



低甲醛、高芯壁比相变微胶囊的制备及其热性能

罗成林, 赵路通, 秘一芳, 曹志海

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 相变微胶囊的储能能力以及环保性是决定其应用价值的关键指标。选用熔点为 28 °C 的石蜡芯材, 通过原位聚合并结合除醛处理, 制备低甲醛、高芯壁比的三聚氰胺甲醛(MF)相变微胶囊。通过红外光谱、差示扫描量热仪、扫描电镜等对 MF 相变微胶囊的结构、形貌和性能进行了表征, 探究芯壁比对 MF 相变微胶囊热性能的影响。结果表明: 石蜡经过微胶囊化后, 不仅可以防止石蜡泄露, 还能提高石蜡的热稳定性; MF 相变微胶囊呈现良好的表面形貌, 在水中具有良好的分散性; 通过调控芯材与壁材的比例, MF 相变微胶囊包覆率可高达 93.3%, 焓值为 214.5 J/g; 通过分批次加入三聚氰胺制备预聚体的方式, 可有效地将 MF 相变微胶囊甲醛残留量从 361.3 mg/kg 降低至 317.7 mg/kg, 在此基础上添加 40% 的尿素可以将甲醛残留量进一步降低至 121 mg/kg。

关键词: 原位聚合; 相变微胶囊; 三聚氰胺甲醛树脂; 低甲醛; 高芯壁比

中图分类号: TQ323

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 01-0023-08

Preparation and thermal properties of phase change microcapsules with low formaldehyde content and high core-wall ratio

LUO Chenglin, ZHAO Lutong, MI Yifang, CAO Zhihai

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The energy storage capacity and environmental friendliness of phase change microcapsules are the key indicators to determine their application value. In this paper, the melamine-formaldehyde (MF) phase change microcapsules with low formaldehyde and high core-wall ratio were prepared by using paraffin core material with a melting point of 28 °C, via *in situ* polymerization and aldehyde removal. The structure, morphology, and properties of MF phase change microcapsules were characterized by infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy, etc., and the impact of core-wall ratio on the thermal properties of MF phase change microcapsules was explored. The results indicate that the microencapsulation of paraffin can not only prevent the leakage of paraffin, but also promote the thermal stability of paraffin. MF phase change microcapsules have good surface morphology and good dispersibility in water. By adjusting the ratio of core material to wall material, the encapsulation ratio of MF phase change microcapsules reaches 93.3%, and the enthalpy value is 214.5 J/g. More importantly, by adding melamine in batches to prepare prepolymers, the formaldehyde residue in MF phase change microcapsules can be effectively lowered from 361.3 mg/kg to 317.7 mg/kg. On this basis, adding 40% urea can further reduce the formaldehyde residue to 121 mg/kg.

Key words: *in-situ* polymerization; phase change microcapsules; melamine formaldehyde resin; low formaldehyde; high core-wall ratio

0 引言

相变材料(Phase change materials, PCMs)通过相态的变化吸收、储存或释放热量,对环境温度起到调节和控制的作用,在储能及保温等领域应用广泛^[1-3]。但 PCMs 存在相态转变时易泄露、与基体材料相容性差等问题^[4]。利用微胶囊技术,实现聚合物外壳对 PCMs 进行封装,不仅可以有效防止 PCMs 泄露,还可以增加传热面积,提高导热率^[5-6]。基于上述优点,相变微胶囊已被广泛应用于建筑^[7]、电子^[8]、纺织^[9-10]等多个领域。

目前相变微胶囊的壳壁材料主要有脲醛树脂^[11]、三聚氰胺甲醛(MF)树脂^[12-15]、聚苯乙烯^[16]、聚甲基丙烯酸甲酯^[17-18]等。MF 树脂具有良好的热稳定性、较好的强度以及良好的密封性^[19],是一类重要的微胶囊壳壁材料。然而, MF 相变微胶囊仍然存在两个亟需解决的问题: a) MF 相变微胶囊中残留甲醛含量高,危害人体健康; b) MF 相变微胶囊的芯壁比过低,导致微胶囊的包覆率过低,调温能力受限。目前已报道的 MF 相变微胶囊的芯壁比多数为 2.5:1 左右,芯材最高包覆率仅为 80% 左右^[20-23]。降低 MF 相变微胶囊中的甲醛残留量同时获得高芯壁比、高包覆率的 MF 相变微胶囊,是进一步推广 MF 相变微胶囊应用的关键。

