



高速气流冲击法制备陶瓷-金属复合粉体

陈启董¹, 郭文利¹, 戚利强^{1,2}

(1. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 2. 武汉大学 动力与机械学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 为了改善陶瓷粉体的分散性差、易团聚等缺点,同时赋予陶瓷颗粒新的表面特性,形成满足特定需求的陶瓷复合粉体,对比分析近几十年来广泛应用的粉体颗粒表面包覆改性技术,包括物理气相沉积法、化学气相沉积法、液相化学法、机械改性法等,重点对高速气流冲击改性的设备和原理进行详细论述,指出高速气流冲击改性技术在制备核-壳型复合颗粒时具有成本低、工艺简单、包覆膜致密均匀、对环境危害小等优点,更加适合于制备陶瓷-金属复合粉体。

关键词: 陶瓷-金属复合粉体; 表面改性; 高速气流冲击

中图分类号: TF123.7

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2015)01-0077-05

Fabrication of Ceramic-Metal Composite Powders by High Speed Airflow Impact

CHEN Qidong¹, GUO Wenli¹, QI Liqiang^{1,2}

(1. Institute of Nuclear and New Energy Technology,

Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. School of Power and Mechanical Engineering,

Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: To overcome the shortcomings of poor dispersion and agglomeration of ceramic powders, and add new surface properties to ceramic particles to produce composite powders meeting special demands, the main surface modification technologies developed in recent decades, including physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD), liquid phase method and mechano-chemistry method were compared and analyzed. The high speed airflow impact equipment and principle were discussed detailly. The high-speed airflow technology was pointed to be more suitable for preparing ceramic-metal composite powders due to its advantage of low cost, simple process, compact and uniform coating film, less harmful to the environment in the fabrication of core-shell composite particles.

Keywords: ceramic-metal composite powder; surface modification; high speed airflow impact

粉体的表面包覆是指在保持粉体原有性能的基础上,在颗粒表面涂覆另一种材料薄膜形成复合粉体,从而赋予基础粉体新的表面特性。陶瓷粉体具有许多优异的性能,如高强度、耐腐蚀、辐照肿胀效应好、高温稳定性好、与其他材料兼容性好,有的还具有优异的声、光、电、磁、力学性能,但同时也存在分散性不好、易团聚、热导率较差等缺点。通过在陶瓷粉体表面上包覆金属,就能在保留陶瓷粉体原有优秀性能的基础上,改善其性能的不足,并使表面产生新的物理、化学功能。物理气相沉积法、化学气相沉积法、液相化学法、机械化学法等都是近些年发展起来的粉体表面包覆方法。

1 粉体表面改性方法

1.1 气相沉积法

根据反应的类型可将气相沉积法分为物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD)。

物理气相沉积法是指利用弧光放电、等离子体等高能粒子将膜物质气化,然后将气化的膜物质涂覆在处于一定流动状态的被包覆粉体上。成膜物质在沉积过程中只发生物理变化,膜物质与被包覆颗粒之间主要靠范德华力的作用。物理气相沉积法中膜物质的气化方式主要包括真空蒸发沉积^[1]、溅射沉积^[2]和离子镀膜^[3]等,其优点是薄膜纯度高、致密,可重复性好,对微粒表面的预处理要求相对来说不高,废气废液造成的环境污染少。理论上,虽然所有能制成靶材的材料都能用来包覆其他粉体,但是物理气相沉积法需要真空条件,设备与生产成本低,基体材料容易产生辐照损伤,而且粉体需要在运动状态下才可能实现均匀包覆。物理气相沉积法形成的膜和颗粒的结合度不如化学气相沉积法,原因在于前者的相互作用力是范德华力,而后的相互作用力是化学键。

化学气相沉积法是先要将膜物质形成气相前驱体,然后该气相前驱体在高温等诱导条件下分解,在流动状态下的被包覆粉体表面生成固态沉积物。化学气相沉积法的关键是前驱体的选择和如何使反应气在粉体表面发生接触反应,以达到所需要的包覆效果。按照使颗粒形成流动状态的方法的不同,可以将化学气相

