http://pmse.scu.edu.cn

交联聚脲/石蜡相变微胶囊的制备及性能

贺炜林[1]，王晨阳[2]，刘芝孟[2]，何 欣[1,2]
（1. 四川大学 电气工程学院，四川 成都 610065；2. 四川大学 化学工程学院，四川 成都 610065）

摘要：文中采用界面聚合法制备了以石蜡为相变核、交联聚脲为壳层的新型相变微胶囊（MSPCMs）。该方法简单经济，原料易得。分别采用扫描电子显微镜、光学显微镜、粒度分析仪、傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、差示扫描量热仪、热重分析仪和泄漏测试对MSPCMs的微观形貌、粒径大小、化学结构、结晶性能、储热性能、热稳定性和形状稳定性等进行了分析。结果表明，MSPCMs平均粒径在20~60 μm之间；MSPCMs具有良好的储热性能，储热焓可达138.9 J/g；MSPCMs初始分解温度均超过150 ℃，具有优异的热稳定性。对MSPCMs进行泄漏测试，在80 ℃加热1 h后未发生石蜡泄漏，表明MSPCMs在相变过程中具有良好的形状稳定性。将MSPCMs用于电池热管理系统，电池的温度被有效控制在46.9 ℃以下，与裸电池温度相比降低了11.9 ℃。其研究成果为合成高潜热定形相变微胶囊提供了一种简单高效的策略。

关键词：石蜡；聚脲外壳；相变微胶囊；形状稳定性；界面聚合
中图分类号：TB34 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）11-0019-10

潜热热能存储被认为是克服能源利用不足问题的高效解决方法。使用有机相变材料（PCM）进行热能存储（TES）的方式因其储能密度高、相变过程中温度变化小和储/放热循环稳定性好等众多优点，被认为是一种高效的储能和热管理技术[1,2]。其中固液相变材料（SLPCMs），包括石蜡[3]、无机盐溶液[4]、脂肪醇[5]和聚乙二醇等[6]，被广泛应用于各种场景中[7,8]。其中，石蜡具有潜热容高、环境友好、相变过程中体积变化小等优点，引起了人们的广泛关注[9]。然而，石蜡在固液相变过程中会导致严重的液体泄漏，为此须将其转化为形状稳定的相变材料（FSPCM）[10]。

将石蜡封装到微胶囊内制备成相变微胶囊以防止其泄漏是目前最常用的策略[11]。文献中常报道的壳层材料有三聚氰胺甲醛树脂[12]、脲醛树脂[13]、明胶/阿拉伯胶[14]、聚丙烯酸酯[15]、聚甲基丙烯酸甲酯[16]、二氧化硅[17]、二氧化钛[18]和碳酸钙[19]等。其中，无机材料比有机材料具有更高的导热性和力学强度，但无机材料较差的致密性可能导致相变材料的泄漏[15]。因此，密封性良好的有机壳体材料可以进一步提高微胶囊的性能[20]。耿鑫等[7]制备了以正十八烷为相变核心、交联聚脲和聚苯胺为复合壳层的可进行双模式热管理的高焓相变纳米胶囊（NE-PCMs），最高封装量达87.57%，熔融焓可达189.8 J/g。李昭君等[21]利用界面聚合法制备了正十六烷聚脲相变微胶囊，其包覆率和潜热分别为85.82%和93.37 J/g。然而，大多数有机壳层的合成过程比较复杂，降低了它们在实际应用中的潜力。

因此，本文设计了一种简单制备有机相变微胶囊的策略。采用界面聚合法，以石蜡为相变核心、异氟酮二异氰酸酯（IPDI）和四乙烯五胺（TEPA）缩聚生成的交联聚脲为有机壳体得到了一种新型的相变微胶囊（MSPCMs）。该方法简单、原料易得，而且制备的MSPCMs具有优异的储热性能、热稳定性和形

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0214
收稿日期：2024-04-23
基金项目：四川省科技厅青年基金项目（2023NSFSC1131）
通讯联系人：何欣，主要从事先进储能材料的设计、制备与测试研究，E-mail: xinhe@scu.edu.cn

状稳定性，将MSPCMs应用于快速充放电的锂离子电池的热管理，可以将10 C高倍率下运行的锂离子软包电池的最高温度控制在46.9 ℃以下，与裸电池相比降低了11.9 ℃，提高了电池放电容量。

1 实验部分

1.1 主要原料

石蜡（工业级）、十二烷基苯磺酸钠（SDBS，工业级）、十二烷基酚聚氧乙烯醚（OP-10，工业级）、四乙烯五胺（TEPA，分析纯）和正己烷（≥97.0%）：成都科隆化工有限公司；异氟酮二异氰酸酯（IPDI）：分析纯，上海泰坦科技有限公司；硅脂（GK-720）：深圳品赛工业新材料有限公司；2.2 Ah（106 mm×34 mm×6.5 mm）的锂离子软包电池：惠州兴冠杰电子有限公司。实验用水均为去离子水。

1.2 MSPCMs的制备

采用界面聚合法制备了聚脲/石蜡相变微胶囊，将其命名为MSPCMx，其中，x表示石蜡的理论封装比，设计思路如Fig.1所示。不同封装比的MSPCM制备过程类似，以MSPCM50为例说明其制备过程。首先，将7.65 g IPDI、10.00 g石蜡和0.71 g OP-10加入圆底烧瓶中，60 ℃搅拌混合均匀。然后，称取0.35 g SDBS溶解在160.00 g去离子水中，SBDS水溶液加热至60 ℃后缓慢倒入圆底烧瓶中，在1200 r/min的搅拌速度下乳化3 min。乳化完成后，将2.34 g TEPA溶于20.00 g蒸馏水中，并在600 r/min搅拌状态下滴加到石蜡分散液中，滴加时间约30 min。在此过程中，IPDI中异氰酸酯基和TEPA的胺基在油水界面处反应形成交联聚脲壳层。最后，将悬浮液冷却至室温后过滤，用蒸馏水洗涤6次，正己