本文以石蜡为典型的相变材料、MF 为壁材,采用原位聚合制备 MF 相变微胶囊,通过调控芯壁比,优化 MF 相变微胶囊的结构和热性能,系统表征 MF 相变微胶囊形貌、结构、热性能及热稳定性。在此基础上,通过分步添加三聚氰胺及添加甲醛捕捉剂优化制备条件,降低 MF 相变微胶囊分散液中的甲醛残留量。本文得到的研究结果可为原位聚合制备 MF 相变微胶囊结构和性能的优化提供一定的理论支撑和技术指导。

1 实验部分

1.1 实验药品

三聚氰胺(AR,阿拉丁试剂(中国)有限公司)、甲醛(37%,上海麦克林生化科技有限公司)、苯乙烯马来酸酐共聚物(工业级)、石蜡(28℃,市售)、柠檬酸(AR,阿拉丁试剂(中国)有限公司)、乙醇(AR,杭州高晶化学有限公司)、尿素(AR,阿拉丁试剂(中国)有限公司)、甲醛标准溶液(100 mg/mL,阿拉丁试剂(中国)有限公司)、硫酸高铁铵·十二水(AR、硫酸高铁铵·十二水)、3-甲基-2-苯并噻唑酮腈盐酸盐

水合物(98%,阿拉丁试剂(中国)有限公司)、去离子水(实验室自制,电导率 1.26 $\mu\text{S}/\text{cm}$)。

1.2 实验仪器

高速剪切机(FA25,上海弗鲁克仪器有限公司)、恒温水浴槽(BHC-501,杭州大卫科教仪器有限公司)、精密增力电动搅拌器(JJ-1,常州江南实验仪器厂)、pH 计(FE28,梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司)、离心机(H2050R,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司)、烘箱(DHG-9070 A,上海精宏实验设备有限公司)、光学显微镜(OM,DMEX30,上海舜宇恒平科学仪器有限公司)、傅里叶红外光谱仪(FTIR, Vertex 70,德国布鲁克光学公司)、扫描电镜(SEM, Phenom pro,复纳科学仪器(上海)有限公司)、热重分析仪(TGA, Pyris 1,美国 PE 公司)、热像仪(Ti400,美国 FLUKE)、差示扫描量热仪(DSC, Q2000)以及紫外-可见分光光度计(UV-2600,日本岛津公司)。

1.3 MF 相变微胶囊的制备与纯化

将一定比例的甲醛与三聚氰胺加入 6.00 g 去离子水中,在弱碱性和 70℃ 下反应 1 h 得到 MF 预聚体溶液。将分散剂分散于去离子水中,体系调节至弱酸性,然后加入 10.00 g 石蜡并在 70℃ 下保温至石蜡融化。在保温条件下高速剪切混合分散液,形成稳定的水包油分散液。最后将分散液置于烧瓶中,在 70℃ 下缓慢滴加预聚体溶液至分散液中,反应 3 h 得到 MF 相变微胶囊分散液。

MF 相变微胶囊通过热乙醇洗涤-离心收集步骤进行纯化,重复洗涤 3 次,收集的微胶囊滤饼在 50℃ 的烘箱中干燥得到微胶囊粉末。

1.4 测试与表征

1.4.1 形貌表征

将 MF 相变微胶囊分散液分散在水中,滴一滴分散液至载玻片上后盖上盖玻片,通过 OM 观察 MF 相变微胶囊分散液的分散情况;用 SEM 对 MF 相变微胶囊的表面形貌进行分析,具体步骤如下:将 MF 相变微胶囊分散液滴一滴至硅片上,在室温下干燥 24 h,将硅片贴至导电胶上并进行喷金处理,最后对样品进行表面形貌观察。

1.4.2 相变材料泄露情况的表征

将 MF 相变微胶囊粉末及石蜡放在培养皿中,然后通过拍摄样品在加热前和 70℃ 条件下加热的数码照片,来评估 MF 相变微胶囊中相变材料的泄露情况。

1.4.3 结构组分测试

分别取适量的 MF 相变微胶囊粉末、MF 及石蜡和 KBr 混合后研磨成粉,将粉末压成透明的片层,用 FTIR 光谱仪对样品进行组成结构分析。

1.4.4 焓值、相变温度和包覆率测试

取 5~8 mg MF 相变微胶囊粉末置于铝坩埚中,使用 DSC 在氮气流量为 50 mL/min、温度变化速率为 5 °C/min 的条件下测量 MF 相变微胶囊的焓值及相变温度,测试温度范围为 0~70 °C。

