

第 16 届全国包装工程学术会议专栏

乳化剂 HLB 值对蜜胺树脂微胶囊团聚现象的影响

张小英¹, 王军^{1,2}, 马琼¹

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省先进食品装备制造技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: 目的 研究 Span-80/Tween-80 和 SDBS/曲拉通 X-100 这 2 种复配乳化剂的不同 HLB 值(表面活性剂的亲水亲油平衡值)对正十四烷/蜜胺树脂微胶囊团聚现象的影响。方法 调节 2 个系列复配乳化剂的 HLB 值,通过原位聚合法制备正十四烷/蜜胺树脂相变微胶囊。制备的相变微胶囊采用傅里叶变换红外光谱法(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热法(DSC)、热重分析法(TG)表征其化学结构、表面形貌和热学性能。结果 使用 Span-80/Tween-80 复配乳化剂制备相变微胶囊,当 Span-80/Tween-80 复配乳化剂的 HLB 值为 12.03 时,微胶囊表面形貌和热性能良好,且团聚现象最少。使用 SDBS/曲拉通 X-100 复配乳化剂制备微胶囊,当 HLB 值为 12.78 时,相变微胶囊的表面形貌、粒径分布和分散性均较好,团聚现象少,潜热较高,为 135.6 J/g,热稳定性较好。结论 乳化剂 HLB 值对蜜胺树脂相变微胶囊性能有重要影响。

关键词: 复配乳化剂; HLB 值; 团聚现象

中图分类号: TB484.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2016)21-0001-07

Effect of Emulsifier's HLB on Agglomeration Phenomenon of Melamine-formaldehyde Shell Microcapsules

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

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

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

ABSTRACT: The work aims to study the effect of different HLB values (hydrophilic lipophilic balance of surfactant) of compound emulsifiers Span-80/Tween-80 and SDBS/Triton X-100 on agglomeration phenomenon of n-tetradecane/melamine-formaldehyde shell microcapsules. The HLB value of two series of compound emulsifiers were adjusted. N-tetradecane/melamine-formaldehyde shell microcapsules were prepared through in-situ polymerization. The chemical structure, morphology and thermal properties of the prepared phase change microcapsules were observed by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electronic microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA). Phase change microcapsules prepared with compound emulsifier Span-80/Tween-80 had good morphologies and thermal properties, and less agglomeration phenomenon when the HLB of compound emulsifier Span-80/Tween-80 was 12.03. Microcapsules prepared with compound emulsifier SDBS/Triton X-100 had good morphologies, particle size distribution & dispersity, thermal stability and less agglomeration phenomenon when the HLB was 12.78. A higher latent heat of 135.6 J/g was obtained. Emulsifier's HLB has significant influences on melamine-formaldehyde phase change microcapsules.

收稿日期: 2016-07-27

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: 张小英(1991—), 女, 山西朔州人, 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。

KEY WORDS: compound emulsifiers; HLB; agglomeration phenomenon

微胶囊相变材料(MicroPCMs)是将相变材料作为芯材,用具有保护作用的壁材包覆芯材而成的微胶囊,能够将热能反复地储存和释放来调节自身及周边环境的温度,实现能源的高效利用。微胶囊的团聚现象对能源的利用效率有重要影响,但在以往的研究中,这个问题却被忽视。团聚现象使得单位体积的 MicroPCMs 的空间利用率降低,从而降低在规定空间内的相变微胶囊对温度调节的能力。

