



自调温涂料用石蜡相变微胶囊的制备与性能分析

俞滨滨, 裴克梅

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 为防止石蜡类相变材料在使用过程中发生泄漏, 以甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯为壁材原料, 采用悬浮聚合法对石蜡进行包覆, 制备了相变温度为 25 °C、相变潜热值为 83.3 J/g、耐热温度为 150 °C 的石蜡相变微胶囊, 并将其添加到水性硅丙树脂中, 得到了具有调温功能的涂料。采用傅里叶红外光谱仪、扫描电子显微镜、差热扫描量热仪、热重分析仪等分析了分散剂浓度、引发剂浓度以及芯材比等因素对石蜡相变微胶囊形貌、热性能、热稳定性、芯材含量的影响; 采用涂层附着力测试仪、铅笔划痕实验仪和自制的模拟装置研究微胶囊在水性硅丙树脂的添加量对涂料漆膜的附着力、硬度和调温性能的影响。研究表明: 当分散剂马来酸酐共聚物钠盐(NaSMA)质量浓度为 10%、引发剂过氧化十二酰(LPO)质量浓度为 2%、芯材质量与壁材单体投入质量比为 2:1 时能够得到球型规整、分散性好、芯材含量高的石蜡相变材料微胶囊, 石蜡相变微胶囊在水性硅丙树脂中最佳的添加量为 15%。

关键词: 悬浮聚合; 石蜡; 相变微胶囊; 水性硅丙树脂; 储能调温

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)05-0602-07

Preparation and properties of paraffin phase change microcapsules for temperature auto-adjusting coatings

YU Binbin, PEI Kemei

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to prevent leakage of paraffin phase change material during use, paraffin phase change microcapsules with a phase transition temperature of 25 °C, latent heat value of phase change of 83.3 J/g, and heat resistance temperature of 150 °C were prepared by suspension polymerization with methyl methacrylate and ethyl methacrylate as wall materials. It was added into waterborne silicone-acrylic resin to prepare coating with temperature regulation function. The effect of the concentration of dispersant and initiator, and core material ratio on the microcapsule morphology, thermal properties, thermal stability, and core content of paraffin phase change microcapsules was studied by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope, differential scanning calorimeter and thermogravimetric analyzer. The impact of additive content of microcapsules in waterborne silicone-acrylic resin on the adhesion, hardness and temperature regulation performance of the paint film was studied with coating adhesion tester, pencil scratch tester and self-made simulation device. The results show that under the conditions that the mass concentration of dispersant of maleic anhydride copolymer (NaSMA) is 10%, the mass concentration of initiator of dilauroyl peroxide (LPO) is 2%, and the ratio of core mass to wall material is 2:1, paraffin phase change material microcapsules of regular spherical shape, good dispersibility and high core material content can be obtained. The optimum addition of paraffin phase

收稿日期: 2020-01-19 网络出版日期: 2020-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21673208)

作者简介: 俞滨滨(1995-), 男, 浙江东阳人, 硕士研究生, 主要从事微球与微胶囊方面的研究。

通信作者: 裴克梅, E-mail: peikemei@zstu.edu.cn

change microcapsules in waterborne silicone-acrylic resin is 15%.

Key words: suspension polymerization; paraffin; phase change microcapsules; waterborne silicone acrylic resin; energy storage and temperature regulation

0 引言

近年来,中国经济发展迅猛,对能源的需求量逐年增多,能源的“瓶颈”效应开始凸现,“开源节流”刻不容缓^[1]。自调温涂料通过对能量的储存和释放,以达到“削峰填谷”、调节温度的目的,从而减少空调等设备的使用,节约了大量能源^[2]。中国建筑总面积约为 635 亿平方米,建筑能源消耗总量占全国总能耗的 20.6%,碳排放总量占全国碳排放总量的 19.4%,并且现有的大部分建筑仍旧采用传统涂料^[3]。据估计,若使用调温涂料替代传统涂料,仅在建筑业领域就可减少至少 30% 能源的消耗和温室气体的排放^[4]。

