

文章编号: 1008-9357(2025)06-0504-15

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250722001

光聚合结合相分离制备微胶囊的研究进展

吴凯云, 罗静

(江南大学化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 微胶囊是一种具有核-壳结构的微型容器, 可储存多种物质并控制释放。常规微胶囊制备策略大多以乳液滴为模板, 并通过热引发聚合构筑核-壳结构, 该过程往往需要长时间的高温反应, 这可能会导致热力学不稳定的复杂乳液模板发生破乳, 进而影响微胶囊的形态和结构。光聚合技术因其高效、条件温和的优势十分适用于复杂乳液模板的快速定型, 在微胶囊的制备中体现出独特优势。近几年, 本课题组将光聚合技术与乳液内相分离法结合, 开发了一种高效构筑微胶囊的新方法, 该方法条件温和、高效快速, 且可调可控, 在规模化制备微胶囊方面体现出独特优势。本文综述了基于光聚合结合相分离方法制备结构可调及性能可控的微胶囊的研究进展, 包括单层聚合物微胶囊、多层微胶囊、杂化微胶囊以及多室微胶囊, 并基于微胶囊构筑各类功能涂层, 最后还探讨了该方法在微胶囊构筑中现存的问题和未来发展趋势。

关键词: 光聚合技术; 乳液内相分离; 微胶囊; 组成; 形态

中图分类号: O6

文献标志码: A

Research Progress on Preparation of Microcapsules by Photopolymerization Combined with Phase Separation

WU Kaiyun, LUO Jing

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Microcapsules are tiny containers with a core-shell structure, capable of storing various substances and controlling their release. Most conventional microcapsule preparation strategies use emulsion droplets as templates to construct core-shell structures through thermally initiated polymerization, which often requires long-term high-temperature reactions. This may cause demulsification of complex emulsion templates, thereby affecting the morphology and structure of microcapsules. Photopolymerization technology, with its advantages of high efficiency and mild conditions, is very suitable for the rapid curing of complex emulsion templates and exhibits unique advantages in the preparation of microcapsules. In recent years, our research group has combined photopolymerization technology with phase separation within emulsion droplets to construct microcapsules. This method is characterized by mild conditions, high efficiency, rapidity, adjustability, and controllability, and shows unique advantages in the large-scale preparation of microcapsules. This review summarizes the research progress

收稿日期: 2025-07-22

基金项目: 国家自然科学基金(52273057)

作者简介: 吴凯云(1998—), 男, 安徽淮北人, 博士生, 主要研究方向为功能胶体与智能涂层。E-mail: 18861850051@163.com

通信联系人: 罗静, E-mail: jingluo19801007@126.com

引用格式: 吴凯云, 罗静. 光聚合结合相分离制备微胶囊的研究进展[J]. 功能高分子学报, 2025, 38(6): 504-518.

Citation: WU Kaiyun, LUO Jing. Research Progress on Preparation of Microcapsules by Photopolymerization Combined with Phase Separation [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(6): 504-518.

in the preparation of microcapsules with adjustable structures and controllable properties based on this method, including single-layer polymer microcapsules, multi-layer microcapsules, hybrid microcapsules, and multi-compartment microcapsules. It also discusses the construction of various functional coatings based on these microcapsules, and finally explores the existing problems and future development trends of this method for microcapsule fabrication.

Key words: photopolymerization technology; phase separation inside emulsion droplet; microcapsules; composition; morphology

微胶囊是一种具有核-壳结构的微型容器,其核心功能在于封装功能性芯材。通过将不稳定的活性成分包裹在惰性壳层内实现活性芯材与外界环境(如光、氧气、水分及酸碱变化等)的有效隔离,从而维持芯材组分的稳定性。随着制备工艺的日益成熟以及功能性的开发,微胶囊技术得到了进一步完善,在纳米技术、生物技术、信息技术等领域的交叉融合下,成为现代材料科学的研究热点之一。

常规微胶囊制备方法^[1-3](如原位聚合、界面聚合以及溶剂蒸发法等)虽然技术相对成熟,但主要是以乳液滴为模板并基于热引发聚合,往往需要长时间的高温反应,这些都不利于乳液模板的稳定性及热敏芯材的负载。相较之下,光聚合技术凭借其高效、经济等优势,可以将微胶囊的整个制备过程缩短至数分钟,且其常温反应特性特别适用于温敏活性组分的封装和复杂乳液模板的快速固化。此外,可用于光聚合反应的单体种类丰富多样,主要包括丙烯酸酯类、乙烯基类、乙烯基醚类、环氧类单体等,单体的多样性为实现材料的结构设计及性能调控提供了广阔空间^[4],光聚合技术近年来在微胶囊制备领域被研究人员所关注。本团队近期通过光聚合技术结合乳液内相分离构筑了一系列微胶囊,本文综述了光聚合结合相分离策略在构筑各类不同结构及形态的微胶囊中的研究进展,探讨了制备工艺、组分选择对所制备微胶囊的组成、结构及应用领域的影响,以期材料科学的进一步发展提供指导作用。

1 光聚合技术结合乳液内相分离制备微胶囊的机理

当以乳液为模板制备微胶囊时,通常通过对乳液滴进行固化来实现,其中乳液滴的形态会直接决定最终制备的微胶囊的形貌,该策略因高效、便捷且易于扩大生产规模而备受关注。Torza 与 Mason^[5]较早研究表明,当2种不混溶的液滴(分别记为1相、3相)分散于第3种液相(2相)中时,体系呈现的液滴平衡状态不仅受2种分散相(1相、3相)相对体积的影响,还与三相(1相、2相、3相)间的界面张力(γ)直接相关。各相间的界面张力决定了各相的铺展系数(spreading coefficient, S)及液滴的最终平衡形态^[6,7]。铺展系数是决定一相在另一相中自发扩散行为的重要因素,使用Harkin方程可以通过界面张力计算铺展系数(式1)。

$$S_i = \gamma_{jk} - (\gamma_{ij} + \gamma_{ik}) \quad (1)$$

其中:下标 i, j, k 分别代表不混溶体系中的 i 相、 j 相和 k 相,铺展系数为正值表示 i 相会扩散,而负值则表示 i 相会收缩,通过计算三相的铺展系数可以预测液滴的最终平衡形态。如图1所示,在平衡状态下不混溶的2相在第3相中可以呈现为3种不同的吞噬构型,包括完全吞噬($S_1 < 0, S_2 < 0, S_3 > 0$)、部分吞噬($S_1 < 0, S_2 < 0, S_3 < 0$)和不吞噬($S_1 < 0, S_2 > 0, S_3 < 0$)。其中, S_1 固定为负值,表示1相在2相中呈收缩趋势,液滴最终形态取决于3相在1相的铺展程度(即吞噬程度)。当 $S_3 > 0$ 时,即当1相和2相的界面张力(γ_{12})足够大时,3相在2相的扩散趋势明显,直至完全铺展在1相表面,从而使液滴总体自由能最低,最终形成一相包裹另一相的形态。当

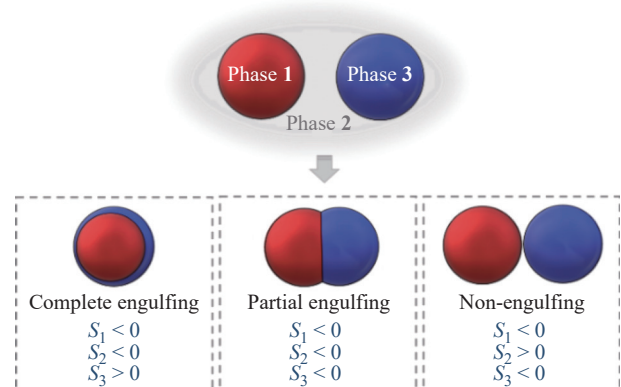


图1 不混溶两相在第三相中可能的平衡构型

Fig. 1 Possible equilibrium configurations of immiscible two phases in a third medium

$S_2 > 0$ 时, 即 1 相和 3 相的界面张力(γ_{13})足够大时, 不混溶的液滴将发生相分离以减少彼此的接触面积, 最终形成 2 个独立的液滴。当体系中各相的铺展系数都为负数时, 液滴的平衡形态更倾向于各向异性的 Janus 形态, 即 2 个分散相部分接触且一直保持成对存在。

对于完全吞噬这一构型, 当外相(3 相)为可固化的单体/预聚物、内相(1 相)为不可固化的功能芯材(如相变材料、药物、香精等)时, 如果将外相固化形成壳层, 将内相封装在壳层里面就能实现微胶囊的制备。目前, 外相(壳材)的固化大多基于热引发聚合, 长时间的高温反应会导致乳液滴的平衡态发生变化甚至破乳, 进而影响所制备微胶囊的结构。当外层壳材组分为光固化材料时, 对乳液进行紫外光(UV)辐照, 引发乳液滴的外相(光固化材料)发生原位交联固化, 利用光聚合的高效快速可在短时间内快速成壳, 形成微胶囊, 而且光聚合过程在常温下进行, 无需加热, 因此不会对乳液滴的平衡态产生影响。光聚合技术凭借高效快速、条件温和及瞬时成壳的显著优势, 与乳液相分离技术协同用于微胶囊制备时, 不仅能充分发挥两者的协同效应, 更可彰显独特的技术价值, 为微胶囊的大规模批量制备提供了切实可行的技术路径。

2 单层聚合物微胶囊

本课题组^[8]以单组分光固化预聚物为光固化材料时, 所制备的微胶囊为单层聚合物微胶囊, 具体制备过程如图 2(a) 所示。通过使用荧光染料尼罗红对壳材预聚物进行标记, 并跟踪相分离的过程。结果表明, 初始壳材、芯材以及共溶剂的乳液滴呈现为均匀的红色(图 2(b)), 随着共溶剂的去除, 乳液滴转变为明亮的红色环状(图 2(c)), 这表明该过程中壳材与芯材因相容性较差而发生相分离。经 UV 辐照后, 液滴的形状并未发生变化, 仍呈现为明亮的环状(图 2(d))。所制备的微胶囊具有良好的球形形态, 核-壳结构清晰且壳厚均匀(图 2(e))。

