

温室蓄热微胶囊相变材料制备筛选与性能表征

王宇欣 刘爽 王平智 时光营

(中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083)

摘要: 为实现日光温室相变集热, 研制可用于制备潜热型功能热流体的微胶囊相变材料, 以硬脂酸丁酯、相变石蜡为芯材, 蜜胺树脂、聚脲树脂和聚甲基丙烯酸甲酯为壁材制备了3种不同壁材相变微胶囊进行实验, 并通过红外光谱分析、电镜扫描、热失重和热效应测试等对制得的微胶囊相变材料的理化性质进行了表征。结果证明, 3种壁材微胶囊相变材料中, 蜜胺树脂微胶囊的成球效果最佳: 颗粒囊壁光滑致密; 胶囊粒径在1 μm左右, 分布集中均匀, 胶囊团粒平均粒径为75.15 μm; 微胶囊颗粒耐热温度大于100℃, 满足温室应用要求; 热失重剩余率超过50%, 远大于聚脲树脂微胶囊和聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊, 热稳定性相对较高。因此, 蜜胺树脂壁材的微胶囊可以作为制备相变微胶囊悬浮液的材料, 日光温室集热系统中利用其作为液态换热介质进行太阳能辐射热的收集、输送与释放是可行的。

关键词: 温室蓄热; 微胶囊相变材料; 制备方法; 性能表征

中图分类号: S634.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)09-0348-11

Preparation and Characterization of Microencapsulated Phase Change Materials for Greenhouse Application

Wang Yuxin Liu Shuang Wang Pingzhi Shi Guangying

(College of Water Resources and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Among the phase change material microencapsulation process, In Situ Polymerization, Interfacial Polymerization, and other polymerization method are more commonly used in small scale laboratory chemical preparation. In the process of In Situ Polymerization, wall materials of monomer or prepolymer and the catalyst need soluble in the continuous phase, while Interfacial Polymerization reaction requires two kinds of wall material monomers dissolving in immiscible dispersed phase and a continuous phase respectively. Characteristics of microencapsulated phase change material include its apparent morphology, thermal properties of the core material, particle size distribution, toughness and thickness of wall materials and other factors. Selection of core materials in microencapsulation mainly considers their phase transition temperature and ambient temperature of applications, and the screening of wall materials mainly observed their balling effect, chemical stability, thermal stability and mechanical strength, etc. Latent functionally thermal fluid means when microencapsulated phase change material powder is added in a single-phase heat transfer fluid, a stable suspension of solid-liquid two-phase fluid is made, namely phase-change microcapsule suspension. In order to develop a proper kind of microencapsulated phase change material (MEPCM) which can be applied in greenhouse heat storage, three different kinds of MEPCMs were prepared, with butyl stearate, No. 30 paraffin and their mixture as the core materials respectively, melamine resin and polyurea resin and polymethyl methacrylate (PMMA) as wall materials respectively. The property characterization analysis demonstrated that melamine resin microcapsule performed the best; the particle sac wall was smooth and tight; the particle size distribution

was uniform and concentrated at about 1 μm , and the average diameter of microcapsule granules was 75.15 μm ; the heat resistant temperature was higher than 100 $^{\circ}\text{C}$, meeting the demands of solar greenhouse application; the thermal gravimetric surplus rate of the microcapsules was more than 50%, far larger than that of the other two kinds of polyurea resin and polymethyl methacrylate microcapsules, namely with relatively higher thermo-stability. Therefore, the melamine resin can be used as suitable wall material of microcapsules for preparing microencapsulated phase change material suspensions which can be utilized as liquid medium for solar heat collection, conveyance and release in greenhouses.

Key words: heat storage in greenhouse; microencapsulated phase change material; preparation method; property characterization

引言

在众多相变材料微胶囊化方法中,原位聚合法和界面聚合法是较常用的小规模实验室制备方法^[1]。两种微胶囊制备方法的区别在于,原位聚合法中壁材单体或预聚体和催化剂需均匀溶于连续相,而界面聚合法要求两种壁材反应单体分别溶于不相混溶的分散相和连续相中^[2]。

微胶囊相变材料的物理化学性能主要受表观形貌、芯材热性能、粒径分布、壁材韧性与囊壁厚度等因素影响。相变芯材的筛选主要依据应用环境的温度及相变温度,壁材选择主要考察其成球效果、化学稳定性、热稳定性及机械强度等^[3]。以相变微胶囊为原材料制备的潜热型功能热流体是指将微胶囊相变材料粉末添加到单相传热流体中,制成的一种悬浮性能稳定的固液两相流体,即相变微胶囊悬浮液(MEPCMS)。一般而言,粒度分布均匀、壁材机械强度高、化学性能稳定、热稳定性高、渗透率低的微胶囊相变材料可用于制备相变微胶囊悬浮液^[4]。

本文采用原位聚合法和界面聚合法,依据现有研究筛选 30 号石蜡和硬脂酸丁酯^[5-7] 2 种相变材料为芯材,蜜胺树脂、聚脲树脂及聚甲基丙烯酸甲酯 3 种高分子材料为壁材^[8-9],在不同工艺条件下制备微胶囊相变材料。通过对制得的相变微胶囊的表观形貌、粒径大小及分布、微观结构、相变温度、相变焓、热稳定性等性能参数进行表征及分析,优化相变微胶囊制备工艺,用于制备适用于日光温室太阳能集热的相变微胶囊,作为日光温室根区热环境相变调控系统的蓄放热介质。

1 试验材料与方法

1.1 试验试剂与仪器装置

3 种壁材的微胶囊相变材料制备过程中所用到的主要化学试剂:30 号石蜡、硬脂酸丁酯、三聚氰胺、甲醛、三乙醇胺、柠檬酸、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、司班 80、吐温 80、甲苯-2,4-二异氰酸酯

(TDI)、二乙烯三胺(DETA)、过氧化苯甲酰(BPO)、过硫酸铵(KPS)、曲拉通 X-100、环己烷、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、无水甲醇、无水乙醇、去离子水。其中 30 号石蜡和硬脂酸丁酯均为工业级,去离子水为实验室自制,其余化学试剂均为分析纯。

主要实验仪器:ARC120 型电子精密天平、JJ-1 型电动数显搅拌器、HWSY21-K 恒温水浴锅、XS-212-20 光学显微镜等。

1.2 微胶囊相变材料制备方法

1.2.1 原位聚合法制备硬脂酸丁酯/蜜胺树脂相变微胶囊

(1)壁材预聚体制备:将 4.5 g 质量分数为 37% 的甲醛与 2.3 g 三聚氰胺溶于 20.0 mL 去离子水中,加入数滴质量分数为 10% 的三乙醇胺水溶液调节体系 pH 值至 8.5~9.0,在 300 r/min 搅拌速度下、70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中保温反应 60 min 得到近无色透明液体,即制得稳定的蜜胺树脂预聚体,水浴保温备用^[9]。

(2)芯材乳液制备:将 CTAB 与司班 80 各 0.6 g 溶于 150.0 mL 去离子水中,并加入 5.0 g 芯材(硬脂酸丁酯),在 2 500 r/min 转速下充分搅拌乳化 30 min,即得到均匀的乳白色芯材乳液。

(3)微胶囊化过程:向芯材乳液中加入质量分数 23% 的柠檬酸溶液调节乳液 pH 值至 3.5 左右,将壁材预聚体在 1 000 r/min 搅拌转速下以速度约 1 mL/min 自恒压漏斗滴加到芯材乳液中,滴加完毕后调节搅拌转速至 300 r/min,70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴下进行微胶囊化反应,待体系充分反应 2 h 后,滴加质量分数 10% 的三乙醇胺水溶液调节体系 pH 值至 8.0~9.0 终止反应。体系中生成的白色粉末状物质即微胶囊相变材料。

(4)后处理:用无水乙醇、去离子水充分洗涤微胶囊各 2 或 3 次,真空抽滤、80 $^{\circ}\text{C}$ 下鼓风干燥后,即得到硬脂酸丁酯/蜜胺树脂相变微胶囊粉体。

