

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.022

环氧树脂界面改性剂对PPS/CFF复合材料性能的影响

向志东^{1,2}, 陶渊达³, 边祥成¹, 任帅¹, 张景辉¹, 陈骏希¹, 贺茂勇¹

(1. 太原工业学院材料工程系, 太原 030008; 2. 国能新疆化工有限公司, 乌鲁木齐 830014;

3. 东华大学材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201600)

摘要: 首先以4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)、4,4'-二氨基二苯硫醚(DDS)、4,4'-二氨基二苯二硫醚(DDDS)为主要原料, 分别合成了3种环氧树脂界面改性剂, 即四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯甲烷(TGDDM)、四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯硫醚(TGDDS)和四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯二硫醚(TGDDDS), 并对其分子结构和环氧值进行了分析研究。然后采用上述界面改性剂对碳纤维织物(CFF)进行表面处理, 并通过薄膜叠层法制备了聚苯硫醚(PPS)/CFF复合材料, 研究了界面改性剂对PPS/CFF复合材料力学性能、微观形貌和自修复性能的影响。结果表明, TGDDS不仅能促使PPS熔体充分浸润碳纤维, 而且可通过环氧基团与CF表面羟基等含氧基团的反应, 在复合材料界面处产生化学键连接, 从而使对应的PPS/CFF复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量分别达到417.3 MPa, 54.1 GPa, 279.7 MPa和39.5 GPa, 较未处理的PPS/CFF复合材料分别提升了约51.6%, 20.2%, 47.1%和38.6%。另外, 采用TGDDDS为界面改性剂制备的PPS/CFF复合材料具备较好的自修复性能, 其拉伸强度的自修复率为95.9%。

关键词: 聚苯硫醚; 碳纤维织物; 界面改性剂; 自修复

中图分类号: TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0148-06

Effect of Epoxy Resin Interface Modifier on Properties of PPS/CFF Composites

Xiang Zhidong^{1,2}, Tao Yuanda³, Bian Xiangcheng¹, Ren Shuai¹, Zhang Jinghui¹, Chen Junxi¹, He Maoyong¹

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China; 2. CHN Energy Xinjiang Chemical Co., Ltd., Urumqi 830014, China; 3. College of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201600, China)

Abstract : Three kinds of epoxy resin interface modifiers such as tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM), tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylsulfide (TGDDS) and tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenyl disulfide (TGDDDS) were synthesized with 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM), 4,4'-diaminodiphenylsulfide (DDS) and 4,4'-diaminodiphenyldisulfide (DDDS) used as raw materials, the molecular structure and epoxy value of the three interface modifiers were also investigated. Then, the surface treatment of carbon fiber fabric (CFF) was carried out by using the three interface modifiers, and the polyphenylene sulfide (PPS)/CFF composites were prepared by layer-by-layer film laminating method. The effects of the three interfacial modifiers on the mechanical properties, micro-morphology and self-healing performance of PPS/CFF composites were also studied. The results show that TGDDS can not only make the PPS melt fully infiltrate the carbon fiber, but also produce chemical bonds at the interface of the composites through the reaction of epoxy groups with oxygen containing groups such as hydroxyl groups on the carbon fiber surface. Therefore, the tensile strength, tensile modulus, flexural strength and flexural modulus of PPS/CFF composite reach 417.3 MPa, 54.1 GPa, 279.7 MPa and 39.5 GPa respectively, which are about 51.6%, 20.2%, 47.1% and 38.6% higher than those of untreated PPS/CFF composite. Additionally, the PPS/CFF composite prepared by using TGDDDS as interface modifier has better self-healing properties, and the self-healing rate of its tensile strength is 95.9%.

Keywords : polyphenylene sulfide ; carbon fiber fabric ; interface modifier ; self-healing

基金项目: 太原工业学院引进人才科研资助项目(2022KJ045)

通信作者: 边祥成, 博士, 正高级工程师, 研究方向为纤维增强聚苯硫醚复合材料的研发

收稿日期: 2023-08-12

引用格式: 向志东, 陶渊达, 边祥成, 等. 环氧树脂界面改性剂对PPS/CFF复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10): 148-153.