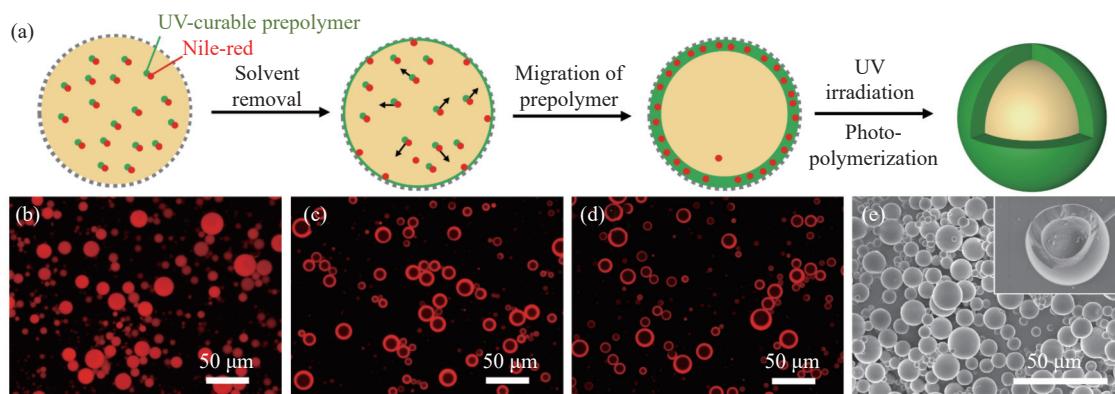


图 2 (a) 光聚合技术结合乳液内相分离制备聚合物微胶囊的流程; (b) 初始乳液滴、(c) 去除共溶剂后及 (d) UV 辐照后液滴的荧光显微镜图像; (e) 微胶囊的 SEM 图像(插图为破损微胶囊)^[8]

Fig. 2 (a) Schematic diagram of polymer microcapsule preparation via photopolymerization combined with phase separation inside emulsion droplet; Fluorescence microscope images of (b) initial emulsion droplets, (c) after co-solvent removal, and (d) after UV irradiation emulsion droplets; (e) SEM image of microcapsules (inset showing a fractured microcapsule)^[8]

微胶囊的壳层组成会显著影响其综合性能(耐溶剂性能、阻隔性能、力学性能等), 本课题组^[9]选择环氧丙烯酸酯(EA)、聚酯丙烯酸酯(EPA)以及具有不同官能度的聚氨酯丙烯酸酯(PUA)预聚物为壳材, 通过调控光固化预聚物的主链化学结构及官能度制备了具有不同壳层组成的单层聚合物微胶囊, 并针对微胶囊的壳层组成与性能之间的构效关系进行系统性研究(图 3(a))。当使用相同官能度的预聚物制备微胶囊时, EA 微胶囊呈现出比 EPA 微胶囊和 PUA 微胶囊更优异的耐渗透性能、阻隔性能及力学性能(图 3(b, c))。EA 微胶囊的杨氏模量和硬度分别高达 487.8 MPa 和 64.3 MPa, 在环己烷中浸泡 24 h 时的芯材释放量仅约为 10%, 在 160 °C 下恒温 10 min 内质量损失仅为 9.6%。此外, 提高壳材预聚物的官能度可以提升微胶囊壳层的交联密度进而增强其耐溶剂性能、阻隔性能及力学性能: 使用六官能度的聚氨酯丙烯酸酯(PUA-6)作为壳材制备的微胶囊, 相较于以二官能度聚氨酯丙烯酸酯(PUA-2)为壳材的微胶囊, 具有更优异的综合性能, 其杨氏模量和硬度分别高达 805.9 MPa 和 131.7 MPa, 在环己烷中浸泡 5 h 时的芯材释放量仅约为 13%, 在 160 °C 下恒温 10 min

内质量损失仅为 6.2%。以上结果表明, 通过调节微胶囊的壳层组成可以实现综合性能的有效调控, 这也为推进微胶囊的可定制化提供了思路。

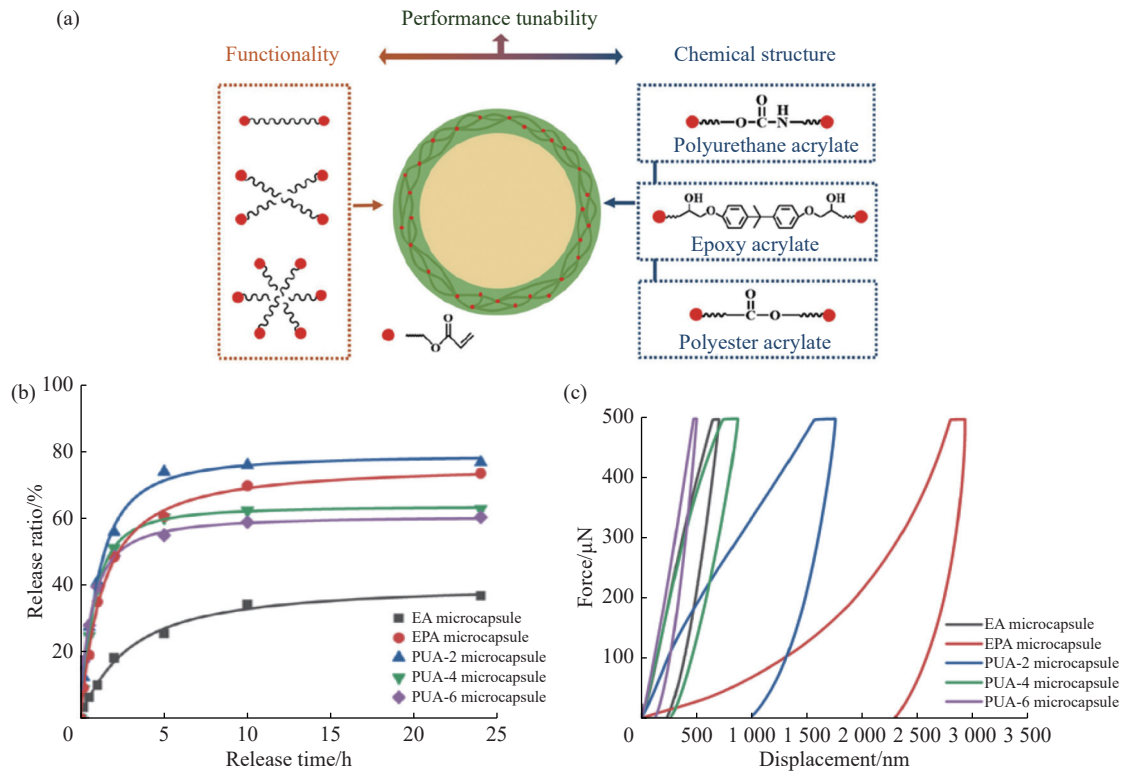


图 3 (a) 聚合物微胶囊的壳层组成调控策略; 不同聚合物微胶囊的 (b) 耐甲苯渗透性能和 (c) 力学性能^[9]

Fig. 3 (a) Strategies for tuning shell composition of polymer microcapsules; (b) Toluene resistance and (c) mechanical properties of different polymer microcapsules^[9]

此外, 微胶囊的壳层组成还会显著影响其与基体间的界面相互作用, 从而影响微胶囊在涂层中的分散性。本课题组^[9, 10]将 EA 微胶囊和使用不同官能度的 PUA 制备的聚合物微胶囊分别分散在以 PUA 和 EA 为基体的 2 种涂层中, 探究了微胶囊壳层组成与其分散情况间的关系(图 4)。所有 PUA 微胶囊在以 PUA 为基体的涂层中都均匀分散, 未观察到团聚体的存在; 与之形成鲜明对比的是, EA 微胶囊在 PUA 涂层基体中存在部分团聚。相对应地, 所有分散在 EA 涂层中的 PUA 微胶囊均出现轻微团聚, 而 EA 微胶囊在 EA 涂层中能够实现均匀分散。微胶囊的壳材、基体材料组成与其分散性之间, 遵循“组分越相似, 分散性越好”的基本原则, 并且微胶囊在涂层基体中的分散状态直接影响涂层的防腐蚀性能。对于添加 EA 微胶囊的 PUA 复合涂层, 其低频阻抗值($|Z|_{f=0.1 \text{ Hz}}$)仅为 $8.29 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 较纯 PUA 涂层更低, 表明 EA 微胶囊的加入对 PUA 涂层的耐腐蚀性能产生了负面影响。加入了 PUA 微胶囊的 EA 复合涂层也呈现出比纯 EA 涂层更低的低频阻抗值, 这都是由于微胶囊团聚体作为缺陷会直接破坏涂层的完整性和致密程度。上述研究为指导微胶囊的壳层组成设

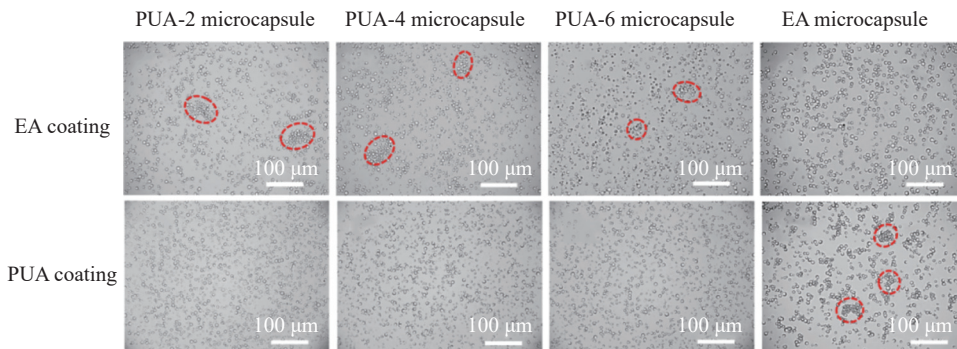


图 4 添加不同聚合物微胶囊的复合 EA 涂层和 PUA 涂层的光学显微镜图像^[9]

Fig. 4 Optical microscope images of composite EA and PUA coatings incorporated with different polymer microcapsules^[9]