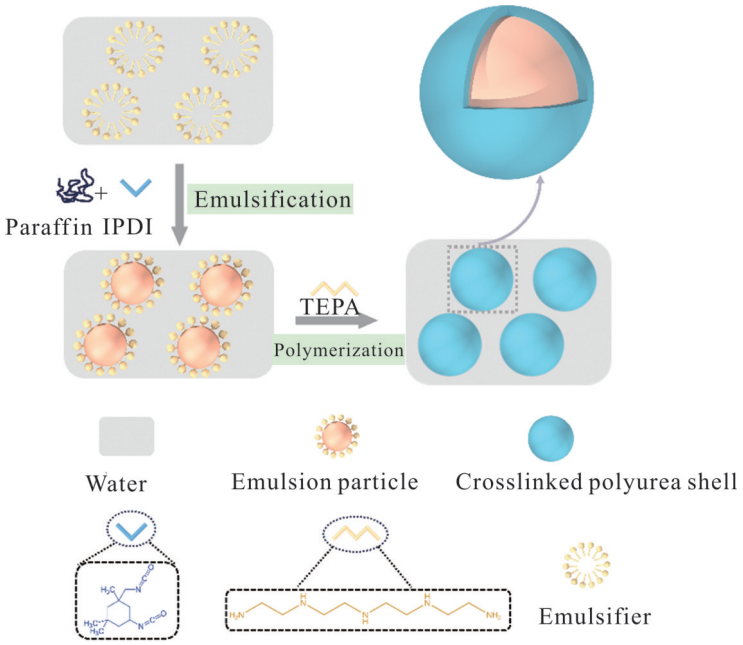


Fig. 1 Schematic diagram of MSPCMs formed through interfacial polymerization method

Tab. 1 Formula of MSPCMs

	MSPCM50	MSPCM60	MSPCM70	MSPCM80
m(IPDI)/g	7.65	5.10	3.27	1.91
m(TEPA)/g	2.34	1.56	1.00	0.58
m(Paraffin)/g	10.00	10.00	10.00	10.00
m(OP-10)/g	0.71	0.61	0.53	0.48
m(SDBS)/g	0.35	0.30	0.27	0.24
m(Deionized water)/g	180.00	150.00	130.00	110.00

烷清洗2次,在真空烘箱中干燥24 h后得到MSPCM粉末。各个MSPCM的配方列于Tab.1中。

1.3　测试与表征

1.3.1　傅里叶变换红外光谱分析:MSPCMs的化学结构利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet-560,美国Nicolet公司)研究。将MSPCMs颗粒粉与KBr粉末按质量比1:100研磨均匀,装入模具压片,利用透射法进行扫描。测试温度为室温,扫描波数范围为400~4000 cm^{-1},分辨率为4 cm^{-1}。

1.3.2　扫描电子显微镜表征:MSPCMs的微观形貌使用扫描电子显微镜(SEM,JEOLJSM-5900LV,日本)观察。加速电压为15 kV。样品采用清洗后的MSPCMs颗粒,取0.2 g颗粒置于10 g去离子水中,分散均匀后取0.5 g悬浮液滴加到硅片上,室温干燥后使用导电胶将硅片贴至样品台上,进行喷金处理,用SEM观察颗粒的微观形貌。

1.3.3　光学显微镜表征:使用光学显微镜(OM,莱卡DM4 P,德国)对MSPCMs的粒径和微观形态进行表征。

1.3.4　粒度分布测试:MSPCMs的粒度分布采用激光粒度分析仪(Masterizer 2000,英国Malvern)测量。

1.3.5　X射线衍射分析:MSPCMs的晶体结构利用X射线衍射研究。使用有Cu靶Kα辐射的自动粉末衍射仪(XRD,X′pert pro MPD,荷兰)以10(°)/min速率进行扫描,扫描角度为10°~50°,电压为35 kV,电流为30 mA,测试温度为室温。

1.3.6　差示扫描量热分析:MSPCMs的储热性能在氮气气氛中采用差示扫描热量仪(DSC,DSC 204 Phoenix,德国Netzsch公司)进行分析。温度范围为10~80 ℃,升温和降温速率为10 ℃/min。

1.3.7　热重分析:在氮气气氛中采用热重分析仪(TG,SDTQ600,美国)对材料进行热稳定性评估。温度范围从室温到600 ℃,升温速率为10 ℃/min。

1.3.8　泄漏测试:将MSPCMs在80 ℃加热1 h,观察加热前后样品的宏观形态变化,以及有无泄漏发生。

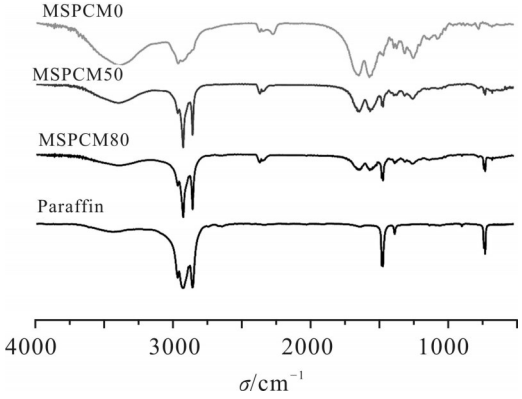


Fig. 2　FT-IR spectra of MSPCMs

2　结果与讨论

2.1　MSPCMs的化学结构

通过FT-IR分析了MSPCMs的化学成分,相应的光谱如Fig.2所示。在纯石蜡的FT-IR光谱中,波长在2916 cm^{-1}和2849 cm^{-1}处的2条强特征吸收峰分别归属于甲基和亚甲基的C—H伸缩振动,1464 cm^{-1}和1379 cm^{-1}处的特征吸收峰分别归属于甲基的不对称和对称振动,720 cm^{-1}处的吸收峰为亚甲基的面内摇摆振动。MSPCMs的光谱在3380 cm^{-1}和1536 cm^{-1}处新形成的强吸收峰是由脲键的N—H伸缩振动引起,1646 cm^{-1}处的吸收峰由C=O的伸缩振动引起,同时2230 cm^{-1}左右归属于IPDI中—NCO的吸收峰消失,这些现象与MSPCM0的谱图一致,证实IPDI的异氰酸酯基和TEPA中的氨基充分发生了化学反应,聚脲壳层成功合成。此外,在MSPCMs的光谱也可以观察到石蜡的特征吸收峰,2919 cm^{-1}和2851 cm^{-1}

