

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.07.006

液化 MDI 作活化剂制备 MC 尼龙

黄振强,张彦飞,张鹏,赵雪婷,杨浩

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要:以液化二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)为活化剂,乙醇钠为催化剂,制备了浇铸(MC)尼龙,并对聚合过程和产物进行了测试。结果表明,MC 尼龙体系存在明显的低黏度平台,且随着催化剂-活化剂用量的增加,平台期逐渐变短,聚合反应速率加快,到达放热峰值温度的时间也相应变短;在催化剂-活化剂用量恒定时,随着活性料中水分含量的增加,MC 尼龙体系的聚合速率逐渐变慢,到达放热峰值温度的时间随之变长。此外,MC 尼龙的力学性能和单体转化率基本不受催化剂-活化剂用量和活性料中水分含量($\leq 0.3 \text{ mg/g}$)的影响,其拉伸强度均大于 85 MPa,弯曲强度均大于 92 MPa,波动幅度均小于 5 MPa,且单体转化率均大于 98%。总之,以液化 MDI 作活化剂的 MC 尼龙体系呈现了较好的工艺稳定性,具有一定的应用价值。

关键词:浇铸尼龙;液化二苯甲烷二异氰酸酯;聚合黏度;水分含量

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)07-0027-06

Preparation of MC Nylon Using Liquefied MDI as Activator

Huang Zhenqiang, Zhang Yanfei, Zhang Peng, Zhao Xueting, Yang Hao

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Using liquefied MDI as an activator and sodium ethoxide as a catalyst, MC nylon was prepared, and the polymerization process and products were tested. The results demonstrate that there are evident low viscosity platforms in the MC nylon system. Moreover, as the amount of catalyst-activator increases, the time corresponding to this low-viscosity platform gradually becomes shorter, the polymerization reaction rate increases, and the time required to reach the exothermic peak temperature becomes correspondingly shorter. When the amount of catalyst-activator is constant, as the moisture content in the active material increase, the polymerization rate of the MC nylon system gradually slow down, and the time required to reach the exothermic peak temperature become longer. Additionally, the mechanical properties of MC nylon and the conversion rate of monomers were basically not affected by the amount of catalyst-activator and the moisture content in the active material ($\leq 0.3 \text{ mg/g}$). The tensile strength and flexural strength of the polymerization product are all greater than 85 MPa and 92 MPa, respectively. What's more, the monomer conversion rate of the system is greater than 98%. In conclusion, the MC nylon system with liquefied MDI as the activator exhibited good process stability and had certain application value.

Keywords : MC nylon ; liquefied MDI ; polymerization viscosity ; moisture content

单体浇铸尼龙(MC 尼龙)是由己内酰胺(CPL)通过碱性阴离子开环聚合得到的一种高性能工程塑料^[1],与水解缩聚得到的普通 PA6 相比,MC 尼龙在力学性能、吸水性、耐磨性等方面性能更佳^[2-3]。MC 尼龙的制备工艺简单易行,在国内已有约 60 年的工业应用历史^[4],使用的成型工艺主要有:静态浇铸成型、离心浇铸成型、连续挤出成型等^[5-6],在近几

年也出现了一些将 MC 尼龙应用于复合材料成型的新工艺,如:热塑性树脂传递模塑(T-RTM)、真空辅助树脂传递模塑(VARTM)、反应注射拉挤等^[7-12]。

MC 尼龙的聚合过程可简单描述为:在催化剂和活化剂的作用下己内酰胺阴离子开环并插入到活性较强的 N-酰化己内酰胺中形成高聚物分子链的过程^[13]。其中 N-酰化己内酰胺为分子链的增长点,

通讯作者:张彦飞,博士,副教授,主要从事复合材料成型工艺研究 E-mail: zhangyanfei208@sina.com

收稿日期:2020-05-18

引用格式:黄振强,张彦飞,张鹏,等.液化 MDI 作活化剂制备 MC 尼龙[J].工程塑料应用,2020,48(7):27-32.

Huang Zhenqiang, Zhang Yanfei, Zhang Peng, et al. Preparation of MC nylon using liquefied MDI as activator[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7): 27-32.

