

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.10.003

有机硅改性 PMMA 壁材相变储能微胶囊制备与性能

王中立^{1,2}, 胡先海², 吴礼丽^{1,2}, 谢金刚^{1,2}, 江照雯³

(1. 安徽职业技术学院建筑工程学院, 合肥 230011; 2. 安徽建筑大学安徽省先进建筑材料重点实验室, 合肥 230022;

3. 国网安徽省电力有限公司检修分公司, 合肥 230061)

摘要:以石蜡作为芯材,以有机硅改性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为壁材制备了相变微胶囊(MicroPCMs)。采用傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、差示扫描量热分析、热重分析等方法分析了 MicroPCMs 的产物成分、表面形貌、储热能力和热稳定性。结果表明,随着含硅聚氨酯预聚体含量的提高, MicroPCMs 表面逐渐趋于致密和光滑,相变焓和石蜡含量也随之提高,最优时熔融焓达 98.6 J/g,结晶焓达 97.9 J/g,石蜡质量分数达 70.3%,耐热性也随之提高,最优时第一阶段和第二阶段最大分解速率温度分别为 335.6℃和 442.1℃。

关键词:微胶囊化; 储能; 石蜡; 有机硅; 聚甲基丙烯酸甲酯

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)10-0012-05

Preparation and Properties of Phase Change Energy Storage Microcapsules based on PMMA Capsule Shells Modified by Organosilicon

Wang Zhongli^{1,2}, Hu Xianhai², Wu Lili^{1,2}, Xie Jingang^{1,2}, Jiang Zhaowen³

(1. College of Architectural Engineering, Anhui Vocational and Technical College, Hefei 230011, China; 2. Anhui Key Laboratory of Advanced Building Materials, Hefei 230022, China; 3. State Grid Anhui Maintenance Company, Hefei 230061, China)

Abstract: Micro phase change microcapsules (MicroPCMs) were prepared by using paraffin as core material and silicone modified polymethacrylate (PMMA) as capsule shell. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG) analysis were used to analyze the composition, morphology, thermal storage capacity and thermal stability of MicroPCMs. The results show that with the increase of the content of silicon-containing polyurethane prepolymer, the surface of MicroPCMs tends to be compact and smooth, and the enthalpy of phase transformation and paraffin content also increase. Under the optimal conditions, the melting enthalpy is 98.6 J/g, the crystallization enthalpy is 97.9 J/g, and the paraffin content is 70.3%. The heat resistance also increases. Under the optimal conditions, the maximum decomposition rate temperature in the first stage is 335.6℃, and in the second stage is 442.1℃.

Keywords: microencapsulation; thermal energy storage; paraffin; organosilicon; polymethyl methacrylate

相变储能材料 (PCMs) 是指温度不变的情况下改变物质状态并能提供潜热的物质,已成为节能环保的最佳绿色载体,广泛应用于航天、建筑、服装、制冷设备、军事、通讯电力等行业。有机类固-液相变储能材料是其中的重要组成部分,常见的有石蜡、月桂酸、肉豆蔻酸等,因其具有成型性优异、腐蚀性小、热性能稳定、毒性小、成本低等特点,日益受到研究人员的关注与重视。但当温度升高发生相变时,难

以保持原本的形状,而通过微胶囊技术有效地改善了这一缺点^[1-10]。

相变储能微胶囊技术是将 PCMs 芯材封装在无机材料、聚合物材料或天然胶类材料等壁材之中,有效避免因 PCMs 芯材相变后产生泄露、氧化等问题,并且由于相变微胶囊 (MicroPCMs) 的微粒尺寸较小,粒径均匀,能够与绝大多数材料混合成复合相变储能材料,由此在应用中可获得稳定性好、利用率高

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51573001), 安徽省高校科学研究项目 (KJ2020ZD76, KJ2018A0707, KJ2020A1033)

通信作者: 胡先海, 博士, 教授, 主要从事相变储能材料改性、功能化热响应相变材料的开发与应用工作

收稿日期: 2021-07-27

引用格式: 王中立, 胡先海, 吴礼丽, 等. 有机硅改性 PMMA 壁材相变储能微胶囊制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(10): 12-16, 23.

