

氧化石墨烯改性石蜡相变微胶囊的制备与传热性能研究

张雨卓, 张楠, 孙亮亮*, 袁艳平
(西南交通大学机械工程学院, 四川成都 610000)

摘要:为增强相变微胶囊传热性能,采用原位聚合法制备了以石蜡为芯材、密胺树脂为壁材、氧化石墨烯(GO)为强化传热介质的相变微胶囊。对微胶囊的结构、形貌及热性能进行表征,结果表明,改性相变微胶囊结构稳定、形貌规则均一、热稳定性良好;GO的添加使得包覆率最高达到84.1%;随着GO添加量的增加,微胶囊的蓄、放热时间逐渐缩短,相较于未添加GO的微胶囊,蓄、放热时间最高缩短了约10.7%。

关键词:氧化石墨烯;相变微胶囊;包覆率;热性能;强化传热

中图分类号:TK02;TB34

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0105-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.022

Preparation of graphene oxide modified paraffin-based microencapsulated phase change material and study on its heat transfer performance

ZHANG Yu-zhuo, ZHANG Nan, SUN Liang-liang*, YUAN Yan-ping

(School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610000, China)

Abstract: In order to enhance the heat transfer performance of microencapsulated phase-change material (MEPCM), a kind of MEPCM is prepared by in-situ polymerization method using paraffin as core material, melamine formaldehyde resin as shell and graphene oxide (GO) as the heat transfer enhancement medium. The structure, morphology and thermal properties of the modified MEPCM are characterized by SEM, FTIR, DSC, TGA and heat storage experiments. It is found that the modified MEPCM owns a stable structure, an excellent thermal stability, and regular and uniform morphology. With the addition of GO, the highest coating rate of the modified MEPCM can reach 84.1%. With the increasing addition amount of GO, the time that the modified MEPCM spends in heat storage and heat release shortens gradually, which is about 10.7% shorter than that of the MEPCM without GO.

Key words: graphene oxide; microencapsulated phase change materials; coating rate; thermal properties; heat transfer enhancement

随着能源与环境问题日益突出,能源的高效利用成为研究的热门,而相变材料以其优异的蓄热与传热特性受到越来越多的重视^[1]。相变微胶囊(Microcapsule Phase-change Materials, MEPCM)是以相变材料为芯材、天然或合成高分子材料为壁材的一种核壳结构的球形微小粒子。其核壳结构能避免相变材料泄露、有效控制体积变化、改善稳定性、增加传热面积,目前广泛应用于建筑、纺织和军事等领域^[2-3]。

近年来,为了提升相变微胶囊的传热效率,纳米铝^[4]、石墨^[5]、膨胀石墨^[6-7]、碳纳米管^[8-10]等高热导率填料被用来提高相变材料的传热性能。氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)具有良好的导热性和对气体或液体有较好的阻隔作用,具有很广泛的应用前景。Chen等^[11]制备了GO改性密胺树脂

(Melamine Formaldehyde Resin, MF)正十二醇相变微胶囊,在含有正十二醇的MEPCM中加入质量分数为4%的GO后,其传热性能提高了66.29%;Wang等^[12]利用1%硼氢化钠与热还原法分别制备了还原GO并添加到MEPCM中,使传热性能分别提升了83%和193%;Ma等^[13]制备的石蜡@TiO₂/GO复合材料具有较高的传热性能和优异的光热转换性能,是太阳能直接吸收式集热器的一个有前景的备选材料。

目前,GO改性MEPCM制备方面的研究往往将GO添加至微胶囊的壁材,并探究其对微胶囊传热性能的影响,而在微胶囊的芯材中添加高热导率填料以提高其传热性能的研究较少。笔者将GO同时添加至芯材石蜡与壁材MF中,增强了微胶囊的传热性能,从而提升了微胶囊在建筑节能方面的实际

