

MUF/十八烷相变微胶囊的制备与性能研究

汪 婷^{1,2} 王鸿博^{1,2*} 傅佳佳^{1,2} 王文聪^{1,2}

(1.江南大学江苏省功能纺织品工程技术研究中心,无锡 214122;
2.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘 要 以三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF)为壁材,十八烷为芯材,采用原位聚合法制备出了表面光滑、分散均匀的相变微胶囊。通过扫描电镜(SEM)、差示扫描量热仪(DSC)、红外光谱(FT-IR)和偏光显微镜等方法分别测试了微胶囊的表面形貌、相变性能、化学结构和粒径分布;并采用偏光显微镜研究了微胶囊相变过程中的形貌变化。结果表明:乳化剂(SDS)用量和固化 pH 对微胶囊形貌有很大的影响,当 SDS 浓度为 4%,pH 为 5.5~6 时,制备的微胶囊表面光滑、分散均匀,平均粒径为 12.2 μm;DSC 测试结果表明微胶囊熔融焓(ΔH_m)为 223.5 J/g、结晶焓(ΔH_c)为 223.0 J/g,芯材含量为 95%,微胶囊的相变温度与芯材基本相同。

关键词 十八烷,三聚氰胺-尿素-甲醛树脂,原位聚合法,相变微胶囊

Synthesis and property of MUF/octadecane PCM

Wang Ting^{1,2} Wang Hongbo^{1,2} Fu Jiajia^{1,2} Wang Wencong^{1,2}

(1.Jiangsu Engineering Technology Research Center of Functional Textile,Jiangnan University,
Wuxi 214122;2.Education Ministry Key Laboratory of Science & Technology for Eco-textiles,
Jiangnan University,Wuxi 214122)

Abstract The phase change microcapsules(PCM) containing *n*-octadecane with a melamine-urea-formaldehyde copolymer shell were successfully synthesized by in-situ polymerization. The surface morphology, melting and crystallization properties, chemical structure and diameter distribution of the microcapsules were investigated by using SEM, DSC, FT-IR and polarizing microscope respectively. And the morphology changes of the microcapsules during phase transition were observed by polarizing microscope. The results showed that emulsifier concentration and pH value had a great influence on the morphology of the microcapsules. The optimal emulsifier concentration and pH value were 4% and 5.5~6 respectively. The microcapsules prepared at this condition were dispersed uniformly and had smooth surface with average partical size of 12.2 μm. The DSC testing results showed that the microcapsules had the melting enthalpy of 223.5 J/g, the crystalline enthalpy of 223.0 J/g and core content of 95%. The phase transition temperature of microcapsules was the same as that of core material.

Key words octadecane, melamine-urea-formaldehyde resin, in-situ polymerization, phase change microcapsule

相变材料(PCM)是指当环境温度在相变温度范围内发生改变时,会发生相变并吸收或释放热能的材料^[1-3]。按照相变过程的形态分类,可分为固-固、液-气和固-液这 3 种 PCM,其中固-液 PCM 在实际应用中最为广泛^[4-5]。为了防止 PCM 在发生固-液相变时流失或泄露,需要对其进行微胶囊化。微胶囊技术是一种将固体、液体或气体包封形成微小粒子的保护技术,广泛应用于医药、食品、纺织等领域^[6-8]。相变微胶囊是应用微胶囊技术,将 PCM

用有机或无机囊壁材料以物理或化学方法包裹起来,制成粒径在 0.1~100 μm 之间的具有稳定核壳结构的复合 PCM^[9-10]。将 PCM 进行微胶囊化后,具有以下优点:①壁材可以防止芯材流动渗漏,方便运输、使用和储存;②粒径小、比表面积大、传热效率高^[11-12]。

微胶囊的壁材种类很多^[13-14],其中氨基树脂具有成壁时间短、成膜性好、价格较低和力学性能优良等特点,是常用的壁材材料^[15]。张慧洁^[16]采用原

基金项目:国家重点研发计划资助(2017YFB0309100)

作者简介:汪婷(1994-),女,硕士,主要研究方向为相变微胶囊的制备及其在调温织物中的应用。

联系人:王鸿博(1963-),男,博士,教授,博士研究生导师,主要研究方向为功能纺织材料。

位聚合法制备出了以石蜡为芯材,三聚氰胺-尿素-甲醛树脂(MUF)为壁材,平均粒径为 $6\mu\text{m}$,热焓值为 176.9J/g 的相变微胶囊。倪卓等^[17]以液体石蜡为芯材,MUF 为壁材,采用原位聚合法制备了相变微胶囊,并研究了反应温度和搅拌速度对微胶囊的影响。