1.2.2 界面聚合法制备聚脲壁材与聚甲基丙烯酸甲酯壁材相变微胶囊

(1)油相乳化

聚脲微胶囊:在 30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中,将 18.21 g 硬

脂酸丁酯、4.35 g 油性单体甲苯-2, 4-二异氰酸酯 TDI 加入 18.21 g 环己烷有机溶剂中搅拌均匀, 再将上述有机溶液加到溶有 0.91 g 乳化剂曲拉通 X-100 的 75.0 mL 去离子水中, 在 2 500 r/min 转速下搅拌充分乳化 30 min, 形成 O/W 乳液。

聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊: 将 10.00 g 复合芯材(硬脂酸丁酯与 30 号相变石蜡复配)、10.00 g 环己烷、5.00 g 单体甲基丙烯酸甲酯 MMA 搅拌均匀后作为油相, 在 70.0 mL 水中加入司班 80(0.68 g)/吐温 80(0.82 g)复配乳化剂 1.50 g 搅拌溶解后作为水相, 将油相滴入水相中, 并在 50℃、2 500 r/min 转速下搅拌充分乳化 30 min, 形成 O/W 乳液。

(2) 微胶囊制备

聚脲微胶囊: 在 1 000 r/min 搅拌转速下向乳液体系中缓慢滴加 1.72 g 水溶性单体二乙烯三胺 DETA 与 20.0 mL 去离子水的溶液, 滴加过程中将水浴升温到 65℃, 滴加结束后搅拌器转速调整为 500 r/min, 65℃ 恒温水浴下充分反应 3 h^[10], 得到近白色粉末状悬浮物。

聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊: 在 1 000 r/min 搅拌转速下向乳液中缓慢滴加 3.00 g 单体甲基丙烯酸 MAA^[11], 并加入 0.10 g 引发剂过氧化苯甲酰 BPO。滴加过程中调节水浴温度到 80℃, 滴加结束后调节搅拌转速至 400 r/min, 80℃ 恒温水浴下反应约 4.5 h 后, 滴加 1.50 g 无水甲醇沉淀, 降温分离, 停止反应。反应过程中, 分 2 次添加质量分数为 0.13 g/mL 的过硫酸铵溶液共计 15.0 mL, 反应约 1.5 h 至体系为半透明浅黄色时滴加过硫酸铵溶液 8.0 mL, 反应至 3.0 h 时滴加剩余过硫酸铵溶液 7.0 mL, 4.5 h 后终止反应。体系中生成的近白色粉末状物质即相变微胶囊。

(3) 后处理

充分反应后, 将产物用无水乙醇和去离子水洗涤 2~3 次, 真空抽滤、80℃ 下鼓风干燥后, 即可得微胶囊粉末, 用于各种性能指标表征测试。

1.3 性能测试与表征

(1) 扫描电子显微镜 (SEM) 观察: 相变微胶囊粉末样品进行喷碳处理后, 以德国 LEICA 公司 S440i 型扫描电子显微镜对微胶囊的表面形貌进行观察。

(2) 粒度分布: 以日本堀场集团 LA-950 型激光粒度分析仪对微胶囊颗粒粒径分布及平均粒径进行测试分析, 以水为分散介质, 遮光比为 1.333。检测方法依据 GB/T 19077.1—2003《粒度分析激光衍射法》。

以中值粒度 D_{50} ^[12]、平均粒度、粒径跨度等作为

相变微胶囊颗粒粒径分布的分析基准。其中粒径跨度 G_a 的计算公式为

$$G_a = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (1)$$

式中 D_{10} 、 D_{90} ——累积体积分数分别达到 10%、90% 时的粒径

(3) 热失重 (TGA-DTG) 分析: 以德国 NETZSCH 的 STA 449F3 型超高温同步热分析仪测试相变芯材及不同壁材微胶囊相变材料的热失重曲线及微分热重曲线^[13], 评价其热稳定性及热降解行为, 测试时, 以氮气作为保护气氛, 升温速率为 10℃/min, 升温范围为 35~450℃。取样品失重 5% 的温度 $T_{0.05}$ 作为材料的耐热温度。

(4) 热效应 (DSC) 分析: 以德国 NETZSCH 的 STA 449F3 型超高温同步热分析仪分析相变芯材及不同壁材微胶囊相变材料的升温曲线和降温曲线, 评价其相变焓、相变温度等热学性质, 测试时, 以氮气作为保护气氛, 升温、降温速率均为 5℃/min, 升温、降温温度区间均为 -10~70℃。

依据测得的相变芯材及相变微胶囊的相变焓值计算微胶囊囊化率, 即微胶囊中相变芯材质量占微胶囊总质量的百分比, 计算公式为

$$P = \frac{|\Delta H_m| + |\Delta H_c|}{|\Delta H_{mp}| + |\Delta H_{cp}|} \times 100\% \quad (2)$$

式中 P ——微胶囊囊化率, %

ΔH_m 、 ΔH_c ——相变微胶囊的熔融热焓和结晶热焓, kJ

ΔH_{mp} 、 ΔH_{cp} ——相变芯材的熔融热焓和结晶热焓, kJ

(5) 红外光谱 (FT-IR) 分析: 使用 SB-299 型傅里叶变换红外光谱仪测试相变芯材硬脂酸丁酯、30 号石蜡及制得的 3 种壁材相变微胶囊在 4 000~650 cm^{-1} 波数范围内的吸收光谱, 分析其微观组成。

2 结果与分析

2.1 不同制备方法微胶囊相变材料的表面形貌比较

将制得的硬脂酸丁酯/蜜胺树脂微胶囊、硬脂酸丁酯/聚脲树脂微胶囊及复合相变芯材/聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊粉末置于光学显微镜 ($\times 400$) 和扫描电子显微镜 ($\times 5\,000$) 下观察其表面形貌, 光学显微镜和扫描电镜照片如图 1 所示。

如图 1a 所示, 光学显微镜下可观察到制得的硬脂酸丁酯/蜜胺树脂相变微胶囊粉末外观为不规则团块状固体, 但无法观察到微球结构; 由图 1d 可知, 采用原位聚合法以蜜胺树脂为壁材成功制备出了微胶囊球状结构, 且微胶囊颗粒直径大致在 1 μm 以