Xiang Zhidong, Tao Yuanda, Bian Xiangcheng, et al. Effect of epoxy resin interface modifier on properties of PPS/CFF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 148-153.

碳纤维增强环氧树脂复合材料具备高模量、高比强度以及优异的热稳定性和化学稳定性^[1],被广泛应用于航空航天、风力发电、压力容器等领域。然而,环氧树脂/碳纤维复合材料属于热固性材料,其回收再利用成本高,且易造成环境污染。近年来,由特种热塑性树脂[如聚苯硫醚(PPS)、聚醚醚酮等]作为树脂基体制备的碳纤维复合材料,因具备热塑性且易于回收的特点以及拥有污染小、易成型等优势,发展迅速,成为环氧树脂/碳纤维复合材料的潜在替代材料。其中,PPS的热稳定性、阻燃性能和耐化学腐蚀性优异,且刚性较高,故碳纤维增强PPS复合材料的应用研究愈发受到研究人员的关注^[2]。

但是,PPS/碳纤维复合材料的性能与碳纤维含量、界面黏结强度以及成型工艺等因素息息相关^[3-4]。其中,提升复合材料界面强度成为高性能PPS/碳纤维复合材料制备的关键^[5]。为此,研究人员在碳纤维表面处理^[2,6-8](如强酸氧化、热氧化、等离子体辐照、硅烷偶联剂改性、环状苯硫醚低聚物处理等)和添加增容剂^[9](氨基化PPS、羧基化PPS等)等方面,开展了大量研究工作。其中,张坤等^[8]采用四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯醚处理已除浆碳纤维,有效提升了PPS/碳纤维复合材料的拉伸和弯曲性能。尽管,上述碳纤维表面处理方法在提升复合材料力学性能方面取得了较好的效果,但是所采用的界面改性剂在分子结构方面与PPS存在差异,物理增容效果还有待进一步提升。考虑到PPS分子结构与碳纤维表面存在的含氧基团^[10](如羟基、羧基等)可发生化学反应,笔者合成了与PPS分子结构相同的环氧树脂界面改性剂——四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯硫醚(TGDDS)对碳纤维织物(CFF)进行表面处理,以期在复合材料界面处同时实现物理增容与化学增容,进而提升复合材料力学性能。同时,笔者合成了另外两种环氧树脂界面改性剂——四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯甲烷(TGDDM)^[11]和四缩水甘油基-4,4'-二氨基二苯二硫醚(TGDDDS),并通过薄膜叠层法制备PPS/CFF复合材料,研究了这3种界面改性剂对复合材料力学性能、微观形貌和自修复性能的影响,制备的PPS/CFF复合材料同时具备可重复加工性、可再生等优势,有望成为纤维增强环氧树脂复合材料的潜在替代材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

平纹CFF:T300-1000,日本东丽公司;

PPS薄膜:太原工业学院实验室自制;

环氧氯丙烷(ECH):分析纯,天津市光复精细化工研究所;

4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM):99%,萨恩化学技术(上海)有限公司;

4,4'-二氨基二苯硫醚(DDS):98%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

4,4'-二氨基二苯二硫醚(DDDS):98%,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

平板硫化机:BP-8170-A-20T型,东莞市宝品精密仪器有限公司;

复合型材切割机:DL W7732型,泰州市德隆数控设备有限公司;

万能材料试验机:AI-7000M型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

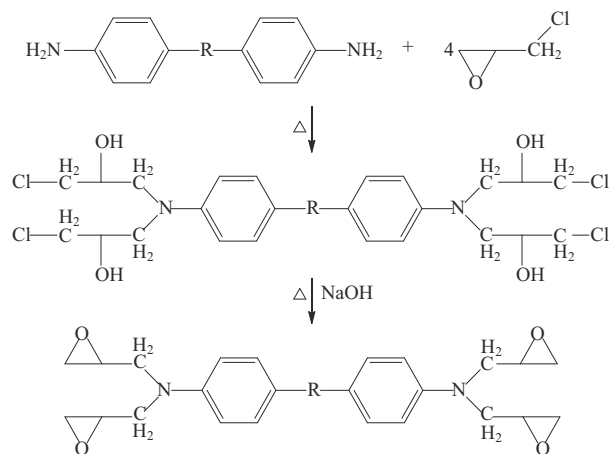
旋转蒸发器:YRE-2010型,巩义市予华仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27型,德国布鲁克公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7200F型,日本电子株式会社。