本研究以十八烷为芯材,MUF 为壁材,以十二烷基硫酸钠(SDS)为乳化剂,采用原位聚合法制备相变微胶囊,并利用扫描电镜(SEM)、差示扫描热仪(DSC)、红外光谱(FT-IR)和偏光显微镜等方法分别考察了 SDS 用量和固化 pH 对微胶囊性能的影响。

1 实验部分

1.1 药品

十八烷(纯度 99%)、三聚氰胺(化学纯)、柠檬酸(纯度 99.5%)、十二烷基硫酸钠(SDS,化学纯)、石油醚(分析纯)、无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;尿素(分析纯)、甲醛(浓度 37%)、三乙醇胺(分析纯,98%),江苏博美达生命科学有限公司。

1.2 MUF/十八烷相变微胶囊的制备

1.2.1 壁材预聚体的制备

首先将 5.68g 甲醛溶液和 37.5g 去离子水加入三口烧瓶中,滴加质量分数为 10% 的三乙醇胺溶液,调节 pH 为 8.5~9.0。然后加入 1.2g 尿素和 1.26g 三聚氰胺。升温至 70°C ,以 350r/min 的速度搅拌,待溶液澄澈后,继续反应 20min,反应结束得到质量浓度为 10% 的壁材预聚体溶液。

1.2.2 芯材十八烷的乳化

以十八烷为相变材料,在温度低于 28°C 时会凝固不利于乳化,因而乳化时采用 50°C 水浴加热。具体步骤如下:在烧杯中加入 5g 十八烷、一定量的 SDS(SDS 用量为相对芯材的质量分数,1%、2%、4% 和 6%)和去离子水,再加入 25g 壁材预聚体溶液, 50°C 水浴恒温,以 4000r/min 的速度乳化 30min,得到稳定的乳液。

1.2.3 相变微胶囊的合成

在 50°C 、4000r/min 的条件下,向乳液中滴加 5% 柠檬酸溶液(速度 0.1mL/min),将乳液的 pH 调为 5.5~6。再将乳液倒入三口烧瓶中,继续在 50°C 、400r/min 条件下反应 30min,然后升温至 70°C ,冷凝条件下固化 3h,反应结束后得到微胶囊悬浮液。

1.2.4 微胶囊粉末的提取

微胶囊悬浮液静置后会出现分层现象,取上层漂浮的白色物质,用石油醚和去离子水洗涤多次,然后真空抽滤得到细腻的白色粉末, 50°C 下干燥 12h,备用。根据 SDS 含量的不同,将微胶囊粉末样品分别记作微胶囊-1%、微胶囊-2%、微胶囊-4% 和微胶囊-6%。

1.3 测试与表征

采用偏光显微镜(Leica DM2700P 型),将含微胶囊的悬浮液滴在载玻片上,盖上盖玻片使其分散开来,在不同放大倍数下(50 倍、100 倍、200 倍、500 倍和 1000 倍)观察相变微胶囊的形貌;采用扫描电子显微镜(SEM,SU-8010 型)观察不同倍数下相变微胶囊的表面形貌;采用偏光显微镜,在 200 倍时,测量并记录约 500 个微胶囊的粒径,计算出微胶囊的平均粒径,画出粒径的频率分布直方图;取 5mg 左右的样品于铝制坩埚中,采用示差扫描量热仪(DSC,Q200 型)分别测试十八烷与微胶囊的相变性能,温度范围 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$,升温速率 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛($50\text{mL}/\text{min}$),参比物为 Al_2O_3 ;采用 KBr 压片法,通过红外光谱仪(FT-IR,Nicolet is10 型)分析芯材、壁材和微胶囊的化学结构,分辨率为 4cm^{-1} ,波数范围为 $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 SDS 浓度对微胶囊的影响

