

含微胶囊单组分环氧树脂黏结剂的制备及性能研究

Synthesis and Properties of Single-component Epoxy Adhesive Containing Microcapsule-type Latent Curing Agent

史有强¹, 张秋禹², 何 山¹, 王智勇¹, 齐 宇¹

(1 北京航空材料研究院 隐身材料航空科技重点实验室, 北京 100095;

2 西北工业大学 理学院, 西安 710072)

SHI You-qiang¹, ZHANG Qiu-yu², HE Shan¹, WANG Zhi-yong¹, QI Yu¹

(1 Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Stealth Materials,

Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;

2 School of Science, Northwestern Polytechnical

University, Xi'an 710072, China)

摘要: 以自制的 2PZ-PGMA 微胶囊固化剂为固化剂, 环氧 E-51 为树脂基体制备单组分黏结剂, 并利用差热扫描量热仪 (DSC)、力学性能试验机研究了单组分黏结剂的优选组成、优选固化工艺、固化特性、潜伏性能及力学性能。结果表明: 所制备的单组分黏结剂具有优良的固化特性和潜伏性能, 可在 100℃/30min 内实现固化, 室温储存期可达 50 天以上; 其浇注体拉伸剪切强度达 15.36MPa, 压缩强度达 170.67MPa, 冲击强度达 $5.13 \times 10^{-3} \text{ kJ/m}^2$ 。

关键词: 单组分黏结剂; 微胶囊固化剂; 潜伏性; 快速修补; 增强增韧

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.11.006

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)11-0032-06

Abstract: A novel single-component adhesive was successfully prepared with 2PZ-PGMA microcapsule-type latent curing agent as curing agent and epoxy resin as resin. The optimal composition, optimal curing process, curing characteristics, latent properties and mechanical properties of this single-component adhesive were researched by using DSC and mechanical testing machine. The results show that the one-component adhesive present excellent curing characteristics and latent properties. The E-51/PGMA microcapsule system can be cured at 100℃ in 30min and its shelf life at room temperature is more than 50 days. In addition, the tensile shear strength, compressive strength and impact strength of its casting body are 15.36MPa, 170.67MPa and $5.13 \times 10^{-3} \text{ kJ/m}^2$ respectively.

Key words: single-component adhesive; microcapsule-type latent curing agent; latent property; rapid repair; strengthening and toughening

微胶囊固化剂是指将固化剂用微胶囊技术包覆起来并能阻止其与基体树脂(通常为环氧树脂)在室温下反应, 提高树脂及其预浸料的室温储存期, 然后在一定的条件(温度或压力等)下, 微胶囊破裂, 释放出固化剂完成固化反应的一种新型固化剂^[1]。与一般固化剂相比, 微胶囊固化剂储存期更长, 它可以阻断固化剂与基体树脂的相互作用, 从而达到控制固化的目的。由其制备的单组分黏结剂、预浸料、漆、涂料、密封胶及灌封料^[2-11]等, 避免了使用时称量、混合等繁琐工序, 可随用随取, 快捷方便, 利于自动化流水生产线采用, 从而大大提高生产效率, 适应现代大规模工业化生产。

黏结剂作为隐身材料重要的组成部分, 越来越受到重视。尤其在隐身材料快速成型、快速修补等领域有迫切需求。对单组分黏结剂的研究与开发, 对提高国内武器装备战场应变能力、推动隐身材料行业整体发展具有重大意义。

目前国内在制备单组分黏结剂和预浸料上, 主要采用直接添加潜伏性固化剂的方法来延长其储存期, 而采用微胶囊固化剂的报道较少^[12-15], 在国外则较为活跃, 日本^[16-18]、美国^[19-21]每年在微胶囊固化剂方面有大量专利出现。

本研究是在前期微胶囊的制备及条件优化工

作^[22]后继续开展的相关工作,即将在优化条件下制备的微胶囊固化剂配制成单组分黏结剂,研究微胶囊固化剂的最佳用量及单组分黏结剂的最佳固化工艺,并以此为基础进一步研究所制备的单组分黏结剂的固化特性、潜伏性能以及力学性能,以期更全面的研究表征所制备的微胶囊固化剂各项性能,为同类工作的开展奠定理论基础及方法指导。