Wang Zhongli, Hu Xianhai, Wu Lili, et al. Preparation and properties of phase change energy storage microcapsules based on PMMA capsule shells modified by organosilicon[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10): 12-16, 23.

的相变储能材料。但目前 MicroPCMs 由于壁材强度较低,易导致芯材泄露,而现有研究由于交联度提高,壁材韧性下降,在制备过程中易发生脆裂^[11-13]。

笔者选用含硅聚氨酯预聚体改性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为壁材,以相变石蜡作为芯材,采用悬浮聚合方法获得微胶囊相变储能材料,利用含硅聚氨酯预聚体有效改善 PMMA 壁材对芯材的封闭性能,适当的交联度促使微胶囊颗粒表面致密光滑,有效地改善了颗粒间的粘连问题,并研究了 MicroPCMs 的相变储热性能和耐热性能,为该领域进一步深入研究提供启示。

1 实验部分

1.1 主要原材料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):分析纯,南通润丰石油化工有限公司;

端羟基硅油(PDMS-HT):相对分子质量为 2000,分析纯,湖北鑫海纳硅业有限公司;

丙烯酸羟乙酯(HEA)、乙酸正丁酯(BAC)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、偶氮二异丁腈(AIBN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、十二烷基硫醇(TDM):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

石蜡:工业纯,金陵石化南京有限公司;

十二烷基硫酸钠(SDS):分析纯,天津鼎盛鑫化工有限公司;

聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10):分析纯,河南润杰化工有限公司。

1.2 仪器及设备

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-3 型,瑞士梅特勒-托利多公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N 型,日本日立公司;

热重(TG)分析仪:TGA550 型,美国 TA 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:IRAffinity-1S 型,日本岛津公司;

高剪切乳化机:ESB-500X 型,上海易勒机电设备有限公司。

1.3 MicroPCMs 的制备

(1) 含硅聚氨酯预聚体的制备。

将 50 g PDMS-HT, 10 g IPDI 放入带有搅拌器、球形冷凝管的四口烧瓶中,装入,加入质量分数为 0.5% 的 DBTDL 后通入氮气,并将四口烧瓶移至 60℃ 水浴中反应 2.5 h。然后加入 10 g HEA, 100 g BAC 反应 2 h,制得双键封端的含硅聚氨酯预聚体溶液。将含硅聚氨酯预聚体溶液放入真空干燥箱, 70℃ 下干燥 72 h,再以正己烷为溶剂抽提 24 h,于 70℃ 下干燥 72 h,得到含硅聚氨酯预聚体。

(2) MicroPCMs 的制备。

将不同质量的含硅聚氨酯预聚体、10 g MMA, 30 g 石蜡、0.2 g AIBN、0.3 g TDM 在 50℃ 条件下搅拌 20 min,混合均匀后作为油相;将 1.0 g SDS 和 0.5 g OP-10 放入 160 g 去离子水中,在 40℃ 下搅拌 20 min,混合均匀后作为水相。在 40℃ 条件下将油相逐滴滴加至水相中,使用高剪切乳化机以 8000 r/min 的速度搅拌 10 min,形成稳定乳液。

在四口烧瓶中通入氮气,再将稳定乳液倒入四口烧瓶中,70℃ 条件下反应 2.5 h。反应结束后使用无水乙醇进行破乳,经抽滤、去离子水洗涤、烘干,得到以改性 PMMA 为壁材、以石蜡为芯材的 MicroPCMs,以 $\text{SiPU}_x\text{-PMMA}$ 代表含有不同质量的含硅聚氨酯预聚体合成的改性 PMMA 壁材, x 为含硅聚氨酯预聚体在壁材合成单体中的质量分数。