自调温涂料可以通过在涂料中添加一些隔热或控温的物质(硅酸盐类、相变材料类)来实现^[5]。石蜡类相变材料作为石油精炼过程中的副产品,具有无毒性、价格低廉、腐蚀性小等优点,是目前应用最为普遍的一类蓄热和蓄冷材料^[6-7]。然而,石蜡是一类会因相变而发生泄漏的物质,在日常使用时需要对其进行包覆或封装,微胶囊技术可以将相变材料包覆固定,从而能够很好地避免此类情况的发生^[8-9]。选用树脂作为壁材对相变材料进行包覆是一种较为成熟的技术,但在合成结束后会出现甲醛残留问题,危害环境与人体健康,限制了其发展^[10-11]。与其他合成方法相比,悬浮聚合法以水为介质,绿色安全且不需要回收,后处理工序简单,成本低;聚合产物粒径较大,可包覆更多芯材;通常以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等为壁材原料,无毒环保且价格低廉,是制造微胶囊的理想方法^[12]。

本文采用悬浮聚合法制备石蜡相变微胶囊,通过研究分散剂 NaSMA 用量、引发剂 LPO 用量以及芯材比等因素的影响,优选出最佳工艺条件,并将其分散在水性硅丙树脂中,得到自调温涂料。通过对相变微胶囊的表面形貌、热性能以及涂料的调温性能的测试与表征,为石蜡相变微胶囊的制备及其在涂料中的应用提供实践经验。

1 实验

1.1 实验材料

甲基丙烯酸甲酯(分析纯,天津永大化学试剂有

限公司),甲基丙烯酸乙酯(分析纯,上海麦克林试剂有限公司),二乙烯基苯(浓度 80%,上海麦克林试剂有限公司),苯乙烯马来酸酐共聚物钠盐(固含量 20%,洛阳烨方新材料有限公司),过氧化十二酰(浓度 98%,上海麦克林试剂有限公司),石蜡(相变温度 25 °C、相变潜热 101.6 J/g,麦克林试剂有限公司),水性硅丙树脂(D009 型,上海奇想青晨新材料科技股份有限公司)。

1.2 实验仪器

JJ-1 A 型数显精密增力电动搅拌器(常州普天仪器制造公司)、df-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(常州普天仪器制造公司)、DHG-9076 A 型电热恒温干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)、CP114 型电子天平(奥豪斯仪器公司)、Nexus 型傅利叶红外光谱仪(美国尼高力仪器公司)、PYRIS-1 型热重分析仪器(美国柏金-埃尔默公司)、JB-DSC-350 L 型差示扫描热量仪(上海久滨仪器有限公司)、Ultra55 型扫描电子显微镜(德国蔡司公司)、QHQ-A 型便携式铅笔划痕硬度仪(东莞市久力电子科技有限公司)、QXG 型线棒涂膜器(沧州路仪试验仪器有限公司)、QFH-A 型涂层附着力测试仪(东莞市华国精密仪器有限公司)。

1.3 石蜡相变微胶囊的制备

在 45 °C 油浴下,准确称取一定量的分散剂 NaSMA 与 50 mL 水于四口瓶中,1000 r/min 搅拌下充分溶解;准确称量 6.0 g 甲基丙烯酸乙酯单体、1.5 g 甲基丙烯酸甲酯单体、2.5 g 二乙烯基苯交联剂以及一定量的过氧化十二酰引发剂和石蜡置于 100 mL 烧杯中使其充分混合;将烧杯中的混合物加入到四口烧瓶中,继续搅拌 1.0 h,之后将转速降至 500 r/min,升温至 75 °C 反应 3.5 h,然后升温至 80 °C 继续反应 1.0 h;产物趁热抽滤,用水和乙醇多次洗涤,放入 50 °C 鼓风烘箱中干燥 24.0 h。

1.4 自调温涂料与漆膜的制备

室温下,将一定质量的水性硅丙树脂和芯材投料比为 2:1 时制备的石蜡微胶囊充分混合分散得到自调温涂料。采用线棒涂膜器将自调温涂料均匀涂抹在硬纸板上并将其放入 70 °C 烘箱内固化成膜 10 min,反复多次,最终得到膜厚约 1 mm 的保温涂层。

1.5 测试与表征

1.5.1 微胶囊化学组成及形貌测试

采用红外光谱仪通过溴化钾压片法测试样品:取 1 mg 左右样品与 150 mg 左右溴化钾混合研磨后压片。波数范围 $4000 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$, 扫描 32 次采集得到样品的红外图谱。