正十四烷的熔点为 5.77 °C,潜热为 217.55 kJ/kg,是一种高效的相变材料^[1],其相变温度在 0~10 °C 之间,可以应用于许多生物质材料及对温度十分敏感的物体的贮存,如疫苗、血液、人体器官等,也可应用于空调的调温系统和果蔬等的保鲜包装中。三聚氰胺-甲醛树脂(蜜胺树脂 MF)交联度高,机械强度好,将其作为壁材制备的微胶囊力学性能和热性能较好^[2]。同时,由于 MF 独特的三嗪环结构和分子中含有多个羟甲基,使得 MF 的硬度较大,有利于制备低团聚现象的微胶囊。使用 MF 通过原位聚合法制备微胶囊,反应时间短,原材料利用率高^[3]。在水包油乳液中通过原位聚合法制备微胶囊的过程中,乳化剂起着关键作用。乳化剂不仅影响水包油界面的稳定性,还影响分散相的大小,继而对所制备的微胶囊的形貌、粒径、相变潜热、力学强度等有重要影响^[4-5]。大量文献已研究过使用离子型表面活性剂来制备蜜胺树脂微胶囊^[6-10],而非离子型乳化剂在这方面的应用研究比较少见。非离子型表面活性剂是一类重要的表面活性剂,由于其在水中不发生电离,在某些方面较离子型表面活性剂更有优越性。Span-80 是一种较亲油性乳化剂,Tween-80 有较大的亲水性,2 种乳化剂复合使用,能够实现较好的亲水亲油平衡性^[11]。十二烷基苯磺酸钠(SDBS)是一种阴离子型乳化剂,单独用作乳化剂制备蜜胺树脂微胶囊时,微胶囊团聚较明显,形成微胶囊单元聚集^[12]。曲拉通 X-100 是一种非离子型表面活性剂,在制备脲醛树脂微胶囊和聚甲基丙烯酸甲酯微胶囊时,常与 SDBS 混合使用^[13]。文中通过原位聚合法制备了以 MF 为壁材,以正十四烷为芯材的相变微胶囊。研究非离子表面活性剂 Span-80/Tween-80 的复配乳化剂体系对制备的正十四烷/蜜胺树脂微胶囊性能的影响,同时也研究了曲拉通 X-100 单独使用时制备的蜜胺树脂微胶

囊的性能,以及与 SDBS 配合使用时制备的蜜胺树脂微胶囊的性能,通过调整乳化剂的 HLB 值进行实验。在制备三聚氰胺-甲醛预聚体过程中,通过一次性加入甲醛,分次加入三聚氰胺的方法来减少制备的 MicroPCMs 中残余甲醛的含量^[14]。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:正十四烷(质量分数为 98.0%),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;三聚氰胺(质量分数为 99.0%),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;甲醛(质量分数为 37.0%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Tween-80,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;Span-80,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;曲拉通 X-100,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;SDBS(质量分数为 88.0%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三乙醇胺(质量分数为 98.0%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;一水合柠檬酸(质量分数为 40.0%),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器:电热恒温水浴锅,HWS-12,上海一恒科学仪器有限公司;数显恒速强力电动搅拌机,JB200-SH,上海标本模型厂;数显分散高速均质机,FJ300-SH,上海标本模型厂;加热磁力搅拌器,HS-4,德国 IKA 公司;场发射扫描电子显微镜,S-4800,日本日立株式会社;傅里叶变化红外光谱仪,NICOLET IS10,赛默飞世尔科技公司;热重分析仪,TA Q500,美国 TA 仪器公司;差示扫描量热仪,TA Q2000,美国 TA 仪器公司。

1.2 原理

采用非离子型乳化剂 Span-80/Tween-80 的复配乳化剂来乳化正十四烷,通过高速分散后形成微纳米级小液滴,复配乳化剂的协同效应使其在正十四烷液滴表面形成强界面膜,阻止正十四烷液滴融合,从而形成稳定的正十四烷乳液;同时,复配乳化剂的亲油基团吸附在正十四烷液滴表面,复配乳化剂的亲水基团吸引三聚氰胺-甲醛预聚体的活性

基团靠近,在 H^+ 作为引发剂的作用下,预聚体进一步发生聚合反应,随着分子量的增加,逐渐析出并沉积在正十四烷小液滴表面,形成 MicroPCMs,见图 1。

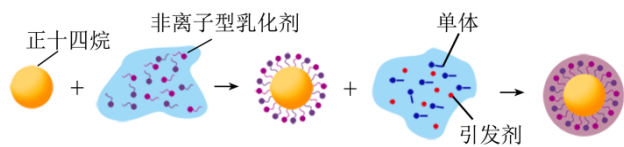


图 1 正十四烷微胶囊的反应过程
Fig.1 Reaction processes of n-tetradecane MicroPCMs

采用阴离子和非离子型乳化剂 SDBS/曲拉通 X-100 乳化正十四烷,在高速分散的条件下,复配乳化剂间的协同效应在芯材液滴表面形成强界面膜,阻止液滴融合,形成稳定的正十四烷乳液;同时,阴离子乳化剂的活性部分在水中离解为阴离子吸附在芯材液滴表面,吸引带有正电荷的预聚体靠近,在 H^+ 引发剂引发后,随着分子量的增加,逐渐析出并沉积在正十四烷液滴表面,形成 MicroPCMs,见图 2。