有机硅改性 PMMA 壁材制备过程的反应方程式如图 1 所示。

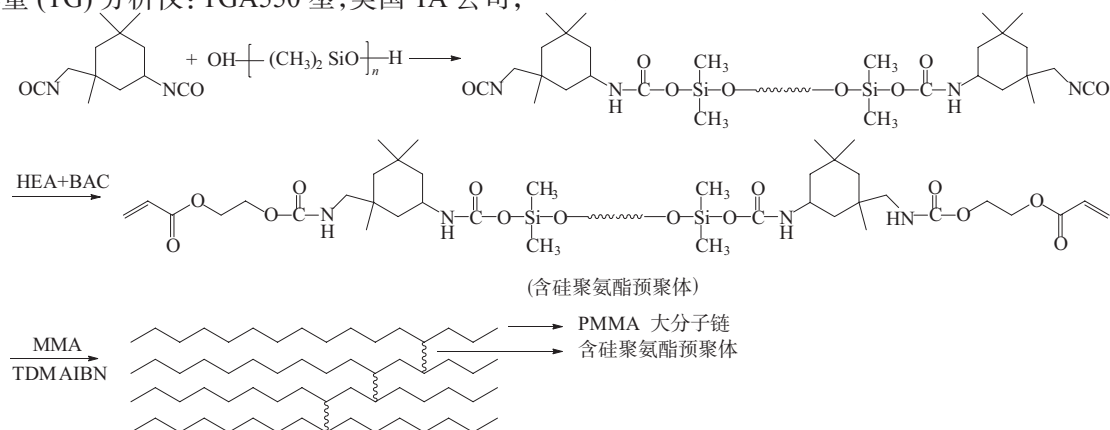


图 1 有机硅改性 PMMA 壁材制备过程的反应方程式

1.4 测试与表征

FTIR 测试: 将 MicroPCMs 样品在 40℃ 条件下干燥 2 h, 取适量溴化钾与之在玛瑙研钵中研磨并压片。

DSC 测试: 将 MicroPCMs 样品放入铝制坩埚中, 测试温度为 0~50℃, 升温与降温速率为 10℃/min, 保护气为氮气, 流量为 60 mL/min。

TG 分析测试: 测试温度为 25~500℃, 升温速率为 10℃/min, 保护气为氮气, 流量为 60 mL/min。

SEM 测试: 取适量 MicroPCMs 样品均匀涂抹于导电胶上, 并进行真空喷金处理, 在 SEM 下观察表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

