• 研究论文 •

高性能自修复微胶囊预聚物组成的研究

顾雪琳 杨继萍*

(北京航空航天大学材料科学与工程学院空天材料与服役教育部重点实验室 北京 100191)

摘要 为了指导高性能自修复微胶囊的制备研究, 利用偏光显微熔点仪、红外光谱和核磁共振氢谱定量研究了微胶囊预聚物组成随反应条件如反应温度、pH 值和甲醛-尿素物质的量比的变化。研究结果表明, 升高体系温度和 pH 值都会显著促进副反应的发生从而降低产物中二羟甲基脲的产率; 而提高甲醛-尿素的物质的量比, 二羟甲基脲的产率增加, 同时三羟甲基脲的产率降低。此外, 还研究了升温过程中反应体系的温度变化情况。研究发现: 升温速率一定时, 反应体系的温度变化均匀, 没有温度骤变阶段。

关键词 微胶囊预聚物; 反应温度; 反应 pH 值; 甲醛-尿素物质的量比; 核磁共振氢谱

Study on the Prepolymer Components of High-Performance Self-Healing Microcapsules

Gu, Xuelin Yang, Jiping*

(Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract It is well known that the components of microcapsule prepolymers have great influence on the structures and morphologies of the resultant self-healing microcapsules. The synthesis of high-performance self-healing microcapsules is benefited to the presence of high-content multimethylol urea in the reaction system. In this contribution, the components of microcapsule prepolymers prepared under different reaction conditions, including temperatures, pH values and mole ratio of formaldehyde to urea, were studied and quantificationally analyzed using polarized microscopic melting point meter, infrared spectroscopy and ^1H NMR spectroscopy. It was found that increasing the temperature and pH value in the reaction system could significantly promote the secondary reaction respectively, resulting in the decreased yield of dimethylol urea in the reaction system. When increasing the mole ratio of formaldehyde to urea, the yield of dimethylol urea in the reaction system increased, and the yield of trimethylol urea decreased simultaneously. Furthermore, the temperature of the reaction system during the heating process was monitored, and it indicated that the temperature changed at a constant path when a fixed heating rate was performed.

Keywords microcapsule prepolymer; reaction temperature; pH value of reaction; molar ratio of formaldehyde to urea; ^1H NMR spectroscopy

复合材料由于其高比强、高比模、质轻等特点, 以及优良的可设计性、抗疲劳性、减震性而被广泛地应用于航空航天等领域。然而, 复合材料具有冲击敏感性, 在冲击作用下很容易产生各种内部损伤, 给材料应用带

来了潜在的危險。但是, 如果在树脂基体中引入包裹活性反应物质的微胶囊, 当材料受到外部冲击时, 基体内部产生的微裂纹和分层便会穿破微胶囊, 使微胶囊内的活性反应物质在毛细作用下流入到损伤处^[1,2]。当对其

* E-mail: jyang@buaa.edu.cn

Received August 24, 2011; revised October 31, 2011; accepted November 22, 2011.

实施加热等辅助措施时, 活性反应物反应生成具有交联网状结构的聚合物, 从而有效地修复材料内部产生的微小损伤, 降低材料使用过程中的潜在危险, 延长材料的使用寿命. 由此可见, 自修复微胶囊的研究具有重要的学术意义和实际应用价值.

目前, 国内外很多学者制备了不同种类的自修复微胶囊, 较为常见的有脲醛树脂包裹环氧树脂微胶囊和脲醛树脂包裹双环戊二烯微胶囊^[3-7]. 同时, 人们研究了微胶囊制备工艺中的初始 pH 值、壁材浓度、乳化剂浓度、搅拌速率等因素对微胶囊形貌的影响^[8-11]; 并对微胶囊的热稳定性、渗透性等进行了探讨, 或对微胶囊表面进行改性以期提高微胶囊与复合材料基体之间的界面粘合力^[12-14].