收稿日期:2019-12-09;修回日期:2020-08-06

基金项目:国家自然科学基金青年项目(51808453);博士后基金面上项目(2018M633399)

作者简介:张雨卓(1994-),男,硕士研究生,研究方向为相变储能,1343921201@qq.com;孙亮亮(1982-),女,博士,讲师,研究方向为太阳能利用与相变储能,通讯联系人,sunliangliang@home.swjtu.edu.cn。

应用价值。

1 实验部分

1.1 实验试剂

SMA1000HNA, 沙多玛公司生产; 柠檬酸、三聚氰胺、甲醛、三乙醇胺, 成都科龙试剂厂生产; 石蜡, 杭州鲁尔能源有限公司生产; GO 分散液, 南京先锋纳米有限公司生产。

1.2 微胶囊的合成

1.2.1 石蜡乳液的制备

称取 7.14 g SMA1000HNA 溶液并加入 105 mL 的蒸馏水, 再加入一定量 0.5 mg/mL 的 GO 分散液, 在 70℃ 下搅拌 15 min。用柠檬酸调节 pH 至 4.5, 制备得到 SMA/GO 混合液; 向混合液中加入石蜡, 在 70℃ 水浴中让石蜡充分融化, 再用乳化机以 16 000 r/min 的速率乳化 60 min, 获得石蜡乳液。

1.2.2 MF 预聚体的制备

将三聚氰胺、甲醛溶液和 10 mL 去离子水在室温搅拌, 用三乙醇胺将溶液中的 pH 调至 8.5~9, 在 70℃ 的恒温水浴锅中搅拌反应, 搅拌速率为 600 r/min; 待混合液澄清后开始计时, 当反应时间为 30 min 时加入一定量 1 mg/mL 的 GO 分散液继续搅拌反应 20 min, 得到 GO 改性的 MF 预聚体溶液。

1.2.3 微胶囊的制备

将石蜡乳液置于 70℃ 水浴中并保持 600 r/min 的搅拌速率进行搅拌, 将预聚体溶液以 3.0 mL/min 的速率滴入。维持反应温度为 70℃、搅拌速率为 900 r/min、搅拌反应 3 h。用 10% 的三乙醇胺水溶液调整反应液的 pH=9 以终止反应。用滤纸过滤得到 MEPCM, 并用乙醇、蒸馏水交替洗涤多次, 40℃ 下干燥 24 h 得到相变微胶囊。

根据上述制备方法及表 1 中的制备工艺参数分别制备 MEPCM-00、MEPCM-01、MEPCM-02、MEPCM-03、MEPCM-04、MEPCM-05。

表 1 相变微胶囊制备工艺参数

	V[GO 分散液 (0.5 mg/mL)]/ mL	V[GO 分散液 (1 mg/mL)]/ mL	m(石 蜡)/ g	m(三聚 氰胺)/ g	m[甲醛 溶液 (37%)]/ g
MEPCM-00	0	0	20	2	4.25
MEPCM-01	20	0	20	2	4.25
MEPCM-02	20	5	20	2	4.25
MEPCM-03	20	10	20	2	4.25
MEPCM-04	20	15	20	2	4.25
MEPCM-05	20	20	20	2	4.25