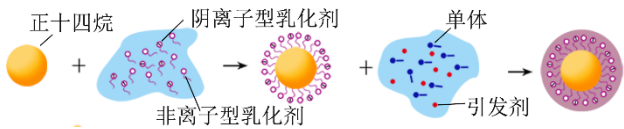


图 2 正十四烷微胶囊的反应过程
Fig.2 Reaction processes of n-tetradecane MicroPCMs

1.3 过程

1.3.1 三聚氰胺-甲醛预聚体的制备

烧杯中加入 13 g 甲醛溶液和 10 g 去离子水以及 2 g 三聚氰胺,用三乙醇胺调节 pH 值为 8.5。将溶液在磁力搅拌器中搅拌,速度为 300 r/min,温度为 75 ℃;搅拌到溶液澄清后,加入 2 g 三聚氰胺,相同条件下继续搅拌;溶液再次澄清后,再加入 2 g 三聚氰胺继续搅拌。直到溶液最后澄清时共搅拌约 70 min,得到三聚氰胺-甲醛预聚体。

1.3.2 正十四烷乳液的制备

称取所需乳化剂于 250 mL 烧杯中,加入 120 g 去离子水,将烧杯置于磁力搅拌器中搅拌 15 min,温度为 40 ℃,速度为 500 r/min。在烧杯中滴加芯材正十四烷,继续搅拌 30 min,得正十四烷乳液。各样品微胶囊配方见表 1—2。

1.3.3 MicroPCMs 的制备

将三聚氰胺-甲醛预聚体滴加到芯材正十四烷

表 1 Span-80/Tween-80 微胶囊配方
Tab.1 Span-80/Tween-80 formulations of MicroPCMs

样品	质量/g			HLB 值
	正十四烷	Span-80	Tween-80	
1	30	0.75	0.75	9.45
2	30	0.37	1.13	12.03
3	30	0.21	1.29	13.13
4	30	0	1.50	14.6
5	0	0.75	0.75	9.45

表 2 SDBS/曲拉通 X-100 微胶囊配方
Tab.2 SDBS/Triton X-100 formulations of MicroPCMs

样品	质量/g			HLB 值
	正十四烷	SDBS	曲拉通 X-100	
6	30	0	1.5	13.50
7	30	0.75	0.75	12.07
8	30	0.38	1.12	12.78
9	30	1.12	0.38	11.35
10	0	0.75	0.75	12.07

的乳液中混合,在磁力搅拌器中搅拌 10 min,搅拌温度为 40 ℃,得到三聚氰胺-甲醛预聚体和芯材乳液的预混合溶液。然后将预混合溶液在数显恒速强力电动搅拌机机上以 3000 r/min 的速度搅拌,5 min 后,在数显分散高速均质机上以 8000 r/min 的速度分散 3 min,得微细乳液。用一水合柠檬酸溶液调节 pH 值到 3 后,将溶液倒入四口圆底烧瓶中搅拌,水浴温度为 70 ℃,搅拌速度为 500 r/min,搅拌时间为 2 h。反应完毕并冷却至室温后,用三乙醇胺将 pH 值调至 7,经去离子水洗涤、抽滤,将所得产物置于 37 ℃ 保温箱中干燥 24 h,即得微胶囊样品。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊结构分析

正十四烷、蜜胺树脂和 MicroPCMs 样品 8 的傅里叶变换红外光谱见图 3。由图 3 可以看到,正十四烷的吸收峰在 2958, 2923, 2853 cm^{-1} ,这些特征峰在微胶囊样品 8 的曲线上可以观察到而在蜜胺树脂的曲线上不能观察到,说明正十四烷被成功包裹形成微胶囊。羟甲基和亚甲基的吸收峰为 1009 和 1340 cm^{-1} ,三嗪环的吸收峰为 813 cm^{-1} ,氮氢键的振动吸收峰为 1546 cm^{-1} ,在蜜胺树脂和微胶囊样品 8 的曲线上均可以观察到,说明成功制备了以蜜胺树脂为壁材的正十四烷微胶囊。