MF 相变微胶囊包覆率 Er 可根据式(1)进行计算^[24]。

$$Er/\% = \frac{\Delta H_M}{\Delta H_P} \times 100$$

其中: ΔH_M 表示 MF 相变微胶囊的焓值, ΔH_P 表示石蜡的焓值。

1.4.5 热稳定性测试

取 5~10 mg 干燥样品,在氮气保护下,使用 TGA 对样品进行测试,升温速率为 20 °C/min,测试温度范围为 25~800 °C。

1.4.6 热红外成像表征

在环氧树脂中分别添加 10%、20% 和 30% (以质量分数计) 的 MF 相变微胶囊粉末,将混合材料倒入模具(10 mm×10 mm×4 mm)中并在 60 °C 的烘箱中固化 6 h。然后将 MF 相变微胶囊-环氧树脂复合材料置于 70 °C 的加热台上,用 Ti400 热红外仪记录复合材料的温度变化。

1.4.7 残留甲醛的测定

甲醛残留量采用酚试剂分光光度法测定,按《公共场所卫生检验方法第 2 部分:化学污染物》(GB/T 18204.2—2014) 标准执行。具体操作为:取 0.25 g

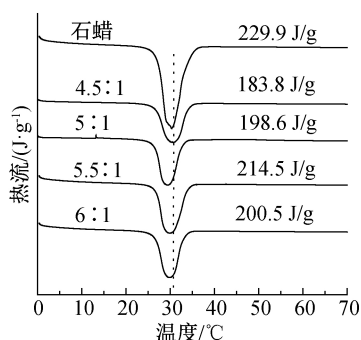
MF 相变微胶囊分散液,用 25.00 g 吸收液稀释,并将稀释后的分散液放入 40 °C 的水浴锅保温 1 h。将分散液离心,取 0.1 mL 上层清液并加入 4.9 mL 吸收液,最后加入 0.4 mL 硫酸铁铵溶液(质量分数为 1%)摇匀放置 15 min,测定该溶液在 630 nm 波长处的吸光度,根据标准曲线计算出甲醛残留量。

2 结果与讨论

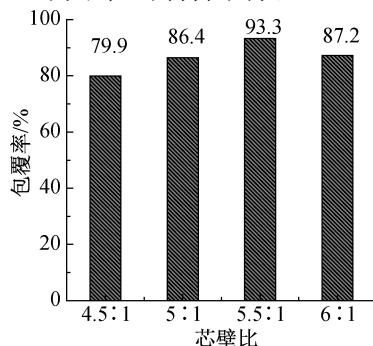
2.1 芯壁比对 MF 相变微胶囊包覆率及热性能的影响

图 1(a)和(b)展示了芯壁比对 MF 相变微胶囊热性能的影响。从图 1(a)中 DSC 曲线可以看出芯壁比为 4.5:1、5:1、5.5:1 和 6:1 MF 相变微胶囊的熔融峰值温度分别为 30.8、29.6、29.7、29.5 °C,对应的焓值分别为 229.9、183.8、198.6、214.5 J/g 和 200.5 J/g。通过计算,芯壁比为 4.5:1 时 MF 相变微胶囊的包覆率仅为 79.9%,这是由于 MF 相变微胶囊壳壁较厚, MF 树脂占比较重,所以其焓值及包覆率较低。当芯壁比增加至 5:1 时, MF 相变微胶囊的包覆率相应增加至 86.4%。当芯壁比进一步提高至 5.5:1 时, MF 相变微胶囊的焓值达到最高,包覆率也达到最高值 93.3%。

但是,当芯壁比为 6:1 时, MF 相变微胶囊的焓值降低为 200.5 J/g, 包覆率降低至 87.2%,这是由于芯壁比过大,部分乳化的液滴不能被完全包覆;或者是部分 MF 相变微胶囊的壳壁过薄,导致 MF 相变微胶囊的机械性能降低,芯材泄露,从而降低了 MF 相变微胶囊的焓值及包覆率^[25]。因此,芯壁比 5.5:1 为最佳的制备条件。



(a) 石蜡及不同芯壁比 MF 相变微胶囊的 DSC 曲线



(b) 不同芯壁比 MF 相变微胶囊的包覆率

图 1 石蜡及不同芯壁比 MF 相变微胶囊的 DSC 曲线及包覆率

2.2 MF 相变微胶囊的形貌和泄露性能的表征

MF 相变微胶囊分散液 OM 图如图 2(a)所示, MF 相变微胶囊在水相中未出现明显的团聚现象。从图 2(b)中的 SEM 图中可以观察到 MF 相变微胶囊呈圆球形,表面光滑,未见破裂的 MF 相变微胶