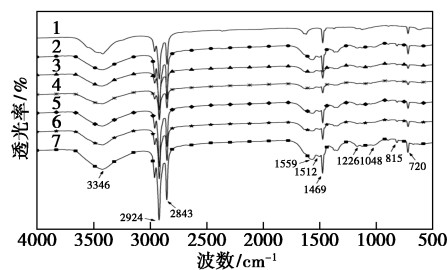
1.3 测试与表征

利用瑞士布鲁克公司生产的 TENSOR II 傅里叶红外光谱分析仪检测微胶囊的化学结构; 利用澳大利亚 FEL 公司生产的 Inspect F 扫描电子显微镜观测微胶囊的微观结构, 样品干燥后进行喷金处理; 利用美国 TA 仪器公司生产的 DSC-Q20 热流式差示扫描热量仪测试微胶囊的储热性能, 温度为 10~80℃, 升(降)温速率为 5℃/min, 氮气保护; 利用瑞士梅特勒-托利多公司生产的 TGA/DSC2/1600 型热重分析仪探究微胶囊的热稳定性, 温度为室温~500℃, 升温速率为 10℃/min, 氮气保护; 将少量样品置于塑料管中, 放入 65℃ 的恒温水浴, 利用安捷伦 34970A 数据采集仪与 T 型热电偶(精度±0.3℃)测试其蓄、放热性能。

2 结果与讨论

2.1 相变微胶囊的化学结构

石蜡与所制备微胶囊的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 石蜡中的—CH₃ 和—CH₂—的伸缩振动峰出现在 2 925 cm⁻¹ 和 2 853 cm⁻¹, —CH₂—的不对称变形振动峰出现在 1 469 cm⁻¹, C—H 的面内摇摆振动峰出现在 720 cm⁻¹; C—O—C 的伸缩振动峰位于 1 226 cm⁻¹, C—O 的伸缩振动峰出现在 1 048 cm⁻¹; MF 中三嗪环的面内与面外伸缩振动峰分别位于 1 559 cm⁻¹ 及 815 cm⁻¹; 3 346 cm⁻¹ 处为 N—H 和 O—H 的重叠振动峰, 1 512 cm⁻¹ 处为 N—H 的振动峰。其中 2 925、2 853、14 69 cm⁻¹ 和 720 cm⁻¹ 处为石蜡的特征吸收峰; 1 559 cm⁻¹ 和 815 cm⁻¹ 为 MF 的特征吸收峰; 1 226、1 048 cm⁻¹ 处的振动峰是由于 GO 表面含有羟基、羧基、环氧基等含氧基引起, 且未出现新峰, 说明 MEPCM 中同时含有石蜡、MF 及 GO 这 3 种组分, 复合材料中 GO、MF 和石蜡之间没有化学反应, 不会对石蜡的相变特性产生化学影响。



1—石蜡; 2—MEPCM-00; 3—MEPCM-01; 4—MEPCM-02;
5—MEPCM-03; 6—MEPCM-04; 7—MEPCM-05

图 1 石蜡与 MEPCM 的红外光谱图

2.2 相变微胶囊的微观结构

MEPCM 的微观结构如图 2 所示。从图 2 中可以看出,MEPCM-00 为规则的球形,粒径均匀,约为 $8\ \mu\text{m}$ 。而 MEPCM-01~MEPCM-05 的形貌、粒径与 MEPCM-00 大致相同,说明 GO 的添加不会影响微胶囊的微观结构。微胶囊表面粗糙,粘附有很多不规则的小颗粒,这些三聚氰胺-甲醛聚合物普遍存在于以 MF 为壁材的相变微胶囊的表面^[14]。样品中出现的壁材凹陷是由于微胶囊制备过程中芯材石蜡为熔融状态,且由固相变为液相将导致石蜡体积增大;经洗涤、干燥、冷却后石蜡由液相回复到晶相,体积减小,而 MF 壁材表面积变化不大。微胶囊间的相互碰撞导致壁材的凹陷。