纯石蜡、有机硅改性 PMMA 壁材以及所制备的 MicroPCMs 的 FTIR 谱图如图 2 所示。

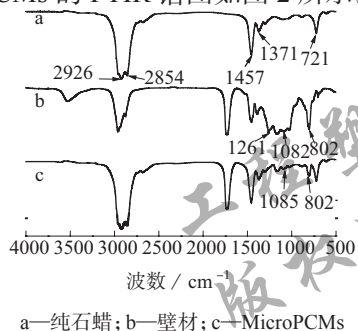


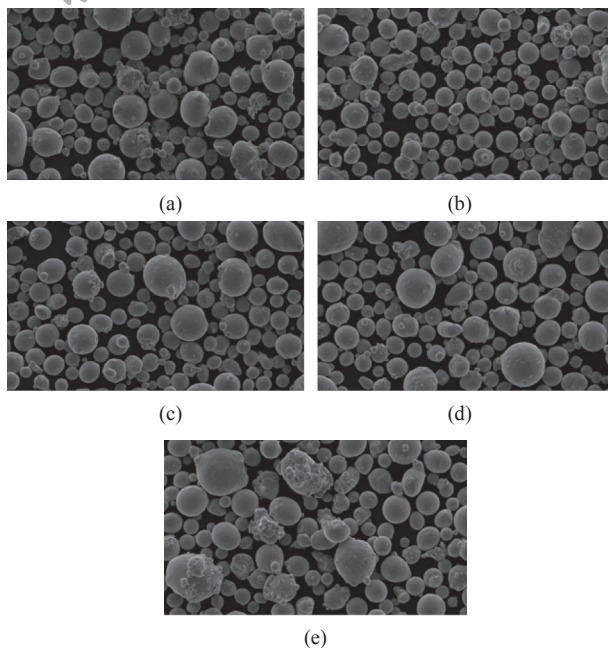
图 2 纯石蜡、壁材和 MicroPCMs 的 FTIR 谱图

由纯石蜡的 FTIR 谱图中可以看出, 在 2926 cm^{-1} 处出现甲基不对称伸缩振动吸收峰, 在 2854 cm^{-1} 处出现亚甲基不对称伸缩振动吸收峰, 在 1457 cm^{-1} 处出现亚甲基弯曲振动吸收峰, 在 1371 cm^{-1} 处出现甲基弯曲振动吸收峰, 在 721 cm^{-1} 处出现 4 个以上亚甲基组成的长链水平摇摆振动吸收峰; 从图 2 曲线 b 可以看出, 在 1261 cm^{-1} 处出现 Si—CH₃ 中 CH₃ 的对称伸缩振动吸收峰, 在 1082 cm^{-1} 处出现 Si—O—Si 反对称伸缩振动吸收峰, 在 802 cm^{-1} 处出现 Si—CH₃ 伸缩振动吸收峰, 由此可说明, 含硅聚氨酯预聚体已成功接入 PMMA 分子链; 从图 2 曲线 c 可以看出, 有机硅改性 PMMA 壁材出现的 C—H 伸缩振动吸收峰已被纯石蜡的 C—H 伸缩振动吸收峰所遮盖, 在 2926, 2854, 1457, 1371 cm^{-1} 处出现同曲线 a 相同的吸收峰, 在 721 cm^{-1} 处出现 4 个以上亚甲基组成的长链水平摇摆振动吸收峰, 且在 1085 cm^{-1} 处出

现 Si—O—Si 反对称伸缩振动吸收峰, 在 802 cm^{-1} 处出现 Si—CH₃ 伸缩振动吸收峰。综上所述, 所制备的 MicroPCMs 的谱图同时包含了纯石蜡和有机硅改性 PMMA 壁材的特征吸收峰, 这说明有机硅改性 PMMA 已成功包覆纯石蜡, 形成 MicroPCMs。

2.2 相变微胶囊形貌分析

不同含量含硅预聚物改性聚丙烯酸酯壁材所制备的 MicroPCMs 的 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可以看出, 不同含量含硅聚氨酯预聚物改性 PMMA 壁材所制备的 MicroPCMs 表面均出现了不同程度的褶皱和凹陷, 并且随着含硅聚氨酯预聚物含量的提高, MicroPCMs 表面逐渐趋于致密和光滑, 这是由于在壁材中引入含硅结构, 利用 Si—O 键单键内旋转容易的特性, 使交联后的壁材仍具有较高的韧性, 有利于 MicroPCMs 颗粒形态的稳定和对芯材的保护。但当含硅聚氨酯预聚物的质量分数达到 12% 时部分 MicroPCMs 表面变得粗糙, 并出现了多个 MicroPCMs 颗粒粘连的情况, 这种现象可以从 MicroPCMs 颗粒的形成机理角度予以解释。MicroPCMs 颗粒的形成机理如图 4 所示。



a—SiPU₄-PMMA MicroPCMs ; b—SiPU₆-PMMA MicroPCMs ;
c—SiPU₈-PMMA MicroPCMs ; d—SiPU₁₀-PMMA MicroPCMs ;
e—SiPU₁₂-PMMA MicroPCMs

图 3 MicroPCMs 的 SEM 照片

由图 4 可以看出, 由于乳化剂的乳化作用, 石蜡分子液滴形式悬浮于水相中形成乳胶粒, 随后在高剪切外力作用下, 含硅聚氨酯预聚体和 MMA 单体

通过极化作用不断从油相中向石蜡分子靠近并成功进入乳胶粒,此时引发剂引发含硅聚氨酯预聚物和 MMA 单体发生自由基聚合。而在乳胶粒内部,不断生成的聚合物在石蜡分子中溶解度较低,逐渐从油相中析出,并包裹石蜡分子形成 MicroPCMs,此时水-聚合物界面具有较低的表面能,乳化剂不断聚集于此界面处,可有效防止 MicroPCMs 囊壁间产生粘连的情况。随着含硅聚氨酯预聚体含量的上升,囊壁力学强度不断提高,微胶囊的凹陷和褶皱数量也不断减少,整体趋于圆滑。但当含硅聚氨酯预聚体的质量分数达到 12% 时,聚合物囊壁交联度的上升阻碍了乳化剂进入水-聚合物界面,此时微胶囊囊壁间出现较严重的粘连现象,表面粗糙程度上升,微胶囊尺寸均匀程度下降。

