

化学法制备相变材料微胶囊的研究进展

魏 堃^{1,2}, 马 焱¹

(1. 长安大学特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064;

2. 长安大学道路结构与材料交通行业重点实验室, 陕西 西安 710064)

摘要: 阐述了用化学法制备相变材料微胶囊的最新研究进展, 介绍了化学法制备相变材料微胶囊的方法, 分析了制备的相变材料微胶囊的性能, 并探讨了影响相变材料微胶囊性能的各种因素。最后, 对化学法制备相变材料微胶囊的研究方向进行了展望。

关键词: 相变材料微胶囊; 化学法; 研究进展

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0072-04

Research development of microencapsulated phase change materials prepared by chemical methods

WEI Kun^{1,2}, MA Biao¹

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang' an University,

Xi'an 710064, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Transportation Road Structure and Materials, Chang' an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The latest research progress of microencapsulated phase change materials (MicroPCM) at home and abroad is reviewed. The chemical methods for preparation of MicroPCM are introduced. The performance of MicroPCM is analyzed. The influencing factors for the performance of MicroPCM are also discussed. The development directions of MicroPCM in the future are prospected as well.

Key words: microencapsulated phase change material; chemical methods; research development

相变材料(phase change material, PCM)是功能性材料的一种,具有在相变过程中将热量以潜热的形式储存于自身或释放给环境的特点。利用相变材料这一特性,相变材料已经被广泛应用于建筑^[1-2]、纺织^[3-4]、太阳能利用^[5-6]、废热和余热的回收^[7]等领域。未封装的相变材料在应用上存在着诸多的缺陷,例如稳定性差、容易泄露等问题,目前多将相变材料封装使用。微胶囊封装技术是一种用成膜材料将分散性的固体、液体或气体包覆使其形成具有核-壳结构的微小粒子的技术。将相变材料微胶囊化,相变材料与外界环境隔离,减少了相变材料与外界环境的反应,同时增大了传热面积,也可以控制相变时PCMs的体积变化。因此,相变材料微胶囊受到了国内外研究者越来越多的关注。

相变材料微胶囊的制备方法有物理方法^[8-9]、物理化学方法^[10-13]以及化学方法3种。化学法主要是利用单体发生聚合反应形成囊壁包覆相变材料。化学法主要包括界面聚合、原位聚合法、悬浮聚合法和乳液聚合法。本文中对近几年来利用化学法制备相变材料微胶囊的研究情况进行了比较系统的阐述和分析。

1 界面聚合法

这种方法是将相变材料与亲油性单体在乳化剂的作用下制成水包油的乳液,然后加入亲水性单体,在水油界面处发生聚合反应形成微胶囊的囊壁。这种方法工艺简单,反应速率快,可以在常温下进行。兰孝征等^[14]以环己烷为溶剂,将甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)与正二十烷混合,加入到含聚乙二醇壬基苯基醚(OP)的水溶液中制备水包油的乳液,然后将水溶性的乙二胺(EDA)加入到该乳液中,使TDI和EDA在水油界面处发生反应,生成聚二十烷为相变材料的聚脲包覆微胶囊。实验结果表明,该微胶囊的直径为2~6 μm,耐热温度能达到170℃。当囊壁含量固定时,微胶囊的储热量随着正二十烷含量的增加而增加。Chen等^[15]以硬脂酸丁酯为囊芯,通过界面聚合制备了粒径为20~50 μm的聚脲包覆微胶囊。结果表明,该微胶囊的相变温度为29℃,相变热80 J/g。经过400次的冷热循环,微胶囊的相转变温度和相变潜热均未发生变化,显示该微胶囊具有良好的热稳定性。

囊壁对相变材料起保护和密封作用,是决定相

变材料微胶囊性能的关键因素。利用界面聚合制备的相变材料微胶囊,囊壁材料多为聚脲。Wei等^[16]利用均苯三甲酰氯(TMC)和EDA反应,采用界面聚合制备了石蜡为囊芯,聚酰胺为囊壁的相变材料微胶囊。结果表明,TMC与石蜡的质量比为1:9,采用非离子型乳化剂OP-15乳化1 min,然后在40℃下与质量分数1%的EDA的水溶液发生反应,为制备该微胶囊的最佳条件。在最佳条件下,制备的微胶囊呈球形,粒径约为6.4 μm。该微胶囊具有良好的储热和放热能力,相变潜热达121.7 J/g。结果同时表明,该微胶囊具有极高的热稳定性,在260℃下质量保持率达95%。