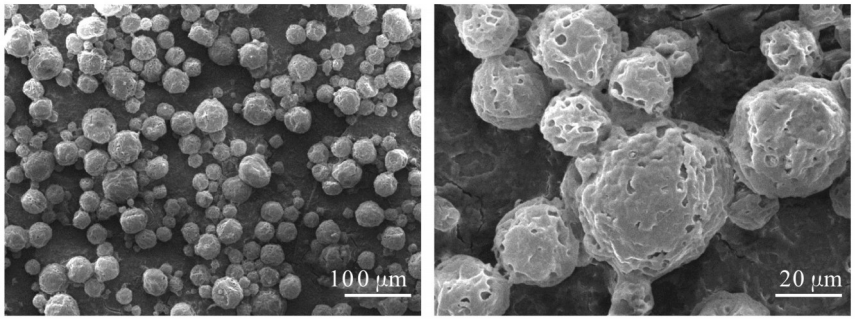


Fig. 3　SEM images of MSPCM80

处甲基和亚甲基的C—H伸缩振动，1468 cm^{-1}和1380 cm^{-1}处甲基的不对称和对称振动，以及722 cm^{-1}处亚甲基的面内摇摆振动。结果表明，所设计的MSPCMs是由聚脲和石蜡组成的复合物，证明石蜡已经成功封装于聚脲壳层结构中。

2.2 MSPCMs的微观形貌

通过扫描电子显微镜观察MSPCMs的微观形貌。Fig.3中的SEM图像显示，微胶囊化的MSPCM80呈现规则的球形形态，粒径在20~60 μm之间，颗粒分散性良好，未发生粘连。表明合成的

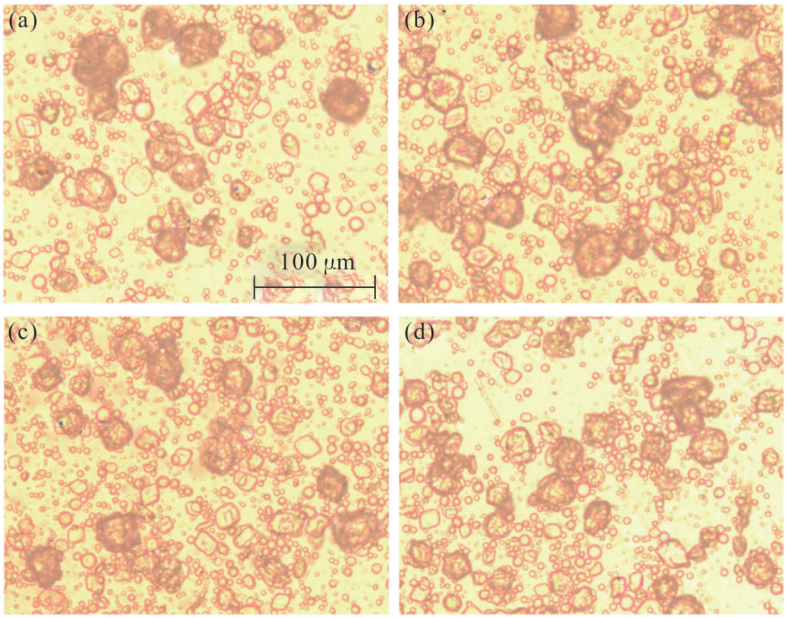


Fig. 4 Optical microscope images of MSPCMs: (a) MSPCM50; (b) MSPCM60; (c) MSPCM70; (d) MSPCM80

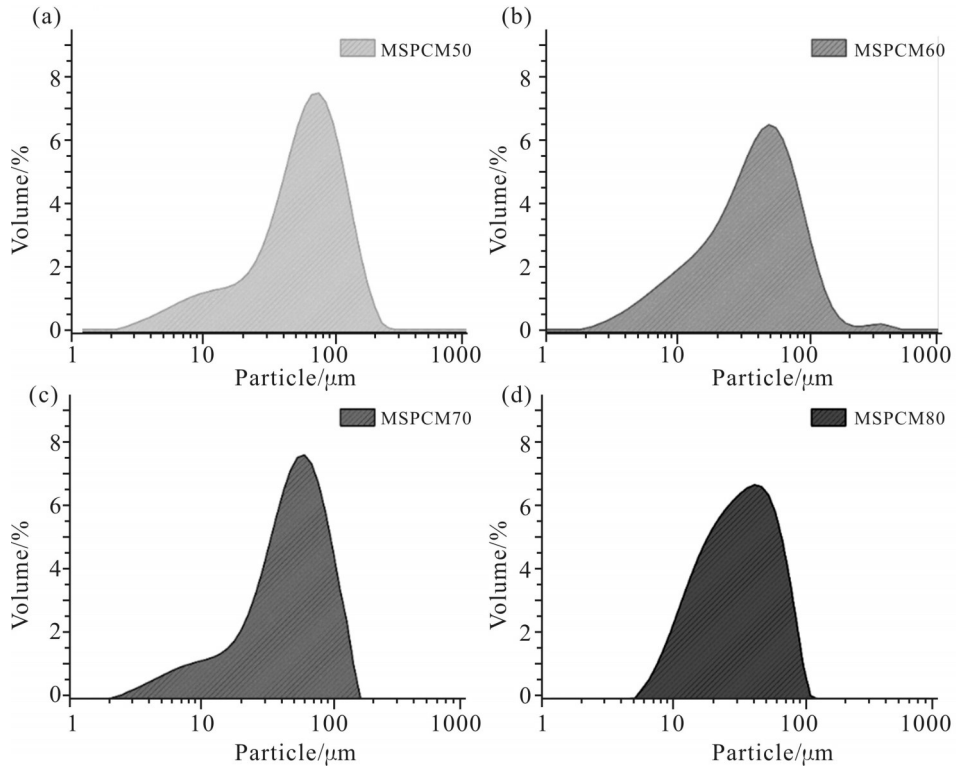


Fig. 5 Particle size analysis of MSPCMs: (a) MSPCM50; (b) MSPCM60; (c) MSPCM70; (d) MSPCM80