其在聚合体系中的数量可决定最终 MC 尼龙的分子量^[6];该类结构主要由活化剂与 CPL 反应生成,在多年的应用研究中常使用的活化剂为各类异氰酸酯,如:甲苯二异氰酯 (TDI)^[2]、二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)^[14]、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 等;且不同种类的异氰酸酯活化剂对 MC 尼龙的聚合速率、分子量及力学性能有着较大的影响^[6,15]。异氰酸酯种类繁多,化学性质活泼,而常用于 MC 尼龙中主要以纯异氰酸酯为主,但其毒性较大且常温下为固体,使用不便。

笔者选用了一种经过改性的异氰酸酯——液化 MDI (L-MDI) 作活化剂进行 MC 尼龙的制备与研究。L-MDI 是 MDI 和其自聚物形成的混合物见图 1。与目前使用的一些纯异氰酸酯活化剂相比其毒性较低,常温下为液态,贮运计量方便。通过改变该活化剂 L-MDI 和催化剂乙醇钠的用量,以及活性料中的水分含量来制备 MC 尼龙,并对聚合过程的温度、黏度和聚合物的力学性能、结晶度、单体转化率进行了测试,结果表明该活化剂 L-MDI 用于 MC 尼龙的制备具有较好的优势和应用价值。

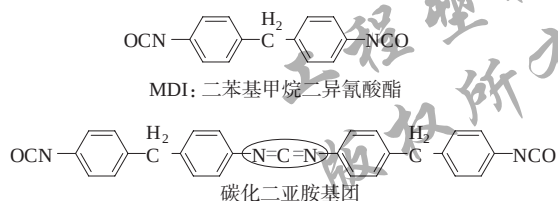


图 1 L-MDI 的成分

1 实验部分

1.1 主要原材料

CPL: 工业级,中国石油化工股份有限公司石家庄炼化分公司;

乙醇钠: 纯度 96%, 麦克林公司;

液化 MDI: MDI-100LL, 工业级, 万华化学集团。

1.2 仪器及设备

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 杭州瑞佳精密科学仪器有限公司;

旋片式真空泵: 2XZ-4 型, 上海圣科仪器设备有限公司;

恒温鼓风干燥箱: DHG101-7A 型, 巩义市予华仪器设备有限公司;

旋转黏度计: NDJ-8S 型, 邦西仪器科技 (上海) 有限公司;

树脂凝胶试验仪: Gelprof 518 型, 武汉九迪复合材料有限公司;

万能试验机: CMT-5105 型, 美斯特工业系统有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Mettler DSC-1 型, 瑞士梅特勒托利多公司;

反应釜、静态混合物器、浇铸体模具: 自制。

1.3 试样制备

先分别配置含催化剂和活化剂的 CPL 活性料, 再按需按量混合用于 MC 尼龙的制备。活性料的制备流程如图 2 所示, 将 CPL 均分为两份并分别加入反应釜 1 和反应釜 2 中, 再将所需的催化剂乙醇钠加入到反应釜 1 中; 在 150℃ 条件下待 CPL 完全熔融后开始抽真空减压除水, 反应釜的真空度大于等于 -0.09 MPa, 除水时间为 20 min; 除水完成后, 将反应釜 1, 反应釜 2 降温至 130℃, 并充入 N₂ 解除反应釜的真空状态; 向反应釜 2 中加入 L-MDI; 为使反应釜 2 内壁上的 L-MDI 完全混入 CPL, 单独对反应釜 2 抽真空减压回流 5 min, 之后向其中充入 N₂ 解除真空; 保持反应釜 1 和反应釜 2 中的 N₂ 气氛, 将其在 130℃ 条件下存储待用。

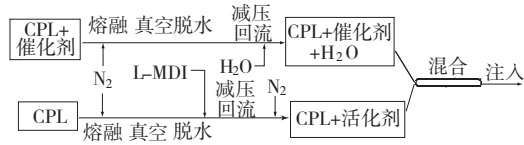


图 2 MC 尼龙活性料的制备流程

分别研究了不同催化剂-活化剂用量和不同水分含量的活性料对制备 MC 尼龙的影响。配方见表 1。在活性料取用之前, 向反应釜 1 中加入设计用量的 H₂O, 之后在反应釜 1 和反应釜 2 中分别量取等量的活性料, 经静态混合器按 1:1 混合后注入到模具或相应的容器中, 制备 MC 尼龙。