上述相变材料微胶囊均为单层囊壁,陆少峰等^[17]以硬脂酸丁酯为囊芯,通过溶解在囊芯中的TDI和聚丙二醇以及与水溶性单体二乙烯三胺(DETA)反应,制备了聚氨酯为内层壳体,聚脲为外层壳体的双层囊壁微胶囊。该微胶囊表面光滑致密,相变温度为24.1℃。实验表明,当温度升至250℃,囊壁为聚脲的微胶囊质量保持率只有43%,而该双层微胶囊质量保持率高达81%,这意味着双层囊壁对硬脂酸丁酯起到了很好的保护作用。在此基础上,Ma等^[18]将硬脂酸丁酯和石蜡混合作为微胶囊的囊芯,制备了聚氨酯为内层壳体、聚脲为外层壳体的双层囊壁微胶囊。结果表明,当囊芯的含量固定时,随着石蜡含量的增加,该微胶囊的相转变温度可以从28℃增加到35℃。该相变材料微胶囊具有优良的热稳定性,并且热降解温度随着硬脂酸丁酯含量的增加而增加。

2 原位聚合法

这种方法是将相变材料在乳化剂的作用下制备成水包油的乳液,然后加入水溶性单体或水溶性预聚体以及催化剂,在水相中发生聚合反应,生成的聚合物沉积在囊芯表面形成微胶囊的囊壁。Wang等^[19]首先制备了尿素甲醛预聚体,然后以十二水合磷酸氢二钠(DSP)为囊芯,采用原位聚合法制备了脲醛树脂为囊壁的微胶囊。结果表明,相比于利用溶剂挥发法制备的聚甲基丙烯酸甲酯为囊壁的微胶囊,该微胶囊的囊壁更加光滑致密,机械强度和耐热温度更高。刘星等^[20]以低熔点的石蜡为囊芯,制备了三聚氰胺改性的脲醛树脂相变微胶囊,并确定了制备该微胶囊的最优工艺。Li等^[21]以原位聚合法制备了密胺树脂为囊壁,正十八烷为囊芯的相变材料微胶囊,研究了三聚氰胺甲醛预聚体的滴落速率

对微胶囊各项性能的影响。结果表明,随着预聚体溶液滴落速率的降低,微胶囊的絮凝现象逐渐减弱,微胶囊的囊壁更加光滑,并且热稳定性逐渐提高。Zhang等^[22]以间苯二酚改性密胺树脂,制备了以正十八烷为囊芯,间苯二酚改性的密胺树脂为囊壁的微胶囊。研究结果表明,当囊芯与囊壁的质量比为75/25时,微胶囊的囊壁更加致密,微胶囊的粒径低于20 μm,并且粒径分布更为集中。李雨彬^[23]采用热固性酚醛树脂的预聚体制备了酚醛树脂为囊壁的相变材料微胶囊,该微胶囊的粒径为0.5~4.0 μm,相变材料的含量可达30%~70%。由于采用酚醛树脂为囊壁,该微胶囊具有优良的耐高温和阻燃等特点。

Liu等^[24]以Na₂SiO₃和HCL反应生成硅酸,加热使硅酸失水生成无机硅凝胶,用该无机硅凝胶包覆石蜡和高密度聚乙烯(HDPE)制备的复合相变材料,以原位聚合的方法制备了相变材料微胶囊。结果表明,石蜡的质量分数为50%~56%时,制备的微胶囊的储热性能和亲水性最佳。