复合相变材料呈微球结构,石蜡被有效封装于聚脲壳中。

使用高倍光学显微镜进一步观察MSPCMs颗粒的微观形貌。如Fig.4所示,根据光学显微镜图像,不同石蜡封装比的MSPCMs颗粒微观结构上没有明显差异,而且所有的MSPCMs颗粒呈现出明显的内圆和外环区域之间的明暗对比,揭示了相变微胶囊的核壳结构,也进一步说明石蜡被成功封装。

2.3　MSPCMs的粒径分布

通过激光粒度仪进一步准确测量MSPCMs粒径,粒度分布曲线如Fig.5所示。MSPCM50,MSPCM60,MSPCM70和MSPCM80的平均粒径分别为55.4 μm,43.0 μm,49.2 μm和32.4 μm,平均粒径范围在30~60 μm之间,这与SEM图像的观测结果基本一致。

2.4　MSPCMs的结晶性能

通过XRD分析了石蜡和MSPCMs的晶体结构。如Fig.6所示,石蜡和MSPCMs表现出相似的衍射峰,位于2θ=21.44°和2θ=23.86°处的2个尖锐衍射峰分别归属于石蜡(110)和(200)晶格平面,表明石蜡和MSPCMs具有相同的晶体结构和良好的结晶性能。石蜡的(110)和(200)平面的晶面间距为0.414 nm和0.373 nm,MSPCM50,MSPCM60,MSPCM70和MSPCM80中(110)和(200)平面的晶面间距分别为0.416 nm,0.374 nm,0.415 nm,0.374 nm,0.415 nm,0.374 nm,0.414 nm和0.373 nm,纯石蜡和MSPCMs的(110)和(200)平面的晶面间距只有微小差别,表明聚脲壳层对石蜡的晶体结构没有明显影响。

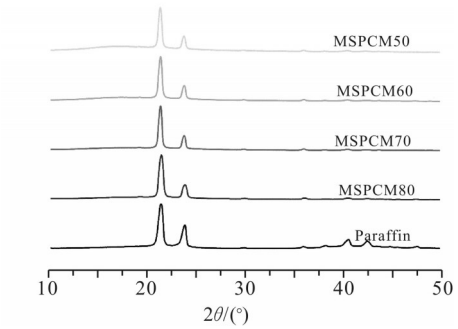


Fig. 6 XRD patterns of MSPCMs

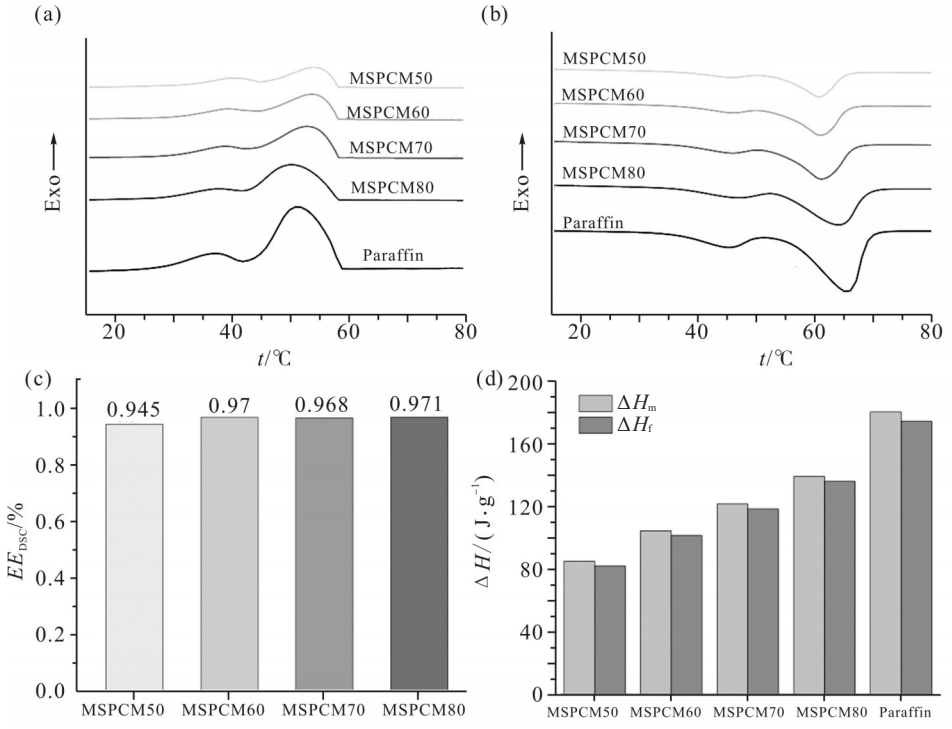


Fig. 7 DSC analysis: (a) exothermic curves and (b) endothermic curves of paraffin and MSPCMs; (c) enthalpy efficiency of MSPCMs; (d) crystallization enthalpy and melting enthalpy of paraffin and MSPCMs

