

微胶囊相变材料(PCM)制备及应用性能研究

王兴越*, 宋乐春, 李志军, 李臣泽, 曹 鹏

(中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116045)

摘要:采用石蜡为芯材、密胺树脂为壁材制备了微胶囊相变材料(PCM), 较佳制备条件为芯壁比 1:0.75、时间 4 h、温度 65℃、转速 500 r/min、pH=4.5。此条件下材料热焓为 107 J/g、渗透率为 3.2%, 粒径分布均匀, 有效地平衡了导热性与囊壁强度之间的矛盾。为了验证其工业化应用可行性, 进行了 20 倍规模放大实验, 制备出的 PCM 样品在室温条件下储存 6 个月后, 其关键性能指标热焓值与渗透率均保持稳定, 充分证明了该材料出色的放大生产能力和长期储存稳定性。进一步对 PCM 进行调温效果研究, 与壁材材料调温效果对比, 能够实现约 6.5~7.2℃的温差调节。同时经过 60 次热衰减性能考察, 其调温区间和调温效果无明显变化, 展现其良好抗热衰减性能。这些优异特性使该 PCM 在多种应用领域具有广泛应用前景。

关键词:微胶囊相变材料; 热焓值; 渗透率; 储存稳定性; 调温效果

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)07-0216-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.037

Preparation and application performance study of microencapsulated phase change materials (PCM)

WANG Xing-yue*, SONG Le-chun, LI Zhi-jun, LI Chen-ze, CAO Peng

(Sinopec (Dalian) Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China)

Abstract: Microencapsulated phase change materials (PCM) was prepared using paraffin as the core material and melamine resin as the wall material. The optimal PCM preparation conditions were determined as follows: core to wall ratio of 1:0.75, synthesis time of 4 hours, temperature of 65℃, rotation speed of 500 r/min, pH value of 4.5. Under these conditions, the material has an enthalpy of 107 J/g and a permeability of 3.2%, effectively balancing the contradiction between thermal conductivity and capsule wall strength. In order to verify the feasibility of its industrial application, a 20-fold scaling up experiment was conducted. The prepared PCM samples were stored at room temperature for six months, and their key performance indicators, enthalpy and permeability, remained stable, fully demonstrating the excellent scaling up production capacity and long-term storage stability of the material. Further research on the temperature regulation effect of PCM, compared with the temperature regulation effect of wall materials, can achieve a temperature difference adjustment of about 6.5~7.2℃. At the same time, after 60 thermal attenuation performance tests, there was no significant change in its temperature regulation range and temperature regulation effect, demonstrating its good thermal attenuation resistance. These excellent features make the PCM have broad application prospects in various fields.

Key words: microencapsulated phase change materials; enthalpy value; permeability; storage stability; temperature regulation effect

随着全球能源危机与环境挑战日益加剧, 提升能源使用效率和开发新型储能材料成为了科学研究热点^[1]。微胶囊相变材料(以下简称“PCM”)作为一种高效储能技术, 因其独特的相变潜热特性和良好的稳定性, 在推动节能减排、促进环境保护及实现可持续发展目标方面展现出巨大潜力和广阔应用前景^[1-3]。

在 20 世纪 70 年代, 美国科学家首先运用成膜材料将“固-液”相变材料包覆在囊壁内部, 形成具有核-壳结构的粒径在 2~1 000 μm 之间的微粒, 称为 PCM^[4]。之后 PCM 在纺织业的研究得到了迅速

的发展, 欧洲、日本等国家都开始研究微胶囊化的相变材料, 并取得了许多研究成果^[4-7]。国内虽然在这一领域研究起步较晚, 但已经取得了一定研究成果。国内研究者用结晶水合盐、石蜡类、脂肪酸类、聚乙二醇等作为相变材料^[8-11]; 用脲醛树脂、密胺树脂、聚氨酯和芳香族聚酰胺等高分子材料, 或硅酸钙等无机物为囊壁材料, 制备了一系列 PCM, 目前已经在建筑、纺织等多个领域实现了应用^[12-17]。但 PCM 也存在一些缺点不足, 如囊壁强度与导热性矛盾、储存热稳定性提升、循环性能改善等问题^[18-21]。

收稿日期: 2025-09-02; 修回日期: 2026-04-30

基金项目: 中国石化重点科技项目(总合-119019-5)