2.1.1 SDS 浓度对微胶囊形貌的影响

微胶囊-1%、微胶囊-2%、微胶囊-4% 和微胶囊-6% 的光学显微形貌图见图 1。由图可见,当 SDS 用量低至 1% 时,微胶囊的形状不规则,且有严重的黏

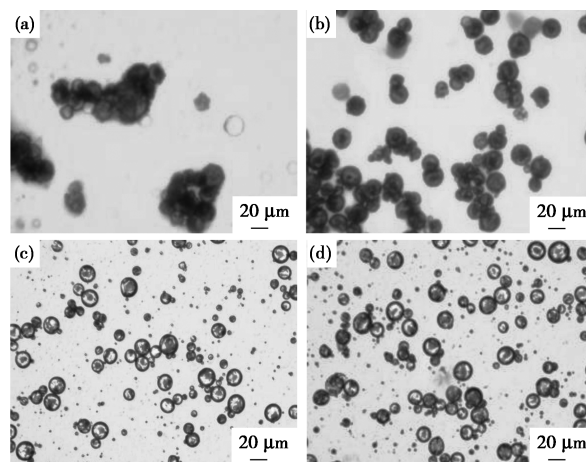


图 1 微胶囊-1%(a)、微胶囊-2%(b)、微胶囊-4%(c)和微胶囊-6%(d)的光学显微形貌图

连、团聚现象。当 SDS 用量增至 2% 时,团聚现象有了一定的改善,但仍存在少许微胶囊黏连。当 SDS 用量超过 4% 时,微胶囊呈分散均匀的规则球状。

这是因为,原位聚合法制备微胶囊的过程中,阴离子乳化剂的作用主要有 3 方面:①使芯材均匀地分散在水相中,形成稳定 O/W 体系;②使芯材表面显负电性,吸引带正电的壁材预聚物,促进壁材的形成;③多余的乳化剂溶解在水相中,能发挥稳定预聚物纳米颗粒的作用,避免因壁材颗粒过快地沉积而导致的团聚、黏连现象。

2.1.2 SDS 浓度对微胶囊粒径的影响

表 1 列出了 SDS 浓度对微胶囊粒径的影响。图 2 为微胶囊-4% 和微胶囊-6% 的粒径分布情况图。由表 1 和图 2 可见,随着 SDS 用量增加,微胶囊的团聚现象减弱;当 SDS 用量为 4% 时,微胶囊的平均粒径为 12.2 μm ;继续增加 SDS 用量至 6% 时,微胶囊的平均粒径反而变大至 14.1 μm ,并且出现了少量粒径大于 30 μm 的微胶囊,粒径分布范围变大。

表 1 SDS 浓度对微胶囊粒径的影响

SDS 浓度/ %	平均粒径/ μm	标准 偏差	最大粒径/ μm	最小粒径/ μm
1	团聚,不便于统计			
2	团聚,不便于统计			
4	12.2	5.86	26.0	1
6	14.1	6.79	33.6	1

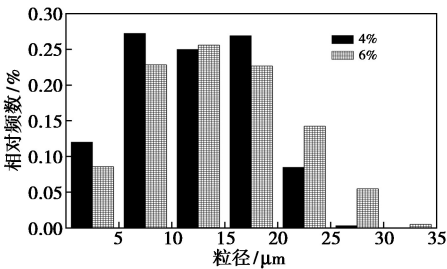


图 2 微胶囊-4% 和微胶囊-6% 的粒径分布情况图

这是因为 4% SDS 足以形成稳定的乳液,形成分散均匀的微胶囊。当增大 SDS 用量至 6% 时,过量的 SDS 会使反应体系的黏度增大,乳化剪切作用力变小,微胶囊的粒径变大。综合考虑微胶囊的形貌、粒径大小及分布等因素,较优的 SDS 用量为 4%。

2.1.3 SDS 浓度对微胶囊相变性能的影响

SDS 浓度对微胶囊相变性能的影响见表 2。由表 2 可见,随着 SDS 用量由 1% 增至 4%,微胶囊的

芯材含量增加,壁材含量相应地减少。这是因为,SDS 用量的增加有利于形成分散均匀、包覆完好的微胶囊,且过量的 SDS 能减缓壁材的沉积,有利于形成壁薄的微胶囊,与 2.1.1 的结论相吻合。

表 2 SDS 浓度对微胶囊相变性能的影响

乳化剂 浓度/%	$\Delta H_m/$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\Delta H_c/$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	$T_m/$ $^{\circ}\text{C}$	$T_c/$ $^{\circ}\text{C}$	芯材 含量/%
1	199.4	195.9	27.87	26.66	84.7
2	203.0	202.0	27.88	26.87	86.3
4	223.5	223.0	27.77	24.77	95.0
6	198.7	198.2	27.86	24.89	84.4
十八烷	235.3	235.4	28.2	27.35	100.0