通过热场发射扫描电子显微镜观测样品形貌,观测前均经喷金处理。

1.5.2 热性能测试

采用差示扫描量热仪测试相变潜热、相变温度等微胶囊性能。取 6~7 mg 样品盛装在三氧化二铝的陶瓷坩埚中,升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测试温度区间为 $0 \sim 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$,以氩气为气氛,保护气体流量为 $100 \text{ mL}/\text{min}$,吹扫气体流量为 $50 \text{ mL}/\text{min}$ 。微胶囊芯材实际含量 ω 用公式(1)计算:

$$\omega/\% = \frac{\Delta H_{\text{MicroPCMs}}}{\Delta H_{\text{paraffin}}} \times 100 \quad (1)$$

其中: $\Delta H_{\text{MicroPCMs}}$ 表示 DSC 测得的相变材料微胶囊的相变潜热, $\Delta H_{\text{paraffin}}$ 表示 DSC 测得的芯材石蜡的相变潜热,单位为 J/g 。芯材实际含量代表了所制微胶囊的实际包裹率,可通过测量实际包裹率的大小反映微胶囊储放热性能的优劣。

采用热重分析仪对微胶囊热稳定性进行测定。试验条件:试验温度范围为 $25 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。氮气为保护气体,保护气体流量为 $50 \text{ mL}/\text{min}$,吹扫气体流量为 $30 \text{ mL}/\text{min}$ 。

1.5.3 漆膜的制备及性能表征

参照国家标准《漆膜一般制备法》(GB/T 1727—1992)制备漆膜。参照国家标准《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》(GB/T 6739—2006)评价漆膜硬度。参照国家标准《色漆和清漆漆膜的划试验》(GB/T 9286—1998)评价漆膜附着力。通过自制的实验

模拟装置进行测试,实验模拟装置如图 1 所示,此实验模拟装置是一个由发泡聚苯乙烯塑料板制成的一个空心长方体,该长方体顶面单面开口,其板材厚度为 2 cm,长度为 20 cm,宽度为 25 cm,高度为 10 cm。测试时,首先,将插有温度计的相变涂层纸粘贴在开口处并密封;其次,将设备放入 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温烘箱中,恒温加热 30 min;最后,将装置取出,放置在室温条件下自然冷却,每隔 30 s 记录一次温度读数,绘制其降温曲线。

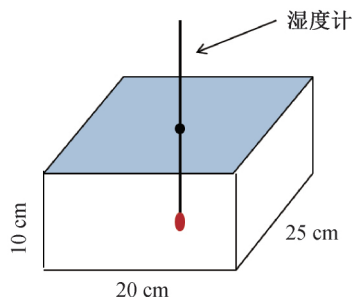


图 1 自制调温涂料性能测试模拟装置

2 结果与讨论

2.1 分散剂 NaSMA 用量对微胶囊形貌的影响

调节分散剂 NaSMA 用量为去离子水质量的 2%、5%、7%、10%、13%，在其他条件不变的情况下,研究 NaSMA 浓度对石蜡相变微胶囊形貌的影响。表 1 与图 2 展示了采用不同分散剂浓度制备的石蜡相变微胶囊形貌情况。

表 1 不同 NaSMA 用量对微胶囊形貌的影响

组别	NaSMA 浓度/%	微胶囊形貌情况
1	2	无微胶囊生成,产物暴聚
2	5	无微胶囊生成,产物暴聚
3	7	生成微胶囊,大量团聚
4	10	球型规整,粒径较小,分散性好
5	13	球型规整,粒径较小,分散较好

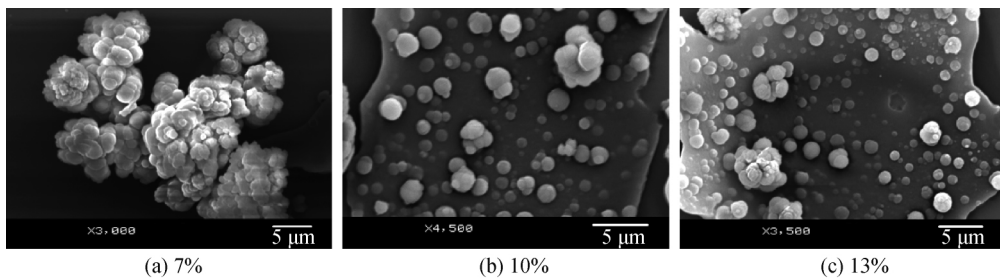


图 2 不同 NaSMA 用量制备的微胶囊 SEM 图

实验结果表明,当 NaSMA 用量低于 5% 时,聚合过程出现了大量结块现象;当 NaSMA 提高到 7% 时,成功合成了微胶囊,但微胶囊胶粒间存在大量的聚集与堆积现象(图 2(a));当 NaSMA 含量为

