http://pmse.scu.edu.cn

石蜡基相变微胶囊的制备及应用研究进展

邹楠楠，赵 庚，祝宝东，贺一哲，吴杰钊
（东北石油大学 新能源与材料学院，黑龙江 大庆 163318）

摘要：石蜡基相变微胶囊具有相变潜热大、过冷度小、化学稳定性好、可用性广以及成本低等优点，成为了近年来的研究热点。文中首先介绍了3类石蜡基相变微胶囊制备方法——化学法、物理机械法和物理化学法。化学法包括原位聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法以及界面聚合法；物理机械法包括喷雾干燥法和溶剂挥发法；物理化学法包括溶胶-凝胶法和凝聚法；并总结了上述方法对所制备微胶囊的熔融焓、包封率及导热率等性能的影响。然后阐述了该类微胶囊在建筑节能、太阳能、纺织品等领域的应用现状，最后对其今后的研究方向进行了展望。

关键词：石蜡；相变微胶囊；制备方法；应用
中图分类号：TB34 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）06-0182-09

相变材料（PCMs）通常具有恒定的熔融和结晶温度，在有限的温度变化范围内具有较大的储能密度，因此作为一种良好的储热材料，受到人们的广泛关注[1~3]。在多种PCMs中，由于石蜡具有化学性质稳定、无毒、无腐蚀性、价格低廉等特点，成为最具发展前景的一种相变材料。不同碳原子数的石蜡烃相变温度范围不同，其中关于正十六烷[4]、正十八烷[5~7]、正二十烷[8]的研究较多。但在实际应用中，石蜡相变材料仍存在如固态向液态转变过程中材料易泄漏、导热率低、与介质材料界面结合强度低等问题。将石蜡包封制成相变微胶囊（MPCMs）能有效解决上述问题，使能量得到有效利用[9,10]。本文归纳了石蜡基相变微胶囊的制备方法，并介绍了其在建筑节能、太阳能和纺织品等领域的应用现状及发展前景。

1 石蜡基相变微胶囊的制备方法

微胶囊的制备方法对其熔融焓、包封率及导热率等性能有着重要影响。按照成型原理，可将其制备方法分为化学法、物理机械法及物理化学法三大类。化学法包括原位聚合法[11, 12, 23]、悬浮聚合法[13]、乳液聚合法[15, 16, 24]及界面聚合法[8, 17, 18]；物理机械法主要包括喷雾干燥法和溶剂挥发法[20]；物理化学法可分为溶胶-凝胶法[21]和凝聚法[22]。Tab. 1归纳和总结了石蜡基相变微胶囊的制备方法、材料组成、理化性质以及优势和不足。下面对上述制备方法逐一进行介绍。

1.1 化学法

1.1.1 *原位聚合法：*原位聚合法是将芯材作为油相制成乳液，再将预聚物溶液加入油水乳液中，通过控制pH值、温度和芯壁比等条件进行原位聚合形成相变微胶囊。该法具有原材料选取要求低、范围广的优势，且微胶囊表面形貌、粒径分布和致密性好，热稳定性及阻隔性高等优势；但也存在如操作复杂、反应条件苛刻及反应时间长等不足。

王信刚等[12]通过原位聚合法制备了以石蜡为核，MUF为壳的相变微胶囊。结果表明，核壳质量比2∶1时微胶囊具有良好的储热性能，包封率为75.1%，热稳定性更高，掺入微胶囊的环氧树脂表面

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0105
收稿日期：2023-07-04
通讯联系人：祝宝东，主要从事聚烯烃改性、微胶囊相变材料开发研究，E-mail: baodongzhu@nepu.edu.cn

Tab. 1 Preparation method, material composition, physical and chemical properties, advantages and disadvantages of paraffin-based phase change microcapsules

Preparation method	Core material	Shell material	Encapsulation rate/%	Melting temperature /℃	Latent heat /(J·g^{-1})	Advantages	Disadvantages	Ref.
In-situ polymerization	C14	UF	85.6	-	178.1	The raw material selection range is wider, and the obtained microcapsules have good morphology	The operation is complex, the reaction conditions are required, and the reaction time is long	[11]
	Paraffin	MUF	75.1	55.7	141.1			[12]
Suspension polymerization	C18	SDB	50.8±0.5	30.2±0.4	111.5±0.7	Low cost, high utilization rate, high yield and high encapsulation efficiency	High requirements for monomer	[13]
	Paraffin	St-DVB-AA	41.1	55.9	62.4			[14]
Emulsion polymerization	Paraffin	CLPS-MS	95.2	-	86.4	It is stable, high encapsulation efficiency, and low energy consumption	The preparation process is complicated and there may be oil residue	[15]
	C18-C16	SDB	56.8	21.0	88.0			[16]
Interfacial polymerization	Paraffin	PMMA	53.0	21.4	64.9	The operation is simple, the reaction speed is fast and the cost is low	High requirements on the shell material, the reaction speed is too fast	[17]
	Paraffin-butyl stearate	HMDI	78.5	26.5	148.5			[18]
Spray drying	C18	SiO_2	-	-	-	Wide range of size, simple operation, high efficiency	The equipment is large in size and easy to agglomerate during drying	[6]
Solvent evaporation	C20	PMMA	58.2	35.7	150.8	Low cost, high yield	The scope of application of core-shell materials is narrow	[19]
	C18	P(MMA-*co*-SPMA)	89.5	-	168.7			[20]
Sol-gel	Paraffin	SiO_2-TiO_2	39.8	29.0	93.7	Strong stability, strong controllability	Cost high	[21]
Coacervation	Paraffin	GE-SA	82.1	-	-	The equipment is simple, the particle size and thickness are controllable	High cost, easy agglomeration, large-scale production difficulties	[22]