3 悬浮聚合法

这种方法是将相变材料与油溶性反应单体以及油溶性引发剂混合,并在乳化剂的作用下制备成水包油的乳液,一个液滴就相当于一个独立的聚合单元,生成的聚合物包覆相变材料形成微胶囊。Sánchez等^[25]以聚乙烯吡咯烷酮为乳化剂,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,以悬浮聚合法得到了石蜡为囊芯,聚苯乙烯为囊壁的相变微胶囊。结果表明,当囊芯与囊壁的质量比高于2时,石蜡难以被包覆,不能形成微胶囊。该方法制备的相变微胶囊,石蜡的最高质量分数可以达到75.6%,在粒径相同时要远高于其他化学方法得到的微胶囊。在随后的研究中,Sánchez等^[26]进一步用悬浮聚合法制备了苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物为囊壁的相变微胶囊,研究了甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的质量比对微胶囊性能的影响。结果表明,随着共聚物中甲基丙烯酸甲酯含量的增加,聚合反应的时间和微胶囊的粒径会随之减小。当甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的质量比为4:1,反应单体与石蜡的质量比为3:1时,微胶囊的各项性能最优。为了提高囊壁的耐热性能,You等^[27]在苯乙烯中引入固化剂二乙烯基苯,通过悬浮聚合合成了苯乙烯-二乙烯基苯共聚物为囊壁的相变材料微胶囊。结果表明,该微胶囊的热降解温度为230℃,远高于密胺树脂包覆的相变材料微胶囊。

上述微胶囊的囊壁为聚苯乙烯及其共聚物, 聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物也可以用悬浮聚合的方法来制备相变材料微胶囊的囊壁。Qiu 等^[28]将甲基丙烯酸甲酯分别与丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十八酯聚合, 以上述共聚物分别作为微胶囊的囊壁, 制备了正十八烷为囊芯的相变材料微胶囊。结果表明, 微胶囊的相变潜热和正十八烷含量均随着反应单体侧链长度的增加而减小。在另一项研究中, Qiu 等^[29]将甲基丙烯酸甲酯在固化剂 1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二乙烯基苯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯存在的条件下聚合, 制备了正十八烷为囊芯, 交联的聚甲基丙烯酸甲酯为囊壁的相变材料微胶囊。结果表明, 随着固化剂反应基团数量的增多, 微胶囊的耐热性能、储热能力和囊壁的机械强度均随之提高。当固化剂为季戊四醇四丙烯酸酯时, 微胶囊中正十八烷的质量分数可以达到 75.4%, 相变潜热高达 156.4 J/g。Wang 等^[30]将聚吡咯粒子均匀地分散在正十八烷中, 以该两相物质为囊芯, 通过悬浮聚合合成了甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丙酯共聚物为囊壁的相变微胶囊。聚吡咯粒子的加入抑制了微胶囊的过冷现象, 当聚吡咯粒子的质量分数为 4% ~ 14% 时, 过冷现象完全消失。与此同时, 添加聚吡咯粒子对微胶囊的表面形貌和粒径分布未产生任何影响。

Yin 等^[31]将苯乙烯、二乙烯基苯、1-十二醇以及引发剂 AIBN 在有机改性二氧化硅粒子的作用下制备了 Pickering 乳液, 以类似悬浮聚合的方法制备了二氧化硅/聚苯乙烯复合膜为囊壁的相变微胶囊。结果表明, 利用 Pickering 乳液可以简单有效地制备

无机材料/聚合物复合膜为囊壁的相变微胶囊, 添加的无机粒子可以提高囊壁材料的力学性能。Taguchi 等^[32]则利用吸油性树脂颗粒 (Oleosorb PW-190) 吸附正十五烷, 然后再吸附反应单体甲基丙烯酸甲酯以及引发剂偶氮二异庚腈, 以该吸油性树脂颗粒制备了水包油的悬浊液, 合成了聚甲基丙烯酸甲酯为囊壁的相变微胶囊, 制备过程如图 1 所示。结果表明, 随着颗粒中吸附的甲基丙烯酸甲酯含量的增加, 微胶囊的平均粒径从 650 μm 增加到 760 μm , 与此同时微胶囊的机械强度也随之增加。

4 乳液聚合法

这种方法是将相变材料与油溶性反应单体混合, 将混合液在乳化剂的作用下制备成水包油的乳液, 随后在水溶性引发剂的作用下聚合包覆相变材料形成微胶囊。Sari 等^[33]将正二十烷溶于甲基丙烯酸甲酯和烯丙基甲基丙烯酸甲酯中制备水包油的乳液, 以水溶性的叔丁基过氧化氢为引发剂, 通过乳液聚合法制备了相变微胶囊。该微胶囊的表面光滑致密, 平均粒径仅为 0.25 μm 。经过 5 000 次的冷热循环后, 微胶囊的吸热焓值和放热焓值分别达到了 79.9 J/g 和 81.7 J/g, 显示该微胶囊具有优良的热稳定性。Baek 等^[34]分别用碱溶性树脂乙烯-丙烯酸共聚物和苯乙烯-丙烯酸共聚物作为乳化剂, 以过硫酸钾为水溶性引发剂, 通过乳液聚合法制备了聚苯乙烯为囊壁正十八烷为囊芯的微胶囊。结果表明, 当碱溶性树脂与油性囊芯的质量比为 0.5 时, 制备的微胶囊粒径及粒径多分散指数 (PDI) 均达到最佳水平。