脲醛树脂微胶囊的制备多采用两步法原位聚合的工艺. 其原理为: 先在碱性条件下令尿素与甲醛发生加成反应生成水溶性的预聚物——羟甲基脲; 然后在酸性条件下, 游离的羟甲基与氨基和亚氨基等活性基团反应形成不溶于水的线型或支链型低聚物包裹在囊芯表面, 这些低聚物又在加热条件下固化生成具有交联网络结构的囊壁材料. 通过以上的机理我们可以发现: 囊壁材料的强度与密闭性都与脲醛树脂的交联度密不可分, 而交联度的大小又与预聚物中多羟甲基脲的产率成正比. 由此可见, 预聚物的组成对高性能微胶囊的制备具有很大的影响. 但是, 目前很多学者主要侧重于微胶囊固化工艺和性能的研究, 对预聚物的研究则很少. 而在脲醛树脂领域, 人们也是侧重于研究脲醛树脂的固化工艺和性能, 对尿素-甲醛加成反应控制的研究还不够完善. 例如, 有的学者采用了不同的表征手段来研究脲醛树脂的固化过程, 有的学者研究了酸性条件下尿素-甲醛聚合反应中的沉淀现象; 还有的学者对脲醛树脂的抗老化和水解性能等进行了探讨^[15-19].

综上所述, 虽然预聚物结构和组成对后续缩聚固化反应和微胶囊的形貌和性能至关重要, 但无论在微胶囊领域还是脲醛树脂领域, 碱性介质中反应条件对微胶囊预聚物组成的影响均没有得到比较系统的研究. 因此, 本文利用偏光显微熔点仪、红外光谱、核磁共振氢谱等表征技术定量研究了反应体系中的温度、pH 值以及甲醛-尿素物质的量比等反应条件对预聚物组成的影响, 为制备出性能优良的复合材料自修复微胶囊打下坚实的基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要实验试剂: 尿素(分析纯, 北京化工厂), 37 wt% 甲醛溶液(分析纯, 西陇化工股份有限公司), 1 wt%

NaOH, 1 wt% HCl, 丙酮(分析纯, 北京化工厂), 去离子水.

X-5 精密熔点测定仪, Perkin-Elmer782 傅立叶变换红外光谱, AVANCEIII 400 核磁共振仪, PHS-25C 型 pH 酸度计, 电热恒温水浴锅, JJ-1 精密增力电动搅拌器, 温度计.

1.2 尿素-甲醛加成反应

按一定物质的量比称取尿素与甲醛溶液(甲醛含量约 37 wt%)于三口圆底烧瓶中, 待尿素溶解后, 逐滴加入 1 wt% 的 NaOH 溶液将体系的 pH 值调节为一定值. 然后, 在机械搅拌作用下, 以 1 °C/min 的升温速率加热至目标温度, 并在该温度下反应 1 h. 反应结束后, 加入几滴 1 wt% HCl 溶液将体系的 pH 值调节为 7, 并自然冷却至室温. 具体反应条件如表 1 所示. 反应结束后, 将反应体系自然冷却至室温, 然后加入适量去离子水使冷却过程中析出的固体溶解, 并将不能溶解的固体抽滤出来.

尿素与甲醛在碱性条件下反应可生成多种产物, 而不同的产物由于其化学结构的差异导致其在水中的溶解度也会不同. 因此, 本文通过分批加入沉淀剂丙酮的方法来分离和纯化所得产物. 将反应结束后得到的滤液按照 1:10 的体积比($V_{\text{滤液}}:V_{\text{丙酮}}=1:10$)加入到丙酮中, 放置一段时间待溶液澄清透明后, 将析出的沉淀物抽滤并干燥得到沉淀 1. 再将滤液旋蒸至 15 mL 左右, 再次按照 1:10 的体积比加入到丙酮中, 将析出的沉淀抽滤干燥得到沉淀 2. 最后将此滤液旋蒸至 5 mL 左右, 倒入表面皿中使水分自然挥发得到白色固体 3.

表 1 尿素-甲醛加成反应实验参数

Table 1 The reaction parameters of urea-formaldehyde addition reaction

Experimental number	Temperature/°C	pH value	Molar ratio of formaldehyde to urea
1-1	45	8.5	1.9
1-2	55	8.5	1.9
1-3	65	8.5	1.9
1-4	75	8.5	1.9
2-1	55	7.5	2.1
2-2	55	8.5	2.1
2-3	55	9.5	2.1
2-4	55	10.5	2.1
3-1	55	8.5	1.9
3-2	55	8.5	2.0
3-3	55	8.5	2.1
3-4	55	8.5	2.2

1.3 熔融状态观察

将表 1 中各组实验得到的沉淀 1、沉淀 2 和白色固

体 3 真空干燥后, 取少量于载玻片上, 并盖上盖玻片。先在偏光显微镜下观察其是否为晶体, 然后快速升温至 90 °C, 再以约 1 °C/min 的升温速率加热至较高温度, 观察并记录熔融现象。