1 实验部分

1.1 原材料

2-苯基咪唑(2PZ),化学纯,常州市中凯化工有限公司;聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA),自制;微胶囊固化剂 2PZ-PGMA,自制;E-51(WSR618):工业级,蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂;无水乙醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;聚醚醚酮(PEEK),分析纯,英国威格斯高性能材料贸易(上海)有限公司。

1.2 分析测试仪器

差热扫描量热仪,Instrument-2910 型;电子万能试验机,CMT7204 型;悬臂梁冲击试验机,Zbc-4 型;电子万能试验机,CMT4304 型。

1.3 潜伏性单组分黏结剂的制备

根据微胶囊固化剂的囊芯含量(49.73%,按照 50%计算,质量分数)来调整微胶囊固化剂的比例含量。将环氧树脂、固化剂、增稠剂(防止黏结剂中微胶囊沉积导致固化不均匀)等按一定的配比(质量比)混合均匀,再真空脱出体系中的气泡后,即得单组分黏结剂。表 1 为所制备的单组分黏结剂的基本组分及配比情况。

表 1 各单组分黏结剂的配比

Table 1 Ratios of each one-component adhesive component

System	E-51	2PZ-PGMA	2PZ	PGMA	PEEK
E-51/2PZ-PGMA	100	10	0	0	5
E-51/2PZ/PGMA	100	0	5	5	5
E-51/2PZ	100	0	5	0	5
E-51/PGMA	100	0	0	5	5

1.4 环氧树脂浇注体的制备

如表 1 所示,按不同配比将各组分混合均匀,置入真空干燥箱抽真空 30min,同时准备干净的模具,涂脱模剂,然后把胶液倒入模具中,放入烘箱中按照一定的固化工艺进行升温固化。随烘箱缓慢冷却到室温,脱模,即可得到浇铸体。

1.5 性能测试与表征

(1)固化工艺及特性

采用 TA Instrument-2910 型 DSC 仪,氮气保护,样品质量约为 5mg,升温速率为 10,15,20℃/min,温度范围为 25~300℃,测量固化反应的峰始温度 T_i ,反应峰顶温度 T_p 和反应峰终温度 T_f 。采用 TA Universal Analysis 软件对曲线进行处理。

(2)潜伏性能

按照表 1 所示配比,分别将 2PZ-PGMA 微胶囊固化剂、2PZ/PGMA、2PZ、PGMA 分别制成 E-51/2PZ-PGMA、E-51/2PZ/PGMA、E-51/2PZ、E-51/PGMA 单组分黏结剂树脂体系,置于试验台上,将室温下体系结块的时间作为体系的室温储存期,用来表征其潜伏性能。

(3)粘接件拉伸剪切强度的测定

使用 CMT7204 型电子万能试验机,按 GB/T 7124—2008 标准测试。铝片(LY12CZ)在使用前先用砂纸打磨,然后用溶剂擦拭,待溶剂挥发完全后即可使用。铝片试样为单搭接结构,在试样的搭接面上施加纵向拉伸剪切应力,测定试样能承受的最大负荷。搭接面单位面积上的平均剪切应力为黏结剂的金属搭接的拉伸剪切强度。运行速率 10mm/min,测试后测量胶接面的宽度和长度,计算拉伸剪切强度。

(4)黏结剂固化物冲击强度的测定

使用 Zbc-4 型悬臂梁冲击试验机,按 GB/T 2571—1995 标准测试;用游标卡尺测量试样的宽度、厚度。卡具夹住试样两端部位。冲断时记录表盘上的数值。

(5)黏结剂固化物压缩强度的测定

使用 CMT4304 型万能材料试验机,按 GB/T 2569—1995 标准测试。压缩速率为 5mm/min。载荷及位移通过传感器输入计算机,处理后得到不同的压缩应力-应变曲线。力学性能测试的有效试样数为 5 个,实验数据为 5 个试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊固化剂用量的确定

固化剂用量在环氧树脂中占据重要的地位,对固化反应有重要的影响。本研究讨论了 2PZ-PGMA 微胶囊固化剂的最佳用量,拟制备出性能优异的单组分环氧树脂黏结剂。

由于壁材的存在,使得 2PZ-PGMA 微胶囊中有效固化成分的量约为 49.73%(按 50%计),因此 E-51/2PZ-PGMA 微胶囊体系中微胶囊固化剂的用量(10

