乙烯基微胶囊相变材料的研究进展

于党伟[1]，卢立新[1,2]
(1. 江南大学，无锡 214122；2. 中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室，无锡 214122)

摘要：综述了微胶囊相变材料及其特性，介绍了几种常用制备方法和其目前的应用领域，并重点总结归纳了乙烯基系微胶囊相变材料的研究进展，同时指出了目前存在的问题及今后的发展趋势。

关键词：乙烯基；微胶囊；相变材料
中图分类号：TQ317　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3563(2013)23-0127-05

Research Progress in Vinyl Microencapsulated Phase Change Materials

YU Dang-wei[1]，*LU Li-xin*[1,2]
(1. Jiangnan University，Wuxi 214122，China；2. China National Packaging Corporation Food Packaging Technology and Safety Laboratory，Wuxi 214122，China)

Abstract：Microencapsulated phase change materials and their properties were reviewed. Several common preparation methods and their application fields were introduced. Research progress of vinyl microencapsulated phase change materials was summarized. Existing problems and future developing trends were put forward at the same time.

Key words：vinyl；microcapsule；phase change material

相变材料(phase change materials，PCM)或称相变储能材料，是指能把其在物态变化时所吸收(放出)的大量热能用于能量储存的材料。按其相变过程的物态变化，大致可分为固体-固体相变材料、固体-液体相变材料、固体-气体相变材料、液体-气体相变材料。这4类材料中，在固体-液体相变材料相变过程中具有较小的体积变化、较大的相变潜热、较宽的相变温度范围等特性，使其成为近些年研究较为成熟的一类相变储能材料。

微胶囊相变材料(MCPCM)是应用微胶囊制备技术，把相变材料完整包覆起来而制备的一种新型复合相变储能材料。此新型储能相变材料，不仅能解决相变过程中相变材料泄漏及腐蚀的问题，也可有效解决相变材料长期应用中的相分离情况，同时亦可防止其与周围环境的反应，进而提高了相变材料的应用效率。近年来多数微胶囊在合成过程中均需添加甲醛，由于洗涤除杂的过程不能保证完全除去甲醛，或多或少的残留必将限制其在食品、药品等要求严格领域中的应用。在乙烯基系材料作为壁材的相变微胶囊合成中，双键的共聚并不需甲醛的加入，故而避免了此类问题，这也成为近年来研究的热点。笔者详细介绍了微胶囊相变材料及其特性，介绍了几种常用的微胶囊相变材料制备方法和其已知的应用领域，并重点总结归纳了乙烯基系微胶囊相变材料的研究进展，最后指出了目前存在的问题及今后的发展趋势。

1　微胶囊相变材料

1.1　微胶囊相变材料及其特性

微胶囊相变材料(MCPCM)是借助于微胶囊制备技术，为相变材料(固体-液体相变材料为主)包覆一层或多层性能及结构稳定的高分子膜，从而制成的一种拥有核壳构造的新型复合储能材料。MCPCM的结构由内核芯材即被包覆的相变材料(囊芯)和外壳壁材即包覆材料(囊壁)2部分组成，粒径在1～1000 μm之间。相变微胶囊囊芯应具有无毒性、潜热大、热稳定性及化学稳定性优良等特性。芯材可为固体、液体或气体，可以选择一种纯物质，亦可用多种混合物

收稿日期：2013-08-15
作者简介：于党伟(1988-)，男，河南人，江南大学研究生，主攻食品和药品包装。
通讯作者：卢立新(1966-)，男，江苏宜兴人，博士，江南大学教授、博士生导师，主要研究方向为食品药品包装、包装动力学与包装材料。

质,常用的无机物多为结晶水合盐、共晶水合盐等,有机物多为直链烷烃、短链脂肪酸、石蜡类、聚乙二醇等。外壳壁材的选取除了考虑 MCPCM 的应用要求外,还必须注意芯材的物理性质,一般来说,油溶性内核材料最好应用水溶性外壳材料,水溶性内核材料最好应用油溶性外壳材料。此外,还要求囊壁与囊芯兼容性良好,即彼此无化学反应、无腐蚀、无渗透,同时也要求内核相变材料的相变温度低于外壳材料的熔点,应用过程中可能遇到的最高温度亦要低于外壳材料的熔点。常用无机物壳材多为硅酸钙、金属等,有机物壳材多为高分子树脂如蜜胺树脂、脲醛树脂,聚酯如聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯,芳香族聚酰胺等等。有时也将几种具不有同性能壁材联合,以高外壳的密闭性或湿、热稳定性,改善 MCPCM 的性能。