收稿日期: 2014-04-01, 修回日期: 2014-04-23。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 51302149。

第一作者简介: 陈启董(1991—),男,硕士研究生,研究方向为核科学与工程。E-mail: chenqidong_dream@126.com。

通信作者简介: 郭文利(1974—),女,博士,高级工程师,研究方向为核燃料循环与材料。E-mail: guowenlily@tsinghua.edu.cn。

沉积法分为振动床法^[4]、回转炉法^[5]、喷动床法^[6]和流化床法^[7]。化学气相沉积法具有薄膜覆盖性好,可在不规则表面沉积,纯度高、结合牢固和沉积温度相对物理气相沉积法低的优点,适合在粉体表面涂覆半导体材料(如 Si 等)、绝缘材料(如 SiO₂ 等)、金属膜(如 Mo、Pt、W 等)、耐火陶瓷材料(如 SiC、Al₂O₃、TiB₂、BN 等);缺点是设备昂贵,一般都需要真空设备,生产成本较高,同时化学计量无法精确控制,前驱体、尾气可能具有毒性、腐蚀性或易燃易爆的性质,对环境污染严重,且废气后处理困难。

1.2 液相化学法

相比于气相沉积法,液相化学法的能耗小、设备便宜,且更容易形成核-壳结构。常用于粉体包覆的液相化学法包括溶胶-凝胶法^[8]、沉淀法^[9]、水热法^[10]、化学镀法^[11]、非均匀形核法^[12]等,各个方法都有各自的优缺点。液相化学法的基本原理是先制备可溶性金属盐溶液,使膜元素呈离子或分子态,同时加入被包覆粉体,再选择一种合适的沉淀剂或用蒸发、升华、水解等方法使金属离子均匀沉淀或结晶出来并涂覆在被包覆粉体上,最后经过分离、干燥或煅烧等后处理得到复合粉体。该法主要用于氧化膜、氮化膜、金属膜(如 Cu、Ni、Co 等)对基体粉的包覆。液相化学法需要多种液体化学试剂,废液废气的不当处理会对环境造成污染,并且后续处理工序繁多,要经过颗粒与溶液分离、多次洗涤除去杂质、颗粒干燥的过程,还会因分离不完全而引入杂质。

闫海乐等^[8]以氧氯化锆和尿素为原料,水为溶剂,制得以 Zr(OH)₄ 形式存在的溶胶,在碳化硅基体表面涂覆,经凝胶、700 °C 煅烧,得到氧化锆薄膜。溶胶-凝胶法制得的复合粉体具有化学均匀性好、颗粒细小、粒径分布窄的特点,且反应容易进行,反应温度较低,但是所使用原料价格昂贵,一些有机物对健康有害,后处理繁琐、费时,容易出现收缩开裂。李洁等^[9]利用沉淀法制备了 Al₂O₃ 包覆 TiO₂ 的复合粉体,反应以 NaAlO₂ 为前驱体,通过调节液相 pH 得到 Al₂O₃ 沉淀。沉淀法的优点是过程简单,可大批量生产,但易混入杂质,分离比较麻烦。周超兰等^[13]利用化学镀法制备钴包覆碳化硅复合粉体。化学镀法是在无电源条件下,利用镀液自身的氧化还原反应进行镀膜。

1.3 机械改性法

与气相沉积法、液相化学法相比,机械方法不需要液体和粘合剂,操作步骤少,成本相对低,薄膜致密均匀,不产生对环境有害的物质,并适合许多材料的包覆。机械改性原理如图 1 所示。子颗粒与被包覆的母颗粒在机械力的作用下(以冲击力为主,包括颗粒间的摩擦、剪切等诸多力的作用)不断发生碰撞,子颗

