

表面负载聚苯胺纳米线聚合物复合微球的制备及其防腐性能研究

王世成 王宏超 谢泓辉 李奕奕 许一婷 戴李宗*

(福建省防火阻燃材料重点实验室厦门大学材料学院, 厦门 361005)

摘 要 采用分散聚合和“受限聚合-原位生长”法分别制备了聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)微球和 PGMA@PANI(聚苯胺)复合微球,通过改变聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)含量以及甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)浓度实现对 PGMA 微球粒径和分散度的调控。在此基础上,通过改变苯胺(An)/PGMA、CTAB/An 的比例、正戊醇的添加来调控 PGMA@PANI 复合微球的形貌。结果表明,在 0.10g/mL GMA、10%(wt,质量分数,下同)PVP、50%十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 30% An 条件下,可得到均匀负载 PANI 纳米线的聚合物复合微球。以复合微球为防腐助剂制备环氧型防腐涂料的测试结果显示:PGMA@PANI 复合微球的添加量为 4.5%时,防腐涂层耐盐雾时间为 816h,耐盐水时间为 960h,展现了较好的防腐性能和机械性能。

关键词 聚苯胺,聚合物微球,防腐蚀

Synthesis and anticorrosion characteristics of PGMA@PANI microsphere

Wang Shicheng Wang Hongchao Xie Honghui Li Yiyi Xu Yiting Dai Lizong

(Key Laboratory of Fire Retardant Materials of Fujian Province, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract PGMA microspheres and PGMA@PANI microspheres were prepared by dispersion polymerization and “competitive adsorption-restricted polymerization”, respectively. Particle size and dispersion of PGMA were adjusted by PVP content and concentration of GMA. The morphology of PGMA@PANI can be adjusted by changing the proportion of An/PGMA and CTAB/An and adding *n*-pentanol. The results showed that the optimal preparation condition of PGMA microspheres with uniform coating of PANI nanowires was 0.10 g/ml GMA, 10 wt% PVP, 50 wt% CTAB and 30wt% An. Epoxy-based coatings were prepared using PGMA@PANI as anticorrosion agents and the results demonstrated that epoxy-based coating with the 4.5% PGMA@PANI had better mechanical properties and corrosion protection properties, viz., the salt spray resistance time and the salt water resistance time were 816h and 960h, respectively.

Key words polyaniline, polymer microsphere, anticorrosion

金属的腐蚀会消耗大量的资源,在造成重大经济损失的同时,也会导致一系列自然环境的污染,埋下重大安全隐患^[1]。对金属进行表面处理,特别是防腐涂料涂装,是使其免受腐蚀最主要也是最常见的方法^[2]。

聚苯胺(PANI)对金属具有防腐蚀作用^[3-4],孙杨等^[5]制备的含 PANI 的紫外光-热双固化防腐涂料在 500h 耐盐雾测试后,发现划叉的涂层样板表现

良好,无起泡、生锈。一维 PANI 纳米线在电子传输方面具有独特的尺寸和维度效应,导电性大于普通块状 PANI^[6],若以纳米线的形态添加到涂层中可望提升防腐性能。

聚合物微球(PMS)是一类用途广泛的高分子材料^[7-8]。由于 PANI 难以分散并且与涂料树脂基体相容性较差,限制了其防腐性能的提升^[9-10]。把 PANI 纳米线均匀搭载在 PMS 上,则可有效的提升

基金项目:福建省科技创新平台(2014H2006,2014I2005);厦门市科技重大专项(3502Z20171002);石墨烯技术研发和产业发展专项项目;福建省科技重大专项(2018HZ0001-1)

作者简介:王世成(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为聚苯胺复合材料制备及防腐性能。

联系人:戴李宗(1959-),男,教授,主要从事高分子化学与物理研究。

其与涂料基体树脂的相容性^[11]。本研究采用分散聚合法制备单分散的聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)微球,利用本课题组提出的“受限聚合-原位生长法”在微球表面负载 PANI 纳米线^[12],制备 PGMA@PANI 复合微球,分析影响复合微球表面形貌及其电导率的因素,并探究了将其作为防腐助剂制备得到的环氧防腐涂料的性能。