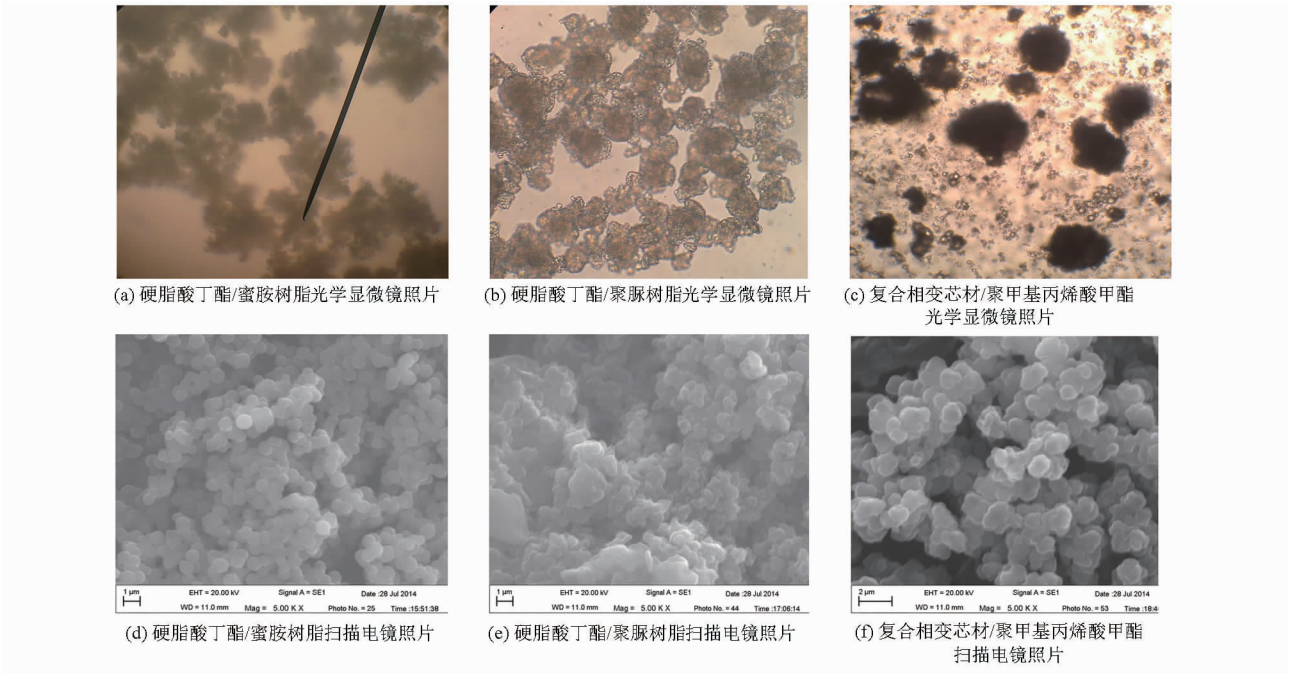


图 1 不同制备方法微胶囊的光学显微镜和扫描电镜照片

Fig. 1 Optical micrographs and SEM photographs of melamine resin microcapsules

内,大小相近。因此,以硬脂酸丁酯为芯材,蜜胺树脂为壁材,采用原位聚合法可制得表面光滑致密的相变微胶囊球体颗粒,粒径比较均一,可明显区分单个颗粒,颗粒间会存在一定的粘连现象,呈团簇状,未发现芯材外漏的破裂微胶囊。

如图 1b 所示,光学显微镜下可观察到制得的微胶囊粉末外观为不规则团块颗粒,无法观察出是否存在相变微胶囊球状结构;将聚脲树脂微胶囊样品进行扫描电镜观察,由图 1e 可知,5 000 倍下,样品中可观察到部分微胶囊结构,但微胶囊颗粒形状不规则,粒径分布不均,大致在 1 ~ 3 μm,很难区分单个微胶囊颗粒,微胶囊颗粒间粘连现象严重,呈团块状,但未发现破裂现象。

如图 1c 所示,在光学显微镜下观察到制得的相变微胶囊粉末为不规则块状颗粒,无法观察到微球结构;扫描电子显微镜下见图 1f,样品中存在大量微胶囊结构,但不是表面光滑的球形,颗粒大小不均一,单个颗粒直径在 2 μm 左右,颗粒间存在明显的粘连现象,较难分散单个颗粒,但尚未发现破裂的相变微胶囊。制得的微胶囊颗粒表面不光滑且明显粘连,可能是由于水相中部分壁材单体发生自聚反应沉积在微胶囊颗粒球体表面,致使微胶囊球体表面不规则分布壁材颗粒,并由于壁材的不断沉积致使不同颗粒间相互粘连,也可能是由于体系中壁材单体添加过量致使壁材合成过多^[14]。

2.2 不同制备方法微胶囊相变材料的粒度分布分析

如图 2 所示为原位聚合法制得硬脂酸丁酯/蜜

胺树脂相变微胶囊的粒径分布曲线,约 99.58% 的样品微胶囊粒径分布在 20 ~ 200 μm,其中约 87.27% 的微胶囊颗粒粒径在 100 μm 以下。样品微胶囊颗粒的平均粒径为 (75.15 ± 26.37) μm,中值粒径 D_{50} 为 70.84 μm,众数粒径为 72.05 μm,粒径跨度为 0.81。跨度反映颗粒粒度分布的宽度,跨度值越小,表示分布越窄^[15]。此外,微胶囊颗粒的平均粒径、中值粒径及众数粒径较为接近,说明制得的微胶囊粒径分布比较集中,粒径分布均匀。

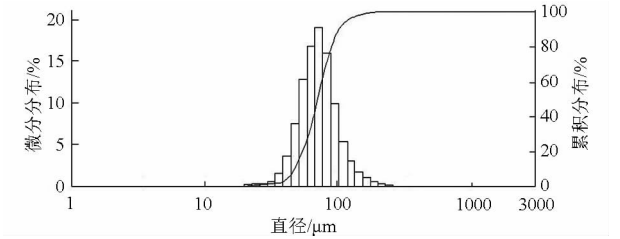


图 2 蜜胺树脂相变微胶囊粒径分布图

Fig. 2 Partical size distribution of melamine resin microcapsules

如图 3 所示为界面聚合法制得硬脂酸丁酯/聚脲树脂相变微胶囊的粒径分布曲线,约 97.84% 的聚脲树脂微胶囊样品粒径分布在 10 ~ 300 μm 范围内,其中约 81.44% 的微胶囊粒径分布在 20 ~ 200 μm,超过 70% (约 71.46%) 的颗粒粒径在 100 μm 以上。样品微胶囊颗粒的平均粒径为 (138.46 ± 66.66) μm,中值粒径 D_{50} 为 138.28 μm,众数粒径为 162.31 μm,粒径跨度为 1.26。因此,微胶囊颗粒的平均粒径、中值粒径较为接近,但与众数

粒径差距较大,且粒径跨度大于1,说明制得的微胶囊粒径分布不均匀,粒径范围相对较宽。

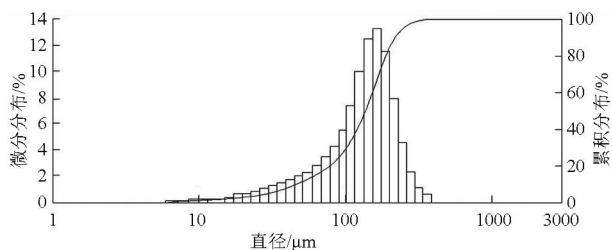


图3 聚脲相变微胶囊粒径分布图

Fig.3 Partial size distribution of polyurea resin microcapsules

如图4所示为界面聚合法制得复合相变芯材/聚甲基丙烯酸甲酯相变微胶囊的粒径分布曲线,约98.38%的聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊样品粒径分布在10~600 μm范围内,其中,约61.68%的微胶囊粒径分布在20~200 μm,超过75%(约76.94%)的颗粒粒径在100 μm以上。样品微胶囊颗粒的平均粒径为 (194.75 ± 128.85) μm,中值粒径 D_{50} 为163.79 μm,众数粒径为163.82 μm,粒径跨度为1.88。因此,微胶囊颗粒的众数粒径、中值粒径较为接近,但与平均粒径值差距较大,且粒径跨度大于1,说明制得的微胶囊粒径分布在中值粒径 D_{50} 两侧比重较为接近,粒径分布范围较宽。

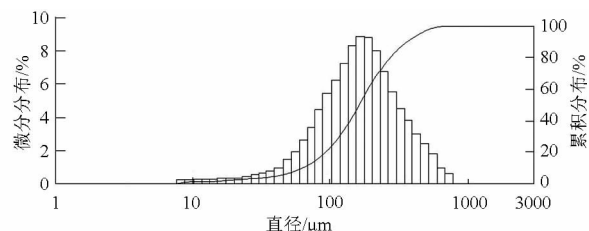


图4 聚甲基丙烯酸甲酯相变微胶囊粒径分布图

Fig.4 Partial size distribution of polymethyl methacrylate microcapsules

如图2~4所示,微胶囊的粒径分布与扫描电镜分析结果(微胶囊粒径在1~2 μm)有差异,曲线显示的粒径范围显著较宽,但尺寸范围大致符合光学显微镜下观察到的不规则固体团块的尺寸,这可能是由于微胶囊合成过程中发生的颗粒团聚,致使激光粒度分析仪测试分析的粒径数据实际为微胶囊团聚体的整体粒径大小,而不是单个微胶囊颗粒的直径尺寸^[16]。

