(34970A, 美国 Keysight 公司)记录样品在不同测试条件下的温度变化。

2　结果与讨论

2.1　微观及化学结构

图 2(a) 为纯 OBC 的 SEM 图像, 可见其表面呈现均匀且致密的微观结构, 同时伴有细微的纹理与起伏, 表明样品表面具有良好的连续性和致密性。图 2(b) 为 M16 的 SEM 图像, 可以看出, 微胶囊呈现规则的球形, 颗粒均匀分散, 未见颗粒间的粘连现象。图 2(c) 和 (d) 为复合材料 OM16-1.2 在不同尺度下的 SEM 图像, 可以看出, M16 均匀分布在 OBC 基体形成的网络结构中。微胶囊颗粒与 OBC 基体紧密结合, 表明二者具有良好的相容性, 同时微胶囊的均匀分散有助于提高复合材料的性能稳定性。

利用 FTIR 分析柔性相变材料的化学结构, 结果如图 3(a) 所示。从 OBC 的光谱中可以观察到位

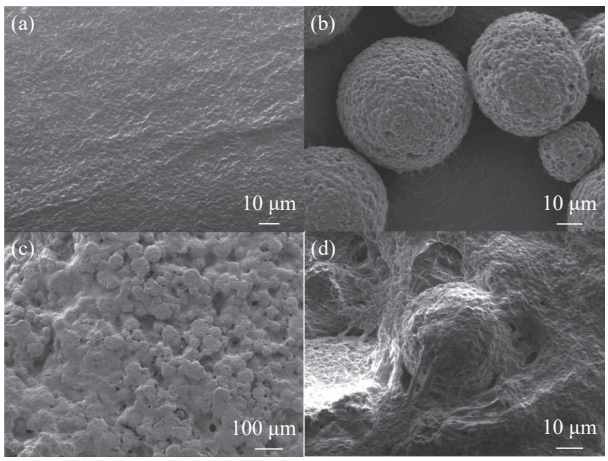

图 2　原料 (a) OBC 和 (b) M16 的 SEM 图像; (c)、(d) 复合材料 OM16-1.2 在不同尺度下的 SEM 图像

Fig. 2　SEM images of raw materials (a) OBC and (b) M16. (c) and (d) SEM images of composite material OM16-1.2 in different scales

于 2920 cm^{-1}、2850 cm^{-1}、1470 cm^{-1} 和 717 cm^{-1} 处的 4 个主要特征峰, 它们分别对应—CH_2 的不对称伸缩振动、—CH_2 的对称伸缩振动、—CH_3 的弯曲振动以及—CH_2 的摇摆振动[28]。在 M16 的光谱中, 2921 cm^{-1}、2853 cm^{-1}、1464 cm^{-1} 和 719 cm^{-1} 处的特征峰分别对应—CH_2 的不对称伸缩振动、—CH_2 的对称伸缩振动、—CH_3 的弯曲振动以及—CH_2 的摇摆振动。从复合材料 OM16-1.2 的光谱中可观察到 OBC 和 M16 的所有特征峰, 且未出现新的特征峰, 这表明 OBC 与 M16 之间仅存在物理混合, 未产成新的化学键或相互作用。

OBC、M16 及复合相变材料 OM16-1.2 的 XRD 图谱如图 3(b) 所示。OBC 在 21.58°和 23.93°处出现明显的衍射峰, M16 则在 19.28°、19.801°、22.206°、23.422°和 24.844°处出现衍射峰。复合材料 OM16-1.2 的 XRD 图谱包含了 OBC 和 M16 所有的衍射峰, 且未出现新的峰, 进一步表明 OBC 与 M16 为物理混合, 与 FTIR 结果一致。