囊,说明 MF 相变微胶囊具有良好的密封性。统计 SEM 图中 200 个 MF 相变微胶囊尺寸,所制备的 MF 相变微胶囊的数均粒径为 $(1.9 \pm 1.1) \mu\text{m}$ 。石蜡及 MF 相变微胶囊粉末在加热前及 70 °C 加热 10 min 后的光学照片如图 2(c)~(f)所示。石蜡经

过加热后迅速融化成液体状,而 MF 相变微胶囊粉未经加热后,仍然保持粉末状,未发生黏连及液体析出等现象,证明所制备的高芯壁比 MF 相变微胶囊具有良好的密封性,可以有效避免相变材料在使用过程中发生泄漏。

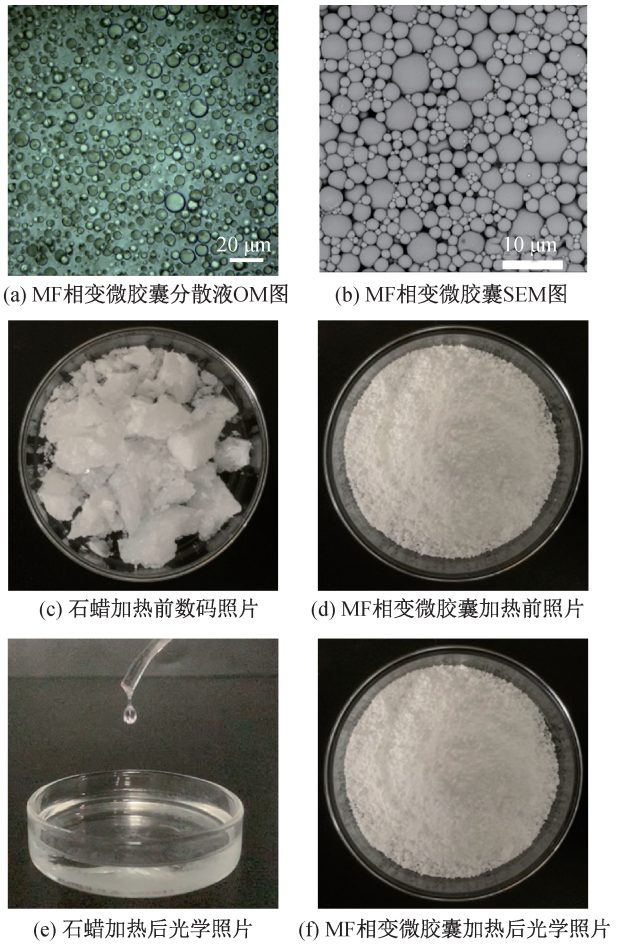


图2 MF相变微胶囊的OM、SEM图以及石蜡和MF相变微胶囊粉末加热前后的光学照片

2.3 MF相变微胶囊的结构分析

图3为纯MF树脂、石蜡和MF相变微胶囊的红外光谱图。2913 cm⁻¹和2848 cm⁻¹处为石蜡中—CH₂的C—H伸缩振动特征峰,1469 cm⁻¹处是亚甲基C—H弯曲振动峰,718 cm⁻¹处则是石蜡烷基链中—(CH₂)_n(n≥4)的结构特征峰^[26]。1564 cm⁻¹和814 cm⁻¹分别是MF树脂结构中三嗪环面内和面外的伸缩振动特征峰^[27-28]。在MF相变微胶囊的FTIR谱图中,同时出现2913、2848、1469 cm⁻¹和718 cm⁻¹处石蜡的特征峰以及1564、814 cm⁻¹处MF的特征峰,证明MF相变微胶囊组分中含有石蜡及MF树脂两种成分。此外,没有特征峰的消失及其他明显特征峰的出现,说明石蜡与MF之间无化学反应^[29]。结合FTIR、OM及SEM表征结果,