份)为 E-51/2PZ 体系中固化剂用量(5 份)的 2 倍左右。

为进一步确定微胶囊固化剂的用量,本研究选取

8~12 份微胶囊固化剂与 100 份环氧树脂 E-51 配制成黏结剂,并在 100℃/2h 的条件下制备成拉伸剪切试验件,将各组拉伸剪切强度值列于表 2 中。

表 2 各黏结剂组分的拉伸剪切强度

Table 2 Tensile shear strength of each adhesive component

Amount of curing agent/phr	Amount of epoxy resin/phr	Shear strength/MPa					Average
		1	2	3	4	5	
8	100	14.04	14.18	14.20	14.08	13.80	14.06
9	100	14.70	14.07	13.56	14.26	15.06	14.33
10	100	14.50	14.32	14.25	14.26	15.08	14.48
11	100	14.25	14.80	14.76	14.19	14.40	14.48
12	100	14.06	14.23	14.96	14.82	14.28	14.47

由表 2 可以看出,随着固化剂量的增加,各黏结剂拉伸剪切强度呈现先上升后平缓的趋势。这主要是因为在其他条件不变的情况下,随着固化剂量的增加,环氧树脂与固化剂反应更充分,交联度更大,因而剪切强度越大;当固化剂添加量已经足以使环氧树脂充分交联后,即使再添加固化剂的量也不会对固化反应有任何促进作用。综上所述,本研究选取微胶囊固化剂的最佳用量为 10 份(环氧树脂 100 份)。

2.2 E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂固化工艺的确定

环氧树脂体系的固化条件可以用 DSC 扫描分析曲线来确定。一般,把固化峰的峰始温度(T_i)作为开始凝胶的温度,峰顶温度(T_p)作为固化温度,峰终温度(T_f)作为后处理温度。由于 DSC 曲线上温度随升温速率不同而改变,因此在测定固化体系的固化温度时,采用不同的升温速率 β 就会得到不同的峰始温度、峰顶温度、峰终温度,为解决这个问题,需采用外推法求固化工艺温度近似值。DSC 曲线中某时刻下的实验温度 T 和升温速率 β 符合以下规律:

$$T = T_0 + \beta t \tag{1}$$

式中: T 为某时刻的实验温度; T_0 为实验起始温度; t 为时间; β 为升温速率。将不同升温速率下固化反应放热峰的峰始温度、峰顶温度、峰终温度对 β 作图,再将 T - β 关系图中各条直线分别外推至 $\beta=0$ 时的截距 A_i, A_p, A_f ,分别是近似凝胶温度 T_{gel} ,固化温度 T_{cure} 和后处理温度 T_{treat} 。

在固化剂优选用量条件下,实验拟采用动态(非等温)DSC 以 10,15,20℃/min 的升温速率对 E-51/2PZ-PGMA 体系的固化反应进行分析研究,对应的 DSC 曲线和其特征温度分别见图 1 和表 3。

从图 1 和表 3 可以看出,随着升温速率的增加,E-51/2PZ-PGMA 体系固化反应的起始温度和最大放热

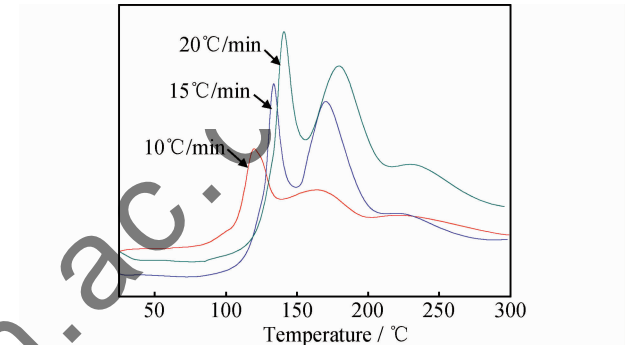


图 1 不同升温速率的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of curing system with different heating rate

表 3 E-51/2PZ-PGMA 的特征温度

Table 3 Characteristic temperatures of E-51/2PZ-PGMA system

Heating rate /(℃ · min ⁻¹)	T_i /℃	T_p /℃	T_f /℃
10	105.51	119.85	135.83
15	115.81	133.72	148.75
20	125.40	140.69	155.83

峰的峰温都向高温方向移动,说明固化反应不仅是一个热力学过程,同时也是一个动力学过程。固化反应放热峰面积出现随升温速率的增大而不同的现象,可能是由于固化反应中凝胶效应引起反应程度的不同,以及因反应温度不同引起所得的交联结构不同所致。