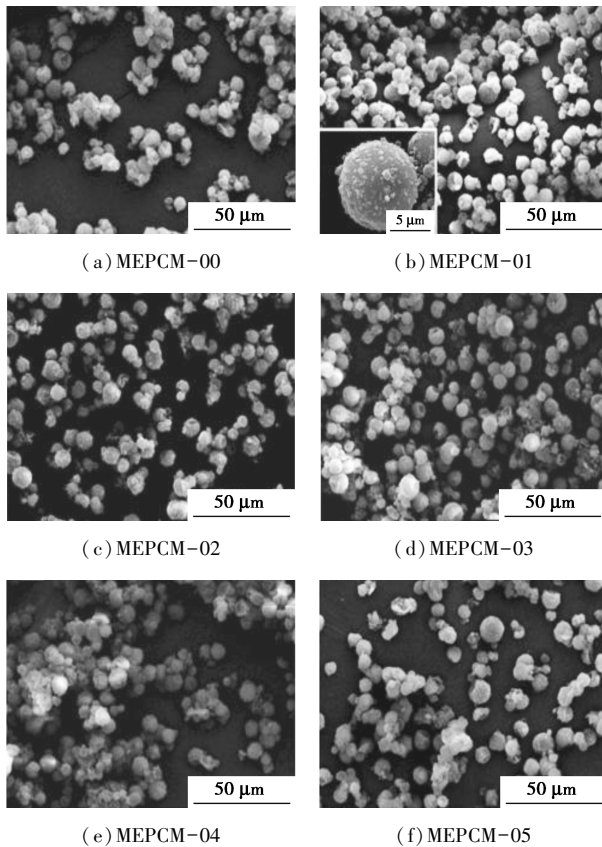
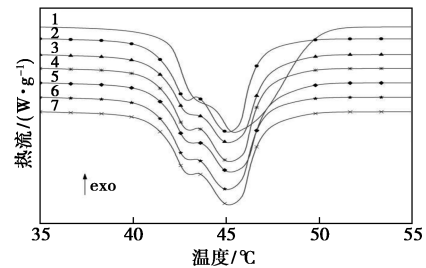


图 2 微胶囊 SEM 的扫描电镜图

2.3 相变微胶囊的热物性能

MEPCM 的 DSC 测试结果如图 3 所示;MEPCM 的包覆率由式(1)计算得到;MEPCM 的相变温度、相变潜热、包覆率如表 2 所示。由图 3 中可以看出,所有样品都有 2 个明显的吸收峰,分别对应于石蜡的固-固相变吸热峰和固-液相变吸热峰,并且不同 GO 添加量的 MEPCM 的 DSC 曲线十分相似,说明这些微胶囊具有良好的化学稳定性。由表 2 可知,芯材石蜡的相变温度为 41.79°C , MEPCM-00~

MEPCM-05 的相变温度与芯材石蜡基本一致。说明 MF 的包覆和 GO 改性并未影响石蜡的相变行为。芯材石蜡的相变潜热为 $239.6\ \text{J/g}$, MEPCM-00~MEPCM-05 的相变潜热值分布在 $194\sim 201\ \text{J/g}$ 之间,这是因为在 MEPCM 的制备过程中石蜡被 MF 壁材包覆,导致微胶囊的潜热值较石蜡更低。MEPCM-00 的包覆率高达 81.2% ,在芯材中添加 GO 使得包覆率上升了 0.5% ,而在用 GO 改性芯材的基础上添加 $5、10、15、20\ \text{mL}$ 的 GO 改性壁材则使包覆率分别上升 $2.7\%、0.9\%、3.6\%、1.7\%$ 。这是因为将 GO 添加至 MF 中能使壁材更加紧致稠密,从而提升了微胶囊的包覆率。



1—石蜡;2—MEPCM-00;3—MEPCM-01;4—MEPCM-02;
5—MEPCM-03;6—MEPCM-04;7—MEPCM-05

图 3 相变微胶囊 DSC 测试曲线

$$Er(\%) = (\Delta H_{m,MEPCM} / \Delta H_{m,PCM}) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\Delta H_{m,MEPCM}$ 为 MEPCM 的熔化焓; $\Delta H_{m,PCM}$ 为石蜡的熔化焓。

