

引用: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]. 聊城大学学报(自然科学版),2026,39(1):64-74.

Citation:ZHANG Jiani,LUO Jing. Construction strategies of functional microcapsules and their application in coatings[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition),2026,39(1):64-74.

文章编号 1672-6634(2026)01-0064-11

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025050006

功能微胶囊的构筑策略及其在涂层中的应用

张佳妮,罗静

(江南大学 化学与材料工程学院,江苏 无锡 214122)

摘要 封装功能组分的微胶囊因其易于制备、可设计性强的优势而受到广泛关注。利用微胶囊构筑功能涂层可以便捷实现功能性赋予,有效拓展了涂层的应用场景。目前,微胶囊技术在涂层领域的研究持续深入推进,旨在系统阐述微胶囊的组成及构筑策略,分析了原位聚合法、溶剂蒸发法、光聚合法等多种制备工艺的优势及不足。此外,针对基于微胶囊的自修复涂层、防腐涂层、自润滑涂层、防火涂层、抗菌涂层、隔热保温涂层等功能涂层的研究现状进行阐述,为微胶囊在功能涂层领域的进一步研究与工业化应用提供理论参考与技术借鉴。预计未来对功能微胶囊及涂层的开发主要集中在高性能微胶囊的构筑策略、多功能集成以及推进微胶囊的可定制化等方面。

关键词 微胶囊;封装;制备工艺;功能涂层

中图分类号 TB306

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Construction strategies of functional microcapsules and their application in coatings

ZHANG Jiani, LUO Jing

(School of Chemistry and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract Microcapsules that encapsulate functional components have attracted extensive attention because of their advantages of easy preparation and strong designability, and the use of microcapsules to construct functional coatings can easily realize functional imparting, which effectively expands the application scenarios of coatings. At present, the research of microcapsule technology in the field of coating continues to advance, and the purpose of this paper is to systematically elaborate the composition and construction strategy of microcapsules, and analyze the advantages and disadvantages of various preparation processes such as in-situ polymerization, solvent evaporation, and photopolymerization. In addition, the research status of functional coatings such as self-healing coatings, anti-corrosion coatings, self-lubricating coatings, fire-proof coatings, antibacterial coatings, and thermal insulation coatings based on microcapsules is expounded, so as to provide theoretical reference and technical reference for further research and industrial application of microcapsules in the field of functional coatings. It is expected that the development of functional microcapsules and coatings in the future will mainly focus on the construction strategy of high-performance

收稿日期:2025-05-15

基金项目:国家自然科学基金项目(52273057)资助

通信作者:罗静,女,汉族,博士,教授,博士生导师,江苏省“六大人才高峰”高层次人才,江苏省青蓝工程中青年学术带头人,研究方向:先进功能涂层的制备及应用,功能胶体粒子的制备及应用,E-mail:jingluo19801007@jiangnan.edu.cn.

microcapsules, multi-functional integration, and the promotion of customization of microcapsules.

Keywords microcapsules; package; preparation process; functional coatings

0 引言

在现代工业与日常生活中,涂层是不可或缺的材料,其应用范围极为广泛,涵盖建筑、工业制造等诸多领域,发挥着保护、修复等重要作用。但随着科技快速发展,日常生活对涂层功能的日益严苛,传统的涂层已难以满足多样化需求^[1]。微胶囊作为一种具有独特结构的微粒,能够将功能性试剂封装于内部,从而赋予涂层多种潜在功能^[2]。

在此背景下,微胶囊技术在涂层领域的研究持续深入推进。将微胶囊技术融入涂层体系以制备功能性涂层,已成为实现涂层功能多元化的核心路径^[3]。功能性涂层^[4]是将具有特定功能的物质,如修复剂、润滑油、抗菌剂、阻燃物质、相变材料以及指示剂等,分别封装在微胶囊内。这些微胶囊添加至涂层后,使涂层具备了自修复、防腐、自润滑、抗菌、防火、隔热保温以及自预警等功能(图1)。这极大地拓展了涂层在建筑、工业、日常生活等领域的应用范围,满足了不同场景下对涂层性能的多样化需求。

1 微胶囊的组成

微胶囊通常由内部芯材及包覆芯材的壁材组成。作为微胶囊的核心组分,芯材的性质直接决定其功能特性,其存在形态可为液体或固体。壁材对微胶囊的性能与应用场景起关键作用,不仅可实现对芯材的物理包裹与保护,还显著影响微胶囊的释放行为、环境稳定性等重要参数,其材料类型涵盖天然或合成高分子化合物、无机化合物等。微胶囊的直径通常介于 $1\sim 1\,000\ \mu\text{m}$ ^[5],具有多样的几何形态,主要包括单核、多核、双壳、多核无定形及复合型结构^[6]。

表1 微胶囊的芯材组分及功能

Tab. 1 Core material components and functions of microcapsules

芯材	功效	材料
自修复剂 ^[8]	涂层损伤诱导微胶囊破裂,封装的自修复剂在毛细管力作用下填充裂纹,固化后修复受损处	环氧树脂、异佛尔酮二异氰酸酯、桐油
缓蚀剂 ^[9]	微胶囊破裂后,缓蚀剂与金属基材表面经物理吸附或化学配位作用形成钝化膜,实现腐蚀防护	2-巯基苯并噻唑,喹啉
相变材料 ^[10]	通过相变潜热对温度进行调控从而使涂层具备隔热保温的功能	石蜡、硬脂酸丁酯
阻燃剂 ^[11]	微胶囊在高温下释放阻燃剂以形成隔热隔氧的保护膜、稀释可燃气体浓度,从而抑制火焰传播	红磷、聚磷酸胺
自预警剂 ^[12]	当涂层受损时,微胶囊中封装的自预警剂破裂释放,并通过物理或化学变化发出可检测信号,实现对特定情况的自动预警	邻菲罗啉亚铁络合物,8-羟基喹啉
抗菌剂 ^[13]	当涂层受损时,微胶囊破裂释放抗菌剂以抑制或杀灭涂层表面的细菌、真菌等微生物,起到抗菌作用	纳米银溶液、丁香油
自润滑剂 ^[14]	当涂层受损时,微胶囊破裂释放自润滑剂,通过在涂层表面形成润滑膜从而降低涂层的摩擦系数,减少磨损	亚麻籽油、脂肪酸酰胺

