

石蜡微胶囊的制备及改性研究进展

熊记, 方健, 张佳

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: **目的** 概述石蜡相变材料微胶囊在相变温控、能量利用和热交换等主要应用领域内的研究状况, 并对未来的应用与发展进行展望, 旨在为石蜡微胶囊的改性研究提供一定思路。**方法** 通过分析和总结近年来国内外有关石蜡微胶囊材料的文献, 主要从石蜡微胶囊材料的制备方法和改性手段等方面对目前的石蜡微胶囊材料进行综述。**结果** 石蜡微胶囊的壁材结构和芯材成分对石蜡微胶囊的热性能有非常重要的影响, 通过对壁材和芯材的改性, 提升了石蜡微胶囊的热性能。**结论** 石蜡微胶囊的改性能够实现更高热性能的目标, 达到更多热应用的要求, 具有很大的发展潜力, 在主要应用领域内能得到更加广泛的应用, 但仍存在着一些亟待解决的问题。

关键词: 石蜡; 微胶囊; 制备方法; 改性方法

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)05-0092-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.05.018

Research Progress of Preparation and Modification of Paraffin Microcapsules

XIONG Ji, FANG Jian, ZHANG Jia

(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the research status of the paraffin phase change microcapsules in the main application fields of phase change temperature control, energy utilization and heat exchange, and prospect the future application and development, aiming at providing some research ideas for the study on the modification of paraffin microcapsules. Based on the analysis and summary of the literature related to the paraffin microcapsule material at home and abroad in recent years, the paraffin microcapsule material was reviewed mainly from its preparation and modification methods. The wall material structure and core material composition of paraffin microcapsules had a very important influence on the thermal properties. The thermal properties of paraffin microcapsules were improved by the modification of wall and core materials. The modified paraffin microcapsules can achieve higher thermal properties and meet the requirements of more thermal applications. With great potentialities, they can be more extensively applied in the main fields, but there are still some problems to be solved.

KEY WORDS: paraffin; microcapsule; preparation methods; modification methods

相变材料(PCM)的种类很多,应用也非常广泛,但很多PCM存在导热性差和固-液相变时易发生泄露等缺陷,为了解决这些问题,通常把PCM制成微胶囊。相变材料微胶囊(MPCM)成为一个热门的研究领域^[1-4]。MPCM是由聚合物外壳制成的小容器,内含PCM^[5]。诸多相变材料中,最常用的是石蜡^[6]。石

蜡具有很多优点,如价格低廉,来源非常广泛,无腐蚀性,无毒,熔点在30~90℃之间,相变焓在180~230 J/g之间。石蜡微胶囊的囊芯为液体或粉末状石蜡,包覆材料则会根据需要采用不同种类的聚合物,通常为脲醛树脂。石蜡微胶囊主要应用于相变温控领域、能量利用和热交换领域。在相变温控

收稿日期: 2017-07-31

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD06007014); 北京林业大学中央高校基本科研业务费专项资金(2017JC12)

作者简介: 熊记(1992—),男,北京林业大学硕士生,主攻相变材料微胶囊。

通信作者: 方健(1978—),女,博士,北京林业大学副教授,主要研究方向为功能性包装材料。

领域, 将其用于纺织品^[7]、建筑节能材料^[8]、控温包装^[9-11]; 在能量利用和热交换领域, 主要用于太阳能的利用^[12-13]、冷却剂^[14]等。文中通过简述石蜡微胶囊的主要制备方法、改性方法, 以预测未来的发展方向和应用前景。

1 石蜡相变微胶囊的制备方法

制备石蜡相变微胶囊的方法有很多种, 总体上可分为三大类, 即化学法、物理化学法和物理法。化学

法包括原位聚合法、界面聚合法、悬浮聚合法等; 物理化学法包括复凝聚法、单凝聚法等; 物理法包括喷雾干燥法、溶剂蒸发法等。石蜡微胶囊常用制备方法的原理、优缺点和应用的对照情况见表1。

由表1可知, 物理法需要较复杂的设备, 投资较大; 物理化学法和化学法一般通过反应釜即可进行。与物理化学法相比, 化学法制备出的微胶囊粒径小, 性能优异, 因此化学法成为目前制备石蜡微胶囊的主要方法。化学法中的原位聚合法和界面聚合法在实际中的应用最多, 是最常用的2种方法。