1 实验部分

1.1 试剂

苯胺、偶氮二异丁腈(AIBN)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正戊醇,均为分析纯,购自阿拉丁试剂公司;聚乙炔基吡咯烷酮(PVP)、过硫酸铵、盐酸,均分析纯,购自国药试剂有限公司;船舶用环氧防腐漆 XH42801、聚酰胺类固化剂 7203、混合稀释剂 9426、冷轧钢板,购自信和新材料股份有限公司。

1.2 单分散 PGMA 微球的制备

将 GMA (25g, 0.176mol)、PVP (1.25g, 0.96 μ mol)和 450mL 无水乙醇添加到三口瓶中,通氮气保护,搅拌升温至 70℃;称取 AIBN(0.25g, 1.5mmol)溶于 50mL 无水乙醇并注入三口瓶,继续 70℃反应 24h;用透析袋(截留分子量 100000)在去离子水中透析 48h,抽滤至滤液无色,然后将所得产品冷冻干燥 24h。

为研究 PVP、单体浓度对 PGMA 微球粒径和形貌的影响,分别制备了不同 PVP 含量(5%、10%、15%和 20%)和不同 GMA 单体浓度(0.05g/mL、0.10g/mL、0.15g/mL 和 0.20g/mL)的 PGMA 微球。

1.3 PGMA@PANI 复合微球的制备

称取 30g PGMA 微球、4.5g CTAB 和 300mL 1.0mol/L 盐酸溶液添加到三口瓶中,室温下以 500r/min 的转速搅拌 0.5h;然后将 An (9g, 0.097mol)溶解在 25mL 正戊醇中并加入瓶中继续搅拌 0.5h,将反应体系温度降至 0℃并保持;将过硫酸铵(22.05g, 0.097mol)溶于 200mL 1.0mol/L 盐酸溶液中,用恒压滴液漏斗以 0.05mL/s 的速度滴入反应体系中;继续反应 8h,抽滤洗涤至滤液无色,冷冻干燥 24h,得到墨绿色固体沉淀。

为研究苯胺(An)与 PGMA 微球质量比、CTAB 与 An 质量比对复合微球形貌的影响,分别制备不同 An 与 PGMA 质量比(0.05、0.10、0.20、0.30、0.40 和 0.50)和不同 CTAB 与 An 质量比

(0.25、0.50、0.75 和 1.00)的复合微球。

未加 PGMA 微球,单独取苯胺(9g, 0.097mol)直接溶解到 300mL 1mol/L 盐酸溶液中,同法制备纯 PANI。

1.4 复合防腐涂层的制备

取 200g 的环氧防腐漆 XH42801 加入定量复合微球作为防腐助剂,并加入适量溶剂,高速搅拌 30min 后加入 42.4g 固化剂,继续搅拌 30min;同样以聚苯胺替代复合微球制备涂料样品用于比较;调整涂料黏度后喷涂于钢板上,喷涂厚度控制在 50~60 μ m;将涂层钢板置于 80℃烘箱中固化 1h 后取出,室温下平置固化 24h;然后取其中一半样板用刀在涂层表面划叉。

1.5 性能测试和表征

采用 SU-70 扫描电子显微镜(SEM)观测微球形貌;采用 SX1934 四探针电导率仪测试复合材料的电导率(探针间距 1mm);采用 NanoZS 动态光散射(DLS)观察微球粒径分布。表干、实干时间测试则以手指轻轻按压涂层表面,不粘手时认定为表干,当按压后不起印时认定为实干。涂层韧性测试依照 GB/T 6742—86;涂层抗冲击测试依照 GB/T 20624.1—2006;涂层附着力测试依照 GB/T 5210—2006。采用 Q-FOG 盐雾试验箱进行盐雾试验,测试依照 GB/T 1771—2007;耐盐水性测定依照 GB/T 9274—88。