1.4 红外光谱测定

取少量干燥好的产物与溴化钾晶体混合后研磨成粉末,然后将粉末压制成片,放入红外光谱仪中进行测试。

1.5 ^1H 核磁共振谱测定

取少量干燥好的产物于核磁管中, 并加入适量的氘代 DMSO 试剂, 待产物溶解后进行核磁测试。

2 结果与讨论

2.1 加成反应过程中温度变化

尿素与甲醛在碱性条件下发生可逆的加成反应生成一羟甲基脲、二羟甲基脲和三羟甲基脲,且反应过程中放出热量.此外,二羟甲基脲还会发生副反应生成环状衍生物戎戎(氧杂-3,5-二氮环己基-4-酮),反应式如图1所示^[20].

图 1 尿素-甲醛加成反应方程式

Figure 1 The reaction equations of urea-formaldehyde addition reaction

由于可逆的放热反应受体系温度变化的影响很大, 所以本文监测并记录了恒速升温过程中体系温度随时间的变化情况并绘制了温度-时间曲线, 如图 2. 由图 2 可以看出, 在整个升温过程中, 体系温度始终保持均匀上升, 没有明显的温度突变区域. 这说明: 虽然尿素-甲醛的加成反应是一个放热反应, 但是在 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下体系能够保持平稳的反应, 不会由于过热而导致反应速率急剧增加; 并且, 在加热过程中, 只要保持一定的升温速率, 体系的温度便会均匀的上升, 有利于对加成反应的控制.

2.2 温度对预聚物组成的影响

为了研究反应温度对预聚物组成的影响,在保持其他反应条件不变的情况下,分别在 45, 55, 65 和 75 °C 的温度下进行了 1-1~1-4 四个对比实验. 尿素与甲醛在碱性条件下反应可生成多种产物,而不同的产物由于其化学结构的差异导致其在水中的溶解度也会不同. 因此,本文通过分批加入沉淀剂丙酮的方法来分离和纯化所得产物,并首先运用精密熔点测定仪分别观察沉淀 1、沉淀 2 和白色固体 3 在偏光显微热台上的熔融情况. 结果发现: 实验 1-1~1-4 中的三个分离产物均为晶体,且沉淀 1 大多在 106~110 °C 之间熔融,而沉淀 2 则在 106~110 °C 和 112~118 °C 两个温度区间相继熔融,白色固体 3 大多在 112~118 °C 之间熔融. 这些实验结果表明,三个分离产物的熔程均很宽,说明沉淀 1、沉淀 2 和白色固体 3 都是混合物,分批加入沉淀剂丙酮的方法无法获得高纯度、窄熔限的各种羟甲基产物.

图2 加成反应过程温度-时间变化曲线

Figure 2 The temperature-time curve of addition reaction

同时运用红外光谱测定了沉淀 1、沉淀 2 和白色固体 3 的化学结构, 结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 三个分离产物的红外谱图的峰位和峰形都很相似. 在三个谱图中, 3341 cm^{-1} 处的吸收峰为烷基仲胺的伸缩振动吸收峰, 3273 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基的伸缩振动峰, 2961 和 3010 cm^{-1} 处的吸收峰分别为羟基邻接的亚甲基的对称伸缩振动吸收峰和反对称伸缩振动吸收峰, 1651 cm^{-1} 处的吸收峰为羰基的伸缩振动吸收峰, 1302 cm^{-1} 处的峰为 C—O 键的伸缩振动吸收峰, 而 999 cm^{-1} 处的峰为羟基的面内弯曲振动吸收峰, $750\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 之间没有吸收峰, 说明没有游离的氨基存在. 以上红外谱图的结果可以证明沉淀 1、沉淀 2 和白色固体 3 均具有多羟甲基脲的典型特征. 而熔融结果表明其均为混合物, 所以可以初步推断沉淀 1、沉淀 2 和白色固体 3 为多羟甲基脲的混合物.