计提供了支持,以便于根据基材组分选择合适壳材实现微胶囊的均匀分散。

除调控壳层组成外,在微胶囊表面接枝功能基团同样是调控其表面性质的有效手段。本课题组^[11, 12]以单层聚合物微胶囊制备策略为基础,在乳液模板油相中分别引入丙烯酸羟乙酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯 2 种功能单体,利用功能单体与壳层预聚物在后续固化过程中的共聚反应,可制得羟基改性微胶囊(MC-OH)与环氧基团改性微胶囊(MC-Ep)(图 5(a))。为了实现表面氨基改性,通过在乳液的水相中加入巯乙胺盐酸盐,利用巯基和丙烯酸酯基团在 UV 辐照下的点击反应实现表面接枝制得氨基改性微胶囊(MC-NH₂)(图 5(b))。值得注意的是,上述微胶囊的形成与壳层改性通过一锅法实现,整个流程在室温下仅需数分钟即可完成,相较于传统“先制备微胶囊、后进行表面改性”的两步法,该方法操作更简便、效率更高。文献^[13, 14]证实,微胶囊表面改性可显著提升其在涂层中的分散性,且改性后微胶囊表面富含的活性基团能进一步增强微胶囊与树脂基体的相容性。对比 3 种表面改性聚合物微胶囊的性能:羟基改性无法提高微胶囊在光固化涂层中的分散性,氨基改性能够一定程度上提高微胶囊在涂层中的分散性,而环氧改性对微胶囊在涂层中的分散性的提高效果最佳(图 5(c)),且随着氨基和环氧改性程度的增加,微胶囊在涂层中的分散性越好,分散性的提升有利于提高复合涂层的防腐蚀性能。添加未改性微胶囊(MC)的涂层,在盐雾试验仅 4 d 后即出现明显腐蚀;而添加环氧改性微胶囊的涂层则表现出长效防腐蚀性能,在 20 d 测试周期内均未观察到明显的腐蚀点。

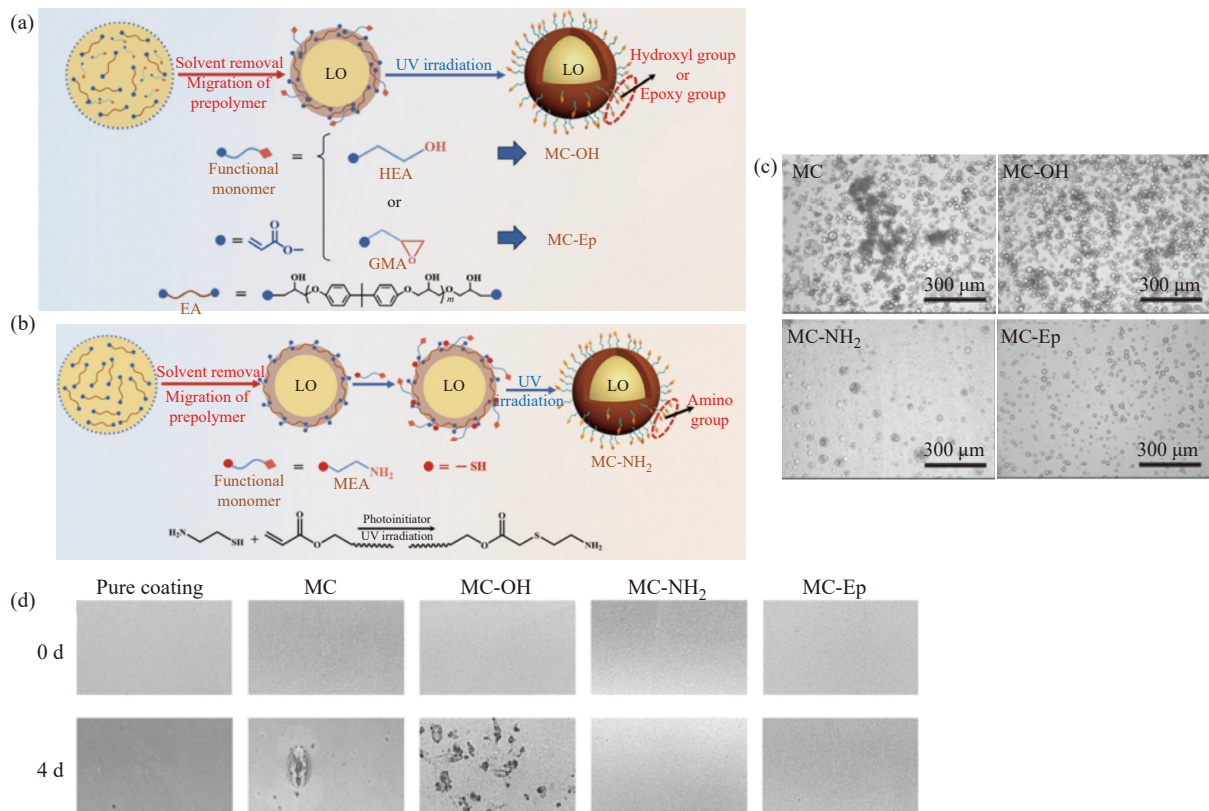


图 5 (a)MC-OH 和 MC-Ep 以及(b)MC-NH₂ 的制备流程图; (c)含有 w=5% MC、MC-OH、MC-NH₂ 和 MC-Ep 涂层的显微镜图像; (d)纯涂层和含有 w=5% MC、MC-OH、MC-NH₂ 和 MC-Ep 的复合涂层的中性盐雾测试照片^[11]

Fig. 5 Preparation flow charts of (a) MC-OH, MC-Ep and (b) MC-NH₂; (c) Microscope images of coatings with w=5% MC, MC-OH, MC-NH₂ and MC-Ep; (d) Neutral salt spray test photos of pure coatings and composite coatings with w=5% MC, MC-OH, MC-NH₂ and MC-Ep^[11]

微胶囊除结构可调控外,其粒径也容易调控。所制备的微胶囊的粒径与乳液滴的尺寸直接相关。通过调节乳化剂的浓度、乳化时间以及乳化方式可以得到尺寸在纳米到微米级的乳液,该乳液经 UV 辐照后制备得到一系列不同尺寸的微胶囊(图 6)^[15],粒径较大的胶囊展现出更高的产率、负载率与负载效率。其中,粒径为 10 μm 的微胶囊表现最优,其产率达 81.65%,芯材负载率与负载效率分别为 41.16% 和 68.88%。随着胶囊粒径的增大,其耐溶剂性呈逐渐增强的趋势。纳米级胶囊因纳米尺寸效应易发生聚集,导致其在涂料基质

中的分散性相对较差; 而较大粒径的微胶囊在涂层中分散更均匀, 对应的涂层也表现出更优异的自修复性能与耐腐蚀性能。电化学阻抗测试结果显示: 纯涂层的低频阻抗值为 $3.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 添加小粒径胶囊 (500 nm 和 $1.0 \mu\text{m}$) 的复合涂层的低频阻抗值分别降至 $3.6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $5.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明其耐腐蚀性下降; 然而添加大粒径胶囊 ($5.0 \mu\text{m}$ 和 $10.0 \mu\text{m}$) 涂层的初始低频阻抗值分别为 $3.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $3.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 几乎与纯涂层相当。中性盐雾测试也呈现出相似的结果, 小粒径胶囊的加入会降低复合涂层的防腐性能, 造成这种现象的主要原因是, 小粒径胶囊在涂层中分散不良且团聚严重, 进而破坏了涂层的致密性。

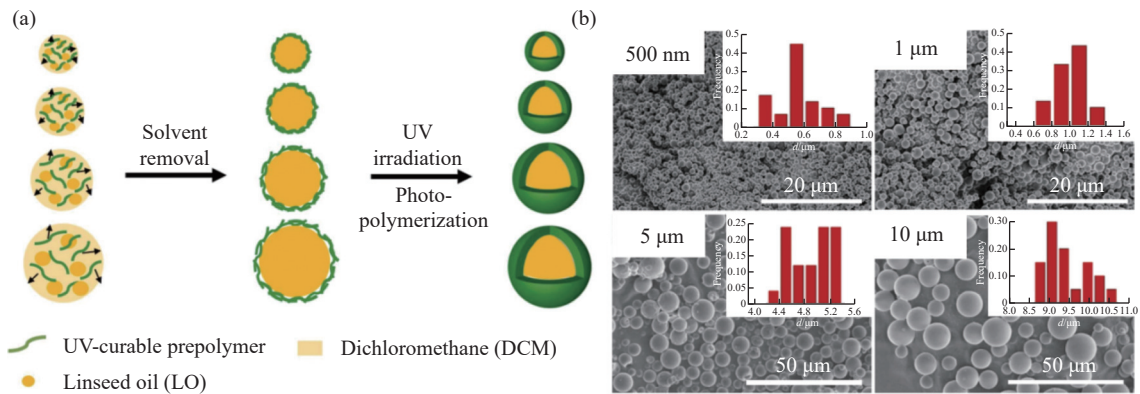


图 6 不同粒径微胶囊的(a)制备策略及(b)SEM 图像^[15]

Fig. 6 (a) Preparation strategies and (b) SEM images of microcapsules with different particle sizes^[15]

3 多层微胶囊

在单层聚合物微胶囊的制备中, 通常仅采用单一光固化预聚物作为壳材。若选用 2 种亲疏水性差异显著且互不相容的光固化预聚物作为壳材, 则可利用壳材间的亲疏水性差异, 实现双层乃至多层微胶囊的高效制备。本课题组^[16]采用光聚合技术结合乳液内相分离法, 以亲水性光固化预聚物 PUA 与疏水性光固化预聚物环氧大豆油丙烯酸酯(AESO)为原料, 借助两者亲疏水性差异驱动的分相行为, 成功制备出兼具亲水性与耐水性的 PUA/AESO 双层微胶囊(图 7(a))。由于 PUA 与 AESO 间的亲疏水性差异极大(图 7(b)), 当共溶剂挥发后, 2 种预聚物会自发发生相分离: 亲水性更强的 PUA 会富集于外层, 疏水性的 AESO 则富集于内层; 随后经 UV 辐照固化, 即可得到 PUA/AESO 双层微胶囊。与传统分步制备双层壳的方法相比, 该策略可一步直接构筑双层壳结构, 显著提升了复杂双层结构微胶囊的制备效率。此外, 通过改变 2 种预聚物的添加比例, 可有效调控微胶囊两层壳的厚度: 当 PUA 与 AESO 的质量比由 2:1 调整为 1:2 时, 外层壳厚度明显减小, 内层壳厚度则显著增大(图 7(c)), 这也为后续双层微胶囊的性能调控奠定了基础。

在多层聚合物微胶囊的构筑领域, 亦有研究者通过三元乳液液滴内的连续液-液相分离构建乳液模板, 并结合富含离子液体(IL)单体相的光聚合反应, 制备多层聚(离子液体)(PIL)微胶囊。例如, Watanabe 等^[17]通过微流控技术制备 O/W 乳液, 该乳液的油相包含疏水性 IL 单体、水与 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 利用 DMF 从分散相液滴扩散到连续的水相诱导富 IL 相和富水相发生连续内部相分离, 进而形成包含交替富 IL 相和富水相的多层乳液液滴, 后续对富 IL 相进行光聚合, 最终得到具有多层结构的 PIL 微胶囊。

