

微胶囊技术及其在固化环氧体系中的应用

刘 宁, 刘胭芝

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 阐述了微胶囊表面形态、粒度、厚度、包埋率、机械强度、渗透性、热稳定性能等的检验方法与表征, 介绍了界面聚合法、原位聚合法和溶剂蒸发法3种固化剂或促进剂的微胶囊化技术, 综述了微胶囊技术在固化环氧体系中的应用, 并展望了其发展前景。

关键词: 微胶囊; 微胶囊技术; 固化剂; 环氧体系

中图分类号: TB485.9; TB489

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)04-0039-06

Microcapsule Technology and Its Application in Curing Epoxy Systems

Liu Ning, Liu Yanzhi

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The analysis and characterization of microcapsules are described, including surface morphology, size, thickness, embedding rate, mechanical strength, permeability and thermal stability. Three microencapsulations of curing agent or accelerator agent are introduced as interfacial polymerization, situ polymerization and solvent evaporation. Furthermore, the application of microcapsulation is proposed in the epoxy curing agent systems and is prospected for development.

Key words: microcapsule; microencapsulation; curing agent; curing system of epoxy resin

1 微胶囊

微胶囊是一种密封、微型的核-壳容器或包装物, 由囊芯和囊壳组成, 其中包裹在微胶囊内部的材料为囊芯(也称为芯材、包容物、内核、封闭物), 包裹在微胶囊外部的材料(成膜材料)为囊壳(也称为外膜、壳体、囊壁、包膜), 囊壳具有保护囊芯的作用, 使囊芯免受外界环境影响^[1]。

囊芯一般为油性、水溶性化合物或混合物, 其状态一般为粉末、固体、液体或气体。囊芯的种类较多, 有交联剂、催化剂、化学反应剂、显色剂、药物、杀虫剂、矿物油、染料、洗涤剂、缓冲剂、防腐剂、抗氧化剂、无机盐及无机胶体等^[2-3]。

囊壳材料的选择对微胶囊的性质、微胶囊化的效率起着至关重要的作用。囊壳一般应选择成膜性能好、性质稳定、无毒、无刺激性、能与囊芯相配伍且不发生化学反应、具有一定强度及可塑性的高分子材料。同时, 还要考虑材料自身的物理与化学性质, 如黏度、溶解度、吸湿性能、渗透压、机械强度、乳化性能等。目前, 囊壳材料多为天然的、半合成的或合成的高分子材料及无机材料^[4-5]。对于不同的囊芯、制备方法和应用领域, 囊壳材料的选择要求也不相同。如油性囊芯需选用水溶性囊壳, 水溶性囊芯则选用油性囊壳^[6], 即囊壳材料应与囊芯物发生化学反应。一些在特殊环境中应用的微胶囊, 如环氧酸酐浸渍漆的固化剂微胶囊, 其囊壳

收稿日期: 2011-04-18

作者简介: 刘 宁(1984-)男, 河南南阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料合成与改性,

E-mail: liuning0731@163.com

还应具备良好的相容性, 否则易造成环氧体系使用过程中的电击穿等。此外, 囊壳材料的选择还应考虑价格成本和制备工艺等因素^[7]。

微胶囊的大小与形状, 取决于其制备原料与工艺^[8]。目前, 微胶囊粒径一般为 1~1 000 μm , 粒径小于 1 μm 的颗粒称为纳米微粒或纳米胶囊, 粒径大于 1 000 μm 的颗粒称为微粒或大胶囊^[9]。囊壳壁厚一般为 0.2~10 μm , 囊壳质量一般为微胶囊总质量的 2.5%~40%^[10]。微胶囊的形状有球形、肾形、谷粒状、絮状和块状等。

2 微胶囊技术

微胶囊技术包括微胶囊的制备技术与应用技术。其制备技术是指利用天然或合成的高分子薄膜, 采用特定的工艺方法和反应设备, 将固体、液体或气体包埋、封存在微胶囊内, 形成固体微粒产品的技术; 其应用技术是指将制备的微胶囊与高分子材料或其他材料混合, 施于被应用的基材上, 用加热、加压或辐射等外部刺激或缓释作用使微胶囊破裂, 释放所包裹的物质, 或不破坏囊壳, 囊芯向外扩散直接释放, 以实现微胶囊的功能。本文只阐述微胶囊的几种常用制备技术。微胶囊技术具有改善和提高物质外观及性质的功能, 如改善物质的溶解性、反应性、耐久性、压敏性、热敏性、膨胀性及光敏性等^[11]。因此, 微胶囊技术已广泛应用于医学、化工、军事、食品等诸多领域。