2 结果与讨论

2.1 PGMA 微球和 PGMA@PANI 复合微球的粒径及形貌控制研究

2.1.1 PVP 用量对 PGMA 微球的影响

图 1 和图 2 分别为 0.10g/mL GMA 条件下不同 PVP 用量制得的 PGMA 微球的 SEM 图和 DLS 图。由图可见,PGMA 微球粒径随 PVP 含量的增加而逐渐减小,这是由于在分散聚合过程中,PVP 含量越大越易包裹 PGMA 分子链并沉淀出来。如图 1 所示,当 PVP 的含量较低时,PGMA 微球的均一性较好;PVP 含量较大时,则 PGMA 微球的均一性变差。DLS 图(图 2)也证明了随着 PVP 含量的增加 PGMA 微球粒径逐渐减小。从 PGMA 微球的多分散系数(PDI)可看出,当 PVP 含量在 10%时 PDI 达到最小。另外,PVP 含量过高时后处理困难。综上所述,占 GMA 单体 10%的 PVP 添加量为微球最佳制备条件。

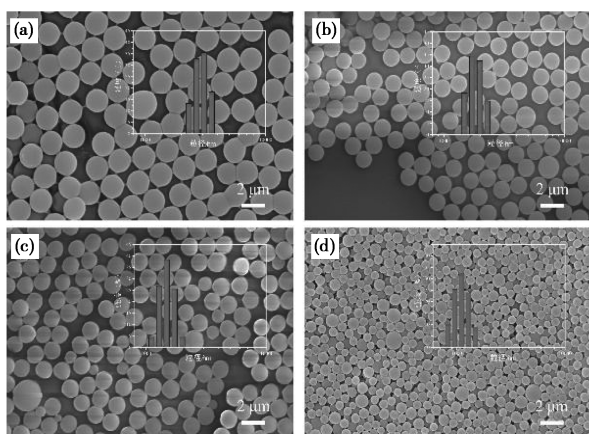


图 1 不同 PVP 含量的 PGMA 微球的 SEM 图
[(a)5%;(b)10%;(c)15%;(d)20%]

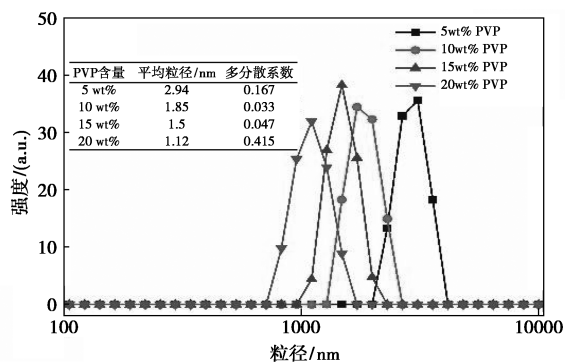


图 2 不同 PVP 含量的 PGMA 微球的 DLS 图

2.1.2 GMA 浓度对 PGMA 微球的影响

图 3 为将 PVP 含量固定为 10%，不同 GMA 浓

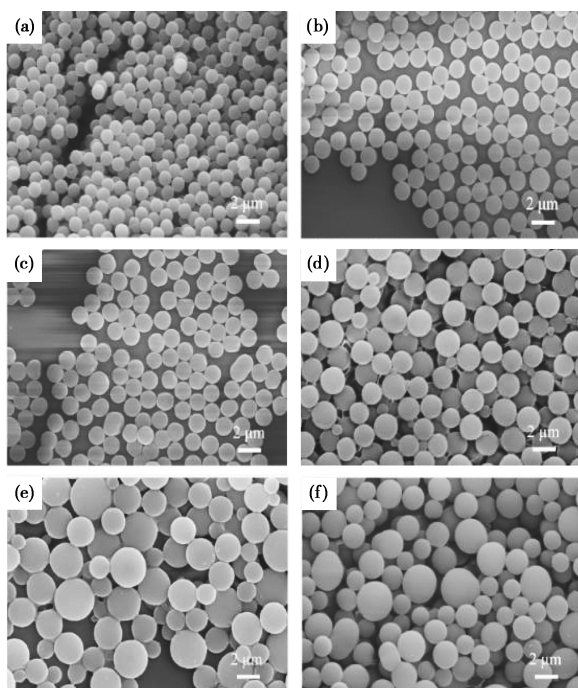


图 3 不同 GMA 浓度的 PGMA 微球 SEM 图
[(a)0.05g/mL;(b)0.10g/mL;(c)0.15g/mL;
(d)0.20g/mL;(e)0.25g/mL;(f)0.30g/mL]

