

包装材料

二元复合芯材相变微胶囊性能的影响因素

马琼¹, 王军^{1,2}, 张小英¹

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: **目的** 在制备相变温度位于温控包装要求 2~10 ℃ 区间内的微胶囊基础上, 通过设计正交试验, 研究芯壁比、乳化剂用量、均质速率等因素以及助剂 NaCl 对微胶囊性能和表观形貌的影响。**方法** 以正十二醇/正癸醇为芯材, 以三聚氰胺改性的脲醛树脂作为壁材, 采用原位聚合法制备二元复合芯材相变材料微胶囊。利用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)等对样品进行分析和表征。**结果** 对微胶囊相变温度的影响程度是均质速率>芯壁比>乳化剂用量, 对包覆率的影响程度是乳化剂用量>芯壁比>均质速率。加入一定量的 NaCl 能显著提高微胶囊的相变潜热, 使微胶囊的包覆率由 67.41%升高到 89.76%。NaCl 的加入可能提高了壁材的性能, 增加了微胶囊的坚固程度, 提高了芯材的包覆率。所得相变微胶囊表面更加光滑圆整, 粒径更加均匀, 但 NaCl 的加入也使得胶囊更加集聚。**结论** 通过便宜易得的原材料, 制备出了符合温控包装要求的微胶囊, 并通过讨论得出了不同因素对微胶囊性能和表观相貌的影响情况。

关键词: 正十二醇; 正癸醇; 正交试验; NaCl; 微胶囊

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)19-0044-06

Influent Factors of Performance of Binary Composite Core Material Phase Change Microcapsule

MA Qiong¹, WANG Jun^{1,2}, ZHANG Xiao-ying¹

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: On the basis of preparing the microcapsule whose phase transition temperature just keeps 2~10 ℃ within the range of temperature-controlled packaging, the work aims to discuss the effects of ratio of core to wall, amount of emulsifier, homogeneous rate and NaCl on the properties and morphologies of the microcapsules by orthogonal test. The binary composite core microencapsulated phase change material was prepared by in-situ polymerization with binary combination phase change material dodecanol/decanol as the core materials, urea and methyl aldehyde as the raw material for the wall with melamine as the modifier. The properties of the products were analyzed and characterized by SEM, DSC, TGA and FT-IR. Experimental results showed that the influence to the phase change temperature of microcapsule was the homogeneous rate > the ratio of core > the amount of emulsifier, and the influence to the cladding rate of microcapsule was the amount of emulsifier > the ratio of core > the homogeneous rate. The latent heat of microcapsules was improved greatly by adding NaCl, which made microcapsules encapsulation efficiency increased from 67.41 % to 89.76%. The addition of NaCl could improve the performance of the wall, making the microcapsules stronger and improving the cladding ratio of core materials. The surface of phase change microcapsules was more smooth and the particle size was

收稿日期: 2016-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(51205167); 中央高校基本科研业务费重点项目(JUSRP51403A)

作者简介: 马琼(1991—), 女, 河南许昌人, 江南大学硕士生, 主攻冷链物流。

通讯作者: 王军(1982—), 男, 安徽巢湖人, 江南大学教授, 主要研究方向为包装动力学。

more uniform, but agglomeration phenomenon was more obvious with the addition of NaCl. In conclusion, microcapsules meeting temperature-controlled packaging requirements can be prepared with raw materials that are cheap and easy to get. Different effects of influential factors on the properties and morphologies of the microcapsules are discussed.

KEY WORDS: dodecanol; decanol; orthogonal test; NaCl; microcapsule

相变材料在相变过程中可以吸收或释放大潜热, 广泛应用于热量储存及温度控制领域。相变材料按照化学组成主要分为无机、有机和复合相变材料, 其中复合相变材料因其相变温度可调、兼具无机和有机相变材料的种种优点而受到广泛关注^[1]。相变材料微胶囊(MCPCM)是借助于微胶囊制备工艺, 运用成膜材料把固体或液体芯材包覆完整, 从而制得的一类拥有核壳结构的新型复合相变材料^[2]。

