

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.009

工艺参数对聚苯醚包覆环氧树脂 微胶囊结构与性能影响

刘姝辰, 胡义, 李楠, 袁莉, 顾媛娟, 梁国正
(苏州大学材料与化学化工学部, 江苏苏州 215123)

摘要: 为了研究溶剂挥发法制备高热稳定性、低分子量聚苯醚(PPE)包覆环氧树脂(EP)微胶囊(MCs)过程中工艺参数对MCs结构与性能的影响,通过改变工艺参数PPE/EP质量比、表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)浓度以及搅拌速率制备了MCs。结果表明,采用溶剂挥发法制备的MCs的平均粒径范围为9.8~32 μm。PPE/EP质量比、SDS浓度及搅拌速率可明显影响MCs的结构与性能。增加PPE/EP的质量比、SDS浓度和搅拌速率有利于小粒径及低孔隙结构MCs的形成,形成的小粒径MCs具有相对高的化学反应活性及低的初始热分解温度,但其具有相对高的最大热分解温度。当PPE与EP质量比为1:1,SDS浓度为0.25%及搅拌速率为700 r/min时,所制备的MCs的结构与热稳定性相对较好。

关键词: 微胶囊; 聚苯醚; 环氧树脂; 形貌; 热性能

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)09-0049-07

Effects of Process Parameters on Structure and Properties of Polyphenylene Ether Microcapsules Filled with Epoxy Resin

Liu Shuchen, Hu Yi, Li Nan, Yuan Li, Gu Aijuan, Liang Guozheng

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract : To investigate the influences of process parameters on the structure and properties of high thermal stability and low molecular weight polyphenylene ether (PPE) microcapsules (MCs) filled with epoxy resin (EP) prepared by the solvent evaporation method, MCs were prepared by varying process parameters including the mass ratios of PPE/EP, surfactant sodium dodecyl sulphate (SDS) concentration and agitation rate. Results indicate that the average particle size of MCs prepared by the solvent evaporation method is 9.8–32 μm. The structure and properties of MCs depend strongly on the mass ratio of PPE/EP, the concentration of SDS and the agitation rate. Increasing the mass ratio of PPE/EP, SDS concentration and agitation rate facilitate the formation of smaller MCs with low pore structure. The smaller MCs have relatively high chemical reaction activity and low initial thermal decomposition temperature, but they show higher maximum thermal decomposition temperature. MCs with better structure and thermal stability can be obtained when the mass ratio of PPE/EP is 1 : 1, SDS concentration is 0.25% and agitation rate is 700 r/min.

Keywords : microcapsule ; polyphenylene ether ; epoxy resin ; morphology ; thermal property

微胶囊(MCs)作为一种具有核壳结构的粒子,具有保护并控制释放囊芯的功能,目前在医药^[1]、食品^[2]、农业^[3]、建筑^[4]等领域具有广泛的应用。随着高技术材料的发展,MCs技术在自修复^[5-6]、储能材料^[7]等领域显示出巨大的应用潜力。对于MCs而

言,囊芯材料的结构与性能往往决定其应用领域,而囊壁材料的结构与性能往往控制囊芯功能的发挥。由于材料使用环境的不同,对MCs的性能稳定性提出了更高的要求^[8]。

一般来说,MCs性能除了与其组成成分的性能

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51973145),江苏省高校优势学科建设工程项目(PAPD),苏州大学大学生创新创业训练项目(2013xj021)

通讯作者: 袁莉,副教授,主要研究方向为自修复高性能树脂及微胶囊的合成 E-mail : yuanli@suda.edu.cn

收稿日期: 2020-07-14

引用格式: 刘姝辰, 胡义, 李楠, 等. 工艺参数对聚苯醚包覆环氧树脂微胶囊结构与性能影响[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(9) : 49-55.

Liu Shuchen, Hu Yi, Li Nan, et al. Effects of process parameters on structure and properties of polyphenylene ether microcapsules filled with epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9) : 49–55.