粒可能发生反弹,直接“嵌入”基体表面或破裂,子颗粒在母颗粒表面逐渐凝聚,最后在母颗粒表面形成均匀的膜,从而完成包覆过程。在这个过程中,对设备转速、填充率和设备运行时间的控制十分重要。当包覆能量过低时,母颗粒与子颗粒之间的依附效果差,在后续运输及压缩过程可能出现母颗粒与子颗粒的分离;而过大的能量则有可能造成母粒子的破裂、磨损与腐蚀。机械改性法主要包括搅拌研磨法、球石研磨法和高速气流冲击法。这 3 种方法的原理相同,工艺上略有差别。搅拌研磨法^[14]是一个粉末的混合过程,粉末在三维运动混合机中不断地发生碰撞,受到机械力的作用,原理如图 2^[14]所示。球石研磨法^[15]在转轴和容器内壁之间加入球石作为传递能量的媒介,增强机械力的作用,完成粉体的包覆,图 3 给出了球石研磨法的工作原理^[15]。高速气流冲击法^[16]是颗粒在高速旋转的叶片和气流(压缩空气或保护气)的作用下,在循环管路或者腔体内进行对流运动,子颗粒与母颗粒间不断地发生碰撞形成包覆粉体,包覆的能量主要是气流的冲击力。

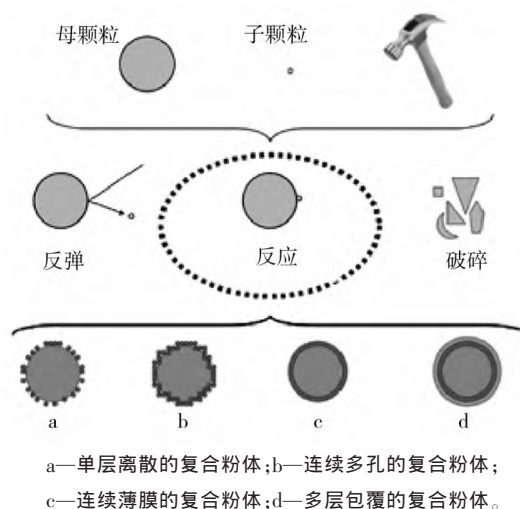


图 1 粉体包覆过程示意图

Fig. 1 Mechanical action on a powder mix of core particles and shell particles

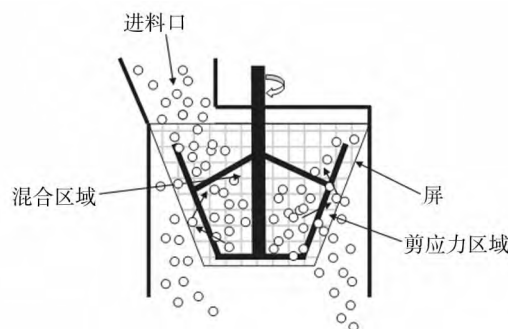


图 2 搅拌研磨法

Fig. 2 Illustration of comil mixing and shear zones

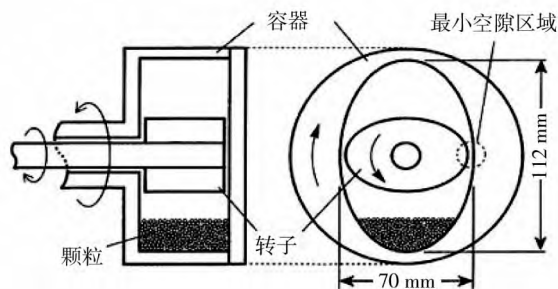


图 3 球石研磨法

Fig. 3 Schematic diagram of high-speed elliptical-rotor-type powder mixer

与搅拌研磨法、球石研磨法相比,高速气流冲击法的冲击力更大,剪切力更小,对于物质成膜更有利,粒子的磨损、破碎更少。该法制备复合粉体具有以下几个优点:1)成本较低,工艺和操作要求低;2)在实验过程中不产生废气废液,对环境的影响小;3)制备过程不需要粘合剂等液体,不需要干燥处理工艺;4)通过控制轴转速、设备运行时间、填充率、子母颗粒质量比等参数就能获得所需要的复合粉体,克服了化学方法过程复杂、难于控制、工艺复杂等缺点;5)包覆致密均匀,粉体复合效果好。由于子母颗粒间的库仑力、范德华力、子颗粒嵌入母颗粒、子母颗粒之间互锁等复杂的相互作用,对机械法成膜机理仍然缺乏理论认识,因此对各个物质体系的设备最佳运行参数还无法计算。