10% 时,微胶囊结块状况明显减少;继续提高 NaSMA 含量,产物微胶囊形貌基本保持不变(图 2(b)~(c)),因此认为分散剂的最佳用量在 10%~13% 之间。

这是因为常规水溶性高分子分散剂主要通过单体液滴表面形成均匀的薄膜而起到保护与分散作用。当分散剂含量过低时,NaSMA 分子不能很好的包覆在单体液滴表面,分散剂保护性能降低,致使产物结块。反之,随着分散剂含量的提高,分散剂的保护能力增强,有效的防止液滴碰撞时发生团聚,结块情况有所减少^[13]。

2.2 引发剂 LPO 用量对微胶囊形貌的影响

调节引发剂 LPO 用量为反应单体质量的 1%、

2%、3%、4%,在其他条件不变的情况下,研究 LPO 用量对石蜡相变微胶囊形貌的影响。表 2 与图 3 展示了采用不同引发剂浓度制备的石蜡相变微胶囊形貌情况。

表 2 不同 LPO 用量对微胶囊形貌的影响

组别	引发剂浓度/%	微胶囊形貌情况
1	1	基本无微胶囊
2	2	球型规整,分散性好
3	3	球型规整,少量团聚
4	4	产物聚并、结块

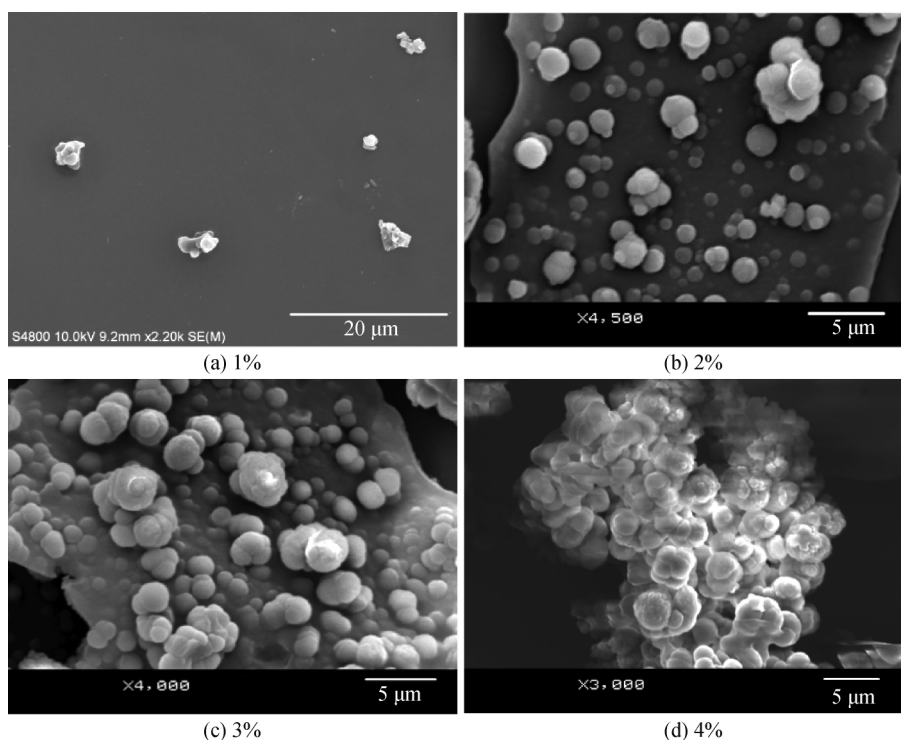


图 3 不同 LPO 用量制备的微胶囊 SEM 图

实验结果表明,当引发剂用量为 1%时,反应结束后,反应体系仍澄清,几乎没有微胶囊产生(图 3(a));当 LPO 用量为 2%时,微胶囊分散性好,球型规整(图 3(b));当 LPO 用量增加至 3%时,微胶囊出现了小部分的团聚(图 3(c));当引发剂用量增至 4%时,产物微胶囊剧烈团聚结块(图 3(d)),因此认为引发剂的最佳用量在 2%~3%之间。