1.1 芯材

微胶囊的芯材是通过物理或化学封装技术包裹于壁材内部的功能性物质,其功能特性可依据应用场景

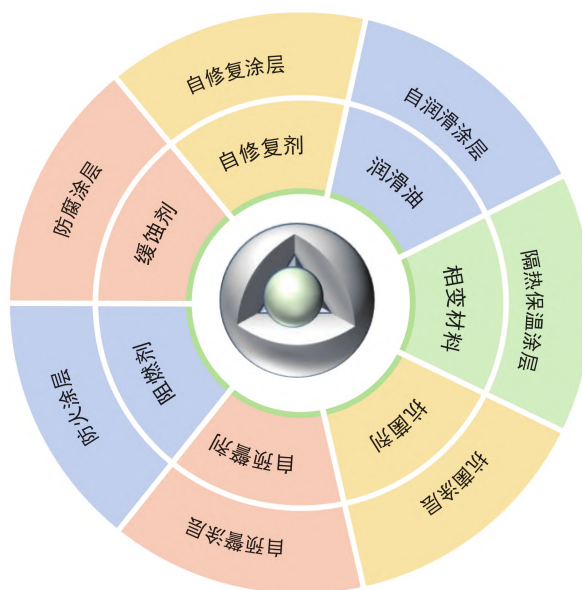


图1 微胶囊的结构及其在功能涂层中的应用

Fig. 1 The structure of microcapsules and their application in functional coatings

进行定制化设计,涵盖自修复、防腐、抗菌等多功能范畴。芯材的释放行为受外部刺激因素调控,如机械应力、温度变化、pH 值波动等,通过触发释放机制,赋予涂层相应的功能性响应能力^[7]。微胶囊的芯材组分及功能如表 1 所示。

1.2 壁材

微胶囊的壁材作为包覆于芯材外部的功能性材料,是决定微胶囊性能的关键组分。其核心功能包括通过物理屏障作用隔绝外部环境,防止芯材因挥发、氧化或外界刺激而失活;同时,可通过调控壁材厚度、孔隙率及化学结构等特性,实现芯材的缓释、控释或触发式释放^[15]。此外,部分壁材自身具备抗菌、导热、光学透明性等特殊性能,可与芯材形成功能协同效应,进一步拓展微胶囊的应用场景。微胶囊的壁材组分、功能及应用场景如表 2 所示。

表 2 微胶囊的壁材组分、功能及应用
Tab. 2 Wall material components, functions and application of microcapsules

壁材	功效	用途
壳聚糖 ^[16]	天然抗菌性、环境响应释放能力及可降解性	抗菌涂层、隔热保温涂层
脲醛树脂 ^[17]	优良的成膜性能、机械强度高且优异的化学稳定性	自修复涂层、抗菌涂层
环氧树脂 ^[18]	良好的粘结性和耐腐蚀性和优异的化学交联性能	自修复涂层、防腐涂层
密胺树脂 ^[19]	优异的耐高温、耐水性能,且其化学稳定性较好	防火涂层
聚脲 ^[20]	优异的耐腐蚀性能和耐酸碱性能	防腐涂层、自修复涂层
聚甲基丙烯酸甲酯 ^[21]	良好的光学透明性和优异的耐候性能	光学涂层
二氧化硅 ^[22]	较高的机械强度与耐磨性能	防腐涂层、隔热保温涂层

2 微胶囊的制备方法

微胶囊的制备方法的选择取决于应用场合、生产成本以及生产规模。随着新型材料的不断出现,微胶囊的制备工艺持续创新。目前已开发近 200 种微胶囊的制备方法^[23],根据微胶囊的形成机制和成囊条件,可将其分为化学法、物理法和物理化学法。

2.1 化学方法

2.1.1 原位聚合法。如图 2 所示,原位聚合法制备微胶囊的过程中,壁材单体和催化剂均匀分散于同一相体系内。在此体系中,壁材单体借助均聚、共聚或缩聚等聚合反应机制,逐步发生聚合反应以形成囊壁。随着聚合反应的持续推进,预聚物的分子量不断增大,分子链长度逐渐增长。由于所生成的壁材聚合物在整个反应体系中具有不溶性,该聚合物会自发不断地在囊芯表面沉积。随着沉积过程的进行,囊壁逐渐生长并最终实现对囊芯表面的完全包覆,形成微胶囊^[24]。

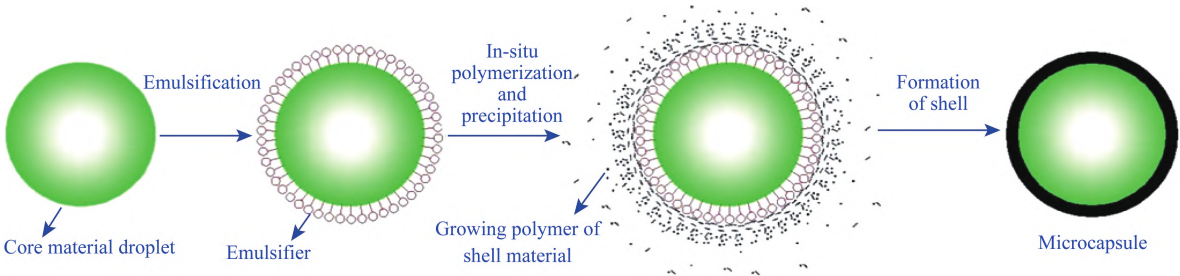


图 2 原位聚合法制备微胶囊示意图^[24]

Fig. 2 Schematic diagram of in-situ polymerization method for preparing microcapsules^[24]

Lang 等人^[25]将单体尿素与聚乙烯醇(PVA)的水溶液混合形成水相,芯材亚麻籽油分散在水相中形成水包油乳液,PVA 作为反应稳定剂。向该水包油乳液中加入单体甲醛,尿素和甲醛发生聚合反应,生成脲醛树脂的预聚物。随着反应的持续推进,这些预聚物逐渐在亚麻籽油表面聚集并聚合,最终形成聚脲醛囊壁,实现对亚麻籽油的包覆,制得微胶囊。

2.1.2 界面聚合法。界面聚合法是将芯材乳化或分散在连续相中,然后在芯材表面通过单体聚合形成微胶囊。反应通常发生在两种不相容的溶剂界面,比如油相和水相,单体分别溶解在其中,聚合后形成囊壁。这种方法不仅操作简单,还具有较高的包埋效率、良好的致密性以及较快的反应速率。但这种方法会有部分单体未进行缩聚反应而残留^[26],如图3所示。

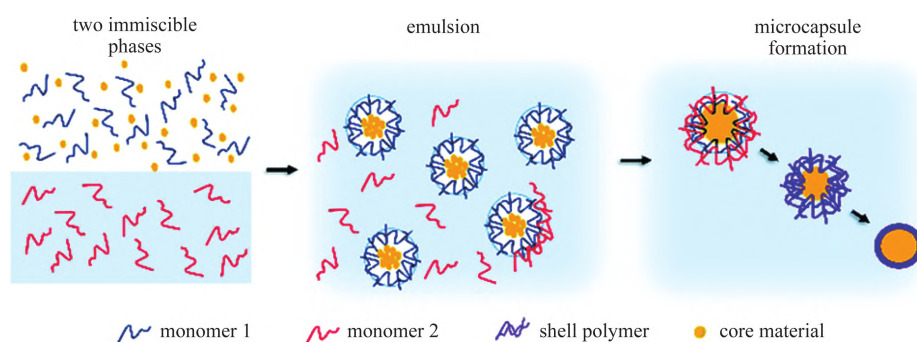


图3 界面聚合法制备微胶囊的示意图^[26]