表 1 实验配方

试样编号	CPL : 催化剂 : 活化剂 (物质的量之比)	活性料含水量 / (mg · g ⁻¹)
A	100 : 0.24 : 0.12	0
B	100 : 0.32 : 0.16	0
C	100 : 0.40 : 0.20	0
D	100 : 0.48 : 0.24	0
E	100 : 0.56 : 0.28	0
D-100	100 : 0.48 : 0.24	0.1
D-150	100 : 0.48 : 0.24	0.15
D-200	100 : 0.48 : 0.24	0.2
D-300	100 : 0.48 : 0.24	0.3

1.4 性能测试

(1) 聚合过程温度变化。

将 10 mL 活性料混合后注入到树脂凝胶试验仪的试管中,测试其在 170℃ 聚合条件下的温度变化。

(2) 聚合过程黏度变化。

将 100 mL 活性料混合后注入到旋转黏度计的测试筒中,测试其在 170℃ 聚合条件下的黏度变化。选择二号转子,初始转速 30 r/min;当黏度增大至 500 mPa·s 时改变转速至 12 r/min,黏度增大至 2500 mPa·s 停止测试。

(3) 聚合物力学性能。

将 200 mL 活性料混合后注入到玻璃模具中,在 170℃ 聚合条件下制备 MC 尼龙浇铸体,对其制样后进行力学性能测试。

拉伸强度按 GB/T 1041.1-2006 测试,拉伸速率 2 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试,下压速率 2 mm/min。

(4) 单体转化率。

从 MC 尼龙浇铸体上取样,将其切成小于 0.5 mm 的薄片,用分析天平称取 2.5 g 试样记为 m_{tot} ,投入装有蒸馏水的索氏萃取器中冷凝回流 12 h,取出样品后在 150℃ 的烘箱中干燥至恒重 (m_{pol})。其单体转化率即为 m_{pol} 与 m_{tot} 的比值。

(5) 结晶度。

在 MC 尼龙浇铸体上取约 7 mg 样品,进行 DSC 测试,选择 N_2 气氛保护,以 10℃/min 的升温速率将样品从室温加热到 250℃ 获得聚合物熔融曲线。MC 尼龙 100% 完全结晶的熔融焓 ΔH_{100} 为 190 J/g^[12],结晶度则是熔融焓与 ΔH_{100} 的比值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂-活化剂用量对 MC 尼龙的影响

(1) 催化剂-活化剂对聚合过程的影响。

MC 尼龙的聚合是一个放热反应,通过监测聚合过程中的温度变化可以了解催化剂-活化剂用量对聚合速率的影响。图 3 为不同催化剂-活化剂用量下 MC 尼龙聚合过程中的温度变化。从图 3 看到,随着催化剂-活化剂用量的增加,加入的活性料达到聚合温度 170℃ 所需的时间由 166 s 减少到 95 s,放热达到峰值温度所需的时间从 265 s 减少到 163 s,反应速率明显加快;此外,随着反应速率的增加,MC 尼龙聚合反应的峰值温度由 202.6℃ 逐渐降低至 196.2℃。其原因可能是在到达聚合温度之前,部分单体发生明显的聚合反应,聚合速率越快