采用 T - β 外推法求得固化工艺温度的近似值。用峰始温度、峰顶温度、峰终温度做 T - β 图,外推至 $\beta=0$ 时的得到的 3 个温度值,即固化工艺温度,分别为近似凝胶温度、固化温度和后处理温度,见图 2。

固化反应可以在较低的温度下较长时间进行,也可以在高温下短时间内进行。在较低温度进行,固化反应平缓,可以得到致密网络的固化产物,但在反应后期反应活性基团被“冻结”,导致固化反应进行得不完

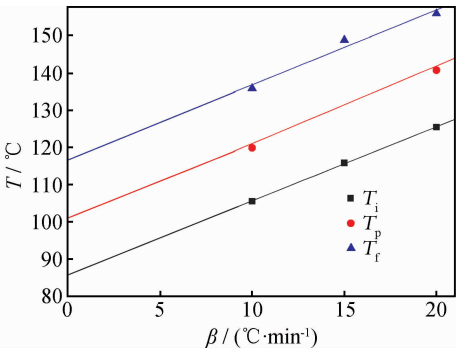


图2 E-51/2PZ-PGMA体系 $T-\beta$ 曲线
Fig.2 $T-\beta$ curves of E-51/2PZ-PGMA system

全。如果在较高的温度下进行,反应速率快且剧烈,使得固化产物产生较大的内应力,缺陷也较多,力学性能差。为了弥补等温固化方式的不足,通常采取阶梯升温固化方式^[22]。

为了确保 E-51/2PZ-PGMA 体系固化完全,同时为了提高固化效率,本研究选取 100℃ 作为 E-51/2PZ-PGMA 体系的固化参考温度,后处理温度选取 120℃。由于体系还有第二个放热峰,峰值温度在 160~170℃ 之间,最终确定体系固化工艺为:85℃/2h+100℃/2h+120℃/2h+160℃/2h。

2.3 E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂的性能

2.3.1 E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂的固化反应特性

制备微胶囊固化剂的最终目的在于芯材固化剂的释放并用以固化环氧树脂,因此微胶囊固化剂在环氧树脂体系中的固化性能是必须考察的重要性能指标之一。将 2PZ 固化剂、2PZ/PGMA 和 2PZ-PGMA 微胶囊制备成如表 1 所示的单组分黏结剂体系,并分别测定 DSC,研究其固化反应特性,结果如图 3 所示。由图 3 可知:体系 a 在升温过程中呈现了双放热峰,而体系 b 和 c 在升温过程中呈现了单一放热峰,这主要是因为:第一个放热峰是固化剂本身反应的放热峰,而第二个放热峰则是因为微胶囊的包覆作用使得热量释放有一个延后作用,这也从侧面说明了微胶囊制备的成功。进一步分析还可以发现,E-51/2PZ-PGMA 微胶囊体系的峰始温度(T_i)约为 100℃,比 E-51/2PZ 体系滞后约 20℃,这说明 E-51/2PZ-PGMA 微胶囊体系中微胶

囊包覆的固化剂对环氧树脂固化反应起延迟的作用。这是因为:在 E-51/2PZ 体系中,2PZ 和环氧树脂是直接接触的,固化反应发生时无物理上的障碍;而在 E-51/2PZ-PGMA 微胶囊体系中,固化剂 2PZ 被包覆在 PGMA 容器中,无法与环氧树脂接触,只有当 PGMA 软化时 2PZ 通过囊壁上的孔渗透出去才能与其接触,从而发生固化反应。仔细对比图 3 中曲线 b 和 c 还可以发现,E-51/2PZ/PGMA 体系和 E-51/2PZ 体系相比,前者的放热峰更缓和些,即固化过程有所延缓。这主要是因为添加的 PGMA 阻碍了 2PZ 的固化反应。由于 E-51/2PZ-PGMA 体系的峰始温度(T_i)约为 100℃ 左右,所以 E-51/2PZ-PGMA 体系的固化温度必然在 100℃ 以上。这种全方位的包裹作用使 E-51/2PZ-PGMA 体系对固化的延迟作用最明显,也最适合于室温下长期储存。