Fig. 3 Schematic diagram of preparing microcapsules by interface aggregation method^[26]

Lu 等人^[27]将异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)溶于芯材丁基硬脂酸酯中得到油相,将其分散在含苯乙烯-马来酸酐共聚物钠盐的水相中形成水包油乳液。向乳液中加入单体二乙烯三胺(DETA),在催化剂的作用下,单体 IPDI 和 DETA 油/水界面处开始聚合,形成聚氨酯。随着反应的进行,聚氨酯与水相分离后,沉积到丁基硬脂酸酯表面,再缓慢聚合形成交联聚氨酯最终包覆芯材,形成微胶囊。

2.1.3 乳液聚合法。乳液聚合法是指一般以水为连续相,单体(油相)在乳化剂的作用下分散成微小液滴,形成水包油(O/W)型乳液体系。在引发剂的作用下,单体在液滴内发生聚合反应,形成聚合物外壳,将芯材包裹在其中,从而形成微胶囊。

Xu 等人^[28]将单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)和石蜡混合得到的油相均匀分散在含有乳化剂的水相中,形成稳定的水包油乳液。通过氧化还原引发剂(过硫酸铵和亚硫酸氢钠)在水相中分解产生自由基,扩散到油/水界面引发 MMA 单体聚合,形成 PMMA 聚合物,实现对石蜡的包覆,从而制得微胶囊。

2.2 物理方法

2.2.1 喷雾干燥法。喷雾干燥法制备微胶囊是一种利用喷雾和干燥技术,将含有芯材和壁材的混合液转化为微胶囊的方法。在该过程中,混合液经雾化形成微小液滴,液滴在热气流中迅速干燥,使壁材固化并包裹芯材,从而制得微胶囊^[29]。

Li 等人^[30]将聚酰胺和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶解在二氯甲烷(DCM)中形成油相,再与水相混合形成稳定的乳液。通过喷雾干燥装置将乳液分散成乳液滴,随着乳液滴表面水分和 DCM 的不断蒸发,使得 PMMA 不断析出并沉积在聚酰胺表面形成包覆层,从而制得微胶囊。

2.2.2 溶剂蒸发法。溶剂蒸发法制备微胶囊的原理基于溶剂的挥发特性。首先将壁材溶解在挥发性溶剂中,同时将芯材均匀分散在含有壁材的溶液或乳液体系里。随着溶剂的蒸发,壁材的浓度不断升高,当达到过饱和状态时,壁材会在芯材表面沉积并固化,逐渐形成包裹芯材的微胶囊壁^[31]。该工艺简单易行,条件温和,因此适用于工业规模的应用。

Li 等人^[32]将双组分润滑剂(润滑油和 SiO₂ 纳米粒子)均匀分散到溶有聚砜(PSF)的二氯甲烷溶液中,随着二氯甲烷蒸发,PSF 不断析出并沉积在混合芯材周围形成包覆层,从而制得微胶囊,如图4所示。

2.3 物理化学法

物理化学法制备微胶囊是一种结合物理过程和化学反应的微胶囊化技术,它利用物质的物理性质(如溶解度、相态变化)和化学性质(如化学反应、分子间相互作用)实现对芯材的包覆,形成具有特定功能的微胶囊。

Zhang 等人^[33]采用层层自组装法和交联法相结合的技术路线,成功制得微胶囊。在此制备过程中,先将芯材百里香油均匀分散在含有乳化剂的水相中形成水包油乳液。基于静电相互作用,带相反电荷的壳聚

糖和海藻酸钠在乳液表面的交替沉积形成壁材,完成对芯材的封装从而形成微胶囊。值得注意的是,在自组装过程中向体系中加入的氯化钙与海藻酸钠发生离子反应形成离子键桥,促使不同的海藻酸钠分子链发生交联最终形成稳定的三维网络结构。交联剂氯化钙的添加,显著增强了微胶囊壁材的结构稳定性。

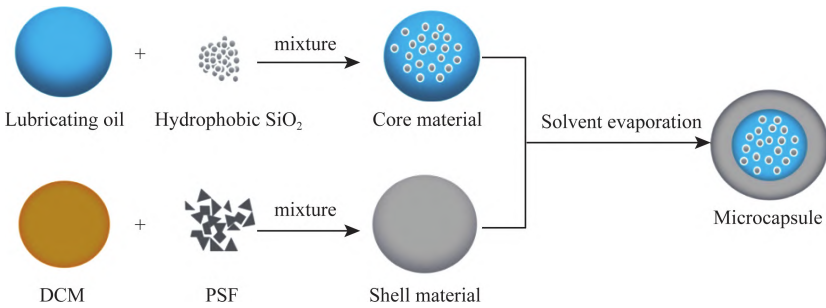


图 4 溶剂蒸发法制备微胶囊示意图^[32]

Fig. 4 Schematic diagram of preparing microcapsules by solvent evaporation method^[32]

本课题组也提出了^[34]结合溶剂挥发策略制备复杂乳液模板,并辅助后续的紫外光聚合制备微胶囊的新途径,该过程同时涉及溶剂挥发诱导的相分离以及紫外光诱导的预聚物原位固化。具体而言,将含有亚麻籽油、改性 SiO₂ 粒子、光固化低聚物(聚氨酯丙烯酸酯,PUA)、二氯甲烷和光引发剂混合得到的油相均匀分散在含有乳化剂的水溶液中。随着共溶剂的挥发,改性 SiO₂ 粒子随着 PUA 向界面处迁移,紫外线照射引发 PUA 发生交联,SiO₂ 粒子嵌入到交联的 PUA 形成壁材,从而包覆亚麻籽油形成微胶囊,如图 5 所示。该方法还可以进一步拓展至氧化石墨烯/聚合物杂化微胶囊的高效制备,是一种较为通用的杂化微胶囊制备策略。尽管微胶囊的制备方法丰富多样,但在实际应用中,每种方法均存在独特的优势与局限性,且不同方法对壁材的选择及适用范围亦存在显著差异。表 3 为常见微胶囊制备方法的优缺点及适用的壁材种类。