度下制备得到 PGMA 微球的 SEM 图。由图可见，PGMA 微球粒径随 GMA 浓度的增大呈现逐渐增大的趋势。当 GMA 浓度低于 0.15g/mL 时，PGMA 微球粒径变化小且较均一；当 GMA 浓度继续增加时，PGMA 微球的粒径则变得较大，且分散情况极不均一。因为在 GMA 浓度较低时形成的聚合物粒子少，PVP 能起到很好的空间位置稳定化作用；当 GMA 浓度增至 0.20g/mL 及以上时，单体浓度过高，PVP 无法达到良好的包裹，因此产物粒径过大且分散不均。综上所述，采用 GMA 浓度为 0.10g/mL 为最佳反应条件。

2.1.3 An 的用量对 PGMA@PANI 复合微球形成的影响

图 4(a—f) 为不同 An 用量制备的 PGMA@PANI 复合微球的 SEM 图。由图可见，当 An 用量仅占 PGMA 的 5% 时，An 不仅难以聚合成纤维状

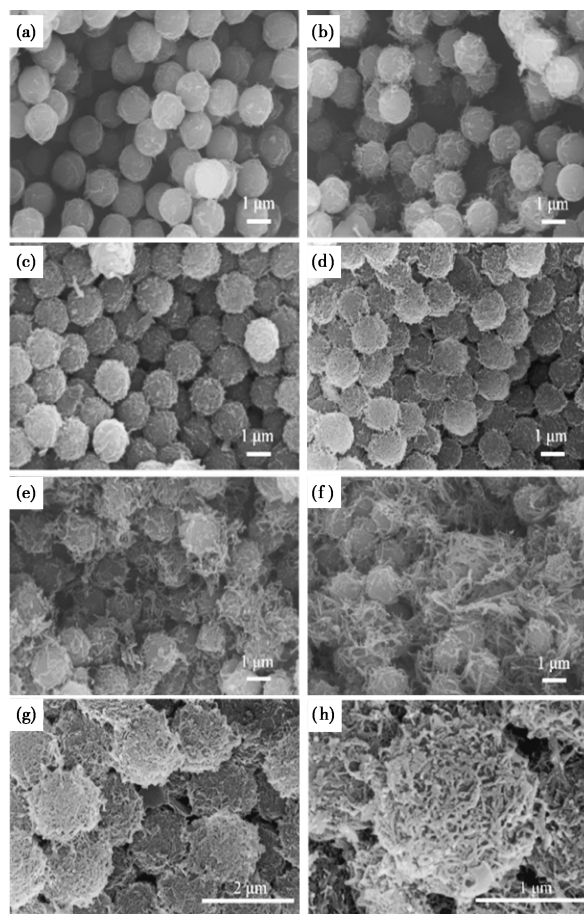


图 4 不同 An/PGMA 质量比的 PGMA@PANI 复合微球 SEM 图
[(a)5%;(b)10%;(c)20%;(d)30%;(e)40%;(f)50%;
(g)、(h)An/PGMA 质量比为 30% 时 PGMA@PANI 复合微球不同比例放大图]

An 的添加量逐渐增至 30%, An 则可聚合成纳米线, 并于微球表面形成均匀且致密的纳米线包覆层。当 An 的添加量增至 40% 及 50% 时, An 形成的纳米线变粗且变短, 不易均匀覆盖在微球表面。原因是当 An 添加量过大, 体系固体表面成核与体相成核同时存在, 导致生成大量未吸附于微球表面的 PANI 纳米线。图 4(g, h) 是在 An 的添加量为 30% 时 PGMA@PANI 复合微球的 SEM 放大图, 可以明显看出 PANI 呈长纤维状纳米线的形态紧密包覆于 PGMA 微球的表面。