证明以MF为壁材、石蜡为芯材,通过原位聚合法成功制备MF相变微胶囊。

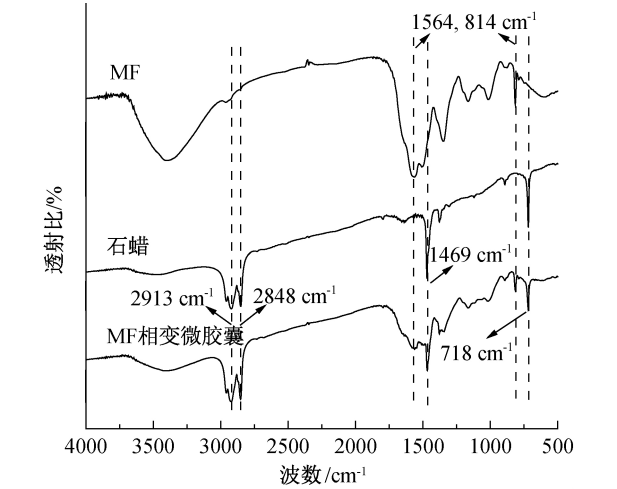


图3 石蜡、MF及MF相变微胶囊的红外光谱图

2.4 MF相变微胶囊的热稳定性分析

MF相变微胶囊、壳壁MF、石蜡的TGA曲线如图4所示,从TGA曲线可以看出石蜡在240℃之前被完全分解,而MF壳壁主要有三个失重过程,第一阶段主要是在100℃内水分的挥发,造成8.1%的质量损失;第二阶段在100~330℃范围,有13%的质量损失,这主要是由MF醚键及甲醛的脱除造成的;当温度超过330℃时,MF中主要结构的分解导致约71.4%的质量损失;最后到800℃时剩余质量约7.1%,主要是MF碳化形成的残余碳^[30]。MF相变微胶囊失重也可分为三个阶段,第一阶段是330℃之前,主要是水分、甲醛的挥发以及少量芯材、壳壁部分醚键的分解造成的,约8.7%的质量损失;第二阶段是在330~405℃之间,由于壳壁以及部分石蜡的分解导致18%的质量损失;第三阶段在405℃以后,由于MF壳壁的破坏,剩余石蜡以及少量的MF壳壁在405~455℃之间快速被分解完。从TGA曲线可以看出MF相变微胶囊具有良好的热稳定性,可拓宽石蜡应用的温度范围。

2.5 MF相变微胶囊的控温性能分析

纯环氧树脂及添加不同量MF相变微胶囊制备所得复合材料的温度随加热时间变化的曲线及典型的热红外成像图如图5所示,图5(a)是MF相变微胶囊-环氧树脂复合材料温度随加热时间变化的曲线,图5(b)是不同时间点微胶囊-环氧树脂复合材料的热红外图。结合图5(a)和图5(b),可以看出:纯环氧树脂的温度随着加热时间延长而提高,没有出现温度缓冲区域,而添加10%、20%和30%(以质量分数计)MF相变微胶囊的环氧树脂复合材料在

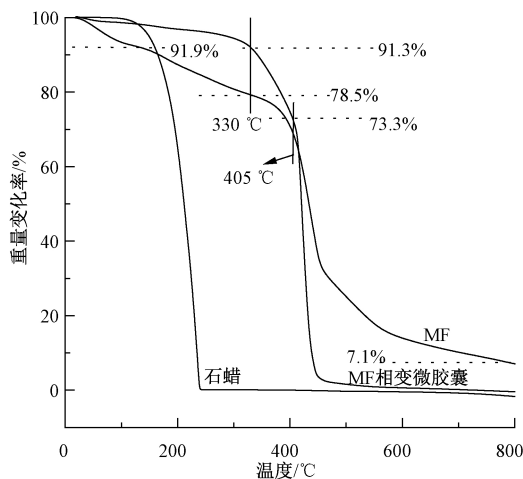
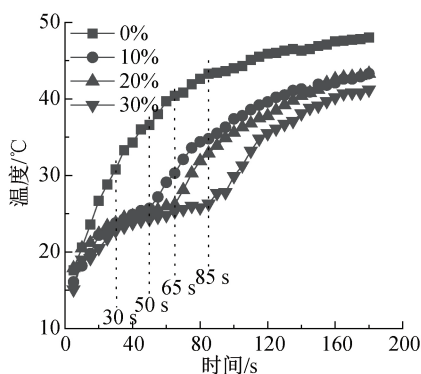
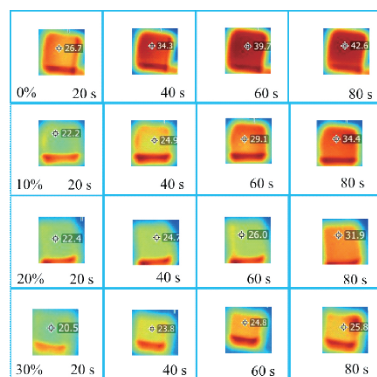