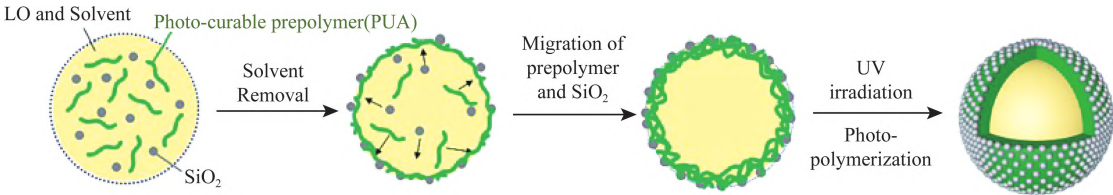


图 5 光聚合法制备微胶囊示意图^[34]

Fig. 5 Schematic diagram of preparing microcapsules by photopolymerization method^[34]

表 3 常见微胶囊制备方法的优缺点及适用的壁材种类

Tab. 3 Advantages and disadvantages of common microcapsules preparation methods and applicable types of wall materials

制备方法	优点	缺点	壁材
原位聚合法	包覆效率较高,生产可行性较高	芯材易泄漏,壁材适用性受限	脲醛树脂、酚醛树脂
界面聚合法	成膜速度较快且具有优异的密封性	壁材机械强度低,容易破损	聚己二酰己二胺、壳聚糖-聚酰胺
乳液聚合法	芯材相容性高,适用范围广;粒径可控性较高,分布均匀	聚合过程中容易发生团聚;残余乳化剂影响微胶囊性能	聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯
喷雾干燥法	工艺简单,生产效率高;环境友好,后续处理较为简单	芯材的包埋率较低;热敏性芯材易失活	聚乙烯醇、聚丙烯酸
溶剂蒸发法	微胶囊结构可控性强,壳层形态均匀;适用壁材范围较广	存在溶剂残留问题;规模化生产效率较低	聚砜、聚甲基丙烯酸甲酯
光聚合法	光引发聚合反应迅速,可显著提高生产效率;聚合多采用水性体系,可降低环境污染	对材料选择性较高且存在光引发剂残留毒性问题	SiO ₂ 杂化壁材、聚氨酯
层层自组合法	可通过调节参数精确控制微胶囊结构;制备条件较为温和	制备周期较长且对芯材的装载效率较低	壳聚糖、海藻酸钠

3 微胶囊在功能涂层中的应用

3.1 微胶囊在自修复涂层中的应用

微胶囊型自修复涂层是一种将含修复剂的微胶囊分散于涂层基体中,涂层受损时微胶囊破裂释放修复剂,能自动修复涂层受损区域的智能涂层。其修复机理主要基于微胶囊的破裂和修复剂的迁移固化等过程,当涂层受损时,微胶囊会在机械应力下发生破裂从而释放出内部所封装的修复剂,修复剂在浓度梯度的驱动下向损伤部位扩散。基于封装修理剂的物质属性,自修复涂层存在两类修复机制:反应性化学修复剂在环境刺激下自聚或与基体活性基团交联聚合,以化学键合修复微裂纹;溶剂型修复剂通过溶胀基体促使高分子链重排缠结,借分子间作用力实现裂纹闭合与性能恢复。

Lang 等人^[25]通过原位聚合成功合成了含有亚麻籽油的聚脲醛微胶囊,将微胶囊分散到环氧涂层基质中,制得自修复涂层并探究其自修复效果。用手术刀在自修复涂层上划痕,通过光学显微镜及附带相机直接观察到微胶囊在涂层受损时立即释放亚麻籽油,几秒钟内裂缝区域被填充,这一观察证实了微胶囊在涂层损伤后的释放能力。当亚麻籽油释放出来覆盖涂层表面的裂纹时,亚麻籽油会交联形成固体薄膜。此外,形貌测试对比了空白环氧树脂涂层和自修复涂层在划痕区域的差异。自修复涂层的裂缝区域显示出一层新的薄膜,而空白环氧树脂涂层中的裂纹区域仅显示空而深的通道,内部没有任何物质。说明自修复涂层在受损时能够释放亚麻籽油,亚麻籽油形成的新薄膜层能够为涂层提供良好的屏障,从而实现涂层的良好愈合性能。

尽管单组分微胶囊型自修复涂层具有较好的自修复效果,但是其修复速度慢等缺点并不能工业化大规模应用。因此进一步提出了催化剂-微胶囊自修复涂层,当微胶囊破裂时,愈合剂流出并与催化剂反应以填充裂缝。然而,催化剂在分散过程中很容易失活。为了解决这个问题,人们开发了双微胶囊系统,其中两种成分分别封装在不同的胶囊中。然而,在基质中掺入不同种类微胶囊会导致微胶囊在基质中的分布不均匀,从而导致材料的愈合性能不均匀。将修复剂和固化剂封装在同一微胶囊中能够有效避免这一问题。

本课题组^[35]通过 Pickering 乳液光聚合开发了一种内部封装修理剂异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、囊壁中封装固化剂聚醚胺(PEA)的双室微胶囊。将双室微胶囊添加到环氧树脂中,成功制备了自修复涂层并探究其自修复效果。添加有双室微胶囊的基材在受损后,双室微胶囊破裂能够同时释放修复剂 IPDI 和固化剂 PEA 快速聚合以修复微裂纹。随着双室微胶囊添加量的逐渐增加,自修复材料的修复效果和效率逐渐增加,当双室微胶囊的质量分数为 15% 时,自修复效果较为显著,自修复涂层在 1 h 内实现高达 85% 的愈合效率,而传统的双组分自修复体系愈合效率仅为 65%,这证明了双室微胶囊出色的自修复性能,如图 6 所示。

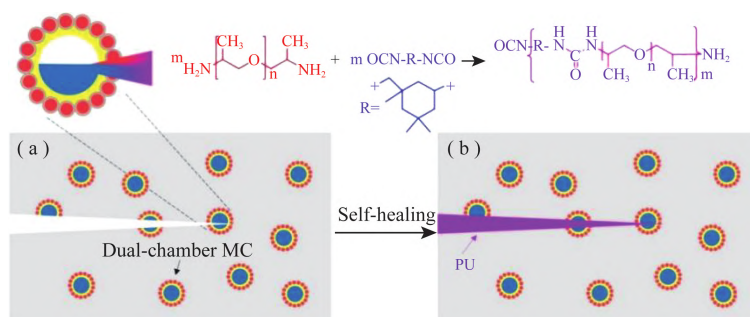


图 6 双室微胶囊的自修复机理图^[35]

Fig. 6 Self-repair mechanism diagram of dual-chamber microcapsules^[35]

3.2 微胶囊在隔热保温涂层中的应用

相变材料(PCM)在温度变化时会发生相态转变,在这个过程中,PCM 会吸收或释放大量的热量,使得自身温度保持相对稳定。当环境温度升高时,PCM 吸收热量发生相变,将热量储存起来,从而减缓周围环境温度的上升;当环境温度降低时,PCM 则释放热量,使周围环境温度缓慢下降^[36]。这种吸热和放热的特性使得 PCM 能够在一定程度上能够调节和稳定周围环境的温度,起到隔热保温的作用。将 PCM 直接添加到涂层中可以赋予涂层隔热保温的功能,然而若把 PCM 直接添加到涂层基体中时,PCM 容易泄漏使涂层寿