密切相关外,与 MCs 的制备方法也密切相关。用于制备 MCs 的方法可分为化学方法和物理方法^[9-11],其中化学方法包括乳液聚合、悬浮聚合和界面聚合等,在这些方法中,MCs 的壁壳材料是由活性单体或低聚物的化学反应形成的,囊芯易受反应条件影响;物理方法包括溶剂蒸发/萃取、喷雾干燥、沉淀和逐层沉积等,在这些方法中,MCs 的壁壳材料是通过聚合物物理变化形成的,不涉及化学反应,合成 MCs 过程中,囊芯化学性能基本不受壁材原料的影响。

在以前的研究中,笔者所在课题组以 2,6-二甲苯酚(DMP)和环氧树脂(EP)为原料,采用化学聚合法制备了初始热分解温度高(258℃)的聚苯醚(PPE)包覆 EP 的 MCs^[12],尽管该 MCs 在修复材料裂纹方面显示出巨大的应用潜力,但该方法中 PPE 壁壳的形成需要由氯化亚铜(CuCl)和乙二胺(EDA)形成的铜胺络合物(Cu-EDA)催化剂来启动 DMP 的反应。在 MCs 合成过程中,Cu-EDA 残留在 MCs 中,在 MCs 储存期内及受热过程中,它很容易引发 EP 聚合,从而消耗 EP 囊芯,降低其使用效果,因此 MCs 的性能稳定性变差。随后,课题组又采用溶剂挥发技术合成了 PPE 包覆 EP 的 MCs^[13],热稳定性明显优于化学法合成的 MCs。为了获悉溶剂挥发技术合成 MCs 过程中工艺参数对 MCs 结构与性能的影响,笔者采用不同工艺参数,包括 PPE/EP 质量配比、搅拌速率和表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)浓度制备了 MCs,并用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热(DSC)法和热重(TG)分析等对 MCs 的结构与性能进行了表征与分析。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲苯:分析纯,江苏强盛化学股份有限公司;

SDS:分析纯,纯度 99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

固态双酚 A 型 EP:E-44,无锡树脂厂;

乙烯基封端低分子量 PPE:羟基含量 $\leq 0.01\%$,玻璃化转变温度 154℃,数均分子量 1 100,阿法埃莎化学有限公司;

实验用水:超纯水,自制。

1.2 主要仪器与设备

SEM:S-4700 型,日本 Hitachi 公司;

TG 分析仪:Discovery TGA55 型,美国 TA 公司;

DSC 仪:DSC Q200 型,美国 TA 公司;

激光粒度分析仪:Mastersizer2000 型,英国马尔文仪器有限公司;

数显搅拌器:MYP2011-100 型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司。

1.3 MCs 的制备

MCs 的合成工艺参数列于表 1。在室温下,按照表 1 参数,在 150 mL 烧杯中将 8~15 g PPE 和 10 g EP 溶解于 35 mL 甲苯中,随后将制备的 PPE-EP-甲苯溶液倒入装有 300 mL SDS 水溶液的三口烧瓶中,其中三口烧瓶配备有搅拌装置及甲苯回收装置。在 500~1 000 r/min 搅拌速率条件下,体系形成水包油乳液。随着搅拌时间的延长,甲苯逐渐挥发。由于 PPE 在甲苯中的溶解度优于 EP,EP 首先从甲苯析出,分散在 PPE-甲苯溶液中。当甲苯继续挥发时,甲苯中的 PPE 浓度增加,PPE 逐渐沉积在水与 EP 粒子的界面区域附近,并吸附在 EP 粒子表面,形成 PPE 包覆 EP 的 MCs。搅拌 6 h 后,可得到 MCs 的悬浮液,用去离子水冲洗,过滤,真空干燥 24 h,可得到球状 MCs。

表 1 MCs 的合成工艺参数

样品序号	PPE 质量/g	EP 质量/g	PPE/EP 质量比	搅拌速率/(r·min ⁻¹)	SDS 浓度/%
1 [#]	15	10	1.5	700	0.25
2 [#]	10	10	1	700	0.25
3 [#]	8	10	0.8	700	0.25
4 [#]	10	10	1	700	0.125
5 [#]	10	10	1	700	0.5
6 [#]	10	10	1	500	0.25
7 [#]	10	10	1	1 000	0.25

1.4 性能测试与形貌表征

(1) 形貌表征。

用 SEM 对 MCs 的形貌结构进行表征。为了方便观察 MCs 的囊壁结构,将 MCs 埋置在室温固化的液态 EP/柔性聚醚胺体系中,固化后体系经切片后观察囊壁厚度。

(2) 粒径分析。

用激光粒度分析仪分析 MCs 粒径。

(3) 反应性分析。

用 DSC 分析 MCs 反应性,样品用量约为 0.5 mg,加热温度范围为 40~380℃,升温速率为 10℃/min,氮气气氛。

(4) 热分解温度测试。

利用 TG 分析 MCs 的热分解温度,样品用量约为 7 mg,加热温度范围为 50~800℃,升温速率为 10℃/min,氮气流率为 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 PPE/EP 质量比对 MCs 结构与性能的影响