note: UF——urea formaldehyde resin; MUF——melamine urea formaldehyde resin; SDB——styrene-divinylbenzene copolymer; St——styrene; DVB——divinyl benzene; AA——acrylic acid; CLPS——crosslinked polystyrene; MS——modified nano-silica; HMDI——dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate; SPMA——negative photochromic spiropyran; GE——gelatin; SA——algin

温度上升幅度明显减弱。Zhang等[3]也利用此法分别制备了包封石蜡和正十八烷的MF微胶囊,并在壳中加入纤维素纳米晶(CNC)进行改性,制备示意图如Fig.1所示。结果表明,该微胶囊的包封率为84.3%,并表现出良好的储热性能及热稳定性。

由于MF,MUF和UF等聚合物具有优良的密封特性、化学稳定性和耐久性等优点,因此被广泛应用于原位聚合法制备微胶囊。但这类聚合物成壳之后不可避免地存在残余甲醛,易引起环境和健康问题。调控原料配比、优化制备条件及添加甲醛捕捉剂被认为是降低甲醛含量的有效手段[25]。

1.1.2 悬浮聚合法:悬浮聚合法是将单体分散成小液滴存在于少量悬浮液、分散剂和水组成的稳定介质中。将引发剂溶于单体-相变物质的混合物中,可以在必要时控制自由基的生成。该方法的优点是成本低、利用率及包封率高,但对单体要求严格,不适合大规模生产。

Ma等[10]以十八烷和硬脂酸丁酯为芯材,采用悬浮聚合法制备了一系列丙烯酸共聚物微胶囊。指出当核壳质量比为1:1时,十八烷/聚(甲基丙烯酸甲酯-二乙烯基苯)微胶囊的包封率最高,且致密性和稳定性较好。Zhao等[13]也利用此法制备了正十八烷/SDB

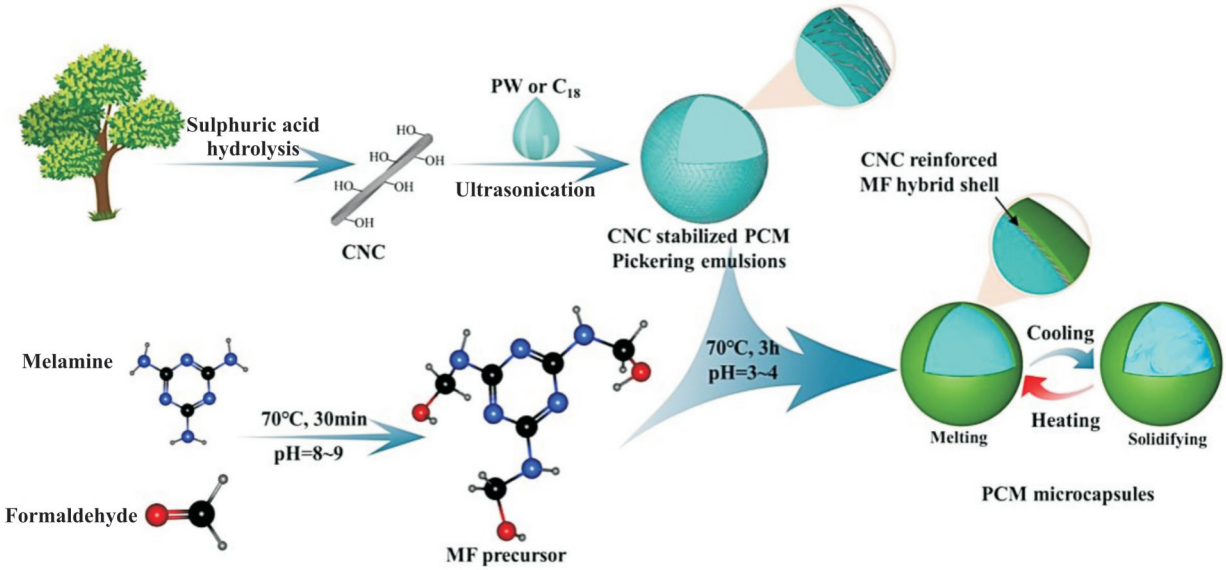


Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of PCM microcapsules with CNC reinforced MF hybrid shell