引起这个现象的原因是:当引发剂含量过低时,单位时间内产生自由基的数量较少,淬灭快,反应速率很慢,导致几乎没有微胶囊产生;随着引发剂含量的增大,自由基的数量也相应增多,反应速度加快,能够产生较多的微胶囊;当引发剂用量过多时,会分解产生过量的自由基,成核速率增加,聚合速度过快,反应产生的热量无法及时通过搅拌排出,导致微胶囊间出现了聚并结块的现象^[14]。

2.3 投料芯材比对微胶囊形貌以及热性能的影响

2.3.1 投料芯材比对微胶囊形貌的影响

在保证其他条件不变的情况下,采用不同的投料芯材比(1:2、1:1、3:2、2:1、5:2)制备了一系列石蜡相变材料微胶囊,探究了芯材比对微胶囊表面形貌、实际包覆率和热稳定性能的影响。实验结果如表 3 所示,微胶囊形貌如图 4 所示。

表 3 不同芯材比对微胶囊形貌的影响

组别	芯材比	微胶囊形貌情况
1	1:2	球型规整,分散性好
2	1:1	球型规整,分散性好
3	3:2	球型规整,分散性好
4	2:1	球型规整,大量团聚
5	5:2	无微胶囊,产物结块

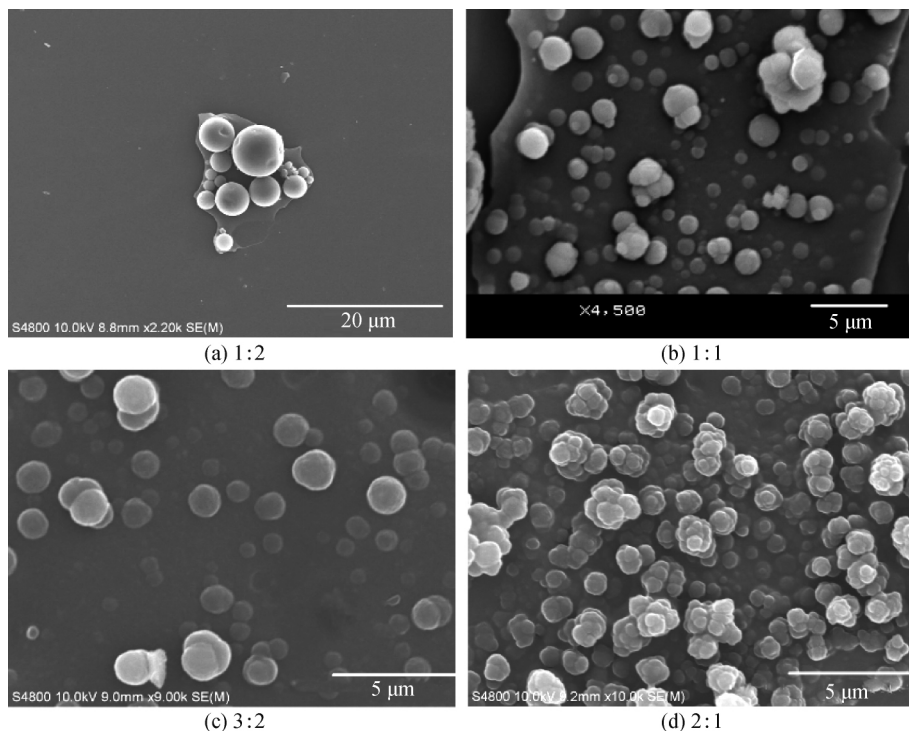


图4 不同芯材比相变材料微胶囊 SEM图

实验结果表明,芯材比为1:2、1:1、3:2时,微胶囊都呈现规整的球形,无凹陷,分散性良好;当芯材比为2:1时,微胶囊出现了大规模的聚集与团聚,总体形貌仍旧呈现球状;继续将芯材比提高至5:2,微胶囊无法形成,产物出现结块。投料芯材比含量过多会导致微胶囊的聚集,继续增加芯材比,过高的芯材比会影响微胶囊的形成。