目前, 对微胶囊制备过程以及相关性能的影响因素研究已经越来越多。已有研究表明^[3], MCPCM 的核壳比例、粒径大小及分布等参数直接影响它的贮热性能和应用, 而这些参数除了与制备方法有关外, 更多地依赖于制备过程中乳化剂的种类、用量以及乳化转速等因素的控制。Boh^[4]研究发现, 在芯壁比固定的情况下, 微胶囊粒径越大, 壁壳的渗透性越大, 力学强度越差。Su^[5]研究发现, 随搅拌速度的增大, 微胶囊的平均粒径迅速减小。除上述因素外, NaCl 的使用对微胶囊的形成也有着较大的影响。鄢瑛^[6]等研究发现一定量的 NaCl 能显著提高微胶囊的相变潜热和包覆率。罗永平^[7]讨论了不同质量分数的 NaCl 溶液对微胶囊微观形貌、平均粒径以及包覆率的影响, 实验结果表明 NaCl 质量分数为 4% 时, 微胶囊的分散性最好, 粒径大小最均匀, 包覆率最高。张述东^[8]研究发现, 加入质量分数为 10% 的 NaCl 可得到更坚固的微胶囊, 且微胶囊的颗粒均匀性和分散效果明显增加, 包覆率有所提高。

温控包装是指可以保证温度敏感性产品在保存、输送、分售直至被消费者使用整个过程中的每个环节从始至终均处于合适的温度条件下, 不致因外界热力而损坏, 保证产品品质的一种特殊的包装形式^[9]。不同产品有不同的保温要求^[10], 其中 2 ~ 10 °C 是温控包装中应用最广泛的温度范围。该实验以正十二醇/正癸醇为复合芯材, 少量三聚氰胺能提高以脲醛树脂为壁材的微胶囊的热分解温度^[11], 因此以三聚氰胺改性的脲醛树脂作为壁材, 采用原位聚合法制备相变材料微胶囊, 并以此为基础通过设计正交试验, 研究芯壁比、乳

剂用量、均质速率等因素以及助剂 NaCl 对微胶囊热性能和表观形貌的影响, 以得到相变温度位于温控包装要求 2 ~ 10 °C 内的微胶囊, 为微胶囊的制备条件提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 主要原料与仪器

原料: 尿素、三聚氰胺、甲醛、正十二醇、正癸醇、曲拉通 X-100、一水合柠檬酸, 化学纯 CP; 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、NaCl, 分析纯 AR; 去离子水, 实验室自制。

仪器: B-220 恒温水浴锅, 上海亚荣生化仪器厂; MS300 数显磁力搅拌器, 上海般特仪器制造有限公司; FJ200-SH 数显高速分散均质机, 上海标本模型厂; AB204-N 分析天平, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司; DHG-9240A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; TGA Q500 热重分析仪, 美国 TA 仪器; DSC Q2000 差示扫描量热仪, 美国 TA 仪器; S-4800 扫描电子显微镜, 日本日立株式会社公司; 傅里叶红外光谱仪 IS10, 美国 Nicolet 公司; Tecnai20 透射电子显微镜, 上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 微胶囊制备过程

将 5 g 尿素、1 g 三聚氰胺和 13 g 甲醛溶液(质量分数为 37%) 混合, 加入一定量的去离子水, 用三乙醇胺调节 pH 值至 8.5, 85 °C 恒温搅拌 60 min, 得到透明的脲醛树脂预聚体溶液, 用适量去离子水稀释, 在快速搅拌下加入 20 mL 质量分数为 10% 的 NaCl 溶液; 将 0.4 g 十二烷基苯磺酸钠和 0.4 g 曲拉通 X-100 混合, 加入一定量去离子水, 70 °C 下搅拌得到乳化剂的水溶液; 将正十二醇 13.85 g 和正癸醇 6.15 g 混合, 30 °C 下搅拌 15 min, 得到芯材乳液, 并缓慢滴加到水溶液中, 于 85 °C 下搅拌 30 min 得到混合乳液; 将加了 NaCl 的脲醛树脂预聚体滴加到混合乳液中, 85 °C 下搅拌 5 min, 将所