2.1.4 CTAB 用量对 PGMA@PANI 复合微球形成的影响

图 5 为不同 CTAB/An(质量比)下 PGMA@PANI 复合微球的 SEM 图。由图可见, 当 CTAB/An 为 25% [图 5(a)] 时, 部分 PANI 纳米线附着于微球表面, 但部分仍暴露于不同微球之间; 因为当 CTAB 含量较低时, 聚合开始前 An 未能良好吸附于微球表面。当 CTAB/An 增至 50% [图 5(b)], PANI 纳米线变细, 且致密包裹在微球表面, 即当 CTAB 含量增加到合适比例后, 既可保证 An 在 PGMA 微球表面的吸附, 又保证其在微球表面聚合时的受限生长。当 CTAB/An 增至 75% [图 5(c)]、100% [图 5(d)] 时, CTAB 对 An 盐离子的吸附促进作用弱于其排斥作用, 使 PANI 大量团聚, 难以包覆在 PGMA 微球上。因此, 选取 CTAB/An 质量比的最佳值为 50%。

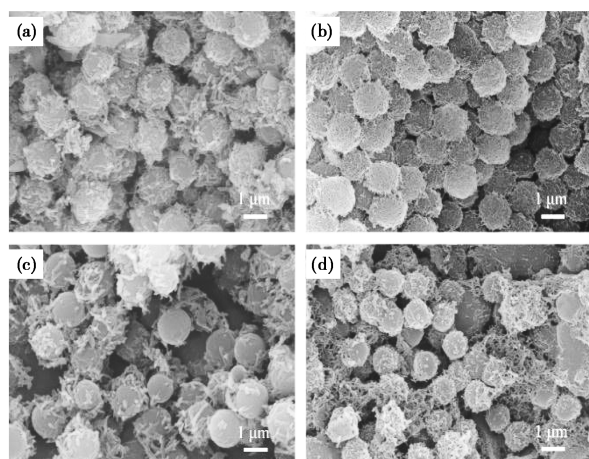


图 5 不同 CTAB/An 质量比下 PGMA@PANI 复合微球的 SEM 图

[(a) 25%; (b) 50%; (c) 75%; (d) 100%]

2.1.5 溶剂对 PGMA@PANI 复合微球形成的影响

图 6(a) 和 (b) 分别为不加和添加正戊醇所制得

的 PGMA@PANI 复合微球的 SEM 图。当未加入正戊醇 [图 6(a)] 时, 聚合成的 PANI 纳米线较为粗短, 难以形成均匀的包覆层。而添加了正戊醇 [图 6(b)] 后, 则可形成被 PANI 纳米线均匀包覆的复合微球。因此, 体系中溶剂的加入对复合微球的形成及形貌控制有重要意义。

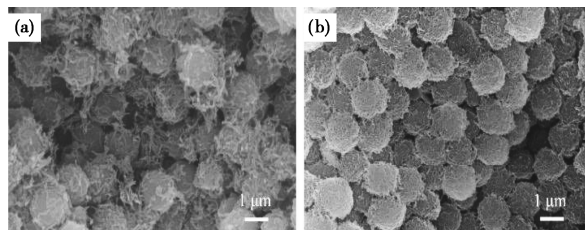


图 6 未添加正戊醇(a)与添加正戊醇(b)条件下制备 PGMA@PANI 复合微球 SEM 图

2.2 PGMA@PANI 复合微球电导率及产率分析

PANI 纳米纤维网络在微球表面的包覆情况会影响复合微球的电导率。图 7 显示不同 An/PGMA(质量比)下制得的复合微球的电导率及产率变化。由图可见, 随着 An/PGMA 的增加, PGMA@PANI 复合微球的电导率呈先增大后减小的趋势。当 An 添加量过少时, 难以形成连续的导电网络, 而添加量过大时, 则无法在微球表面形成均匀包覆的长纤维, 因此其电导率下降。由图可见, An/PGMA 为 30% 时, PGMA@PANI 复合微球的电导率为 0.83 S/cm, 仅略低于 40% 时的电导率 0.88 S/cm; 且 An 占 PGMA 30% 时, PGMA@PANI 复合微球的产率最高, 在该质量比下形成的复合微球最为规整。故 An/PGMA 最佳质量比为 30%。