PUA/AESO 双层微胶囊的外层壳为亲水性 PUA, 内层壳为疏水性 AESO。这种独特的“亲水-疏水”双层结构, 使其同时具备亲水性与耐水性双重特性。PUA/AESO 双层微胶囊的水接触角仅约 60° , 这一特性使其能在水性体系中实现均匀分散(图 8(a))。同时, 该双层微胶囊的耐水性与单层疏水 AESO 微胶囊相近(图 8(b)), 在水中浸泡 24 h, 其芯材释放量仅约 16%。此外, PUA/AESO 双层微胶囊的杨氏模量与硬度分别为 163.54 MPa 和 23.88 MPa, 这些数值与单层 PUA 微胶囊相当, 且显著高于单层 AESO 微胶囊(图 8(c))。值得注意的是, 尽管双层微胶囊中硬质 PUA 层的厚度低于单层 PUA 微胶囊, 但其力学性能并未出现明显下降, 这一现象与微胶囊所形成的高韧性类生物“硬-软”双层壳结构密切相关。

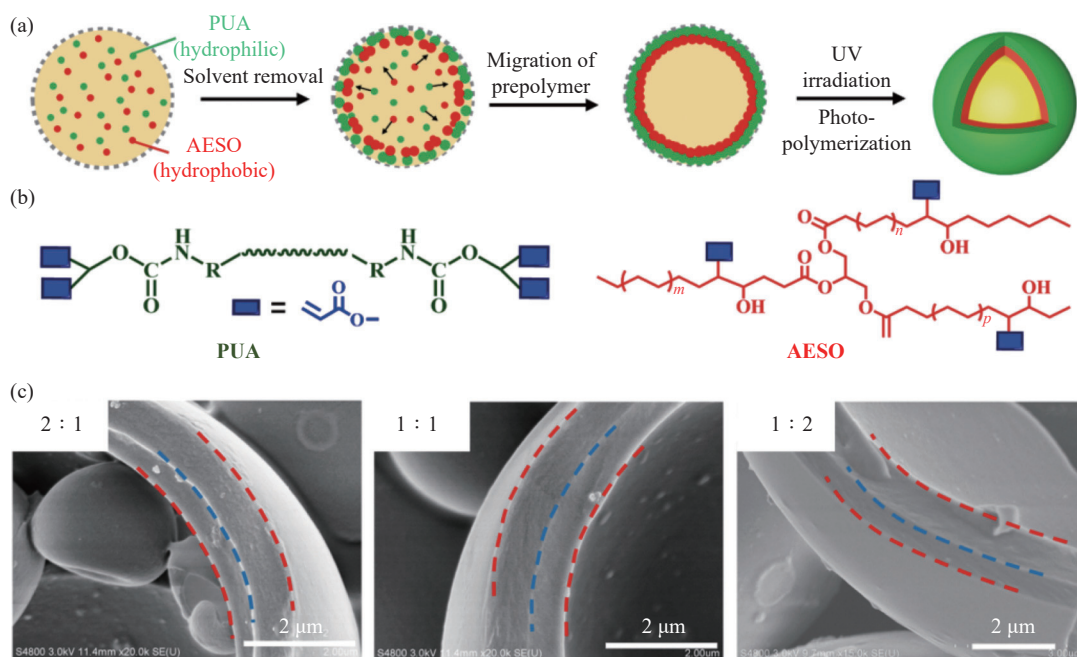


图 7 (a) PUA/AESO 双层微胶囊的制备流程图; (b) PUA 和 AESO 的结构式; (c) 用不同 $m(\text{PUA})/m(\text{AESO})$ 比例制备的双层微胶囊的 SEM 图像^[16]

Fig. 7 (a) Preparation flow chart of PUA/AESO bilayer microcapsules; (b) Structural formulas of PUA and AESO; (c) SEM images of bilayer microcapsules prepared with different $m(\text{PUA})/m(\text{AESO})$ ^[16]

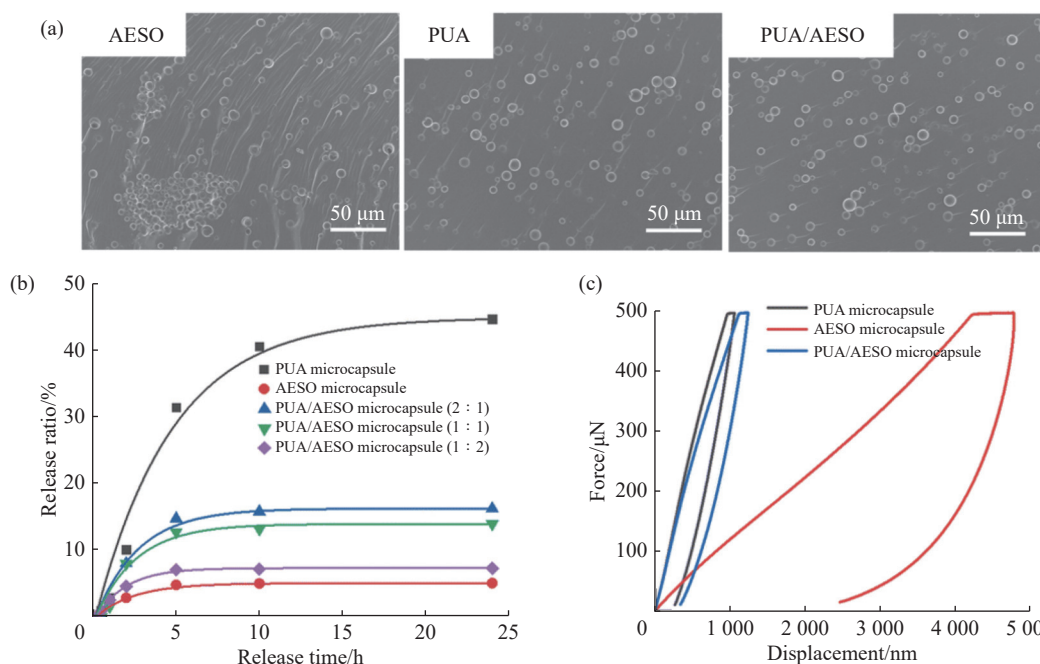


图 8 (a) 含有 $w=5\%$ 微胶囊的水性环氧涂层的横截面 SEM 图像; (b) 不同微胶囊 (b) 在水中浸泡 24 h 的芯材释放曲线以及 (c) 载荷-位移曲线^[16]

Fig. 8 (a) Cross-sectional SEM images of waterborne epoxy coatings with $w=5\%$ microcapsules; (b) Core material release curves of different microcapsules immersed in water for 24 h and (c) load-displacement curves^[16]

在 PUA/AESO 双层微胶囊构筑的基础上, 本课题组^[18] 进一步引入具有适宜亲疏水性的改性 SiO_2 纳米粒子, 使无机颗粒均匀嵌入亲水层与疏水层的界面处, 成功构筑出三层杂化微胶囊 (图 9)。相较于双层聚合物微胶囊, 三层杂化微胶囊的阻隔性能与力学性能均实现进一步提升: 在水中浸泡 24 h 以及在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 10 min, 芯材损失率分别为 8.1% 和 17.9%。三层杂化微胶囊的杨氏模量和硬度分别为 405.23 MPa 和 56.81 MPa, 约为双层微胶囊的 2.4 倍。此外, 三层杂化微胶囊能在水性涂层中均匀分散, 且可延长缓蚀剂的释

放周期, 为水性环氧涂层赋予长期防腐蚀性能: 涂层浸泡 30 d 后, 仍能保持高达 $2.1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的阻抗值, 相较于纯涂层提升近 3 个数量级; 同时, 在 500 h 中性盐雾测试中, 涂层未出现腐蚀现象。该多层微胶囊的一步构筑策略为实现微胶囊的多功能集成、推进其在水性体系中的实际应用提供了可行途径。

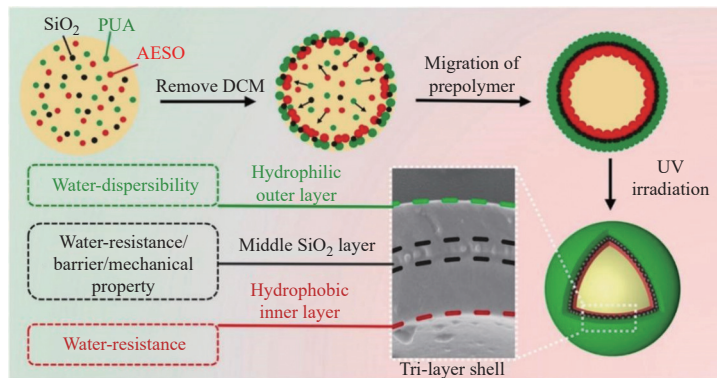


图 9 三层微胶囊的制备流程^[18]

Fig. 9 Preparation flow chart of tri-layer microcapsules^[18]

4 杂化微胶囊

除了使用聚合物组分作为微胶囊壳材, 本课题组^[19]还通过在聚合物壳层中直接引入无机粒子, 以构筑杂化微胶囊。将光固化预聚物、亚麻籽油、二氯甲烷、改性 SiO₂ 纳米颗粒和光引发剂混合均匀作为油相, 并分散在聚乙烯醇水溶液中制备乳液模板。利用改性 SiO₂ 颗粒的两亲性, 在溶剂脱除过程中实现无机组分和预聚物共同向油水界面的迁移, 经光聚合反应后, 得到 SiO₂/聚合物杂化微胶囊(图 10(a)), 且 SiO₂ 纳米粒子均匀分布在杂化微胶囊表面(图 10(b))。改变改性 SiO₂ 颗粒的粒径(图 10(c))与添加量(图 10(d))均可以进一步调节杂化微胶囊的表面结构, 使用小粒径无机颗粒以及增加无机粒子添加量均有利于实现无机颗粒在微胶囊表面的致密包覆。有机-无机杂化微胶囊已经被证明可以通过有机组分和无机组分的协同效应, 实现微