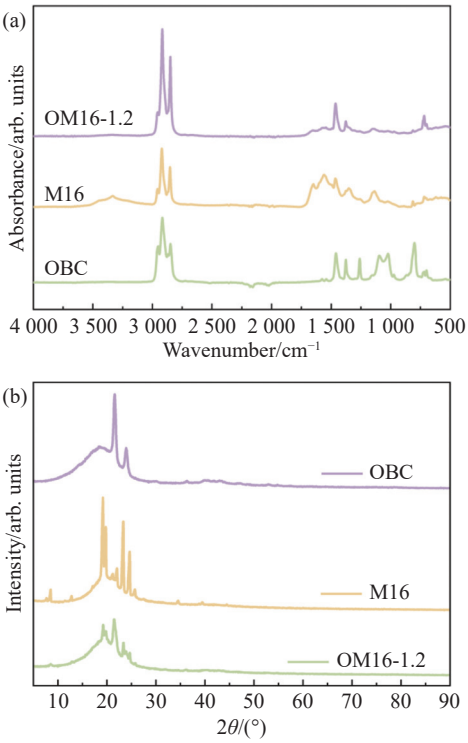

图 3 OBC、M16 及复合材料 OM16-1.2 的 (a) FTIR 和 (b) XRD 光谱

Fig. 3 (a) FTIR and (b) XRD spectra of OBC, M16, and composite material OM16-1.2

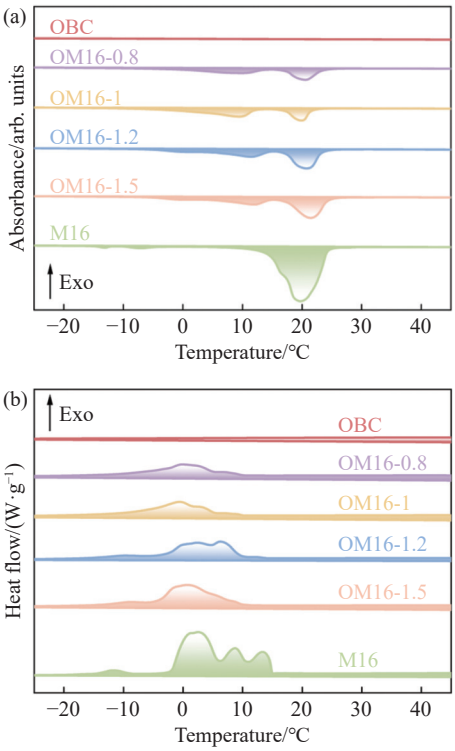

图 4 OBC 与 M16 及不同比例复合材料的 DSC 曲线。(a)熔融过程;(b)结晶过程

Fig. 4 DSC curves of OBC, M16, and composite materials with different ratios. (a) Melting process. (b) Crystallization process

2.2 相变特性

储热能力是衡量相变材料性能的重要指标。利用 DSC 分析了柔性相变材料的相变温度和相变焓值,如图 4 和表 2 所示。其中,T_m 和 T_c 分别为熔融过程和结晶过程的相变温度,ΔH_m 和 ΔH_c 分别为熔融过程和结晶过程的相变焓值。结果显示,OBC 在测试温度范围内未发生相变,表明其不具备相变性能,复合材料的相变性能来源于 M16。添加不同含量 M16 的复合材料的熔融温度均在 16~17 ℃,符合冷敷控温的温度范围要求。另外,数据还表明,复合材料的相变焓值取决于 M16 的含量,随着 M16 含量的增加,复合材料的相变焓值逐渐提高,储能控温能力也随之增强。由 DSC 曲线可以看出,在此过程中相变峰宽度也发生变化,这与引入缺乏相变行为的 OBC 有关[29-30]。微胶囊颗粒进入 OBC 的硬段区,对其相变行为造成了限制,导致相变过程不如纯 M16 集中,从而拓宽了复合材料的相变温度区间。同时,复合材料的相变过程更加缓和,这种特性在实际应用中可为控温提供更大的灵活性。

表 2 M16 及不同比例复合材料的相变温度和焓值

Table 2 Comprehensive thermophysical parameters of M16 and composite materials with varying ratios

样品编号	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_c/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})
M16	16.05	167.580	14.96	161.680
OM16-0.8	16.95	55.657	6.29	52.535
OM16-1	16.94	64.235	5.97	61.435
OM16-1.2	16.98	84.450	9.82	82.614
OM16-1.5	16.81	89.192	7.86	86.101

2.3 柔性特性

在冷敷材料的实际应用中,特别是在人体控温等需要贴合的场景中,柔性是一项关键特性。图 5 (a) 展示了基于 OBC 的定形复合材料在外力下的作用机理。作为一种热塑性聚烯烃弹性体,OBC 由可结晶的硬嵌段与无定形的软嵌段构成[29]。其中,硬嵌段赋予其较高的熔融温度,而软嵌段则提供较低的玻璃化转变温度,使其表现出较好的柔性[31],在外力作用下,OBC 中的软嵌段结构使材料在弯曲时不会发生断裂。作为复合材料的支撑载