作者简介: 王兴越(1994-), 男, 硕士, 研究方向为沥青材料研究, 通讯联系人, wangxingyue.fshy@sinopec.com。

在深入探究的基础上,本文运用了原位聚合法制备了以三聚氰胺-甲醛树脂为外壳的石蜡 PCM。通过优化制备条件,成功制备出兼顾囊壁强度与导热性的 PCM,并且对较优条件下制备得到 PCM 形貌、结构进行了观察和表征。本文还进行了合成 PCM 反应的放大实验,实现了等比例放大 20 倍。更重要的是,在历经长达 6 个月的储存周期以及多次热循环考验后,这些 PCM 的焓值和渗透率均保持了高度的稳定性,未见明显变化。这一发现不仅验证了制备工艺的可靠性,更为 PCM 在实际应用中的长期稳定性和耐久性提供了坚实的理论支撑和实践指导。

1 材料与试剂

1.1 材料

石蜡、甲醛溶液(质量分数 38%)、三聚氰胺、三乙醇胺、盐酸、无水乙醇,均为分析纯;复配乳化剂 FB-1 为实验室自合成。以上试剂均购自上海阿拉丁化学试剂有限公司。

1.2 仪器及试剂

差示扫描量热仪 DSC214 型,德国耐驰(Netzsch)公司;傅里叶红外光谱(FT-IR) Nicolet iS20 型,赛默飞世尔科技公司;扫描电子显微镜(SEM) Sigma 500 型,德国蔡司扫描电镜;远传地温采集仪 RTT 系列,西北工业大学、中科院冻土工程国家重点实验室和星云物联联合制造。

2 实验方法

2.1 芯材乳化

芯材乳化过程详见《用于储能的石蜡相变乳液制备研究》^[22]。

2.2 壁材预聚体合成

称取 1 份三聚氰胺加入到 8 份超纯水三口烧瓶中,边搅拌边加入 2 份甲醛溶液;再向烧瓶中加入适量三乙醇胺,调节溶液 pH 为 8.0~8.5 之间,在 70℃ 加热条件下以 650 r/min 搅拌反应 40 min,得到预聚体溶液。

2.3 PCM 制备条件优化

将制备芯材乳液置于三口烧瓶中,滴加稀盐酸,调节体系 pH 为 3.5~4.0 之间,根据实验要求设定加热温度和搅拌速率;向三口烧瓶中缓慢滴加预聚体溶液,一段时间后关闭加热装置。直至体系冷却至室温,将反应后的体系进行抽滤,得到的滤饼进行干燥,最后得到的白色粉末即为 PCM。

2.4 PCM 调温性能考察

采用远传地温数采仪对 PCM 调温效果进行考察,RTT 系列,由西北工业大学、中科院冻土工程国家重点实验室和星云物联联合制造。

3 结果与分析

3.1 制备条件优化

3.1.1 芯壁比对 PCM 热焓和渗透率影响

实验过程中保持芯材质量不变,通过改变壁材质量来控制芯壁比取值。芯壁比分别取 1:0.4、1:0.5、1:0.6、1:0.75、1:1,以 PCM 热焓和渗透率为评价指标,结果如图 1 所示。

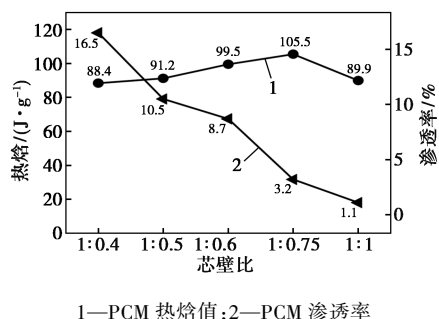


图 1 芯壁质量比对 PCM 热性能影响

由图 1 实验结果可知,当芯壁比低于 1:0.75 时,壁材质量低无法完全包裹芯材;当芯壁比为 1:1 时,壁材比例高能形成包覆完全的 PCM,但由于密胺树脂交织聚合导致壁材增厚,渗透率小为 1.1%,PCM 潜热不足,相变焓为 89.9 J/g,储热性能被降低。相比之下当芯壁比在 1:0.75 时,制得的 PCM 在热焓(105.5 J/g)和渗透率(3.2%)上取得良好平衡,整体性能更优。