大量文献报道了利用高速气流冲击法对各种物质组合的体系进行的研究,包括硬脂酸镁包覆蔗糖丸芯(suglets)^[17-18]、滑石包覆微晶纤维素(cellets)^[19]、硬脂酸镁包覆二氧化硅^[20]、铝包覆铜^[15]、BN 包覆 TiB₂^[21]等,获得了叶轮转速、设备运行时间、子母颗粒质量比、填充率等参数。由于粉体体系的不同,很少见到对高速气流冲击法包覆层形成机理的研究,因此无法得到确定设备最佳运行参数的计算方法。也有学者对薄膜形成的机理进行了理论研究,例如对改进型 Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 粒子模型的研究^[22]和根据膜物质固定在基体上所需要的能量来确定运行参数的理论方法^[15]。文献[23]对机械改性法进行了数值模拟,但在数值模拟中时间步长的选取与颗粒的大小关系很大,如对粒径为 200 nm~1 μm 的颗粒,时间步长为 10⁻⁹ s,而对稍大的颗粒,时间步长也要取到 10⁻⁷~10⁻⁶ s,因此对数值计算模拟 1 s 或几秒需要很长的计算时间。同时,由于实际的颗粒数目巨大和有限的数值计算能力的限制,因此数值计算时的颗粒数要远远小于实际的颗粒数量。总之,缺乏对运行最佳参数的计算方法的认知使机械方法仍然停留在实验室阶段。如果能找到最佳的运行参数,就能够将机械改性法应用到工业化的大规模生产中。

2 高速气流冲击法

通过对近几十年来发展的粉体表面改性方法的分析比较,发现高速气流冲击法具有成本低、过程简单、环境影响小、薄膜效果好等诸多优点,这使它更加适合于制备陶瓷-金属复合粉体。当前高速气流冲击法的主流设备有日本奈良公司生产的高速气流冲击式粉体表面改性装置 Hybridizer^[24-25]和 Hosokawa Micron B.V.公司生产的高速剪切混合器(造粒器)Cyclomix^[18]。Ouabbas^[26]对 2 种设备同时进行实验,并用 Turbula 三维摆动混合机作为实验对照,经过实验数据分析发现,2 种设备都能改变母颗粒的表面性能,而相比 Cyclomix 设备,Hybridizer 制得的粉体颗粒的表面包覆膜更加均匀致密。其原因是 Cyclomix 设备的剪切力大,颗粒易磨损或破裂,而 Hybridizer 主要作用力是冲击力(用于将子颗粒嵌入母颗粒),剪切力较小,不易造成颗粒的破裂。

2.1 高速气流冲击式粉体表面包覆

图 4 为高速气流冲击式粉体表面改性设备 Hybridizer 的示意图^[27]。改性系统由 OM 混合机、定量计量装置、主机、收集装置和控制系统组成^[24],外壳上一般还会有冷却系统。主机是最重要的部分,该主机主要由转子、定子、叶片(6 个叶片)、循环回路等组成。颗粒在高速旋转的叶片产生的离心力与气流(压缩空气或惰性气体)的带动下在定子的腔室及循环回路中运动。在运动过程中,颗粒与颗粒、壁面、叶片之间产生碰撞、剪切、摩擦等作用力,子颗粒嵌入到母颗粒表面,逐渐完成颗粒的表面包覆。主机的运行转速一般在 5 000~16 000 r/min 之间,如此大的转速可以使包覆过程在几分钟甚至更短时间内完成。

Hybridizer 设备的基本功能^[24, 28]包括颗粒的固定化处理、成膜化处理和球形化处理 3 个过程。固定化处理是利用主机转子高速运转及其产生的高速气流对颗