微胶囊的制备技术将近 200 种^[12], 大致可分为 3 类, 即物理法、化学法、物理化学法(见表 1)^[13]。其中, 固化剂或促进剂的微胶囊技术主要有界面聚合法、原位聚合法和溶剂蒸发法。

表 1 微胶囊制备技术的分类

Table 1 Classification of preparation of microencapsulation

类型	方 法	举 例
物理法	喷雾干燥法、喷雾冷冻法、喷雾冷却法、空气悬浮法、冷冻干燥法、溶剂蒸发法、包接络合物法、共结晶法、挤压法等	
化学法	界面聚合法、原位聚合法、锐孔法等	
物理化学法	熔化分散冷凝法、相分离法、干燥浴法等	

2.1 界面聚合法

界面聚合是指将两种活性单体分别溶解在水溶性和油性溶剂中, 当一种溶液被分散到另一种溶液中时相互间发生的聚合反应。该反应是在两种溶液界面间进行的, 故称为界面聚合。利用界面聚合反应制备微胶囊的方法即界面聚合法。界面聚合法

适用于疏水材料和亲水材料的溶液或分散液囊芯, 其工艺简单, 操作方便, 反应速度快、效果好, 设备要求低, 且在常温下进行, 避免了因要求严格控制温度给操作带来的不便。Younsook Shin 采用界面聚合法, 制备了以蜜胺树脂为囊壳、二十烷为囊芯的微胶囊^[14]。Zou Guanglong 等在水包油的乳液中, 通过滴加二元胺, 引发甲苯二异氰酸酯(toluene diisocyanate, TDI)与二元胺之间的界面聚合, 制得以正十六烷为囊芯(油性)、聚脲为囊壳的微胶囊相变材料^[15]。

2.2 原位聚合法

原位聚合法是指将囊芯在乳化剂和高速搅拌作用下分散成微小液滴或颗粒, 可自聚单体或预聚体在催化剂或辐射作用下聚合并将囊芯包覆的方法。采用原位聚合法制备微胶囊时, 需将单体和引发剂全部加入分散相或连续相中, 即单体成分和催化剂全部位于囊芯液滴的内部或外部。同时, 在微胶囊化体系中, 单体在单一相中是可溶的, 而聚合物在整个体系中都是不可溶的, 故聚合反应发生在囊芯表面。原位聚合法建立在单体或预聚体聚合反应形成不溶性聚合物壁材的基础上, 因此, 如何将形成的聚合物沉淀包覆在囊芯表面是该方法的关键^[16]。

原位聚合法适用于水溶性或油溶性的单体或单体混合物, 也适用于低分子量的聚合物或预聚物。采用原位聚合法制备微胶囊时, 囊壳壁厚可根据囊壳和囊芯的加入比例进行调节, 因此, 该方法尤其适合于制备对密封性能要求较高的微胶囊。与界面聚合法相比, 原位聚合法适用的范围更广泛。

范传杰等采用原位聚合法制得脲醛为囊壳、四氯乙烯为囊芯的微胶囊, 并采用共混工艺将其引入环氧树脂体系中, 通过改变其含量、粒径大小和囊芯类型, 制备了微胶囊/环氧树脂复合材料。微胶囊的加入, 提高了复合材料在低频条件下的阻尼性能, 且微胶囊粒径和囊芯黏度越大, 复合材料的阻尼性能越好^[17]。

陈建峰等为改善聚磷酸酯(polyphosphate esters, APP)与环氧树脂等高聚物的相容性和耐水性, 采用原位聚合法, 在其表面包覆脲醛树脂、蜜胺树脂和脲醛-蜜胺双层树脂 3 种斥水性树脂, 制得微胶囊。微胶囊化的 APP 水溶性降低, 环氧树脂的相容性提高, 且具有良好的热稳定性能。将此 APP 与季戊四醇复合, 制成阻燃体系并加入环氧树脂中, 制得的复合体系具有良好的热稳定性能和优异的阻燃性能^[18]。