2.3 不同制备方法微胶囊相变材料的红外光谱分析

红外光谱分析结果可从化学微观组成的角度直接探明微胶囊壁材合成纯度、壁材是否成功包覆相变芯材以及微胶囊壁材、芯材是否可稳定共存。分析红外谱图可通过样品特征吸收光谱的峰位和峰面积来定性判断试样的组成及含量。试验对3种相变

微胶囊的微观结构进行红外光谱测试,分析描述其特征官能团组成,并通过与芯材红外谱图^[17]的对比,来鉴别其是否成功包裹相变芯材。

由图5可知硬脂酸丁酯/蜜胺树脂微胶囊的红外图谱出现7个特征吸收峰。波数3340.29 cm^{-1} 附近是蜜胺树脂单体加聚产物醇类O—H键的伸缩振动吸收峰,同时受2°胺基N—H键伸缩振动吸收峰的叠加影响,峰面较宽;波数1547.39 cm^{-1} 和1480.33 cm^{-1} 附近出现的2个吸收峰与芳环上的C=N的伸缩振动以及2°芳香胺N—H键的弯曲振动有关;波数1334.23 cm^{-1} 附近是2°芳香胺C—N键的伸缩振动吸收峰;波数1155.98 cm^{-1} 附近是脂肪醚C—O键的伸缩振动吸收峰;波数1005.34 cm^{-1} 附近出现的是芳烃C—H键的平面内弯曲振动吸收峰;波数810.22 cm^{-1} 附近是芳杂环上C—N键的伸缩振动吸收峰。

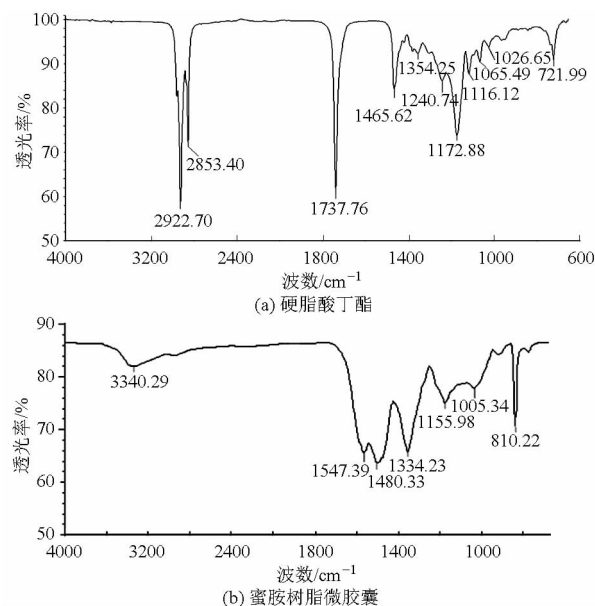


图5 蜜胺树脂微胶囊红外光谱图

Fig.5 FT-IR spectra of melamine resin microcapsules

以上7个特征吸收峰均为蜜胺树脂的特征吸收峰,所表征的化学键均属于蜜胺树脂的特征官能团,说明试验过程中成功合成了三聚氰胺-甲醛树脂壁材。此外,蜜胺树脂微胶囊的红外光谱谱图中没有出现1720~1740 cm^{-1} 范围内的伸缩振动吸收峰,说明制备的微胶囊样品中不存在醛类的C=O键。因此可判断为微胶囊样品中已基本不含游离甲醛分子,从而说明无水乙醇和去离子水洗涤去除游离甲醛的操作效果显著。

然而,图5中仅可观察到蜜胺树脂官能团化学键的特征吸收峰,并未出现甲基、亚甲基中C—H键伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰、脂肪族酯类羰基C=O键伸缩振动吸收峰、酯类C—O键伸缩振

动吸收峰等硬脂酸丁酯官能团化学键的特征吸收峰,且所得蜜胺树脂微胶囊红外谱图与三聚氰胺-甲醛聚合物谱图的形状基本一致^[13]。故可初步得出,本试验制备表征的硬脂酸丁酯/蜜胺树脂微胶囊样品实际只成功合成了球形壁材,但并未成功包覆相变芯材硬脂酸丁酯。

由图 6 可知硬脂酸丁酯/聚脲树脂微胶囊红外图谱共出现 13 个特征吸收峰。波数 $3\,311.65\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,535.51\text{ cm}^{-1}$ 附近是 2° 酰胺 N—H 键的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰,波数 $1\,643.76\text{ cm}^{-1}$ 附近是 2° 酰胺 C=O 键的伸缩振动吸收峰,这 3 个峰的存在表明酰胺键已生成;波数 $1\,598.69\text{ cm}^{-1}$ 附近是 1° 或 2° 胺基 C—N 键的弯曲振动吸收峰,波数 $1\,220.77\text{ cm}^{-1}$ 附近是 1° 脂肪胺基 C—N 键的伸缩振动吸收峰,说明微胶囊中存在二乙烯三胺 DETA 的主要微观结构;波数 $1\,002.63\text{ cm}^{-1}$ 附近是芳烃 C—H 键的平面内弯曲振动吸收峰,波数 813.79 cm^{-1} 附近是芳环上 C—N 键的伸缩振动吸收峰,波数 754.43 cm^{-1} 附近是苯环邻二取代的平面外弯曲振动吸收峰,说明微胶囊中存在甲苯-2, 4-二异氰酸酯 TDI 的主要微观结构。故样品微胶囊中已存在由单体 TDI 和 DETA 反应生成的聚脲壁材。此外,聚脲微胶囊谱图在波数 $2\,000\sim2\,300\text{ cm}^{-1}$ 处无振动吸收峰,说明单体 TDI 的特征官能团异氰酸根已完全被反应消耗掉,TDI 已接近完全反应,表明相变微胶囊的壁材聚脲结构已经形成^[18]。

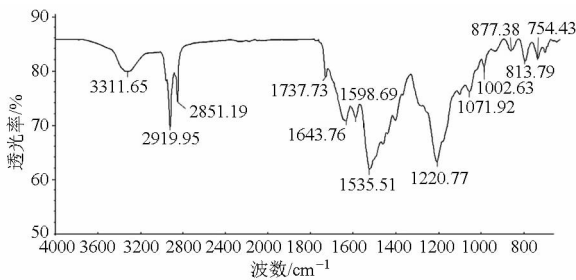


图 6 聚脲树脂微胶囊红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of polyurea resin microcapsules

图 6 中,波数 $2\,919.95\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,851.19\text{ cm}^{-1}$ 附近是烷烃亚甲基中 C—H 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,波数 $1\,737.73\text{ cm}^{-1}$ 附近是饱和脂肪族酯类羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰,波数 $1\,071.92\text{ cm}^{-1}$ 附近是 1° 醇的酯类 C—O 键的伸缩振动吸收峰,这 4 个特征吸收峰的位置与峰值均与硬脂酸丁酯的红外谱图非常接近。可说明微胶囊结构中存在芯材硬脂酸丁酯,且芯材化学结构没有发生化学变化,可作为一种稳定的相变材料被包覆在聚脲壁材中。表明本试验成功制备出了芯材为硬脂酸丁酯、壁材为聚脲树脂的相变微胶囊。

如图 7 所示,聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊的红外图谱共出现 12 个特征吸收峰。比较图 5a、7b 可知,微胶囊红外谱图在波数 $2\,917.19\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,849.85\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,151.27\sim1\,724.62\text{ cm}^{-1}$ 之间和 719.87 cm^{-1} 附近分别对应硬脂酸丁酯的烷烃 C—H 键、7 个碳原子以上直链中亚甲基、脂肪族酯类羰基 C=O 键和内酯 C—O 键等主要特征官能团化学键的 8 个特征吸收峰,吸收峰位置与芯材红外谱图接近。其中 $1\,724.62\text{ cm}^{-1}$ 附近为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和硬脂酸丁酯中所含酯类、羧酸类羰基 C=O 键的重叠吸收峰,因此吸收峰面积比图 5a 变宽,位置介于两类 C=O 键特征吸收峰之间。微胶囊谱图中波数 $1\,249.18\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,151.27\text{ cm}^{-1}$ 附近 2 个较宽的吸收峰则对应硬脂酸丁酯谱图中波数 $1\,000\sim1\,300\text{ cm}^{-1}$ 范围内的所有酯类 C—O 键伸缩振动吸收峰,同样因为壁材和芯材中相似官能团的共轭重叠作用,表现出 2 个较宽的酯类键特征吸收峰。因此,聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊包含了硬脂酸丁酯全部特征官能团的吸收峰,说明成功制备了 PMMA 微胶囊壁材结构,且微胶囊中成功包覆了硬脂酸丁酯,并与芯材无化学键生成反应。