表1 微胶囊的常用制备方法对照
Tab.1 Comparison of common preparation methods of microcapsules

方法	原理	优点及缺点	应用	
化学法	原位聚合法	单体先形成前体(类似于低聚物的预聚体)聚合物, 前体随着反应时间的延长, 尺寸逐渐增大, 最后在PCM液滴周围形成壳层	优点: 工艺方便、简单, 壳材选择面广, 反应速度快, 效果好, 不需要昂贵复杂的设备, 可降低生产成本 缺点: 要求单体是可溶的, 而聚合物是不可溶的	气态、液态、水溶性和油性单体
	界面聚合法	将2种带有不同活性基团的单体分别溶解在互不相溶的溶剂中, 当一种溶液被分散在另一种溶液中时, 2种溶液中的界面会形成聚合物膜	优点: 包封率高, 反应速度快, 反应条件温和, 对单体纯度要求不高, 对2种单体的原料配比要求不高 缺点: 要求被包裹物具有耐酸碱性能, 不能与单体发生反应	活性物质
	悬浮聚合法	溶有引发剂的单体以液滴状悬浮于水中进行自由基聚合形成微胶囊	优点: 温度易控制, 聚合产物分子质量分布窄, 产物易分离和干燥 缺点: 必须使用分散剂, 且反应结束后很难从产物中除去, 产物颗粒会包藏少量单体, 不易彻底清除, 影响聚合物性能	聚氯乙烯、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物等
	乳液聚合法	在乳化剂的作用下并借助于机械搅拌, 使单体在水中分散成乳状液, 由水溶性引发剂引发而进行聚合反应	优点: 温度易控制, 能获得高分子质量的聚合物 缺点: 需破乳, 工艺较难控制	乳聚丁苯橡胶
	溶胶-凝胶法	将酯类化合物或金属醇盐溶于有机溶剂中, 形成均匀的溶液, 然后加入其他组分, 在一定温度下反应形成凝胶, 再经干燥处理制成产品	优点: 反应容易进行, 温度较低 缺点: 原料价格比较昂贵, 溶胶-凝胶过程所需时间较长, 常需要几天或几周	玻璃、陶瓷、薄膜、纤维、复合材料和纳米粒子的制备
物理化学法	复凝聚法	用2种带有相反电荷的物质作包埋物, 芯材分散其中, 改变pH值、温度或溶液浓度, 2种壁材由于电荷间的作用导致溶解度下降而凝聚成微胶囊析出	优点: 针对非水溶性芯材可实现高效、高产 缺点: 成本高	非水溶性的固体粉末或液体的包裹
	单凝聚法	用一种高分子壁材, 将芯材分散于其中后加入凝聚剂, 由于大量水分与凝聚剂结合, 壁材溶解度下降凝聚成微胶囊	优点: 工艺简单, 易控制, 包埋率较高, 可制成粒径不同的微胶囊 缺点: 成本高	油脂和精油
物理法	喷雾干燥法	芯材均匀分散于壁材溶液中, 经雾化器雾化成小液滴, 使溶解壁材的溶剂迅速蒸发凝固而形成微胶囊	优点: 处理量大, 适宜工业化生产 缺点: 包埋率低, 设备大, 价格高, 耗能大等	热敏性、疏水性、亲水性及与水反应的物质
	溶剂蒸发法	将芯材、壁材依次分散在有机相中, 然后加入与壁材不相溶的溶液中, 加热使溶剂蒸发, 壁材析出而形成微胶囊	优点: 工艺简便, 易于控制 缺点: 适用范围小, 反应时间长, 能耗大	非水溶性聚合物对活性物质的包裹

1.1 原位聚合法

在这种合成技术中,单体先形成前体(类似于低聚物的预聚体)聚合物,前体随着反应时间的延长,尺寸逐渐增大,最后在乳化石蜡液滴周围形成一个壳层。前体是水相的一部分,不会出现在油相。