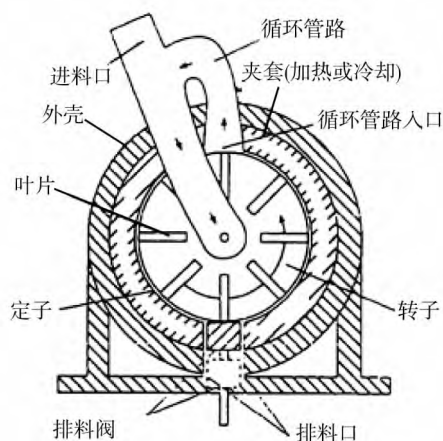


图 4 高速气流冲击式粉体表面改性装置 Hybridizer 主机示意图

Fig. 4 Apparatus design of high speed airflow impact equipment Hybridizer

粒产生的强大冲击力,将子颗粒嵌入母颗粒表面并固定,用于改善母颗粒的性能或者赋予母颗粒新的性能,如将阻燃材料与流动性好的颗粒作为子颗粒用于改善母颗粒这方面的性能。成膜化处理是在冲击力的作用下,产生局部高温,使熔点较低的子颗粒软化,呈膜状包覆在母颗粒表面。球形化处理是颗粒在各种复杂作用力下,被打磨成球状或近球状颗粒。以上功能并不一定都是单独存在的,往往是在同一个处理过程中同时出现的。Hybridizer 设备能完成许多材料间的复合,包括无机物、有机物、金属、非金属,是用途广泛的干式包覆设备,已用于电子、生物工程、医药、涂料、冶金、化妆品等行业。

高速气流冲击式粉体表面包覆法对粉体的要求^[24, 28]主要有几个方面:1)母颗粒粒径最好在 50~500 μm 之间,大于 500 μm 的母颗粒容易破碎;2)母颗粒与子颗粒的粒径比在 10:1 以上为好(子颗粒越小越好),一般要求子颗粒在 0.1~50 μm 之间;3)母颗粒是球形或不规则形状均可,但若是鳞片状或纤维状物质时,不易完成包覆,对子颗粒形状没有特别要求;4)进行成膜化处理时,子颗粒的软化点、玻璃化转变点等因素都应考虑,有时粒径大小等也十分重要;5)混合比一般由处理加工目的、用途来确定;6)有时需考虑粉体的带电性、母颗粒与子颗粒的硬度差等。理论上,有机物、无机物及金属之间都可以任意组合形成复合颗粒,但需充分考虑复合颗粒的目的、用途和成本再来决定颗粒的组合。

2.2 高速剪切混合器(造粒器)Cyclomix 粉体表面包覆

图 5 为高速剪切混合器(造粒器)Cyclomix 的示意图^[29]。Cyclomix 腔室的容积为 1 L,粉体的体积占腔室容积的 30%~100%。转轴与外壳连接在一起,该设计将密封环、轴承与粉体隔离开来,转轴上装有 4 组特殊形状的叶片。转轴的高速回转产生的离心力和腔室圆锥形的设计,使得粉体在随叶片作圆周运动的同时,沿着

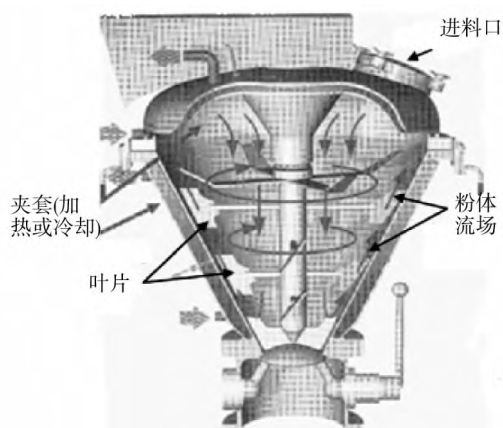


图 5 高速剪切混合器(造粒器)Cyclomix 主机示意图

Fig. 5 Apparatus design of high shear mixer Cyclomix

内壁从底部上升到顶部,直到到达搅拌叶片的边缘与上部的腔室处。在该过程中,巨大的剪应力被施加到颗粒上,团聚的颗粒被打散成非团聚的颗粒,子颗粒在范德华力和机械力的作用依附在母颗粒表面,接着颗粒开始在中央部位沉降,从而重复进行上升、下降、加速、减速的运动,同时不断地发生颗粒与颗粒、颗粒与叶片、颗粒与壁面之间的碰撞,团聚的颗粒不断被打散,子颗粒不断在母颗粒表面聚集,并逐渐在母颗粒表面形成均匀的包覆层。该设备的转速在 250~1 500 r/min 之间可调,处理时间在 30~600 s 之间。图 5 中给出了粒子在 Cyclomix 中的运动轨迹。