图3 45 °C下反应产物的IR谱图

Figure 3 The IR spectra of products prepared at 45 °C

由以上结果可知, 通过加入沉淀剂的方法不能实现产物的有效分离和纯化, 进而也无法计算出产物中各组分的产率. 因此, 本文又对实验 1-1~1-4 的各个产物进行了核磁共振氢谱测试(选用氘代DMSO为溶剂, 在400 MHz 的频率下测试), 谱图如附图 1~8 所示. 各产物的核磁谱图的峰数和峰位均相近, 包括化学位移在 δ 6.6 附近的 NH 的峰, δ 5.2 附近的 OH 峰, δ 4.4 附近的 CH_2 峰, δ 3.3 和 2.5 附近的溶剂峰和水峰. 此外, 核磁谱图中并没有出现明显的 NH_2 峰, 说明实验 1-1~1-4 中的各产物中尿素和一羟甲基脲的含量非常少, 可以忽略不计; 各产物主要是由二羟甲基脲、三羟甲基脲和尤戎组成.

通过对各峰的面积积分, 可以进一步确定各产物的确切组分, 具体计算原理参照文献^[21]. 以 45 °C 下反应得到的沉淀 2 的核磁谱图为例(如图 4 所示), 可以发现, NH 峰的面积 1.00, OH 峰的面积 1.06, 而 CH_2 峰的面积 2.28. 通过图 1 的反应式可以知道, 二羟甲基脲的 NH, OH, CH_2 中 H 的比例为 1 : 1 : 2, 三羟甲基脲的 NH, OH, CH_2 中 H 的比例为 1 : 3 : 6, 尤戎中没有 OH, 仅有 NH 和 OH, 且两者中 H 的比例为 1 : 2. 而积分得到的结果为 OH 的面积要略大于 NH, 说明产物中含有二羟甲基脲和少量三羟甲基脲; CH_2 的面积是 OH 面积的 2 倍多, 说明产物中含有尤戎因而增加了 CH_2 的相对含量. 通过以上的分析可以断定 45 °C 下反应得到的沉淀 2 是由二羟甲基脲、三羟甲基脲和尤戎组成的混合物. 进一步设产物中二羟甲基脲、三羟甲基脲和尤戎分别为 x , y , z , 则 $2x+y+2z$ 为 NH 中 H 的总量——即 NH 的面积积分值, 而 $2x+3y$ 为 OH 峰的面积积分值, $4x+6y+4z$ 为 CH_2 的面积积分值. 联合三个方程就可以求解出 x , y , z 的值, 从而得到三者的比例关系. 此时得到的比例关系是三者的物质的量比例, 可以进一步将其转化为各组分的质量比例, 应用此方法计算所得产率加和与实验总产率一致. 对所有产物都进行如此积分计算后, 可以得到四个反应温度下总产物中各组分的产率^[21], 结果如图 5 所示.

图4 45 °C下沉淀 2 的 ^1H NMR 谱图Figure 4 The ^1H NMR spectrum of precipitation 2 prepared at 45 °C

图5 温度对预聚物组成的影响

Figure 5 The effect of temperature on the components of the prepolymer

由图 5 可以看出, 随着反应温度的升高, 二羟甲基脲的产率逐渐降低, 而三羟甲基脲、尤戎以及总产物的产率均增加. 这是因为尿素与过量的甲醛在碱性条件下主要生成二羟甲基脲和三羟甲基脲, 而三羟甲基脲的生成速率要小于二羟甲基脲的生成速率. 所以, 当在较低的反应温度如 45 °C 时, 生成三羟甲基脲和副产物的反应速率较小, 所以产物以二羟甲基脲为主. 而随着反应温度的升高, 三羟甲基脲和副产物的生成速率相应增加, 因而部分二羟甲基脲会进一步反应生成三羟甲基脲和尤戎. 所以, 反应温度升高的同时二羟甲基脲产率下降, 而三羟甲基脲、尤戎和总产物的产率均增加.

2.3 pH 值对预聚物组成的影响

实验 2-1~2-4 研究了反应体系中 pH 值对预聚物组成的影响, 采用偏光显微熔点仪观察了各产物的熔融情况. 研究发现, 四组实验的三个分离产物也几乎全部为晶体, 且熔融情况与实验 1-1~1-4 相似, 沉淀 1 大都在

106~110 °C之间熔融, 沉淀 2 在 106~110 °C 和 112~118 °C 两个温度区间相继熔融, 而白色固体 3 大都在 112~118 °C 之间熔融. 熔融实验结果说明得到的分离产物均为混合物. 对各个混合物进行核磁氢谱测试(如附图 9~16 所示), 发现沉淀 1、沉淀 2 和白色固体 3 大多为二羟甲基脲、三羟甲基脲和尤戎的混合物. 对 NH , OH 和 CH_2 峰的面积进行积分并按照 2.2 节中的方法进行计算, 可以得到实验 2-1~2-4 的产物中各组分的产率关系, 结果如图 6 所示.