则消耗的单体越多;在达到聚合反应温度之后,能够继续反应的单体减少,其反应的放热量也相应地减少,导致放热峰值温度降低。

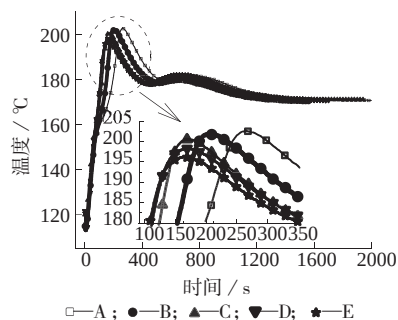


图 3 不同催化剂-活化剂用量下 MC 尼龙聚合过程中的温度变化

MC 尼龙聚合过程的黏度变化对物料的充模流动以及制品的质量控制具有重要的意义,同时也可以反映聚合速率的变化情况。图 4 为不同催化剂-活化剂用量下 MC 尼龙聚合过程中的黏度变化。从图 4 看到,MC 尼龙的聚合过程中,在相对较长的一段时间内活性料有明显的低黏度平台,其黏度约为 30 mPa·s,非常适合充模流动;之后随着聚合反应的进行,黏度开始迅速增加,在几十秒内便达到 2500 mPa·s。随着催化剂-活化剂用量的增加,活性料黏度迅速增长所需的时间由 250 s 减少到 150 s,达到 2500 mPa·s 的时间相应地由 324 s 减少到 183 s。由此可知,随着催化剂-活化剂用量的增加,聚合速率明显加快,可用于充模流动的时间则明显缩短。

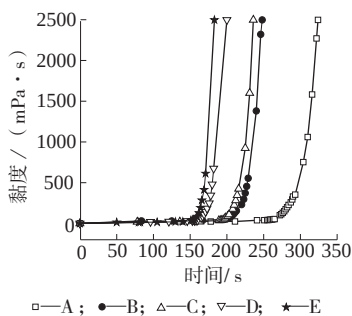


图 4 不同催化剂-活化剂用量下 MC 尼龙聚合过程中的黏度变化

(2) 催化剂-活化剂对聚合结果的影响。

图 5 为不同催化剂-活化剂用量下 MC 尼龙的力学性能。从图 5 看到,随引发剂-活化剂用量的变化,拉伸强度和弯曲强度先降低后增大。其中,试样 A 聚合物的拉伸强度最高达到了 89.8 MPa,试样 E 聚合物的弯曲强度最高达到了 98.6 MPa;试样 D 聚合物的拉伸强度和弯曲强度最低,分别为 85.7 MPa 和 94.8 MPa。总体来看,数据变动幅度

较小,仅差约 4 MPa,聚合物力学性能受催化剂-活化剂用量的影响较小。

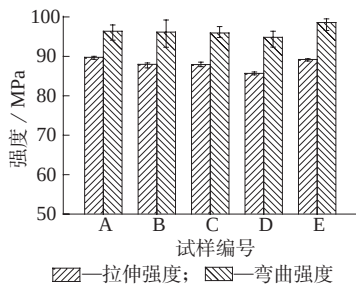


图5 不同催化剂-活化剂用量下 MC 尼龙的拉伸强度与弯曲强度

力学性能的波动可能与 L-MDI 的用量有一定关系,随着其用量的增加,分子链增长点数量相应增加,使最终 MC 尼龙的分子量降低,导致其拉伸强度和弯曲强度相应降低;但同时活性料中碳化二亚胺基团的含量也相应增多,该基团能够与含活泼氢的基团反应^[16],在聚合过程中可能会和 MC 尼龙分子链中的仲氨基发生反应,引起 MC 尼龙分子链的支化,图 6 为碳化二亚胺基团与仲氨基的反应。当含量过多时,支化加剧导致分子链之间发生交联,一定程度上提高了 MC 尼龙的力学性能。

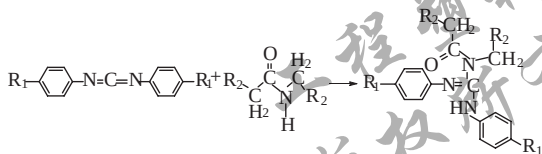
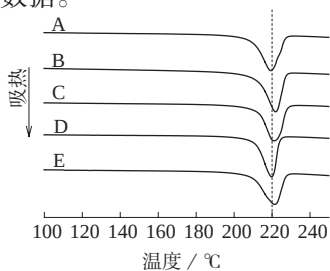


图6 碳化二亚胺基团与仲氨基的反应

图 7 为不同催化剂-活化剂用量下 MC 尼龙的 DSC 熔融曲线,表 2 为其对应的结晶度、熔点和单体转化率数据。



A, B, C, D, E—试样编号

图7 不同催化剂-活化剂用量制备的 MC 尼龙 DSC 熔融曲线

表2 不同催化剂-活化剂用量制备的 MC 尼龙结晶度、熔点、单体转化率数据

项目	试样编号				
	A	B	C	D	E
结晶度 / %	49.8	51.1	49.4	46.1	45.5
熔点 / °C	218.7	221.1	220.3	219.2	220.8
单体转化率 / %	98.3	98.5	98.3	98.6	98.7