MCPCM 独特的微型球形结构,使其在与传统相变材料相比时,具有一些特有的优势[1]。

1）MCPCM 具有更高的稳定性。易过冷、相分离、稳定性差等是传统相变材料普遍存在的问题,这些缺陷会因 MCPCM 粒径的减小而得到弥补。

2）MCPCM 具有更快的热传递性,强化传热特性。MCPCM 较大的比表面积必将带来更快的传热速率,进而提高使用效率。

3）MCPCM 具有更为优秀的加工性能。MCPCM 颗粒小而均匀,易与其他高分子原料共混以研制性能更加优异的新型复合材料。

4）MCPCM 具有更高的安全性。MCPCM 囊壁良好的密闭性可防止相变材料渗漏,隔绝与外界的反应,更加安全环保。

1.2 MCPCM 的制备方法

微胶囊相变材料的常用制备方法有如下 3 种[2]。

1）物理法。静电结合法、真空蒸发沉积法、喷雾干燥法和空气悬浮成膜法。

2）化学法。锐孔-凝固浴法、界面聚合法和原位聚合法。

3）物理化学法。相分离法(分水相、油相 2 种)、粉末床法、复凝聚法、熔化分散冷凝法和流化床工艺。

MCPCM 的性能会随其制备方法的不同而产生相应变化。在上述制备方法中,原位聚合法、界面聚合法及复凝聚法因其独有的工艺和优异的产物性能,使之成为近年来 MCPCM 制备的优选之法,下面就其工艺做简要阐述。

在原位聚合过程中,反应性单体及聚合引发剂全部位于连续相或分散相,即全部置于芯材的外侧或内侧。所述整个反应系统中,聚合单体在均一相中可溶,聚合产物不可溶,而聚合反应发生在所述芯材液滴的表面。反应初始阶段,可聚合单体产生低分子量的预聚物,随反应持续进行,分子量逐渐增加的预聚物沉积在芯材表面,最终芯材被连续聚合反应产生的高聚物完整包覆,形成密闭的胶囊外壳,这可能是使用缩聚反应的均聚物,共聚物等聚合原位聚合微胶囊化。许多常用的聚合反应如共聚、均聚、缩聚等都可应用此法。原位聚合法制备微胶囊相变材料主要受这几种因素影响[3]:聚合体系的调节酸度方式及最终溶液的 pH 值;所用芯材与壁材单体或预聚体的质量比,即常说的芯壁比;乳化剂类型及其用量;聚合温度;均质速率;添加剂如成核剂、交联剂,无机盐等。王立新等[4]选择三聚氰胺甲醛树脂作为微胶囊壳材,原位聚合包覆一种相变点为 24 ℃的相变材料 A,制得一种可用于墙体材料的相变储热微胶囊,该种墙体具有自调温功能。郑立辉等[5]以芯材低熔点石蜡,原料尿素-甲醛预聚体,原位聚合制得石蜡-尿醛树脂微胶囊,樊耀峰等[6]亦是采取此法合成了一种囊芯为环己烷和正十八烷、囊壁为三聚氰胺-甲醛树脂的相变微胶囊。

界面聚合主要用于包覆溶液系统。主要操作:将芯材分散或乳化在溶有壳材单体反应物的连续相中;将含油溶性反应物的油相分散于水相中或将含水溶性反应物的水相分散于油相中,添加适宜乳化剂,高速均质,得到油/水乳液或水/油乳液;调节聚合温度,添加引发剂,并同时搅拌,反应开始,两相反应物发生移动,并在芯材液滴的表面发生反应,形成聚合物外壳。原位聚合中,单体仅由连续相或分散相中的一个提供,比较可知,界面聚合具有更快的反应速度,更温和的反应条件。此外,界面聚合对反应物纯度和原料配比的要求也不如原位聚合高。界面聚合法合成相变微胶囊几个主要的影响因素有[3]:聚合反应温度;反应单体配料比;聚合体系 pH 值;溶剂性质;流体动力学因素(主要体现为均质速率);乳化剂种类及添加量。万贤等[7]以芯材低熔点石蜡、壁材四乙撑五胺和异佛尔酮二异氰酸酯、乳化剂 tween60 和 span60 界面聚合合成了一种复合 MCPCM,其可添加到功能热流体。Zou 等[8]引发二元胺与甲苯二异氰酸酯反应,界面聚合成功合成了正十六烷-聚脲复合微胶囊相变材料。