2.3 溶剂蒸发法

溶剂蒸发法是将囊芯分散到壁材的溶液中, 再

去除连续相的溶剂,制得微胶囊。首先,将成膜聚合物材料溶解在蒸气压比水高、沸点比水低、与水不相容的有机溶剂中。然后,将囊芯的水溶液分散到该有机溶液中,形成W/O型乳状液。最后,将所制得的乳状液均匀分散到含有保护胶体稳定剂的水溶液中,形成W/O/W型双重乳状液。双重乳状液体系较稳定,由水溶液微滴和有机聚合物组成的滴珠悬浮于水中,通过加热、减压或溶剂萃取将聚合物溶液进行干燥处理,硬化了的聚合物薄膜包裹住分散的水相,从而形成微胶囊。

邢素丽等采用乳液-溶剂蒸发技术,制得以改性的2-乙基4-甲基咪唑为囊芯、聚醚酰亚胺为囊壳的球形微胶囊。该微胶囊粒径较小,具有优良的固化活性、释放性能和潜伏性能,在100℃条件下,可使环氧树脂在2h内固化,室温贮存期超过30d^[19]。

3 微胶囊检测与表征

由于微胶囊技术涉及乳液和胶体领域,因此微胶囊带有乳液和胶体的性能特征,乳液和胶体的表征手段也适用于微胶囊。

3.1 形态结构的表征

微胶囊的形态结构对其稳定性能、力学性能和释放性能有直接影响,需采用一定的手段对其进行检测和表征。

表面形态 微胶囊的表面形态一般可借助于光学显微镜(optical microscopy, OM)和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察^[20]。通过OM,可方便地观察到微胶囊的成囊过程及表面形态的变化,但它只限于二维形态的观察。对微胶囊样品进行导电预处理后,如喷金、铂等,利用SEM能观察到微胶囊的三维立体形态,还可连续放大,得到微胶囊表面的清晰图像,但无法观测其内部结构。除此之外,也可用激光扫描共聚焦显微镜来表征。

粒度 微胶囊的粒度是指微胶囊粒径的大小及其尺寸分布的均匀程度,一般选用激光散射粒度分析仪、Zeta激光粒度测定仪和光子关联光谱等设备与方法来测量其粒度。其中,激光衍射粒度分析仪是测量微胶囊尺寸分布的常用设备^[21-22]。粒径越小,粒度分布越窄,微胶囊化效果越好。

囊壳厚度 微胶囊的囊壳厚度一般为0.1~200 μm。囊壳厚度与制备方法、囊芯含量及反应物的化学结构等有关。囊壳厚度可通过制备冷冻切片,用OM或SEM测得。用显微镜在同一放大倍率下观察,再通过二次变焦测得微胶囊的内径 d 和粒径 D ,囊壳厚度按下式^[23]计算:

$$A = (D - d) / 2。$$

利用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)可观察微胶囊的表面形态及囊壳厚度,还可检测其力学性质^[24-25]。

3.2 性能参数的检测

包埋率 包埋率即微胶囊化前后的囊芯含量比例。在微胶囊制备后,有部分囊芯物会裸露于表面,也有些囊壳会出现裂纹。一般先用有机溶剂清洗微胶囊,洗去未被包埋的芯材,再将洗过的胶囊溶于水,最后用蒸馏法或有机溶剂萃取法测定释放出的囊芯物,计算得到微胶囊的包埋率。另外,还可采用热重分析图谱得到微胶囊的包埋率^[26-27]。包埋率越高,微胶囊化效果越好。

囊壳的机械强度 形成微胶囊后,囊芯通过囊壳的破裂或扩散作用被释放出来,囊壳的机械强度关系到微胶囊的应用效果,强度过大会影响其释放特性,强度过小则达不到缓释效果。囊壳的机械强度取决于微胶囊直径、囊壳厚度及囊壳材料的物理性能^[28]。囊壳的机械强度可通过添加剂或物理、化学后处理方法来调节,一般利用AFM测得微胶囊的力学性能曲线,计算得到其机械强度。