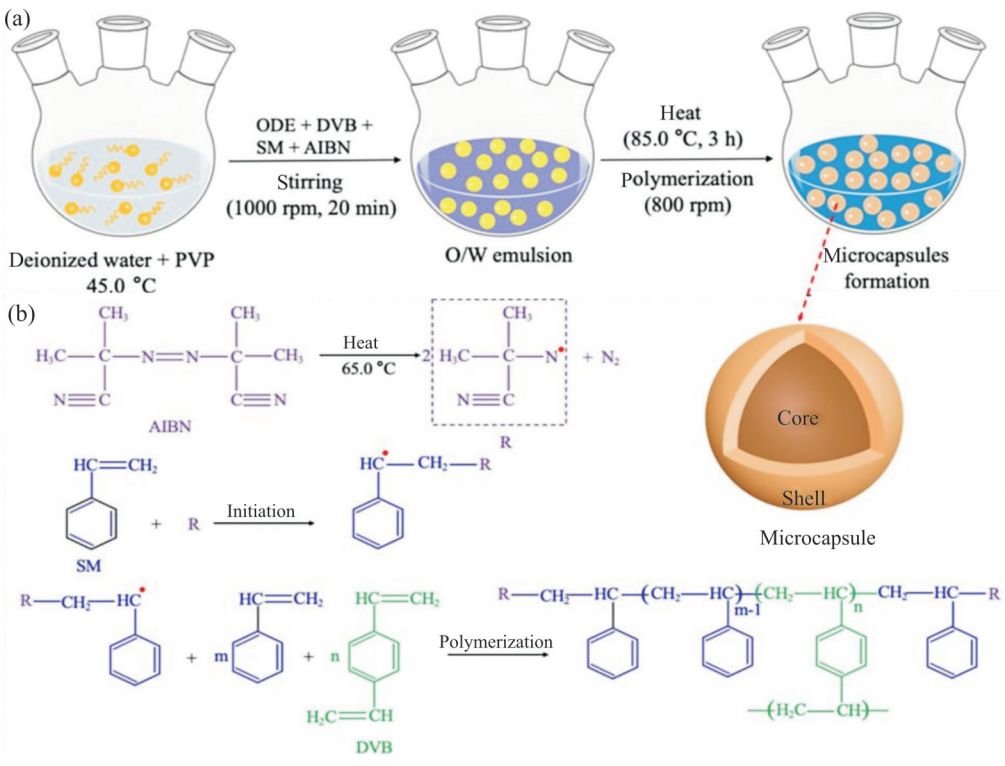


Fig. 2 (a) Schematic diagrams of synthesis of the microPCMs and (b) SDB shell via suspension polymerization

微胶囊，制备示意图如Fig.2所示。结果表明，当核壳质量比为1:2时微胶囊的热性能最佳，熔融焓为111.5 J/g，包封率为50.8%。

1.1.3 乳液聚合法：在乳液聚合过程中相变材料和单体首先在搅拌和表面活性剂的作用下以离散液滴的形式悬浮在连续相中，然后加入水溶液引发剂引发聚合反应[26]。此法的优点是稳定、包封率高和能耗低，不足是工艺复杂，需要从表面活性剂中提纯聚合物，可能会有油脂残留。

悬浮稳定剂对于改善微胶囊性能发挥着至关重

要的作用。申晋琛等[9]以十二烷基硫酸钠与聚乙烯吡咯烷酮作为复合型悬浮稳定剂,季戊四醇四丙烯酸酯为交联剂,用PMMA通过乳液聚合法包封十八烷,获得了熔融焓和热稳定性较好的微胶囊。传统的表面活性剂对环境有害且不易去除,残留物会导致最终产品存在缺陷。Pickering乳液聚合以固体粒子为乳化剂,不仅环保还增强了微胶囊的力学性能,同时具有简单、经济的特点。Zhang等[27]采用此法合成了以石蜡为核、氮化硼纳米片改性聚苯乙烯为壳的微胶囊。研究发现,与纯石蜡相比,改性微胶囊导热率提高了63.8%,熔融焓为166.3 J/g,包封率高达80.8%。

1.1.4 *界面聚合法*:界面聚合法是将2种带不同活性基团的单体分别溶于连续相和分散相中,再将其混合形成乳化体系,当分散相溶液乳化成液滴时,2种单体向液滴界面移动,并在相界面处或接近相界面处聚合形成微胶囊。界面聚合与原位聚合的制备工艺相似,但界面聚合法效率更高、反应相对温和[28],但也存在一定不足,如对壳材要求高、反应速度过快,会导致最终产品性能较难控制。

Shi等[17]采用界面聚合法制备了石蜡/PMMA微胶囊。结果表明,当PCM与MMA质量比为3:4、搅拌速度为800 r/min时所得微胶囊性能最佳。Yu等[18]也利用此法制备了以石蜡/硬脂酸丁酯(BS)为核、HMDI为壳的相变微胶囊。指出BS既可作为芯材,又能增强石蜡与壳材间的相容性;微胶囊的熔融焓为148.5 J/g,包封率为78.5%,并呈现出良好的热稳定性及循环稳定性。

1.2　物理机械法

1.2.1 *喷雾干燥法*:喷雾干燥法是制备微胶囊常用的物理方法之一。该法的原理是将壳材溶解为水溶液,再加入油溶性芯材,然后将其添加到喷雾干燥设备中,利用高温雾化的方式进行凝固,进而制成微胶囊。此法适合亲油性芯材微胶囊化,具有尺寸范围广、操作简单及生产效率高等优点,然而也存在一些不足,如设备尺寸大、干燥时易结块及芯材过多导致包封率下降等。

Methaapanon等[6]通过喷雾干燥法,分别用SiO_2对正十八烷和棕榈酸甲酯进行包封。结果表明,适宜的十六烷基三甲基溴化铵含量可维持乳液稳定性;此外,微胶囊粒径随凝胶时间的延长呈上升趋势,而不受核壳比的影响。