复凝聚法也是一种相变微胶囊常用制备技术。

它以 2 种或更多具有相反电荷的聚合物作为壁材原料,在芯、壁材均匀分散的混合水溶液体系中,适当稀释,调整温度、pH 值,添加无机盐或其他物质,以使相反电荷间发生静电作用,产生相互吸附而致其溶解度下降,进而发生相分离,最后胶体从反应体系中凝聚出来。此法能否成功的关键在于 2 种具有相反电荷的聚合物离子是否具有最适混合比,即正负电荷数量是否相等。非水溶性液体或固体尤为适用该法,常用具相反电荷聚合物对有:白蛋白与海藻酸、聚赖氨酸与海藻酸盐、阿拉伯胶与白蛋白、阿拉伯胶与明胶等。Hawlader 等人[9]以芯材石蜡,壁材明胶和阿拉伯树胶,复凝聚制备了一种 MCPCM,其粒径位于微米级。Yu Rong 等[10]采用该法制得了一种微胶囊储能材料,其芯材是四氯乙烯,壁材由明胶与苯乙烯-马来酸酐共聚得到,密封性能优良。

1.3　MCPCM 的应用领域

微胶囊相变材料较传统的相变材料具有较大优势,微胶囊化是传统相变材料易出现的过冷、相分离、易泄漏、腐蚀性及稳定性等问题的有效解决办法。这是因为在 MCPCM 应用过程中,芯材产生固液转变,外壳在整个相变进程中始终保持不变,因此,其宏观形貌一直显示为固态,这种特性使之可以防止相变材料在相变过程中发生渗漏,阻止相变材料与环境发生腐蚀或化学反应。MCPCM 颗粒小且均匀,易于封装,且有较大的比面积,可强化传热,增大传热面积,提高效率。同时,也可将 MCPCM 与各种高分子原料掺混,制备性能更加优异的复合高分子材料,拓宽相变材料的应用范围,满足不同行业要求。此外,MCPCM 可在-30 ~ 1000 ℃内储存 50 ~ 300 J/g 的能量,并在储、放能过程中保持等温或近似等温,热流和温度基本恒定,这种性能必将带来 MCPCM 在另一方向的研究及应用。

目前,微胶囊相变材料的应用主要可以分为 2 个方向[11]:一是其相变温控特性的利用,将其应用于军事目标[12]、纺织品[13-14]、建筑物[15-16]等,达到调控温度(低温保藏、冷链运输等)、改善热防护性(保温服、调温建筑涂料等)的目的;二是其相变潜热的利用,MCPCM 储能密度高、相变潜热大、物化性能稳定、颗粒细小且易于封装,将其掺混于各种热交换流体介质如水、空气等,大量应用于工业热交换领域如冷却剂[17]、热能输送[18-19]等,可极大提高流体介质的热交换性能。

2　乙烯基微胶囊相变材料的研究进展

当前,在 MCPCM 的制备中,其囊壁材料多数均采用聚氨酯[20]、三聚氰胺-甲醛树脂[6]、脲醛树脂[21]等缩聚类高分子材料,这些材料虽具有较优异的化学稳定性,但其合成过程中需加入易挥发的甲醛等有害物质,不仅污染环境,而且危害人们的健康,故而限制了微胶囊相变材料在食品、药品等重要领域的应用。而乙烯基系微胶囊相变材料的制备,以乙烯基系聚合物作为微胶囊壁材,反应过程中单体双键的共聚无需添加甲醛,从而避免了此类问题,使其成为近年来企业、学校及各大研究所的关注热点。