紫外光也是引发聚合的一种手段, 使聚合反应摆脱了对温度的依赖性。Ma 等^[35]以水溶性的 Photocures[®] 2959 为光引发剂, 在紫外光的作用下以乳液聚合的方式制备了石蜡为囊芯, 聚甲基丙烯酸甲酯为囊壁的相变微胶囊。结果表明, 制备的微胶囊表面光滑致密, 粒径为 0.5 ~ 2.0 μm 。将该微胶囊添加到石膏板中, 石膏板试样具备了良好的温度调节功能。

5 结语和展望

在过去数年间, 国内外研究者利用化学法制备了一系列性能各异的相变材料微胶囊, 并在诸多领域得到了应用。然而, 相变材料微胶囊还面临着一些亟待解决的问题, 例如, 建立一套合理完善的相变材料微胶囊测试方法, 对微胶囊的性能的评价以及

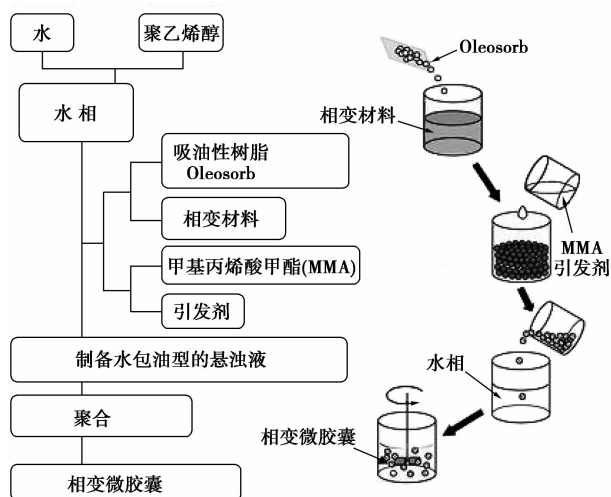


图 1 相变材料微胶囊的制备过程示意图

应用具有重要的意义,然而目前还没有一套标准的方法;环境保护受到越来越多的重视,不仅需要开发出环保型的相变材料微胶囊,而且在微胶囊的制备过程中也需要做到安全环保,这是相变材料微胶囊研究的方向之一。除此之外,提高微胶囊的长期使用寿命以及开发新型囊壁材料也都是未来的发展方向。相信随着研究的进一步深入,利用化学方法一定能够开发出性能更加优异的相变材料微胶囊。