1.2.2 *溶剂挥发法*:溶剂挥发法基本步骤如下:(1)将壳材溶于挥发性溶剂中,配置聚合物溶液;(2)向溶液中加入PCM,形成O/W型乳液;(3)通过蒸发溶剂在液滴上形成微胶囊的壳层;(4)过滤、干燥得到微胶囊。二氯甲烷、三氯甲烷为常见的溶剂,能溶于上述氯烃的聚合物可作为壳材。该方法具有成本低、收率高的优点,但对核壳材料的适用范围较窄,在很大程度上限制了其应用和发展。

张云峰等[29]采用上述方法制备了聚砜包封纳米石墨改性的石蜡微胶囊,结果表明,当石墨用量为1.5%时微胶囊的性能最好,粒径约为326.6 μm,包封率为61.5%,且具有良好的热稳定性。CNC即可有效稳定O/W乳液又能增强聚合物壳材。Wang等[19]用Pickering乳液辅助溶剂挥发法制备了以正二十烷为核、CNC复合PMMA为壳,热稳定性良好的微胶囊。

1.3　物理化学法

1.3.1 *溶胶-凝胶法*:溶胶-凝胶法是通过引入不同种类的醇盐前驱体合成多种产物的组装方法。其具有稳定性和可控性强,可在低温下进行等优点,常用于制备无机壳材微胶囊,其中SiO_2,TiO_2及$CaCO_3$等由于具有优异的稳定性和高导热性而备受关注,但成本较高,应用存在一定的局限性。

Li等[21]采用溶胶-凝胶法制备了SiO_2-TiO_2包封石蜡微胶囊。结果表明,微胶囊的相变温度为29.0 ℃,熔融焓为62.6 J/g,包封率为39.8%,多次冷-热循环后仍保持良好的储热能力。Yu等[30]也通过此法制备了石蜡/SiO_2微胶囊,指出当搅拌速度为400 r/min、TEOS用量为20 mL时熔融焓高达240.2 J/g。

1.3.2 *凝聚法*:凝聚法可分为单凝聚和复凝聚2种,其中复凝聚法制备的微胶囊形貌更好,尺寸更均匀和稳定性更好。该方法以2种带相反电荷的聚合物为壳材,将芯材分散在聚合物的水溶液中制备成乳液,在一定反应条件下,通过阴阳离子的相互作用,2种聚合物反应并沉积到芯材上,通过交联、去溶剂或热处理使其稳定,凝聚形成相变微胶囊。此法常用于聚合物壳材复合,如明胶/阿拉伯胶,具有设备简单、粒径和厚度可控等优点,缺点是成本高、易团聚

及难以大规模生产。

Tian等[22]采用复凝聚法以GE/SA复合物包封石蜡。结果表明，当GE与SA质量比为3:0.75、核壳质量比为1.5:1、$CaCl_2$溶液用量为50 mL、pH值为4.5和乳化60 min时，微胶囊的包封率最高可达82.1%，且渗漏率明显降低；与单一的GE，SA壳材相比，GE与SA复合具有良好的成膜性和力学性能。

2 石蜡基相变微胶囊的应用现状

目前，石蜡基相变微胶囊凭借其优异的热调节能力、储热放热的高效性和灵活性等已成为许多热管理应用中的重要候选者，可用于建筑节能[31]、太阳能储存[5, 32]、纺织品[33, 34]等领域。

2.1 在建筑节能领域的应用

石蜡基相变微胶囊具有熔融焓高、过冷度小以及与传统的建筑材料能兼容等优势，将其掺入砂石和石膏板等材料中，再运用到建筑物上能够有效增加建筑物的储热性能，降低室内温度波动且节能环保，是一种理想的储热、制冷建材，在建筑节能领域中有很大的发展空间。

Chen等[35]制备了正二十烷/$CaCO_3$微胶囊并将其添加水泥中用于样板房的温控。结果表明，与纯水泥样板房相比，屋顶涂覆水泥复合材料的样板房在模拟日光照射47 h后室内温度仅降低了5 ℃。由于$CaCO_3$外壳的耐酸性较差，该研究小组又合成了正二十烷/$BaSO_4$微胶囊，并将制成复合涂层用于样品房中[36]。同样得出，样品房经照射1 h后可将室内温度降低3.2 ℃。此外，Cai等[31]合成了石蜡@钨酸铅@二氧化硅双层微胶囊（Pn@PWO@SiO_2），并将其应用于水性聚氨酯（WPU）中。结果表明，双层微胶囊复合材料的力学性能明显优于单层Pn@PWO微胶囊，且复合材料的力学性能随SiO_2层厚度的增加