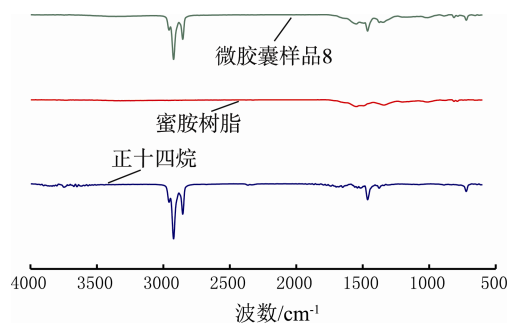


图3 正十四烷、蜜胺树脂和微胶囊样品8的傅里叶红外光谱
Fig.3 FT-IR spectra of n-Tetradecane, melamine-formaldehyde resin shells and sample 8

2.2 微胶囊形貌分析

2.2.1 Span-80/Tween-80 复配乳化剂

MicroPCMs 样品 1—4 在较小放大倍数下和较大放大倍数下的 SEM 形貌见图 4—5, 可以看出, 当复配乳化剂的 HLB 值为 9.45 时, 微胶囊团聚严重, 且粒径分布不均匀(18 ~ 40 μm), 微胶囊表面粗糙, 如图 4a 和图 5a; 当 HLB 值增加到 12.03 时, 微胶囊有轻微团聚, 粒径分布相对均匀(40 μm), 微胶囊表面较光滑, 如图 4b 和图 5b; 当复配乳化剂的 HLB 值继续增加到 13.13 时, 在相同的放大倍数下, 可以清晰地看出, 微胶囊分散性较好, 且呈规则的球形, 粒径分布均匀(40 μm), 微胶囊表面较光滑, 如图 4c 和图 5c。图 4d 和图 5d 是单独使用 Tween-80 作为乳化剂的不同放大倍数微胶囊的 SEM 图, 此时乳化剂 HLB 值为 14.6, 可以看出微胶囊形状极不规则, 甚至有内陷现象, 粒径不均, 且表面不光滑。