徐伟箭等[22]利用高分子壳材苯乙烯-二乙烯基苯,芯材正十八烷,原位聚合制得了一种新型微胶囊,讨论了微胶囊形貌随共单体丙烯酸加入量不同的改变,结果表明若想得到形貌规整、表面光滑的微胶囊,加入共单体丙烯酸将是有效的手段。叶玉花等[23]以石蜡为芯材,以聚脲作为第一层壁材,苯乙烯-二乙烯基苯作为第 2 层壁材,制备了相变温度位于 16 ℃左右的相变储能微胶囊,该合成的微胶囊在 150 ℃以下无质量损失,能承受较高温度,其蓄热能力高达 80 J/g。另外,笔者也发现制备的微胶囊蓄热能力与芯壁比密切相关,具有比值越大储热潜能越高的趋势。胡广东等[24]通过原位聚合法合成了一种以聚甲基丙烯酸甲酯为壳材,二元复合相变材料为芯材的相变材料微胶囊,该胶囊具有蓄热、调温功能,相变潜热较大,相变温度范围较宽,热稳定性也较好。单晓辉等[25]以苯乙烯与共聚单体甲基丙烯酸乳液聚合合成的共聚物作壁材,以十二烷基硫酸钠(SDS)作乳化剂,包覆相变材料正十八烷制得一种相变微胶囊。研究发现采用质量分数为 1.8% 的 AIBN 作引发剂,乳化时间 30 min,得到的微胶囊表面光滑,粒径大小为 5 μm 左右,粒径分布均匀,分散性较好,壁材具有一定的耐热性,微胶囊相变热焓为 137.5 J/g,同时发现,交联剂选取二乙烯基苯不利于微胶囊成囊。张艳辉等[26]在室温下以 BPO-DMA 为氧化还原引发剂,采用悬浮聚合法合成了乙二醇双硬脂酸酯(EGDS)-PMMA 微胶囊相变材料。结果发现当 BPO 加入量为 1%,DMA 为 0.2% 时,所得微胶囊成均匀球形,粒径分布在 1 ~ 5 μm 范围,并且微胶囊相变潜热随芯壳比的增加而增大,最大相变潜热达 85.34 J/g,芯材含量达

64.6%，且显著增强了相变材料的热稳定性。

此外，关于乙烯基系 MCPCM 的制备，国内近些年也已申请了部分专利[27-30]。

3 结语

微胶囊相变材料较传统的相变材料具有较大优势，微胶囊化是传统相变材料易出现的过冷、相分离、易泄漏、腐蚀性及稳定性等问题的有效解决办法。现已报道的较为安全的乙烯基微胶囊相变材料中普遍存在一些问题，如复杂的工艺流程、较低的循环耐久性、较低的相变材料包覆效率、较差的封装牢固性、昂贵的材料制备成本等。由此，优化制备工艺，寻找适合工业生产的、廉价的材料，降低乙烯基微胶囊生产成本，提高其包覆效率，改善乙烯基相变微胶囊性能就成为今后的研究热点和方向。

参考文献：

[1] 吴晓，温玉全，杨莉燕，等. 微胶囊相变材料的制备及应用[J]. 化学世界，2007，48(10)：625-628.
WU Xiao, WEN Yu-quan, YANG Li-yan, et al. Microencapsulated Phase Change Materials Preparation and Application [J]. Chemical World, 2007, 48(10): 625-628.

[2] 杨骁博，袁卫星，姜军. 不同温区相变微胶囊的制备及研究进展[J]. 制冷，2009，28(4)：49-57.
YANG Xiao-bo, YUAN Wei-xing, JIANG Jun. Different Temperature Phase Change Microcapsules Preparation and Research Progress[J]. Refrigeration, 2009, 28(4): 49-57.

[3] 庄秋虹，张正国，方晓明. 微/纳米胶囊相变材料的制备及应用进展[J]. 化工进展，2006，25(4)：388-391.
ZHUANG Qiu-hong, ZHANG Zheng-guo, FANG Xiao-ming. Micro/Nano Encapsulated Phase Change Material Preparation and Its Application Progress[J]. Engineering Progress, 2006, 25(4): 388-391.

[4] 王立新，苏峻峰，任丽. 相变储热微胶囊的研制[J]. 高分子材料科学与工程，2005，21(1)：276-279.
WANG Li-xin, SU Jun-feng, REN Li. Microencapsulated Thermal Storage Material Development[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(1): 276-279.

[5] 郑立辉，方美华，程四清，等. 微胶囊化石蜡的制备和热性能[J]. 应用化学，2004，21(2)：200-202.
ZHENG Li-hui, FANG Mei-hua, CHENG Si-qing, et al. Microencapsulated Paraffin Preparation and Thermal Properties [J]. Applied Chemistry, 2004, 21(2): 200-202.