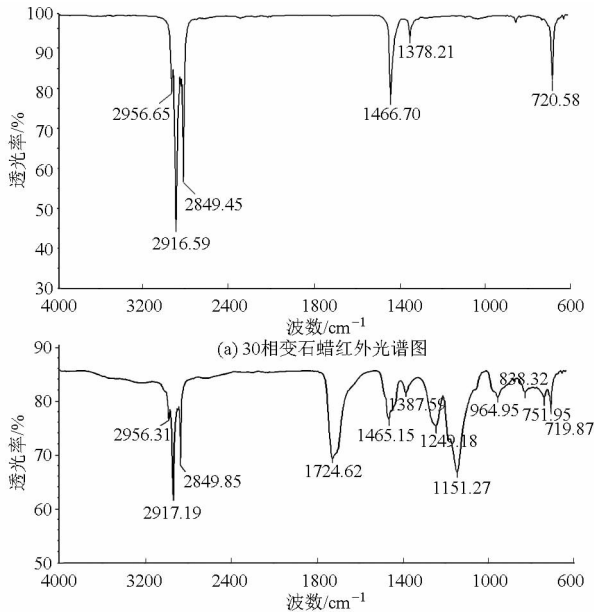


图 7 聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊红外光谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of polymethyl methacrylate microcapsules

比较图 7a、7b 可知,微胶囊红外谱图在波数 $2\,956.31\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,917.19\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,849.85\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,465.15\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,387.59\text{ cm}^{-1}$ 和 719.87 cm^{-1} 附近分别对应相变石蜡的烷烃 C—H 键、7 个碳原子以上直链中亚甲基—CH₂—等主要特征官能团化学键的 7 个特征吸收峰,吸收峰位置与芯材红外谱图接近。

因此,微胶囊谱图中包含了 30 号石蜡全部特征官能团的吸收峰,说明微胶囊中成功包覆了芯材相变石蜡,且没有与芯材发生化学反应。

由图 7b,波数 751 cm^{-1} 吸收峰的存在说明微胶囊壁材结构中残留了沉淀阶段未充分反应的甲醇分子。波数 964.95 cm^{-1} 和 838.32 cm^{-1} 附近的较宽吸收峰在两种芯材谱图中均未出现,但其所对应的化学键同时存在于芯材与壁材的分子结构中,这可能是由于芯材和壁材的相同官能团吸收峰重叠致使分裂出几个较小吸收峰^[19]。而图中没有波数 $1\,620\sim1\,680\text{ cm}^{-1}$ 范围内的伸缩振动吸收峰,说明微胶囊结构中不存在烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 键,壁材单体已全部发生加聚反应,壁材聚合度高。

综合以上分析,说明本试验成功制备出了芯材为硬脂酸丁酯与相变石蜡复合芯材,壁材为聚甲基丙烯酸甲酯的相变微胶囊,化学结构稳定,芯材与壁材之间没有新化学键生成。

2.4 不同制备方法微胶囊相变材料的 DSC 分析

热效应分析可获得微胶囊颗粒的相变点、相变热焓以及芯材囊化率,据此可判断制得的相变微胶囊是否符合温室环境调控的温度需求,30 号相变石蜡和硬脂酸丁酯样品的 DSC 测试结果如图 8、图 9 所示。由图 8 知,升温过程中,硬脂酸丁酯的熔融相变温度为 17.7°C ,熔融相变过程的终止温度为 19.9°C ,熔融热焓为 104.4 J/g ;降温过程中,硬脂酸丁酯的结晶相变温度为 11.1°C ,结晶相变过程的起始温度为 14.5°C ,结晶热焓为 108.7 J/g 。如图 9 所示,升温过程中,30 号石蜡的熔融相变温度为 36.9°C ,熔融热焓为 123.9 J/g ,熔融相变的温度范围为 $33.6\sim38.9^{\circ}\text{C}$;降温过程中,30 号石蜡的结晶相变温度为 29.0°C ,结晶热焓为 130.2 J/g ,结晶相变的温度范围为 $24.5\sim32.3^{\circ}\text{C}$ 。

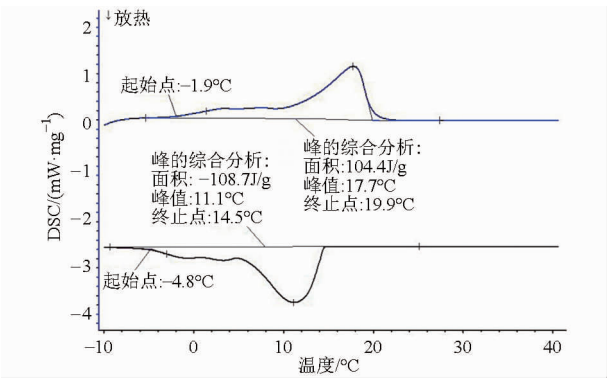


图 8 硬脂酸丁酯的 DSC 曲线
Fig. 8 DSC curves of butyl stearate

硬脂酸丁酯/蜜胺树脂微胶囊样品颗粒的 DSC 测试结果如图 10 所示。蜜胺树脂微胶囊在升温 and 降温过程中均未发生相变作用,未测出熔融及凝固

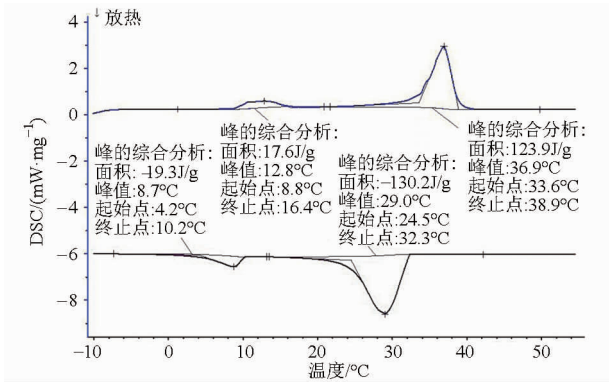


图 9 相变石蜡的 DSC 曲线
Fig. 9 DSC curves of paraffin

过程的相变温度及相变焓,说明检测的蜜胺树脂微胶囊样品中不存在相变材料,即微胶囊颗粒球体中未成功包覆相变芯材,这与红外光谱分析结果一致。

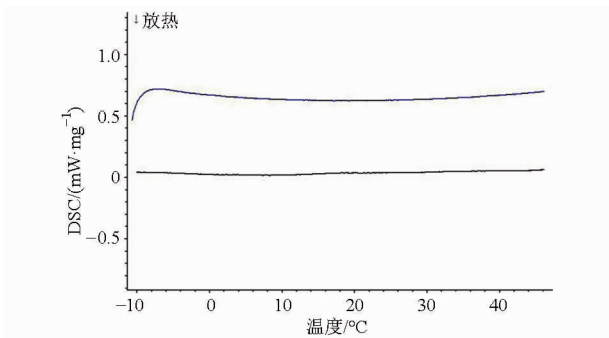


图 10 蜜胺树脂微胶囊的 DSC 曲线
Fig. 10 DSC curves of melamine resin microcapsules

硬脂酸丁酯/聚脲树脂微胶囊样品颗粒的 DSC 测试结果如图 11 所示。升温过程中,微胶囊的熔融相变温度为 18.0°C ,熔融过程的终止温度为 23.7°C ,熔融热焓为 38.5 J/g ;降温过程中,微胶囊的结晶相变温度为 13.3°C ,结晶相变过程的起始温度为 20.0°C ,结晶热焓为 37.0 J/g 。聚脲树脂壁材在微胶囊相变过程中没有相变作用,因此利用硬脂酸丁酯和聚脲微胶囊的相变焓值,依据式(2)计算得出,聚脲树脂微胶囊中硬脂酸丁酯的质量分数约为 35.4% ,与硬脂酸丁酯相比,聚脲微胶囊的相变焓值降低,是因为芯材周围包覆着没有相变性能的壁材,使得微胶囊颗粒的整体能源密度下降^[67];微胶囊的熔融温度和结晶温度均略有升高,可能是因为壁材对芯材传热的阻隔作用使芯材相变点发生滞后,但相变点仍保持在 20°C 以下^[6]。