Cyclomix 设备常用来完成颗粒的混合、破碎等处理,但也被成功地用于粉体的表面包覆。Cyclomix 以其混合迅速、精密,产品容易排出、无残留,轴封在混合区域外面,冷却效率高,容易清洗等优点,广泛用于食品、药品、化学品、树脂、粉状涂料、有机调色剂等混合或表面包覆。

3 结语

陶瓷粉体可以通过表面包覆金属来改善其表面性能,提高陶瓷粉体的热导率,改善其易团聚、分散性不好的缺点,从而满足人们的需要。可以预见,随着科学技术的进步,高速气流冲击改性技术将进一步完善,有望制备出多功能、多组分的陶瓷-金属复合粒子,为陶瓷复合粉体的应用开辟更广阔的前景。

参考文献(References):

- [1] LEUSHAKE U, KRELLA T, SCHULZ U, et al. Microstructure and phase stability of EB-PVD alumina and alumina-zirconia for thermal barrier coating applications [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94/95: 131-136.
- [2] HARA M, HATANO Y, ABE T, et al. Hydrogen absorption by Pd-coated ZrNi prepared by using Barrel-Sputtering System [J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 320 (3): 265-271.
- [3] MARTIN P. Handbook of deposition technologies for films and coatings [M]. Boston: Amsterdam, 2010: 297-313.
- [4] CADORET L, ROSSIGNOL C, DEXPERT-GHYS J, et al. Chemical vapor deposition of silicon nanodots on TiO₂ submicronic powders in vibrated fluidized bed [J]. Materials Science and Engineering, 2010, 170: 41-50.
- [5] HE Zhenhua, TU Rong, HIROKAZU K, et al. Synthesis of SiC-SiO₂ core-shell powder by rotary chemical vapor deposition and its consolidation by spark plasma sintering [J]. Ceramics International, 2013, 39: 2605-2610.
- [6] CAUSSAT B, FERNANDO L, VAHLAS C. Hydrodynamic study of fine metallic powders in an original spouted bed contactor in view of chemical vapor deposition treatments [J]. Powder Technology, 2006, 165: 65-72.
- [7] CADORET L, REUGE N, PANNALA S, et al. Silicon chemical vapor deposition on macro and submicron powders in a fluidized bed [J].