由图 7 和表 2 可知,随着催化剂-活化剂用量的增加,MC 尼龙的结晶度先升高后降低;试样 B

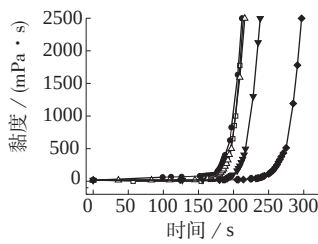
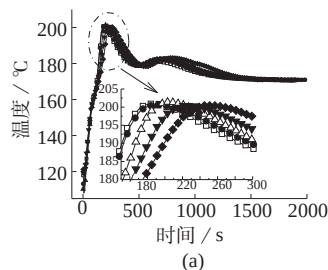
聚合物的结晶度最高达到了 51.1%,试样 E 聚合物的结晶度最低仅为 45.5%。这是因为催化剂-活化剂用量的增加会导致 MC 尼龙分子链变短,有助于聚合物的结晶,使结晶度升高;但 L-MDI 用量继续增加会导致分子链支化加剧甚至出现交联,从而阻碍了结晶使 MC 尼龙的结晶度减小^[17]。

由表 2 可知,试样 A 到试样 D,MC 尼龙的熔点先升高后降低,变化趋势与结晶度相似,但在试样 E 时,结晶度减小,熔点却反而增大,这可能是由于聚合物分子间的交联所引起的。结晶度升高有助于提高聚合物的熔点,但是在 L-MDI 用量过多后,MC 尼龙分子链之间的交联加剧使聚合物中出现了难熔融的三维网络结构,导致试样 E 聚合物出现结晶度变小而熔点反而升高的异常现象。此外,由表 2 中的数据还可以看出,单体转化率受催化剂-活化剂用量的影响较小,转化程度较高。

2.2 活性料中水分含量对 MC 尼龙的影响

(1) 水分含量对聚合过程的影响

图 8 为活性料中水分含量对 MC 尼龙聚合过程的影响。



□—D; ●—D-100; △—D-150; ▼—D-200; ◆—D-300

a—聚合过程中的温度变化; b—聚合过程中的黏度变化

图8 活性料中水分含量对 MC 尼龙聚合过程的影响

从图 8 可以看出,当活性料中的水分含量为 0.1 mg/g 时,温度和黏度的变化曲线与未加水时几乎一致,达到峰值温度的时间分别为 184 s 和 187 s,黏度达到 2500 mPa·s 的时间分别为 214 s 和 212 s;水分含量为 0.3 mg/g 时与未加水时相比,达到峰值温度的时间增加了 69 s,达到 2500 mPa·s 的时间也相应增加了 83 s。尽管试样

中随着水分含量的增加 MC 尼龙的聚合速率变慢,但所有的实验均能顺利完成聚合,表明 L-MDI 作活化剂能够降低 MC 尼龙聚合时对 H_2O 的敏感程度,这将有助于提高制品成功率。

(2) 水分含量对聚合结果的影响。

图 9 为不同水分含量活性料聚合物的力学性能。与未加水的聚合物相比,随着水分含量增加拉伸强度呈小幅增加,弯曲强度先降低后增加。不同水分含量的聚合物拉伸强度均保持在 85 MPa 以上,弯曲强度均保持在 92 MPa 以上,波动值仅约 3 MPa。表明以 L-MDI 为活化剂在水分含量低于 0.3 mg/g 时,MC 尼龙均能够顺利聚合,而且聚合物的力学性能保持稳定。

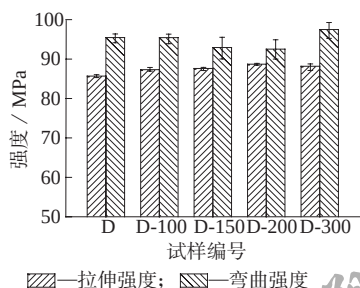
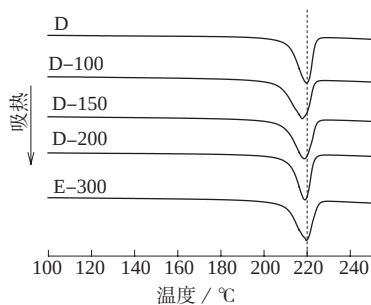