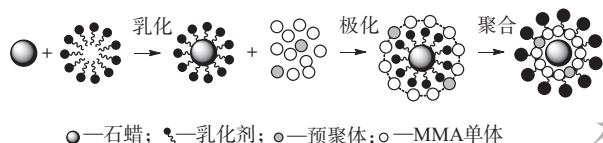


图 4 MicroPCMs 反应机理

2.3 相变微胶囊储热性能分析

不同含量含硅聚氨酯预聚物改性 PMMA 壁材所制备的 MicroPCMs 的热性能如图 5 所示, DSC 参数见表 1,微胶囊中的石蜡含量可根据下式求得。

$$\text{石蜡含量} = (\Delta H_{m, \text{MicroPCMs}} + \Delta H_{c, \text{MicroPCMs}}) / (\Delta H_{m, \text{PCMs}} + \Delta H_{c, \text{PCMs}})$$

式中: $\Delta H_{m, \text{MicroPCMs}}$, $\Delta H_{c, \text{MicroPCMs}}$ ——MicroPCMs 中石蜡的熔融热和结晶热, J/g ;
 $\Delta H_{m, \text{PCMs}}$, $\Delta H_{c, \text{PCMs}}$ ——纯石蜡的熔融热和结晶热, J/g。

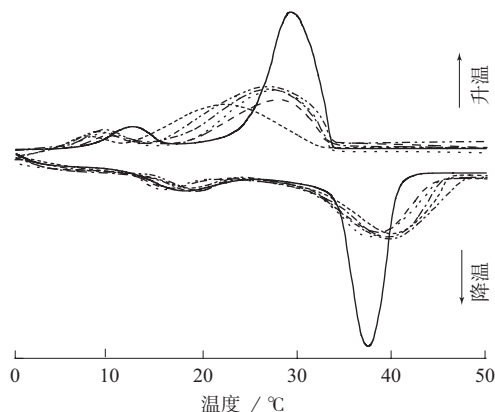


图 5 MicroPCMs 的 DSC 曲线

表 1 MicroPCMs 的 DSC 参数

样品	$T_{\text{on}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{pm}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{m}} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{\text{oc}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{pc}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{c}} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	石蜡质量分数 / %
SiPU ₄ -PMMA MicroPCMs	30.7	38.8	82.8	33.1	27.9	82.4	59.1
SiPU ₆ -PMMA MicroPCMs	31.1	38.9	87.4	33.7	27.4	86.5	62.2
SiPU ₈ -PMMA MicroPCMs	30.7	39.7	90.6	33.6	27.1	88.8	64.2
SiPU ₁₀ -PMMA MicroPCMs	31.6	39.8	98.6	33.9	26.9	97.9	70.3
SiPU ₁₂ -PMMA MicroPCMs	32.2	40.0	96.8	32.0	22.2	95.2	68.7
石蜡	30.5	37.4	140.1	33.8	29.3	139.4	100

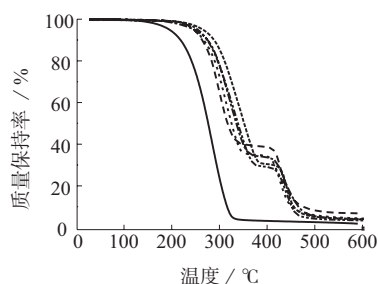
注: T_{on} 为升温曲线吸热峰起始温度; T_{pm} 为升温曲线峰值温度; ΔH_{m} 为升温曲线焓值; T_{oc} 为降温曲线吸热峰起始温度; T_{pc} 为降温曲线峰值温度; ΔH_{c} 为降温曲线焓值。