参考文献

- [1] Tyagi V V, Kaushik S C, Tyagi S K, *et al.* Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(2):1373-1391.
- [2] Kousksou T, Arid A, Jamil A, *et al.* Thermal behavior of building material containing microencapsulated PCM [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 550:42-47.
- [3] Koo K, Park Y M, Choe J D, *et al.* Preparations of microencapsulated PCMs-coated nylon fabrics by wet and dry coating process and comparison of their properties [J]. *Polymer Engineering and Science*, 49(6):1151-1157.
- [4] Nihal S, Emel O. The manufacture of microencapsulated phase change materials suitable for the design of thermally enhanced fabrics [J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 452(2):149-160.
- [5] Huang M J, Eames P C, McCormack S, *et al.* Microencapsulated phase change slurries for thermal energy storage in a residential solar energy system [J]. *Renewable Energy*, 2011, 36(11):2932-2939.
- [6] Arce P, Castellon C, Castell A, *et al.* Use of microencapsulated PCM in buildings and the effect of adding awnings [J]. *Energy and Buildings*, 2012, 44(1):88-93.
- [7] Chen L, Wang T, Zhao Y, *et al.* Characterization of thermal and hydrodynamic properties for microencapsulated phase changeslurry (MPCS) [J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 79:317-333.
- [8] Salatin F, Devaux E, Bourbigot S, *et al.* Influence of the solvent on the microencapsulation of an hydrated salt [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(4):964-974.
- [9] Borreguero A M, Valverde J L, Rodriguez J F, *et al.* Synthesis and characterization of microcapsules containing RubithermRT27 obtained by spray drying [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(1):384-390.
- [10] Özonur Y, Mazman M, Paksoy H Ö, *et al.* Microencapsulation of co-co fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material [J]. *International Journal of Energy Research*, 2006, 30(10):741-749.
- [11] Deveci S S, Basal G. Preparation of PCM microcapsules by complex coacervation of silk fibroin and chitosan [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2009, 287(12):455-467.
- [12] Konuklu Y, Unal M, Paksoy H O. Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 120:536-542.
- [13] Fang G Y, Chen Z, Li H. Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO₂ shell as thermal energy storage materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(1/2):154-159.
- [14] 兰孝征, 杨常光, 谭志诚, 等. 界面聚合法制备正二十烷微胶囊化相变储热材料 [J]. *物理化学学报*, 2007, 23(4):581-584.
- [15] Chen L, Xu L L, Shang H B, *et al.* Microencapsulation of butyl stearate as a phase change material by interfacial polycondensation in a polyurea system [J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50(3):723-729.
- [16] Wei J, Li Z Z, Liu L, *et al.* Preparation and characterization of novel polyamide paraffin MEPCM by interfacial polymerization technique [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(6):4588-4593.
- [17] 陆少峰, 邢建伟, 吴钦, 等. 界面聚合聚脲/聚氨酯双层微胶囊相变材料的研制与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(1):17-19.
- [18] Ma Y H, Chu X D, Tang G Y, *et al.* The effect of different soft segments on the formation and properties of binary core-microencapsulated phase change materials with polyurea/polyurethane double shell [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 392(1):407-414.
- [19] Wang T Y, Huang J, Zhu P P, *et al.* Fabrication and characterization of micro-encapsulated sodium phosphate dodecahydrate with different crosslinked polymer shells [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2013, 291(10):2463-2468.
- [20] 刘星, 汪树军, 刘红研. 原位聚合制备三聚氰胺脲醛树脂石蜡微胶囊及性能 [J]. *化工学报*, 2006, 57(12):2991-2996.
- [21] Li Wei, Zhang X X, Wang X C, *et al.* Preparation and characterization of microencapsulated phase change material with low remnant formaldehyde content [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 106(2/3):437-442.
- [22] Zhang H Z, Wang X D. Fabrication and performances of microencapsulated phase change materials based on *n*-octadecane core and resorcinol-modified melamine-formaldehyde shell [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 332(2/3):129-138.
- [23] 李雨彬. 一种热固性酚醛树脂包覆的相变材料微胶囊及其制备方法: CN, 102618223A [P]. 2012-08-01.
- [24] Liu X, Liu H Y, Wang S J, *et al.* Preparation and thermal properties of form stable paraffin phase change material encapsulation [J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(15/16):2515-2522.
- [25] Sánchez L, Sánchez P, Carmona M, *et al.* Influence of operation conditions on the microencapsulation of PCMs by means of suspension-like polymerization [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2008, 286(8/9):1019-1027.

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

样品的表面微观结构扫描电子显微图如图1所示。从图1(a)中可以看出,所得样品分散性较好,产率较高,形貌单一,尺寸均匀。从图1(b)中可以看出,单一的样品是由很多短小的纳米棒沿中心呈辐射状相互交错组装在一起形成的花状结构。

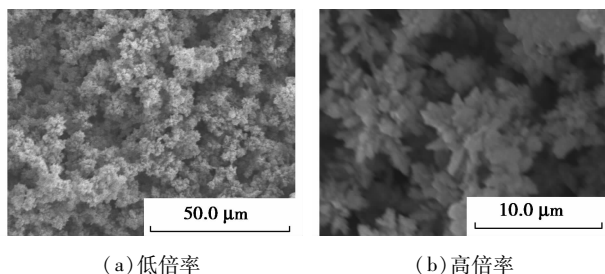


图1 样品的扫描电镜图

所制备的样品的XRD谱图如图2所示。从图2中可以看出,在 2θ 为 44.34° 、 51.56° 和 75.88° 处出现了衍射峰,分别对应面心立方(fcc)结构钴、