注: ΔH_m 为吸热峰面积; ΔH_c 为放热峰面积; T_m 为熔融温度; T_c 为结晶温度。

十八烷和微胶囊-4% 的 DSC 曲线见图 3。由图可见,十八烷的 T_m 为 28.2 $^{\circ}\text{C}$, T_c 为 27.35 $^{\circ}\text{C}$,微胶囊-4% 的 T_m 为 27.77 $^{\circ}\text{C}$, T_c 为 24.77 $^{\circ}\text{C}$,这说明壁材的包封对芯材的相变点无明显影响,基本保留了芯材原有的热性能。在降温过程中,微胶囊-4% 出现了两个结晶峰,无明显的过冷现象。十八烷经壁材包覆后,吸热峰、放热峰的面积明显减小。 ΔH_m 、 ΔH_c 分别为 223.5J/g、223.0J/g,芯材含量为 95%。

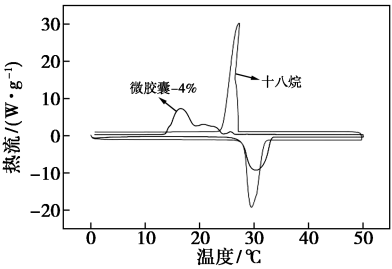


图 3 十八烷与微胶囊-4% 的 DSC 曲线图

2.2 pH 对微胶囊形貌的影响

在壁材形成过程中,需加入酸性催化剂来加速壁材预聚体的缩聚反应。现有研究中,一般将 pH 控制在 3~6。为了得出较优的 pH,以微胶囊-4% 为例,考察 pH 对其形貌的影响,结果见图 4。由图可见,当 pH=5.5~6,微胶囊-4% 表面光滑、分散均匀;当 pH 降至 4.5~5 时,有大量的壁材小颗粒沉积到芯材表面,微胶囊形状不规则。这是因为:①酸性较强时,壁材缩聚反应快,相同时间内形成的壁材颗粒多,沉积到芯材表面的颗粒多,壁材颗粒在芯材表面随机地堆积,使得微胶囊形状不规则、相互黏连;②酸性较强时,乳液稳定性下降,壁材颗粒大量

析出、液滴之间相互碰撞^[18]。因此较优的 pH 为 5.5~6。

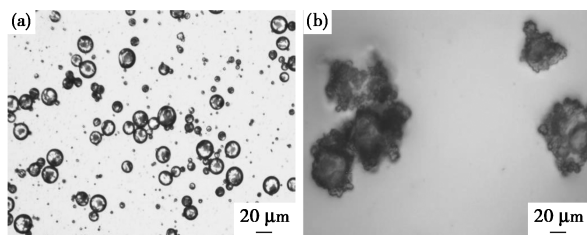


图 4 pH 对微胶囊-4%形貌的影响

[(a)pH=5.5~6;(b)pH=4.5~5]

2.3 FT-IR 分析

图 5 为壁材、芯材和微胶囊-4%的 FT-IR 谱图。由图可见,在壁材的 FT-IR 谱图中^[17], 3350cm^{-1} 处宽而强的吸收峰,是由 N—H 和 O—H 伸缩振动叠加产生的。 1500cm^{-1} 和 1650cm^{-1} 之间较强的吸收峰,是由 C=O 伸缩振动与三嗪环面内弯曲振动叠加产生的, 1160cm^{-1} 处特征峰对应醚键(C—O—C)的对称伸缩振动,这些峰为 MUF 的特征峰。在芯材的 FT-IR 谱图中, 2960cm^{-1} 处的特征峰对应—CH₃的不对称伸缩振动, 2920cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 附近的特征峰分别对应—CH₂—的不对称伸缩振动和对称伸缩振动, 1469cm^{-1} 和 1378cm^{-1} 附近的特征峰分别对应—CH₃的不对称变形振动和对称变形振动, 718cm^{-1} 附近的中强吸收峰是由—(CH₂)_n—(其中 $n \geq 4$)水平摇摆振动产生的,这些峰为十八烷的特征峰。在微胶囊-4%的 FT-IR 谱图中,出现了壁材和芯材的特征峰,说明微胶囊包含了 MUF 和十八烷两种物质。