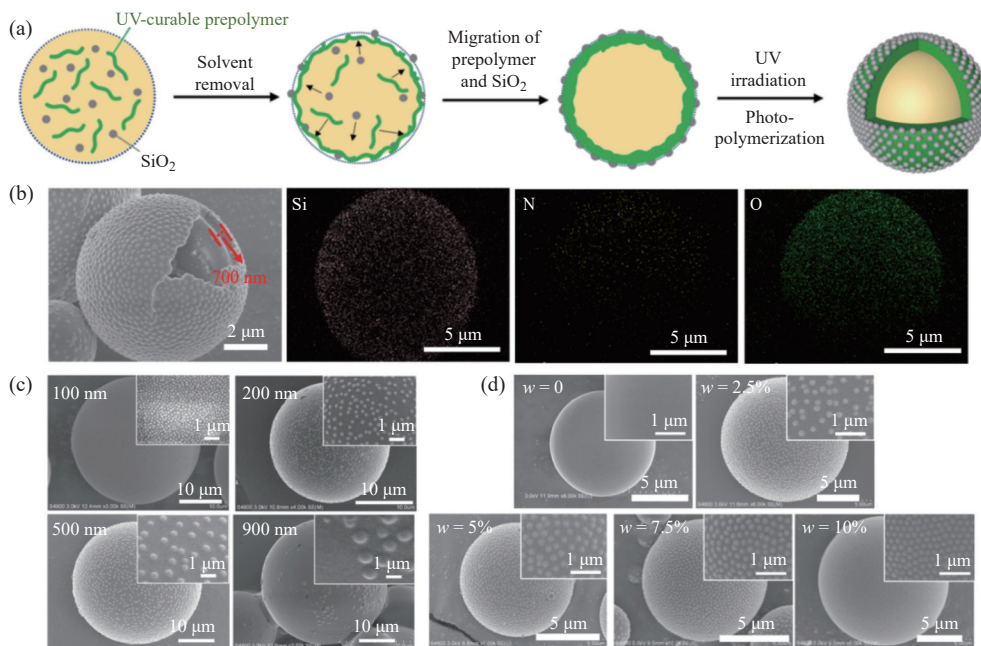


图 10 SiO₂/聚合物杂化微胶囊的(a)制备流程图、(b)表面形貌及元素分布; 使用不同(c)粒径及(d)添加量的改性 SiO₂ 颗粒所制备微胶囊的 SEM 图像^[19]

Fig. 10 (a) Preparation flow chart, (b) surface morphology and element distribution of SiO₂/polymer hybrid microcapsules; SEM images of microcapsules prepared by modified SiO₂ particles with different (c) particle sizes and (d) contents^[19]

胶囊综合性能的有效增强。添加 $w=10\%$ 的 SiO_2 纳米粒子的杂化微胶囊在有机溶剂中浸泡 24 h 以及在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 10 min 后的芯材损失率分别为 14% 和 15.2%，其杨氏模量和硬度最高可分别提升至纯聚合物微胶囊的 2.5 倍和 4 倍。将 SiO_2 /聚合物杂化微胶囊分散在环氧树脂中制备自润滑涂层，微胶囊的掺入显著提高了环氧树脂涂层的耐摩擦性能。在加入 $w=10\%$ 的 SiO_2 /聚合物杂化微胶囊时，复合涂层的摩擦系数为 0.062，约为纯环氧涂层的 1/10。

将上述 SiO_2 /聚合物杂化微胶囊制备流程中的 SiO_2 纳米粒子替换为氧化石墨烯(GO)纳米片，通过相同的制备流程即可制备 GO/聚合物杂化微胶囊(图 11(a))^[20]。GO 具有超高片径比与高致密性，将其用于杂化微胶囊构筑，有望提升微胶囊的阻隔性能与耐溶剂性能，其光热转换特性在基于分子链运动的自修复涂层中也具备应用潜力。从制备的 GO/聚合物杂化微胶囊表面可清晰观察到 GO 纳米片的包覆痕迹(图 11(b))。值得注意的是，仅需在微胶囊中添加极少量($w=0.2\%$)的 GO，即可实现与 SiO_2 /聚合物杂化微胶囊相当的耐有机溶剂渗透性及阻隔性能；且该 GO/聚合物杂化微胶囊的杨氏模量与硬度分别达到纯聚合物微胶囊的 3.7 倍和 6.2 倍，力学性能提升显著。将 GO/聚合物杂化微胶囊用于自修复涂层构筑时，可同时实现基于芯材亚麻籽油的“填充修复”与基于 GO 的“光热转换修复”双重自修复效果(图 11(c))：杂化微胶囊中负载的亚麻籽油可对涂层划痕进行填充修复；同时，微胶囊表面包覆的 GO 纳米片具备光热转换性能，近红外(NIR)光辐照下可对复合涂层受损区域进行局部加热。当温度达到涂层的玻璃化转变温度时，分子链运动速率加快，促使划痕变窄，进而释放的修复剂能完全填充划痕。在近红外光下照射 5 s，划痕即可实现完全修复(图 11(d))。进一步通过测试修复后涂层的低频阻抗值对涂层自修复性能进行定性评价：其中添加 GO/聚合物微胶囊的自修复涂层在经双重修复后的低频阻抗值高达 $4.0 \times 10^9\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，基本与完整涂层相当。相较于空白涂层及单一机制自修复涂层，该复合涂层经双重修复后的阻抗值提升了 4 个数量级。中性盐雾试验结果也验证了其优异性能：划伤后的空白涂层在 100 h 后即失去保护作用，而经修复的复合涂层在 300 h 后仍未出现任何腐蚀现象。

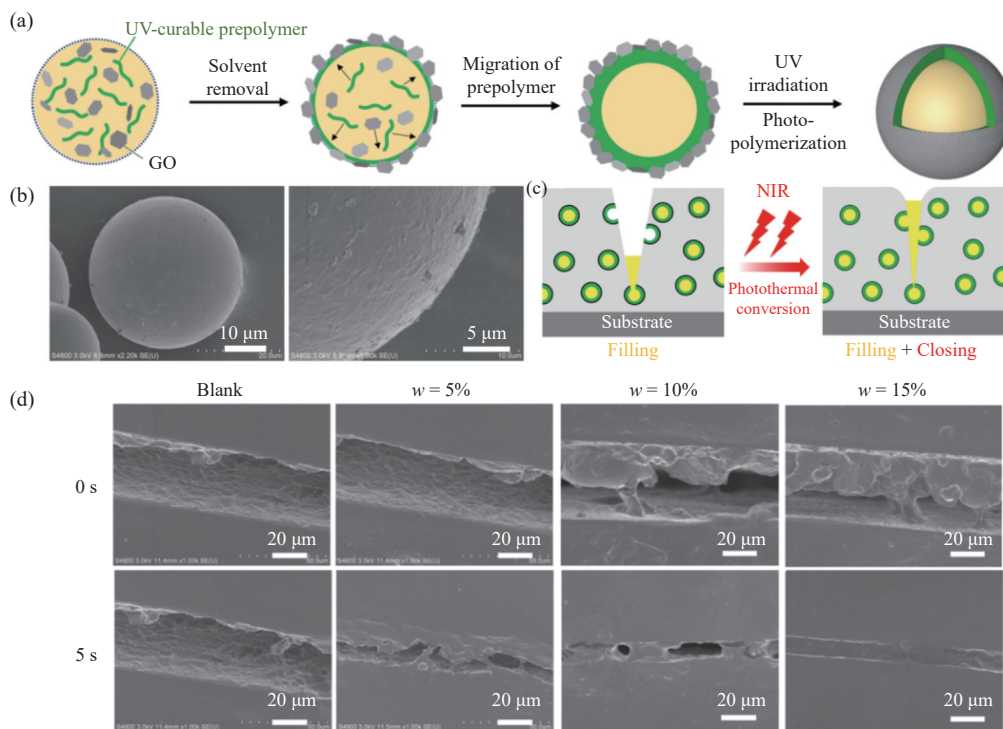


图 11 GO/聚合物杂化微胶囊的(a)制备流程图及(b)表面形貌；(c)基于 GO/聚合物杂化微胶囊的环氧涂层的双重自修复示意图；(d)空白涂层和含有 GO/聚合物杂化微胶囊的复合涂层在用近红外光照射 0 s 和 5 s 后的 SEM 图像^[20]

Fig. 11 (a) Preparation flow chart and (b) surface morphology of GO/polymer hybrid microcapsules; (c) Double self-healing schematic diagram of epoxy coating with GO/polymer hybrid microcapsules; (d) SEM images of blank coatings and composite coatings with GO/polymer hybrid microcapsules after NIR light irradiation for 0 s and 5 s^[20]

对于杂化微胶囊，无机组分不仅能以粒子形态均匀分散于壳层中，还可形成连续壳层，从而进一步提升微胶囊的阻隔性能。本课题组^[21]采用光聚合技术结合乳液内相分离法并辅助硅酸酯原位水解反应，成功制

备出具有 SiO_2 外壳与丙烯酸酯内壳的双层杂化微胶囊,其制备流程如图 12(a)所示。该双层微胶囊具有清晰的双层结构,且两层壳均表现出良好的致密性(图 12(b)),在有机溶剂中浸泡 48 h 以及在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下储存 12 d 后,修复剂的释放量分别仅为 2.5% 和 2.4%(图 12(c))。此外,该双层杂化微胶囊还具有出色的热稳定性,与单壳有机和无机微胶囊相比,其初始分解温度分别提高了约 $32\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $14\text{ }^\circ\text{C}$,其杨氏模量和硬度分别是单壳有机微胶囊的 30 倍和 40 倍,具有优异的力学性能(图 12(d))。