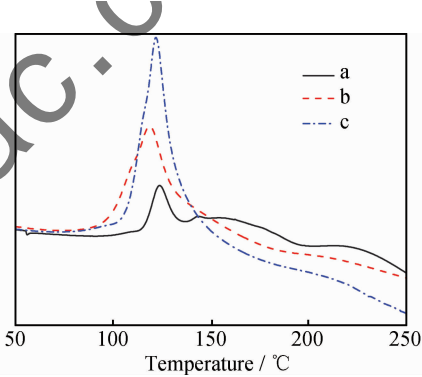


图3 E-51/2PZ-PGMA(a),E-51/2PZ/PGMA(b),
E-51/2PZ(c)体系的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of E-51/2PZ-PGMA(a),
E-51/2PZ/PGMA(b),E-51/2PZ system(c)

2.3.2 E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂的储存稳定性

一定温度下存储稳定是微胶囊固化剂的一大优点,因此,潜伏性能也是必须考察的一个重要性能指标。在室温条件下,按照表 4 所示配比(质量比),将 2PZ-PGMA 微胶囊、2PZ/PGMA、2PZ、PGMA 分别与环氧树脂 E-51 制成 E-51/2PZ-PGMA、E-51/2PZ/PGMA、E-51/2PZ、PGMA 单组分黏结剂,充分搅拌均匀后,置于试验台上,待其固化测定其室温储存期,测定结果如表 4 所示。

表 4 各黏结剂组分的室温储存期

Table 4 Shelf life of each adhesive component at room temperature

System	E-51	2PZ-PGMA	2PZ	PGMA	PEEK	Shelf life at room temperature/d
E-51/2PZ-PGMA	100	10	0	0	5	50
E-51/2PZ/PGMA	100	0	5	5	5	5
E-51/2PZ	100	0	5	0	5	4
E-51/PGMA	100	0	0	5	5	—

由表 4 可知,E-51/PGMA 体系不固化,即 PGMA 没有固化作用,不影响 2PZ 固化环氧树脂。E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂体系的室温储存期最长,约为 50 天左右;而普通的 E-51/2PZ/PGMA、E-51/2PZ 树脂体系仅经过仅 4 天就已经大部分固化。即所制备的 2PZ-PGMA 微胶囊固化剂能够明显延长 2PZ 固化剂的室温储存期,说明微胶囊化包覆可有效地实现活性成分(固化剂)的隔离。仔细分析对比 E-51/2PZ/PGMA、E-51/2PZ 树脂体系还可以发现,E-51/2PZ/

PGMA 树脂体系储存期稍长一些,这是因为添加的 PGMA 在一定程度上可以阻碍 2PZ 在室温条件下发生交联反应所致。

2.3.3 E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂的力学性能

按照表 4 所示配比配制了两种单组分黏结剂进行粘接实验,并在 85℃/2h + 100℃/2h + 120℃/2h + 160℃/2h 并随炉冷却的条件下进行固化,将所得拉伸剪切强度、压缩强度及冲击强度列于表 5 中。

如表 5 所示,E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂的

表 5 各黏结剂组分的力学性能
Table 5 Mechanical properties of each adhesive component

	Tensile shear strength/MPa		Compression strength/MPa		Impact strength×10 ³ /(kJ·m ⁻²)	
	E-51/2PZ-PGMA	E-51/2PZ	E-51/2PZ-PGMA	E-51/2PZ	E-51/2PZ-PGMA	E-51/2PZ
1	15.44	14.70	170.06	162.35	5.18	5.30
2	15.80	14.07	162.15	170.53	6.24	3.29
3	14.00	13.56	180.26	158.34	5.22	3.20
4	15.38	14.26	165.82	160.28	3.77	5.38
5	15.80	15.06	175.05	165.68	5.22	3.52
Average	15.36	14.33	170.67	163.44	5.13	4.14

拉伸剪切强度平均值为 15.36MPa,比直接添加固化剂的 E-51/2PZ 双组分黏结剂的拉伸剪切强度平均值要高 1.03MPa。E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂的压缩强度平均值为 170.67MPa,比直接添加固化剂的 E-51/2PZ 双组分黏结剂的压缩强度平均值要高 17.23MPa。E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂的冲击强度平均值为 5.13×10⁻³kJ/m²,比直接添加固化剂的 E-51/2PZ 双组分黏结剂的冲击强度平均值要高 0.99×10⁻³kJ/m²。这是因为 E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂组分中的 PGMA 含有环氧基团,改善了固化剂与基体环氧树脂的相容性,使得固化剂更好更均匀的分散,因而固化交联也更均匀;另外 PMGA 也起到了一定程度的增韧增强作用。综上所述,所制备的 E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂具有良好的粘接性能、压缩性能及冲击性能。