2.3.2 投料芯材比对微胶囊热性能的影响

石蜡与不同芯材比制备的石蜡相变材料微胶囊DSC如图5所示,其相变潜热值与微胶囊芯材含量如表4所示。

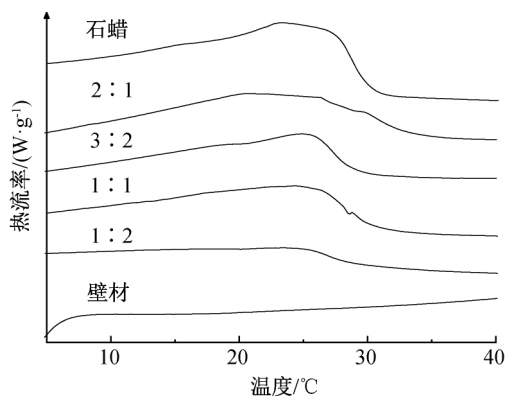


图5 石蜡与不同芯材比微胶囊 DSC图

实验结果表明,在一定范围内,石蜡相变微胶囊的相变潜热值与芯材含量随着投料芯材比的增大而增加,过高的芯材比会引起反应的失稳,造成微胶囊

表4 石蜡与不同芯材比制备的微胶囊热性能

编号	石蜡:单体 (质量比)	芯材含 量/%	相变潜热/ (J·g ⁻¹)
1	1:0	100.0	101.6
2	1:2	37.4	38.0
3	1:1	61.7	62.7
4	3:2	77.2	78.4
5	2:1	82.0	83.3
6	5:1	—	—
7	0:1	0	0.4

结块现象的发生。当芯材比为2:1时,微胶囊性能最好,相变潜热值最大为83.3 J/g,芯材含量最高为82.0%。这可能是因为随着芯材含量的增多,在反应体系中单位体积液滴中石蜡浓度也随之增大,壁材单体能够捕获并包覆的石蜡质量增多,最终得到相变潜热和芯材含量更高的石蜡相变微胶囊,而当芯材用量过多时,壁材单体无法将其完全包覆,反应体系中存在大量的石蜡,导致反应失稳产物结块^[15]。

2.3.3 投料芯材比对微胶囊热稳定性能的影响

图6展示了微胶囊壁材、石蜡以及不同投料芯材比制备的石蜡相变微胶囊的热重结果。从图6中可以看出,相变微胶囊、石蜡以及微胶囊壁材开始失重的温度分别150℃、100℃与320℃。微胶囊的热失重主要分为两个阶段:第一阶段从150℃左右开始,对应的是石蜡的挥发与分解,直到300℃左右

石蜡完全损失;第二阶段失重始于 320 °C 左右,这是由于微胶囊壁材在高温下发生热分解所致。由于微胶囊壁材对石蜡分解的阻碍作用,使得微胶囊开始失重的温度高于石蜡对应温度,其热稳定能被提高^[16]。结合失重率与 DSC 结果分析,随着芯材比的增加,微胶囊第一阶段失重率越高,表明其中存在的石蜡含量也越多,同时其失重率与微胶囊芯材含量相接近。比较不同芯材比制备的石蜡相变微胶囊的失重温度,它们的耐热温度基本保持不变,均在 150 °C 左右。

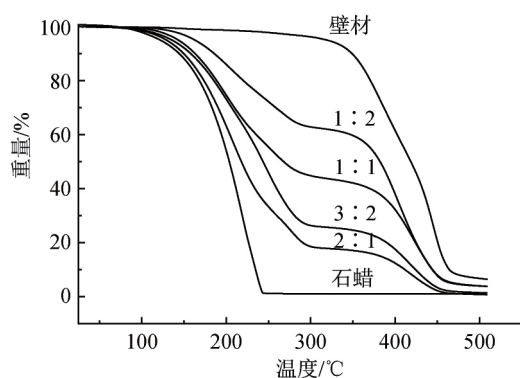


图6 不同芯材比制备的微胶囊、微胶囊壁材以及石蜡的热重图

2.4 石蜡微胶囊红外光谱分析

石蜡原样、聚合物微球以及微胶囊的红外光谱如图7所示,图中 2959、2924、2859 cm^{-1} 处的吸收光谱是脂肪族 C—H 伸缩振动峰,1459 cm^{-1} 处为 C—H 弯曲振动峰,这几个峰可被认为是石蜡的特征峰,并且在微胶囊上也能找到这些特征峰,同时其特征波峰会被微球聚合物波峰所覆盖。1728 cm^{-1} 处的强吸收峰对应于 C=O 的伸缩振动,1457、1377 cm^{-1} 对应的是 C—H 键的不对称和对称弯曲振动吸收峰;1603 cm^{-1} 处为苯环的伸缩振动特征吸收峰,790、906 cm^{-1} 处为 1,2-二乙烯基苯的特征吸收峰,这些峰均能在聚合物壁材和微胶囊上出现,结果表明成功合成了石蜡相变材料微胶囊。