1.3 界面改性剂的合成

界面改性剂的合成反应如图1所示。在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中,加入35 mL ECH以及乙二醇和去离子水;搅拌混合(200 r/min),待水浴加热至50℃后,分5次(间隔时间为30 min)加入一定量的DDM(DDS或DDDS),保证ECH与DDM(DDS或DDDS)的物质的量比为4.5:1,搅拌反应(60℃)至溶液变得黏稠时,加入一定量的丙



TGDDM, TGDDS 和 TGDDDS 中的 R 分别为 C, S 和 S—S

图1 环氧树脂界面改性剂合成的化学反应示意图

酮,继续反应5 h;然后继续加入丙酮,待溶液透明后冷却至30℃,调高搅拌速度至300 r/min,分5次(间隔时间为5 min)缓慢加入NaOH溶液进行闭环反应(40℃,1 h);环化结束后加入约50 mL甲苯,搅拌15 min后进行分液处理,将油相经旋转蒸发仪脱除溶剂(50℃,40 r/min,12 h),制得TGDDM, TGDDS和TGDDDS。

1.4 PPS/CFF复合材料的制备

采用浓硝酸对CFF进行处理(室温,7 d),然后用去离子水洗涤至中性,真空烘干(120℃,4 h)备用;采用TGDDM, TGDDS及TGDDDS的丙酮溶液(质量浓度为4%),对上述CFF进行表面处理(室温,12 h),烘干(80℃,24 h)后备用,分别以CFF-C, CFF-S, CFF-SS标记,未处理的CFF标记为CFF-0。

PPS/CFF复合材料采用薄膜叠层法制备,成型工艺设置如图2所示。首先,将模具预热至300℃,随后将PPS和CFF按一定顺序叠放在模具中(碳纤维质量分数约为60%),放入平板硫化机后合模,升温至330℃,按阶梯升压后冷却至室温,制得PPS/CFF复合材料,分别标记为PPS/CFF-C, PPS/CFF-S, PPS/CFF-SS和PPS/CFF-0。

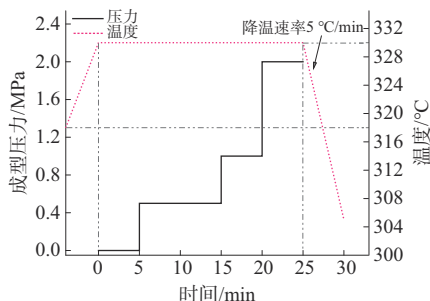


图2 PPS/CFF复合材料制备中的成型工艺设置

1.5 测试与表征

(1) FTIR 表征。

使用KBr压片法制样,KBr与试样的质量比为100:1,扫描波数范围为4 000~600 cm⁻¹,扫描次数64次,分辨率4 cm⁻¹。

(2)环氧值测试。

依据GB/T 1677-2008,采用盐酸-丙酮法测定3种界面改性剂的环氧值。其中,盐酸-丙酮溶液的浓度为0.2 mol/L,NaOH标准溶液浓度为0.1 mol/L,甲酚红作为指示剂。按式(1)计算环氧值:

$$E = \frac{(V_0 - V_1) \cdot C}{10m} \quad (1)$$

式中:E为环氧值,单位mol/100 g;V₀为空白对

照组滴定消耗NaOH溶液体积,单位mL;V₁为实验组消耗的NaOH溶液体积,单位mL;C为NaOH乙醇溶液浓度,单位mol/L;m为试样质量,单位g。

(3)力学性能测试。

依据ASTM D3039-2014对试样进行拉伸性能测试,拉伸试样尺寸为120 mm×10 mm×2 mm,拉伸速度为2 mm/min,每组测试5个试样,取平均值;

依据ASTM D7264-2015对试样进行弯曲性能测试,弯曲试样尺寸为78 mm×13 mm×2 mm,测试速度为1 mm/min,试样跨厚比为32:1,每组测试5个试样,取平均值。