不同 PPE/EP 质量比制备的 MCs 样品的 SEM 照片如图 1 所示,相应的粒径分布曲线如图 2 所示。

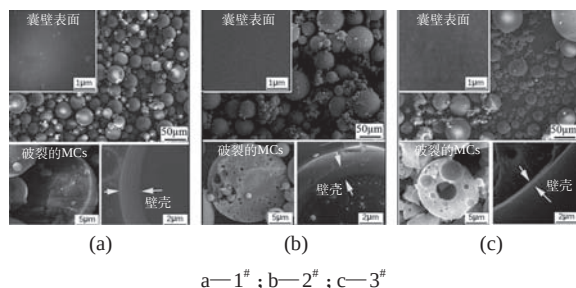


图 1 不同 PPE/EP 质量比制备的 MCs 样品的 SEM 照片

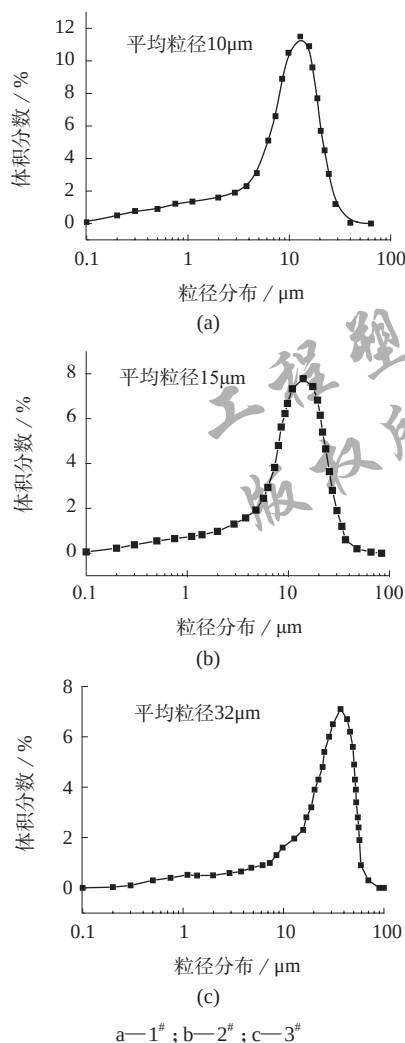


图 2 不同 PPE/EP 质量比制备的 MCs 样品的粒径分布曲线

从图 1 可以看出,制备的所有 MCs 都呈球形,且表面光滑。破裂 MCs 的内部具有孔隙结构,随着 PPE/EP 质量比的下降,MCs 内部孔隙数量增加。MCs 中孔隙结构的形成是由于甲苯在 PPE/EP 体系内部扩散,同时 EP 发生硬化使甲苯扩散过

程的通道被保留下来造成的^[14]。当其它工艺参数保持不变时,随着 EP 在 PPE/EP 体系中含量的相对增加,溶液体系的黏度增大,甲苯在 PPE/EP 体系中扩散变得更加困难,导致 EP 硬化过程中留下更多的孔隙或较大的孔隙结构。从图 1 还可以看出,MCs 的 PPE 壁壳厚度随着 EP 相对含量的增加而减小。

从图 2 可以看出,随着 EP 含量的相对增加,MCs 的平均粒径逐渐增大,1#,2#,3# 样品的平均粒径分别为 10,15,32 μm。这是由于随着 EP 在 PPE/EP 体系中含量的相对增加,形成的 EP 粒子数增多,粒子之间的碰撞几率增加,导致粒子聚集^[15],形成的大粒径 MCs 增加,因此 MCs 的平均粒径逐渐增大。