将预混合溶液放在数显高速分散均质机上搅拌, 搅拌速度匀速调至 8000 r/min, 并保持 5 min 左右; 用质量分数为 10% 的一水合柠檬酸调节上述溶液 pH 值至 2.7 左右; 将上述所得微细乳液转移入配有搅拌器、冷凝管及加料口的四口圆底烧瓶, 水浴温度为 70 °C, 搅拌 4 h; 用质量分数为 30% 的乙醇和去离子水洗涤、抽滤 3 次, 收集滤饼, 于恒温鼓风干燥箱中 37 °C 干燥 24 h 至恒重, 即得复合芯材微胶囊粉末。

1.3 微胶囊的性能测试及表征

相变微胶囊的相变温度和相变潜热采用美国 TA 仪器公司生产的 DSC Q2000 测试表征, 氮气保护, 称取样品质量为 6 ~ 10 mg, 温度区间为 20 ~ 30 °C, 升降温速率为 10 °C/min。微胶囊的热稳定性(耐热温度)采用美国 TA 仪器公司的 TGA Q500 仪器测试表征出来。测试过程氮气保护, 测试温度区间为 30 ~ 500 °C, 升温速率为 10 °C/min。

将制得的微胶囊样品用双面胶粘附于样品盘上, 并在样品表面喷金, 采用日本日立株式会社生产的 S-4800 型扫描电子显微镜观察微胶囊的表观形貌。采用美国 Nicolet 公司生产的傅里叶红外光谱仪 IS10 对相变芯材正十二醇、正癸醇、三聚氰胺改性的脲醛树脂、正交试验优选制备的正十二醇/正癸醇微胶囊粉末进行红外扫描分析。

2 结果与讨论

2.1 正十二醇/正癸醇微胶囊的化学结构分析

将相变材料正癸醇、正十二醇、三聚氰胺改性的脲醛树脂及合成的微胶囊分别进行 FT-IR 分析, 结果见图 1。

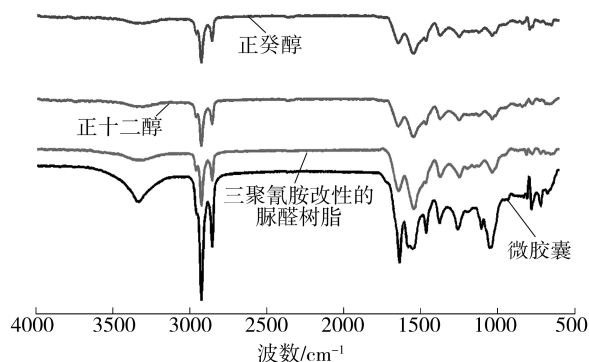


图 1 相变材料包覆前后的红外谱图

Fig.1 Infrared spectra of the phase change material before and after covered

在正癸醇和正十二醇的红外谱图中, 2920.30 cm^{-1} 附近为 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 2884.07 cm^{-1} 附近为 —CH₃ 基团伸缩振动吸收峰, 1531.25 cm^{-1} 附近为 —CH₃ 基团伸缩振动吸收峰, 1500.66 cm^{-1} 附近为 —CH₂ 基团的不对称变形振动吸收峰, 1104.56 cm^{-1} 附近为伯醇 C—O 的伸缩振动吸收峰。在三聚氰胺改性的脲醛树脂的红外谱图中, 3368.36 cm^{-1} 处吸收峰的峰型较宽, 这是由于分子之间氢键的相互作用使得 N—H 和 O—H 重叠在一起, 它们的伸缩振动引起了该吸收峰的形成, 2970.20 cm^{-1} 附近为饱和碳的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1648.34 cm^{-1} 附近为 C=C 的伸缩振动吸收峰, 1543.20 cm^{-1} 附近为 C=N—H 的变角振动吸收峰, 1000 cm^{-1} 附近为三聚氰胺中三嗪环 C=N 的伸缩振动峰。从微胶囊的红外谱图中可知, 它具有前三者的所有特征吸收峰, 由此说明了所制微胶囊是由聚合产生的经三聚氰胺改性的脲醛树脂包覆相变材料正十二醇和正癸醇。