3.1.2 合成转速对 PCM 热焓和渗透率影响

实验过程中搅拌速率分别选取 200、300、400、500 r/min 和 600 r/min,以 PCM 热焓和渗透率为评价指标,结果如图 2 所示。

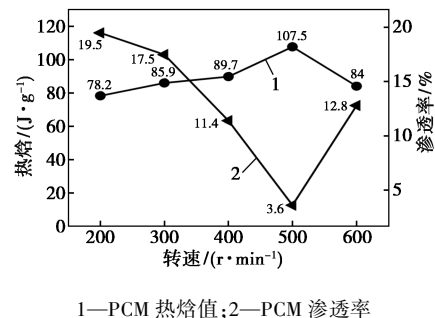


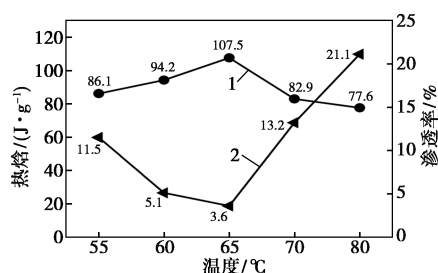
图 2 合成转速对 PCM 热性能影响

由图 2 实验结果可知,PCM 焓值随搅拌速度升

高呈先上升后下降规律,渗透率规律与其相反。在转速为 500 r/min 时制得的 PCM 在热焓(107.5 J/g)和渗透率(3.6%)上取得良好平衡,整体性能更优。这是由于当搅拌速度过低时,缩聚反应产生的不溶性高分子无法充分分散并包覆芯材;当搅拌速度过高时,体系处于高速移动状态,无法提供相对稳定包覆环境。

3.1.3 合成温度热焓和渗透率影响

实验过程中反应温度分别选取 55、60、65、70、80℃,以 PCM 热焓和渗透率为评价性能指标,结果如图 3 所示。



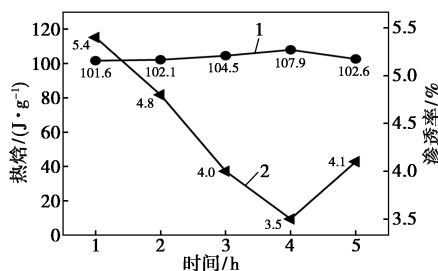
1—PCM 热焓值;2—PCM 渗透率

图 3 合成温度对 PCM 热性能影响

由图 3 实验结果可知,随合成温度升高,PCM 相变焓值呈先增大后减小规律,渗透率与其相反。在合成温度为 65℃时制得的 PCM 在热焓(107.5 J/g)和渗透率(3.6%)上取得良好平衡,整体性能更优。造成上述现象原因可能是在温度较低时,预聚体活性低,聚合反应速率慢,生成密胺树脂交联度不够,包覆效果差;但温度过高,缩聚反应速率太快,导致大部分预聚体还未对芯材完成包覆时就已经发生自聚反应,使得 PCM 中芯材较少,相变焓值降低。

3.1.4 合成时间对 PCM 热焓和渗透率影响

实验过程中保持其他影响因素不变,反应时间分别选取 1、2、3、4、5 h,以 PCM 热焓和渗透率为评价性能指标,结果图 4 所示。



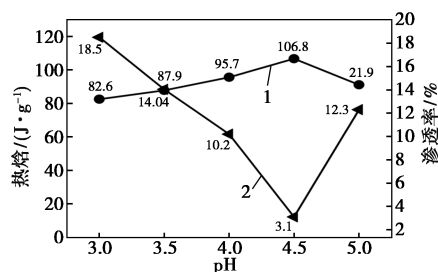
1—PCM 热焓值;2—PCM 渗透率

图 4 合成时间对 PCM 热性能影响

由图 4 实验结果可以看出,随合成时间延长,PCM 相变焓值出现先增大后减小规律,渗透率规律与其相反。在反应时间为 4 h 时,制得的 PCM 在热焓(107.5 J/g)和渗透率(3.5%)上取得良好平衡,整体性能更优。这是由于反应时间短时,囊壁反应不够充足,所制备 PCM 囊壁致密性不高,易于泄露,反应时间过长时,则容易导致 PCM 粘结在一起导致性能变差。