(4) SEM 表征。

将拉伸试样断面进行喷金处理后,采用SEM观察PPS/CFF复合材料拉伸断面的微观形貌。

(5)自修复性能测试。

将拉伸试样预拉伸1 mm,形成一定的微观损伤,然后分为两组,分别为自修复组和对照组1。将自修复组放入200℃烘箱处理12 h,对照组1试样室温静置同等时间;未预拉伸试样作为对照组2,室温静置同等时间。然后将上述全部试样进行拉伸性能测试,并采用拉伸强度来表征试样的界面自修复效果。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂界面改性剂的FTIR 分析

环氧树脂界面改性剂及其合成原料的FTIR谱图如图3所示。图3中,3 100~2 800 cm⁻¹处的振动峰为甲基和亚甲基中C—H键的对称与非对称伸缩振动峰;3 600~3 200 cm⁻¹处的振动峰为羟基的伸缩振动峰;3 500~3 200 cm⁻¹范围内中等强度特征峰为DDM, DDS, DDDS中N—H键的伸缩振动吸收峰^[12](图中圆圈处);TGDDM, TGDDS, TDDDS中存在明显的羟基特征峰和C—H伸缩振动特征峰,而N—H键特征峰却几乎不存在,这说明3种环氧树脂界面改性剂均成功合成。另外, TGDDM, TGDDS,

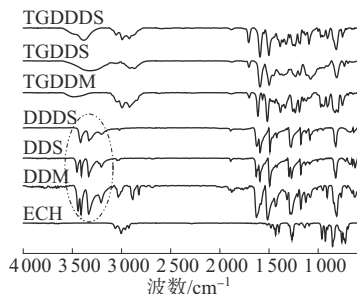


图3 环氧树脂界面改性剂及其相关原料的FTIR谱图

TDDDS在 $1\,260\text{ cm}^{-1}$ 和 910 cm^{-1} 处左右出现了环氧基团的对称与非对称轴向变形振动峰^[13],充分说明了笔者按照既定合成路线(如图1所示),成功制备了环氧树脂界面改性剂。

2.2 环氧树脂界面改性剂的环氧值分析

上述3种环氧树脂界面改性剂的环氧值见表1,理论环氧值为根据化学式计算得出的环氧值,实际环氧值为根据盐酸-丙酮法得出的环氧值,纯度为实际环氧值和理论环氧值的比值百分数。由表1看出,TGDDM,TGDDS和TGDDDS的纯度分别为63.8%,53.3%和58.3%。上述3种环氧树脂界面改性剂的合成原料DDM,DDS和DDDS皆为固相且熔点不同,在环氧树脂界面改性剂合成反应中,存在传热不均现象,局部高温可能导致氯醇与未反应二胺的缩合反应,致使其反应产物的纯度有所不同。另外,DDM,DDS和DDDS中苯环之间的桥键不同,苯环围绕桥键的内旋转活动存在差异,进而影响环氧树脂界面改性剂合成过程中胺基与环氧基的碰撞几率,最终导致TGDDM,TGDDS和TGDDDS纯度差异。

表1 环氧树脂界面改性剂的环氧值分析结果

界面改性剂	理论环氧值/ [$\text{mol}\cdot(100\text{ g})^{-1}$]	实际环氧值/ [$\text{mol}\cdot(100\text{ g})^{-1}$]	纯度/%
TGDDM	0.94	0.60	63.8
TGDDS	0.90	0.48	53.3
TGDDDS	0.84	0.49	58.3

2.3 PPS/CFF复合材料的力学性能分析

PPS/CFF复合材料的拉伸性能和弯曲性能如图4所示。由图4a和图4b可以明显看出,环氧树脂界面改性剂对PPS/CFF复合材料的强度和刚度都有一定的提升作用。其中,TGDDS处理的PPS/CFF-S复合材料的力学性能最好,其拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量分别达到417.3 MPa,54.1 GPa,279.7 MPa和39.5 GPa,较PPS/CFF-0复合材料分别提升了约51.6%,20.2%,47.1%和38.6%。一方面,TGDDS与PPS具有相同的ph-S-ph(ph表示苯环)分子结构,二者间的物理相容性较强;另一方面,TGDDS中的环氧基团可以与碳纤维表面的羟基等活性基团发生反应,可以实现原位化学增容效果,从而使PPS/CFF-S复合材料的综合力学性能较优。尽管,TGDDM和TGDDDS同样存在上述界面化学增容效果,但是其与PPS之间的物理增容较弱,以此使得PPS/CFF-C复合材料和PPS/