Silakhori^[15]等采用原位聚合法,成功制备了聚苯胺/石蜡微胶囊。根据不同比率的石蜡和聚苯胺,所得微胶囊的相变焓在 22~121 J/g 变化;谢家庆^[16]等采用原位聚合法,成功制备了脲醛树脂(UF)/石蜡微胶囊。随着芯壁比从 0.74 增加到 1.15,所得微胶囊的平均粒径增大。Huang^[17]等通过原位聚合法制备了羧甲基纤维素-脲醛树脂(CMC-UF)/石蜡微胶囊,研究了 pH 值的影响,随着 pH 值的增加,石蜡微胶囊的单位质量相变焓会慢慢增大,达到最大值后会急剧下降。倪卓^[18]等采用原位聚合法成功合成了 UF/石蜡微胶囊,并研究了搅拌速度的影响。结果表明,粒径会随搅拌速度的增大而迅速减小。Su^[19]等控制芯材石蜡的搅拌速率(1000~6000 r/min)和核/壳质量比(1:2)不变的条件,采用原位聚合法制备了一系列的密胺树脂/石蜡微胶囊,结果表明,随着温度的升高,微胶囊抵抗变形的“屈服点”降低。章文^[20]等也采用原位聚合法制备了石蜡微胶囊,并讨论了温度对产品的影响,结果显示,70~80℃为最佳反应温度。Fayyad^[21]等采用原位聚合法,使用乙烯马来酸酐共聚物(EMA)和聚乙烯醇(PVA)这2种不同的乳化剂分别制备出 UF/石蜡油微胶囊,发现以 EMA 为乳化剂的微胶囊比以 PVA 为乳化剂的微胶囊体积更小、更硬,产量至少增加了 15%,而且需要更大的力(最高可达 0.96 N)才能达到 80%的变形。李祎祯^[22]等采用原位聚合法制备了 UF/石蜡微胶囊,当乳化剂含量小于囊心质量的 5%时,微胶囊的相变焓随着乳化剂含量的增大而增大,当乳化剂添加量大于囊心质量的 5%时,胶囊的相变焓反而下降。

原位聚合法的壁材选择面广,既适用于单体物质,也适用于单体的混合物及低分子预聚体物质,芯材可以是水溶性的也可以是油溶性的。实验的工艺简单、方便,能满足更多的要求,是实际中最常用的方法之一。

1.2 界面聚合法

界面聚合法有疏水的、亲水的反应性单体。在乳化过程中,PCM 和疏水单体形成油相,亲水单体则溶解在水相中。这2种反应性单体在2个非混相介质中,只在溶液之间的界面上发生反应,在表面形成薄膜。

赖茂柏^[23]等运用界面聚合法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/石蜡微胶囊,分别对其乳化转速、乳化剂用量、反应温度和引发剂用量等因素进行了试

验,得到最佳工艺条件,即乳化转速为 2000 r/min、乳化剂质量分数(相对于芯材的质量)为 4%、引发剂质量分数(相对于芯材的质量)为 1%和 70℃的恒温条件,所制备的微胶囊颗粒均匀且细腻,直径约为 1 μm。魏菊^[24]等利用界面聚合法制备出了一种石蜡微胶囊,其粒径大小随乳化速率的增加而减小,在最优工艺下制备的微胶囊颗粒呈球形,且粒径均匀,颗粒直径约为 10.6 μm,相变焓约 118 J/g,囊心百分率(石蜡在微胶囊中的质量分数)高达 84%,其耐热性和耐溶剂性都较好。尚建丽^[25]等也采用该方法,以脲醛树脂和聚氨酯包覆石蜡制备出了单层和双层壁材的石蜡微胶囊,通过 DSC 和 TG 分别对这2种微胶囊进行测试和对比,发现后者的产率比前者提高了 74.91%,但是相变焓比前者低。Nemeth^[26]等用界面聚合法制备双层海藻酸/石蜡微胶囊用于潜热存储,研究发现,随着芯材石蜡的增加,胶囊的质量和体积降低,相变焓增加。制备的芯材石蜡含量最高的石蜡胶囊有高达 95.0 J/g 的熔化潜热和 91.7 J/g 的凝固潜热。TG 测试分析和重复的热循环实验证实了其具有良好的热稳定性以及较高的机械强度。

界面聚合法虽然包封率高,反应速度快,反应条件温和,对单体纯度要求不高,对2种单体原料配比的要求也不严,但该方法最大的缺点就是要求单体具有高度的活性,限制了该方法的使用范围。在实际应用中,该方法的使用频次要略低于原位聚合法。

2 石蜡相变微胶囊的改性

石蜡相变微胶囊通过将石蜡包覆在有机/无机的壁壳中来达到稳定的核/壳结构。目前,石蜡微胶囊普遍存在导热系数低和热稳定性能差的问题,导致其在工业化生产和实际应用中受到很大的限制。很多学者对微胶囊进行了改性,以此来解决上述问题。