不同 PPE/EP 质量比制备的 MCs 样品的 DSC 曲线如图 3 所示,相应的 TG 和微商热重(DTG)曲线如图 4 所示。

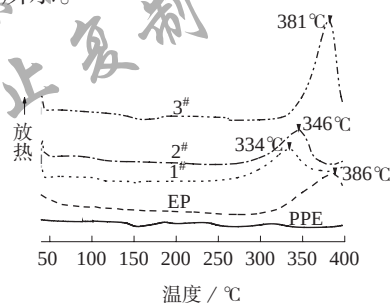
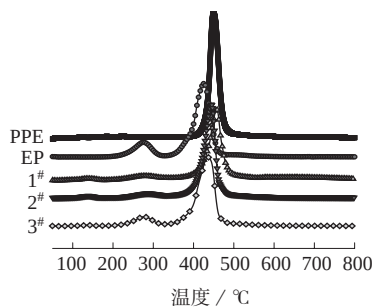
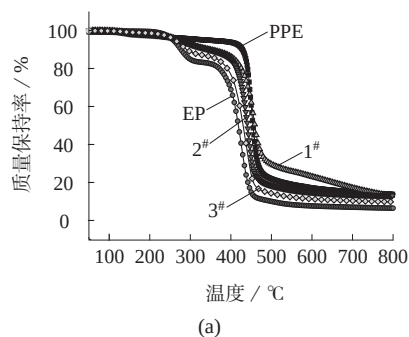


图 3 不同 PPE/EP 质量比制备的 MCs 样品的 DSC 曲线



a—TG 曲线;b—DTG 曲线

图 4 不同 PPE/EP 质量比制备的 MCs 样品的 TG 和 DTG 曲线

从图3可知,EP的放热峰顶温度为386℃,是由EP自身自聚引起的^[16]。PPE在150℃的弱吸热峰可能是PPE中残留的水分挥发引起的,275℃左右的吸热峰主要是由于PPE熔融造成的^[12]。1[#],2[#],3[#]样品在250~400℃的温度范围内具有明显的放热峰,峰顶温度分别为334,346,381℃。这是由EP自聚和PPE中少量的一OH与EP中的环氧基反应引起的^[16]。随着EP在PPE/EP体系中含量的相对增加,MCs的放热峰顶温度逐渐向高温方向移动。原因在于EP含量的相对增加,使得EP自身反应逐渐成为MCs的主要反应,宏观表现为MCs的化学稳定性提高。

从图4可知,1[#],2[#],3[#]样品5%失重热分解温度(T_{d5})分别为276,275,261℃,最大失重率热分解温度(T_{dmax})分别为455,442,439℃。可见,随着EP在PPE/EP体系中含量的相对增加,MCs的 T_{d5} 和 T_{dmax} 减小,这一现象主要是由于EP具有比PPE低的热分解温度所致,当EP含量相对增加时,EP的热稳定性逐渐成为影响MCs热稳定性的主要因素,故MCs表现为热稳定性降低。考虑到制备的MCs将用于愈合聚合物材料中的裂纹损伤,它们应该具有少的孔隙结构、较高的EP含量和尽可能高的热稳定性。因此,对于1[#],2[#],3[#]样品,2[#]样品的结构与综合热稳定性相对较好,即制备MCs的PPE与EP最佳质量比为1:1。

2.2 SDS浓度对MCs结构与性能的影响

不同SDS浓度制备的MCs样品的SEM照片如图5所示,相应的粒径分布曲线如图6所示。

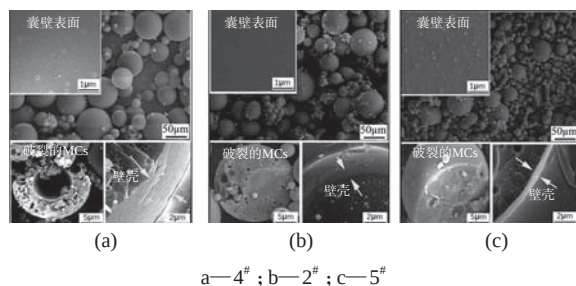


图5 不同SDS浓度制备的MCs样品的SEM照片

从图5可知,随着SDS浓度的增加,形成的MCs的内部空隙结构逐渐减小。原因在于SDS浓度的增加提高了EP的分散能力和稳定性,有利于PPE-EP-甲苯溶液在水中形成细小的液滴,甲苯在小粒径PPE-EP-甲苯液滴体系中扩散路径缩短,有利于甲苯快速挥发,因此MCs内部的空隙结构减少。从图5还可以看出,SDS浓度的增加使得MCs