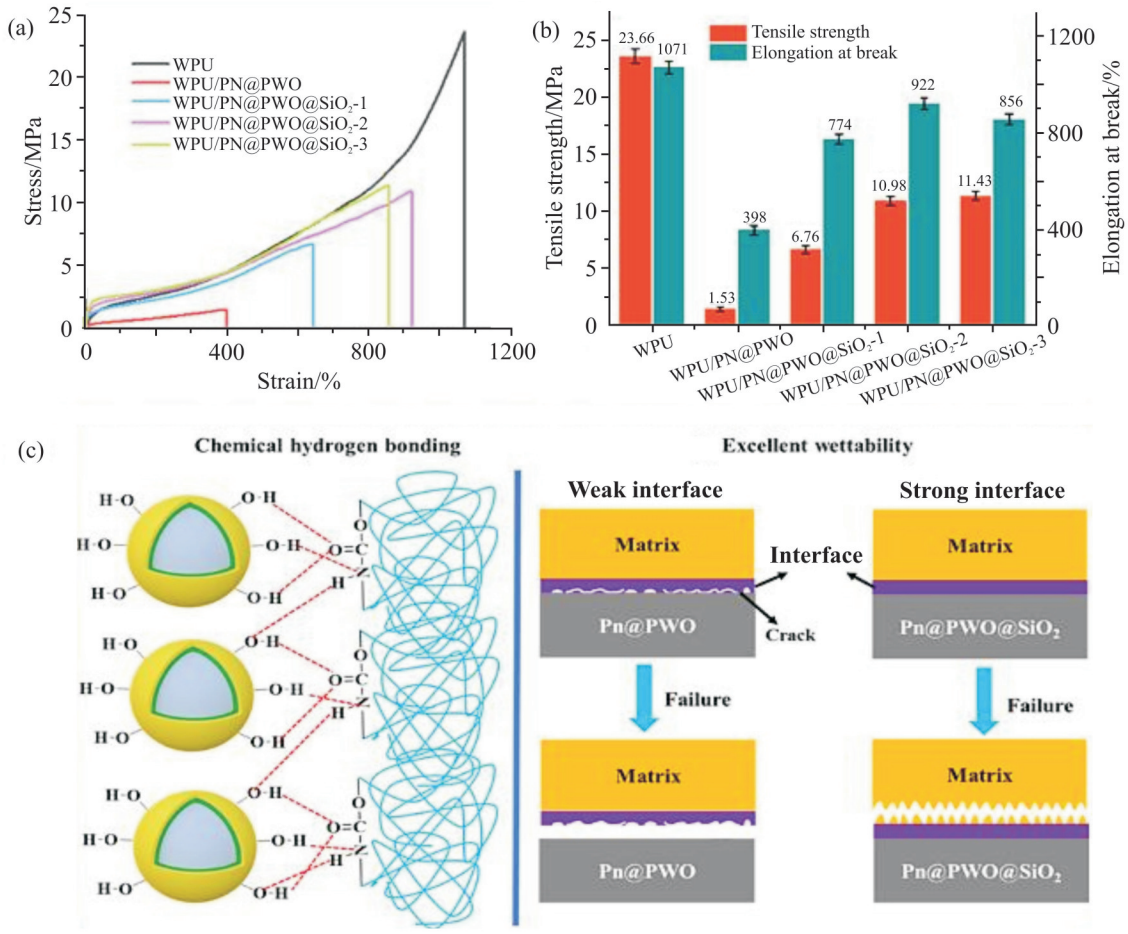


Fig. 3 (a) Tensile stress-strain curves, (b) tensile strength and elongation at break for WPU, WPU/Pn@PWO, and WPU/Pn@PWO@SiO_2 composites, (c) interface enhancement mechanism of WPU/Pn@PWO@SiO_2 composites

而增加,其界面增强机制如Fig.3所示;该微胶囊可用于具有保温功能的防辐射建筑板材,但存在导热率低的不足。双层壳可减少微胶囊破裂,但其制备过程较为复杂。

综上,在建筑节能材料中引入石蜡基相变微胶囊,可减少室内温度波动并维持在舒适范围内。相比传统温控装置,其具有热调节能力、热惰性好,且节能环保等优势,但微胶囊稳定性差、力学强度及导热率低等方面的不足亟需改进。

2.2　在太阳能领域的应用

太阳能是一种资源丰富、无环境污染的绿色能源,但由于离散性和不连续性,易受天气因素的影响。目前,相变储能技术可有效解决这个问题,其可在日照充足时存储太阳能,而后在夜间或日光不充足时释放太阳能,为太阳能高效利用提供了新的途径。

Zhang等[37]合成了石蜡/MUF-ZrC微胶囊,并研究在壳中掺杂ZrC对微胶囊性能的影响。结果表明,对比石蜡/MUF微胶囊,随ZrC用量增加微胶囊的热性能和光吸收能力均有所改善,当ZrC质量分数为4%时光吸收能力提高了247.7%,同时展现出优异的光热转换行为。Yuan等[32]制备了以正二十烷为核、聚多巴胺/三聚氰胺-甲醛树脂(PDA/MF)为壳的双层相变微胶囊(PMPCM),并对其性能进行测试。结果发现,与单层正二十烷/MF微胶囊对比,PMPCM具有极高的熔融焓和优异的稳定性,PDA的引入提高了微胶囊的光热转换效率,如Fig.4所示。

总之,石蜡基相变微胶囊由于其储热放热的高效灵活性,提高了能量的使用效率,作为光热转换相变微胶囊具有巨大的发展潜力,目前该领域中相变材料的封装技术较为复杂,还涉及到材料间相容性问题,仍需进一步研究开发。

2.3　在纺织领域的应用

近年来,在纺织品中引入石蜡基相变微胶囊引起了研究者广泛的关注。调温纺织品在一定时间内可以保持人体与服装这一微小空间内的温度基本恒定,利用此特性可开发许多高技术功能性纺织品,如高级防护服、军用服装及其他多功能纺织品。