[6] 樊耀峰，张兴祥，王学晨，等. 相变材料纳米胶囊的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程，2005，21(1)：288-292.
FAN Yao-feng, ZHANG Xing-xiang, WANG Xue-chen, et al. Nano Encapsulated Phase Change Materials Preparation and Properties [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(1): 288-292.

[7] 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.
WAN Xian, WANG Yi, XU Jun, et al. Used in Functional Phase Change Thermal Fluid Microcapsules Preparation and Characterization[J]. Plastics, 2006, 35(5): 11-14.

[8] ZOU Guang-long, LAN Xiao-zheng, TAN Zhi-cheng. Microencapsulation of n-Hexadecane as a Phase Change Material in Polyurea[J]. Acta Phys Chim Sin, 2004, 20(1): 90-93.

[9] HAWLADER M N, UDDIN M S, KHIN M M. Microencapsulated PCM Thermal-energy Storage System [J]. Applied Energy, 2003, 74(2): 195-202.

[10] YU Rong, CHEN Hong-zheng, WEI Da-cheng, et al. Microcapsules with Compact Membrane Structure from Gelatin and Styrene-maleic an Hydride Copolymer by Complex Coacervation [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem, 2004, 242: 17-20.

[11] 于娜娜，高志谨，王晓敏，等. 微胶囊相变储能材料制备工艺现状[J]. 化工中间体，2009，28(4)：9-13.
YU Na-na, GAO Zhi-jin, WANG Xiao-min, et al. Microencapsulated Phase Change Material Preparation Process Status[J]. Chemical Intermediates, 2009, 28(4): 9-13.

[12] MCKINNEY R A, BRYANT Y G, COLVIN D P. Method of Reducing Infrared View Ability of Objects: US, 6373058 [P]. 2002.

[13] 展义臻，朱平，张建波，等. 相变调温海藻纤维的制备与性能研究[J]. 印染助剂，2006，12(23)：20-23.
ZHAN Yi-zhen, ZHU Ping, ZHANG Jian-bo, et al. The Phase Change Thermostat Seaweed Fibers Preparation and Properties[J]. Auxiliaries, 2006, 12(23): 20-23.

[14] ZHANG Xing-xiang, FAN Yao-feng, TAO Xiao-ming, et al. Crystallization and Prevention of Super Cooling of Microencapsulated Nalkanes[J]. J Colloid Polym Sci, 2005, 281: 299-302.

[15] 吕石磊，冯国会，付英会，等. 可用于北方寒冷地区的含脂酸类 PCM 的相变墙板的 DSC 分析[J]. 节能，2004(3)：36-38.
LYU Shi-lei, FENG Guo-hui, FU Ying-hui, et al. Available for Northern Cold Regions Containing Fatty Acid Classes PCM Phase Change Wallboard DSC Analysis[J]. Energy, 2004(3): 36-38.

[16] 林坤平，张寅平，狄洪发，等. 定形相变材料蓄热地板电

采暖系统热性能[J]. 清华大学学报(自然科学版),2004,44(12):1618-1621.
LIN Kun-ping,ZHANG Yin-ping,DI Hong-fa,et al. Thermal Performance of Phase Change Material Floor Electric Heating System[J]. Tsinghua University (Natural Science Edition),2004,44(12):1618-1621.

[17] 饶宇,林贵平,罗燕,等. 应用于强化传热的相变材料微胶囊的制备及特性[J]. 航空动力学报,2005,20(4):129-133.
RAO Yu, LIN Gui-ping, LUO Yan, et al. Applied to Enhance Heat Transfer Microencapsulated Phase Change Material Preparation and Characterization[J]. Aerospace,2005,20(4):129-133.

[18] 胡先旭,张寅平,等. 壁温条件下潜热型功能热流体换热强化机理的理论研究[J]. 太阳能学报,2002,23(5):626-633.
HU Xian-xu, ZHANG Yin-ping. Dive Wall Temperature Conditions Functionally Thermal Fluid Heat Transfer Enhancement Theoretical Study[J]. Solar Technology,2002,23(5):626-633.