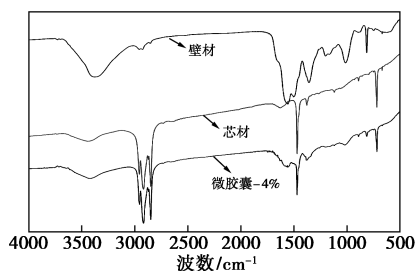


图 5 MUF、十八烷和微胶囊-4%的 FT-IR 谱图

2.4 SEM 分析

在 pH 为 5.5~6 时,微胶囊-4%的 SEM 图见图 6。由图可知,微胶囊呈规则的球形、表面光滑。微胶囊的表面存在凹痕,这是因为,环境温度低于十八烷的结晶温度,十八烷结晶引起体积收缩^[19]。这说明壁材具有一定的柔韧性,能承受内部芯材熔融或结晶时引起的体积变化。

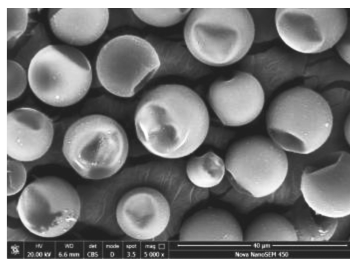


图 6 微胶囊-4%的 SEM 图(pH=5.5~6)

2.5 偏光显微镜分析

采用热台偏光显微镜对 15~40℃ 范围内的微胶囊进行记录^[20],结果见图 7。由图可见,当温度为 15℃ 时,微胶囊呈单独的球状,有明显的核壳结构;球形内部呈彩色纹理,说明包裹的芯材为晶体。当温度升至 28℃ 时,部分微胶囊的芯材开始熔融。40℃ 时,彩色纹理完全消失,说明芯材已经全部熔化。随着温度降至 24℃,熔融的芯材开始部分结晶。当温度继续降至 15℃ 时,十八烷已经全部变为晶体,彩色纹理重新出现。随着温度在 15~40℃ 范围内的变化,芯材完成了固-液、液-固两次相变过程,且微胶囊始终为单独的球形,无芯材泄露,说明壁材具有良好的密封性和强度。

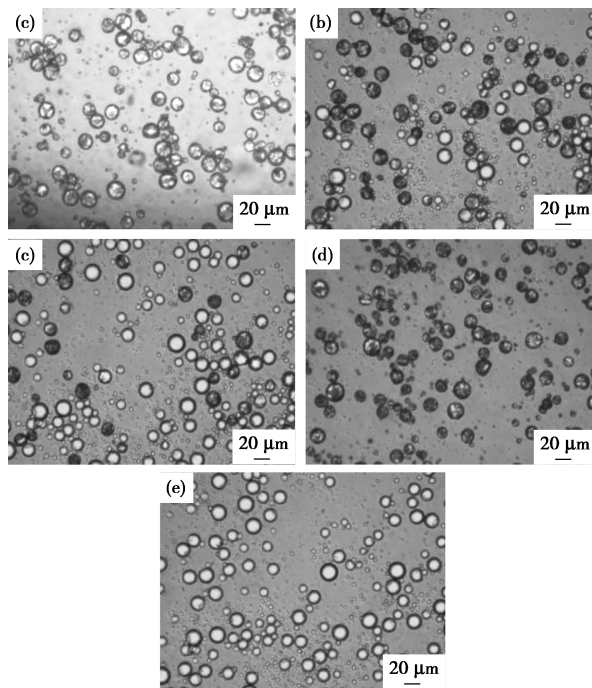


图 7 微胶囊相变过程的偏光显微镜图

[(a)15℃;(b)28℃;(c)40℃;(d)24℃;(e)15℃]

3 结论

采用原位聚合法制备了 MUF/十八烷相变微胶囊,并通过偏光显微镜、SEM、FT-IR、DSC 等方法

研究了 SDS 用量和 pH 对微胶囊性能的影响,确定了较优的 SDS 用量和 pH 分别为 4% 和 5.5~6。在较优的工艺下,微胶囊平均粒径为 12.2 μm 。DSC 测试结果显示微胶囊的芯材含量达 95%,储热效果好;微胶囊的相变温度与十八烷基本一致,说明壁材的包封对芯材的热性能没有造成明显的影响。偏光显微镜测试结果表明,相变过程中微胶囊始终为分散的球形,无芯材泄露,说明壁材具有良好的密封性和强度。