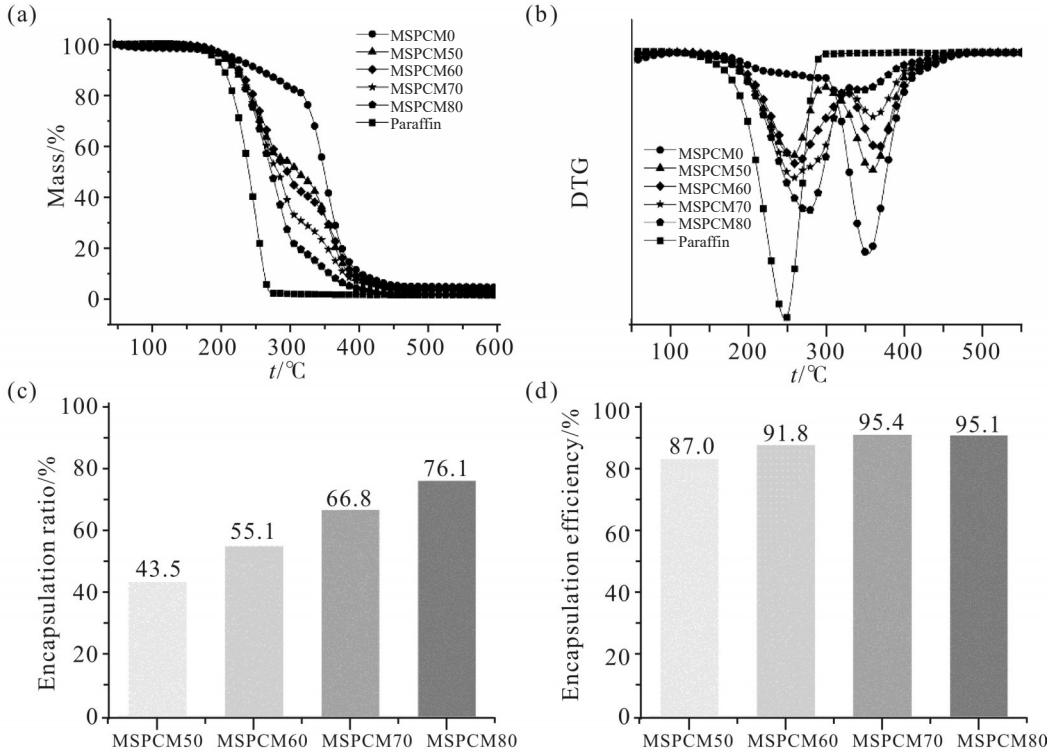


Fig. 8 (a) TG curves, (b) DTG curves, (c) actual packaging ratio and (d) packaging efficiency

2.5 MSPCMs的相变性能

如Fig.7所示，通过DSC对MSPCMs的焓值和相变温度等相变特性进行了研究。Tab.2列出了由DSC得到的实验结果，熔融潜热（ΔH_m）、熔融温度（T_m）、结晶潜热（ΔH_f）和结晶温度（T_f）等。Fig.7(a)和Fig.7(b)分别显示了石蜡和MSPCMs的放热曲线和吸热曲线，石蜡和MSPCMs在20~70 ℃的温度范围内具有相似的吸热峰和放热峰，说明石蜡被成功封装到聚脲壳内，制备的MSPCMs具有可逆的潜热储存和释放性能。由于相变石蜡从无定形到结晶的过程中具有亚稳相，因此它们会产生2个峰，较低的峰代表固固相变，较高的峰代表固液相变[22,23]。

从表中数据可以看出，微胶囊化后温度没有明显的变化，说明聚脲壳的引入对MSPCMs的相变温度没有产生明显影响。为了进一步说明聚脲壳对MSPCMs中石蜡相变过程中焓值的影响，引入了焓效率（EE_{DSC}，即实际焓值与理论焓值的比值）来反映聚脲壳层对石蜡相变性质的影响，根据DSC的数据和理论封装比，计算了MSPCMs的焓效率，计算公式如式(1)

$$EE_{DSC}=\frac{\Delta H_{ms}+\Delta H_{fs}}{(\Delta H_{mn}+\Delta H_{fn})\times R_t} \quad (1)$$

式中：ΔH_{ms}，ΔH_{fs}，ΔH_{mn}，ΔH_{fn}和R_t分别为MSPCMs的熔融焓、结晶焓，石蜡的熔融焓、结晶焓和理论封装比。EE_{DSC}数据如Fig.7(c)所示，MSPCM50，MSPCM60，MSPCM70和MSPCM80的焓效率分别为94.5%，97.0%，96.8%和97.1%，均超过90%，表明聚脲壳层不会对核心相变材料的焓值产生明显影响。如Fig.7(d)所示，MSPCM80具有最大的结晶焓和熔融焓，分别为135.7 J/g和138.9 J/g，表明材料具有优异的储热能力。

2.6 MSPCMs的热稳定性

采用TG分析MSPCMs的热稳定性。石蜡和MSPCMs的TG和DTG曲线如Fig.8(a)和Fig.8(b)所示，温度范围在40~600 ℃。石蜡的TG曲线表现出单一的热分解区间，降解约在160 ℃开始，到350 ℃结束，这个过程中石蜡几乎完全分解。MSPCMs在整个温度范围内有2个失重阶段，第1阶段160~350 ℃区间的失重对应于石蜡的分解，且第1阶段的热降解温度较纯石蜡热分解温度高，这归因于聚脲