2.2 正十二醇/正癸醇微胶囊的包覆率

相变材料微胶囊包覆率的计算公式^[12]为:

$$\eta = \frac{X}{W} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为相变材料微胶囊的包覆率; X 为微胶囊芯材的质量分数; W 为芯材投料的质量分数。它们的计算式如下:

$$X = \frac{H_w}{H_p} \times 100\% \quad (2)$$

$$W = \frac{m_{\text{芯}}}{m_{\text{总}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: H_w 为微胶囊的相变潜热; H_p 为纯芯材的相变潜热; $m_{\text{芯}}$ 为微胶囊中的芯材质量; $m_{\text{总}}$ 是微胶囊中芯材和壁材的总质量。

由此可知, 在芯材一定的情况下, 影响微胶囊包覆率的因素包括芯壁比以及实验过程中的其他影响因素。文中以包覆率为评价指标, 对实验产物进行分析。

2.3 正交试验因素对微胶囊热性能的影响

胡孝才^[13]指出正十二醇/正癸醇混合液的理论共熔质量比为 29.6 : 70.4, 理论相变温度是 0.25 °C, 理论相变潜热是 189 J/g。通过对不同比例纯复合芯材正十二醇/正癸醇混合液的制备, 并对其相变

温度进行测试,发现当正十二醇/正癸醇的质量比为 2.25 : 1 时,复合芯材相变温度为 8.50 ℃,相变潜热为 178.4 J/g,最接近该实验对相变温度的要求,复合芯材的 DSC 曲线见图 2。从图 2 中可看出,相变过程有多个相变峰出现,这是因为该比例不是正十二醇/正癸醇的最佳共熔质量比,所以相变过程中会有两者的共融部分,同时也会出现一部分正十二醇和正癸醇单独发生相变的情况。又根据十二醇/癸醇二元共晶体系相图^[13]可预测,当混合液中癸醇物质的量是 0.33 mol,十二醇物质的量是 0.67 mol(此时正十二醇/正癸醇质量比为 2.25 : 1)左右时,癸醇相变温度为-13 ℃,十二醇相变温度为 10 ℃,都比单芯材的相变温度低。

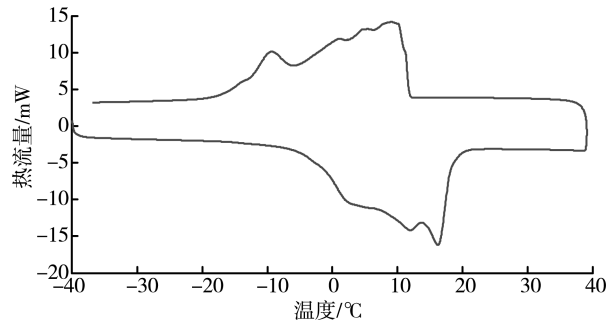


图 2 复合芯材正十二醇/正癸醇 DSC 曲线
Fig.2 The DSC curve of composite core material dodecanol / decanol

该实验选择芯材质量比 2.25 : 1 为基准制备微胶囊,并在该基础上设计正交试验,研究芯壁比、乳化剂用量、均质速率对微胶囊相变温度(t)、相变潜热(Q)和包覆率(η)的影响。正交试验方案设计, DSC 表征结果以及对微胶囊相变温度和包覆率进行极差分析结果见表 1—3,其中 A 为芯壁质量比; B 为乳化剂占芯材和壁材总质量的质量分数; C 为均质速率。

由表 3 可见,对微胶囊相变温度的影响程度是均质速率>芯壁比>乳化剂用量,对微胶囊包覆率的影响程度是乳化剂用量>芯壁比>均质速率。正交试验所得微胶囊的相变温度分布在 2.92 ~ 8.84 ℃内,与复合芯材的相变温度(8.50 ℃)不一致,并且有一定的波动,造成此现象的原因可能是因为微胶囊的相变温度主要来自于芯材的相变温度,但复合芯材在相变过程中一定程度上会受上述实验过程因素的影响。此外,如上文所述,2.25 : 1 也不是正十二醇/正癸醇的最佳共熔质量比,此状态下的复合芯材不稳定,混合程度也不尽相同,因此相变温度会有一定的波动。以微胶囊包覆率

表 1 正交试验因素水平
Tab.1 Factors and levels of orthogonal test form

水平	A	$B/\%$	$C/(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$
1	2 : 1	4	8000
2	3 : 1	6	9000
3	4 : 1	8	10 000