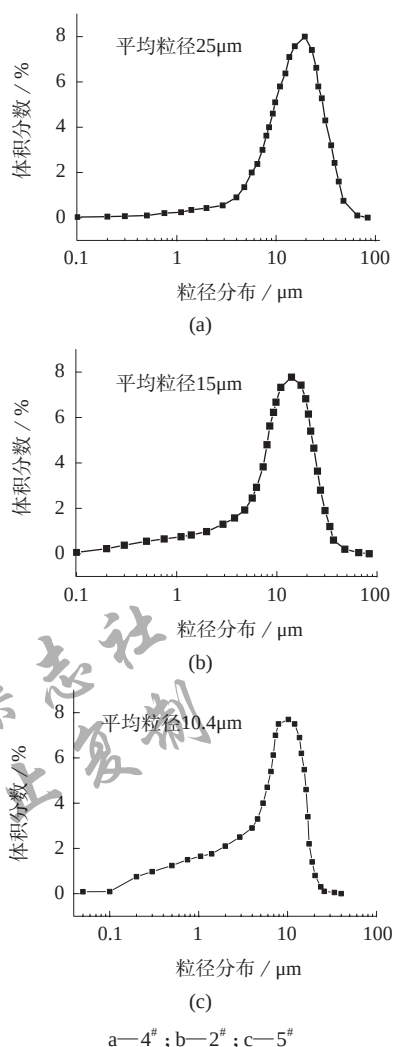


图6 不同SDS浓度制备的MCs样品的粒径分布曲线
的PPE壁壳的厚度变小。原因在于较高浓度的SDS水溶液易形成小PPE-EP-甲苯溶液液滴,这样EP囊芯粒子减小,EP粒子总表面积增加,导致PPE在EP粒子表面沉积厚度相对减小。

从图6可以看出,随着SDS浓度的增加,MCs的粒径减小,4[#],2[#],5[#]样品的平均粒径分别为25,15,10.4 μm。这是由于增加SDS浓度使得更多的PPE-EP-甲苯体系液滴在水中形成,导致MCs的粒径减小。

不同SDS浓度制备的MCs样品的DSC曲线如图7所示,相应的TG和DTG曲线如图8所示。

从图7可以看出,4[#],2[#],5[#]样品的放热峰顶温度分别为350,346,340℃,随着SDS浓度的增加,它们逐渐减小。在体积相同的情况下,较小的MCs具有较大的表面积,PPE与EP具有更大的接触面积,PPE中的一OH易与EP中的环氧基发生反应,因此小粒径MCs的反应温度降低^[17]。

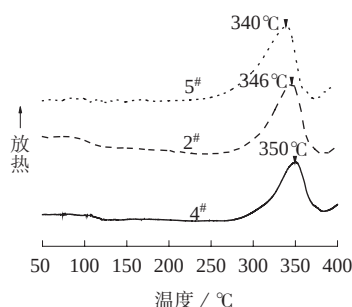
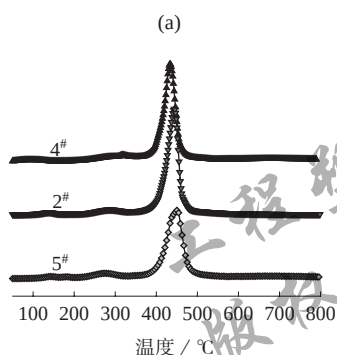
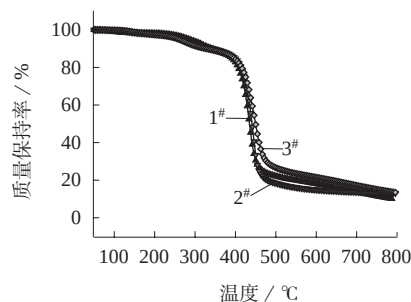


图7 不同 SDS 浓度制备的 MCs 样品的 DSC 曲线



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图8 不同 SDS 浓度制备的 MCs 样品 TG 和 DTG 曲线

从图8可以看出,4[#],2[#],5[#]样品的 T_{d5} 分别为284,275,260℃,随着 SDS 浓度的增加,它们逐渐降低。当温度在340~400℃范围内时,小粒径 MCs 中的 EP 和 PPO 反应活性较高, PPO 中的一OH 易与 EP 中的环氧基先发生化学反应,这样使得小粒径 MCs 中 EP 与 PPO 界面处先形成较多的高交联聚合物,有利于提高小粒径 MCs 的 T_{dmax} ,因此4[#],2[#],5[#]样品的 T_{dmax} 逐渐增大,分别是436,442,448℃。对于4[#],2[#]和5[#]样品,2[#]样品的综合热稳定性相对较好,即制备 MCs 使用 SDS 的最佳浓度为0.25%。