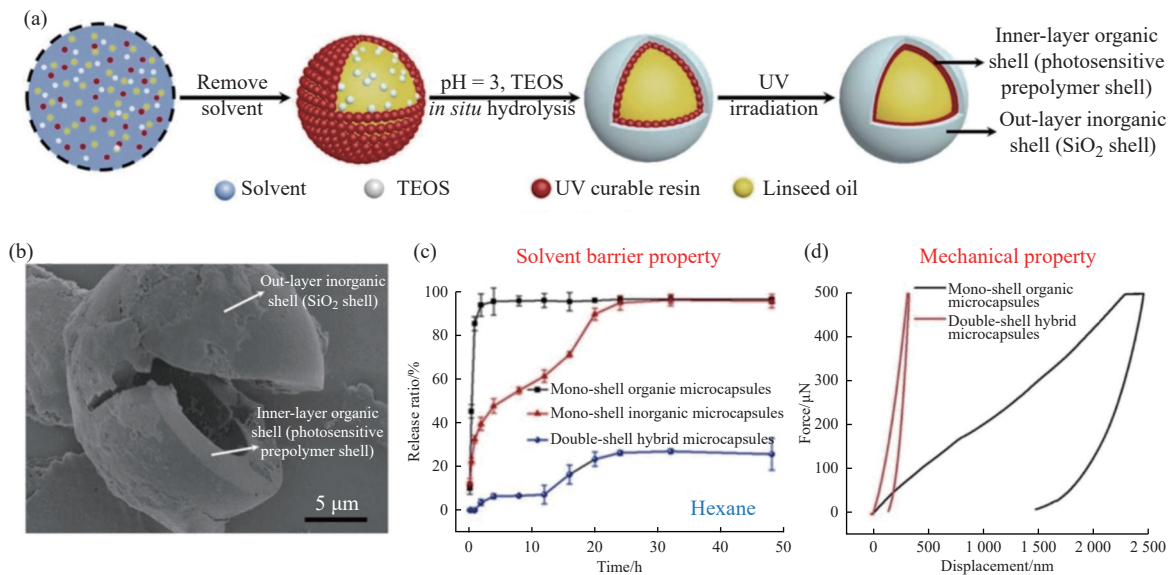


图 12 SiO_2 /丙烯酸酯双层杂化微胶囊的(a)制备流程、(b)表面形貌及其(c)耐溶剂性能和(d)力学性能^[21]

Fig. 12 (a) Preparation flow chart, (b) surface morphology, (c) solvent resistance property and (d) mechanical property of SiO_2 /acrylate hybrid microcapsules^[21]

Zhu 等^[22]也采用类似策略,构筑了以苯并三唑(BTA)与亚麻籽油为芯材、同时含二氧化钛(TiO_2)无机外壳与聚环氧丙烯酸酯有机内壳的杂化微胶囊。与单层有机微胶囊相比,该杂化微胶囊表现出优异的溶剂阻隔能力,其溶剂释放速率约为单层有机微胶囊的 $1/3$ 。将该杂化微胶囊掺入涂层后,复合涂层呈现出出色的耐腐蚀性与自修复能力:在 $w=3.5\%$ 的 NaCl 溶液中浸泡 30 d 后,纯环氧树脂涂层的低频阻抗值从初始的 $3.37 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至 $5.2 \times 10^5\ \Omega \cdot \text{cm}^2$,表明其防护能力明显下降;而添加杂化微胶囊的涂层,不仅低频阻抗值始终保持较高水平,且在浸泡中期呈上升趋势,30 d 后其低频阻抗值达 $8.6 \times 10^7\ \Omega \cdot \text{cm}^2$,较纯环氧树脂涂层提升一个数量级。这一优异性能归因于微胶囊中缓蚀剂 BTA 可促进涂层表面形成厚钝化层,从而增强防护效果。

对微胶囊的壳层进行结构设计以实现功能耦合是目前构筑高性能微胶囊的重要策略之一。与 SiO_2 相比,聚苯胺(PANI)中含有大量苯环,分子链刚性较强,且分子链中的长程共轭、 π - π 堆积和氢键使 PANI 分子链堆积紧密,因此 PANI 具有极佳的热稳定性、阻隔性能和力学性能。同时, PANI 还是一种腐蚀抑制效果显著的主动防腐填料,常被用于提高涂层的防腐性能^[23, 24]。此外, PANI 对于近红外光具有较强的吸收且具有优异的光热效应,在近红外光照射下可以快速升温^[25, 26]。本课题组^[27]以 SiO_2 /丙烯酸酯双层杂化微胶囊的构筑策略为基础,进一步优化制备工艺制备得到 PANI/丙烯酸酯双层微胶囊。该双层微胶囊初始降解温度比单层微胶囊增加了约 $100\text{ }^\circ\text{C}$ (图 13(a)),在有机溶剂中浸泡 32 h 后芯材释放量仅为 5%(图 13(b)),杨氏模量及硬度均是单层微胶囊的 4 倍(图 13(c))。

微胶囊的芯材组分也会显著影响其功能性。本课题组^[28, 29]在 PANI/丙烯酸酯双层微胶囊中分别封装了缓蚀剂^[30, 31]、自修复剂(桐油)^[32]以及相变材料(硬脂酸丁酯),并将其分别用于构筑自修复防腐涂层以及防冰除冰涂层。对于封装桐油的 PANI/丙烯酸酯双层杂化微胶囊,芯材桐油的负载量达到 55.1%,可通过释放桐油实现涂层的填充修复;同时壳层中的 PANI 作为一种绿色缓蚀剂可以进一步提升涂层的防腐性能(图 14(a))。划痕试验表明仅含 $w=5\%$ 微胶囊的涂层可以自主愈合 $50\ \mu\text{m}$ 宽度的划痕(图 14(b)),添加微胶囊的已修复涂层在 500 h 盐雾试验后几乎没有出现腐蚀产物,验证了其优异的修复效果与防腐性能。对于封

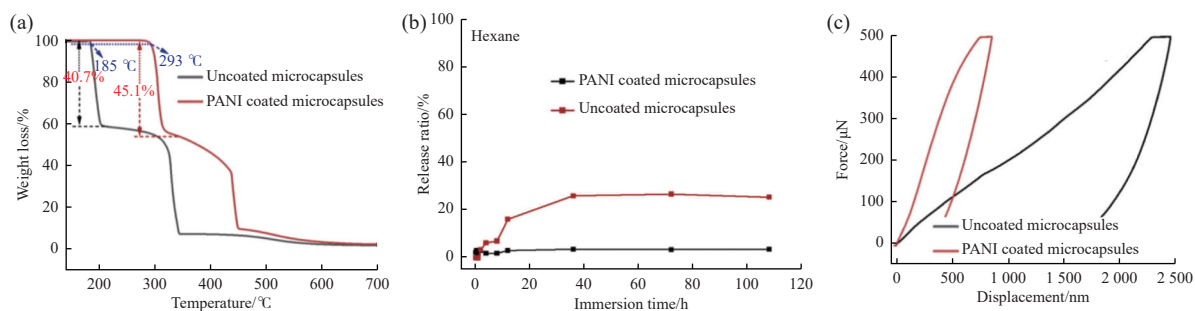


图 13 PANI/丙烯酸酯双层微胶囊的(a)热失重曲线、(b)己烷中浸泡时的芯材释放率以及(c)载荷-位移曲线^[27]

Fig. 13 (a) TGA curves, (b) core material release rates during soaking in hexane and (c) load-displacement curves of PANI/acrylate bilayer microcapsules^[27]

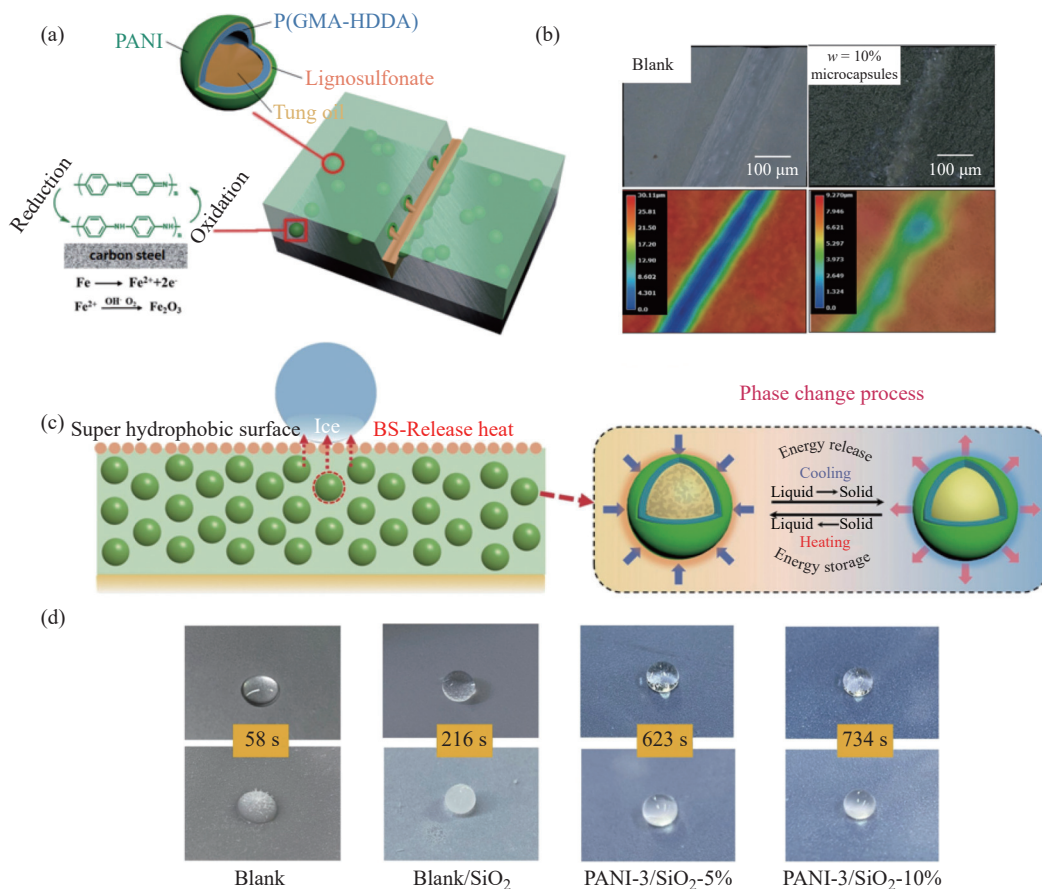


图 14 (a)含封装桐油的 PANI/丙烯酸酯双层杂化微胶囊的复合涂层自修复及缓蚀机理图; (b)空白涂层及添加 $w=10\%$ 微胶囊的复合涂层修复后的 SEM 图像及深度图像; (c)含封装硬脂酸丁酯的 PANI/丙烯酸酯双层杂化微胶囊的复合涂层防结冰性能示意图; (d) $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不同涂层表面水滴冻结过程照片^[28, 29]

Fig. 14 (a) Self-healing and corrosion inhibition mechanism diagram of PANI/acrylate double-layer hybrid microcapsules containing encapsulated tung oil; (b) SEM images and depth images of blank coating and composite coating with $w=10\%$ microcapsules after repair; (c) Schematic diagram of the anti-icing performance of the composite coating containing PANI/acrylate double-layer hybrid microcapsules encapsulating butyl stearate; (d) Digital photos of the freezing process of water droplets on different coating surfaces at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[28, 29]