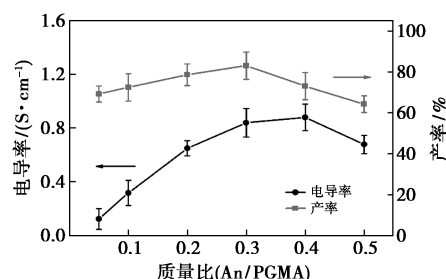


图 7 不同 An/PGMA 质量比的 PGMA@PANI 复合微球的电导率及产率曲线

2.3 PGMA@PANI 复合微球形成机理分析

图 8 为 PGMA@PANI 复合微球形成机理示意图。如图 8 所示, 在引发剂作用下遵循分散聚合机理, GMA 在 PVP 空间位置稳定化作用下聚合形成单分散 PGMA 微球; 随后采用“原位生长-受限聚合法”在微球表面包覆 PANI 纳米线网络。CTAB 吸

附在 PGMA 微球的表面,利于 An 在 PGMA 微球表面的吸附,同时由于 An 聚合形成的活性中间体中阳离子自由基和带阳离子的 CTAB 间的相互排斥作用,使 An 聚合速度下降而以纳米线的形态负载于微球表面。体系中正戊醇对 CTAB 模板形成起辅助作用,可以与 CTAB 形成桥接,使纳米线形成更好的形貌。

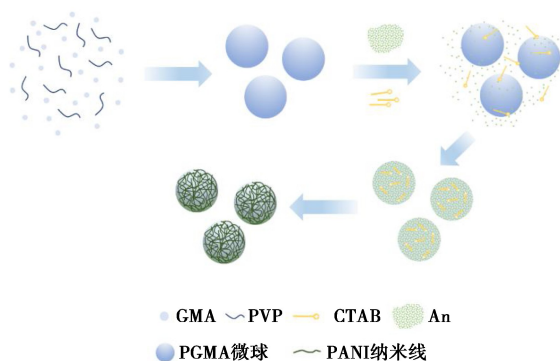


图 8 PGMA@PANI 复合微球形成机理示意图

2.4 复合防腐涂层性能测试

2.4.1 复合防腐涂层机械性能测试

表 1 为以上述最佳条件制备的 PGMA@PANI 复合微球与 PANI 作为防腐助剂制备的防腐涂层的机械性能测试结果。由表可见,加入了 PGMA@PANI 复合微球后,涂层的硬度比 PANI 涂层有了一定程度的提高,推测原因是 PGMA@PANI 复合微球添加到环氧涂料中后,PGMA 微球被溶解,PGMA 分子参与了涂层的固化从而增强了涂层硬度。另外,当添加的 PGMA@PANI 复合微球较少的时候,涂层的附着力和抗冲强度较 PANI 有一定提升;但添加量超过一定比例(6.0%)时,涂层的附着力和抗冲强度反而降低。这可能是由于当添加量过大时,PANI 不能借助 PGMA 微球的溶解很好地分

表 1 复合防腐涂层机械性能表

防腐助剂种类	添加量/%	表干时间/h	实干时间/h	划格附着力	韧性/mm	抗冲强度/cm	硬度/铅笔
PANI	0	1	12	1	2	40	2H
	0.5	1	12	1	2	40	2H
	1.5	2	18	1	2	40	2H
	3.0	2	18	2	3	50	2H
	4.5	2	24	2	3	40	2H
	6.0	2	24	2	3	40	2H
PGMA@PANI	0.5	1	18	1	2	50	2H
	1.5	2	18	1	2	50	2H
	3.0	2	18	1	2	50	2H
	4.5	2	24	1	3	50	3H
	6.0	2	24	2	3	40	3H