由图 5 和表 1 可以看出, 5 种 MicroPCMs 样品均具有明显的熔融峰, 说明 5 种不同壁材的相变微胶囊中均包含了石蜡成分, 并且 5 种 MicroPCMs 样品的升温曲线峰值较纯石蜡升温曲线峰值均有所升高, 其中含硅聚氨酯预聚体的质量分数为 12% 时的上升幅度最为明显, 峰值提高了 2.6℃, 这是由于微胶囊的交联聚合物壁材对热传导造成了显著的滞后效应。另外, MicroPCMs 样品的相变焓和石蜡含量随着含硅聚氨酯预聚体含量的增加而提高, 其中 SiPU₁₀-PMMA MicroPCMs 的熔融焓达 98.6 J/g, 结晶焓达 97.9 J/g, 石蜡质量分数达到 70.3%, 但随后出现下降, SiPU₁₂-PMMA MicroPCMs 的熔融焓为 96.8 J/g, 结晶焓为 95.2 J/g, 石蜡质量分数降至 68.7%, 这是由于随着含硅聚氨酯预聚体含量的提高, MicroPCMs 壁材的交联程度上升, 进而壁材的力学强度也随之提高, 且硅元素的引入进一步提高了壁材的韧性, 有效阻止了石蜡芯材的逸出; 但含硅聚氨酯预聚体含量进一步上升, 微胶囊颗粒间产生粘连, 形貌由圆球形逐渐变得不规则, 从而在制备过程中受到外力剪切后微胶囊颗粒间的相对摩擦力上升, 微胶囊颗粒更易产生破裂, 可能导致石蜡芯材外泄, 这一规律与 SEM 显示的结果一致。

2.4 相变微胶囊耐热性能分析

图 6 为 MicroPCMs 的 TG 分析曲线。表 2 为 MicroPCMs 的 TG 分析数据。由图 6 和表 2 可以看出, 制备的 5 种 MicroPCMs 样品的失重过程均呈现两段分解, 第一阶段由石蜡受热后从壁材内逸出所致, 第二阶段是由聚合物壁材产生热分解所致, 并且 MicroPCMs 样品失重 5% 时的温度和失重 50% 时的温度均高于纯石蜡, 失重速率也有减缓趋势,

这也进一步验证了聚合物壁材对热传导具有显著的滞后效应。另外,随着含硅聚氨酯预聚体含量的增加,第一阶段的最大分解速率温度和第二阶段的最大分解速率温度均有所上升,其中 SiPU₁₂-PMMA MicroPCMs 较 SiPU₄-PMMA MicroPCMs 分别提高了 35.2℃和 12.0℃,这是由于预聚体含量提高导致壁材交联程度上升,且 Si—O 键的键能 (451.4 kJ/mol) 远高于 C—C 键的键能 (355.3 kJ/mol),因此 Si—O 键的引入能够大幅度提高 MicroPCMs 壁材的耐热性。



— 石蜡; --- SiPU₄-PMMA MicroPCMs;

····· SiPU₆-PMMA MicroPCMs; - · - · SiPU₈-PMMA MicroPCMs;
- - - - SiPU₁₀-PMMA MicroPCMs; - - - - SiPU₁₂-PMMA MicroPCMs

图 6 MicroPCMs 的 TG 分析曲线

表 2 MicroPCMs 的 TG 分析数据

样品	$T_{-5\%}$ / ℃	$T_{-50\%}$ / ℃	$T_{\max I}$ / ℃	$T_{\max II}$ / ℃	第一阶 段残炭 率 / %	第二阶 段残炭 率 / %
SiPU ₄ -PMMA MicroPCMs	245.8	317.0	300.3	430.1	39.4	7.0
SiPU ₆ -PMMA MicroPCMs	246.4	325.5	311.2	428.3	36.1	4.3
SiPU ₈ -PMMA MicroPCMs	246.8	335.2	322.1	434.3	34.2	3.9
SiPU ₁₀ -PMMA MicroPCMs	254.3	339.0	335.6	439.7	29.9	3.7
SiPU ₁₂ -PMMA MicroPCMs	265.1	352.3	335.5	442.1	31.2	4.1
石蜡	195.4	276.2	285.3		1.9	