由以上分析可以看出, 使用 Span-80/Tween-80

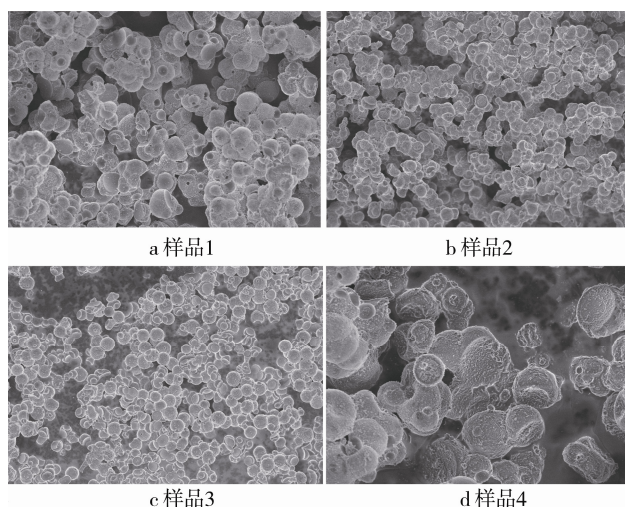


图4 样品1—4的SEM图

Fig.4 SEM images of sample 1, sample 2, sample 3 and sample 4

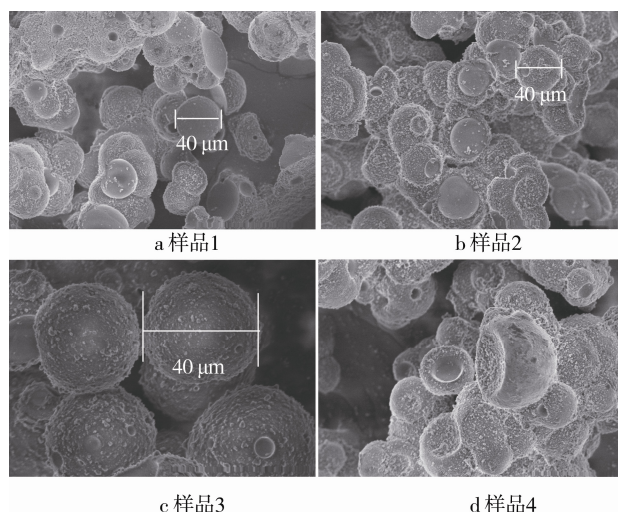


图5 样品1—4在较大放大倍率下的SEM图

Fig.5 Larger magnification SEM images of sample 1, sample 2, sample 3 and sample 4

复配作乳化剂制备蜜胺树脂微胶囊, 当 HLB 值为 13.13 时, 制备的微胶囊粒径分布均匀、表面光滑、团聚现象较少。

2.2.2 SDBS/曲拉通 X-100 复配乳化剂

样品 6—9 在较小放大倍数下和较大放大倍数下的 SEM 形貌见图 6—7, 可以看出, 样品 6 微胶囊的粒径分布较均匀(30 μm), 微胶囊呈球形, 但有明显的团聚现象, 且微胶囊表面疏松多孔, 如图 6a 和图 7a; 样品 7 微胶囊的成型率少, 且大小分布不均匀(15 ~ 35 μm), 如图 6b 和图 7b; 样品 8 微胶囊呈球形且表面光滑, 有轻微团聚现象, 粒径分布较均匀(35 μm), 如图 6c 和图 7c; 样品 9 微胶囊的形状较规则, 粒径分布差距较大(35 ~ 60 μm), 有轻微团聚现象, 且表面有少许絮凝物, 如图 6d 和图 7d。

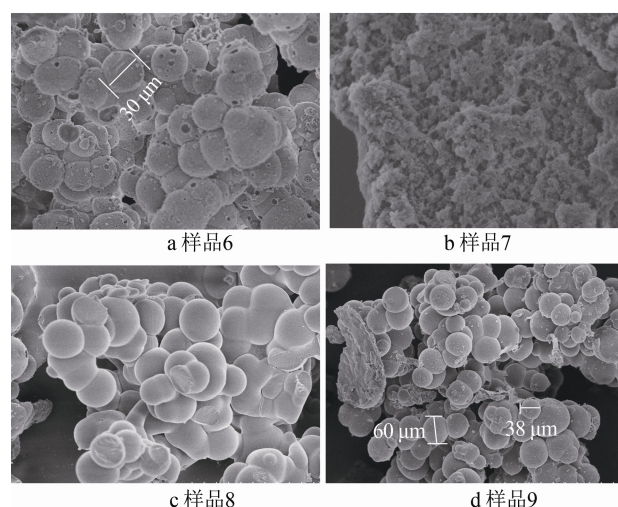


图6 样品6—9的SEM图

Fig.6 SEM images of sample 6, sample 7, sample 8 and sample 9

由以上分析可以看出，当曲拉通 X-100 与 SDBS 复配作为乳化剂使用,当 HLB 值为 12.78 时，可以有效地减少团聚现象，并且 SDBS/曲拉通 X-100 复配乳化剂明显优于单独使用曲拉通 X-100 的效果。

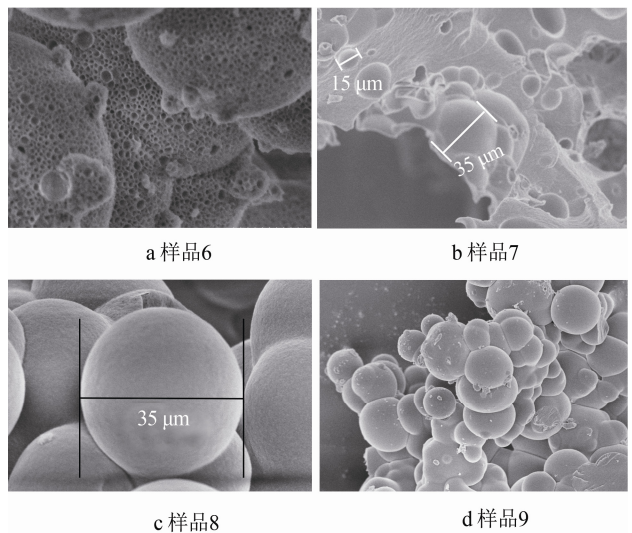


图 7 样品 6—9 在较大放大倍率下的 SEM 图
Fig.7 SEM images of sample 6, sample 7, sample 8 and sample 9