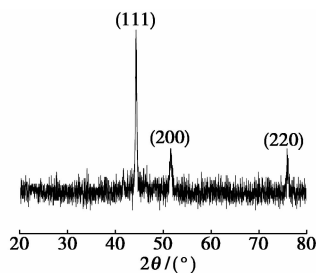


图2 样品的XRD谱图

镍单质的(111)、(200)和(220)晶面的衍射峰,而且每个衍射峰都是单峰,说明样品不是由单质钴和镍的简单混合,而是以晶胞为面心立方结构的合金的形式存在。除了这些衍射峰以外并没有从图谱中发现Co或Ni的氯化物、氧化物和氢氧化物的特征峰,说明制得的产物为结晶性较好的纯相NiCo合金。

2.2 柠檬酸钠用量对形貌的影响

在其他条件不变的情况下,改变柠檬酸钠用量进行了一系列实验,并对其形貌进行了表征,如图3所示。由图3(a)中可以看出,当不加入柠檬酸钠时,样品的形貌呈球形颗粒,粒径在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 左右;当柠檬酸钠物质的量为 2mmol 时,产物为许多棱形颗粒堆积在一起的不规则颗粒,颗粒表面有明显的突起和棱角,且粒径较图3(a)样品要大,大约在 $4\mu\text{m}$ 左右,如图3(b)所示;当柠檬酸钠物质的量增加到 4mmol 时,样品为由很多短小的纳米棒相互交错组装在一起形成花状结构,单一样品的粒径为 $5\mu\text{m}$ 左右,与图3(b)相比,棱形颗粒明显变长、变细,成为构成花状结构的纳米棒;当柠檬酸钠物质的量为 6mmol 时,花状结构已被破坏,样品形貌为分散均匀的球形颗粒,粒径在 300nm 左右,如图3(d)所示。因此,随着反应体系中柠檬酸钠用量的增加,产物形貌由球形颗粒到花状结构再到球形颗粒的转变。这是由于柠檬酸根和金属离子形成的络合剂可以有效地控制金属离子的释放速率,使晶体有序的逐渐生长。而且在晶体生长过程中,游离态的柠檬酸根还可以选择性地吸附在产物特定的晶面上,从而对其生长进行导向^[8]。随着体系中柠檬酸根的

(上接第75页)

- [26] Sánchez L, Rodríguez J F, Romero A, *et al.* Microencapsulation of PCMs with a styrene-methyl methacrylate copolymer shell by suspension-like polymerisation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157(1): 216–222.
- [27] You M, Wang X C, Zhang X X, *et al.* Microencapsulated *n*-Octadecane with styrene-divinylbenzene co-polymer shells [J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(1): 49–58.
- [28] Qiu X L, Li W, Song G L, *et al.* Microencapsulated *n*-octadecane with different methylmethacrylate-based copolymer shells as phase change materials for thermal energy storage [J]. *Energy*, 2012, 46(1): 188–199.
- [29] Qiu X L, Li W, Song G L, *et al.* Fabrication and characterization of microencapsulated *n*-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 98: 283–293.
- [30] Wang H, Wang J P, Wang X C, *et al.* Preparation and properties of microencapsulated phase change materials containing two-phase

core materials [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(41): 14706–14712.

- [31] Yin D Z, Ma L, Liu J J, *et al.* Pickering emulsion: A novel template for microencapsulated phase change materials with polymer-silica hybrid shell [J]. *Energy*, 2014, 64: 575–581.
- [32] Taguchi Y, Yokoyama H, Kado H, *et al.* Preparation of PCM microcapsules by using oil absorbable polymer particles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 301(1/2/3): 41–47.
- [33] Sari A, Alkan C, Karaipekli A, *et al.* Microencapsulated *n*-octadecane as phase change material for thermal energy storage [J]. *Solar Energy*, 2009, 83(10): 1757–1763.
- [34] Baek K H, Lee J Y, Kim J H. Core/shell structured PCM nanocapsules obtained by resin fortified emulsion process [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2007, 28(7): 1059–1065.
- [35] Ma S D, Song G L, Li W, *et al.* UV irradiation-initiated MMA polymerization to prepare microcapsules containing phase change paraffin [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(10): 1643–1647. ■