2.5 微胶囊添加量对自调温涂料性能的影响

2.5.1 微胶囊添加量对漆膜硬度的影响

在保证其他条件不变的情况下,往水性硅丙树脂中添加一定量(5%、10%、15%、20%)自制石蜡相变微胶囊(芯材比为 2:1),研究微胶囊的添加量对其漆膜硬度性能的影响,实验结果如表5所示。

由表5可知,水性硅丙树脂原样漆膜硬度为 HB,往其中加入少量微胶囊时,漆膜的硬度基本保持不变,当微胶囊添加量增加到 20% 时,漆膜会变

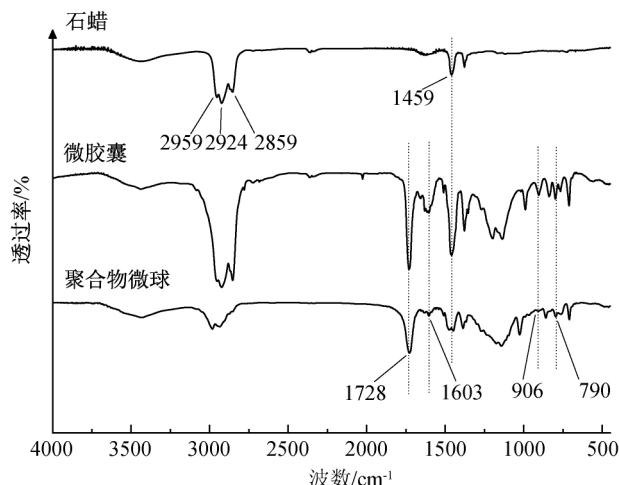


图7 石蜡原样、聚合物微球以及微胶囊红外光谱图

表5 不同微胶囊添加量对漆膜硬度的影响

石蜡相变材料微胶囊含量/%	测试等级
0	HB
5	HB
10	HB
15	HB
20	B

软,硬度降低,降至 B 级。实验结果表明:少量的微胶囊添加量对水性硅丙树脂漆膜硬度基本不会产生影响,当微胶囊添加量过多时,微胶囊硬度下降。

2.5.2 微胶囊添加对漆膜附着力的影响

本实验中,保证其他条件不变的前提下,往水性硅丙树脂中添加一定量(5%、10%、15%、20%)的石蜡相变材料微胶囊,研究微胶囊的添加量对其漆膜附着力性能的影响,实验结果如表6所示。

表6 不同微胶囊添加量对漆附着力的影响

石蜡相变材料微胶囊含量/%	测试等级
0	1
5	1
10	1
15	1
20	2

由表6可知,水性硅丙树脂原样的漆膜的附着力等级为 1 级,往其中加入少量微胶囊时,漆膜的附着力基本保持不变。随着微胶囊含量的逐渐增加,当微胶囊的添加量增加至 20% 时,其附着力降至 2 级;实验结果表明:少量的微胶囊添加量对水性硅丙树脂涂层基本不会产生影响,当添加量过多时,漆膜附着力下降。

2.5.3 微胶囊添加量对漆膜自调温性能的影响

本实验中,保证其他条件不变的前提下,往水性硅丙树脂中添加一定量(5%、10%、15%、20%)的石

蜡相变材料微胶囊,研究微胶囊的添加量对漆膜调温性能的影响。

不同微胶囊添加量水性硅丙树脂漆膜调温性能如图8所示,由图可知,与水性硅丙树脂原样漆膜相比,添加有石蜡相变微胶囊漆膜的降温曲线均在25℃附近出现了平台,并且随着微胶囊添加量的增大,平台逐渐加宽;同时,实验装置内部由41℃降至室温所需的时间延长。结果表明:添加有石蜡相变微胶囊的水性硅丙树脂具有一定的调温性能。结合以上实验综合考虑,微胶囊的最佳添加量为水性硅丙树脂质量的15%左右。