表 2 石蜡和相变微胶囊的热性能

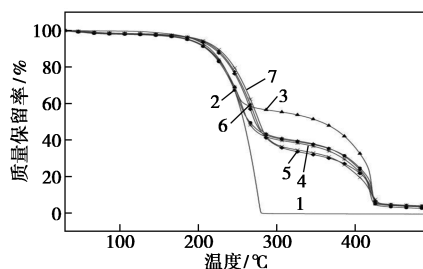
样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	包覆率/%
石蜡	41.79	45.47	239.6	100
MEPCM-00	42.85	45.82	194.6	81.2
MEPCM-01	42.30	45.66	195.7	81.7
MEPCM-02	42.71	45.86	199.9	83.4
MEPCM-03	42.50	45.83	196.4	81.9
MEPCM-04	42.42	45.57	201.7	84.1
MEPCM-05	42.45	45.76	198.6	82.9

注: T_m 为石蜡、相变微胶囊融化温度; T_f 为石蜡、相变微胶囊相变峰值温度; ΔH_m 为石蜡、相变微胶囊相变潜热。

2.4 相变微胶囊的热稳定性

石蜡与各组 MEPCM 的 TG 曲线如图 4 所示。由图 4 可知,石蜡的质量在 $200\sim 280^\circ\text{C}$ 之间迅速下降至 0,而 MEPCM 的分解温度较石蜡更高,这是由于壁材的包覆减缓了石蜡的分解,热稳定性得到提升。各组 MEPCM 的热重曲线出现了 2 次明显的下降,分别对应微胶囊的 2 个失重过程:第 1 个失重是由于芯材的挥发,失重温度与石蜡基本一致,

MEPCM-00~MEPCM-05 的失重率依次为 58.2%、41.4%、58.7%、65.5%、58.4%、64.2%，均小于 DSC 测试结果且数值存在浮动，这是因为一部分挥发的石蜡依然被壁材包覆其中，导致失重率较包覆率更低；第 2 个失重是壁材的热分解，在 425℃ 左右，与 MF 的分解基本一致，而随着壁材的分解，包覆其中的石蜡也随之挥发，最终各组微胶囊失重率趋于一致。

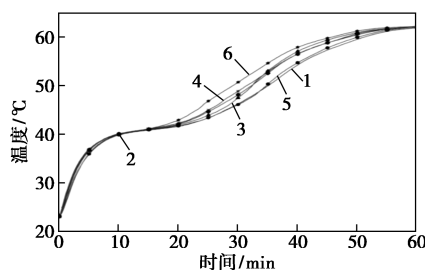


1—石蜡；2—MEPCM-00；3—MEPCM-01；4—MEPCM-02；
5—MEPCM-03；6—MEPCM-04；7—MEPCM-05

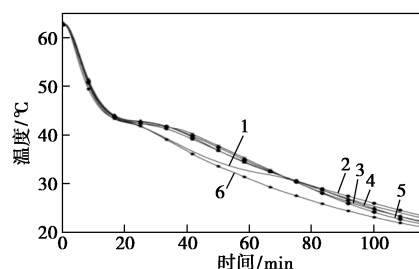
图 4 相变微胶囊的 TG 曲线

2.5 相变微胶囊的蓄、放热性能

各组 MEPCM 的蓄、放热性能曲线如图 5 所示。由图 5 可知，当温度上升至相变材料的相变温度时，相变材料熔化吸热使曲线出现 1 个明显的控温平台，升温速率明显下降，当熔化吸热完全后升温速率再次上升；降温速率呈现出与升温速率相似的规律。MEPCM-01 达到设定温度的时间较 MEPCM-00 缩



(a) 吸热曲线



(b) 放热曲线

1—MEPCM-00；2—MEPCM-01；3—MEPCM-02；4—MEPCM-03；
5—MEPCM-04；6—MEPCM-05

图 5 MEPCM 蓄、放热性能曲线

短了 2.3%，而随着 MF 壁材中 GO 质量分数的依次递增，MEPCM-02~MEPCM-05 的控温时间与达到设定温度所需的时间逐次缩短。MEPCM-05 的控温时间仅为 5 min，较 MEPCM-00 缩短约 50%；MEPCM-05 达到设定温度的时间较 MEPCM-00 则缩短了 10.7%。这是因为 GO 的添加增强了 MEPCM 的传热，在各组微胶囊潜热值相差无几的情况下，传热能力更好的微胶囊蓄、放热更快，以致控温时间与达到设定温度的时间缩短。