命缩短。因此可将 PCM 封装在微胶囊中防止与基质直接接触,避免 PCM 泄漏。

Wen 等人^[37]通过反相悬浮聚合将不同粒径石蜡微球封装在壳聚糖中制成相变微胶囊,将微胶囊与石膏粉混合制成复合材料用于建筑调温。微胶囊的加入明显改善了涂层的隔热保温性能,利用红外热像仪记录了放置在 333.15 K 热台的样品表面温度变化。不含微胶囊的石膏试样 180 s 时表面温度为 333.15 K,微胶囊质量分数为 70% 的石膏试样 180 s 时的表面温度最低仅为 320.15 K。这说明相变微胶囊能够有效延缓温度上升,降低平衡温度,具有良好的温度调控能力。

考虑到相变材料在低温下能够从液态转变为固态时释放潜热的特性。本课题组^[38]采用光聚合和乳液模板法制备了一种以硬脂酸丁酯(BS)为芯材、以聚苯胺为壁材料的相变微胶囊(BS@PANI 微胶囊),将其添加到环氧树脂中成功制备出了一种高效的防冰涂层。当 BS@PANI 微胶囊的质量分数为 10% 时,涂层上的水滴在 734 s 内完全冻结,冻结时间延迟约 12.6 倍。水滴在复合涂层上的熔化时间减少到 18 s,比空白涂层上的熔化时间快了近 10 倍。这说明微胶囊可显著延迟水滴冻结。这是因为涂层中的 BS@PANI 微胶囊通过在冻结过程中释放潜热来延缓冰的形成,并通过聚苯胺的高导热性将热量传递到涂层,从而减少了水在涂层表面的热损失。此外,涂层的超疏水性减少了水滴与涂层表面的接触面积,可以提高涂层的防冰性能。

3.3 微胶囊在自润滑涂层中的应用

自润滑材料凭借其较低的摩擦和磨损系数,在各类机械零件中得到广泛应用。当前,实现自润滑性能主要借助固体润滑剂和液体润滑剂,其中液体润滑剂的润滑效果一般优于固体润滑剂。然而,若将液体润滑剂直接加入涂层基体,涂层的基本性能可能会受损,而且液体润滑剂容易从涂层中渗出,致使自润滑效果减弱甚至消失^[39]。为解决这一问题,可以将液体润滑剂封装在微胶囊内,避免与基体材料直接接触,防止液体润滑油的泄漏。

Li 等人^[32]利用溶剂蒸发法制备了以纳米 SiO_2 粒子和润滑油为芯材、以聚砜为壁材的双组分自润滑微胶囊,将其嵌入环氧树脂形成自润滑涂层。摩擦磨损测试表明自润滑微胶囊的添加显著改善涂层摩擦性能,纯环氧树脂涂层的摩擦系数为 0.40,磨损率为 $3.86 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$ 。随微胶囊添加量增加,自润滑涂层的摩擦系数和磨损率降低,当微胶囊的质量分数达 10% 时(纳米 SiO_2 粒子含量占润滑油的 3%),分别降至最低值 0.157 和 $0.26 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{Nm}$,分别下降了 60.8% 和 93.3%。其优异自润滑性能源于微胶囊破裂后释放的润滑油与纳米 SiO_2 粒子协同作用,形成转移膜抑制表面疲劳磨损。同时纳米 SiO_2 粒子具有较高的热导率,能够有效地传递摩擦过程中产生的热量,减少热变形,进而有效降低涂层的摩擦系数和磨损率,进一步提升复合材料的自润滑性能,如图 7 所示。

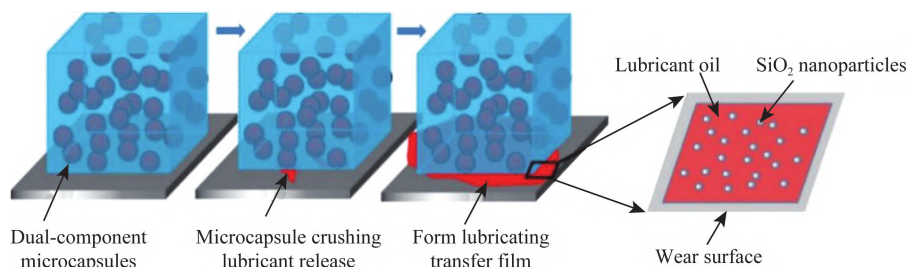


图 7 含双组分润滑剂微胶囊的自润滑环氧树脂复合材料的减摩机理示意图^[32]

Fig. 7 Friction reduction mechanism diagram of self-lubrication epoxy resin composite material containing two-component lubricant microcapsules^[32]

本课题组^[34]采用一锅法乳液光聚合法制备了以亚麻籽油为芯材、 SiO_2 /聚氨酯丙烯酸酯为壁材的自润滑微胶囊(SiO_2 /PUA 杂化微胶囊),将其嵌入环氧树脂中制备自润滑涂层。摩擦磨损测试表明 SiO_2 /PUA 杂化微胶囊的添加显著改善自润滑涂层的摩擦性能,纯环氧树脂涂层摩擦系数为 0.53,而微胶囊的质量分数为 10% 时,自润滑涂层摩擦系数降至 0.062,为纯涂层的 11.7%,此时自润滑效果最佳。其优异自润滑性源于亚麻籽油和 SiO_2 粒子协同作用,自润滑涂层受损后释放亚麻籽油,亚麻籽油在摩擦表面铺展形成连续的润滑膜,有效降低了摩擦表面的直接接触,减少了摩擦阻力。同时 SiO_2 粒子增强微胶囊机械强度,使其在

摩擦过程中不易破裂,减少了润滑剂的提前泄漏,保证了在复杂环境下涂层自润滑性能的稳定性。

3.4 微胶囊在防腐涂层中的应用

在涂层体系中直接添加缓蚀剂存在诸多问题。它易与涂层其他成分发生化学反应,改变涂层化学组成和微观结构,降低涂层质量和防护能力,同时缓蚀剂还易受外界因素影响从涂层中迁移出来,致使浓度降低,无法长效防腐,缩短防腐涂层使用寿命。将缓蚀剂微胶囊化可有效解决这些问题。微胶囊外壳能保护缓蚀剂,避免其与涂层其他成分反应,确保稳定性;微胶囊化还能实现缓蚀剂缓释,在涂层使用时,微胶囊根据环境变化缓慢释放缓蚀剂,保证其在涂层使用周期内维持稳定浓度,持续高效防腐。