3.1.5 合成 pH 对 PCM 热焓和渗透率影响

实验过程中保持其他影响因素不变,实验反应 pH 分别选取 3、3.5、4、4.5、5,以 PCM 热焓和渗透率为评价性能指标,结果如图 5 所示。



1—PCM 热焓值;2—PCM 渗透率

图 5 合成 pH 对 PCM 热性能影响

由实验结果可知,随体系 pH 升高,PCM 相变焓值呈先增大后减小规律,渗透率规律与其相反。在 pH=4.5 时,制得的 PCM 在热焓(106.8 J/g)和渗透率(3.1%)上取得良好平衡,整体性能更优。造成上述现象的原因可能是在 pH 较低时,缩聚反应速率太快,导致大部分预聚体还未对芯材完成包覆就已经发生自聚反应。随 pH 升高时,聚合反应速度变慢,壁材对芯材包覆较完全。而 pH 过高时,使聚合反应反应速率较慢,生成密胺树脂交联度不够,导致包覆效果较差。

综合以上考虑,较优制备条件为芯壁材料质量比 1:0.75、合成搅拌速率 500 r/min、合成搅拌时间 4 h、合成搅拌温度 65℃、合成 pH=4.5,较佳制备条件下合成的 PCM 热焓为 107 J/g、渗透率为 3.2%。

3.2 PCM 性能评价及特点

对较优条件下制备的 PCM 进行微观形貌和化学结构评价。

3.2.1 PCM 形貌

从图 6 可以看出,采用最佳工艺条件制备的 PCM 颗粒饱满且表面光滑,但明显能看到微胶囊之间存在着团聚现象,这提示我们在后续处理或应用中可能需要进一步考虑分散性的问题;PCM 粒径分

布较为均匀,扫描区域内粒径大都分布在 1~2 μm 之间,这种均匀的粒径分布不仅有利于产品性能稳定,也为后续应用处理提供便利和灵活性。

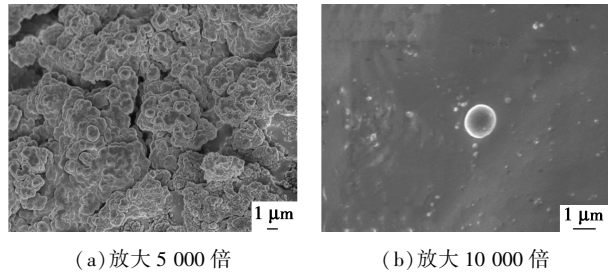


图 6 相变微胶囊材料扫描电镜图

3.2.2 PCM 化学结构

分别对芯材石蜡、壁材密胺树脂和 PCM 进行红外光谱分析,结果如图 7 所示。

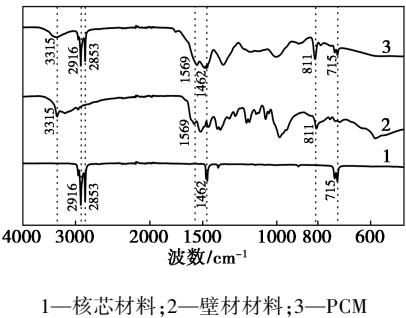


图 7 芯材、壁材和 PCM 傅里叶变换红外光谱对比图

由图 7 分析结果可知,芯材石蜡在 2 916、2 853 cm^{-1} 附近出现强度较高的甲基、亚甲基伸缩振动峰,1 462 cm^{-1} 附近出现其弯曲振动峰,说明主要为烷烃结构。715 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $-\text{CH}_2-$ 的面内摇摆振动峰。由壁材密胺树脂红外光谱图可以看出,在 3 315 cm^{-1} 处出现了属于 N—H 键的特征吸收峰,1 569 cm^{-1} 处还有三嗪环的伸缩振动峰,811 cm^{-1} 处的吸收峰属于三嗪环的变形振动峰。由 PCM 红外光谱图可以看中,这些特殊吸收峰均得到了明确体现。这些峰值的共存不仅展示了 PCM 内部芯材(石蜡)和壁材(密胺树脂)的各自特征,也充分证明了所采用的 PCM 制备工艺能够成功地将芯材石蜡有效地包覆在壁材之中。

3.3 PCM 规模放大和长期储存性能

按照优化后 PCM 制备条件,成倍数增加每次制备实验试剂用量,进行 20 倍放大量 PCM 制备实验,同时对小剂量和放大后 PCM 进行 6 个月室温储存实验,分别对其热焓和渗透率进行分析,结果如表 1 所示。