参考文献

- [1] 刘杰.相变储能材料的研究及其工业化应用[J].陶瓷,2014(2):30-32.
- [2] 叶锋,曲江兰,仲俊瑜,等.相变储热材料研究进展[J].过程工程学报,2010,10(6):1231-1241.
- [3] 李志生,张姝婷.相变材料的研究进展与应用综述[J].建筑节能,2016,44(4):57-60.
- [4] 张静,丁益民,陈念怡.相变储能材料的研究及应用[J].盐湖研究,2015,13(3):52-58.
- [5] 陈荣国,陈艺兰,刘心中,等.相变材料及其在建筑节能中的应用[J].材料导报,2015,29(23):51-57.
- [6] Kwon O S, Jang J, Bae J. A review of fabrication methods and applications of novel tailored microcapsules[J]. Current Organic Chemistry, 2013, 17(1):3-13.
- [7] 潘志文,王文利,王秋,等.基于相变微胶囊的功能纺织品制备与应用研究[J].化工新型材料,2018,46(11):256-259.
- [8] 史汝琨,王瑞,刘星,等.相变微胶囊/SMS 智能调温织物的制备及性能研究[J].材料导报,2015,29(14):26-30.
- [9] 李军,黄际伟,李庆彪.壁材掺杂碳纳米管的相变微胶囊的制备及热性能研究[J].功能材料,2014,45(S2):110-114.
- [10] 马保国,金磊,蹇守卫.石蜡相变微胶囊的制备及在建材中的应用[J].建材世界,2009,30(1):51-55.
- [11] 杭祖圣,陈西如,谈玲华,等.三聚氰胺甲醛树脂壁微胶囊的研究进展[J].微纳电子技术,2010,47(5):308-314.
- [12] 李彦庆,李怡蕙,张丽燕,等.氨基卟啉和多壁碳纳米管改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂/石蜡微胶囊的制备[J].化工新型材料,2018,46(7):89-92.
- [13] 马荔,尹德忠,杜筱,等.有机无机杂化囊壳型微胶囊相变材料的研究进展[J].化工新型材料,2014,42(3):1-3.
- [14] Li Benxia, Liu Tongxuan, Hu Luyang, et al. Fabrication and properties of microencapsulated paraffin@SiO₂ phase change composite for thermal energy storage[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(3):374-380.
- [15] 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, 292(2):355-368.
- [16] 张慧洁.功能调温织物的研究[D].广州:华南理工大学,2012.
- [17] 倪卓,周方宇,蔡弘华,等.MUF/石蜡相变储能材料的制备及其表征[J].化学与粘合,2015,37(3):159-163,179.
- [18] 王辉,杜官本,梁坚坤,等.三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂固化过程分析[J].西北林学院学报,2013,28(4):166-169.
- [19] Zhang Xingxiang, Tao Xiaoming, Yick Kitlun, et al. Structure and thermal stability of microencapsulated phase-change materials[J]. Colloid Polym Sci, 2004(282):330-336.
- [20] Jin Zhaoguo, Wang Yande, Liu Jiguang, et al. Synthesis and properties of paraffin capsules as phase change materials[J]. Polymer, 2008, 49:2903-2910.
- [9] 刘杰.相变储能材料的研究及其工业化应用[J].陶瓷,2014(2):30-32.
- [10] 叶锋,曲江兰,仲俊瑜,等.相变储热材料研究进展[J].过程工程学报,2010,10(6):1231-1241.
- [11] 李志生,张姝婷.相变材料的研究进展与应用综述[J].建筑节能,2016,44(4):57-60.
- [12] 张静,丁益民,陈念怡.相变储能材料的研究及应用[J].盐湖研究,2015,13(3):52-58.
- [13] 陈荣国,陈艺兰,刘心中,等.相变材料及其在建筑节能中的应用[J].材料导报,2015,29(23):51-57.
- [14] Kwon O S, Jang J, Bae J. A review of fabrication methods and applications of novel tailored microcapsules[J]. Current Organic Chemistry, 2013, 17(1):3-13.
- [15] 潘志文,王文利,王秋,等.基于相变微胶囊的功能纺织品制备与应用研究[J].化工新型材料,2018,46(11):256-259.
- [16] 史汝琨,王瑞,刘星,等.相变微胶囊/SMS 智能调温织物的制备及性能研究[J].材料导报,2015,29(14):26-30.
- [17] 李军,黄际伟,李庆彪.壁材掺杂碳纳米管的相变微胶囊的制备及热性能研究[J].功能材料,2014,45(S2):110-114.
- [18] 马保国,金磊,蹇守卫.石蜡相变微胶囊的制备及在建材中的应用[J].建材世界,2009,30(1):51-55.
- [19] 杭祖圣,陈西如,谈玲华,等.三聚氰胺甲醛树脂壁微胶囊的研究进展[J].微纳电子技术,2010,47(5):308-314.
- [20] 李彦庆,李怡蕙,张丽燕,等.氨基卟啉和多壁碳纳米管改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂/石蜡微胶囊的制备[J].化工新型材料,2018,46(7):89-92.