2.3 微胶囊的潜热分析

Span-80 与 Tween-80 复配作乳化剂制备的相变微胶囊(样品 1—4)的 DSC 升温过程曲线见图 8，测试的温度范围为-20 ~ 30 ℃，升温速率为 10 ℃/min。使用不同 HLB 值乳化剂制备的相变微胶囊的 DSC 数据见表 3，由样品 1—4 的数据可以看出，当单独使用 Tween-80 作乳化剂制备微胶囊时，微胶囊的潜热较低；当复配乳化剂的 HLB 值为 12.03 时，制备的微胶囊潜热也较低；当复配乳化剂 HLB 值为 13.13 时,制备的微胶囊潜热最高。

表 3 使用不同 HLB 值乳化剂制备的相变微胶囊的 DSC 数据

Tab.3 DSC data of microencapsules prepared with emulsifiers of different HLB		
样品	相变温度/℃	相变潜热/(J·g ⁻¹)
1	5.36	47.0
2	5.41	105.3
3	5.43	119.0
4	5.07	46.33
6	5.23	103.2
7	5.18	134.0
8	5.29	135.6
9	5.10	101.3

使用 SDBS/X-100 复配乳化剂制备的蜜胺树脂

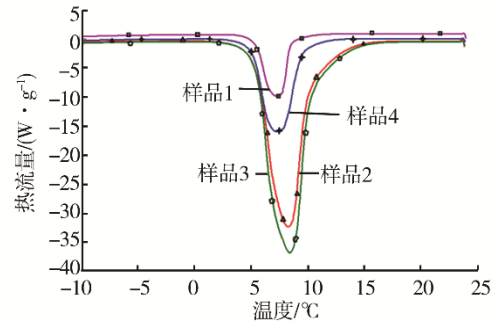


图 8 样品 1—4 的 DSC 曲线
Fig.8 DSC curves of sample 1, sample 2, sample 3 and sample 4

微胶囊（样品 6—9）的 DSC 升温曲线见图 9，测试的温度范围为-2 ~ 30 ℃,升温速率为 10 ℃/min。由表 3 可以看出，微胶囊样品 6 和 9 的相变潜热均较低。由微胶囊样品 6 的 SEM 图可以看出，其微胶囊表面疏松多孔，可能导致微胶囊内芯材泄露，因此潜热较低。微胶囊样品 9 虽然形成了较规则的球形，但潜热极低，说明微胶囊的包覆率极低。微胶囊样品 7 和 8 的相变潜热均较高,其乳化剂 HLB 值分别为 12.07 和 12.78。

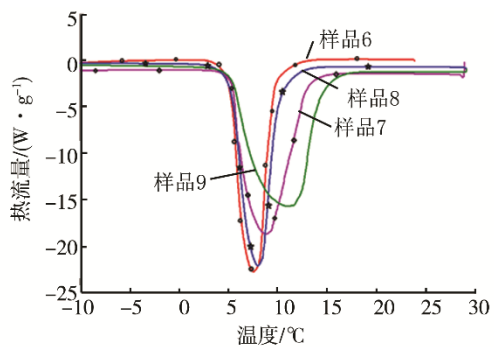


图 9 样品 6—9 的 DSC 曲线
Fig.9 DSC curves of sample 6, sample 7, sample 8 and sample 9

由以上分析可以看出，与非离子型乳化剂 Span-80 和 Tween-80 复配制备的微胶囊相比,使用阴离子乳化剂 SDBS 和非离子型乳化剂曲拉通 X-100 复配制备的微胶囊的热性能较好。这是由于阴离子乳化剂 SDBS 的阴离子能够更快地吸引三聚氰胺-甲醛预聚体向芯材液滴靠近，使得蜜胺树脂均匀包覆在正十四烷液滴表面形成微胶囊。