将石蜡基相变微胶囊黏附在纤维上可制备功能性纺织品,但由于操作复杂、长期的消耗以及有毒物质的排放而导致透气性和柔韧性损失,应用受到一定限制。Zhang等[4]制备了正十六烷/聚乳酸-聚(己内酯)微胶囊,并将其电喷涂在纺织品表面。结果表明,通过此种黏附方式保留了纺织品的柔韧性、多孔形态和透气性;此外,在多次冷-热循环和洗涤后纺织品仍保持着良好的稳定性和耐久性,实现了

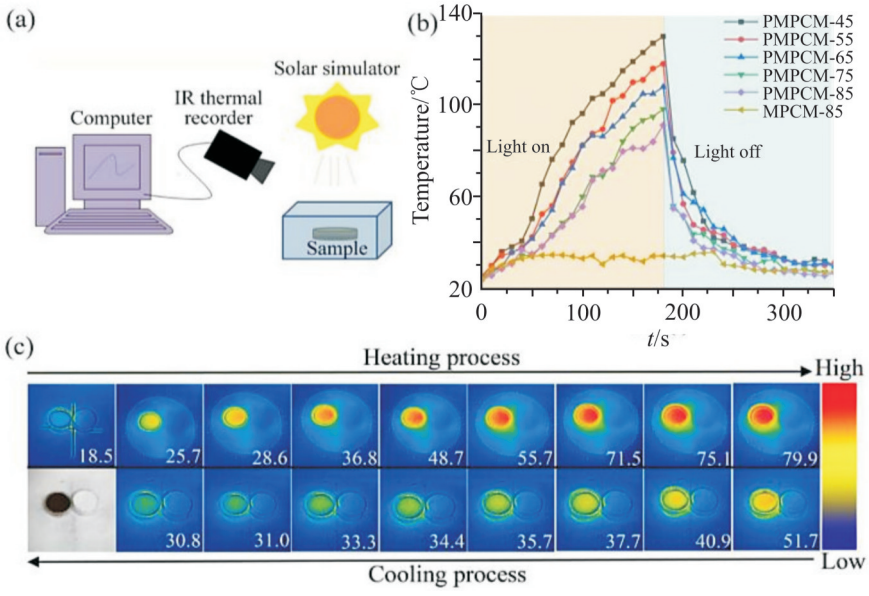


Fig. 4　(a) Schematic of the setup for photo-thermal conversion measurement, (b) temperature evolution curves of MPCM-85 and PMPCMs, and (c) IR thermography images of MPCM-85 and PMPCM-85 during photo-thermal test

功能性纺织品的绿色高效生产。为了提高防护服的热防护性能，Su等[33]将不同熔融温度的石蜡微胶囊分别涂敷到阻燃织物上，制备出具有智能双向调温功能的涂层织物。结果发现，添加了微胶囊的防护服使皮肤吸收的热量减少了约40%。此外，石蜡基相变微胶囊还具有良好的红外隐身功能。Xu等[34]制备了石蜡/UF微胶囊，并将其涂覆在棉布上形成红外伪装织物。结果发现，与未涂覆的织物相比，红外伪装织物可将温度降低5～10 ℃，并能有效减少红外辐射量。

石蜡基相变微胶囊的调温纺织品具有良好的温度调节能力和多功能性能，但该纺织品的透气性、柔韧性、热舒适性、耐久性等需要进一步改进，以满足人们更高水平的需求。

2.4 在其他领域的应用

随着石蜡基相变微胶囊多功能特性的开发，极大地扩展了其应用范围，如在临床医学、机械和催化学科等领域的应用研究处于起步阶段。

石蜡基相变微胶囊可用于药物控释系统。Wang等[38]通过在SiO_2壳表面包封聚(N-异丙基丙烯酰胺-丙烯酸)功能层，制备了温度和pH双重刺激响应的正二十二烷/SiO_2微胶囊。结果表明，功能层受温度和pH控制，起到了吸收和释放药物的作用，为药物递送提供缓冲，该研究为智能化药物输送系统设计提供了新思路。该类微胶囊也可用于制备形状记忆功能材料。Jing等[39]制备了石蜡/MF微胶囊，其具有良好的形状固定和恢复性能，可在电子设备中进行温度保护。随着研究的深入，Parvate等[40]合成了由十六烷为核和TiO_2改性聚(4-甲基苯乙烯-二乙烯基苯)为壳的微胶囊。结果表明，TiO_2提高了微胶囊的热稳定性，通过协同光热效应微胶囊展现出良好的光催化活性。

3 结语与展望

本文就石蜡基相变微胶囊的制备方法及应用的研究进展进行了总结。化学法中原位聚合法最为常见，具有原材料选取范围广的优势，且微胶囊表面形貌和致密性较好，但操作复杂且反应条件较多；物理机械法中喷雾干燥法具有生产效率高、尺寸范围广以及操作简便等优势，却受限于设备尺寸大，干燥时易结块等问题；物理化学法中溶胶-凝胶法也是有效的制备方法，其稳定性和可控性强，但成本较高；研究者可根据需求选择适宜的制备方法。优化制备工艺，提高熔融焓、包封率、力学强度以及热导率等性能将是今后石蜡基相变微胶囊的研究重点。目前该类微胶囊已广泛用于建筑节能、太阳能和纺织品等领域，在临床医学、机械及催化等尖端领域的应用研究也已崭露头角，相信不久的将来必将有广阔的发展空间和应用前景。

参考文献:

[1] Chen S, Wang S, Wang X, *et al*. Microencapsulated phase change material suspension for cold start of PEMFC[J]. Materials, 2021, 14: 1-16.