囊壳的渗透性 囊壳的渗透性是评价囊壁缓释、控释性能的关键指标。应根据芯材的性质和微胶囊的实际应用需要来选择具有不同渗透性能的囊壳材料。对于易挥发性芯材,应选择渗透性低的囊壳材料,这样可防止囊芯物的丢失;对于难挥发性芯材,应选择渗透性高的囊壳材料,这样有利于囊芯物作用的发挥。囊壳的渗透性与囊壳厚度、微胶囊粒度大小、囊壳材料性能(如通透性、机械强度、耐热性、耐化学性等)以及囊芯材料性能(分子量大小、挥发性和溶解性等)等因素相关^[29]。检测微胶囊缓释性能的方法有紫外分光光度法、称量法、高效液相色谱法以及热重-差热分析法,其中最常用的方法为热重-差热分析法。

热稳定性 微胶囊化后通常可提高被包埋物质的热稳定性。如香精香料胶囊,只有在合适的温度下才能达到期望的释放效果^[26]。微胶囊热稳定性性能的检测方法有示差扫描量热法、热重分析法、差示热分析法等^[30]。

4 微胶囊技术在固化环氧体系中的应用

环氧树脂的分子结构特征为分子链中含有活泼的环氧基团,环氧基团可位于分子链的末端或中间,成环状结构。这使环氧树脂可与多种类型的固化剂

发生交联反应,形成不溶、不熔的具有三向网状结构的高聚物。同时,可通过调整环氧树脂种类、固化剂类型、固化剂用量,得到不同固化工艺、力学性能、耐热性能的环氧树脂体系^[31]。

从固化工艺而言,一般要求固化剂能达到固化温度低、固化速度快、固化产物性能优良、贮存期长等要求。环氧树脂的固化剂种类较多,性能各异。按照与环氧树脂作用的活性差异,环氧树脂固化剂可分为显在型固化剂和潜伏性固化剂。潜伏型环氧树脂固化剂或促进剂基本可以达到低温储存和高温发生固化反应的要求。但在单相环氧树脂体系的使用中,当选择固化温度较低和固化时间较短的固化剂时,其低温储存期较短;而当选择低温储存期较长的固化剂时,其固化温度较高,固化时间较长。基于此,可利用环氧树脂固化剂或促进剂的微胶囊化,来满足环氧体系固化温度降低、固化时间缩短、贮存期延长的要求,以制备低温固化单组分环氧体系。

目前,应用较多的环氧体系有环氧-胺固化体系和环氧-酸酐固化体系。酸酐固化体系比胺固化体系具有更优异的力学性能、电气性能、高温热稳定性,对环境污染和人体危害较小,但存在固化温度高、固化时间长、贮存周期短、能量成本高等缺点^[31]。为了节约能源和缩短贮存期,通常用叔胺类促进剂加快酸酐固化体系的固化反应速率,但会缩短其使用期。因此,研制一种能用于环氧-酸酐体系的潜伏性促进剂十分必要。将叔胺类固化促进剂微胶囊化,该微粒在常温下处于稳定状态,潜伏性好,使用期得到延长,在低于100℃条件下,微胶囊中的促进剂迅速释放,产生催化效应,是一种理想的潜伏性固化促进剂。固化剂或促进剂微胶囊广泛应用于潜伏性预浸料、修复用复合材料、半导体器件的密封材料等领域。

王芳等以二氯甲烷为溶剂,经丁基缩水甘油醚改性的2-乙基-4-甲基咪唑为囊芯,聚醚酰亚胺为囊壳,采用溶剂蒸发法制备了环氧树脂微胶囊固化剂。结果表明:当表面活性剂的质量分数为8%,乳化转速为900 r/min,囊芯与囊壳的质量比为1:1时,可制得表面光滑致密、平均粒径小于1 μm且粒径分布较窄的微胶囊^[32]。

Shigeaki等用界面聚合法制得聚脲包覆的2-甲基咪唑微胶囊。将质量分数为33%的微胶囊化固化剂和质量分数为67%的双酚A型环氧树脂混合,制得环氧固化体系,其固化温度为115~120℃,在40℃条件下贮存期达30 d以上,黏度增幅小于50%^[33]。

童速玲等用原位聚合法制备了环氧树脂固化促进剂微胶囊,并将其用于环氧胶带的制备,所制得的胶带储存性能和外观良好,同时发现微胶囊对胶带固化具有促进作用^[34]。

张兴华等用原位聚合法制得以脲醛树脂包裹的2-乙基-4-甲基咪唑微胶囊,并将其应用于单组分环氧树脂胶带的制备,所制得的胶带使用期得到提高,高温黏结性能和耐热性能较好^[35]。