Gite 等人^[40]通过界面聚合法制备了负载喹啉的聚脲微胶囊,并将其掺入聚氨酯(PU)涂层以研究防腐性能。微胶囊的添加明显改善了涂层的防腐性能,从腐蚀速率数据表明,未涂覆的低碳钢腐蚀速率为 2.016 mm/a,负载 4%微胶囊的 PU 涂层试样的腐蚀速率则降至 0.65 mm/a。这说明微胶囊的添加增强了 PU 涂层的防腐性能,有效减缓了金属的腐蚀速度。涂层优异的防腐性能得益于喹啉和微胶囊的协同作用。喹啉作为高效缓蚀剂,是涂层防腐的关键;微胶囊则充当载体,解决了喹啉直接添加时与涂层基体反应、缓蚀效率降低及易浸出等问题。二者结合,能在涂层受腐蚀时持续释放缓蚀剂修复阻挡层,显著提升防腐性能。

本课题组^[41]采用 Pickering 乳液法以 2-巯基苯并噻唑(MBT)为芯材、以聚(甲基丙烯酸缩水甘油酯)(PGMA)和聚苯胺(PANI)构成的复合结构为壁材的微胶囊将其加入环氧树脂成功制得防腐涂层。微胶囊的加入显著改变了涂层的防腐性能,纯环氧涂层 100 h 时划痕处现腐蚀产物,300 h 涂层严重腐蚀;含 1.0%微胶囊的涂层在 500 h 内腐蚀主要在划痕区,完好部分状况良好,腐蚀出现较晚。同时微胶囊的质量分数为 10%的涂层在 30 d 时的阻抗值相比纯环氧涂层提升约两个数量级,这说明有效地抑制了腐蚀。该涂层防腐效果优异源于 PANI 和 MBT 的协同作用,PANI 能够促进 Fe_2O_3 钝化层的形成,有效阻止水分等腐蚀性介质渗透到金属基底表面,降低金属发生腐蚀的可能性。与此同时,MBT 从微胶囊中释放出来并迁移至金属表面,形成固体吸附膜。这层吸附膜能够增加腐蚀反应的活化能,进而有效抑制金属的腐蚀过程,如图 8 所示。

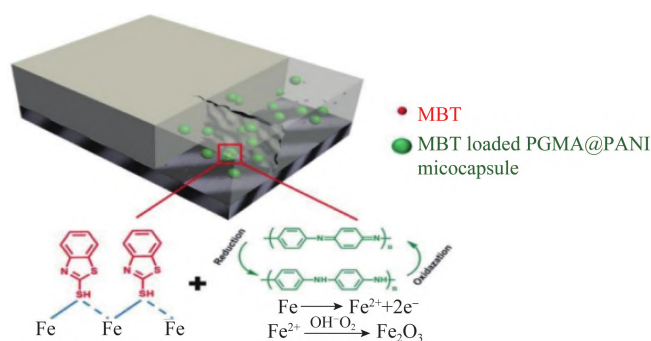


图 8 负载 MBT PGMA@PANI 微胶囊的双重防腐机制^[41]

Fig. 8 Load MBT PGMA@PANI Dual anti-corrosion mechanism of microcapsules^[41]

同时微胶囊的质量分数为 10%的涂层在 30 d 时的阻抗值相比纯环氧涂层提升约两个数量级,这说明有效地抑制了腐蚀。该涂层防腐效果优异源于 PANI 和 MBT 的协同作用,PANI 能够促进 Fe_2O_3 钝化层的形成,有效阻止水分等腐蚀性介质渗透到金属基底表面,降低金属发生腐蚀的可能性。与此同时,MBT 从微胶囊中释放出来并迁移至金属表面,形成固体吸附膜。这层吸附膜能够增加腐蚀反应的活化能,进而有效抑制金属的腐蚀过程,如图 8 所示。

3.5 微胶囊在防火涂层中的应用

微胶囊型防火涂层是指将阻燃剂等具有防火作用的物质封装在微胶囊内部,利用微胶囊的特殊性能赋予涂层防火功能。相较于传统防火涂层,微胶囊型防火涂层具有多方面优势。它解决了防火成分直接添加时易与涂层基体发生不良反应、易流失等问题。微胶囊能保护内部防火物质,避免其过早失效,实现防火成分的缓慢、持续释放,从而增强防火的长效性^[42]。

常怀春等人^[43]通过酚醛树脂对红磷进行包覆处理,成功制备出超细微胶囊化红磷。该制备工艺获得了理想的包覆效果,所制得的微胶囊化红磷平均粒径仅为 7.5 μm 。在此基础上,进一步采用高密度聚乙烯、乙烯醋酸乙烯共聚物对红磷、炭黑等成分进行包覆,以此制备阻燃电缆料。经测试,该阻燃电缆料在机械性能和阻燃性能方面均展现出优异的表现。将上述微胶囊化红磷应用于电缆料产品中发现,在添加量较低的情况下,即可显著提升材料的阻燃性能与机械性能,为电缆料产品的性能优化提供了一种有效的途径。

王金成等^[44]采用原位聚合法制备了三乙醇胺-甲醛树脂微胶囊膨胀型阻燃体系。研究发现,微胶囊化处理有效改善了阻燃体系与天然橡胶之间的相容性,提升了材料的热稳定性。同时降低了材料的放热率和烟密度,从而提高了材料的整体阻燃性能。此外材料的拉伸强度和断裂伸长率得到显著提高。

3.6 微胶囊在抗菌涂层中的应用

抗菌涂层可以使物体表面直接具有抗菌性,维持表面较低的细菌数,使消杀过程的工作量大幅度减少。然而若直接把抗菌剂添加到涂层中,容易使涂层的色泽度和机械性能以及抗菌性能降低,因此可以将抗菌剂

微胶囊化以提高抗菌涂层的性能。经常被用作抗菌剂的主要有纳米金属离子等。当涂层表面接触到微生物时,材料会释放抗菌剂杀死附着在涂层表面的微生物以达到抗菌的效果。

Pan 等人^[45]采用原位聚合法以纳米银溶液为芯材、脲醛树脂为壁材制备了微胶囊,将微胶囊与水性涂层相结合制备抗菌涂层。微胶囊的加入显著改善了涂层的抗菌性能,在玻璃基板表面对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别可达 80.7% 和 74.6%,在安豆木表面的抗菌率分别为 75.7% 和 71.0%,且微胶囊包覆率越高抗菌性能越好。这是因为微胶囊中的银离子发挥着重要的作用,它能破坏细菌细胞膜,与蛋白酶反应使其分解,让细菌失活。同时微胶囊壁材的微孔结构可使纳米银溶液缓慢释放银离子,持续发挥抗菌作用,延长抗菌时间,保障涂层持久抗菌性能。