3 结论

- (1)2PZ-PGMA 微胶囊固化剂的较佳用量为 10 份(环氧树脂 100 份)。
- (2)E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂体系的较佳固化工艺为: 85℃/2h + 100℃/2h + 120℃/2h + 160℃/2h。
- (3)E-51/2PZ-PGMA 微胶囊体系中微胶囊包覆的固化剂对环氧树脂固化反应起延迟作用。
- (4)E-51/2PZ-PGMA 单组分黏结剂的拉伸剪切

强度达 15.36MPa,压缩强度达 170.67MPa,冲击强度达 5.13×10⁻³kJ/m²,分别比直接添加固化剂的 E-51/2PZ 双组分黏结剂的高 1.03,17.23MPa,0.99×10⁻³kJ/m²。

参考文献

[1] 史有强,张秋禹,尹常杰,等. 微胶囊固化剂的制备方法及应用[J]. 中国胶黏剂, 2010, 19(8): 43—48.
SHI You-qiang, ZHANG Qiu-yu, YIN Chang-jie, et al. The preparation method and application of microcapsule curing agent [J]. China Adhesives, 2010, 19(8): 43—48.

[2] SHIGEAKI 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[P]. JP Patent: 102610, 2009-05-14.

[3] MINAMI H, KANAMORI H, HATA Y, et al. Preparation of microcapsules containing a curing agent for epoxy resin by polyaddition reaction with the self-assembly of phase-separated polymer method in an aqueous dispersed system[J]. Langmuir, 2008, 24 (17): 9254—9259.

[4] YUTAKA O, SHIGEAKI F, YOSHII M. One-pack epoxy resin composition[P]. JP patent: 317236, 2008-12-12.

[5] TOSHIKI M, KOJI F. Microcapsule for epoxy resin curing agent[P]. JP Patent: 247179,1993-09-24.

[6] YUKO S, HIROYUKI O, MISAKI M, et al. Microcapsule type curing agent and curable resin composition containing the same [P]. JP Patent: 056891,008-08-13.