复合芯材/聚甲基丙烯酸甲酯树脂微胶囊样品颗粒的 DSC 测试结果如图 12 所示,微胶囊升温及降温过程中分别存在一处较小的熔融吸收峰和结晶放热峰,这可能是复合芯材中存在的少量杂质所致,其相变热焓较小,可忽略不计。因此微胶囊的熔融相变温度为 35.0°C ,熔融热焓为 57.6 J/g ,熔融相变

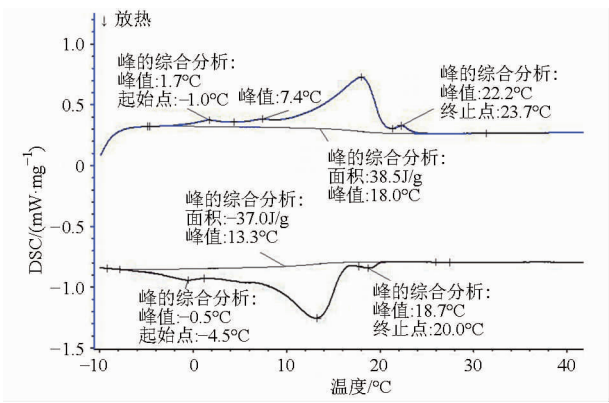


图 11 聚脲微胶囊的 DSC 曲线

Fig. 11 DSC curves of polyurea resin microcapsules

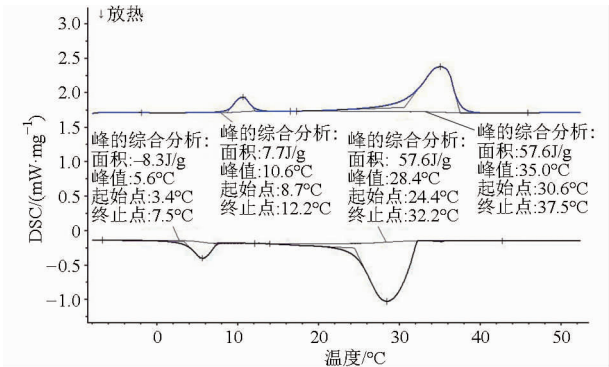


图 12 聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊的 DSC 曲线

Fig. 12 DSC curves of polymethyl methacrylate microcapsules

的温度范围为 30.6 ~ 37.5℃；降温过程中，微胶囊的结晶相变温度为 28.4℃，结晶热焓为 57.6 J/g，熔融相变的温度范围为 24.4 ~ 32.2℃。

本研究中微胶囊中的复合芯材为硬脂酸丁酯与 30 号石蜡按质量比 1:1 混合，有研究表明，这种复合芯材作为一种共融混合物，其相变温度及相变焓值随 2 种芯材配比的不同近似呈现线性变化^[6]，故将复合芯材的熔融热焓和结晶热焓分别近似计算为 114.2 J/g 和 119.4 J/g。聚甲基丙烯酸甲酯壁材在微胶囊相变过程中没有相变作用，因此依据式(2)计算得出，聚甲基丙烯酸甲酯树脂微胶囊中复合芯材的质量分数约为 49.3%。

2.5 不同制备方法微胶囊相变材料的 TGA - DTG 分析

硬脂酸丁酯和 30 号相变石蜡两种相变芯材的热失重及微分热重曲线如图 13、图 14 所示，可知硬脂酸丁酯和 30 号相变石蜡的热失重规律相似，热失重过程均出现 1 个吸热峰和 1 个放热峰。

硬脂酸丁酯的起始分解温度 $T_{0.01}$ 为 198.1℃，200℃ 下热失重率为 1.05%，400℃ 下热失重率为 98.37%，440℃ 时剩余 1.29%；耐热温度 $T_{0.05}$ 为 265.7℃，自此开始失重加速；吸热失重峰和放热失重峰分别出现在 356.3℃ 和 374.4℃，吸热失重峰峰

值温度 356.3℃ 时的热失重率为 71.51%，放热失重峰峰值温度 374.4℃ 时的热失重率为 96.56%。

30 号相变石蜡的起始分解温度 $T_{0.01}$ 为 211.5℃，200℃ 下热失重率仅为 0.47%，400℃ 下热失重率为 99.90%，416℃ 左右失重结束；耐热温度 $T_{0.05}$ 为 246.5℃，失重逐渐加速；吸热失重峰和放热失重峰分别出现在 325.3℃ 和 335.4℃，吸热失重峰峰值温度 325.3℃ 时的热失重率为 79.93%，放热失重峰峰值温度 335.4℃ 时的热失重率为 96.76%。

相较而言，硬脂酸丁酯样品起始失重温度比 30 号相变石蜡样品低，停止失重温度比石蜡样品高，因此，硬脂酸丁酯样品热失重过程比 30 号相变石蜡略慢，热稳定性略高于 30 号相变石蜡。

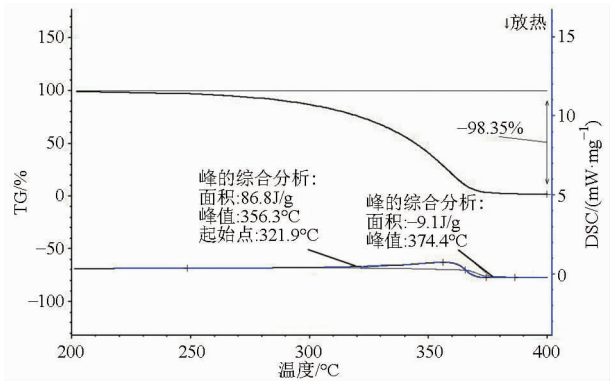


图 13 硬脂酸丁酯的 TGA - DTG 曲线

Fig. 13 TGA - DTG curves of butyl stearate

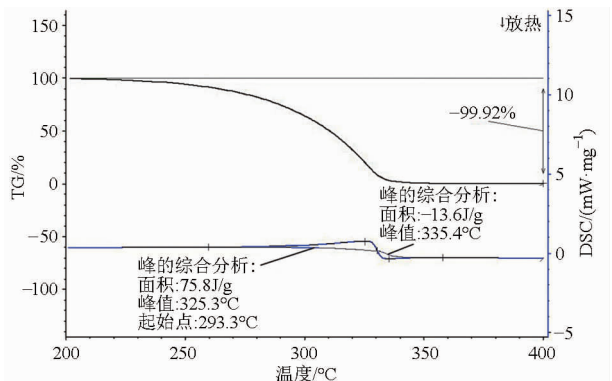


图 14 石蜡的 TGA - DTG 曲线

Fig. 14 TGA - DTG curves of paraffin

蜜胺树脂微胶囊样品的热失重及微分热重曲线如图 15 所示，由于蜜胺树脂微胶囊中未包覆相变材料，因此图 15 即蜜胺树脂壁材的热失重情况。热失重过程中共出现 4 个吸热失重峰，起始分解温度 $T_{0.01}$ 为 80.6℃，耐热温度 $T_{0.05}$ 为 137.7℃，200℃ 下热失重率为 7.06%，400℃ 下热失重率为 39.03%，440℃ 时剩余 56.89%。4 段吸热失重峰峰值分别出现在 101.2℃、195.7℃、392.8℃ 和 397.9℃，对应热失重率分别为 2.37%、6.66%、21.72% 和 35.65%。第 1 吸热失重阶段失重峰范围内热失重率为