由图 6 可以发现, 当 pH 值由 7.5 增加至 10.5 时, 二羟甲基脲的产率降低, 而副产物尤戎的产率呈增加的趋势. 这说明, 随着反应介质碱性的增加, 生成的二羟甲基脲会发生较多的副反应, 从而使反应变得更为复杂, 核磁谱图中峰形随 pH 值的增加而逐渐复杂也可以证明这一点(如附图 12, 14, 16 所示). 考虑到微胶囊制备的良好可控性, 应尽量避免生成过多副产物的反应条件.

图 6 pH 值对预聚物组成的影响

Figure 6 The effect of pH value on the components of the prepolymer

2.4 甲醛-尿素物质的量比对预聚物组成的影响

实验 3-1~3-4 是在反应温度为 55 °C、pH 值为 8.5 的条件下, 控制甲醛与尿素的物质的量比分别为 1.9 : 1, 2.0 : 1, 2.1 : 1, 2.2 : 1 进行的 4 个对比试验. 实验结束后, 分别在偏光显微镜下观察分离产物沉淀 1、沉淀 2 和白色固体 3 的熔融情况. 得到的结果与实验 1-1~1-4 和实验 2-1~2-4 的结果类似. 同样对以上各混合物进行了核磁氢谱测定(如附图 4~5, 11~12, 17~19 所示), 结果表明沉淀 1、沉淀 2 和白色固体 3 为二羟甲基脲、三羟甲基脲和尤戎的混合物. 对 NH , OH 和 CH_2 峰的面积进行积分并按照 2.2 节中的方法进行计算, 可以得到混合物中各组分比例, 最后得到总产物中各组分的产率, 结果如图 7 所示.

图 7 甲醛-尿素物质的量比对预聚物组成的影响

Figure 7 The effect of molar ratio of formaldehyde to urea on the components of the prepolymer

可以看出: 随着甲醛-尿素物质的量比的增加, 产物的总产率和二羟甲基脲的产率呈现出上升的趋势, 而三羟甲基脲和副产物尤戎的产率呈现出下降的趋势. 这是因为, 增加甲醛的比例使得尿素-甲醛加成反应的平衡向生成羟甲基脲的方向移动, 而二羟甲基脲的生成速率又远大于三羟甲基脲和尤戎的生成速率. 所以在一定的反应温度和反应时间的条件下, 随着甲醛-尿素物质的量比的增加, 二羟甲基脲的产率逐渐增加而三羟甲基脲的产率逐渐降低.

从图 7 中还可以发现: 当甲醛与尿素的物质的量比增加到 2.2 : 1 时, 二羟甲基脲的增幅最大, 相应的三羟甲基脲的减幅也最大. 这说明, 过量较多的甲醛会显著地促进反应平衡向生成二羟甲基脲的方向移动. 但是, 甲醛过量较多会使后期的缩聚产物中含有大量未反应的亲水基团——羟甲基, 从而使得到的微胶囊易吸水潮解. 同时, 由于产品中未反应的游离甲醛含量过多, 使得微胶囊固化后收缩性大, 微胶囊可能呈现为凹陷的非球形, 甚至发生开裂现象. 所以制备微胶囊预聚物时应综合考虑并选择合适的甲醛-尿素物质的量比.

3 结论

本文研究了反应温度、pH 值和甲醛-尿素物质的量比对微胶囊预聚物组成的影响. 研究发现, 随着反应温度的升高, 二羟甲基脲的产率逐渐降低而三羟甲基脲的产率和总产率逐渐增加; 体系 pH 值升高, 二羟甲基脲产率降低, 体系发生更多副反应; 提高甲醛-尿素物质的量比, 二羟甲基脲的产率和总产率同时增加而三羟甲基脲的产率呈降低趋势. 并且, 甲醛过量越多, 对预聚物组成变化的影响就越大.

对比三组实验结果可以发现, 改变体系的温度和 pH 值对预聚物组成的影响要大于甲醛-尿素物质的量

比, 温度的升高和 pH 值的增加都会显著促进副反应的发生. 研究还发现, 在加热过程中, 若保持升温速率一定, 体系的温度会均匀上升, 有利于反应的平稳性与可控性.