体, OBC 不仅提供了良好的柔性, 还为其整体性能的优化奠定了基础。但随着复合材料中 OBC 比例的减少, 复合材料的整体柔性会出现下降, 在弯曲时容易出现开裂现象, 不利于实际应用。图 5(b) 展示了不同 M16 含量样品的弯折情况, 可以看出, OBC 和 M16 的质量比为 1∶1.5 的样品柔性明显减弱, 弯折时出现开裂, 而 1∶1.2 及 M16 占比更低的样品保持了良好的柔性, 未出现明显的开裂或断裂现象。

为进一步验证复合材料的柔性, 将样品 OM16-1.2 放入−20 ℃ 环境中进行蓄冷, 随后取出并立即进行弯折(图 5(c))。结果表明, 材料在低温状态下仍表现出良好的柔性。因此, 确定复合材料 OBC∶M16 的最佳质量比为 1∶1.2, 此时的材料不仅具有一定的控温性能, 还能在实际使用中保持良好的柔性。

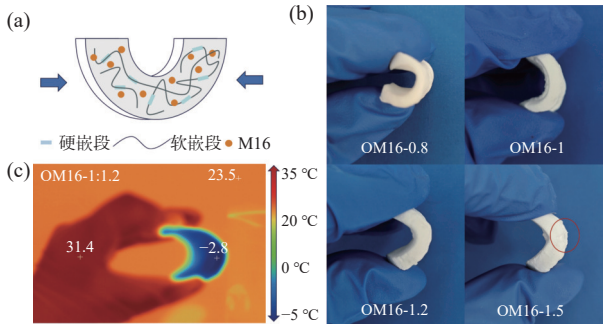

图 5　(a)复合材料受外力作用机理; (b)不同 M16 含量样品的弯折照片; (c)样品 OM16-1.2 在低温下的照片

Fig. 5 (a) Mechanism of composite materials under external forces. (b) Bending photos of composite material samples with varying ratios. (c) The photo of sample OM16-1.2 at low temperatures

2.4　循环稳定性

在人体控温应用中, 相变行为的可重复性和稳定性至关重要。为验证所制备的柔性复合材料 OM16-1.2 在多次循环中的稳定性, 通过自动加热-冷却装置模拟实际使用过程中的温度变化, 分别测试了复合材料 OM16-1.2 在 10 次、20 次、50 次和 100 次循环后的相变性能, 结果如图 6 和表 3 所示。结果显示, 经过 100 次循环后, 复合材料 OM16-1.2 的熔融相变焓值仅下降了 4.23%, 而相变温度仍保持在 16~17 ℃ 范围内。这表明复合材料 OM16-1.2 具备优异的循环稳定性, 能够满足人体控温应用中

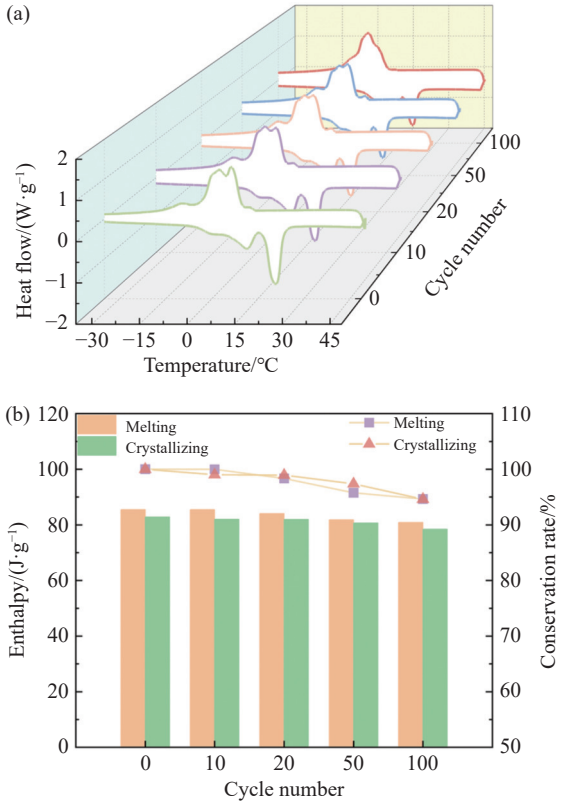

图 6　(a) OM16-1.2 样品在不同循环次数下的 DSC 曲线; (b) 熔融和结晶过程中的相变焓值及其保持率

Fig. 6 (a) DSC curves of OM16-1.2 with different cycle numbers. (b) Enthalpy of phase change and its conservation rate during phase change