Yuan Y C等以液态多硫醇为囊芯,三聚氰胺-甲醛树脂、甲醇醚化三聚氰胺-甲醛树脂、尿素-甲醛树脂或其混合物为囊壳,采用原位聚合法制备了多硫醇微胶囊。该微胶囊具有较好的机械强度,能经受复合材料生产加工过程中的外力作用,广泛应用于自修复复合材料、单组分环氧胶黏剂、自固智能螺母等领域^[36]。

许虹霞采用溶剂蒸发法制备了以环氧树脂固化剂2-苯基咪唑为囊芯、聚甲基丙烯酸甲酯为囊壳的微胶囊,并研究了不同比例微胶囊固化剂的加入对环氧体系的影响。结果表明:固化剂的微胶囊化对体系的动态力学性能影响较大,但对热稳定性影响不大;不同比例微胶囊固化剂的加入,对体系动态力学性能和热稳定性没有明显的影响^[37]。

5 结语

利用微胶囊固化剂的潜伏性可显著提高树脂的贮存稳定性能,能解决两相或多相体系共存的弊端。目前,虽有多种固化剂或促进剂能有效降低环氧体系的固化温度,但体系均需高于120℃条件下进行后处理。为进一步降低能耗并拓展环氧体系的应用范围,研发使体系能在低于90℃条件下完成固化,且不需高温后处理的固化剂或促进剂是十分必要的。从工艺和环保等方面考虑,环氧树脂固化剂或促进剂的微胶囊化能使产品具有良好的室温贮存性能和达到中低温固化的要求,是制备低温固化单组分潜伏性固化剂或促进剂的有效方法,具有较好的发展和应用前景。

参考文献:

- [1] 蔡涛,王丹,宋志祥,等.微胶囊的制备技术及其国内外应用进展[J].化学推进剂与高分子材料,2010,8(6):20.
Cai Tao, Wang Dan, Song Zhixiang, et al. Preparation Technology and Domestic Application Progress of Microcapsules[J]. Chemical Propellants & Polymeric