CFF-SS复合材料的力学性能改善效果不理想。另外,环氧树脂界面改性剂尽管存在明显的增容作用,但是上述复合材料的强度和模量数值普遍较低,可能与碳纤维含量较大(质量分数约为60%),引发PPS树脂熔体无法充分浸润碳纤维有关,这与文献[14]报道结果相符合。

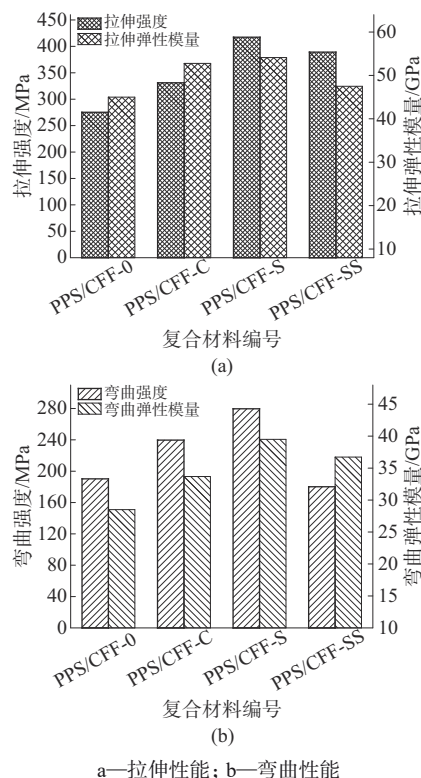


图4 不同界面改性剂处理的PPS/CFF复合材料的力学性能

2.4 PPS/CFF复合材料的SEM分析

PPS/CFF复合材料拉伸断面的微观形态如图5所示。PPS/CFF-0复合材料拉伸断面中,碳纤维表面的犁状沟槽清晰可见(见图5a₂),可见碳纤维浸润效果较差,这造成了该类复合材料具有最差的强度和模量。然而,碳纤维经环氧树脂界面改性剂处理后,其被PPS熔体浸润程度有不同程度的提升(见图5b₁至图5d₂)。其中,PPS/CFF-S复合材料中碳纤维的浸润程度最优(见图5c₂),碳纤维表面被聚合物包裹,这可能源于TGDDS存在与PPS相同的分子结构,显著降低了PPS熔体与碳纤维之间的表面张力,致使碳纤维被充分浸润;再者,TGDDS的环氧基团与碳纤维表面的含氧基团之间的化学反应,在成型过程中可以形成化学键连接,最终使得PPS/CFF-S复合材料具备最佳的综合力学性能。另外,尽管在PPS基体与碳纤维之间存在上述相同的化学键连接,但是由于TGDDM和TGDDDS与PPS的分子结

构存在差异,致使相应复合材料中的碳纤维浸润程度要弱于PPS/CFF-S复合材料的碳纤维浸润程度,进而造成PPS/CFF-C和PPS/CFF-SS复合材料相对较差的强度和模量。