图 4 MF 相变微胶囊、MF 及石蜡的 TGA 曲线



(a) 纯环氧树脂及 MF 相变微胶囊添加量为 10%、20%、30% 复合材料温度随加热时间变化的曲线



(b) 纯环氧树脂及 MF 相变微胶囊添加量为 10%、20%、30% 复合材料典型的热红外成像图

图 5 纯环氧树脂及添加不同量 MF 相变微胶囊制备所得复合材料的温度随加热时间变化的曲线及典型的热红外成像图

2.6 MF 相变微胶囊甲醛残留量的分析

MF 树脂中甲醛残留量可以通过降低甲醛与三聚氰胺的比例、优化 MF 树脂预聚体制备条件以及添加甲醛捕捉剂三种途径来降低^[31]。而甲醛与三聚氰胺的比例不仅影响 MF 树脂中的残留甲醛量,还影响 MF 树脂的包覆性能。在前期工作中发现当甲醛与三聚氰胺的比例为 3:1 时, MF 相变微胶囊具有最好的包覆率及密封性。因此本文通过优化预聚体制备条件和添加甲醛捕捉剂的方式进一步降低了 MF 相变微胶囊中甲醛的残留量。

2.6.1 分步添加三聚氰胺对甲醛残留量的影响

在制备预聚体时,将三聚氰胺均分成三份,每隔 10 min 加入一份,反应总时间不变。三聚氰胺一次性添加和三次添加所制备的 MF 相变微胶囊甲醛残留量分别为 361.3 mg/kg 和 317.7 mg/kg。分三次加入三聚氰胺时,甲醛消除率为 12.1%。分批次加入三聚氰胺使得反应体系中甲醛/三聚

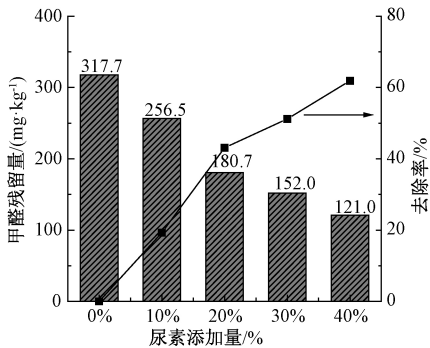
22~27 °C 出现明显的温度缓冲区域。当 MF 相变微胶囊添加量由 10% 提高到 30% 时,温度缓冲时间由 20 s 延长至 55 s。在加热 80 s 后,纯环氧树脂复合材料温度高达 42.6 °C,而添加了 10%、20%、30% MF 相变微胶囊复合材料温度分别是 34.4、31.9、25.8 °C,随着 MF 相变微胶囊添加量的增加,复合材料的温度逐渐降低,添加 30% MF 相变微胶囊的复合材料温度比纯环氧树脂涂层温度低 16.8 °C,表明了 MF 相变微胶囊可以快速吸收、储存大量的热,具有良好的控温性能。需指出的是,由于环境温度较低,导致 MF 相变微胶囊-环氧树脂复合材料表面的缓冲区域温度比石蜡相变温度(28 °C)低。

氰胺比例较高,三聚氰胺的伯胺基团反应完全,生成多羟甲基三聚氰胺,并逐渐缩合反应形成羟甲基聚合物,第三批三聚氰胺加入可捕捉体系中剩余的甲醛。因此通过分批次添加三聚氰胺可以降低甲醛残留量。

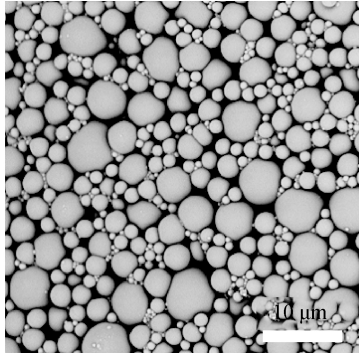
2.6.2 甲醛捕捉剂添加量对甲醛残留量、形貌及热性能的影响

通过优化预聚体制备条件可以降低 12.1% 的残留甲醛,但是由于反应是一个可逆过程,甲醛不可能被完全去除,因此可通过外加甲醛捕捉剂来进一步降低甲醛残留量。本文以尿素为甲醛捕捉剂并探究了尿素添加量的影响。反应结束后,将 MF 相变微胶囊分散液的 pH 值调节至弱碱性,然后加入 10%、20%、30%、40% 尿素甲醛捕捉剂(相对于三聚氰胺的质量分数),在 70 °C 的条件下反应 2 h。不同尿素添加量 MF 相变微胶囊分散液甲醛残留量的测试结果如图 6(a) 所示。尿素中的氨基可与甲醛发