- Materials, 2010, 8(6): 20.
- [2] 宋健, 陈磊, 李效军. 微胶囊化技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 36.
Song Jian, Chen Lei, Li Xiaojun. Technology and Application of Microencapsulation[M]. Beijing: Chemical Industry press, 2004: 36.
- [3] 李鹏, 吴俊. 微胶囊技术及其在军用食品中的应用[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(1): 177-179.
Li Peng, Wu Jun. Development of Microcapsule and Its Application on Military Food[J]. Food Research and Development, 2008, 29(1): 177-179.
- [4] 王俊强, 顾震, 马天贵, 等. 微胶囊壁材的选择及其在食品工业中的应用[J]. 江西科学, 2008, 26(2): 242-247.
Wang Junqiang, Gu Zhen, Ma Tianguai, et al. The Selection of Microcapsule Wall-Material and the Application of Microcapsule in Food Industry[J]. Jiangxi Science, 2008, 26(2): 242-247.
- [5] 张培培, 张强. 微胶囊壁材在医药和农药领域研究新进展[J]. 农药, 2006, 45(2): 84-86.
Zhang Peipei, Zhang Qiang. New Research Progress on Microcapsule Coating Materials for the Pharmaceutical and Pesticide Industries[J]. Agrochemicals, 2006, 45(2): 84-86.
- [6] Finch C A. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry[M]. 5th ed. New York: VCH Publisher, 1990: 575.
- [7] 杨佳, 侯占群, 贺文浩, 等. 微胶囊壁材的分类及其性质比较[J]. 食品科学与发酵工业, 2009, 35(5): 122-126.
Yang Jia, Hou Zhanqun, He Wenhao, et al. The Classification of Microencapsulation Wall Materials and Its Application in Food Industry[J]. Food and Fermentation Industries, 2009, 35(5): 122-126.
- [8] 赵永金, 吴海燕. 微胶囊技术应用进展[J]. 兵团教育学院学报, 2000, 10(3): 42-44.
Zhao Yongjin, Wu Haiyan. Preparation Technology and Domestic Application Progress of Microcapsules[J]. Journal of Bingtuan Education Institute, 2000, 10(3): 42-44.
- [9] 王忠合, 朱俊晨, 陈惠音. 微胶囊技术的新进展[J]. 现代食品科技, 2005, 21(3): 165-168.
Wang Zhonghe, Zhu Junchen, Chen Huiyin. Microencapsulation Technology and Its Application in Food Industry[J]. Modern Food Science and Technology, 2005, 21(3): 165-168.
- [10] 姚芳莲, 孙经武. 微胶囊化技术及其应用[J]. 天津化工, 1995(1): 25-27.
Yao Fanglian, Sun Jingwu. Preparation Technology and Application of Microcapsules[J]. Tianjin Chemical Industry, 1995(1): 25-27.
- [11] 管蓉, 艾照全, 李建宗. 高分子材料在微胶囊新技术中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 13(5): 134-137.
Guan Rong, Ai Zhaoquan, Li Jianzong. Application of Polymer Materials in New Technique of Microcapsule[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1995, 13(5): 134-137.
- [12] 刘永霞, 于才渊. 微胶囊技术的应用及其发展[J]. 中国粉体技术, 2003, 9(3): 36-40.
Liu Yongxia, Yu Caiyuan. Application Recent Progress of Microencapsulation Technology[J]. China Powder Science and Technology, 2003, 9(3): 36-40.
- [13] 葛艳蕊. 缓释型香精微胶囊的研制[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.
Ge Yanrui. Study on the Preparation of Controlled Release Microcapsulation of Rose Perfume[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2003.
- [14] Younsook Shin. Development of Thermo Regulating Textile Materials with Microencapsulated Phase Change Materials (PCM) II Preparation and Application of PCM Microcapsules[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2005, 96: 2005-2008.
- [15] Zou Guanglong, Lan Xiaozheng, Tan Zhicheng, et al. Microencapsulation of N-Hexadecane as a Phase Change Material in Polyurea[J]. Acta Phys. Chim. Sin. 2004, 20(1): 90-93.
- [16] 王平. 对乙酰氨基酚的微胶囊化及其缓释性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2002.
Wang Ping. The Study of the Encapsulation and the Sustained-Release Properties of Acetaminophen[D]. Suzhou: Suzhou University, 2002.
- [17] 范传杰, 周晓东. 高阻尼微胶囊/环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 塑料科技, 2010, 38(8): 52-55.
Fan Chuanjie, Zhou Xiaodong. Preparation and Properties of High Damping Microcapsule/Epoxy Composite[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(8): 52-55.
- [18] 陈建峰, 陈峰, 谢吉民, 等. 微胶囊化聚磷酸铵阻燃环氧树脂的研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(11): 15-18.
Chen Jianfeng, Chen Feng, Xie Jimin, et al. Preparation and Characterization of Microencapsulated Ammonium Polyphosphate and Its Flame Retardation in Epoxy Resin[J]. Paint & Coatings Industry, 2010, 40(11): 15-18.
- [19] 邢素丽, 曾竟成, 肖加余, 等. 改性2-乙基-4-甲基咪唑固化剂的微胶囊化研究[J]. 功能材料, 2006, 37(6): 936-939.
Xing Sulì, Zeng Jingcheng, Xiao Jiayu, et al. Encapsulation Process of 2-Ethyl-4-Methyl Imidazole Curing Agent[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(6): 936-939.
- [20] 丁明惠, 张彦奇, 唐芳琼, 等. 脲醛预聚条件对电泳微胶囊形态的影响[J]. 过程工程学报, 2006, 6(1): 51-54.
Ding Minghui, Zhang Yanqi, Tang Fangqiong, et al. Effects of Synthesis for UF Prepolymer on Morphology of Electrophoretic Microcapsules[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(1): 51-54.