高性能微胶囊的制备过程对脲醛树脂的固化速率要求较高, 若脲醛树脂的固化速率较小, 则囊壁材料在形成交联网络完全包裹囊芯之前, 微胶囊就可能在长时间的高速机械搅拌作用下发生破裂; 若是脲醛树脂固化速率过快, 则预聚物很快就缩聚固化成较大的颗粒而不能包裹囊芯. 因此, 合适的脲醛树脂固化速率是制备高性能微胶囊的关键因素, 而脲醛树脂的固化速率不仅与温度和 pH 值有关, 还与预聚物中多羟甲基脲的产率有关. 二羟甲基脲和三羟甲基脲的存在是交联网络形成的前提, 但是较多的三羟甲基脲会大大加速后续的固化速率, 使缩聚过程难以控制. 因此, 本文利用核磁共振氢谱等手段定量研究了反应条件对预聚物组成的影响, 为高性能微胶囊的制备提供了良好的研究基础.

References

- 1 Yuan, Y. C.; Yin, T.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. *Express Polym. Lett.* **2008**, *2*, 238.
- 2 Mauldin, T. C.; Kessler, M. R. *Int. Mater. Rev.* **2010**, *55*, 317.
- 3 White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. *Nature* **2001**, *409*, 749.
- 4 Kessler, M. R.; White, S. R. *Composites, Part A* **2001**, *32*, 683.
- 5 Brown, E. N.; Kessler, M. R.; Sottos, N. R.; White, S. R. *J. Microencapsulation* **2003**, *20*, 719.
- 6 Liao, L. P.; Zhang, W.; Zhao, Y.; Li, W. J. *Chem. Res.* **2010**, *26*, 496.
- 7 Liao, L. P.; Zhang, W.; Xin, Y.; Wang, H. M.; Zhao, Y.; Li, W. J. *Chin. Sci. Bull.* **2011**, *56*, 439.
- 8 Yuan, L.; Liang, G. Z.; Xie, J. Q.; Li, L.; Guo, J. *Polymer* **2006**, *47*, 5338.
- 9 Yuan, L.; Liang, G. Z.; Xie, J. Q.; Guo, J.; Li, L. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 2300.
- 10 Fan, C. J.; Zhou, X. D. *Colloids Surf., A* **2010**, *363*, 49.
- 11 Fan, C. J.; Zhou, X. D. *Polym. Bull.* **2011**, *67*, 15.
- 12 Yuan, L.; Liang, G. Z.; Xie, J. Q.; Li, L.; Guo, J. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 4390.
- 13 Yuan, L.; Gu, A. J.; Liang, G. Z. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *110*, 417.
- 14 Li, H. Y.; Wang, R. G.; Hu, H. L.; Liu, W. B. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 1894.
- 15 Du, G. B.; Lei, H.; Pizzi, A. *J. Beijing Forestry Univ.* **2009**, *31*, 106 (in Chinese).
(杜官本, 雷洪, Pizzi, A, 北京林业大学学报, **2009**, *31*, 106.)
- 16 Hao, Z. X.; Li, Z.; Lin, R.; Gan, L. H.; Xu, Z. J.; Chen, L. W. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 575 (in Chinese).
(郝志显, 李铮, 林瑞, 甘礼华, 徐子颖, 陈龙武, 化学学报, **2009**, *67*, 575.)
- 17 Li, A. P.; Kan, C. Y.; Du, Y.; Liu, D. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2006**, *22*, 873 (in Chinese).
(李爱萍, 阚成友, 杜奕, 刘德山, 物理化学学报, **2006**, *22*, 273.)
- 18 Ferra, J. M.; Mendes, A. M.; Costa, M. R. N.; Magalhães, F. D.; Carvalho, L. H. J. *Adhes. Sci. Technol.* **2010**, *24*, 1535.
- 19 Park, B. D.; Jeong, H. W. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2011**, *05*, 001.
- 20 Tian, Y.; Zhao, G. Z.; Liu, Y. Q.; Zhu, F. T.; Cao, Y. *China Adhesives* **2007**, *16*, 8 (in Chinese).
(田雨, 赵贵哲, 刘亚青, 朱福田, 曹杨, 中国胶粘剂, **2007**, *16*, 8.)
- 21 Minopoulou, E.; Dessipri, E.; Chryssikos, G. D.; Gionis, V.; Paipetis, A.; Panayiotou, C. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2003**, *23*, 473.

(A1108241 Cheng, F.)