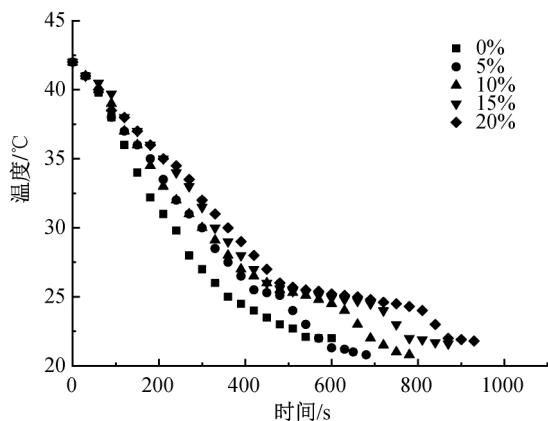


图8 不同微胶囊添加量水性硅丙树脂漆膜调温性能曲线

3 结论

本文采用悬浮聚合法,以石蜡作为芯材、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA)组成的共聚物作为壁材,通过工艺条件的优化,成功制备了球形规整、分散性好、芯材含量高的石蜡相变材料微胶囊,并将其应用于水性硅丙树脂中,得到具有一定调温功能的保温涂料。主要研究结果如下:

(a)石蜡相变材料微胶囊最佳工艺条件为分散剂 NaSMA 质量浓度为 10%,引发剂 LPO 的质量浓度为 2%~3%之间,芯材比为 2:1。

(b)在优化条件合成下,微胶囊相变潜热最高为 83.3 J/g,芯材含量最高为 82.0%,耐热温度在 150℃左右。

(c)微胶囊在水性硅丙树脂中的添加量对漆膜性能有较大影响,综合考虑微胶囊的添加量对漆膜性能的影响,微胶囊的最佳添加量约为水性硅丙树脂质量的 15%左右。

参考文献:

[1] Zhou D, Zhao C Y, Tian Y. Review on thermal energy storage with phase change materials(PCMS) in building

applications[J]. Applied Energy, 2012, 92:593-605.

[2] 杨保平, 席满意, 崔锦峰, 等. 相变微胶囊的制备及其在涂料中的应用研究[J]. 当代化工, 2014, 43(1): 32-35.

[3] 中国建筑节能协会能耗统计专委会. 2018 中国建筑能耗研究报告[J]. 建筑, 2019(2): 26-31.

[4] Guo W, Qiao X, Huang Y, et al. Study on energy saving effect of heat-reflective insulation coating on envelopes in the hot summer and cold winter zone[J]. Energy and Buildings, 2012, 50: 196-203.

[5] 姜硕, 蒋荃, 孙飞龙. 建筑隔热保温涂料节能效果评价指标及方法综述[J]. 建筑节能, 2019, 47(2): 108-112.

[6] 杨磊, 姚远, 张冬冬, 等. 有机相变储能材料的研究进展[J]. 新能源进展, 2019, 7(5): 464-472.

[7] Sharma R K, Ganesan P, Tyagi V V, et al. Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 95: 193-228.

[8] Ng D Q, Tseng Y L, Shih Y F, et al. Synthesis of novel phase change material microcapsule and its application[J]. Polymer, 2017, 133: 250-262.

[9] 李春. 相变微胶囊在聚丙烯纤维中的应用[J]. 合成纤维, 2019, 48(5): 18-20.

[10] Konuklu Y, Paksoy H O, Unal M, et al. Microencapsulation of a fatty acid with Poly (melamine-urea-formaldehyde)[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 80: 382-390.

[11] Cao F Y, Yang B. Supercooling suppression of microencapsulated phase change materials by optimizing shell composition and structure[J]. Applied Energy, 2014, 113: 1512-1518.

[12] 丘晓琳. 丙烯酸树脂基相变储能微胶囊的制备与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2013: 1-16.

[13] Alroaithi M, Jahanazad F, Sajjadi S. Suppressing coalescence and improving uniformity of polymer beads in suspension polymerization using a two-stage stirring protocol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(35): 11883-11892.

[14] Gonçalves O H, Nogueira A L, Araújo P H H, et al. Effects of operational parameters on particle size distributions in methyl methacrylate suspension polymerization [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50(15): 9116-9122.

[15] 李小鹏. 石蜡微胶囊的制备表征及性能[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2014: 28-29.

[16] 黄小泓, 纪箴, 贾成厂, 等. 石蜡微胶囊相变材料的制备与表征[J]. 粉末冶金技术, 2015, 163(5): 30-33.

(责任编辑:唐志荣)