- [21] Yang Rui, Xu Hui, Zhang Yingping. Preparation, Physical Property and Thermal Physical Property of Phase Change Microcapsule Slurry and Phase Change Emulsion[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, 80: 405-416.
- [22] Park S, Hong K. Preparation of Polyurca Microcapsules with Different Composition Ratio: Structure and Thermal Properties[J]. *Mater Res. Bulletin*, 1999, 34(6): 963.
- [23] 王奎涛, 葛艳蕊, 冯薇, 等. 玫瑰香精微胶囊缓释性的影响因素研究[J]. *日用化学工业*, 2005, 35(6): 368-370.
- Wang Kuitao, Ge Yanrui, Feng Wei, et al. Study of Factors that Effect Controlled-Releasing Performance of Rose Compound Microcapsules[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2005, 35(6): 368-370.
- [24] Lulevich Valentin V, Radtchenko Igor L, Sukhorukov Gleb B. Mechanical Properties of Polyelectrolyte Microcapsules Filled with a Neutral Polymer[J]. *China Surfactant Detergent*, 2003, 36(8): 2832-2837.
- [25] Kurulugama Ruwan T, Wipf David O, Takacs Sara A. Scanning Electrochemical Microscopy of Model Neurons Constant Distance Imaging[J]. *Anal. Chem.*, 2005, 77(4): 110-111.
- [26] 葛艳蕊, 王奎涛, 冯薇. β -环糊精玫瑰香精微胶囊的制备[J]. *河北科技大学学报*, 2004, 25(2): 15-18.
- Ge Yanrui, Wang Kuitao, Feng Wei. Study on the Preparation of β -Cyclodextrin Microcapsulation of Rose Perfume[J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2004, 25(2): 15-18.
- [27] Lazko J, Popineau Y, Renard D, et al. Microcapsules Based on Glycinin-Sodium Dodecyl Sulfate Complex Coacervation[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2004, 21(1): 59-70.
- [28] 牛晓伟, 徐辉波, 路新成, 等. 尿素/三聚氰胺/甲醛原位聚合制备微胶囊化电子墨水[J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2009, 39(3): 602-605.
- Niu Xiaowei, Xu Huibo, Lu Xincheng, et al. Preparation of Microcapsules for E-Ink via in Situ Polymerization of Melamine and Formaldehyde[J]. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition*, 2009, 39(3): 602-605.
- [29] 许时婴, 张晓鸣, 夏书芹, 等. 微胶囊技术: 原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 145-166.
- Xu Shiyong, Zhang Xiaoming, Xia Shuqin, et al. *Microencapsulation: Principles and Application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 145-166.
- [30] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 8.
- Sun Manling. *Application of Principles and Techniques of Epoxy Resin*[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2002: 8.
- [31] 俞翔宵, 俞赞琪, 陆惠英. 环氧树脂电绝缘材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 61.
- Yu Xiangxiao, Yu Zanqi, Lu Huiying. *Insulation Material of Epoxy Resin*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 61.
- [32] 王芳, 肖军, 王经文, 等. 溶剂蒸发法微胶囊固化剂的制备与表征[J]. *南京航空航天大学学报*, 2008, 40(1): 120-124.
- Wang Fang, Xiao Jun, Wang Jingwen, et al. Preparation and Characterization of Microcapsule Mold-Curing Agent by Solvent Evaporation Technique[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2008, 40(1): 120-124.
- [33] Shigeake F, Yutaka O, Yoshii M. Microcapsule Type Latent Curing Agent for Epoxy Resin, Method for Producing the Same, One-Component Epoxy Resin Composition Epoxy Resin Composition, and Epoxy Resin Cured Product: JP, 102610[P]. 2009-05-14.
- [34] 童速玲, 张兴华, 丁新平. 环氧树脂固化促进剂的微胶囊化及其应用[J]. *广东化工*, 2004(6): 41-43.
- Tong Suling, Zhang Xinghua, Ding Xinping. Preparation and Application of Microcapsulated Curing Accelerators for Epoxy Resin[J]. *Guangdong Chemical*, 2004(6): 41-43.
- [35] 张兴华, 童速玲, 丁新平. 微胶囊促进剂在环氧树脂胶带固化中的应用[J]. *中国胶黏剂*, 2001, 11(4): 15-17.
- Zhang Xinghua, Tong Suling, Ding Xinping. The Application of Microencapsulated Curing Accelerator of Epoxy Resin in Adhesive Tape[J]. *China Adhesives*, 2001, 11(4): 15-17.
- [36] Yuan Y C, Rong M Z, Zhang M Q. Preparation and Characterization of Microencapsulated Polythiol[J]. *Polymer*, 2008, 49(10): 2531-2541.
- [37] 许虹霞. 环氧树脂固化剂的微胶囊化及其对环氧树脂固化行为的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- Xu Hongxia. *Preparation of Microencapsulated Curing Agent and Its Effect on Curing Behaviors of Epoxy Resin*[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.

(责任编辑: 徐海燕)