2.4 微胶囊的热稳定性分析

正十四烷芯材、蜜胺树脂壁材、微胶囊样品 2 和 3 的热重曲线见图 10，可以看到，正十四烷的分解一步完成，在 82 ℃开始分解，在 115 ℃完全分解。蜜胺树脂壁材的分解可以细分为 5 个阶段：

第1阶段为150℃之前,为树脂中的水分蒸发阶段;第2阶段为190~230℃的快速分解,这一阶段可能主要为蜜胺树脂中亚甲基基团的分解阶段;第3阶段为260~400℃的缓慢分解,这一阶段是残余的亚甲基分解过程;第4阶段为430~500℃的快速分解,这一阶段可能主要为蜜胺树脂中三嗪环的分解;第5阶段为缓慢分解,是残余的三嗪环分解过程。从微胶囊样品2和3的热重曲线可看出,2条曲线轨迹较为一致,且均能观察到正十四烷的分解阶段和蜜胺树脂壁材的分解阶段。同时,样品2和3中芯材正十四烷在122℃开始分解,在170℃完全分解,其分解温度高于纯正十四烷样品,说明制备的微胶囊样品壁材成功包裹芯材并对芯材形成保护,提高了正十四烷的分解温度。

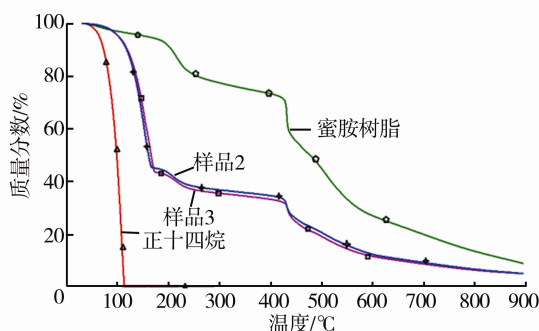


图10 正十四烷、蜜胺树脂壁材、微胶囊样品2和3的TG曲线

Fig.10 TG curves of n-Tetradecane, melamine-formaldehyde resin shells, sample 2 and sample 3

正十四烷芯材、蜜胺树脂壁材和使用SDBS/曲拉通X-100复配乳化剂制备的相变微胶囊的热重分析见图11,可以观察到,样品6—9的热重曲线由正十四烷芯材的分解和蜜胺树脂壁材的分解这2部分组成,说明相变微胶囊成功制备。微胶囊样品6中正十四烷的起始分解温度为99℃,在140℃时完成分解,分解最快,因为其微胶囊表面疏松多孔,不能很好地保护芯材;微胶囊样品7和9中正十四烷芯材的起始分解温度分别为111℃和115℃;微胶囊样品8的起始分解温度为122℃,在170℃时完成分解,且当芯材完全分解时,微胶囊损失的质量分数已经达到70%,说明微胶囊内包含大量的正十四烷芯材。

使用Span-80/Tween-80复配乳化剂制备的相变微胶囊样品2和3同使用SDBS/曲拉通X-100复配乳化剂制备的相变微胶囊样品8的正十四烷分解温度范围一致,说明在相似HLB值范围内,

乳化剂种类对蜜胺树脂微胶囊的热稳定性影响并不显著。

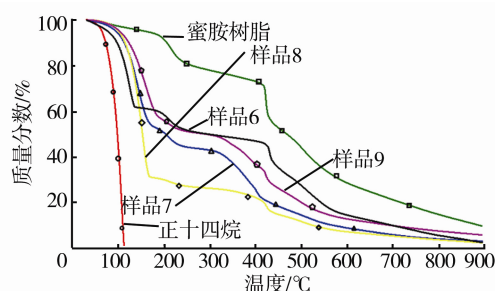


图11 正十四烷、蜜胺树脂壁材、微胶囊样品6—9的TG曲线

Fig.11 TG curves of n-Tetradecane, melamine-formaldehyde resin shells, sample 6, sample 7, sample 8 and sample 9

3 结语

通过调节复配乳化剂的比例,改变乳化剂的HLB值,制备了采用Span-80/Tween-80复配乳化剂和SDBS/曲拉通X-100复配乳化剂的正十四烷/蜜胺树脂相变微胶囊。结果显示,乳化剂的HLB值对微胶囊的性能有重要影响。