表 1 小规模 and 放大量制备 PCM 及其储存后性质变化

项目	热焓/($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	渗透率/%
小规模实验	107.5	3.60
放大量实验	104.3	3.78
储存 6 个月小规模实验	106.4	3.65
储存 6 个月放大量实验	103.5	3.81

由表 1 实验结果可知,无论采用小规模制备还是放大量制备 PCM 样品,在室温下储存 6 个月后,其热焓与渗透率关键性能均保持相近水平。这表明,经过优化的 PCM 制备条件不仅科学合理,而且在实际应用中展现出良好的可行性与稳定性。

3.4 PCM 调温效果

取 PCM 和壁材密胺树脂,分别装入铝箔管中,中心插入温度传感器。在程序控制升温 and 降温条件下对比温度变化。环境箱最高设定温度为 75 $^{\circ}\text{C}$,最低设定温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 。结果如图 8 所示。

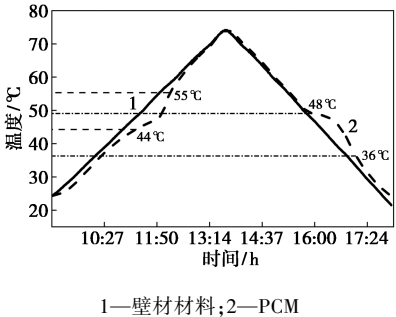


图 8 PCM 与壁材升降温温度随时间变化

由图 8 可知,壁材与 PCM 在升温段(44~55 $^{\circ}\text{C}$)和降温段(48~36 $^{\circ}\text{C}$)都有明显的温度滞后区间(表征芯材相变温度区间 30~50 $^{\circ}\text{C}$)。对 PCM 与壁材树脂温度差变化做曲线,如图 9 所示。

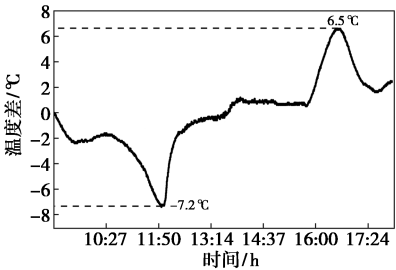
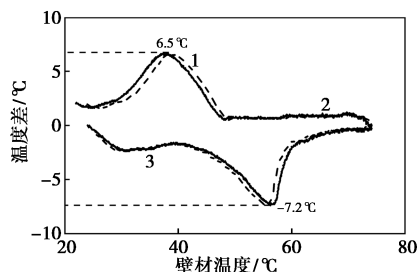


图 9 PCM 与壁材升降温时温差随时间变化

由图 9 可知,升温时微胶囊因相变吸热,升温速率低于壁材树脂,在相变温度区间会产生负值温差,最大温差为-7.2 $^{\circ}\text{C}$;降温时微胶囊因相变放热,降温速率低于壁材树脂,降温段相变温度区间大约在在相变温度区间会产生大的正值温差,最大温差为+6.5 $^{\circ}\text{C}$ 。

在恒温箱中对 PCM 进行多次升降温处理,考察其使用性能随着使用升降温次数衰减情况,结果如图 10 所示。



1—1 次热循环;2—30 次热循环;3—60 次热循环

图 10 PCM 多次升降温温度差随壁材温度变化

由图 10 结果可知,合成 PCM 经多次升降温处理,升温 and 降温过程主要相变温度区间和最大温度差峰值的大小和对应峰值温度没发生明显改变,表明实验室合成 PCM 具有很好抗热衰减性能。

4 结论

本研究通过系统实验优化了石蜡-密胺树脂相变材料(PCM)的制备条件,并对其性能进行了评估。实验结果表明,在芯壁质量比 1:0.75、搅拌速率 500 r/min、搅拌时间 4 h、搅拌温度 65 °C、体系 pH=4.5 的条件下,制备的 PCM 具有优异的性能:热焓值达到 107 J/g,渗透率仅为 3.2%,粒径分布均匀,且在囊壁强度和导热性方面表现突出。进一步的放大实验验证了该制备工艺的可扩展性,成功实现了等比例放大 20 倍。更为重要的是,经过 6 个月的储存周期和 60 次热循环测试,PCM 的焓值、渗透率和调温效果均保持高度稳定,未见明显变化。