综上所述，GO 的添加强化了 MEPCM 的传热。这是由于 GO 具有良好的传热特性，将 GO 添加到 MEPCM 中能够很好地降低芯材石蜡与壁材 MF 的热阻，增强微胶囊的传热性能。

3 结论

利用原位聚合法制备了以石蜡为芯材、MF 为壁材、GO 为强化传热介质的相变微胶囊，并通过 SEM、FT-IR 和 DSC 等手段对其进行了表征。

(1) MEPCM 呈较规则的球形，粒径均一，包覆良好。

(2) GO 对芯材与壁材的改性并未与芯材、壁材产生化学反应，热稳定性良好。

(3) GO 改性微胶囊的相变起始温度为 42.45℃、相变潜热为 198.6 J/g，GO 的添加并未影响芯材石蜡的相变行为，且能一定程度上提升 MEPCM 的包覆率，包覆率最高的 MEPCM-04 达到 84.1%，较 MEPCM-00 提升 3.6%。

(4) GO 对微胶囊芯壁的联合改性可增强微胶囊的传热性能，且传热效果随着 GO 添加量的增加而上升，蓄、放热时间最短的样品均为 MEPCM-05，分别使蓄、放热时间缩短了约 10.7%。

参考文献

- [1] 沈学忠,张仁元.相变储能材料的研究和应用[J].节能技术,2006,24(5):460-463.
- [2] 王执乾,王月祥,白翰林.红外隐身用相变微胶囊材料的制备[J].山西化工,2013(5):47-50.
- [3] 陈淑莲,晏华,胡志德,等.石蜡微胶囊外墙保温砂浆的施工及保温隔热性能[J].功能材料,2014,45(s1):169-171.
- [4] 周宇飞,袁一鸣,仇中柱,等.纳米铝和石墨烯量子点改性的相变微胶囊的制备及特性[J].材料导报,2019,33(6):932-935.
- [5] Liu J, Chen L, Fang X, et al. Preparation of graphite nanoparticles-modified phase change microcapsules and their dispersed slurry for direct absorption solar collectors[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017, 159: 159-166.

(下转第 114 页)