5.02% ;第2失重阶段失重峰范围内热失重率为4.20% ;第3、4个吸热失重峰合并作为第3失重阶段,失重峰范围内热失重率为30.70% ,自第2失重阶段结束至第3失重阶段结束范围内热失重率为33.90% 。

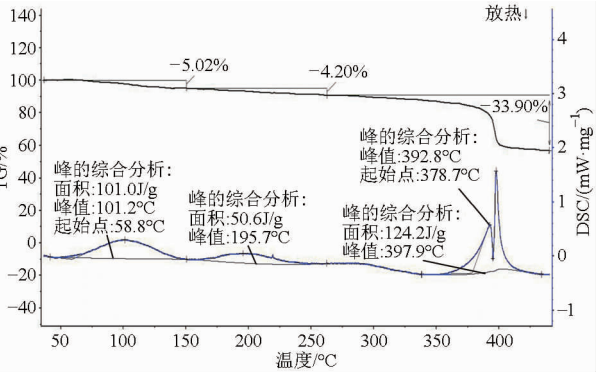


图 15 蜜胺树脂微胶囊的 TGA - DTG 曲线
Fig. 15 TGA - DTG curves of melamine resin microcapsules

因此,前2个失重阶段时蜜胺树脂微胶囊的热失重率均较小,质量损失主要发生在第3个失重阶段。前2个较小失重峰的出现可能是由于聚合度不高的小分子壁材及其预聚体的分解失重。第3个失重阶段结束后,微胶囊剩余量超过50% ,此热失重阶段微胶囊的热失重率明显低于芯材硬脂酸丁酯,且整个热失重过程中微胶囊的失重速度明显低于芯材硬脂酸丁酯和30号石蜡,说明相较于相变芯材,蜜胺树脂壁材具有较高的热稳定性。

硬脂酸丁酯/聚脲树脂微胶囊的热失重及微分热重曲线如图16所示,热失重过程中出现1个显著的吸热失重峰,起始分解温度 $T_{0.01}$ 为87.5℃ ,200℃ 下热失重率为2.44% ,400℃ 下热失重率为69.54% ,440℃ 时剩余20.04% 。耐热温度 $T_{0.05}$ 为235.0℃ ,自此失重加速。吸热失重峰峰值出现在268.4℃ ,对应热失重率为13.98% ,起始点温度为239.3℃ ,对应热失重为5.64% ,在370℃ 左右终止,对应热失重率为65.38% ,吸热失重峰范围内总热失重率为59.74% 。

由此可见,聚脲树脂微胶囊的起始分解温度 $T_{0.01}$ 和耐热温度 $T_{0.05}$ 均低于芯材硬脂酸丁酯,这可能与残留的微量有机溶剂环己烷在升温过程中从囊壁逸出有关^[13]。热失重测试阶段结束后,微胶囊剩余量超过20% ,明显大于芯材硬脂酸丁酯,说明微胶囊的热失重速度明显低于芯材硬脂酸丁酯,聚脲树脂壁材具有较高的热稳定性,同时囊壁的存在对芯材的热失重起到了阻隔抑制作用。

复合芯材/聚甲基丙烯酸甲酯相变微胶囊的热失重及微分热重曲线如图17所示,热失重过程中共出现3个吸热失重峰,起始分解温度 $T_{0.01}$ 为

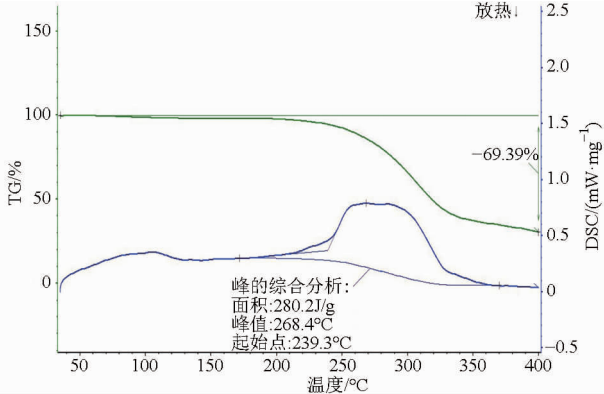


图 16 聚脲微胶囊的 TGA - DTG 曲线
Fig. 16 TGA - DTG curves of polyurea resin microcapsules

77.8℃ ,200℃ 下热失重率为3.55% ,400℃ 下热失重率为53.16% ,440℃ 时剩余21.54% 。耐热温度 $T_{0.05}$ 为214.0℃ ,自此失重加速。3段吸热失重峰峰值分别出现在89.9℃ 、229.7℃ 和424.0℃ ,对应热失重率分别为1.41% 、7.39% 和64.95% 。第1个吸热失重阶段失重峰范围内的热失重率为2.18% ,第2个失重阶段失重峰范围内的热失重率为45.62% ,第3个失重阶段失重峰范围内的热失重率为26.91% 。

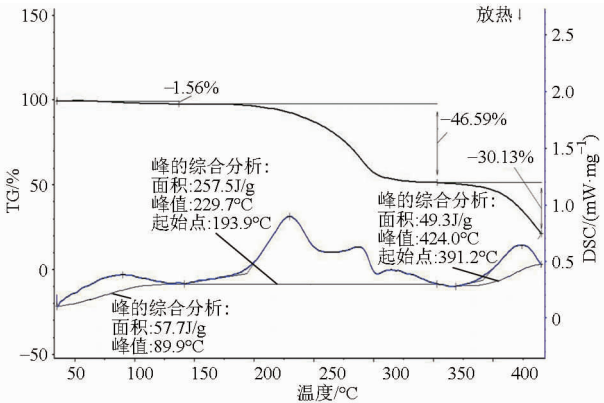


图 17 聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊的 TGA - DTG 曲线
Fig. 17 TGA - DTG curves of polymethyl methacrylate microcapsules

由此可见,第1个失重阶段内聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊的热失重率很小,质量损失主要发生在后2个失重阶段,以第2个失重峰为主。聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊的起始分解温度 $T_{0.01}$ 和耐热温度 $T_{0.05}$ 均低于芯材硬脂酸丁酯和30号石蜡,导致第1个失重峰出现的原因同样可能是残留有机溶剂环己烷在升温过程中从囊壁逸出,或是由于壁材中部分小分子低聚物易分解结构发生分解反应。热失重测试阶段结束后,微胶囊剩余量超过20% ,明显大于芯材硬脂酸丁酯和30号石蜡的剩余量,说明微胶囊的整体热失重速率明显低于相变芯材,聚甲基丙烯酸甲酯壁材具有较高的热稳定性,同时囊壁的存在对芯

材的热失重起到一定的阻隔抑制作用。

3 结论

(1)综合以上对 3 种壁材微胶囊相变材料基本理化特性的表征测试,可以发现:表面形貌方面,蜜胺树脂微胶囊的颗粒球体几何形态特征表现最佳。微胶囊颗粒形状规则,囊壁光滑致密,颗粒大小均一,而聚脲微胶囊和聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊由于成壁反应活性相对较高,不易控制,所形成的颗粒表面均不是光滑球形,且粘连现象严重,很难分散出单个颗粒。

(2)粒径分布方面,制得蜜胺树脂微胶囊颗粒粉末样品的平均粒径最小,其次为聚脲微胶囊;聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊的中值粒径 D_{50} 和众数粒径差距最小;蜜胺树脂微胶囊颗粒的众数粒径、中值粒径 D_{50} 和平均粒径 3 种粒径值最为接近,而另 2 种壁材微胶囊的特征粒径差值均可达 20 μm 以上;蜜胺树脂微胶囊的粒径跨度最小,其次为聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊,说明蜜胺树脂微胶囊颗粒的粒径分布最窄。综合分析 3 种微胶囊的粒径特征值可知,蜜胺树脂微胶囊颗粒的粒径集中均匀,分布情况最佳,其次为聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊。