图 9 不同水分含量活性料聚合物的力学性能

图 10 为不同水分含量活性料聚合物的 DSC 熔融曲线。表 3 为其对应的结晶度、熔点和单体转化率数据。随着活性料中水分含量的增加,MC 尼龙的结晶度和熔点先降低后升高;水分含量为 0.2 mg/g 时,聚合物的结晶度最低为 44.3%,水分含量为 0.1 mg/g 时聚合物的熔点最低为 217.2℃;此外,不同水分含量条件下的单体转化率均大于 98%,受影响较小。



D, D-100, D-150, D-200, D-300—试样编号

图 10 活性料中不同水分含量的 MC 尼龙 DSC 熔融曲线

表 3 活性料中不同水分含量的 MC 尼龙的结晶度、熔点、单体转化率

项目	试样编号				
	D	D-100	D-150	D-200	D-300
结晶度 / %	46.1	45.1	44.8	44.3	45.8
熔点 / °C	219.2	217.2	218.1	218.4	219.0
单体转化率 / %	98.6	98.3	98.5	98.2	98.2

活性料中水分含量的变化对 MC 尼龙结晶度和熔点有一定的影响,这可能与活性料中碳化二亚胺基团和 H_2O 的反应有关,如图 11 所示^[18],碳化二亚胺基团与 H_2O 反应,使活化剂分子链断裂,由此产生新的异氰酸酯基团,使聚合物中低分子量的物质增加,导致 MC 尼龙的结晶度和熔点降低;随着水分含量的进一步增加,碳化二亚胺基团被消耗殆尽,新产生的异氰酸酯基团以及分子链的增长点部分与 H_2O 发生反应,使分子链增长点数量减少,聚合物分子量增加,低分子量的物质随之减少,导致结晶度和熔点升高。

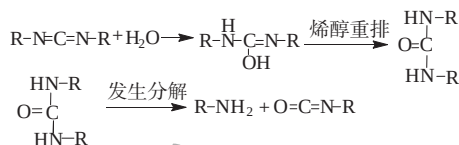


图 11 碳化二亚胺基团与水的反应

3 结论

以 L-MDI 和乙醇钠为活化剂和催化剂制备 MC 尼龙体系,随着催化剂—活化剂用量的增加,MC 尼龙的聚合速率加快;随着活性料中水分含量的增加,MC 尼龙的聚合速率变慢。但聚合物的力学性能、单体转化率基本保持稳定,聚合体系受影响较小。表明使用该催化剂—活化剂的 MC 尼龙体系,可在一定程度上降低聚合时对 H_2O 的敏感性,提高聚合物的性能稳定性,在 MC 尼龙新工艺开发以及制品生产方面具有很好的应用价值。

参考文献

- [1] 陈宝林,朱洪立,赵云鹏,等. 铸型尼龙改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2014,42(8):125-128.
Chen Baolin, Zhu Hongli, Zhao Yunpeng, et al. Research progress of modification of cast nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(8):125-128.
- [2] 郑梯和,谭玉宝,刘爱学,等. 固体润滑 MC 尼龙的制备与性能研究[J]. 塑料工业,2016,44(6):26-29.
Zheng Tihe, Tan Yubao, Liu Aixue, et al. Preparation and properties of solid lubricated MC nylon[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(6):26-29.
- [3] 谷李华,王玉林,万雪飞. 碳纤维增强 MC 尼龙复合材料吸湿行为研究[J]. 工程塑料应用,2005,33(2):45-48.
Gu Lihua, Wang Yulin, Wan Xuefei. Study on the hygroscopic behavior of carbon fiber reinforced MC nylon composites[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(2):45-48.
- [4] 侯连龙,杨桂生. 改性浇铸尼龙的研究进展[J]. 高分子通报,2007(6):15-23.
Hou Lianlong, Yang Guisheng. Research progress of modified cast