- Powder Technology, 2009, 190: 185–191.
- [8] 闫海乐, 茹红强, 喻亮, 等. 溶胶-凝胶法陶瓷表面氧化锆薄膜的制备、性能及影响机制[J]. 材料保护, 2010, 43 (2): 9–13.
- [9] 李洁, 王勇, 王丽娜, 等. 氧化铝包覆对 TiO_2 颜料性能的影响及包覆过程机理研究[J]. 湖南科技大学学报, 2009, 24 (2): 98–103.
- [10] MIN B, MOON S M, CHO N H. Structural and dielectric features of Nb-doped nano-sized BaTiO_3 powders prepared by hydro-thermal synthesis methods[J]. Current Applied Physics, 2011, 11: 193–196.
- [11] HAI H T, AHN J G, KIM D J, et al. Developing process for coating copper particles with silver by electroless plating method[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 3788–3792.
- [12] QIAN Ma. Heterogeneous nucleation on potent spherical substrates during solidification[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 943–953.
- [13] 周超兰, 张高科, 甘慧慧. 化学镀法制备钴包覆碳化硅复合粉末的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33 (7): 6–9.
- [14] MATTHEW P, LAUREN E, RAJESH N, et al. Applying dry powder coatings to pharmaceutical powders using a comil for improving powder flow and bulk density[J]. Powder Technology, 2011, 212: 397–402.
- [15] IWASAKI T, SATOH M, ITO T. Determination of optimum operating conditions based on energy requirements for particle coating in a dry process [J]. Powder Technology, 2002, 123: 105–113.
- [16] LECOQ O, LAURENCE G, ALAIN C. High energy dry coating mixing: elements on velocities, temperatures and melting[J]. Advanced Powder Technology, 2011, 22: 184–189.
- [17] SATO A, SERRIS E, GROSSEAU P, et al. Effect of operating conditions on dry particle coating in a high shear mixer[J]. Powder Technology, 2012, 229: 97–103.
- [18] SATO A, SERRIS E, GROSSEAU P, et al. Experiment and simulation of dry particle coating[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 86: 164–172.
- [19] OTLES S, LECOQ O, DODDS J A. Dry particle high coating of biopowders: an energy approach[J]. Powder Technology, 2011, 208: 378–382.
- [20] THOMAS G, OUABBAS Y, GROSSEAU P, et al. Modeling the mean interaction forces between powder particles: application to silica gel-magnesium stearate mixtures[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 7500–7507.
- [21] 周婷婷, 冯彩梅. 高速气流冲击法制备 BN 包覆 TiB_2 复合粉末[J]. 武汉理工大学学报, 2004, 26 (8): 1–3.
- [22] MEI R, SHANG H, KLAUSNER J F, et al. A contact mode for the effect of particle coating on improving the flowability of cohesive powders[J]. Kona, 1997, 15: 132–141.
- [23] RAJESH D, CHEN Wenliang, AJIT M, et al. Numerical simulation of dry particle coating processes by the discrete element method[J]. Advanced Powder Technology, 2003, 34: 449–470.
- [24] 田中贵将, 菊地雄二, 小野宪次. 高速气流冲击式粉体表面改性装置——Hybridization 系统及应用[J]. 化工进展, 1993 (4): 10–20.
- [25] 吴翠平, 饶夫刚, 郑水林, 等. 高速冲击式粉体改性主机的三维建模与运动仿真[J]. 中国粉体技术, 2011, 17 (3): 47–50.
- [26] OUABBAS Y, CHAMAYOU A, GALET L, et al. Surface modification of silica particles by dry coating: characterization and powder ageing[J]. Powder Technology, 2009, 190: 200–209.
- [27] SUKASEM K, KUNIO S. Preparation of new WC-Co/TiC- Al_2O_3 composite materials with mechanically coated particles[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2001, 3: 1486–1492.
- [28] 盖国胜. 微纳米颗粒复合与功能化设计[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.
- [29] NG B H, KWAN C C, DING Y L, et al. Solids motion in a conical frustum-shaped high shear mixer granulator[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 67: 756–765.

(上接第 76 页)

参考文献 (References):

- [1] BROWN E N, KESSLER M R, SOTTOS N R, et al. In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene[J]. Journal of Microencapsulation, 2003, 20 (6): 719–730.
- [2] 刘永霞, 于才渊. 微胶囊技术的应用及其发展[J]. 中国粉体技术, 2003, 9 (3): 36–40.
- [3] SOO J P, SHIN Y S, LEE J R. Preparation and characterization of microcapsules containing lemon oil [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 241: 502–508.
- [4] 王岩, 万邱影. 农药 2,4-D 微胶囊悬浮剂的研制[J]. 广州化工, 2012, 40 (1): 78–79.
- [5] 韩志任, 杜有辰, 李刚, 等. 阿维菌素脲醛树脂微胶囊的制备及其缓释性能[J]. 农药学报, 2007, 9 (4): 405–410.
- [6] 王岩, 管清帅, 崔强, 等. 2,4-滴异辛酯微胶囊悬浮剂的制备[J]. 农药, 2013, 52 (9): 650–652.
- [7] CHATZI E G, KIPARISIDES C. Dynamics simulation of bimodal drop size distributions in low-coalescence batch dispersion system[J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47 (2): 445–456.
- [8] KUMBER S G, KULKARNI A R, DAVE A M, et al. Encapsulation efficiency and release kinetics of solid and liquid pesticides through urea formaldehyde crosslinked starch, guar gum, and starch-guar gum matrices[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82 (11): 2863–2866.