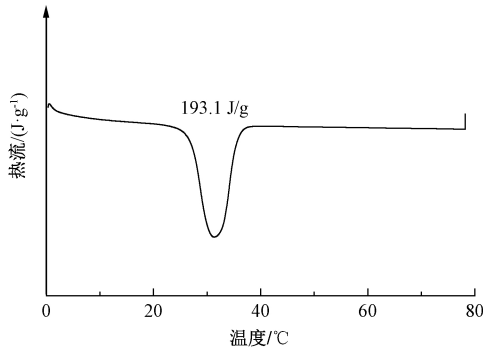
生加成反应,加入 10%的尿素,甲醛残留量降低至 256.5 mg/kg;尿素添加量为 20%时,甲醛残留量降低至 180.7 mg/kg,此时甲醛消除率高达 43.1%;尿素添加量增加至 30%和 40%时,甲醛残留量分别是 152.0、121.0 mg/kg。虽然进一步增加尿素用量可以继续降低甲醛的残留量,但是甲醛消除效率已明显低于 10%、20%的消除效率。尿素添加量为 40%的 MF 相变微胶囊的 SEM 图及 DSC 曲线如图



(a) 尿素添加量对甲醛残留量及去除率的影响



(b) 尿素添加量为40%MF相变微胶囊的SEM图



(c) 尿素添加量为40%MF相变微胶囊的DSC曲线

图 6 尿素添加量对 MF 相变微胶囊甲醛残留量、形貌及热性能的影响

3 结 论

本文以 MF 为壁材、石蜡为芯材,通过原位聚合法制备了 MF 相变微胶囊。通过调控芯壁比,优化预聚体制备条件及添加甲醛捕捉剂尿素,获得了低甲醛、高芯壁比 MF 相变微胶囊。采用 OM、SEM、DSC、TGA、FTIR 及红外外仪等仪器对制备所得 MF 相变微胶囊的形貌、结构和性能进行了表征与分析,得出主要结论如下:

a)制备的 MF 相变微胶囊分散液稳定性好,MF 相变微胶囊呈现圆球形且表面光滑,数均粒径为 $(1.9\pm1.1)\mu\text{m}$;相变材料微胶囊化后,具有良好的防止石蜡泄露性能。

b)MF 相变微胶囊的芯壁比高达 5.5:1同时对石蜡包覆率为 93.3%,焓值 214.5 J/g。这表明 MF 相变微胶囊具有良好的热性能。此外,MF 相变微

6(b)–(c)所示,从 SEM 图中可以看出尿素的加入对 MF 相变微胶囊的形貌并无影响,因此 MF 相变微胶囊仍然具有良好的防泄性能,从 DSC 曲线中可以得出,尿素的加入会降低 MF 相变微胶囊的焓值,尿素添加量为 40%的 MF 相变微胶囊的焓值为 193.1 J/g,这是因为尿素的加入会与甲醛发生反应,生成脲醛树脂,从而增加壁材的相对含量,降低了 MF 相变微胶囊焓值。

胶囊具有良好的热稳定性,分解温度提高至 450 °C。

c)采用三次添加三聚氰胺预聚体的方式,可以将 MF 相变微胶囊乳液的甲醛残留量从 361.3 mg/kg 降低至 317.7 mg/kg。添加尿素可进一步降低甲醛残留量,当添加量为 40%时,MF 相变微胶囊乳液的残留量降低至 121 mg/kg。

参考文献:

[1] Wang C H, Lin T, Li N, et al. Heat transfer enhancement of phase change composite material: Copper foam/paraffin[J]. Renewable Energy, 2016, 96: 960-965.

[2] Nabil M, Khodadadi J M. Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based nanostructure-enhanced phase change materials[J]. International Journal of Heat and Mass