2.3 搅拌速率对 MCs 结构与性能的影响

不同搅拌速率制备的 MCs 的 SEM 照片如图9所示,相应的粒径分布曲线如图10所示。

从图9可以看出,采用不同搅拌速率制备的

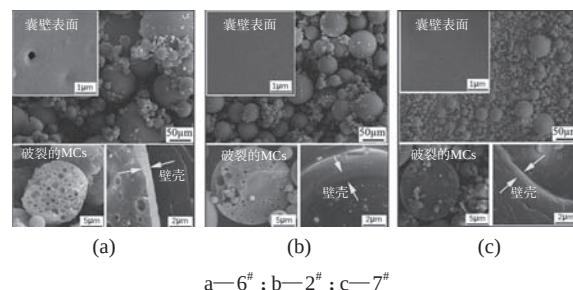


图9 不同搅拌速率制备的 MCs 样品的 SEM 照片

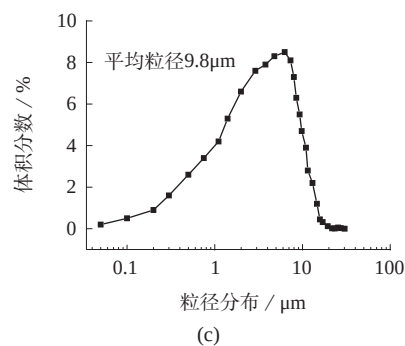
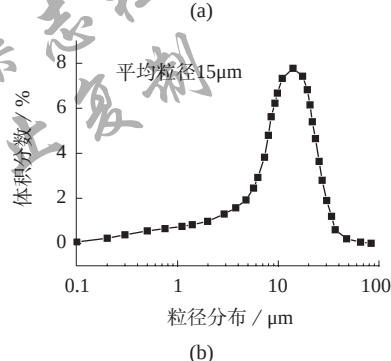
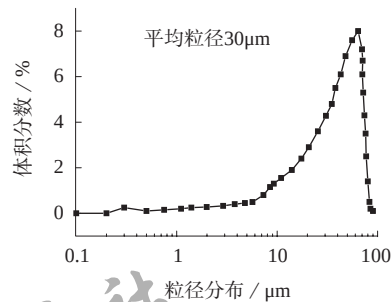
a—6[#]; b—2[#]; c—7[#]

图10 不同搅拌速率制备的 MCs 样品的粒径分布曲线

MCs 内部具有孔隙结构, MCs 中的孔隙随着搅拌速率的增加逐渐减小或消失。其原因在于提高搅拌速率, PPE-EP- 甲苯溶液受到的剪切力增大,在水中形成的 PPE-EP- 甲苯液滴粒子减小,有利于甲苯的快速挥发,从而使 MCs 的孔隙结构减小。随着搅拌速率的增加, PPE 壳的厚度呈现先增加后减小的趋势。这主要是由于当其它工艺参数保持不变时,较低的搅拌速率在水中会形成较大的 PPE-EP- 甲

苯液滴粒子,此时残留在粒子中的甲苯溶剂较多,不利于挥发,导致EP粒子难以收缩硬化,形成的体积较大,故而表面积较大,PPE壳相对较薄。当提高搅拌速率时,在水中形成的PPE-EP-甲苯液滴粒子相对较小,EP粒子中的甲苯相对容易挥发,此时EP粒子体积比含较多甲苯溶剂的EP粒子的体积小,故而沉积的PPE壳厚度会相对增大。当搅拌速率继续增加时,形成的EP粒子明显减小,此时EP粒子总的表面积明显增大,沉积在EP粒子上PPE层会相对减薄。

从图10可以看出,随着搅拌速率的增加,形成的MCs的粒径减小,6[#],2[#],7[#]样品的平均粒径分别为30,15,9.8 μm。MCs尺寸的变化趋势与文献[18-19]报道的搅拌速率变化对MCs粒径影响规律一致。