- [21] 马荔,尹德忠,杜筱,等.有机无机杂化囊壳型微胶囊相变材料的研究进展[J].化工新型材料,2014,42(3):1-3.
- [22] Li Benxia, Liu Tongxuan, Hu Luyang, et al. Fabrication and properties of microencapsulated paraffin@SiO₂ phase change composite for thermal energy storage[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(3):374-380.
- [23] 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, 292(2):355-368.
- [24] 张慧洁.功能调温织物的研究[D].广州:华南理工大学,2012.
- [25] 倪卓,周方宇,蔡弘华,等.MUF/石蜡相变储能材料的制备及其表征[J].化学与粘合,2015,37(3):159-163,179.
- [26] 王辉,杜官本,梁坚坤,等.三聚氰胺-尿素-甲醛共缩聚树脂固化过程分析[J].西北林学院学报,2013,28(4):166-169.
- [27] Zhang Xingxiang, Tao Xiaoming, Yick Kitlun, et al. Structure and thermal stability of microencapsulated phase-change materials[J]. Colloid Polym Sci, 2004(282):330-336.
- [28] Jin Zhaoguo, Wang Yande, Liu Jiguang, et al. Synthesis and properties of paraffin capsules as phase change materials[J]. Polymer, 2008, 49:2903-2910.
- 收稿日期:2019-02-11
-
- (上接第 210 页)
- [9] Chen J, Chen D, Xie Y, et al. Bubble generation and mechanism in polydimethylsiloxane based polymerase chain reaction chip[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106:053507.
- [10] 刘国君,刘丕浩,李明,等.基于 PDMS 的压电驱动式系列微型泵[J].压电与声光,2016,38(3):377-381.
- [11] Hill S, Qian W, Chen W, et al. Surface micromachining of polydimethylsiloxane for microfluidics applications[J]. Biomicrofluidics, 2016, 10:054114.
- [12] Chen J, Wang W, Ji W, et al. Silicon based solvent immersion imprint lithography for rapid polystyrene microfluidic chip prototyping[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 248:311-317.
- [13] Phurimsak C, Tarn M D, Peyman S A, et al. On-chip determination of C-reactive protein using magnetic particles in continuous flow[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86:10552-10559.
- [14] Li J, Chang K W, Wang C H, et al. On-chip, aptamer-based sandwich assay for detection of glycosylated hemoglobins via magnetic beads[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 79:887-893.
- [15] Halldorsson S, Lucumi E, Gómez-Sjöberg R, et al. Advantages and challenges of microfluidic cell culture in polydimethylsiloxane devices[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 63:218-231.
- [16] Schüler T, Nykytenko A, Csaki A, et al. UV cross-linking of unmodified DNA on glass surfaces[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(4):1097-1105.
- [17] 孙鹏,金涛,田帅,等.硅烷偶联剂改性玻璃纤维增强 PA6 研究[J].化工新型材料,2016,44(1):205-207.
- [18] 张世鹏,铁生年. KH-570 硅烷偶联剂表面改性微硅粉分散性研究[J].人工晶体学报,2018,47(7):1396-1401.
- [19] 马馨雨,刘立柱,翁凌,等.中空玻璃微球/聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究[J].化工新型材料,2018,(12):104-107.
- [20] 欧迎春,马春荣,赵慧峰,等.玻璃表面及改性分析方法的研究[J].航空材料学报,2003,(A1):294.
- [21] 姜彦,蔡敏,史红岩,等.玻璃表面引发接枝聚合物研究[J].化工新型材料,2013,(9):138-141.
- [22] 罗霞,俞科静,王梦蕾,等.硅烷偶联剂对玻璃纤维/聚氨酯复合材料性能的影响研究[J].化工新型材料,2017,45(8):81-83.
- 收稿日期:2019-01-29