2.1 导热系数

导热系数是材料的一个固有物理量,是衡量材料导热能力大小的指标,系数越大,材料导热性能越好。石蜡相变微胶囊作为储热技术的一种,需要较高的热导率来满足实际上的需求。为了提高微胶囊的导热系数,学者们首先想到的是对芯材进行改性,对芯材的改性方法主要有2种,即在芯材石蜡中添加适量的纳米粒子、石墨烯或石墨,以及将石蜡和其他烷烃混合。

Jiang^[27]等在芯材石蜡中加入适量纳米 Al₂O₃ 制备石蜡微胶囊,利用各种技术对已制备的产品进行表征。结果表明,当纳米 Al₂O₃ 用量为单体质量的 16% 时,可达到该产品的最佳性能。DSC 结果表明,纳米 Al₂O₃ 的加入可使导热系数从 0.2442 W/(m·K) 增加到 0.3104 W/(m·K),明显提高了微胶囊的导热系数。詹

建^[28]等用三聚氰胺脲醛树脂包覆含有石墨烯的高温相变石蜡(相变温区为 75~85 °C), 制备高温相变石蜡微胶囊。研究发现, 在 80 °C 时, 仅仅加入质量分数为 0.03% 的石墨烯, 微胶囊的导热系数就增加了 55.56%。Lachheb^[29-30]等采用冷单轴压缩技术制备了石墨/石蜡复合相变材料, 并利用周期温度法和反相技术估算了其热物理性质, 结果表明, 石墨的添加提高了相变材料的导热系数和热存储效率。樊耀峰等^[31]的研究表明, 在芯材中加入适量环己烷也可以提高微胶囊的耐热性。

此外, 还可以从微胶囊的壁材入手。在过去的几十年里, 人们对微胶囊的壳材有了广泛的研究, 包括三聚氰胺甲醛^[32]、聚甲基丙烯酸甲酯^[33]、聚苯乙烯^[34]、藻酸钙^[35], 它们都普遍存在导热系数低的问题。为了解决这个问题, 有学者在壁材上加入了膨胀石墨或氧化石墨烯来提高导热系数, 并且确实取得了一定的成效。Liu^[36]等通过在三聚氰胺-甲醛树脂外壳上加入膨胀石墨, 有效提高了微胶囊的导热系数与热存储效率。Wang^[37]等通过在三聚氰胺-甲醛树脂外壳上分别加入质量分数为 10% 和 20% 的膨胀石墨, 微胶囊的导热系数分别提高了 10 倍和 22 倍。Wang^[38]等通过在二氧化硅外壳上加入氧化石墨烯(GO)来提高微胶囊的导热系数, 实验结果表明, 低浓度的石墨烯使导热系数得到显著的提高。Li^[39]等在二氧化硅外壳上加入膨胀石墨, 制备二氧化硅/石蜡微胶囊, 实验结果表明, 未加入膨胀石墨的微胶囊的导热系数只比纯石蜡高 28.2%, 而加入了膨胀石墨的微胶囊的导热系数比纯石蜡高 94.7%。还有学者在壁材上掺杂了多壁碳纳米管(CNT)来提高微胶囊的导热系数。李军^[40]等在壁材中掺杂改性 CNT 制得微胶囊, 讨论了不同 CNT 的加入量对微胶囊热性能的影响, 结果表明, 随着 CNT 添加量的增加, 导热系数从 0.255 W/(m·K) 增大到 0.356 W/(m·K)。

2.2 热稳定性

热稳定性是指微胶囊在工作温度下经历一定次数冷热循环之后各种性能的保留率, 是衡量微胶囊使用寿命的指标, 通常用热循环试验来对其进行表征。目前大多使用 TG 来测量热稳定性, 也可以用 DSC 来测量微胶囊在多次热循环之后的相变温度和潜热值, 循环次数多时变化较小的微胶囊产品热稳定性好。近些年研究者们已经尝试用无机材料代替有机材料作为壳材原料来包覆石蜡, 如氢氧化铝^[41]、二氧化硅^[42]、二氧化锆^[43]、二氧化钛^[44-45]和碳酸钙^[46], 这些用无机物所包覆的石蜡微胶囊在热稳定性方面比之前的微胶囊虽然有了一定的提高, 但是它们还达不到许多热应用的要求。针对热稳定性差的问题, 学者们也尝试改进有机物壁材, 改性的主要方法有以下 3