- Transfer, 2013, 67: 301-310.
- [3] 王艺璇, 洪新球, 张焕英, 等. 微胶囊相变材料的制备及性能研究[J/OL]. 中国皮革, 1-4[2021-05-12]. <https://doi.org/10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-005-002>.
- [4] Lu X, Fang C, Sheng X X, et al. One-step and solvent-free synthesis of polyethylene glycol-based polyurethane as solid-solid phase change materials for solar thermal energy storage[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(8): 3024-3032.
- [5] Yuan K J, Wang H C, Liu J, et al. Novel slurry containing graphene oxide-grafted microencapsulated phase change material with enhanced thermo-physical properties and photo-thermal performance [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 143: 29-37.
- [6] 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 and Sustainable Energy Reviews, 2014, 31: 531-542.
- [7] Shadnia R, Zhang L Y, Li P W. Experimental study of geopolymers mortar with incorporated PCM [J]. Construction and Building Materials, 2015, 84: 95-102.
- [8] Yan J J, Li K, Chen H D, et al. Experimental study on the application of phase change material in the dynamic cycling of battery pack system[J]. Energy Conversion and Management, 2016, 128: 12-19.
- [9] 毛雷, 刘华, 王曙东. 相变微胶囊整理棉织物的结构与性能[J]. 纺织学报, 2011, 32(10): 93-97.
- [10] Onder E, Sarier N, Cimen E H. Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics[J]. Thermochimica Acta, 2008, 467(1/2): 63-72.
- [11] Huo J H, Peng Z G, Feng Q. Synthesis and properties of microencapsulated phase change material with a urea-formaldehyde resin shell and paraffin wax core[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(16): 48578.
- [12] Krupa I, Nögellová Z, Špitalský 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.
- [13] 黄全国, 张凯, 杨文彬, 等. 三聚氰胺-甲醛相变微胶囊制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(3): 34-38.
- [14] Wang Y, Liu Z M, Niu X F, et al. Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for low-temperature thermal energy storage[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(2): 1631-1636.
- [15] Naikwadi A T, Samui A B, Mahanwar P A. Melamine-formaldehyde microencapsulated n-Tetracosane phase change material for solar thermal energy storage in coating [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 215: 110676.
- [16] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Bahramian A R. Process optimization and modeling of microencapsulated phase change material using response surface methodology[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 70(1): 183-189.
- [17] Al-Shannaq R, Farid M, Al-Muhtaseb S, et al. Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 132: 311-318.
- [18] Zhou J H, Zhao J J, Cui Y J, et al. Synthesis of bifunctional nanoencapsulated phase change materials with nano-TiO₂ modified polyacrylate shell for thermal energy storage and ultraviolet absorption[J]. Polymer International, 2020, 69(2): 140-148.
- [19] 徐超星, 杨文彬, 杨序平, 等. 尿素-三聚氰胺-甲醛树脂相变微胶囊的制备及性能[J]. 西南科技大学学报, 2015, 30(1): 22-25.
- [20] 钱浏滢, 李冬雪, 李凤艳, 等. 石蜡/蜜胺树脂相变微胶囊形貌调控的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2016, 29(3): 7-11.
- [21] 李凤艳, 钱浏滢, 王鹏, 等. 提高石蜡/蜜胺树脂微胶囊芯材含量的影响因素研究[J]. 新型建筑材料, 2016, 43(4): 1-5.
- [22] Hu X F, Huang Z H, Zhang Y H. Preparation of CMC-modified melamine resin spherical nano-phase change energy storage materials [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 83-88.
- [23] 杨华. 低温防护手套用复合织物的制备与性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2018: 19-34.
- [24] Zhang L, Yang W B, Jiang Z N, et al. Graphene oxide-modified microencapsulated phase change materials with high encapsulation capacity and enhanced leakage-prevention performance [J]. Applied Energy, 2017, 197: 354-363.
- [25] 吴炳洋. 石墨烯改性相变微胶囊的制备、应用及数值模拟[D]. 天津: 天津工业大学, 2018: 29-55.
- [26] Huang Y T, Zhang H, Wan X J, et al. Carbon nanotube-enhanced double-walled phase-change microcapsules for thermal energy storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(16): 7482-7493.
- [27] Larkin P J, Makowski M P, Colthup N B, et al. Vibrational analysis of some important group frequencies of melamine derivatives containing methoxymethyl, and

carbamate substituents: mechanical coupling of substituent vibrations with triazine ring modes [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1998, 17(1): 53-72.

[28] 李晨健, 孙刚, 刘松, 等. 粒径可控单分散三聚氰胺-甲醛(MF)树脂微球的制备研究[J]. *胶体与聚合物*, 2015, 33(3): 116-118.

[29] Chen Z H, Wang J C, Yu F, et al. Preparation and properties of graphene oxide-modified poly(melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material n-dodecanol for thermal energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3 (21): 11624-11630.

[30] Guo M L, Li W, Han N, et al. Novel dual-component microencapsulated hydrophobic amine and microencapsulated isocyanate used for self-healing anti-corrosion coating[J]. *Polymers*, 2018, 10(3): 319.

[31] 王书颖. 低毒性密胺树脂相变微胶囊的制备[D]. 无锡: 江南大学, 2019: 1-6.

(责任编辑:唐志荣)