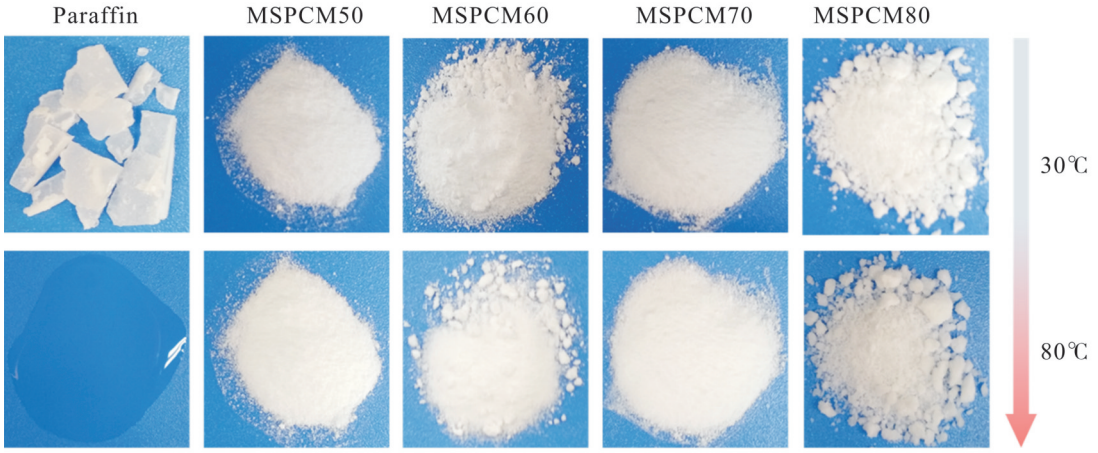


Fig. 9 Leakage testing of paraffin and MSPCMs

Tab. 2 Phase transition performance of paraffin and MSPCMs

Samples	PCMC50	PCMC60	PCMC70	PCMC80	Paraffin
T_m/℃	60.4	60.6	60.9	63.6	64.8
ΔH_m/(J·g^{-1})	84.9	104.4	121.4	138.9	179.9
T_f/℃	54.0	53.5	52.9	50.1	50.8
ΔH_f/(J·g^{-1})	82.2	101.5	118.3	135.7	173.9
f/%	50.0	60.0	70.0	80.0	100.0
EE_{DSC}/%	94.5	97.0	96.8	97.1	

note: latent heat of melting ΔH_m and latent heat of crystallization ΔH_f ar the enthalpy of solid-solid phase transformation and solid-liquid phase transformation; melting temperature T_m and crystallization temperature T_f are the vertex temperature of solid-liquid peaks

壳层的封装,使得石蜡的热分解温度升高。第2阶段350~500 ℃范围内进一步热降解,主要是聚脲壳层的热分解。结果表明,聚脲壳层的封装有利于提高石蜡的热稳定性,且MSPCMs的初始分解温度均超过150 ℃,远远高于实际应用温度,MSPCMs具有良好的热稳定性。

根据TG曲线可以进一步得到MSPCMs的实际封装比。如Fig.8(c)所示,MSPCM50,MSPCM60,MSPCM70和MSPCM80的实际封装比分别为43.5%,55.1%,66.8%和76.1%,可以看出,实际封装比与理论值非常接近。Fig.8(d)展示了从TG结果中得到的所有MSPCMs的封装效率(EE_{TGA}),由式(2)计算得到

$$EE_{TGA}=\frac{W_n}{R_t} \tag{2}$$

式中:W_n和R_t分别为MSPCMs的实际封装比和理论封装比。所有的封装效率均超过85%,表明该方法合成的相变微胶囊具有良好的封装性能。

2.7 形状稳定性

形状稳定性是评估相变材料是否能满足实际应用的必要条件。将石蜡和MSPCMs在80 ℃的烘箱中放置1 h后观察泄漏情况。如Fig.9所示,在30 ℃时,所有MSPCMs样品均为白色固体粉末。在80 ℃加热1 h后,纯石蜡样品从固体转变为液体,而MSPCMs样品无明显变化,仍保持初始的粉末状态,没有出现任何液体泄漏,证明聚脲外壳对核心石蜡材料具有优异的保护作用,可以有效防止石蜡相变过程中的泄漏。

2.8 基于MSPCMs的锂离子电池热管理

研究表明,锂离子电池的运行温度会极大的影响其循环性能,而且电池快速充放电过程中产生的大量焦耳热会对电池的安全构成威胁。因此,将电池的运行温度维持在最佳范围内对于提高电池循环性能、使用寿命和安全性具有积极作用。本文以2.2