Chong 等人^[46]通过原位聚合法以三聚氰胺-甲醛聚合物为壁材、8-羟基喹啉和丁香油的混合物为芯材,将其添加至环氧树脂中形成功能涂层。抗菌微胶囊的加入显著改善了涂层的抗菌性能,时间杀灭试验表明,含微胶囊的涂层与大肠杆菌接触 48 h,与溶珊瑚弧菌和河口希瓦氏菌接触 24 h,细菌均可被完全杀灭。此外,微胶囊的三聚氰胺-醛聚合物壳具备出色的机械强度,在涂层体系中,它能够有效分散应力,避免应力集中。这一特性可显著减少涂层出现裂纹和破损的情况,从而提升涂层的使用寿命,保障其在各种环境下的长期稳定使用。

3.7 微胶囊在自预警涂层中的应用

微胶囊型自预警涂层是一种智能功能涂层,它将具有特定响应功能的物质封装在微胶囊内,均匀分散于涂层体系中。当涂层因腐蚀、机械损伤、环境温湿度变化等因素出现异常时,微胶囊会发生破裂、分解或其他物理化学变化,释放出内部物质。这些物质通过产生颜色变化、荧光发射、电信号改变等可观测信号,实时直观地显示涂层的损伤、失效或被保护基体的相关异常状况,实现对涂层自身状态及被保护对象状态的自我预警功能^[47]。微胶囊型自预警涂层在多个领域有重要应用,能实时监测相关对象的状态并预警。

Zhang 等人^[48]利用溶剂蒸发法制备了以聚甲基丙烯酸甲酯为壁材、结晶紫内酯(CVL)和乙酸苯酯的混合物为芯材的微胶囊,将其与砂浆涂层混合制得具有自预警功能的砂浆涂层。当用手术刀在砂浆涂层表面划出裂痕,含微胶囊的砂浆涂层在裂纹处呈现蓝色。这是因为当微胶囊破裂时,微胶囊中所含的乙酸苯酯和 CVL 释放,随后 CVL 与水泥中的二氧化硅发生反应从而呈现蓝色。而不含微胶囊的砂浆涂层裂纹处无颜色变化,这表明微胶囊具有指示裂纹的功能。

本课题组^[49]采用光聚合法和乳液模板法制备了一种负载 8-羟基喹啉(8-HQ)的聚苯胺微球(8-HQ@PANI 微球),将其微球与光固化树脂混合制备具有防腐、自预警功能的智能涂层。当在制备的涂层表面进行人工划痕后,8-HQ 从 8-HQ@PANI 微球中释放,并与 Al^{3+} 络合,可以诱导明显的荧光,从而实现了对铝基表面早期腐蚀的有效捕获。经过 2 h 的盐雾作用后,含 8-HQ@PANI 微球涂层的划痕处出现明显荧光;空白涂层在盐雾作用 48 h 后,依然未观察到荧光现象。值得注意的是,在涂层的完整区域始终未检测到荧光,这种在损坏区域与完整区域之间的荧光差异,为直观观察涂层损坏区域的早期腐蚀情况提供了便利,有助于准确判断涂层的腐蚀状态。

4 结论

综上所述,本文对微胶囊的芯材、壁材及其特性进行了简要阐释。在此基础之上介绍了微胶囊的制备方法,原位聚合法、乳液聚合法以及溶剂蒸发法等多种工艺各有优缺点,制备策略须要依托壁材、芯材的种类以及制备条件进行选择。最后,本文对微胶囊在各类功能性涂层中的应用状况进行了系统综述,主要涉及自修复涂层、防腐涂层以及隔热保温涂层等领域。

尽管微胶囊型功能涂层在功能涂层的构筑已经呈现出显著的优势和广阔的前景,但与实际应用层面仍存在一定差距,仍须要持续开发高性能微胶囊以满足应用需求。在涂层加工及使用过程中,微胶囊壳层需具备足够机械强度以及阻隔性能,不仅能够避免涂层加工与施工中的机械应力易导致机械强度不足的微胶囊提前破裂,还可以确保长期储存稳定以及功能组分的活性保持。此外,微胶囊的功能化集成对于开发多功能涂层具有重要意义,兼具自修复、防腐、隔热等功能性的涂层能够匹配更多的应用场景,满足日益增长的市场

需求。因此,微胶囊及功能涂层的后续开发仍须要集中在提高微胶囊的综合性能以满足应用需求,并深入复杂结构微胶囊的构筑以实现多种功能赋予。同时,根据应用场景定制化设计所需功能的微胶囊,以及开发绿色且价格低廉的微胶囊壁材及芯材种类,有望降低使用成本并推进功能涂层的实际应用。