[2] Woo H Y, Lee D W, Yoon T Y, *et al.* Sub- 100- nm nearly monodisperse n- paraffin/PMMA phase change nanobeads[J]. Nanomaterials, 2021, 11: 204-212.

[3] Zhang Z, Zhang Z, Chang T, *et al.* Phase change material microcapsules with melamine resin shell via cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsion in-situ polymerization[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131164-131174.

[4] Zhang S, Salaün F, Liu P, *et al*. Coaxial two- capillary electrosprayed double- layered shells microcapsules used for in-situ thermally induced coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107141-107156.

[5] 吴京, 王先锋, 薛东, 等. 基于聚多巴胺包覆的光热相变微胶囊的制备及性能[J]. 精细化工, 2021, 38(3): 489-495.
Wu J, Wang X F, Xue D, *et al*. Preparation and properties of PDA- coated photothermal phase change microcapsules[J]. Fine Chemicals, 2021, 38(3): 489-495.

[6] Methaapanon R, Kornbongkotmas S, Ataboonwongse C, *et al.* Microencapsulation of n- octadecane and methyl palmitate phase change materials in silica by spray drying process[J]. Powder Technology, 2020, 361: 910-916.

[7] 王琳琳, 王艺博, 李林刚, 等 蓄热调温羽绒羽毛的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(11): 8-14.
Wang L L, Wang Y B, Li L G, *et al.* Preparation and performance of thermal storage and temperature regulation down feather[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(11): 8-14.

[8] Do J Y, Son N, Shin J, *et al.* n- Eicosane- Fe_3O_4@SiO_2@Cu microcapsule phase change material and its improved thermal conductivity and heat transfer performance[J]. Materials & Design, 2021, 198: 109357-109402.

[9] 申晋琛, 林明桂, 马中义, 等. 十八烷@聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊相变材料的制备及表征[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(11): 1511-1516.

Shen J C, Lin M G, Ma Z Y, *et al.* Preparation and characterization of Oct@ PMMA microcapsules phase change materials[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50 (11): 1511-1516.

[10] Ma Y, Xie Q, Wang X, *et al.* Synthesis and characterization of microencapsulated phase change materials with comb- like acrylic co-polymer shell as thermal energy storage materials [J]. Solar Energy, 2019, 179: 410-423.

[11] Chang Y, Sun Z. Synthesis and thermal properties of n-tetradecane phase change microcapsules for cold storage [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 52: 104959-104968.

[12] 王信刚, 刘世成, 雷为愉, 等. 石蜡相变微胶囊的热学性能与红外隐身性能[J]. 材料导报, 2022, 36(24): 235-239.
Wang X G, Liu S C, Lei W Y, *et al*. Thermal properties and infrared stealth performance of praffin phase change microcapsules[J]. Material Guide, 2022, 36(24): 235-239.

[13] Zhao K, Wang J, Xie H, *et al*. Microencapsulated phase change n-octadecane with high heat storage for application in building energy conservation[J]. Applied Energy, 2023, 329: 120284-120298.

[14] Pradhan R, Ramaswamy A P. Encapsulation of paraffin wax by rigid cross-linked poly (styrene divinylbenzene-acrylic acid) and its thermal characterization[J]. SN Applied Sciences, 2019, 1: 859-866.

[15] Zhao M, Li M, Wang L, *et al.* Preparation and characterization of paraffin@CLPS/MS phase change microcapsules for thermal energy storage[J]. ChemistrySelect, 2020, 5: 7190-7196.

[16] Mert M S, Mert H H, Yilmaz Gumus C. Preparation and characterization of paraffin microcapsules for energy saving applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47874-47881.

[17] Shi J, Wu X, Sun R, *et al.* Nano- encapsulated phase change materials prepared by one- step interfacial polymerization for thermal energy storage[J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 231: 244-251.

[18] Yu A, Song X, Lu W, *et al.* Facile and safety synthesis of highly loaded phase change microcapsules with paraffin/butyl stearate core and their feasible application in polymer composite[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 247: 111955-111963.

[19] Wang F, Zhang Y, Li X, *et al*. Cellulose nanocrystals-composited poly (methyl methacrylate) encapsulated n- eicosane via a Pickering emulsion- templating approach for energy storage[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 234: 115934-115939.

[20] Wang M, Liu G, Gao H, *et al.* Preparation and performance of reversible thermochromic phase change microcapsules based on negative photochromic spiropyran[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 659: 130808-130817.

[21] Li M, Liu J, Shi J. Synthesis and properties of phase change microcapsule with SiO_2-TiO_2 hybrid shell[J]. Solar Energy, 2018, 167: 158-164.

[22] Tian Y, Liu Y, Zhang L, *et al*. Preparation and characterization of gelatin-sodium alginate/paraffin phase change microcapsules[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586: 124216-124223.