种: 在壁材分子上引入特定的化学物质; 在壁材上加入 GO; 尝试新的有机材料作为壁材。

Xin^[47]等用经 β -环糊精改性过的 UF 树脂来包覆石蜡, 成功制备了改性石蜡微胶囊。球形微胶囊颗粒的直径大约为 1.0 μm , 包覆率增加到了 78%, 相变焓也提高到了 161.0 J/g, 提升了热稳定性能。张敏^[48]通过分别添加三聚氰胺、聚乙烯醇和苯酚, 对 UF 树脂进行改性, 制备出的微胶囊粒径大小分别为 20.2, 77.8, 64.6 μm 。与纯脲醛树脂包裹环氧树脂制备出的微胶囊相比, 3 种对壁材进行改性过的微胶囊都具有良好的热稳定性能, 减少了壁材游离甲醛的含量。徐德彬^[49]在制备三聚氰胺-甲醛树脂微胶囊时, 掺杂了多壁碳纳米管, 并讨论了 CNT 的加入对热性能的影响, 结果表明, CNT 的加入提高了微胶囊的热稳定性。Qiao^[50]等通过原位聚合法制备了脲醛树脂/石蜡微胶囊, 将 GO 涂在微胶囊的表面上, 所得的产品被定义为“UFP/GO”, UFP/GO 的包覆率超过 80%, 显示出良好的热稳定性和可靠性。乔榛^[51]等用石墨烯包覆 MUF 石蜡微胶囊, 所得的复合材料的热导率为 0.5037 W/(m·K), 相对于 MUF 微胶囊提高了 159%。Wang^[52]等以 PMMA 为壁材, 制备了 PMMA/石蜡微胶囊, 热循环试验的结果表明, 即使经过 3000 个熔化/凝固周期后, 这些微胶囊仍具有良好的热稳定性和化学稳定性。

3 结语

石蜡微胶囊的制备方法包括化学法、物理化学法和物理法。物理法的缺点是设备复杂且投资较大, 而物理化学法所得的产品性能不如化学法, 因此化学法成为了主要的石蜡微胶囊的制备方法。化学法中的原位聚合法和界面聚合法与其他化学法相比, 具有工艺简单、过程易控制、反应速度快的优点, 成为目前最常用的 2 种制备方法。

虽然目前有关石蜡相变微胶囊的研究已经取得了很大的进步和发展, 但在热性能方面仍存在着一些亟待解决的问题。今后的研究重点将放在如何提高石蜡微胶囊的导热系数和热稳定性上, 可以预测纳米粒子改性石蜡微胶囊将是未来研究的主要方向和热点。石蜡微胶囊具有非常好的应用前景, 如在能源利用领域, 可用于太阳能干燥、电力的波峰填谷等, 在环保领域, 可代替和减少化石燃料的使用, 减少化石燃料所带来的污染问题, 在包装领域, 可用于物品的低温存储, 尤其是果蔬的冷藏保鲜。

参考文献:

- [1] TYAGI V V, KAUSHIK S C, TYAGI S K, et al. De-

- velopment of Phase Change Materials Based Microencapsulated Technology for Buildings: A Review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(2): 1373—1391.
- [2] KONUKLU Y, UNAL M, PAKSOY H O. Microencapsulation of Caprylic Acid with Different Wall Materials as Phase Change Material for Thermal Energy Storage [J]. *Solar Energy Material Solar Cells*, 2014, 120(1): 536—542.
- [3] JAMEKHORSHID A, SADRAMELI S M, FARID M. A Review of Microencapsulation Methods of Phase Change Materials (PCMs) as a Thermal Energy Storage (TES) Medium[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31: 531—542.
- [4] ZHAO C Y, ZHANG G H. Review on Microencapsulated Phase Change Materials (ME-PCMs): Fabrication, Characterization and Applications[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(8): 3813—3832.
- [5] ALKAN C, SARI A, KARAIPEKLI A, et al. Preparation, Characterization, and Thermal Properties of Microencapsulated Phase Change Material for Thermal Energy Storage[J]. *Solar Energy Material Solar Cells*, 2009, 93(1): 143—147.
- [6] SANCHEZ-SILVA L, RODRIGUEZ J F, ROMERO A, et al. Microencapsulation of PCMs with a Styrene-methyl Methacrylate Copolymer Shell by Suspension-like Polymerization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157(1): 216—222.
- [7] SANCHEA P, SANCHEZ-FERNANDEZ M V, ROMERO A, et al. Development of Thermo-regulating Textiles Using Paraffin Wax Microcapsules[J]. *Thermochim Acta*, 2010, 498(1): 16—21.
- [8] YANG Jia-lin, YANG Li-jun, XU Chao, et al. Experimental Study on Enhancement of Thermal Energy Storage with Phase-change Material[J]. *Applied Energy*, 2016, 169: 164—176.
- [9] ROCÍO P M, AMPARO L R, JOSE M L. Development of Zein-based Heat-management Structures for Smart Food Packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(1): 182—191.
- [10] 于党伟. 冷藏用控温包装微胶囊相变蓄冷材料的制备及性能优化研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
YU Dang-wei. Preparation and Performance Optimization Research of Microencapsulated Phase Change Materials with Refrigeration Temperature Control Packaging[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.
- [11] 于党伟, 卢立新. 乙烯基微胶囊相变材料的研究进展[J]. *包装工程*, 2013, 34(23): 127—131.
YU Dang-wei, LU Li-xin. Research Progress in Vinyl Microencapsulated Phase Change Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(23): 127—131.
- [12] YANG Yan-yang, YE Xiao-lin, LUO Jie, et al. Polymethyl Methacrylate Based Phase Change Microencapsulation for Solar Energy Storage with Silicon Nitride[J]. *Solar Energy*, 2015, 115: 289—296.
- [13] YANG Yan-yang, KUANG Jie, WANG Hao, et al. Enhancement in Thermal Property of Phase Change Microcapsules with Modified Silicon Nitride for Solar Energy[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 151: 89—95.
- [14] LIU M, SAMAN W, BRUNO F. Development of a Novel Refrigeration System for Refrigerated Trucks Incorporating Phase Change Material[J]. *Applied Energy*, 2012, 92: 336—342.
- [15] SILAKHORI M, METSELAAR H S C, MAHLIA T M I, et al. Preparation and Characterization of Microencapsulated Paraffin Wax with Polyaniline-based Polymer Shells for Thermal Energy Storage[J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18: 480—484.
- [16] 谢家庆, 冯发美, 胡伟, 等. 石蜡为芯材的微胶囊的直接原位聚合法制备和性能[J]. *功能材料*, 2008(2): 293—296.
XIE Jia-qing, FNEG Fa-mei, HU Wei, et al. Preparation of a Microcapsule Containing the Paraffin as the Core Material by In-situ Polymerization Method without Prepolymerization and Capability of the Microcapsule [J]. *Journal of Functional Materials*, 2008(2): 293—296
- [17] HUANG Zhan-hua, YU Xin, LI Wei, et al. Preparation of Urea-formaldehyde Paraffin Micro-capsules Modified by Carboxymethyl Cellulose as a Potential Phase Change Material[J]. *Journal of Forestry Research*, 2015, 26(1): 253—260.
- [18] 倪卓, 石开勇, 黄志斌, 等. UF/石蜡储能微胶囊的制备与表征[J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2010, 27(1): 65—69.
NI Zhuo, SHI Kai-yong, HUANG Zhi-bin, et al. Synthesis and Characterization of UF/Paraffin PCM Microcapsules[J]. *Journal of Shenzhen University (Science and Engineering Edition)*, 2010, 27(1): 65—69.
- [19] SU Jun-feng, WANG Xin-yu, DONG Hua. Influence of Temperature on the Deformation Behaviors of Melamine-formaldehyde Microcapsules Containing Phase Change Material[J]. *Materials Letters*, 2012, 84: 158—161.
- [20] 章文, 郑天亮, 东栋, 等. 石蜡相变微胶囊的制备及其隔热性的研究[J]. *新技术新工艺*, 2007(12): 82—83.
ZHANG Wen, ZHENG Tian-liang, DONG Dong, et al. Microencapsulation of Paraffin and Research of Heat Insulation Property[J]. *New Technology & New Process*, 2007(12): 82—83.
- [21] FAYYAD E M, ALMAADEED M A, JONES A. Preparation and Characterization of Urea-formaldehyde Microcapsules Filled with Paraffin Oil[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73: 631—646.
- [22] 李祎璇. 乳化剂用量对石蜡微胶囊性能的影响[J]. *广州化工*, 2011, 39(22): 30—32.
LI Yi-yu. The Effect of Emulsifier Dosage on the Per-