散,破坏了漆膜的连续性,涂层韧性的下降也证实了该观点。

2.4.2 复合防腐涂层耐腐蚀性能测试

复合防腐涂层耐盐雾与耐盐水性性能检测结果如表 2 所示。由表可见,两种涂层的耐盐雾性能均随防腐助剂添加量的增加呈先上升再下降的趋势,当添加量过多时无法较好分散而导致防腐性能降低。PGMA@PANI 复合防腐涂层整体性能要高于 PANI 防腐涂层,当其添加量达到 4.5% 时,不划叉测试板耐盐雾与耐盐水性性能分别达到峰值 816h 与 960h,划叉实验的耐盐雾和盐水性性能也分别达到 408h 与 480h,性能得到有效提升。且在此条件下 PGMA@PANI 复合涂层中 PANI 的实际含量远小于 PANI 涂层。

表 2 复合防腐涂层耐腐蚀性能表

防腐助剂种类	添加量/%	耐盐雾/h	耐盐雾(划叉)/h	耐盐水/h	耐盐水(划叉)/h
PANI	0	288	168	432	264
	0.5	312	168	432	264
	1.5	312	192	480	264
	3.0	312	192	480	336
	4.5	696	336	768	432
	6.0	432	264	480	360
PGMA@PANI	0.5	432	192	480	312
	1.5	432	264	600	360
	3.0	504	336	720	360
	4.5	816	408	960	480
	6.0	456	288	696	456

2.5 PGMA@PANI 复合微球防腐机理分析

PGMA@PANI 复合防腐涂层的形成机理如下所述:当 PGMA@PANI 复合微球添加进环氧涂料中时,PGMA 微球会被溶解,由于 PGMA 上带有的环氧基团与环氧树脂有良好的相容性,PGMA 以分子链形式分散于环氧涂料中,使原附着于 PGMA 微球表面的 PANI 纳米线与 PGMA 分子链一起形成互穿网络,均匀分散于环氧树脂中。固化剂加入后,涂料中的 PGMA 可与环氧树脂共固化,增强了涂层的附着力与硬度,同时固定了分散于涂层中的 PANI。分散的 PANI 纳米线将在钢铁表面形成一层钝化的保护膜,并与钢铁接触面形成具有防腐效果的电场,从而阻止了水和氧气等腐蚀介质抵达基体表面。

3 结论

通过控制 PVP 含量、GMA 浓度可调控 PGMA 微球的粒径与分散度;通过加入溶剂、调节 CTAB/

An、An/PGMA 的质量比可控制 PGMA@PANI 复合微球的形貌。在 GMA 浓度为 0.10g/mL、PVP 含量为 GMA 的 10% 时,形成粒径 1.3~1.5 μ m 的单分散微球;在正戊醇存在的条件下,当 CTAB 添加量为 An 的 50%、An 为 PGMA 的 30% 的比例下得到了电导率佳、表面均匀包覆 PANI 纳米线的 PGMA@PANI 复合微球。PGMA@PANI 复合防腐涂层整体性能要高于 PANI 防腐涂层,不划叉测试板耐盐雾与耐盐水性分别达到峰值 816h 与 960h,划叉实验的耐盐雾和盐水性分别达到 408h 与 480h。

参考文献

- [1] Mirmohseni A, Oladegaragoze A. Anti-corrosive properties of polyaniline coating on iron[J]. Synthetic Metals, 2000, (114): 105-108.
- [2] Talo A, Passiniemi P, Fors C N, et al. Polyaniline/epoxy coatings with good anti-corrosion properties [J]. Synthetic Metals, 1997; 1333-1334.
- [3] Bhadra S, Khastgir D, Singha N K, et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(8): 783-810.
- [4] Riaz U, Nwaoha C, Ashraf S M. Recent advances in corrosion protective composite coatings based on conducting polymers and natural resource derived polymers[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(4): 743-756.