注: $T_{-5\%}$ 为失重 5% 时的温度; $T_{-50\%}$ 为失重 50% 时的温度; $T_{\max I}$ 为第一阶段的最大分解速率温度; $T_{\max II}$ 为第二阶段的最大分解速率温度。

3 结论

(1) 以石蜡作为芯材,以有机硅改性 PMMA 作为壁材制备了 MicroPCMs,采用 FTIR 光谱、SEM、DSC 分析、TG 分析等方法分析了 MicroPCMs 的产物成分、表观形貌、储热能力和热稳定性。

(2) 随着含硅聚氨酯预聚体含量的增加, MicroPCMs 表面逐渐趋于致密和光滑,相变焓和石蜡含量也随之提高,最优时熔融焓达 98.6 J/g,结晶焓达 97.9 J/g,石蜡质量分数为 70.3%。

(3) 随着含硅聚氨酯预聚体含量的增加, MicroPCMs 的耐热性随之提高,最优时第一阶段

和第二阶段最大分解速率温度分别为 335.6℃和 442.1℃。

参考文献

- [1] 华柄宇,王进美,刘红媛,等.相变点可控的相变微胶囊制备与性能研究[J].化工新型材料,2020,48(5):136-140.
Hua Bingyu, Wang Jinmei, Liu Hongyuan, et al. Preparation and property of phase change microcapsule with controllable phase transition point[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(5):136-140.
- [2] 杨颖旋,尚丽娜,赵俊淇,等.聚氨酯相变储能微胶囊的制备及性能表征[J].化工新型材料,2019,47(12):91-94.
Yang Yingni, Shang Lina, Zhao Junqi, et al. Preparation and characterization of polyurethane phase change energy storage microcapsules[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(12):91-94.
- [3] 鲁进利,李洋,韩亚芳,等.丙烯酸树脂-正十二烷醇相变微胶囊制备及性能表征[J].过程工程学报,2019,19(3):617-622.
Lu Jinli, Li Yang, Han Yafang, et al. Preparation and properties characterization of microencapsulated phase change materials using acrylic resin copolymers / n-dodecanol[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(3):617-622.
- [4] 王大程,谭淑娟,徐国跃,等.硬脂酸/碳纳米管/聚甲基丙烯酸甲酯复合相变胶囊的制备与热性能研究[J].太阳能学报,2019,40(1):24-29.
Wang Dacheng, Tan Shujuan, Xu Guoyue, et al. Preparation and thermal properties of stearic acid / α -CNT / PMMA composite microencapsulated phase change materials[J]. Acta Energetica Sinica, 2019, 40(1):24-29.
- [5] 顾庆军,费华,王林雅,等.脂肪酸相变储能材料热性能研究进展[J].化工进展,2019,38(6):2825-2834.
Gu Qingjun, Fei Hua, Wang Linya, et al. Research progress on thermal properties of fatty acid phase change energy storage materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(6):2825-2834.
- [6] Zhou Yang, Li Chunhai, Wu Hong, et al. Construction of hybrid graphene oxide / graphene nanoplates shell in paraffin microencapsulated phase change materials to improve thermal conductivity for thermal energy storage[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 597. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.124780.
- [7] Kazanci B, Cellat K, Paksoy H. Preparation, characterization, and thermal properties of novel fire-resistant microencapsulated phase change materials based on paraffin and a polystyrene shell[J]. RSC Advances, 2020, 10(40):24134-24144.
- [8] Pilehvar S, Sanfelix S G, Szczotok A M, et al. Effect of temperature on geopolymers and portland cement composites modified with micro-encapsulated phase change materials[J]. Construction and Building Materials, 2020, 252. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2020.119055.