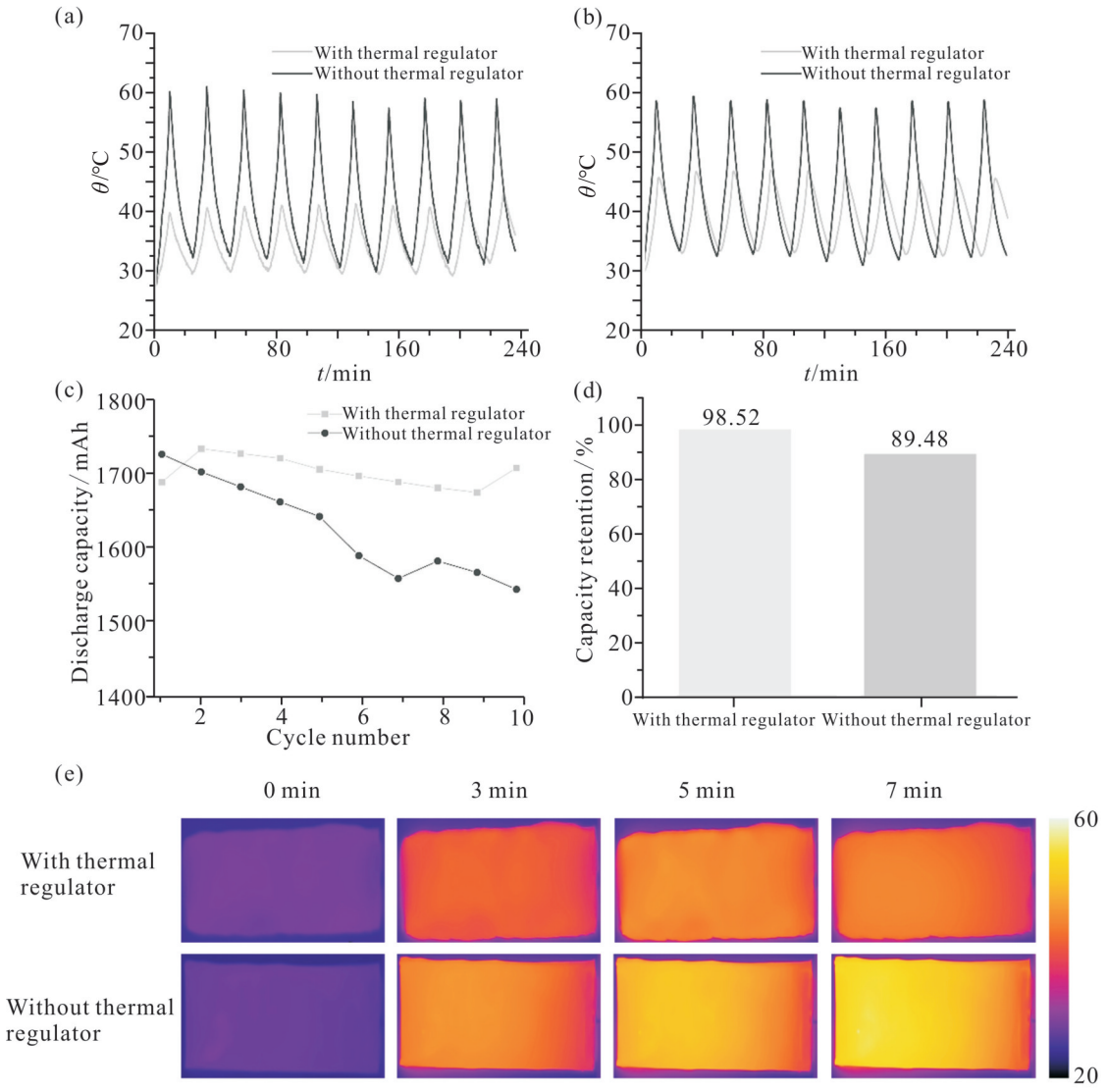


Fig. 10 Surface temperature recorded by (a) infrared camera and (b) temperature sensor; (c) cycling performance of cells at 10 C, 25 ℃; (d) capacity retention after cycling; (e) infrared images at the first cycle

Ah（106 mm×34 mm×6.5 mm）的锂离子软包电池为研究对象，验证了MSPCMs在锂离子电池热管理中的可行性。使用导热硅脂和MSPCM80组成的复合相变材料作为散热介质，构建电池的热管理系统。在25 ℃的恒定环境温度下，分别对裸电池和相变材料包裹的锂离子软包电池在10 C倍率下进行了10次的恒电流充放电测试。使用温度传感器和红外摄像机监测和记录电池表面和相变材料表面的温度。

Fig.10(a)和Fig.10(b)分别显示了红外摄像机和温度传感器实时采集到的温度数据，2种电池表现出相同的温度变化趋势，但没有相变材料包裹的电池产生了更多的焦耳热，基于相变材料热管理的电池的运行温度明显低于裸电池的温度。裸电池在10 C充放电过程中的最高温度为58.8 ℃，超过了锂离子电池运行的最高警戒温度（55 ℃）。相反，使用相变材料包裹的电池的运行温度始终保持在安全范围内，最高温度仅为46.9 ℃，比裸电池温度低11.9 ℃，由快速充放电引起的温度迅速上升可以通过相变材料的潜热吸收得到有效的调控。Fig.10(c)和Fig.10(d)显示了10次充放电循环的放电容量及电池的容量保持率，可以明显观察到，使用相变材料包覆的电池具有更高的放电容量和容量保持率。Fig.10(e)为第1次充放电循环过程中电池的红外热成像图，裸电池和相变材料的红外图像可以直观反

映出，使用相变材料包裹电池具有更低的运行温度。这些结果表明，MSPCMs具有强大的热管理能力，可以作为热管理系统对快速充放电的锂离子电池进行有效的热调控。

3　结论

本文提出了一种简便的方法，通过界面聚合制备了交联聚脲壳层包裹石蜡的相变微胶囊。采用傅立叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、激光粒度分析仪、X射线衍射仪、差示扫描量热和热重测试等对相变微胶囊的化学结构、微观形貌、结晶性能、储热性能和热稳定性等进行了分析。MSPCMs的平均粒径在20~60 μm之间，具有良好的相变性能，潜热焓值可达138.9 J/g，而且MSPCMs的初始分解温度高于150 ℃，具有优异的热稳定性，合成的聚脲壳层可以防止石蜡核心泄漏，具有良好的形状稳定性。将MSPCMs应用到快速充放电的锂离子电池中，可以将10 C下运行的电池的最高温度控制在46.9 ℃以下，电池的表面温度显著降低了11.9 ℃，提高了电池的放电容量。该制备方法简单、原料易得，为开发高潜热定形相变微胶囊提供了新的思路。

参考文献：

[1] Jia X, Li Q, Ao C, *et al*. High thermal conductive shape-stabilized phase change materials of polyethylene glycol/boron nitride@chitosan composites for thermal energy storage[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 129: 105710.

[2] 张曼妍, 师文钊, 刘瑾姝, 等. 聚乙烯醇/相变微胶囊多孔定形复合相变材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(2): 123-130.
Zhang M Y, Shi W Z, Liu J S, *et al*. Preparation and properties of polyvinyl alcohol/phase change microcapsules porous shape-stabilized composite phase change materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(2): 123-130.

[3] Liu C, Zhang J, Liu J, *et al*. Highly efficient thermal energy storage using a hybrid hypercrosslinked polymer[J]. Angewandte Chemie, 2021, 133: 14097-14106.

[4] Mohamed S A, Al-Sulaiman F A, Ibrahim N I, *et al*. A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 70: 1072-1089.

[5] Qiu J, Huo D, Xia Y. Phase-change materials for controlled release and related applications[J]. Advanced Materials, 2020, 32: 2000660.

[6] Cui J, Li W, Wang Y, *et al*. Ultra-stable phase change coatings by self-cross-linkable reactive poly(ethylene glycol) and MWCNTs [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32: 2108000.

[7] Geng X, Hu Y, Pan H, *et al*. Biodegradable polylactic acid/polyethylene glycol blends as form-stable phase change materials for thermal energy storage and management[J]. Polymer, 2024, 300: 127023.