不同搅拌速率制备的MCs样品的DSC曲线如图11所示,相应的TG和DTG曲线如图12所示。

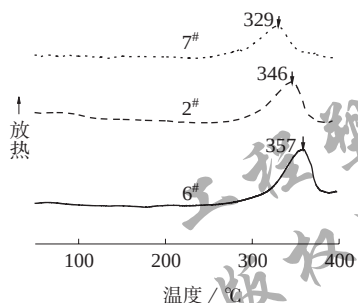
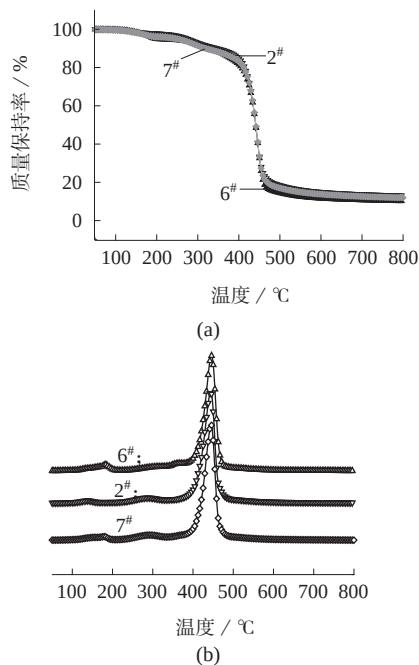


图11 不同搅拌速率制备的MCs样品的DSC曲线



a—TG曲线;b—DTG曲线

图12 不同搅拌速率制备的MCs样品TG和DTG曲线

从图11可以看出,6[#],2[#],7[#]样品的反应峰顶温度分别为357,346,329 °C,它们随搅拌速率的增加而减小。其原因是MCs的尺寸随搅拌速率的增大而减小,PPE与EP树脂之间的界面接触面积增加,PPE中更多的一OH与EP中环氧基参与反应,因此MCs的反应温度易向较低的温度方向移动。

从图12可以看出,6[#],2[#],7[#]样品的 T_{d5} 分别是200,275,249 °C。6[#]样品的 T_{d5} 最小,可能是6[#]样品的粒径较大,其内部的小分子如甲苯及水分难以完全挥发,在加热过程中会继续挥发,导致MCs在低温下失重增大。7[#]样品的 T_{d5} 小于2[#]样品,其原因是由于7[#]样品的粒径小于2[#]样品,在相同用量下,7[#]样品具有比2[#]样品更大的表面积,7[#]样品的热滞后现象减弱,能较快分解。6[#],2[#],7[#]样品的 T_{dmax} 为440,442,446 °C,它们随搅拌速率的增加而增大。如前所述,小粒径MCs中PPE中的一OH与EP中的环氧基在PPE/EP界面处易反应,因此可形成更多的高交联聚合物,从而提高MCs的 T_{dmax} 。对于6[#],2[#],7[#]样品,2[#]样品的综合热稳定性相对较好,即制备MCs的最佳搅拌速率为700 r/min。

3 结论

通过调节壁材PPE与囊芯EP的质量比、SDS浓度和搅拌速率可获得不同结构与性能的MCs。所制备的MCs的平均粒径范围为9.8~32 μm,反应峰顶温度为329~381 °C, T_{d5} 可达200~284 °C, T_{dmax} 可达436~455 °C。提高PPE/EP的质量比、搅拌速率和SDS浓度会形成少孔结构的小粒径MCs。增加囊芯EP相对含量可提高MCs的化学稳定性,但热分解温度降低。提高SDS的浓度形成的MCs的化学反应稳定性降低, T_{d5} 降低,但 T_{dmax} 增大。提高搅拌速率形成的MCs的化学稳定性降低,尽管 T_{d5} 呈现不规则变化,但 T_{dmax} 随搅拌速率的增加而增大。由于所制备的MCs旨在愈合聚合物材料中的裂纹损伤,因此它们应该具有较高的EP含量和尽可能高的热稳定性和化学稳定性,制备的2[#]样品具有较好的性能优势,其工艺条件为:PPE与EP质量比为1:1,SDS浓度为0.25%,搅拌速率为700 r/min。

参考文献

- [1] Kupikowska-Stobba B, Lewinska D. Polymer microcapsules and microbeads as cell carriers for in vivo biomedical applications[J]. Biomaterials Science, 2020, 8(6):1 536-1 574.
- [2] Li Denglong, Zhu Mingjun, Liu Xueming, et al. Insight into the effect of microcapsule technology on the processing stability of mul-