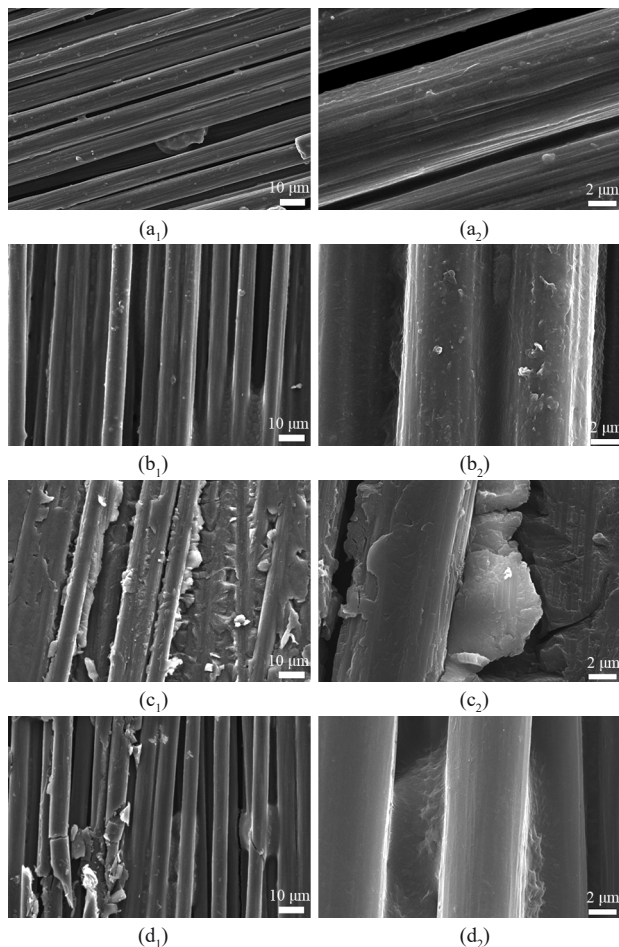


图5 PPS/CFF复合材料拉伸断面的微观形貌(左图放大1 000倍,右图放大5 000倍)

2.5 PPS/CFF复合材料的自修复性能分析

环氧树脂界面改性剂对PPS/CFF复合材料自修复性能的影响如图6所示。笔者采用自修复率(即自修复组拉伸强度与对照组2拉伸强度的比值百分数)来表征PPS/CFF复合材料的自修复性能。由图6可知,相对于对照组1,自修复组的拉伸强度均有所提升,表明PPS/CFF复合材料皆存在一定的自修复性能,经计算,PPS/CFF-0,PPS/CFF-C,PPS/CFF-S和PPS/CFF-SS的自修复率分别为85.9%,85.7%,88.0%和95.9%。PPS/CFF-0,PPS/CFF-C和PPS/CFF-S复合材料的自修复性,可能源于复合材料中PPS基体相中未结晶完善的区域在热处理过程

中,进一步趋于结晶完善所导致。再者,PPS/CFF-SS复合材料界面处TGDDDS中断裂的二硫键经热处理后,可能发生自愈合现象^[15-16],从而提高了复合材料的界面强度,最终促使PPS/CFF-SS复合材料呈现出较高的自修复率。

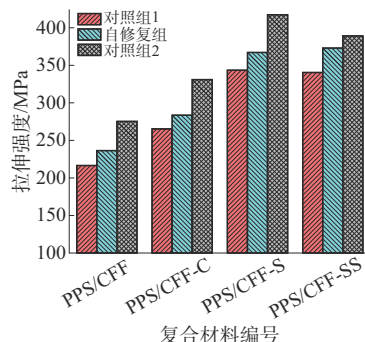


图6 PPS/CFF复合材料的自修复性能

3 结论

首先利用DDM,DDS,DDDS以及ECH为主要原料制备了3种环氧树脂界面改性剂TGMDM,TGDDS和TGDDDS,然后采用上述环氧树脂界面改性剂对CFF进行表面处理,并通过薄膜叠层法制备了PPS/CFF复合材料,并对其力学性能和微观形貌等进行了分析研究,得出了以下结论。

(1) FTIR谱图和环氧值测试研究结果表明,成功合成了3种环氧树脂界面改性剂TGDDM,TGDDS和TGDDDS。

(2)高碳纤维含量不利于PPS熔体对碳纤维的充分浸润,致使PPS/CFF-0复合材料的综合力学性能较差;通过环氧树脂界面改性剂TGDDS对碳纤维表面处理,碳纤维的浸润程度不仅有所提升,而且复合材料的界面强度也显著增强,使得PPS/CFF-S复合材料的综合力学性能有所改善,其拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量分别较PPS/CFF-0复合材料提升了约51.6%,20.2%,47.1%和38.6%。

(3)基于双硫键的动态键合特性,由TGDDDS为界面改性剂制备的PPS/CFF-SS复合材料拉伸强度的自修复率可以达到95.9%。

参考文献

- 田梓赏,王玉琪,侯相林.碳纤维增强环氧树脂复合材料的化学回收与再利用研究进展[J].新型炭材料,2022,37(6):1 021-1 045.
Tian Zishang, Wang Yuqi, Hou Xianglin. Review of chemical recycling and reuse of carbon fiber reinforced epoxy resin composites [J]. New Carbon Materials, 2022, 37(6): 1 021-1 045.