- formance of Microencapsulated Paraffin[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(22): 30—32.
- [23] 赖茂柏, 孙蓉, 吴晓琳, 等. 界面聚合法包覆石蜡制备微胶囊复合相变材料[J]. 材料导报, 2009, 23(11): 62—64.
LAI Mao-bai, SUN Rong, WU Xiao-lin, et al. Preparation of Microcapsule Phase Change Composite Material by Coating Paraffin with Interfacial Polymerization[J]. Materials Review, 2009, 23(11): 62—64.
- [24] 魏菊, 刘向, 于海飞. 蓄热调温石蜡相变微胶囊的制备及性能[J]. 功能高分子学报, 2010, 23(1): 73—76.
WEI Ju, LIU Xiang, YU Hai-fei. Preparation and Properties of Thermal Energy Storage and Temperature Conditioning Paraffin Microencapsulated Phase Change[J]. Journal of Functional Polymers, 2010, 23(1): 73—76.
- [25] 尚建丽, 王争军, 李乔明, 等. 界面聚合法制备微胶囊相变材料的试验研究[J]. 材料导报, 2010, 24(3): 92—94.
SHANG Jian-li, WANG Zheng-jun, LI Qiao-ming, et al. Study on Microencapsulation Phase Change Materials Synthesized by Interfacial Polymerization[J]. Materials Review, 2010, 24(3): 92—94.
- [26] NEMETH B, NEMETH A S, TOTH J, et al. Consolidated Microcapsules with Double Alginate Shell Containing Paraffin for Latent Heat Storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 143: 397—405.
- [27] JIANG Xiang, LUO Rui-lian, PENG Fei-fei, et al. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Paraffin Microcapsules Modified with Nano- Al_2O_3 [J]. Applied Energy, 2015, 137: 731—737.
- [28] 詹建, 邹得球, 李乐园, 等. 高温相变石蜡-脲醛树脂微胶囊的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 284—290.
ZHAN Jian, ZOU De-qiu, LI Le-yuan, et al. Preparation and Characterization of High Temperature Phase Change Paraffin Microcapsules with Urea-formaldehyde Resin Shell Materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(2): 284—290.
- [29] LACHHEB M, KARKRI M, ALBOUCHI F, et al. Thermophysical Properties Estimation of Paraffin/Graphite Composite Phase Change Material Using an Inverse Method[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 82: 229—237.
- [30] LACHHEB M, KARKRI M, ALBOUCHI F, et al. Thermal Properties Measurement and Heat Storage Analysis of Paraffin/Graphite Composite Phase Change Material[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 66: 518—525.
- [31] 樊耀峰. 相变材料纳米胶囊的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2005(1): 288—292.
FAN Yao-feng. Manufacture and Properties of Nanoencapsulated N-octadecane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005(1): 288—292.
- [32] KRUPA I, NOGELLOVA Z, ŠPITALSKY Z, et al. Phase Change Materials Based on High-density Polyethylene Filled with Microencapsulated Paraffin Wax[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 87: 400—409.
- [33] AL-SHANNAQ R, FARID M, AL-MUHTASEB S, et al. Emulsion Stability and Crosslinking of PMMA Microcapsules Containing Phase Change Materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 132: 311—318.
- [34] JAMEKHORSHID A, SADRAMELI S M, BAHRAMIAN A R. Process Optimization and Modeling of Micro-Encapsulated Phase Change Material Using Response Surface Methodology[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 70(1): 183—189.
- [35] LIANG Wei-gang, YANG Chao, WEN Guo-qing, et al. A Facile and Controllable Method to Encapsulate Phase Change Materials with Non-toxic and Biocompatible Chemicals[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 70(1): 817—826.
- [36] LIU Chen-zhen, RAO Zhong-hao, LI Yi-min. Composites Enhance Heat Transfer in Paraffin/Melamine Resin Microencapsulated Phase Change Materials[J]. Energy Technology, 2016, 4(4): 496—501.
- [37] WANG Xiang-lei, GUO Quan-gui, WANG Jun-zhong, et al. Thermal Conductivity Enhancement of Form-stable Phase-change Composites by Milling of Expanded Graphite, Micro-capsules and Polyethylene[J]. Renewable Energy, 2013, 60: 506—509.
- [38] WANG Wei, WANG Chong-yun, WANG Teng, et al. Enhancing the Thermal Conductivity of N-eicosane/Silica Phase Change Materials by Reduced Graphene Oxide[J]. Materials Chemical and Physics, 2014, 147(3): 701—706.
- [39] LI Min, WU Zhi-shen, TAN Jin-miao. Properties of Form-Stable Paraffin/Silicon Dioxide/Expanded Graphite Phase Change Composites Prepared by Sol-Gel Method[J]. Applied Energy, 2012, 92: 456—461.
- [40] 李军, 黄际伟, 李庆彪. 壁材掺杂碳纳米管的相变微胶囊的制备及热性能研究[J]. 功能材料, 2014(S): 110—114.
LI Jun, HUANG Ji-wei, LI Qing-biao. Preparation and Thermal Properties of Phase-change Microcapsules Incorporated with CNTs in the Shell[J]. Journal of Functional Materials, 2014(S): 110—114.
- [41] PAN Lin, TAO Quan-hong, ZHANG Shu-dong, et al. Preparation, Characterization and Thermal Properties of Micro-encapsulated Phase Change Materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 98: 66—70.
- [42] LATIBARI S T, MEHRALI M, MEHRALI M, et al. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Nanoencapsulated Phase Change Materials Via Sol-Gel Method[J]. Energy, 2013, 61: 664—672.
- [43] ZHANG Ying, WANG Xiao-dong, WU De-zhen. De-