- berry polyphenols[J]. LWT—Food Science and Technology, 2020, 126:doi:10.1016 / j.lwt.2020.109144.
- [3] Cesari A, Loureiro M V, Vale M, et al. Polycaprolactone microcapsules containing citric acid and naringin for plant growth and sustainable agriculture: physico-chemical properties and release behavior[J]. Science of The Total Environment, 2020, 703:doi:10.1016 / j.scitotenv.2019.135548.
- [4] Litina C, Al-Tabbaa A. First generation microcapsule-based self-healing cementitious construction repair materials[J]. Construction and Building Materials, 2020, 255:doi:10.1016 / j.conbuildmat.2020.119389.
- [5] Ebrahimnezhad-Khaljiri H, Eslami-Farsani R. The tensile properties and interlaminar shear strength of microcapsules-glass fibers / epoxy self-healable composites[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2020, 230:doi:10.1016 / j.engfracmech.2020.106937.
- [6] Ma Yanxuan, Zhang Yingrui, Liu Jiatong, et al. GO-modified double-walled polyurea microcapsules / epoxy composites for marine anticorrosive self-healing coating[J]. Materials & Design, 2020, 189:doi:10.1016 / j.matdes.2020.108547.
- [7] Meng Xiao, Qin Siyin, Fan Hongbo, et al. Long alkyl chain-grafted carbon nanotube-decorated binary-core phase-change microcapsules for heat energy storage: Synthesis and thermal properties[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 212:doi:10.1016 / j.solmat.2020.110589.
- [8] Attai M, Vale M, Shakoor A, et al. Hybrid shell microcapsules containing isophorone diisocyanate with high thermal and chemical stability for autonomous self-healing of epoxy coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 137(22):doi:10.1002 / app.48751.
- [9] Pittala R K, Ben B S. Synthesis and characterization of amine hardener filled microcapsules for self-healing composite applications[J]. Materials Research Express, 2019, 6(11):doi:10.1088 / 2053-1591 / ab4734.
- [10] Souzandeh H, Netravali A N. Self-healing of ‘green’ thermoset zein resins with irregular shaped waxy maize starch-based / poly(D, L-lactic-co-glycolic acid) microcapsules[J]. Composites Science and Technology, 2019, 183:doi:10.1016 / j.compscitech.2019.107831.
- [11] 梁治齐. 微胶囊技术与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- Liang Zhiqi. Microcapsule technology and application[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1999.
- [12] Yuan Li, Gu Aijuan, Nutt S, et al. Novel polyphenylene oxide microcapsules filled with epoxy resins[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2013, 24(1):81–89.
- [13] Wu Shenmei, Yuan Li, Zhang Ying, et al. Chemically stable polyphenylene ether microcapsules prepared using a facile method for the self-healing of polymers[J]. Polymer International. 2016, 65:641–652.
- [14] Lee M H, Kang Y H, Kim J, et al. Freely shapable and 3D porous carbon nanotube foam using rapid solvent evaporation method for flexible thermoelectric power generators[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(29):doi:10.1002 / aenm.201970112.
- [15] Phan H T, Heiderscheit T S, Haes A J. Understanding time-dependent surface-enhanced raman scattering from gold nanosphere aggregates using collision theory[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(26):14 287–14 296.
- [16] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- Wang Dezhong. Production and application of epoxy resin[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [17] Ahmed T, Edvinsson T. Optical quantum confinement in ultrasmall ZnO and the effect of size on their photocatalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(11):6 395–6 404.
- [18] Kadić A, Palmqvist B, Lidén G. Effects of agitation on particle-size distribution and enzymatic hydrolysis of pretreated spruce and giant reed[J]. Biotechnol Biofuels, 2014, 7:doi:10.1186 / 1754-6834-7-77.
- [19] Podshivalov A V, Bronnikov S, Zuev V V, et al. Synthesis and characterization of polyurethane-urea microcapsules containing galangal essential oil: Statistical analysis of encapsulation[J]. Journal of Microencapsulation. 2013, 30(2):198–203.
-
- (上接第 48 页)
- air pores[J]. JOM, 2019, 71:1 520–1 527.
- [12] Kang D H, Hwang S W, Jung B N, et al. Effect of hollow glass microsphere (HGM) on the dispersion state of single-walled carbon nanotube (SWNT)[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 117:35–42.
- [13] Garcia C D, Shahapurkar K, Doddamani M, et al. Effect of arctic environment on flexural behavior of fly ash cenosphere reinforced epoxy syntactic foams[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 151:265–273.
- [14] Zeltmann S E, Chen B, Gupta N. Thermal expansion and dynamic mechanical analysis of epoxy matrix-borosilicate glass hollow particle syntactic foams[J]. Journal of Cellular Plastics, 2018, 54:463–481.
- [15] Ding Junjie, Liu Qiang, Ye Feng, et al. Compressive properties of co-continuous hollow glass microsphere / epoxy resin syntactic foams prepared using resin transfer molding[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2019, 39:132–134.