表 2 正交试验方案 DSC 表征结果
Tab.2 DSC results of orthogonal test of microcapsules

试验 序号	试验水平			相变 温度/℃	相变潜热/ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	包覆率%
	A	B	C			
1	1	1	1	4.69	85.18	71.7
2	1	2	3	4.48	81.04	68.1
3	1	3	2	2.92	58.63	49.3
4	2	1	3	6.08	82.46	61.7
5	2	2	2	4.54	90.13	67.4
6	2	3	1	8.84	84.82	63.4
7	3	1	2	4.34	114.0	79.9
8	3	2	1	6.75	85.28	59.8
9	3	3	3	6.58	105.0	73.6

表 3 相变温度和包覆率极差分析
Tab.3 The range analysis of t and η

水平 均值	相变温度			包覆率		
	A	B	C	A	B	C
k_1	4.03	5.04	6.76	63.0	71.1	65.0
k_2	6.48	5.26	3.93	64.2	65.1	65.5
k_3	5.89	6.11	5.71	71.1	62.1	67.8
R	2.45	1.07	2.83	8.1	9	2.8

为评价指标,最佳配方是 $A_3B_1C_3$,即芯壁比为 4 : 1,乳化剂质量分数为 4%,均质速率为 10 000 r/min。以该最佳配方制备正十二醇/正癸醇微胶囊, DSC 曲线见图 3,相变温度为 3.90 ℃,相变潜热为 117.3 J/g,包覆率为 82.5%。另外通过对比发现微胶囊的相变潜热随着芯壁比的增加而增加,但增加到一定程度后,由于芯材过多,壁材不能全部包覆芯材。该实验中当芯壁比为 4 : 1 时,因反应所得

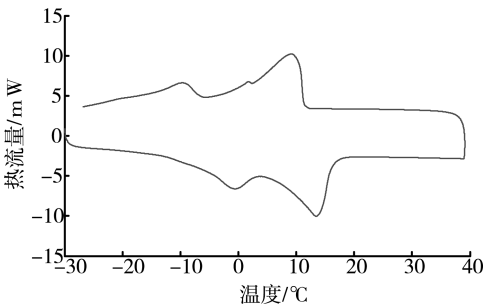


图 3 优选配方正十二醇/正癸醇微胶囊 DSC 曲线
Fig.3 The DSC curve of the preferred formulation dodecanol / decanol microcapsules

微胶囊表面覆有部分未完全被包覆的芯材,故呈粘稠状,并且抽滤困难,使测得的微胶囊相变潜热偏大,并且经干燥后伴有结块现象,分散不均匀。微胶囊芯壁比不可过高,以3:1为最合适。

2.4 NaCl 溶液对微胶囊热性能的影响

该实验以正十二醇和正癸醇质量比为2.25:1的微胶囊为基准,制备过程中添加质量分数为10%的NaCl溶液,研究NaCl对微胶囊热性能的影响。NaCl加入前后微胶囊的DSC曲线见图4,表征结果见表4。由表4可知,加入NaCl后微胶囊的相变潜热有了显著提高,包覆率升高了22.35%。加了相同质量的NaCl溶液后所得纯芯材正十二醇/正癸醇的DSC曲线见图5,其相变温度为-20.49℃,相变潜热为67.94 J/g。对比图2和图5可知,加了NaCl之后,有机纯芯材的相变温度和相变潜热都有大幅度的下降;可推测加入一定量的NaCl后,所得微胶囊相变潜热有了很大提高的原因并不是NaCl提高了复合芯材的相变潜热,而有可能是提高了壁材的分解温度从而提高了微胶囊的稳定性,增加了微胶囊的坚固程度,提高了芯材的包覆率^[14],故而提高了微胶囊的相变潜热。

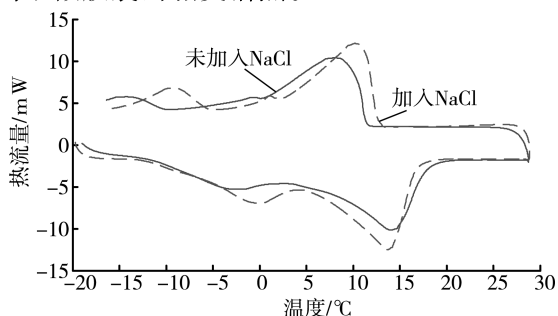


图4 加入NaCl前后相变储能微胶囊DSC曲线
Fig.4 The DSC curves of microcapsules with and without NaCl