这些结果与本研究的初衷——开发高性能、高稳定性的 PCM——高度契合,验证了优化制备条件的有效性。与现有研究相比,本研究在制备条件的精细调控及 PCM 性能的提升方面更具优势,尤其在长期稳定性方面表现卓越。然而,本研究在极端环境下的性能验证方面仍有不足。未来工作将重点探索 PCM 在复杂工况下的应用,并进一步拓展其不同领域的应用范围,为热管理领域提供更全面的解决方案。

参考文献

- [1] 黄学杰,赵文武,邵志刚,等.我国新型能源材料发展战略研究[J].中国工程科学,2020,22(5):60-67.
- [2] Pasarkar N P, Yadav M, Mahanwar P A. A review on the micro-encapsulation of phase change materials: Classification, study of synthesis technique and their applications[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30(1): 13.
- [3] Sinaga R, Darkwa J, Omer S A, et al. The microencapsulation, thermal enhancement, and applications of medium and high-melting temperature phase change materials: A review[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(8): 10259-10300.
- [4] Santos A N B, Santos D J, Carastan D J. Microencapsulation of reactive isocyanates for application in self-healing materials: A review[J]. Journal of Microencapsulation: Microcapsules Liposomes Nanoparticles Microcells Microspheres, 2021, 38(8): 338-356.
- [5] Sulzgruber V, Unterlass M, Cavalli T, et al. Micro encapsulated phase change material for the application in thermal energy storage[J]. Journal of Energy Resources Technology, 2022, 144(5): 052001.
- [6] Sonare S N, Jaiswal S J, Mahanwar P A. Review on applications of microencapsulated phase change material in buildings for thermal storage system[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(9): 365.
- [7] Sakai H, Sheng N, Kurniawan A, et al. Fabrication of heat storage pellets composed of microencapsulated phase change material for high-temperature applications[J]. Applied Energy, 2020, 265: 114673.
- [8] Fallahi E, Barmar M, Kish M H. Preparation of phase-change material microcapsules with paraffin or camel fat cores: Application to fabrics[J]. Iranian Polymer Journal, 2010, 19(4): 277-286.
- [9] 张新星,周园,李翔,等.六水氯化钙基无机水合盐相变储能材料的研究进展[J].储能科学与技术,2018,7(1):40-47.
- [10] 李伍军,张伟,赵阳,等.石蜡微胶囊的制备与表征[J].化工新型材料,2011,39(5):45-47.
- [11] 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,2017,29(14):73-76.
- [12] 闫东广,葛驰,吴奇,等.聚乙二醇基可加工固-固相变储能复合材料的制备与表征[J].高分子材料科学与工程,2023,39(10): 51-58.
- [13] 常洋声,孙志高.十四烷微胶囊的制备及性能研究[J].功能材料,2022,53(7):7196-7202.
- [14] 李博睿,胡子晗,张显,等.密胺树脂微胶囊制备工艺研究[J].塑料科技,2020,48(6):19-23.
- [15] 彭建文,刘新亮,肖崇,等.热塑性聚氨酯/微胶囊化聚磷酸铵/氢氧化铝复合材料的制备及性能研究[J].中国塑料,2021,35(7):36-42.
- [16] 王晚玲,赵景茂.桐油微胶囊的制备及其自修复性能[J].北京化工大学学报(自然科学版),2024,51(4):51-58.
- [17] 张璐,毛倩瑾,伍文文,等.吸水性微胶囊界面修饰提高水泥基材料抗渗性研究[J].硅酸盐通报,2022,41(8):2663-2671.
- [18] 马茜婧,田宝华,何源.微胶囊相变材料的制备及在纺织品中的应用研究进展[J].化工新型材料,2020,48(4):20-23.
- [19] Wang S, Lei K, Wang Z, et al. Metal-based phase change material (PCM) microcapsules/nanocapsules: Fabrication, thermophysical characterization and application[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438: 135559.
- [20] Al-Shannaq R, Kurdi J, Al-Muhtaseb S, et al. Innovative method of metal coating of microcapsules containing phase change materials[J]. Solar Energy, 2016, 129(5):54-64.
- [21] Wang X, Zhao T. Effects of parameters of the shell formation process on the performance of microencapsulated phase change materials based on melamine-formaldehyde[J]. Textile Research Journal, 2017, 87(15):1848-1859.
- [22] 王兴越,宋乐春,陈杰,等.用于储能的石蜡相变乳液制备研究[J].当代化工,2022,51(7):1610-1614. ■