[7] SHIGEAKI F, YUTAKA O, YOSHII M. Microcapsule type la-

- tent curing agent for epoxy resin, method for producing the same, one-component epoxy resin composition, and epoxy resin cured product[P]. JP Patent: 158114, 1993-09-24.
- [8] 泽冈龙治, 河内真二, 村木俊夫. 微胶囊型固化剂, 其制备方法, 热固性树脂组合物, 预浸渍物及纤维增强的复合材料[P]. 中国专利: 1112142, 1995-11-22.
- [9] 池村和弘. 封装半导体用环氧树脂组合物和半导体器件[P]. 中国专利: 1256288A, 2000-06-14.
- [10] 原田忠昭. 半导体密封用树脂组合物、半导体装置、半导体晶片、半导体安装结构体[P]. 中国专利: 1340586A, 2002-03-20.
- [11] 三隅贞仁, 松村健, 水谷昌纪. 粘合剂组合物, 粘合膜及使用其的半导体器件[P]. 中国专利: 1542076, 2004-11-03.
- [12] 方征平, 许虹霞, 佟立芳, 等. 一种微胶囊潜伏型环氧树脂固化剂及其制备方法[P]. 中国专利: 101016369, 2007-08-15.
- [13] 邢素丽, 曾竟成, 肖加余, 等. 改性 2-乙基-4-甲基咪唑固化剂的胶囊化研究[J]. 功能材料, 2006, 37(6): 936-939.
XING Su-li, ZENG Jing-cheng, XIAO Jia-yu, et al. Encapsulation process of 2-ethyl-4-methyl imidazole curing agent[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(6): 936-939.
- [14] 邢素丽, 曾竟成, 王遵, 等. 新型潜伏性 M-DDM 微胶囊固化剂的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 196-199.
XING Su-li, ZENG Jing-cheng, WANG Zun, et al. The fabrication and characterization of a novel M-DDM/Microcapsule-type latent curing agent[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, 22(4): 196-199.
- [15] 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 Su-ling, ZHANG Xing-hua, DING Xin-ping. The application of microencapsulated curing accelerator of epoxy resin[J]. Guangdong Chemical Industry, 2004, (6): 41-43.
- [16] TAKETOSHI U, YOSHIMITSU O. Capsule type curing agent and composition[P]. JP Patent: 132931, 2009-06-18.
- *****
- (上接第 31 页)
- [15] ZHANG H, SHI Y, KUTSUNA M, et al. Laser cladding of colmony 6 powder on AISI316L austenitic stainless steel[J]. Nuclear Engineering and Design, 2010, 240(10): 2691-2696.
- [16] SHI Y, ZHANG H, XU C Y. Research on the structure and wear resistance of colomony 6 alloy coating cladded on austenitic stainless steel by laser[J]. Acta Arm Amentar, 2010, 31(7): 928-932.
- [17] 刘秀波, 虞钢, 郭建, 等. 等离子熔覆 $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3$ 复合材料涂层组织与耐磨性研究[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(6): 114-117.
LIU Xiu-bo, YU Gang, GUO Jian, et al. Research on organization and wear resistance of $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3$ composite coating by plasma cladding[J]. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(6): 114-117.
- [18] LU X D, WANG H M. Metallic tribological compatibility of laser clad $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}/\text{NiSi}$ metal silicide coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200: 2380-2385.
- [19] LIU Y, WANG H M. Elevated temperature wear behaviors of a Co-Mo-Si ternary metal silicide alloy[J]. Scripta Materialia, 2005, 52: 1235-1240.
- [20] ZHANG L Q, WANG H M. High-temperature sliding wear resistance of a $\text{Cr}_3\text{Si}/\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ multiphase intermetallic alloy[J]. Materials Letters, 2003, 57: 2710-2715.
- [21] XIONG D S. Lubrication behavior of Ni-Cr-based alloys containing MoS_2 at high temperature[J]. Wear, 2001, 251: 1094-1099.
- 基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20131155); 苏州市科技计划项目(SYG201233, SG201273, SYG201203); 江苏省高校自然科学基金(11KJB460008); 国家自然科学基金(51205266, 61078019);
- 收稿日期: 2012-07-12; 修订日期: 2012-12-24
- 作者简介: 刘秀波(1968-), 男, 博士, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事材料科学与激光加工等领域的科研与教学工作, 联系地址: 江苏省苏州市干将东路 178 号苏州大学机电工程学院(215021), E-mail: liuxiubo@suda.edu.cn
- [17] SHIGEAKI F, YUTAKA O, YOSHII M. Micro-capsule type latent curing agent for epoxy resin, one-component type epoxy resin composition, and epoxy resin cured product[P]. JP Patent: 203453, 2009-09-10.
- [18] YUKO S, HIROYUKI O, MISAKI M, et al. Microcapsule type curing agent and curable resin composition containing the same[P]. JP Patent: 056891, 2008-03-13.
- [19] MASUKO D, KUMURO K, ITO M, et al. Latent curing agent for epoxy resin and method for manufacturing the same[P]. USA Patent: 0249258, 2008-10-9.
- [20] SAWAOKA R, IYO-GUN, KOUCHI S, et al. Microcapsule-type curing agent, method for producing the same, thermosetting resin composition, prepreg and fiber reinforced composite material[P]. USA Patent: 5726222, 1998-05-10.
- [21] SAWAOKA R, SHINJI K, TOSHIO M. Microcapsule-type curing agent, method for producing the same, thermosetting resin composition, prepreg and fiber reinforced composite material[P]. USA Patent: 5589523, 1996-12-31.
- [22] 史有强, 张秋禹, 马爱洁, 等. 潜伏性热释放 2PZ-PGMA 微胶囊固化剂的结构表征与性能研究[J]. 化学通报, 2012, 75(3): 245-250.
SHI You-qiang, ZHANG Qiu-yu, MA Ai-jie, et al. Characterization and performances of latent heat released 2PZ-PGMA microcapsule curing agent[J]. Chemistry, 2012, 75(3): 245-250.
- [23] 傅婧. 高弹性环氧胶粘剂的研制[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- 收稿日期: 2012-10-08; 修订日期: 2013-08-21
- 作者简介: 史有强(1986-), 男, 硕士, 从事隐身材料的制备及研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 9 分箱(100095), E-mail: npusyq@163.com.
- *****