- nylon[J]. *Polymer Bulletin*, 2007(6):15–23.
- [5] Ageyeva T, Sibikin I, Karger-Kocsis J. Polymers and related composites via anionic ring-opening polymerization of lactams: Recent developments and future trends[J]. *Polymers*, 2018, 10(4):1–47.
- [6] 中国科学院化学研究所《铸型尼龙》编写小组. 铸型尼龙化学、工艺、性能、应用[M]. 北京: 科学出版社, 1973.
- Casting Nylon Writing Group of Institute of Chemistry. Chinese academy of sciences. Casting nylon chemistry, process, performance, application[M]. Beijing: Science Press, 1973.
- [7] Schmidhuber S, Fries E, Zimmermann P. It couldn't be more hybrid thermoplastic-matrix RTM on the roof frame of the roading roadster[J]. *Kunststoffe International*, 2017, 1:36–38.
- [8] Bitterlich M, Ehleben M, Wollny A, et al. Thermoplastic resin transfer molding (T-RTM): Tailored to reactive polyamide 6[J]. *Kunststoffe International*, 2014, 3:47–51.
- [9] Van R K, Joncas S, Bersee H E N, et al. Sustainable vacuum-Infused thermoplastic composites for MW-Size wind turbine blades—preliminary design and manufacturing issues[J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2005, 127(4):570–580.
- [10] 颜春, 范欣愉, 于丽萍, 等. 原位阴离子开环聚合制备连续玻璃纤维增强阴离子聚酰胺-6复合材料及其性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(5):1 134–1 141.
- Yan Chun, Fan Xinyu, Yu Liping, et al. Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 composites by in-situ anion ring-opening polymerization[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(5):1 134–1 141.
- [11] Ringenbach S, Richeton J, Coulton J. Hyundai's breakthrough front bumper crash beam[J]. *JEC Composites Magazine*, 2015, 52:39–41.
- [12] Chen K, Jia M, Sun H, et al. Thermoplastic reaction injection pultrusion for continuous glass fiber-reinforced polyamide-6 composites[J]. *Materials*, 2019, 12(3):463–477.
- [13] 潘祖仁. 高分子化学增强版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- Pan Zuren. Enhanced polymer chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [14] 赖登旺, 李玉华, 刘跃军, 等. 碱化蒙脱土改性浇铸尼龙6复合材料的制备及性能研究[J]. *包装学报*, 2017, 9(6):25–31.
- Lai Dengwang, Li Yuhua, Liu Yuejun, et al. Preparation and properties of alkali cast montmorillonite modified cast nylon 6 composites[J]. *Packaging Journal*, 2017, 9(6):25–31.
- [15] Dubois P, Coulembier O, Raquez J M. Handbook of ring-opening polymerization[M]. Wiley: Polymer Synthesis, 2009.
- [16] 张建军, 李训刚. 碳化二亚胺的合成与应用研究进展[J]. *塑料助剂*, 2016(3):20–23, 70.
- Zhang Jianjun, Li Xungang. Research progress on synthesis and application of carbodiimide[J]. *Plastics Additives*, 2016(3):20–23, 70.
- [17] 过梅丽, 赵得禄. 高分子物理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005.
- Guo Meili, Zhao Delu. Polymer physics[M]. Beijing: Beihang University Press, 2005.
- [18] Dan F, Vasiliu - Oprea C. On the relationship between synthesis parameters and morphology of the anionic polycapromide obtained in organic media. III. Macroporous powders obtained using CO₂ and carbodiimides as activating compounds[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 67:231–243.
- [19] Kang H B, Han C S, Pyun J C, et al. (Na, K)NbO₃ nanoparticle-embedded piezoelectric nanofiber composites for flexible nanogenerators[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 111:1–8.
- [17] Jung J H, Lee M, Hong J, et al. Lead-Free NaNbO₃ nanowires for a high output piezoelectric nanogenerator[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12):10 041–10 046.
- [18] 纪少政. 一维铌酸钠/ 铌酸钾纳米结构的制备及压电性能表征[D]. 济南: 山东大学, 2015.
- Ji Shaozheng. Preparation and piezoelectric property of one-dimensional NaNbO₃ / KNbO₃ nanostructures[D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [19] Zeng Wei, Tao Xiaoming, Chen Song, et al. Highly durable all-fiber nanogenerator for mechanical energy harvesting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(9):2 631–2 638.

(上接第 21 页)