装硬脂酸丁酯的 PANI 微胶囊, 得益于硬脂酸丁酯在微胶囊中的蓄热能力, 该涂层可实现全天候防冰能力 (图 14(c))。在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 与空白涂层相比, 仅含 $w=10\%$ PANI/丙烯酸酯的双层杂化微胶囊涂层表面的水滴冻结时间延迟了约 12.6 倍 (图 14(d))。同时, 在模拟黑暗条件下, 水滴的冻结时间可以延迟约 14.1 倍。此外, 由于 PANI 组分的高导热性和高太阳能利用率, 涂层具有出色的光热除冰性能, 在近红外光 ($200\text{ mW}/\text{cm}^2$) 辐照下, 冰的融化时间缩短到 18 s, 比空白涂层快近 10 倍。

5 多室微胶囊

将2种功能组分分别封装于微胶囊的壳层与芯材中,可实现功能组分的分区负载。本课题组^[33]以温敏性聚合物 *N*-异丙基丙烯酰胺(pNIPAM)为壳材,制备出封装油溶性荧光绿(OG)的纳米胶囊,并将其用作颗粒乳化剂;随后利用该乳化剂稳定乳液模板,结合光聚合技术,制备出以 pH 响应性聚合物甲基丙烯酸 2-(二甲氨基)乙酯(pDMAEMA)为壳材、且封装尼罗红(NR)的多室微胶囊(图 15(a))。该多室微胶囊具备双重负载能力,可将2种有效载荷分别封装在2个不同的隔室中。这种具有特殊结构的多室微胶囊可以同时响应2种不同的外部刺激,能够在加热或者 pH 改变时按顺序释放所封装的尼罗红及荧光绿分子,进而赋予多室微胶囊从核和壳中对包封分子的选择性编程释放(图 15(b))。

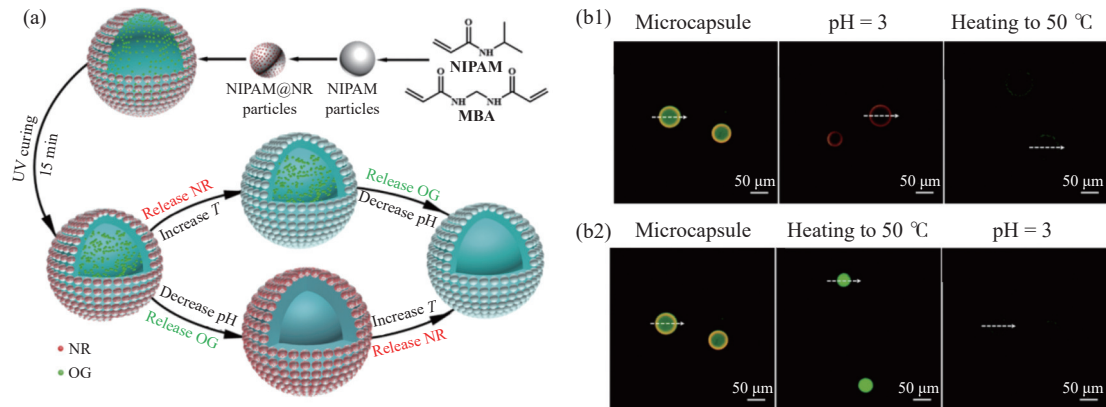


图 15 (a)双响应多室微胶囊的制备及2种有效载荷从微胶囊中的预编程释放;多室微胶囊在(b1)降低 pH 以及(b2)升高温度2种调控策略下的释放行为^[33]

Fig. 15 (a) Preparation of dual-responsive multi-chamber microcapsules and pre-programmed release of two payloads (NR and OG) from microcapsules; Release behavior of multi-chamber microcapsules under two control strategies of (b1) decreasing pH and (b2) increasing temperature^[33]

多室微胶囊中封装的2种功能组分可以根据应用需求进行便捷调控。本课题组^[34]在多室壳层中封装固化剂聚醚胺 2000(PEA),并在芯材中封装异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),利用多室微胶囊构筑高性能自修复涂层。当微胶囊破裂时,修复剂和固化剂会同时从多室微胶囊中释放出来,从而促进2种组分间的有效接触(图 16(a))。添加多室微胶囊的环氧树脂在1 h内的修复效率可达85%,远高于传统的双微胶囊自修复体系的修复效率(65%),所制备的复合涂层在修复后呈现出优异的防腐蚀性能(图 16(b))。受损后的空白环氧涂层在NaCl溶液中浸泡1 d后,低频阻抗值急剧降低至约 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,而添加2种微胶囊的传统双微胶囊自修复涂层样品的防腐蚀性能不稳定,3组测试样品中出现了明显的性能差异,这可能是由于涂层破损时很难保证2种微胶囊同时破裂以释放出修复剂和固化剂修复裂纹。相比之下,添加双室微胶囊的复合涂层在划伤后均表现出高于 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的低频阻抗值,表明双室微胶囊的引入可以使涂层具有稳定可靠的自修复功能。此外,本课题组^[35]还构筑了壳层中封装显色剂聚醚胺、芯材中封装染料2',7'-二氯荧光素的多室微胶囊,并将其用于自预警涂层中。当微胶囊破裂时,染料和显色剂被同时释放并产生显著的显色反应,涂层颜色从黄色变为橙色,从而在涂层的完好区域和受损区域之间形成高对比度的可视化指示。相较于基于传统双组分微胶囊的自预警体系,多室微胶囊可以更高效、灵敏地检测早期微裂纹,具有更为优异的预警效果(图 16(c))。这也是首次利用同时封装2种活性物质的多室微胶囊构筑自预警涂层,成功克服了传统双组分微胶囊在树脂体系中分布不均、难以同步响应的技术难题。

6 总结与展望

光聚合法作为一种高效、可控的微胶囊制备技术,在组成及形态各异的微胶囊构筑中展现出显著优势,能够实现聚合物微胶囊、多层微胶囊、杂化微胶囊及多室微胶囊的高效制备。值得注意的是,采用该技术在数分钟内即可制备微胶囊,并且整个流程无需加热,有利于规模化制备。通过调节微胶囊的壳层组成、所负

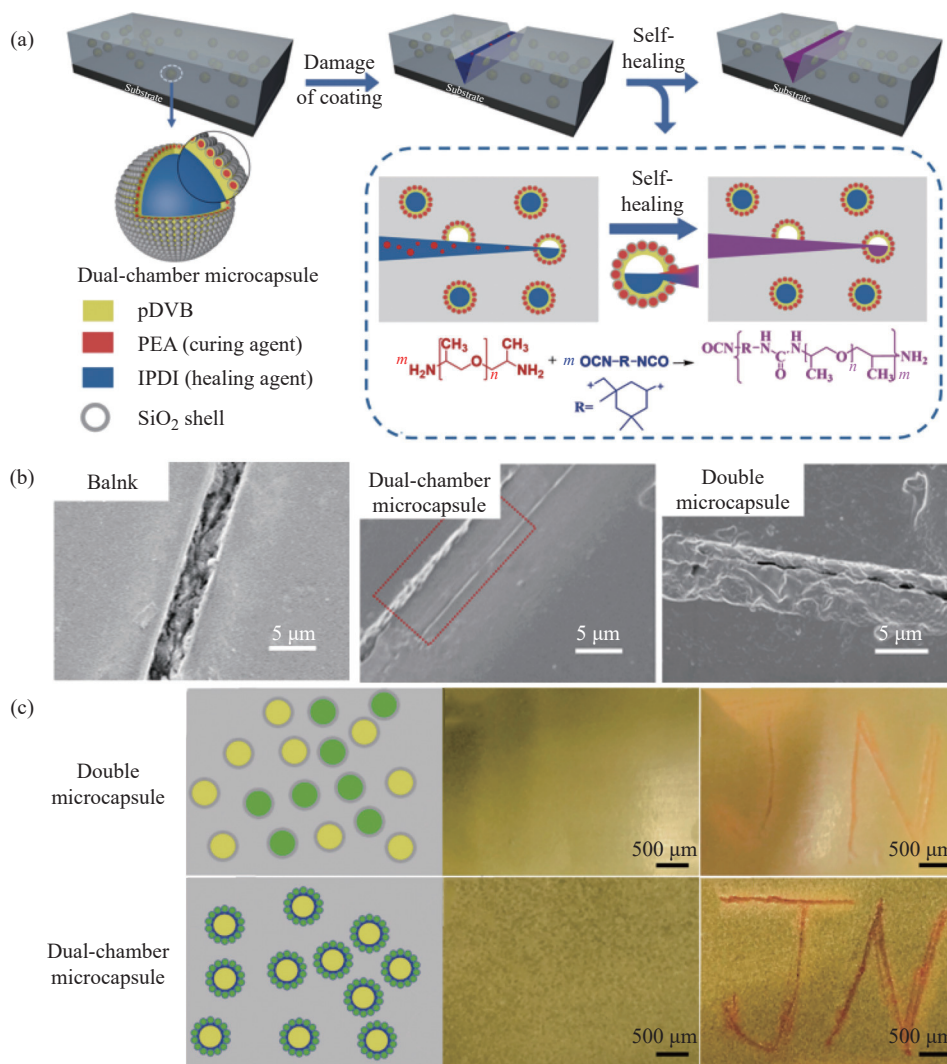


图 16 (a)基于同时封装固化剂 PEA 及修复剂 IPDI 的多室微胶囊的自修复涂层修复示意图; (b)空白涂层、添加多室微胶囊以及 2 种微胶囊的复合涂层修复后的 SEM 图像; (c)(左)添加多室微胶囊以及 2 种独立封装微胶囊的复合涂层自预警性能示意图、(中)完整涂层及(右)受损区域的显色情况^[34, 35]

Fig. 16 (a) Schematic diagram of self-healing coating repair based on multi-chamber microcapsules encapsulating curing agent PEA and healing agent IPDI at the same time; (b) SEM images of blank coating, composite coatings with multi-chamber microcapsules and two kinds of microcapsules after healing; (c) (Left) Self-reporting diagram of the composite coating with multi-chamber microcapsules and two kinds of microcapsules, and the color development of (Middle) the complete coating and (Right) the damaged area^[34, 35]