表4 加入NaCl前后相变储能微胶囊DSC表征结果
Tab.4 The DSC characterization results of microcapsules with and without NaCl

试验	相变温度/℃	相变潜热/(J·g ⁻¹)	包覆率/%
未加入NaCl	4.54	90.20	67.41
加入NaCl	3.96	120.1	89.76

2.5 NaCl 对微胶囊表观形貌的影响

在洗涤抽滤过程中发现,加入NaCl后得到的微胶囊比未加入NaCl的微胶囊因粒径小所以抽滤

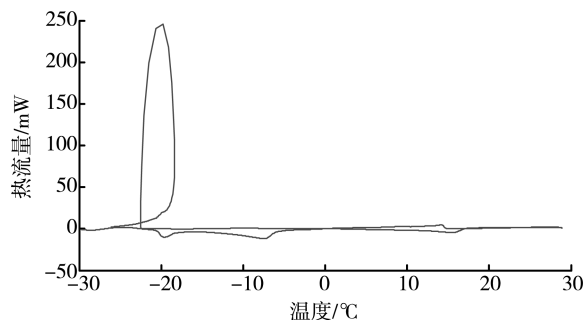


图5 加入NaCl后纯芯材正十二醇/正癸醇DSC曲线
Fig.5 The DSC curve of pure core material dodecanol/decanol with NaCl

时间较长,抽滤时有时因乳液过于粘稠必须经超声波振荡器处理后才能得到微胶囊粉末。加入NaCl前后所得微胶囊的扫描电镜图像见图6,比较可知,加入NaCl后微胶囊表面更加光滑圆整,无残余杂质附着在表面形成细小颗粒,粒径更加均匀,但所得微胶囊更加集聚,这可能是NaCl混入微胶囊囊壁膜中造成微胶囊间相互粘结^[15]。

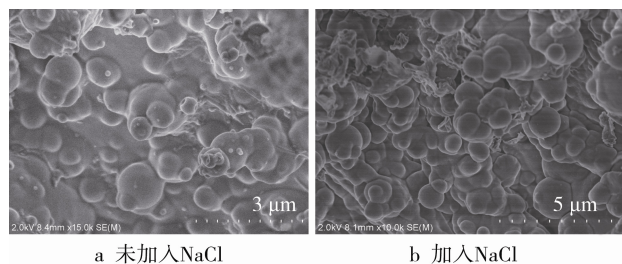


图6 NaCl对微胶囊表观相貌影响的SEM图
Fig.6 The SEM of morphologies of the microcapsules with and without NaCl

3 结语

文中以正十二醇/正癸醇为芯材,以三聚氰胺改性的脲醛树脂作为壁材,通过原位聚合法制备了二元复合芯材相变材料微胶囊。利用扫描电子显微镜、差示扫描量热仪、热重分析仪、傅里叶红外光谱仪等对样品进行分析和表征,以正十二醇和正癸醇质量比为2.25:1为基准,设计正交试验,讨论了芯壁比、乳化剂用量、均质速率等因素以及助剂NaCl对微胶囊性能和表观形貌的影响,得到了如下结论。

1) 对微胶囊相变温度的影响程度是均质速率>芯壁比>乳化剂用量,对包覆率的影响程度是乳化剂用量>芯壁比>均质速率。微胶囊的相变潜热随着芯壁比的增大而增加,但是增加到一定程度后,由于芯材过多,壁材不能全部包覆芯材,

特别是当芯壁质量比为4:1时,因反应所得微胶囊表面覆有部分未完全参加反应的芯材,故呈粘稠状,并且抽滤困难,使测得的相变潜热偏大,并且抽滤干燥后伴有结块现象。微胶囊芯壁质量比不可过高,以3:1为佳。