表 3　经历循环后 OM16–1.2 的相变温度和焓值变化情况

Table 3 Variations in phase transition temperature and enthalpy of OM16-1.2 after thermal cycling

循环次数/次	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_c/℃	ΔH_c/℃	ΔH_m保持率/%
0	16.98	84.450	9.82	82.614	100
10	16.78	84.157	9.96	82.014	99.65
20	16.82	84.039	9.85	81.955	99.51
50	16.82	81.828	9.77	80.674	96.89
100	16.58	80.875	9.82	78.378	95.77

对材料循环使用的需求。

2.5 热稳定性

利用热重分析仪对 OBC、M16 及柔性复合相变材料的热稳定性进行研究，测试结果如图 7 所示。数据显示，OBC 和 M16 分别在 247 ℃ 和 173 ℃ 开始失重。复合材料 OM16-1.2 的分解过程分为两个阶段：第一阶段为 M16 和部分 OBC 的分解，第二阶段为剩余 OBC 的分解。结果表明，所制备的柔性复合相变材料在 173 ℃ 以下具有良好的热稳定性，在日常使用和存储环境（通常远低于 173 ℃）中表现出良好的热可靠性。

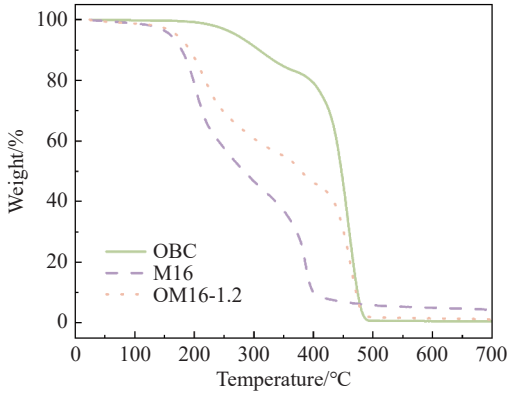

图 7 OBC、M16 及复合相变材料的热重图像

Fig. 7 TG images of OBC, M16, and composite phase change material

2.6 应用试验

为验证所制备的复合材料 OM16-1.2 的控温性能，将 2 g 样品充分蓄冷后，记录其在使用过程中的温度变化情况，如图 8 所示。可以看到：冷敷材料在使用 5 min 时与人体之间存在显著的温度差（图 8(b)），表现出良好的控温效果；冷敷材料在使用 10 min 时，温差逐渐减小，控温效果减弱（图 8(c)）；冷敷材料在使用15 min 后，复合材料温度上升至人体表面温度（图 8(d)），控温过程结束。上述结果表明，所制备的柔性相变复合材料在相变过程中能够有效调节皮肤表面的温度，2 g 样品即可实现 10 min 以上的有效冷敷控温效果。

为进一步评估复合材料的温控性能，研究了其在不同温度和不同蓄冷条件下的温度变化情况。将 10 g 复合材料 OM16-1.2 分别置于−20 ℃ 的冷冻环境（Freezing）和 0 ℃ 的冷藏环境（Cooling）中进行

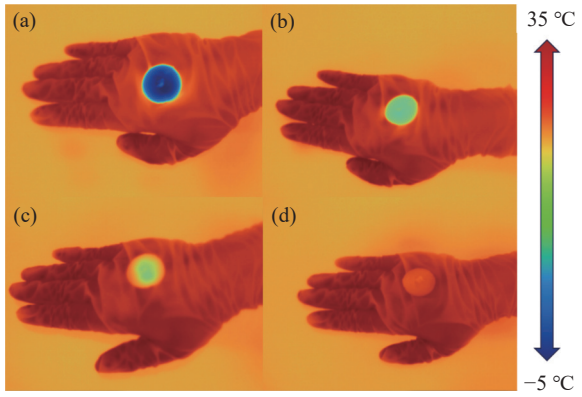

图 8 OM16-1.2 复合材料冷敷控温过程中，经过不同时间后的红外图像：(a) 0 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min

Fig. 8 Infrared image of OM16-1.2 cold compress after different period of time during temperature control process: (a) 0 min. (b) 5 min. (c) 10 min. (d) 15 min

蓄冷，并在室温条件下开展测试（图 9(a)）。结果如图 9(b) 所示，OM16-1.2 在两种环境下均能实现蓄冷效果。在−20 ℃ 下蓄冷后，该材料表现出显著的蓄冷效果，控温时间为约 50 min；而在 0 ℃ 冷藏环