- [2] Qiu X T, Gu A Q, Tang S Q, et al. Tribological properties of cyclic phenylene sulfide heat-treated carbon fiber/polyphenylene sulfide composites[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(2):1 408–1 420.
- [3] Oshima S, Higuchi R, Kato M, et al. Cooling rate-dependent mechanical properties of polyphenylene sulfide (PPS) and carbon fiber reinforced PPS (CF/PPS)[J]. *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, 2023, 164. DOI:10.1016/j.compositesa.2022.107250.
- [4] Șerban A. Automatic detection of fiber orientation on CF/PPS composite materials with 5-harness satin weave[J]. *Fibers and Polymers*, 2016, 17(11):1 925–1 933.
- [5] Yu L, Wang K, Guan Y F, et al. Effect of carbon fiber surface properties on carbon fiber/polyphenylene sulfide composite interfacial property[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44(3):2 005–2 015.
- [6] Ucpinar B, Aytac A. Influence of different surface-coated carbon fibers on the properties of the poly(phenylene sulfide) composites [J]. *Journal of Composite Materials*, 2019, 53(8):1 123–1 132.
- [7] Hu J Q, Li F, Wang B, et al. A two-step combination strategy for significantly enhancing the interfacial adhesion of CF/PPS composites; The liquid-phase oxidation followed by grafting of silane coupling agent[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 191. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.107966.
- [8] 张坤, 龚跃武, 张守玉, 等. 界面改性剂对聚苯硫醚/碳纤维复合材料力学和热力学性能的影响[J]. *塑料工业*, 2013, 41(1):100–103. Zhang Kun, Gong Yuewu, Zhang Shouyu, et al. Effect of interface modifier on the mechanical and thermal properties on PPS/CF composites[J]. *China Plastics Industry*, 2013, 41(1):100–103.
- [9] Ren H H, Xu D X, Yan G M, et al. Effect of carboxylic polyphenylene sulfide on the micromechanical properties of polyphenylene sulfide/carbon fiber composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 146:65–72.
- [10] Yao L L, Lu Y G, Zhang C Y, et al. Sizing carbon fiber by in situ polymerization of maleic acid and glycerol for reinforcing polyamide 66[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(24). DOI:10.1002/app.52328.
- [11] Zhang F F, Zong L S, Bao F, et al. Novel phthalazinone-bearing tetrafunctional epoxy: Synthesis, characterization, and their toughening application for TGDDM system[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(4):635–644.
- [12] Meng J J, Zeng Y S, Chen P F, et al. Flame retardancy and mechanical properties of bio-based furan epoxy resins with high crosslink density[J]. *Macromolecular Materials*, 2020, 305(1). DOI:10.1002/mame.201900587.
- [13] Ruiz Q, Pourchet S, Placet V, et al. New eco-friendly synthesized thermosets from isoeugenol-based epoxy resins[J]. *Polymers*, 2020, 12(1). DOI:10.3390/polym12010229.
- [14] 乔允允, 李俊峰, 姜燕, 等. 表面处理对碳纤维/聚苯硫醚复合材料性能的影响[J]. *合成纤维工业*, 2017, 40(5):7–11. Qiao Yunyun, Li Junfeng, Jiang Yan, et al. Effect of surface treatment on properties of carbonfiber/polyphenylene sulfide composites[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2017, 40(5):7–11.
- [15] Matxain J M, Asua J M, Ruiperez F. Design of new disulfide-based organic compounds for the improvement of self-healing materials[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(3): 1 758–1 770.
- [16] Zhang L D, Qiu T, Zhu Z Q, et al. Self-healing polycaprolactone networks through thermo-induced reversible disulfide bond formation[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2018, 39(20). DOI:10.1002/marc.201800121.