(下转第 23 页)

- 2020,39(11):3 528–3 534.
- [5] 王露琦,熊道陵,李洋,等. 硫酸钙晶须制备及应用研究进展[J]. 有色金属科学与工程,2018,9(3):34–41.
- Wang Luqi, Xiong Daoling, Li Yang, et al. Progress in the preparation and application of calcium sulfate whiskers[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2018,9(3):34–41.
- [6] Sudhan R J, Christy T V, Darius G S, et al. Influence of calcium sulfate whiskers on the tribological characteristics of automotive brake friction materials[J]. Engineering Science and Technology, an International Journal,2020,23(2):445–451.
- [7] 单春燕,张凯,龙丽娟,等. 聚丙烯/磷石膏复合材料性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(12):11–15.
- Shan Chunyan, Zhang Kai, Long Lijuan, et al. The properties of PP / phosphogypsum composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020,48(12):11–15.
- [8] Lu Yunhua, Jiang Nan, Li Xingwei, et al. Effect of inorganic-organic surface modification of calcium sulfate whiskers on mechanical and thermal properties of calcium sulfate whisker / poly(vinyl chloride) composites[J]. Rsc Advances,2017,7(73):46 486–46 498.
- [9] 张军凯,郑志武,汪小伟,等. 硫酸钙晶须改性聚四氟乙烯的摩擦磨损性能研究[J]. 塑料工业,2012,40(10):41–44.
- Zhang Junkai, Zheng Zhiwu, Wang Xiaowei, et al. Friction and wear properties study on calcium sulfate whiskers modified PTFE [J]. China Plastics Industry,2012,40(10):41–44.
- [10] Cichorek M, Piorkowska E, Krasnikova N. Stiff biodegradable polylactide composites with ultrafine cellulose filler[J]. Journal of Polymers and the Environment,2017,25(1):74–80.
- [11] Lee J M, Hong J S, Ahn K H. Particle percolation in a poly(lactic acid)/ calcium carbonate nanocomposite with a small amount of a secondary phase and its influence on the mechanical properties[J]. Polymer Composites,2019,40(10):4 023–4 032.
- [12] Gelineau P, Weigand S, Cauvin L, et al. Compatibility effects of modified montmorillonite on elastic and viscoelastic properties of nano-reinforced poly(lactic acid):Experimental and modeling study[J]. Polymer Testing,2018,70:441–448.
- [13] 高金玲,李媛,苏似鑫,等. PLA/埃洛石纳米管复合材料制备与性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(12):21–26.
- Gao Jinling, Li Yuan, Su Sixin, et al. Preparation and properties of PLA / halloysite nanotubes nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application,2020,48(12):21–26.
- [14] Yang Yongchao, Li Xiangyu, Zhang Qingqing, et al. Foaming of poly(lactic acid) with supercritical CO₂:The combined effect of crystallinity and crystalline morphology on cellular structure[J]. The Journal of Supercritical Fluids,2019,145:122–132.
- [15] Yang J N, Nie S B, Chen K, et al. Kinetic analysis on thermal decomposition of poly(lactic acid)toughened by calcium sulfate whiskers[J]. International Polymer Processing,2019,34(1):9–19.

(上接第16页)

- [9] Han Shenjie, Lyu Shaoyi, Chen Zhilin, et al. Combined stabilizers prepared from cellulose nanocrystals and styrene-maleic anhydride to microencapsulate phase change materials[J]. Carbohydrate Polymers,2020,234.DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.115923.
- [10] Zhang Yi, Tao Wen, Wang Kehan, et al. Analysis of thermal properties of gypsum materials incorporated with microencapsulated phase change materials based on silica[J]. Renewable Energy,2020,149:400–408.
- [11] Shirin-Abadi A R, Zafarghandi M. Preparation of microencapsulated phase change materials (mPCMs) by using RAFT synthesized well-defined surfactants[J]. Polymer,2020,190. DOI:10.1016/j.polymer.2020.122215.
- [12] Xu Lei, Zhao Qihang, Li Yongsheng, et al. Nanodiamond-modified microencapsulated phase-change materials with superhydrophobicity and high light-to-thermal conversion efficiency[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2020. DOI : 10.1021/acs.iecr.0c03974.
- [13] Hua Dechao, Wang Zhiqiang, Ma Wenshi. Fabrication and characterization of a novel polyurethane microencapsulated phase change material for thermal energy storage[J]. Progress in Organic Coatings,2021,151. DOI : 10.1016/j.porgcoat.2020.106006.