- sign and Fabrication of Dual-functional Microcapsules Containing Phase Change Material Core and Zirconium Oxide Shell with Fluorescent Characteristics[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 133: 56—68.
- [44] CHAI Lu-xiao, WANG Xiao-dong, WU De-zhen. Development of Bi-functional Microencapsulated Phase Change Materials with Crystalline Titanium Dioxide Shell for Latent-heat Storage and Photocatalytic Effectiveness[J]. *Applied Energy*, 2015, 138: 661—674.
- [45] CAO Lei, TANG Fang, FANG Gui-yin. Synthesis and Characterization of Microencapsulated Paraffin with Titanium Dioxide Shell as Shape-stabilized Thermal Energy Storage Materials in Buildings[J]. *Energy and Buildings*, 2014, 72: 31—37.
- [46] YU Shi-yu, WANG Xiao-dong, WU De-zhen. Self-Assembly Synthesis of Microencapsulated n-Eicosane Phase Change Materials with Crystalline-Phase-Controllable Calcium Carbonate Shell[J]. *Energy and Fuels*, 2014, 28(5): 3519—3529.
- [47] XIN Yu, HUANG Zhan-hua, YU Kai-xuan. Effects of Emulsifiers on Preparing Spherical Urea-formaldehyde Paraffin Capsules Modified by β -Cyclodextrin for Energy Storage[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014: 1—7.
- [48] 张敏, 张婷, 童晓梅, 等. 脲醛树脂微胶囊的改性[J]. *功能高分子学报*, 2009, 22(3): 270—275.
- ZHANG Min, ZHANG Ting, TONG Xiao-mei, et al. Modification of Urea-formaldehyde Micro-capsule[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2009, 22(3): 270—275.
- [49] 徐德彬. 碳纳米管复合相变微胶囊制备与性能研究[D]. 西安: 西安工程大学, 2011.
- XU De-bin. Preparation and Properties of Carbon Nano Tube Composite Phase Change Microcapsule[D]. Xi'an: Xi'an Engineering University, 2011.
- [50] QIAO Zhen, MAO Jian. Enhanced Thermal Properties with Grapheme Oxide in the Urea-Formaldehyde Microcapsules Containing Paraffin PCMs[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2017, 34(1): 1—9.
- [51] 乔榛, 毛健. 石墨烯包覆的 MUF 石蜡微胶囊的制备及在红外隐身领域的应用[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(12): 88—90.
- QIAO Zhen, MAO Jian. Application of MUF Microcapsule Covered with Graphene in Infrared Stealt[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(12): 88—90.
- [52] WANG Yi, SHI Huan, XIA Tian-dong, et al. Fabrication and Performances of Microencapsulated Paraffin Composites with Polymethylmethacrylate Shell Based on Ultraviolet Irradiation-initiated[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(1): 181—187.