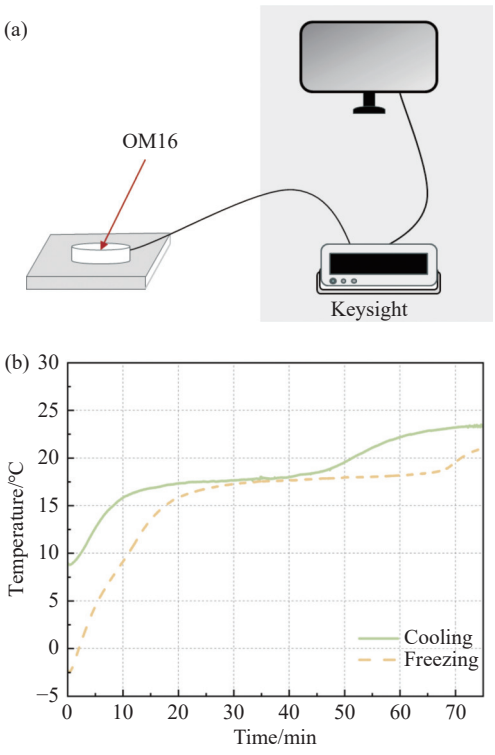

图 9 （a）温度变化曲线测试装置简图；（b）复合材料 OM16-1.2 在不同蓄冷温度下的温度变化曲线

Fig. 9 (a) Schematic diagram of the temperature change curve testing device. (b) Temperature variation curves of composite materials OM16-1.2 at different cold storage temperatures

境下, 蓄冷效果虽有所减弱, 但其控温时间仍能达到约 30 min。这表明, 尽管在 0 ℃ 条件下, 材料无法实现完全蓄冷, 但仍具备一定的控温性能。这一特性为控温系统的设计提供了新思路: 通过调节储存环境参数, 可针对不同应用场景对热管理效能进行优化。

3　结论

通过物理共混法成功制备了一种具备高相变焓值、优异循环稳定性及柔性的新型柔性相变控温材料。该材料结合了十六烷微胶囊与烯烃嵌段共聚物, 兼具相变控温性能与柔性特性。十六烷微胶囊作为相变材料, 在 16.98 ℃ 发生相变, 满足冷敷控温需求; OBC 作为支撑载体, 提供了良好的机械强度与低温柔性。通过调控二者的比例, 可实现相变焓值与柔性之间的平衡。当二者的质量比为 1∶1.2 时, 材料的相变焓值达 84.45 $J \cdot g^{-1}$, 且经过 100 次循环后该值仅下降 4.23%, 表现出优异的循环稳定性。此外, 热重分析表明, 该材料在 173 ℃ 以下无热分解, 具有良好的热稳定性。

值得注意的是, 这种新型相变材料具有良好的柔性, 能够贴合人体皮肤, 可作为冷敷材料用于局部控温。实验结果表明, 质量为 10 g 的 OM16-1.2 可维持约 30 min 的局部降温。本研究为人体控温材料的设计与相变材料在多领域的应用提供了新思路和有益的参考。

参考文献:

[1] VARDON D R, SHERBACOW B J, GUAN K, et al. Realizing “net-zero-carbon” sustainable aviation fuel[J]. Joule, 2022, 6(1): 16-21.

[2] MA Z, ZHAO D, SHE C, et al. Personal thermal management techniques for thermal comfort and building energy saving[J]. Materials Today Physics, 2021, 20: 100465.

[3] MA K, ZHANG X, JI J, et al. Application and research progress of phase change materials in biomedical field[J]. Biomaterials Science, 2021, 9(17): 5762-5780.

[4] PIELICHOWSKA K, PIELICHOWSKI K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. Progress in Materials Science, 2014, 65: 67-123.

[5] BONAMENTE E, AQUINO A. Environmental performance of innovative ground-source heat pumps with PCM energy storage[J]. Energies, 2020, 13(1): 117.

[6] CHENG P, CHEN X, GAO H, et al. Different dimensional nanoadditives for thermal conductivity enhancement of phase change materials: Fundamentals and applications[J]. Nano Energy, 2021, 85: 105948.

[7] LI C, YU H, SONG Y, et al. A n-octadecane/hierarchically porous TiO_2 form-stable PCM for thermal energy storage[J]. Renewable Energy, 2020, 145: 1465-1473.