[8] Geng X, Wang C, Chen J, *et al*. Phase change nanocapsules enabling dual- mode thermal management for fast- charging lithium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2024, 18: 11300-11310.

[9] Liu Z, Wu B, Fu X, *et al*. Two components based polyethylene glycol/thermosetting solid- solid phase change material composites as novel form stable phase change materials for flexible thermal energy storage application[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 170: 197-204.

[10] Wang C, Geng X, Chen J, *et al*. Multiple H-bonding cross-linked supramolecular solid–solid phase change materials for thermal energy storage and management[J]. Advanced Materials, 2024, 36: 2309723.

[11] 张涛, 毕胜, 丛玉凤, 等. 石蜡基相变材料在储热材料中应用的研究进展[J]. 当代化工, 2024, 53(2): 435-439.
Zhang T, Bi S, Cong Y F, *et al* Research progress in the application of paraffin-based phase change materials in heat storage materials[J]. Contemporary Chemical Industry, 2024, 53 (2): 435-439.

[12] Zou D, Liu X, He R, *et al*. High thermal response rate and super low supercooling degree microencapsulated phase change materials (MEPCM) developed by optimizing shell with various nanoparticles[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 140: 956-964.

[13] Wang H C, Grolman J M, Rizvi A, *et al*. pH-Triggered release from polyamide microcapsules prepared by interfacial polymerization of a simple diester monomer[J]. ACS Macro Letters, 2017, 6: 321-325.

[14] 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.

[15] Zhou J, Zhao J, Cui Y, *et al*. Synthesis of bifunctional nanoencapsulated phase change materials with nano- TiO_2 modified polyacrylate shell for thermal energy storage and ultraviolet absorption[J]. Polymer International, 2020, 69: 140-148.

[16] 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.

[17] 吴凡, 莫丙忠, 何利娟, 等. 利用田口实验设计的$NaNO_3$@SiO_2微胶囊及其相变性能[J]. 材料导报, 2022, 36(14): 93-97.
Wu F, Mo B Z, He L J, *et al*. Synthesis and phase change performance of $NaNO_3$@SiO_2 microcapsules by using Taguchi experimental design [J]. Material Reports, 2022, 36 (14): 93-97.

[18] 钟凯, 贾莉斯, 陈颖,等. 改性TiO_2纳米颗粒对相变微胶囊凝固特性的影响[J]. 功能材料, 2023, 54(8): 8228-8236.
Zhong K, Jia L S, Chen Y, *et al*. Effect of surface-modified TiO_2 nanoparticles on solidification of microencapsulated phase-change materials[J]. Journal of Functional Materials, 2023, 54 (8): 8228-8236.

[19] 刘心怡, 王继芬, 谢华清. 石蜡@碳酸钙相变微胶囊的自组装制备及其热物性[J]. 上海第二工业大学学报, 2021, 38(4): 259-265.
Liu X Y, Wamg J F, Xie H Q. Preparation and thermophysical property analysis of paraffin@$CaCO_3$ phase change microcapsules by self- assembly[J]. Journal of Shanghai Second Polytechnic University, 2021, 38(4): 259-265.

[20] 蒋达, 许倩倩, 吴雪兰, 等. 氨基功能化壳聚糖微球对Cr(VI)的吸附性能及其机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 45-56.
Jiang D, Xu Q Q, Wu X L, *et al*. Adsorption performance and mechanism of Cr(VI)by amino- functionalized chitosan microspheres[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 45-56.

[21] 李昭君, 公雪, 王程遥, 等. 正十六烷-聚脲相变微胶囊的制备与热性能研究[J]. 现代化工, 2022, 42(9): 170-174.
Li Z J, Gong X, Wamg C Y, *et al.* Preparation and thermal properties of n-hexadecane polyurea phase change microcapsules [J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(9): 170-174.

[22] 陈丽梅, 赵梦菲, 陈琳, 等. 石蜡/碱改性硅藻土/膨胀石墨复合相变储热材料的制备及性能[J]. 无机化学学报, 2024, 40(3): 533-543.
Chen L M, Zhao M F, Chen L, *et al*. Preparation and performance of paraffin/alkali modified diatomite/expanded graphite composite phase change thermal storage material[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2024, 40(3): 533-543.

[23] 陈英波, 杨子健, 曹明, 等. PVA/PAN包覆石蜡的相变胶囊的制备和应用[J]. 天津工业大学学报, 2023, 42(3): 16-21.
Chen Y B, Yang Z J, Cao M, *et al*. Preparation and application of PVA/PAN coated paraffin phase change capsule[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2023, 42(3): 16-21.

Preparation and Properties of Crosslinked Polyurea/Paraffin Phase Change Microcapsules

Weilin He[1], Chenyang Wang[2], Zhimeng Liu[2], Xin He[1,2]

(*1. College of Electrical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;*
2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT: A new type of phase change microcapsules (MSPCMs) was synthesized by interfacial polymerization method, using paraffin as phase change core and polyurea as shell material. The preparation method is simple and economical, and the raw materials are readily available. The microstructure, chemical structure, crystallization performance, thermal storage performance, thermal stability, and shape stability of MSPCMs were analyzed by scanning electron microscopy, optical microscopy, particle size distribution, Fourier transform infrared spectroscopy, X- ray diffraction, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, and leakage testing. The results show that the average particle size of MSPCMs ranges from 20 μm to 60 μm. They exhibit good thermal storage performance and stability, with a maximum latent enthalpy of 138.9 J/g. MSPCMs have an initial decomposition temperature exceeding 150 ℃ and exhibit excellent thermal stability. Leakage testing was conducted on MSPCMs, and no paraffin leakage occurs after heating at 80 ℃ for 1 h, indicating that MSPCMs have good shape stability during phase transition process. This study provides a simple and efficient strategy for synthesizing high latent heat shaped phase change microcapsules.

Keywords: paraffin; polyurea shell; phase change microcapsules; shape stability; interfacial polymerization