- [5] 孙杨, 张红明, 吕金龙, 等. 基于可分散聚苯胺的紫外光固化防腐涂料的研究[J]. 高分子学报, 2016, (1): 105-110.
- [6] Park H W, Kim T, Huh J, et al. Anisotropic growth control of polyaniline nanostructures and their morphology-dependent electrochemical characteristics [J]. ACS Nano, 2012, 6(9): 7624-33.
- [7] Wei Z, Wan M. Hollow microspheres of polyaniline synthesized with an aniline emulsion template[J]. Advanced Materials, 2002, 14(18): 1314-1317.
- [8] Cho M S, Cho Y H, Choi H J, et al. Synthesis and electrorheological characteristics of polyaniline-coated poly(methyl methacrylate) microsphere: size effect [J]. Langmuir, 2003, 19: 5875-5881.
- [9] Fang F F, Liu Y D, Lee I S, et al. Well controlled core/shell type polymeric microspheres coated with conducting polyaniline: fabrication and electrorheology[J]. RSC Advances, 2011, 1(6): 1026.
- [10] Qiu S, Chen C, Zheng W, et al. Long-term corrosion protection of mild steel by epoxy coating containing self-doped polyaniline nanofiber[J]. Synthetic Metals, 2017, 229: 39-46.
- [11] Baker C O, Huang X, Nelson W, et al. Polyaniline nanofibers: broadening applications for conducting polymers[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(5): 1510.
- [12] Jiang N, Xu Y, He N, et al. Synthesis of walnut-like hierarchical structure with superhydrophobic and conductive properties [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(48): 10847-10855.

收稿日期: 2018-03-08

修稿日期: 2018-04-25

(上接第 81 页)

重大幅加快,这是因为芯材石蜡已经分解;超过 320℃ 石蜡相变微胶囊的质量损失出现拐点,主要发生的是囊壁三聚氰胺-脲醛树脂的分解;450℃ 时石蜡相变微胶囊基本完全分解。

3 结论

(1) 制备石蜡相变微胶囊的优化条件为:三聚氰胺与尿素质量比 12.6:9、芯壁质量比 2:1、乳化剂用量 8%、乳化搅拌速率为 1200r/min,在该反应条件下制备的石蜡相变微胶囊囊芯百分率为 62.0%。

(2) 石蜡相变微胶囊热性能分析结果表明:石蜡相变微胶囊的熔点为 58.04℃ 且与石蜡熔点相近,具有较宽的相变温度,相变潜热为 86.96J/g;石蜡相变微胶囊的分解温度比纯石蜡高得多,说明其囊壳可以有效地提高石蜡的热稳定性。

参考文献

- [1] 于海涛,高建民,陈瑶. 储热技术在木材太阳能干燥中的应用与发展趋势[J]. 储能科学与技术, 2015, 4(4): 382-387.

- [2] 冯小江,伊松林,王海江,等. 移动式相变储热木材太阳能干燥装置的理论设计[J]. 干燥技术与设备, 2010, 8(1): 9-15.
- [3] 伊松林,张壁光. 太阳能及热泵干燥技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [4] 傅庚福,孙军,赵凯峰,等. 太阳能蓄热技术及其在木材干燥系统中的应用[J]. 应用能源技术, 2007(10): 40-42.
- [5] 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: 47-52.
- [6] 詹建,邹得球,李乐园,等. 高温相变石蜡-脲醛树脂微胶囊的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 284-290.
- [7] Jiang X, Fan Y F, Tao X M, et al. Synthesis characterization and thermal properties of paraffin microcapsules modified with nano-Al₂O₃ [J]. Applied Energy, 2015, 137(1): 731-737.
- [8] 陈惠芳,蒋新元,罗建阳,等. 石蜡乳液乳化剂的选择及性能研究[J]. 山东化工, 2017, 46(16): 13-15.
- [9] 岳帅. 石蜡相变微胶囊的制备及其储热性能研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2014.
- [10] 铁迪,夏茹,郝家宝,等. 改性脲醛树脂-石蜡相变储能微胶囊的制备及表征[J]. 功能材料, 2015, 46(15): 15142-15147.
- [11] 李庆丹,朱冬梅,李娇娇,等. 石蜡微胶囊的制备及相变性能研究[J]. 精细化工, 2011, 28(1): 10-28.

收稿日期: 2018-02-21

修稿日期: 2019-03-20