[8] ZHANG Q, HE Z, FANG X, et al. Experimental and numerical investigations on a flexible paraffin/fiber composite phase change material for thermal therapy mask[J]. Energy Storage Materials, 2017, 6: 36-45.

[9] WANG C, LI Q, WANG L, et al. Phase transition of neopentyl glycol in nanopores for thermal energy storage[J]. Thermochimica Acta, 2016, 632: 10-17.

[10] WEN R, ZHANG X, HUANG Z, et al. Preparation and thermal properties of fatty acid/diatomite form-stable composite phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 178: 273-279.

[11] TAO J, LUAN J, LIU Y, et al. Technology development and application prospects of organic-based phase change materials: An overview[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 159: 112175.

[12] SHI J, QIN M, AFTAB W, et al. Flexible phase change materials for thermal energy storage[J]. Energy Storage Materials, 2021, 41: 321-342.

[13] SHCHUKINA E M, GRAHAM M, ZHENG Z, et al. Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(11): 4156-4175.

[14] SUN K, DONG H, KOU Y, et al. Flexible graphene aerogel-based phase change film for solar-thermal energy conversion and storage in personal thermal management applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129637.

[15] KOU Y, SUN K, LUO J, et al. An intrinsically flexible phase change film for wearable thermal managements[J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 508-514.

[16] ZHANG Q, ZHAO Y, FENG J. 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.

[17] ZHANG X, SUN K, LIU H, et al. Flexible insulating phase change composite film with improved thermal conductivity for wearable thermal management[J]. Nano Energy, 2024,

121: 109256.

[18] QU Y, WANG S, TIAN Y, et al. Comprehensive evaluation of Paraffin-HDPE shape stabilized PCM with hybrid carbon nano-additives[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 163: 114404.

[19] LI W W, CHENG W L, XIE B, et al. Thermal sensitive flexible phase change materials with high thermal conductivity for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 149: 1-12.

[20] SHI J, AFTAB W, LIANG Z, et al. Tuning the flexibility and thermal storage capacity of solid-solid phase change materials towards wearable applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(38): 20133-20140.

[21] WHITAKER D E, MAHON C S, FULTON D A. Thermoresponsive dynamic covalent single-chain polymer nanoparticles reversibly transform into a hydrogel[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(3): 956-959.

[22] SHINOZAKI D, UTSUMI Y, BESSHO H, et al. Cold-reserving tool for treatment device used in cooling therapy, comprises freezing material which carries out phase change at specific temperature contained in appropriate temperature range for cold preservation of human body: JP WO2017187774-A1[P]. 2017-12-29.

[23] ZHANG Q, WU Y, FANG X, et al. A recyclable thermochromic elastic phase change oleogel for cold compress therapy[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 124: 1224-1232.

[24] KWIECIEN S Y, O'HARA D J, MCHUGH M P, et al. Prolonged cooling with phase change material enhances recovery and does not affect the subsequent repeated bout effect following exercise[J]. European Journal of Applied Physiology, 2020, 120(2): 413-423.

[25] TRAN H T T, LE H T T, TRAN H T P, et al. Hypothermic treatment for neonatal asphyxia in low-resource settings using phase-changing material: An easy to use and low-cost method[J]. Acta Paediatrica, 2021, 110(1): 85-93.

[26] YANG Y, XIA Y, CHEN F, et al. Hexagonal boron nitride-induced lamellar-structured flexible phase change film for temperature-controlled information storage and wearable thermal regulation[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108443.

[27] PENG G, DOU G, HU Y, et al. Phase change material (PCM) microcapsules for thermal energy storage[J]. Advances in Polymer Technology, 2020, 2020(1): 9490873.

[28] JIANG L, ZHAO L, ZHANG R, et al. Research of the thermal storage properties of thermally conductive carbon fiber-reinforced paraffin/olefin block copolymer composite phase change materials with thermotropic flexibility[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 76: 109761.

[29] GAO S, DING J, WANG W, et al. MXene based flexible composite phase change material with shape memory, self-healing and flame retardant for thermal management[J]. Composites Science and Technology, 2023, 234: 109945.

[30] CAO X, ZHANG R, ZHANG N, et al. Flexible composite phase change material with improved hydrophobicity and thermal conductivity characters for thermal management[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 72: 108641.

[31] CHEN L, ZHANG R, CAO X, et al. Thermally-induced flexible and thermally conductive enhanced phase change material with 1-hexadecanol as phase change component[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 163: 107205.