2) 加入一定量的NaCl能显著提高微胶囊的相变潜热,使微胶囊的包覆率由67.41%升高到89.76%。

3) NaCl的加入可能提高了壁材的性能,增加了微胶囊的坚固程度,提高了芯材的包覆率,所得相变微胶囊表面更加光滑,粒径更加均匀,但NaCl的加入也使得胶囊更加集聚。

参考文献:

- [1] 王茜. 有机/无机复合相变储热材料的制备与性能[D]. 天津: 天津大学, 2008.
WANG Qian. Preparation and Properties of Organic/Inorganic Phase Change Composite Materials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [2] 范传杰. 脲醛树脂壁材微胶囊的制备及其性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
FAN Chuan-jie. The Preparation of Urea-Formaldehyde Resin Microcapsule Wall Material and Its Performance Study[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.
- [3] 李祎, 于航, 刘淑娟. 相变材料微胶囊的国内外研究现状[J]. 能源技术, 2007(1): 4—10.
LI Yi, YU Hang, LIU Shu-juan. The Research Status at Home and Abroad of Phase Change Microcapsule[J]. Energy Technology, 2007(1): 4—10.
- [4] BOH B, KNEZ E, STARESINIC M. Microencapsulation of Higher Hydrocarbon Phase Change Materials by In-situ Polymerization[J]. Journal of Microencapsul, 2005, 22(7): 715—735.
- [5] SU J F, WANG S B, ZHOU J W, et al. Fabrication and Interfacial Morphologies of Methanol-melamine-formaldehyde (MMF) Shell Micro-PCMs/epoxy Composites[J]. Colloid & Polymer Science, 2011(2): 169—177.
- [6] 鄢瑛, 刘剑, 张会平. NaCl和分散剂对相变储能蜡微胶囊制备的影响[J]. 化工新型材料, 2009(1): 56—59.
YAN Ying, LIU Jian, ZHANG Hui-ping. Effects of NaCl and Dispersants on Preparation of Microencapsulated Phase Change Paraffin[J]. Chemical New Materials, 2009(1): 56—59.
- [7] 罗永平. 自修复微胶囊的合成与应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
LUO Yong-ping. Preparation and Properties of Self-Healing Microcapsules[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [8] 张述东, 雷艳惠, 赵芳霞, 等. 石蜡相变微胶囊的合成与表征[J]. 化工新型材料, 2013(11): 102—104.
ZHANG Shu-dong, LEI Yan-hui, ZHAO Fang-xia, et al. Synthesis and Characterization of Phase Change Paraffin Microencapsules[J]. Chemical New Materials, 2013(11): 102—104.
- [9] CHOI S J, BURGESS G. Practical Mathematical Model to Predict the Performance of Insulating Packages[J]. Packaging Technology & Science, 2007, 20(6): 369—380.
- [10] 高斯, 钱静. 保温包装整体设计及结构分析[J]. 包装工程, 2010, 31(7): 51—53.
GAO Si, QIAN Jing. The Overall Design and Structure Analysis of Thermal Insulation Packaging[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 51—53.
- [11] SONG Xiao-qiu, LI Yue-xia, WANG Jing-wen. Preparation and Characterization of Hexadecane Microcapsule Phase Change Materials by In-situ Polymerization[J]. Advanced Materials Research, 2013(5): 367—370.
- [12] 付生军. 有机无机复合/环糊精/脲醛和蜜胺树脂的微胶囊相变材料的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2010.
FU Sheng-jun. Urea-formaldehyde/melamine Resin Microencapsulated Phase Change Materials Research and the Modification of Organic and Inorganic Composite/CD Microencapsulated Phase Change Materials Research[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010.
- [13] 胡孝才. 有机二元混合相变蓄冷材料实验研究[D]. 广州: 广州大学, 2010.
HU Xiao-cai. Experimental Study on Mixed Phase Change Cool Storage Materials with Organic Two Element[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2010.
- [14] 李祎. 石蜡微胶囊的制备及影响因素研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
LI Yi-yu. The Preparation of Microencapsulated Paraffin and Research of the Effect Factor[D]. Shanghai: Tongji University, 2007.
- [15] 梁治齐, 李金华. 功能性乳化剂及乳状液[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
LIANG Zhi-qi, LI Jin-hua. Functional Emulsifying Agent and Emulsion[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2000.