(3)红外光谱分析方面,蜜胺树脂微胶囊样品颗粒的壁材中未包覆相变芯材,聚脲树脂微胶囊和聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊的壁材中均成功包覆了芯材相变材料,且聚脲树脂微胶囊的壁材反应最为彻底,壁材中未检测到单体物质残余。

(4)热效应分析方面,蜜胺树脂微胶囊颗粒样品无相变作用,进一步验证了微胶囊壁材中未包覆相变芯材;聚脲树脂微胶囊的熔融峰值温度及结晶峰值温度相较于芯材硬脂酸丁酯均略有滞后,但与芯材相变温度仍属于同一温度范围;聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊的熔融峰值温度及结晶峰值温度均低于 30 号相变石蜡,高于硬脂酸丁酯,滞后于复合相变芯材的理论相变温度^[6],但与复合芯材的相变温度仍属于同一温度范围,说明聚甲基丙烯酸甲酯壁材对其微胶囊芯材相变点的滞后作用与聚脲壁材相似,其相变温度适宜于日光温室的夏季集热。

(5)热失重分析方面,3 种微胶囊的起始分解温度 $T_{0.01}$ 比较接近,均在 75℃ 以上,其中聚脲树脂微胶囊最高,其次为蜜胺树脂微胶囊;聚脲树脂微胶囊的耐热温度 $T_{0.05}$ 最高,其次为聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊,均大于 200℃,且 3 种微胶囊的耐热温度 $T_{0.05}$ 均大于 100℃,因此都满足温室应用要求;蜜胺树脂壁材 440℃ 时的热失重剩余率最高,超过 50%,远大于聚脲树脂微胶囊和聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊。故整体而言,蜜胺树脂壁材的热稳定性相对较高。

(6)3 种相变微胶囊颗粒粉末的性能表征分析结果表明,3 种壁材的相变微胶囊中,蜜胺树脂微胶囊的成球效果最佳:颗粒囊壁光滑致密;粒径分布集中均匀,在 1 μm 左右,耐热温度 $T_{0.05}$ 大于 100℃,满足温室应用要求,热失重剩余率超过 50%,远大于聚脲树脂微胶囊和聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊,表明蜜胺树脂壁材的热稳定性相对较高。

参 考 文 献

- 1 万贤,王懿,徐军,等. 应用于功能性热流体的相变微胶囊的制备与表征[J]. 塑料,2006,35(5):11-14,90.
WAN Xian, WANG Yi, XU Jun, et al. Preparation and characterization of microcapsule containing phase change materials for functionally thermal fluid[J]. Plastics, 2006, 35(5): 11-14, 90. (in Chinese)
- 2 PIELICHOWSKA K, PIELICHOWSKI K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. Progress in Materials Science, 2014, 65: 67-123.
- 3 HANLON T J, COATH J A, RICHARDSON M. Molybdenum doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method[J]. Thin Solid Films, 2003, 436(2): 269-272.
- 4 ZALBA B, MAR N J M, CABEA L F, et al. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(3): 251-283.
- 5 崔秋娜. 相变储能墙板在温室中的应用研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
CUI Qiuna. Application of phase change energy storage wall in the solar greenhouse[D]. Beijing: China Agricultural University, 2006. (in Chinese)
- 6 樊鹏飞. 复合芯材相变储能微胶囊的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
FAN Pengfei. Preparation and characterization of microcapsule phase change materials containing binary core materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010. (in Chinese)
- 7 周长吉. 温室工程设计手册[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- 8 张秋香, 陈建华, 陆洪彬, 等. 细粒径石蜡微胶囊相变材料的制备与性能[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(10): 2258-2264.
ZHANG Qiuxiang, CHEN Jianhua, LU Hongbin, et al. Preparation and properties of paraffin microencapsulated phase-change materials with fine particle size[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2014, 35(10): 2258-2264. (in Chinese)
- 9 吴梓敏, 黄雪, 崔英德, 等. 脂肪酸微胶囊型相变材料的制备及表征[J]. 材料导报, 2015, 29(7): 73-76.

WU Zimin, HUANG Xue, CUI Yingde, et al. Preparation and characterization of microcapsule with fatty acid phase-change materials [J]. Materials Review, 2015, 29(7): 73 – 76. (in Chinese)

10 赫丽娜, 万贤, 刘亚坤, 等. 界面聚合法制备聚脲微胶囊[J]. 塑料, 2013, 42(5): 87 – 90.
HE Lina, WAN Xian. LIU Yakun, et al. Polyurea microcapsules prepared by interfacial polymerization [J]. Plastics, 2013, 42(5): 87 – 90. (in Chinese)

11 韩帅, 黄殿武. 石蜡微胶囊的制备与表征[J]. 嘉兴学院学报, 2012, 24(3): 80 – 83.
HAN Shuai. HUANG Dianwu. Preparation and characterization of microencapsulation paraffin [J]. Journal of Jiaxing University, 2012, 24(3): 80 – 83. (in Chinese)

12 于强强. 石蜡类相变材料微胶囊的制备与表征[D]. 北京: 北京服装学院, 2015.
YU Qiangqiang. Preparation and characterization of paraffin-microcapsule phase change material [D]. Beijing: Beijing Institute of Fashion Technology, 2015. (in Chinese)

13 袁泽红, 许青. STA 449F 型同步热分析仪的维护和购置[J]. 分析仪器, 2015(5): 81 – 84.
YUAN Zehong, XU Qing. Maintenance and purchase of STA 449F simultaneous thermal analysis [J]. Analytical Instrumentation, 2015(5): 81 – 84. (in Chinese)

14 童晓梅, 张敏, 张弘, 等. 蓄热调温石蜡/P(MMA-co-AA)相变微胶囊的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2011, 42(增刊1): 137 – 140.
TONG Xiaomei, ZHANG min, ZHANG Hong, et al. Preparation and properties of thermal energy storage and temperature regulation microcapsulated paraffin by P(MMA-co-AA) [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(Supp. 1): 137 – 140. (in Chinese)

15 司伟锋, 陈港, 李臻, 等. 无碳复写纸用微胶囊的荧光防伪性能研究[J]. 造纸科学与技术, 2012, 31(3): 17 – 21.
SI Weifeng, CHEN Gang, LI Zhen, et al. Study on the fluorescent security performance of microcapsules used in carbonless copy paper [J]. Paper Science and Technology, 2012, 31(3): 17 – 21. (in Chinese)

16 尚红波. 微胶囊相变材料的制备[D]. 南京: 南京工业大学, 2006.
SHANG Hongbo. Preparation of microencapsulated phase change materials [D]. Nanjing: Nanjing Tech University, 2006. (in Chinese)

17 SHRINER R L, HERMANN C K F, MORRILL T C, 等. 有机化合物系统鉴定手册 [M]. 张书圣, 温永红, 丁彩凤, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2007: 165 – 171.

18 邹光龙. 微胶囊型聚脲包覆石蜡储热材料[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2004.
ZOU Guanglong. Microencapsulated paraffin in polyurea for thermal energy storage [D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2004. (in Chinese)

19 胡敏, 王立久, 白媛丽. 界面聚合法制备石蜡微胶囊相变材料[J]. 低温建筑技术, 2015(1): 34 – 36.
HU Min, WANG Lijiu, BAI Yuanli. preparation and characterization of paraffin/PMMA micro PCMS by interfacial polymerization [J]. Low temperature Architecture Technology, 2015(1): 34 – 36. (in Chinese)

20 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.
YANG Baoping, XI Manyi, CUI Jinfeng, et al. Preparation of phase change microcapsules and its application in coating [J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(1): 32 – 35. (in Chinese)