- enhanced charge separation and photocatalytic activity [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2019, 23(8): 1109–1118.
- [8] 苗隆鑫, 刘有智, 郭强. 超重力法制备 Cu-Mn/ZSM-5 催化剂及其催化燃烧甲苯的研究 [J]. *现代化工*, 2019, 12(31): 1–16.
- [9] Khampuanbut A, Santalelat S, Pankiew A, *et al.* Visible-light-driven WO_3/BiOBr heterojunction photocatalysts for oxidative coupling of amines to imines: Energy band alignment and mechanistic insight [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 560(15): 213–224.
- [10] Zhang S J, Wang D Y. Preparation of novel $\text{BiOBr}/\text{CeO}_2$ heterostructured photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(113): 93032–93040.
- [11] Pankaj R, Prachi T, Anita S, *et al.* Fabrication of dual Z-scheme photocatalyst via coupling of $\text{BiOBr}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ heterojunction with P and S co-doped $g\text{-C}_3\text{N}_4$ for efficient phenol degradation [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 15(10): 10–16.
- [12] Liu Y, Li J, Li J Y, *et al.* Active magnetic Fe^{3+} -doped BiOBr micro-motors as efficient solar photo-fenton catalyst [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 252(4): 1–13.
- [13] 唐新德, 王正容, 刘宁. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{BiOBr}$ 异质结的制备及其可见光降解盐酸四环素的研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(11): 137–140.
- [14] Guo J X, Dickson Y S, Frank L Y, *et al.* Self-cleaning BiOBr/Ag photocatalytic membrane for membrane regeneration under visible light in membrane distillation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378(12): 122–137.
- [15] Yin S, Fan W M, Di J, *et al.* La^{3+} doped BiOBr microsphere with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 513(5): 160–167.
- [16] Yin B, Liu C H. Convenient synthesis and enhanced photocatalytic activity of BiOI/BiOBr nanostructures with different morphologies [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(7): 4771–4779.
- [17] Li C Y, Wang B Q, Zhang F J, *et al.* Performance of $\text{Ag}/\text{BiOBr}/\text{GO}$ composite photocatalyst for visible-light-driven dye pollutants degradation [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 9(1): 610–621.
- [18] Cote A P, Binin A I, Ockwig N W, *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166–1170.
- [19] Wang J, Zhang J, Bo S P, *et al.* Cobalt-containing covalent organic frameworks for visible light-driven hydrogen evolution [J]. *Science China (Chemistry)*, 2020, 63(2): 192–197.
- [20] Zhao W, Wang T P, Wu J L, *et al.* Monolithic covalent organic framework aerogels through framework crystallization induced self-assembly: Heading towards framework materials synthesis over all length scales [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019, 37(11): 1045–1052.
- [21] Hao S, Jiang L, Li Y L, *et al.* Facile preparation of COF composite membranes for nanofiltration by stoichiometric spraying layer-by-layer self-assembly [J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2020, 56(3): 419–422.
- [22] Song Y, Wei M J, Xu F, *et al.* Transport mechanism of water molecules passing through polyamide/COF mixed matrix membranes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2019, 21(48): 26591–26597.
- [23] Royuela S, Almarza J, Mancheño M J, *et al.* Synergistic effect of covalent bonding and physical encapsulation of sulfur in the pores of a microporous COF to improve cycling performance in Li-S batteries [J]. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 2019, 25(53): 12394–12404.
- [24] 汤敏, 汪彤艳, 贺玥莹, 等. 三维花球状 BiOCl /海泡石的制备及其在可见光催化降解双酚 A 中的应用 [J]. *现代化工*, 2018, 38(10): 131–136. ■

(上接第 108 页)

- [6] Wang T, Wang S, Geng L, *et al.* Enhancement on thermal properties of paraffin/calcium carbonate phase change microcapsules with carbon network [J]. *Applied Energy*, 2016, 179: 601–608.
- [7] Wang T, Jiang Y, Huang J, *et al.* High thermal conductive paraffin/calcium carbonate phase change microcapsules based composites with different carbon network [J]. *Applied Energy*, 2018, 218: 184–191.
- [8] Babaei H, Keblinski P, Khodadadi J M. Improvement in thermal conductivity of paraffin by adding high aspect-ratio carbon-based nano-fillers [J]. *Physics Letters A*, 2013, 377(19–20): 1358–1361.
- [9] Sar A, Bicer A, Al-Ahmed A, *et al.* Silica fume/capric acid-palmitic acid composite phase change material doped with CNTs for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 26(179): 353–361.
- [10] Karaipekli A, Bicer A, San A, *et al.* Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 134: 373–381.
- [11] Chen Z H, Wang J C, Fei Y, *et al.* Preparation and properties of graphene oxide-modified poly(melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material n-dodecanol for thermal energy storage [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(21): 11624–11630.
- [12] Wang W, Wang C, Wang T, *et al.* Enhancing the thermal conductivity of n-eicosane/silica phase change materials by reduced graphene oxide [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147(3): 701–706.
- [13] Xiaochun M, Yanjun L, Han L, *et al.* Fabrication of novel slurry containing graphene oxide-modified microencapsulated phase change material for direct absorption solar collector [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 188: 73–80.
- [14] Chen L, Zhang L Q, Tang R F, *et al.* Synthesis and thermal properties of phase-change microcapsules incorporated with nano-alumina particles in the shell [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(1): 689–698. ■