载的功能组分种类以及微胶囊形态, 可将其应用于自修复涂层、防腐涂层、防冰除冰涂层等智能涂层领域。然而, 目前利用光聚合技术结合乳液内相分离法制备微胶囊仍面临诸多技术瓶颈与挑战: (1) 光聚合多依赖紫外光触发, 但考虑到颜料或染料对紫外光的强烈吸收和散射, 这会直接导致紫外光难以穿透深色体系或高填料含量的体系, 在大批量制备杂化微胶囊(如含石墨烯、二氧化钛的体系)时, 光吸收效应会导致材料内部固化不完全, 影响微胶囊的结构均一性与功能稳定性; (2) 在紫外光固化过程中, 部分未反应高活性单体会被“冻结”在已形成的聚合物网络中, 同时, 某些裂解型光引发剂会产生苯甲醛、苯甲酸等芳香族化合物, 光敏单体和光引发剂的碎片残留可能引发细胞毒性, 需进一步验证其长期生物安全性, 尤其是在药物负载或靶向递送领域, 该问题更为关键; (3) 微胶囊制备过程中的乳化、搅拌环节高度依赖于局部流体力学环境, 混合与传质不均会直接影响所制备微胶囊的结构稳定性, 这可能也是微胶囊批量化制备中批次稳定性欠佳的主要问题。

针对上述紫外光穿透深度不足的挑战, 可以引入有机光敏剂以提高组分的反应活性或者开发基于上转换纳米粒子的近红外光引发体系。此外, 考虑到因光固化组分或碎片残留导致的微胶囊细胞毒性, 可以引入生物相容性更优的光固化组分或者开发低毒性大分子光引发剂并优化配方, 以兼顾材料的功能性与安全性。对于微胶囊批量化制备中存在的问题, 后续还需要借助微通道连续流装置等自动化技术来实现微胶囊的高

通量合成和批次稳定性。随着智能制造以及多样化构筑策略的推进,光聚合技术有望用于微胶囊的批量化制备,进而推动微胶囊在肿瘤靶向治疗、农业智能控释、智能涂层等场景的实际应用。

参考文献:

- [1] 马国艳, 魏雯婧, 李洋, 何纬晋. 微胶囊制备技术与应用研究进展 [J]. 高分子通报, 2025, 5(38): 718-726.
MA G Y, WEI W J, LI Y, HE W J. Research progress on preparation technology and application of microcapsules [J]. Polymer Bulletin, 2025, 5(38): 718-726.
- [2] 张佳妮, 罗静. 功能微胶囊的构筑策略及其在涂层中的应用 [J/OL]. 聊城大学学报 (自然科学版), <https://link.cnki.net/urlid/37.1418.N.20250911.1006.002>.
ZHANG J N, LUO J. Construction strategies of functional microcapsules and their application in coatings [J/OL]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), <https://link.cnki.net/urlid/37.1418.N.20250911.1006.002>.
- [3] XU X, YUAN L J, CONG P L, WANG Z J, ZHOU X W, WANG J H, LIU J N. Self-healing microcapsule properties improvement technology: Key challenges and solutions for application in asphalt materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 439: 137298.
- [4] 陈林洋, 陶俊杰, 罗静. 光聚合法制备多孔微球及其在防腐涂层中的应用 [J]. 聊城大学学报 (自然科学版), 2024, 37(5): 111-122.
CHEN L Y, TAO J J, LUO J. Application of porous polymer microspheres based on photopolymerization technology in anti-corrosion coatings [J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition), 2024, 37(5): 111-122.
- [5] TORZA S, MASON S G. Three-phase interactions in shear and electrical fields [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1970, 33(1): 67-83.
- [6] AHANGARAN F, HAYATY M, NAVARCHIAN A H. Morphological study of polymethyl methacrylate microcapsules filled with self-healing agents [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 399: 721-731.
- [7] ERIKSSON V, EDEGRAN S, CROY M, EVENAS L, TROJER M A. A unified thermodynamic and kinetic approach for prediction of microcapsule morphologies [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 662: 572-582.
- [8] WU K Y, WEI Z Y, DONG Y, HE Y B, LIU H, SUN G Q, LUO J. One-pot efficient preparation of microcapsules based on photopolymerization for self-healing coatings [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 642: 128660.
- [9] WU K Y, WEI Z Y, LIU R, SUN G Q, LUO J. Versatile fabrication of polymer microcapsules with controlled shell composition and tunable performance via photopolymerization [J]. *Langmuir*, 2023, 39: 7371-7379.
- [10] WU K Y, DOU P, GU Y, LIU R, LUO J. Investigation of relationship between microcapsule shell structure, dispersion state and coating performance [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(44): e54605.
- [11] CHEN Y X, ZHANG Q Q, WU K Y, LUO J. One-step synthesis of functionalized microcapsules with excellent dispersibility for efficient self-healing and anticorrosion coatings [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 17(63): 7688-7698.
- [12] ZHANG L C, CHEN Y X, WU K Y, SUN G Q, LIU R, LUO J. One-pot efficient synthesis of amino-functionalized polyurethane capsules via photopolymerization for self-healing anticorrosion coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 189: 108348.
- [13] NAVARCHIAN A H, NAJAFIPOOR N, AHANGARAN F. Surface-modified poly(methyl methacrylate) microcapsules containing linseed oil for application in self-healing epoxy-based coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 288-297.
- [14] LI H Y, MA Y G, LI Z K, CUI Y X, WANG H Y. Synthesis of novel multilayer composite microcapsules and their application in self-lubricating polymer composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 164: 120-128.
- [15] ZHANG L C, WU K Y, SUN G Q, LIU R, LUO J. Investigation of particle size effect on the performance of micro/nano capsules and composite coatings [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 675: 132020.
- [16] WU K Y, HE Y B, LIU J Q, SUN G Q, LIU R, LUO J. One-step preparation of hydrophilic-hydrophobic asymmetric bilayer microcapsules via photopolymerization [J]. *Polymer Chemistry*, 2024, 15: 2457-2461.
- [17] WATANABE T, YASUHARA Y, ONO T. Multilayer poly(ionic liquid) microcapsules prepared by sequential phase separation and subsequent photopolymerization in ternary emulsion droplets [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(1): 348-356.
- [18] WU K Y, LIU J Q, HE Y B, SUN G Q, LIU R, LUO J. Robust tri-layer hybrid microcapsules with balanced water-dispersibility and water-resistance property [J]. *Polymer*, 2025, 320: 128102.
- [19] LIU J Q, WU K Y, LIU R, SUN G Q, LUO J. Robust SiO₂/polymer hybrid microcapsule synthesized via emulsion photopolymerization and its application in self-lubricating coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 184: 107856.
- [20] WU K Y, CHEN Y X, ZHANG Q Q, GU Y, LIU R, LUO J. Preparation of graphene oxide/polymer hybrid microcapsules via photopolymerization for double self-healing anticorrosion coatings [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 29(16): 38564-38575.
- [21] CHEN Y X, TAO J J, WU K Y, GU Y, LIU R, LUO J. One-pot preparation of inorganic-organic double-shell microcapsule with good barrier and mechanical property via photopolymerization [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*,

- 2023, 660: 130909.
- [22] ZHU Z H, ZHANG X Z, GUO K J, WANG M F, WANG X F, ZHU G M. Biomimetic mineralization in double-walled microcapsules making for self-healing anticorrosive coatings [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 709: 136046.
- [23] HWANG J J, HU F H, LI M X, LUO K H, LIU Y H, LIN S R, YEH J M. Superhydrophobic surface of biomass carbon-based PANI composite coatings with the biomimetic structure of goose feather for anticorrosion/antibiofilm applications [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2024, 482: 130700.
- [24] MENG L J, YIN Y, LI J, ZHANG Y L, CAI Y F, YANG F Y, WU J F, GUO F, WANG W B. All-in-one *in-situ* constructed neutral inhibitors entrapped polyaniline fibers enable robust anti-corrosion polymer coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2025, 208: 109463.
- [25] CUI X C, LIU Z Z, ZHANG B, TANG X D, FAN F Q, FU Y, ZHANG J H, WANG T Q, MENG F B. Sponge-like, semi-interpenetrating self-sensory hydrogel for smart photothermal-responsive soft actuator with biomimetic self-diagnostic intelligence [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143515.
- [26] FANG Z Q, LI J P, HUANG L, XIONG Y K, LIU S Q, JIANG H, WANG P Q, WANG G Q, LI Z. NIR-driven self-healing PANI/Ag/basalt scales coatings with robust anticorrosion and microwave absorption properties [J]. *Applied Materials Today*, 2024, 41: 102520.
- [27] CHEN Y X, TAO J J, WU K Y, LIU R, LUO J. Robust polyaniline coated microcapsules with superior thermal and solvent stability [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 656: 130356.
- [28] WU K Y, GUI T J, DONG J H, LUO J, LIU R. Synthesis of robust polyaniline microcapsules via UV-initiated emulsion polymerization for self-healing and anti-corrosion coating [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 162: 106592.
- [29] ZHANG Q Q, CHEN Y X, LIU R, LUO J. Efficiently all-weather anti-icing and de-icing coatings enabled by polyaniline microcapsules encapsulated phase change materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156122.
- [30] DONG J H, PAN W H, LUO J, LIU R. Synthesis of inhibitor-loaded polyaniline microcapsules with dual anti-corrosion functions for protection of carbon steel [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 364: 137299.
- [31] PAN W H, DONG J H, GUI T J, LIU R, LIU X Y, LUO J. Fabrication of dual anti-corrosive polyaniline microcapsules via Pickering emulsion for active corrosion protection of steel [J]. *Soft Matter*, 2022, 18: 2829-2841.
- [32] CHEN Y X, ZHANG Q Q, WU K Y, LIU R, LUO J. Phase change double-shelled polyaniline microcapsules with low leakage rate, high thermal conductivity, solar-thermal conversion properties for thermal energy harvesting and anti-corrosive coatings [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 100: 113480.
- [33] CHEN Y X, WEI W, ZHU Y, LUO J, LIU R, LIU X Y. Synthesis of temperature/pH dual-stimuli-response multicompartamental microcapsules via Pickering emulsion for preprogrammable payload release [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(4): 4821-4832.
- [34] WU K Y, CHEN Y X, LUO J, LIU R, SUN G Q, LIU X Y. Preparation of dual-chamber microcapsule by Pickering emulsion for self-healing application with ultra-high healing efficiency [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 600: 660-669.
- [35] CHEN Y X, LI W, LUO J, LIU R, SUN G Q, LIU X Y. Robust damage-reporting strategy enabled by dual-compartment microcapsules [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 12(13): 14518-14529.

(责任编辑: 王吉晶)