参 考 文 献

- [1] 梁晟源. 特种功能涂层的发展[J]. 涂层与防护, 2024, 45(6): 54-62.
- [2] 马国艳, 魏雯婧, 李洋, 等. 微胶囊制备技术与应用研究进展[J]. 高分子通报, 2025, 24(3): 1-9.
- [3] 孙坤, 张建英, 秦颖, 等. 微胶囊技术在特种涂层中的应用[J]. 涂料工业, 2020, 50(5): 80-88.
- [4] TEJERO-MARTIN D, REZVANI RAD M, MCDONALD A, et al. Beyond traditional coatings: a review on thermal-sprayed functional and smart coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2019, 28(4): 598-644.
- [5] 张妮娜, 张媛, 张新庄, 等. 微胶囊的合成及应用研究进展[J]. 石油化工应用, 2025, 44(3): 10-13.
- [6] 刘亚鹏, 单雨萱, 张伟, 等. 自修复微胶囊复合材料的研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(11): 3221-3226.
- [7] 杨宇珊, 孙浪涛. 复合功能微胶囊材料研究现状[J]. 上海纺织科技, 2025, 53(3): 25-28.
- [8] ZOTIADIS C, PATRIKALOS I, LOUKAIDOU V, et al. Self-healing coatings based on poly(urea-formaldehyde) microcapsules: in situ polymerization, capsule properties and application[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 161: 106475.
- [9] FENG L J, XING R W, WEI Q Y, et al. Improvement in corrosion protective performance of polyacrylate coating based on corrosion inhibitors microcapsules[J]. Materials Letters, 2023, 331: 133514.
- [10] YUAN Y, XIANG H Y, LIU G Y, et al. Fabrication of phase change microcapsules and their applications to anti-icing coating[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 27: 101516.
- [11] PENG H P, LI J, GU Y, et al. Effect of microencapsulation flame retardant on flame retardancy and mechanical properties of rigid polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(42): e54649.
- [12] LI K K, DONG X Y, LI J W, et al. Microcapsule-type multifunctional microwave absorbing material with self-warning and corrosion resistance performances[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 502: 157942.
- [13] RIBEIRO-SANTOS R, ANDRADE M, SANCHES-SILVA A. Application of encapsulated essential oils as antimicrobial agents in food packaging[J]. Current Opinion in Food Science, 2017, 14: 78-84.
- [14] LI H Y, CUI Y X, LI Z K, et al. Fabrication of microcapsules containing dual-functional tung oil and properties suitable for self-healing and self-lubricating coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 115: 164-171.
- [15] 卓祖优, 宋生南, 白小杰, 等. 天然高分子在微胶囊壁材中的应用[J]. 包装工程, 2021, 42(15): 112-121.
- [16] CHANG Y J, WU Z H, LIU E W. Fabrication of chitosan-encapsulated microcapsules containing wood wax oil for antibacterial self-healing wood coatings[J]. Industrial Crops and Products, 2024, 222: 119438.
- [17] WANG, X G, CHEN Z F, XU W, et al. Capric acid phase change microcapsules modified with graphene oxide for energy storage[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(24): 14834-14844.
- [18] YAO J L, YANG C P, ZHU C F, et al. Preparation process of epoxy resin microcapsules for self-healing coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 132: 440-444.
- [19] ZOU Y M, XIA Y X, YAN X X. Effect of melamine formaldehyde resin encapsulated UV acrylic resin primer microcapsules on the properties of UV primer coating[J]. Polymers, 2024, 16(16): 2308.
- [20] JI M, YUE F, HE Y P, et al. Preparation and performance assessment of high-strength polyurea microcapsules[J]. Powder Technology, 2024, 432: 119173.
- [21] LI Y J, XU L, JIANG Z N, et al. Paraffin@poly(methyl methacrylate) phase change microcapsules for thermal energy storage and temperature regulation[J]. ChemistrySelect, 2023, 8(18): e202203857.
- [22] YAN L, YAN Z Y, CHEN J, et al. Vanillin/silica microencapsulation for wood preservation[J]. Holzforschung, 2023, 77(7): 527-540.
- [23] ZHANG Y T, TAN C, ABBAS S, et al. Modified SPI improves the emulsion properties and oxidative stability of fish oil microcapsules[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 51: 108-117.
- [24] ZHU D Y, RONG M Z, ZHANG M Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: from design to preparation[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 49: 175-220.
- [25] LANG S N, ZHOU Q X. Synthesis and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules containing linseed oil for self-healing coating development[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 105: 99-110.
- [26] 徐朝阳, 余红伟, 陆刚, 等. 微胶囊的制备方法及应用进展[J]. 弹性体, 2019, 29(4): 78-82.
- [27] LU S F, SHEN T W, XING J W, et al. Preparation and characterization of cross-linked polyurethane shell microencapsulated phase

- change materials by interfacial polymerization[J]. *Materials Letters*, 2018, 211: 36-39.
- [28] XU D, YANG R. Efficient preparation and characterization of paraffin-based microcapsules by emulsion polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(21): 47552.
- [29] LEI M, JIANG F C, CAI J, et al. Facile microencapsulation of olive oil in porous starch granules: fabrication, characterization, and oxidative stability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 111: 755-761.
- [30] LI J Y, SHI H W, GU S H, et al. Polyamide microcapsules fabricated via spray drying and application in dual-component self-healing epoxy coating[J]. *Materials Today Communications*, 2025, 42: 111499.
- [31] ZUO J D, DONG B Q, XING F, et al. Preparation of polystyrene/sodium monofluorophosphate microcapsules by W/O/W solvent evaporation method[J]. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27(4): 1086-1092.
- [32] LI H Y, SHI N Q, JI J, et al. Preparation of microcapsules containing double-component lubricant and self-lubricating performance of polymer composites[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(5): 055302.
- [33] ZHANG Z, ZHANG S S, SU R R, et al. Controlled release mechanism and antibacterial effect of layer-by-layer self-assembly thyme oil microcapsule[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(6): 1427-1438.
- [34] LIU J Q, WU K Y, LIU R, et al. Robust SiO₂/polymer hybrid microcapsule synthesized via emulsion photo-polymerization and its application in self-lubricating coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 184: 107856.
- [35] 陈亚鑫. Pickering 乳液法构筑双室微胶囊及其应用[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
- [36] 张洋博, 尚玉, 张大庆, 等. 基于氧化石墨烯稳定 Pickering 乳液制备相变微胶囊的研究进展[J/OL]. *化工进展*, 1-16[2025-04-23].
- [37] WEN B, TIAN L H, WEI D Y, et al. The cores regulation of paraffin-chitosan phase change microcapsules for constant temperature building[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 672: 338-349.
- [38] ZHANG Q Q, CHEN Y X, LIU R, et al. Efficiently all-weather anti-icing and de-icing coatings enabled by polyaniline microcapsules encapsulated phase change materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156122.
- [39] REN Y L, ZHANG L, XIE G X, et al. A review on tribology of polymer composite coatings[J]. *Friction*, 2021, 9: 429-470.
- [40] GITE V V, TATIYA P D, MARATHE R J, et al. Microencapsulation of quinoline as a corrosion inhibitor in polyurea microcapsules for application in anticorrosive PU coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 83: 11-18.
- [41] DONG J H, PAN W H, LUO J, et al. Synthesis of inhibitor-loaded polyaniline microcapsules with dual anti-corrosion functions for protection of carbon steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 364: 137299.
- [42] DU L C, QU B J, XU Z J. Flammability characteristics and synergistic effect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(5): 995-1001.
- [43] 常怀春, 吕通建, 郭轶超, 等. 酚醛树脂为囊壁的微胶囊红磷的制备及其在电缆料中的阻燃应用[J]. *塑料工业*, 2011, 39(S1): 89-92.
- [44] WANG J C, CHEN Y H. Microencapsulation of intumescent flame-retardant agent: application to flame-retardant natural rubber composite[J]. *Journal of applied polymer science*, 2007, 104(3): 1828-1838.
- [45] PAN P, YAN X X. Preparation of antibacterial nanosilver solution microcapsules and their impact on the performance of andoung wood surface coating[J]. *Polymers*, 2023, 15(7): 1722.
- [46] CHONG Y B, SUN D W, ZHANG X, et al. Robust multifunctional microcapsules with antibacterial and anticorrosion features[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 496-508.
- [47] LIU J G, HUANG W R, ZHANG K L, et al. Early warning and self-repair properties of o-phenanthroline modified graphene oxide anti-corrosion coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 189: 108274.
- [48] ZHANG H H, WANG Q, LI Y, et al. Preparation and characterization of damage indication and self-healing microcapsules for surface micro-cracks in mortar coating[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(21): 52198.
- [49] ZHANG Q Q, LI W, LIU X Y, et al. Polyaniline microspheres with corrosion inhibition, corrosion sensing, and photothermal self-healing properties toward intelligent coating[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 16(1): 1461-1473.

(责任编辑:蒲锡鹏)