采用Span-80/Tween-80复配乳化剂制备的微胶囊,随着HLB值的增加,微胶囊形貌越来越光滑,微胶囊分散性越好,且粒径分布越均匀,当HLB值为13.13时,微胶囊团聚现象最少;随着复配乳化剂HLB值的增加,微胶囊潜热逐渐增加,当乳化剂HLB值为13.13时,微胶囊的潜热最高;当乳化剂HLB值为13.13时,微胶囊热稳定性良好。采用SDBS/曲拉通X-100复配乳化剂制备的微胶囊,当HLB值为11.35时,微胶囊潜热相对较好,为101.3 J/g,热稳定性较好,但微胶囊表面有絮凝物,说明由于SDBS比例较大,其负电性使得预聚体向芯材液滴不均匀聚集;当HLB值为12.78时,相变微胶囊的表面形貌、粒径分布和分散性均较好,团聚现象较少,潜热较高,为135.6 J/g,热稳定性较好。

参考文献:

- [1] FANG G, LI H, YANG F, et al. Preparation and Characterization of Nano-encapsulated N-tetradecane as Phase Change Material for Thermal Energy Storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2009(1): 217—221.
- [2] DAIGUJI H, MAKUTA T, KINOSHITA H, et al. Fabrication of Hollow Melamine-formaldehyde Micro-

- capsules from Microbubble Templates[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(30): 8879—8884.
- [3] 郭慧林, 王允韬, 刘曙, 等. 电子墨水的组成及制备方法[J]. *功能材料*, 2003(4): 386—389.
- GUO Hui-lin, WANG Yun-tao, LIU Shu, et al. Electronic Ink Composition and Preparation Method[J]. *Journal of Functional Materials*, 2003(4): 386—389.
- [4] LI M G, ZHANG Y, XU Y H, et al. Effect of Different Amounts of Surfactant on Characteristics of Nanoencapsulated Phase-change Materials[J]. *Polymer Bulletin*, 2011, 67(3): 541—552.
- [5] KHAKZAD F, ALINEJAD Z, SHIRIN-ABADI A R, et al. Optimization of Parameters in Preparation of PCM Microcapsules Based on Melamine Formaldehyde through Dispersion Polymerization[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014(2): 355—368.
- [6] CAO F, YANG B. Supercooling Suppression of Microencapsulated Phase Change Materials by Optimizing Shell Composition and Structure[J]. *Applied Energy*, 2014, 113(1): 1512—1518.
- [7] ZHANG H, WANG X. 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(2): 129—138.
- [8] LI W, 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): 437—442.
- [9] MOHADDES F, ISLAM S, SHANKS R, et al. Modification and Evaluation of Thermal Properties of Melamine-formaldehyde/N-eicosane Microcapsules for Thermo-regulation Applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 71(1): 11—15.
- [10] 余国贤, 周晓龙, 余立平, 等. 非离子乳化剂的 HLB 值和油包水乳化燃料油性质的关系[J]. *石油学报*, 2006, 22(4): 99—103.
- YU Guo-xian, ZHOU Xiao-long, YU Li-ping, et al. Relationship between HLB of Nonionic Emulsifiers and Properties of Water-in-fuel Oil Emulsions[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2006, 22(4): 99—103.
- [11] 倪卓, 杜学晓, 邢锋, 等. 表面活性剂对自修复环氧树脂微胶囊的影响[J]. *深圳大学学报*, 2008(4): 351—357.
- NI Zhuo, DU Xue-xiao, XING Feng, et al. Effects of Surfactant on Self-healing Epoxy Resin Microcapsule [J]. *Journal of Shenzhen University*, 2008(4): 351—357.
- [12] HAN P, LU L, QIU X, et al. Preparation and Characterization of Macrocapsules Containing Microencapsulated PCMs (Phase Change Materials) for Thermal Energy Storage[J]. *Energy*, 2015(1): 531—539.
- [13] LI W, 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): 437—442.
- [14] CAO F, YANG B. Supercooling Suppression of Microencapsulated Phase Change Materials by Optimizing Shell Composition and Structure[J]. *Applied Energy*, 2014(3): 512—518.