[23] Liu X, Wang J, Xie H, *et al*. Concurrent magnetic and thermal energy storage using a novel phase- change microencapsulated-nanoparticles fluid[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 105973-105983.

[24] Chen Y, Cui S, Jin H, *et al.* Fabrication of phase change microcapsules with controllable size via regenerated nanochitin stabilized pickering and their applications for lyocell fiber[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 655: 130308-130316.

[25] 王书颖, 黄崇杏, 王军, 等. pH值对低甲醛残留相变微胶囊性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2020, 38(6): 1008-1013.
Wang S Y, Huang C X, Wang J, *et al.* Effect of pH value on the properties of phase change microcapsules with low formaldehyde residue[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2020, 38(6): 1008-1013.

[26] 黄云峰, 闵洁, 叶琳, 等. 聚苯乙烯包覆正十四醇微胶囊的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(11): 139-144.
Hang Y F, Min J, Ye L, *et al*. Preparation and characterization of myristyl alcohol microcapsules coated with polystyrene [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(11): 139-144.

[27] Zhang W, Cheng H, Pan R, *et al*. Phase change microcapsules with a polystyrene/boron nitride nanosheet hybrid shell for enhanced thermal management of electronics[J]. Langmuir, 2022, 38: 16055-16066.

[28] Ji X, Li J, Hua W, *et al*. Preparation and performance of microcapsules for asphalt pavements using interfacial polymerization[J]. Construction and Building Materials, 2021, 289: 123179-123192.

[29] 张云峰, 兰志兴, 张璐, 等. 纳米石墨改性石蜡相变微胶囊的制备及性能表征[J]. 功能材料, 2022, 53(3): 3180-3185.
Zhang Y F, Lan Z X, Zhang L, *et al*. Preparation and characterization of paraffin phase change microcapsules modified by nano-graphite[J]. Functional Materials, 2022, 53(3): 3180-3185.

[30] Yu X, Luan J, Chen W, *et al*. Preparation and performance of microencapsulated phase change material with paraffin core and SiO_2 shell for high latent heat and low heat loss by sol- gel method [J]. Nano: Brief Reports and Reviews, 2020, 15: 2050156-2050164.

[31] Cai T, He F, Li Y, *et al*. Flexible and mechanically enhanced polyurethane composite for gamma-ray shielding and thermal regulation [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2023, 15: 4690-4702.

[32] Yuan S, Yan R, Ren B, *et al.* Robust, double-layered phase-changing microcapsules with superior solar-thermal conversion capability and extremely high energy storage density for efficient solar energy storage[J]. Renewable Energy, 2021, 180: 725-733.

[33] Su Y, Zhu W, Tian M, *et al*. Intelligent bidirectional thermal regulation of phase change material incorporated in thermal protective clothing[J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 174: 115340-115348.

[34] Xu R, Xia X, Wang W, *et al.* Infrared camouflage fabric prepared by paraffin phase change microcapsule with good thermal insulting properties[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 591: 124519-124529.

[35] Chen M, Qian Z, Liu H, *et al.* Size-tunable $CaCO_3$@n-eicosane phase-change microcapsules for thermal energy storage[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 640: 128470-128484.

[36] Chen M, Liu H, Zhang H, *et al*. Development of $BaSO_4$@n-eicosane phase-change microcapsules with high corrosion resistance for thermal regulation application in architectural coatings[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 57: 106232-106245.

[37] Zhang Z, Fang J, Mu J. ZrC nanoparticle modified microencapsulated phase change materials with enhanced thermal conductivity and photo thermal conversion performance [J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44: 7283-7298.

[38] Wang S, Liu H, Wu D, *et al.* Temperature and pH dual-stimuli-responsive phase-change microcapsules for multipurpose applications in smart drug delivery[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 583: 470-486.

[39] Jing J H, Wu H Y, Shao Y W, *et al*. Melamine foam-supported form-stable phase change materials with simultaneous thermal energy storage and shape memory properties for thermal management of electronic devices [J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2019, 11: 19252-19259.

[40] Parvate S, Singh J, Dixit P, *et al*. Titanium dioxide nanoparticle-decorated polymer microcapsules enclosing phase change material for thermal energy storage and photocatalysis [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3: 1866-1879.

Progress on Research of Preparation and Application of Paraffin-Based Phase Change Microcapsules

Nannan Zou, Geng Zhao, Baodong Zhu, Yizhe He, Jiezhao Wu

(*School of New Energy and Materials, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China*)

ABSTRACT: Paraffin-based phase change microcapsules have the advantages of large latent heat of phase change, small supercooling degree, good chemical stability, wide availability and low cost, and have become a research hotspot in recent years. In this paper, three kinds of preparation methods of paraffin-based phase change microcapsules were introduced: chemical method, physical-mechanical method and physical-chemical method. The chemical method includes in-situ polymerization, suspension polymerization, emulsion polymerization and interfacial polymerization. The physical-mechanical method includes spray drying method and solvent evaporation method. The physical-chemical method includes sol-gel method and condensation method. The effects of the above methods on the melting enthalpy, encapsulation efficiency and thermal conductivity of the prepared microcapsules were summarized. Then, the application status of this kind of microcapsules in the fields of building energy saving, solar energy, textiles and so on was expounded. Finally, the future research direction was prospected.

Keywords: paraffin; phase change microcapsules; preparation method; application