[19] 郝睿,赵镇南. 微胶囊化相变悬浮液层流传热强化的参数分析[J]. 工程热物理学报,2006,27(2):1-4.
HAO Rui, ZHAO Zhen-nan. Microencapsulated Phase Change Layer Convective Heat Strengthened Suspension Parametric Analysis [J]. Engineering Thermo Physics,2006,27(2):1-4.

[20] 陆少锋,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.
LU Shao-feng, XING Jian-wei, WU Chin, et al. Interfacial Polymerization Polyuria/Polyurethane Double Microencapsulated Phase Change Materials Research and Performance [J]. Polymer Materials Science and Engineering,2011,27(1):17-19.

[21] 单其艳,杨铭,冉瑞龙,等. 脲醛树脂-石蜡相变微胶囊的制备及性能研究[J]. 上海纺织科技,2012,40(7):13-15.
SHAN Qi-yan, YANG Ming, RAN Rui-long, et al. Urea-formaldehyde Resin-paraffin Phase Change Microcapsules Preparation and Properties [J]. Shanghai Textile Science and Technology,2012,40(7):13-15.

[22] 徐伟箭,陈海明,熊远钦,等. 相变物质正十八烷微胶囊的制备和表征[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2005,32(1):69-72.
XU Wei-jian,CHEN Hai-ming,XIONG Yuan-qin,et al. Octadecane Phase Change Material Microcapsules Preparation and Characterization[J]. Journal of Hunan University (Natural Science Edition),2005,32(1):69-72.

[23] 叶玉花,刘成岑,窦涛. 一种致密的相变储能微胶囊的制备与表征[J]. 应用化学,2007,24(11):1318-1321.
YE Yu-hua, LIU Cheng-cen, DOU Tao. A Dense Phase Change Energy Storage Microcapsules Preparation and Characterization[J]. Applied Chemistry,2007,24(11):1318-1321.

[24] 胡广东,邹黎明,徐速,等. 复合相变材料/聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊的制备及表征[J]. 合成纤维,2011(1):20-23.
HU Guang-dong, ZOU Li-ming, XU Su, et al. Composite Phase Change Material/Poly(Methyl Methacrylate) Microcapsules Preparation and Characterization[J]. Synthetic Fiber,2011(1):20-23.

[25] 单晓辉,裴广玲,付中玉. 相变材料微胶囊的制备与性能表征[J]. 北京服装学院学报,2011,31(2):19-24.
SHAN Xiao-hui, PEI Guang-ling, FU Zhong-yu. Microencapsulated Phase Change Materials Preparation and Characterization [J]. Beijing Institute of Clothing Technology,2011,31(2):19-24.

[26] 张艳辉,邓建国,黄奕刚. 乙二醇双硬脂酸酯/PMMA 核壳储能微胶囊制备[J]. 化工进展,2012,31(3):580-585.
ZHANG Yan-hui,DENG Jian-guo,HUANG Yi-gang. Glycol Di-stearate/PMMA Core-shell Storage Microcapsules [J]. Industry and Engineering Progress,2012,31(3):580-585.

[27] 赖茂柏,杜如虚,孙蓉,等. 一种界面聚合法制备的相变储能微胶囊及其方法:中国,101306341[P]. 2008-11-19.
LAI Mao-bo, DU Ru-xu, SUN Rong, et al. An Interfacial Polymerization Prepared Microencapsulated Phase Change Material and Its Method:Chinese,101306341[P]. 2008-11-19.

[28] 王建平,张兴祥,张学静,等. 一种相变材料微胶囊的制备方法:中国,101717618[P]. 2010-06-02.
WANG Jian-ping,ZHANG Xing-xiang,ZHANG Xue-jing,et al. A Phase Change Microcapsules Preparation Methods: China,101717618[P]. 2010-06-02.

[29] 唐国翌,李伟,马素德. 一种含相变储能微胶囊组装物的制备方法:中国,101838520[P]. 2010-09-22.
TANG Guo-yi,LI Wei,MA Su-de. A Preparation Method of the Microcapsule Containing Phase Change Energy Storage Assembly:China,101838520[P]. 2010-09-22.

[30] 杨振忠,王彦红,张成亮. 一种复杂结构的相变微胶囊及其制备方法:中国,102653671[P]. 2012-09-05.
YANG Zhen-zhong, WANG Yan-hong, ZHANG Cheng-liang. A Complex Structure Microencapsulated Phase Change Material and Its Preparation Method: China, 102653671 [P]. 2012-09-05.