

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.001

二胺结构对聚亚胺 vitrimer 材料性能的影响

李佳欣, 具本植

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116023)

摘要: 利用对苯二甲醛和三(2-氨基乙基)胺分别与己二胺、1,4-二氨基环己烷、对苯二胺和间苯二胺发生席夫碱反应制备了 PTI-H, PTI-CH, PTI-pP 和 PTI-mP 四种聚亚胺 vitrimer 材料, 并通过傅里叶变换红外光谱对其结构进行了表征。通过拉伸测试和动态热机械分析测试研究了二胺结构对聚亚胺 vitrimer 材料物理力学性能的影响。结果表明, 具有刚性结构、较高交联密度的 PTI-CH 和 PTI-mP 展现出高的拉伸强度 (≥ 55 MPa)、储能模量 (>1.8 GPa) 和低断裂伸长率 ($\leq 36\%$); 具有刚性苯环结构但交联密度较低的 PTI-pP 具有最高的断裂伸长率 (55.9%) 和低的拉伸强度 (38 MPa)、储能模量 (1.77 GPa); 具有柔性脂肪链结构、较低交联密度的 PTI-H 显示最低的拉伸强度 (30.9 MPa)、储能模量 (1.68 GPa) 和较高的断裂伸长率 (51.2%)。四种聚亚胺材料在玻璃化转变温度方面的排序为 PTI-CH(86℃) > PTI-mP(84℃) > PTI-H(67℃) > PTI-pP(63.8℃)。四种聚亚胺材料在较低温度 (120℃) 下可重塑, 经过两次重塑后, PTI-H 的拉伸强度无明显降低, PTI-CH, PTI-pP 和 PTI-mP 的拉伸强度有所提高, 但四种材料的断裂伸长率均下降。

关键词: 聚亚胺 vitrimer 材料; 二胺结构; 力学性能; 重塑

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0001-05

Effects of Diamine Structure on Properties of Polyimine Vitrimer Materials

Li Jiaxin, Ju Benzhi

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Four kinds of polyimine vitrimer materials (PTI-H, PTI-CH, PTI-pP and PTI-mP) were prepared by the schiff base reaction of p-phthalaldehyde and tris(2-aminoethyl)amine with 1,6-hexamethylenediamine, 1,4-cyclohexanediamine, p-phenylenediamine and m-phenylenediamine respectively. The material structures were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. The effects of the diamine structure on the physical and mechanical properties of polyimine vitrimer materials were studied by tensile test and dynamic mechanical analysis. The results show that polyimine vitrimer materials (PTI-CH and PTI-mP) with rigid structure and high crosslinking density exhibit high tensile strength (≥ 55 MPa), storage modulus (>1.8 GPa) and low elongation at break ($\leq 36\%$). And PTI-pP with rigid benzene ring structure but low crosslinking density has highest elongation at break (55.9%), low tensile strength (38 MPa) and storage modulus (1.77 GPa). However, PTI-H with flexible fatty chain structure and low crosslinking density shows lowest tensile strength (30.9 MPa), storage modulus (1.68 GPa) and better elongation at break (51.2%). The sequencing of glass transition temperature of the four materials is PTI-CH(86℃) > PTI-mP(84℃) > PTI-H(67℃) > PTI-pP(63.8℃). All four kinds of polyimine vitrimer materials can be remolded at a lower temperature (120℃). After twice remodeling, the tensile strength of PTI-H does not decrease significantly, while the tensile strength of PTI-CH, PTI-pP and PTI-mP increase, but the elongation at break all decrease.

Keywords: polyimine vitrimer material; diamine structure; mechanical property; remodeling

具有三维网络结构的热固性塑料由于永久 / 牢固的共价交联作用, 表现出强大的力学性能、热稳

定性、抗蠕变和耐化学性。但也由于这种永久的共价交联作用, 废弃的热固性材料无法重塑和回收利

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21376041, 21878036)

通讯作者: 具本植, 教授, 主要从事生物基功能高分子材料研究工作 E-mail: jubenzhi@dlut.deu.cn

收稿日期: 2020-03-10

引用格式: 李佳欣, 具本植. 二胺结构对聚亚胺 vitrimer 材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5): 1-5, 28.

Li Jiaxin, Ju Benzhi. Effects of diamine structure on properties of polyimine vitrimer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 1-5, 28.

用,只能填埋或焚烧处理,这会造成极大的环境污染和资源浪费^[1-4]。这类废弃塑料是威胁人类生存环境的最严重的污染源之一。目前认为解决这类废弃塑料污染的有效策略之一是用热敏感的可交换的动态共价交联键替代永久/牢固的共价交联键,制备一种新型的三维网络结构材料——vitrimers^[5-6]。具有热固性塑料特性的 vitrimer 材料与传统热固性材料不同,在一定条件(如热、光等刺激)下,通过动态共价交联键的相互交换作用,在交联密度不变的情况下,像热塑性塑料一样,可以实现重塑、加工和回收,从而消除或减少因热固性塑料无法重塑回收而带来的一系列环境污染。

2011年 L. Leibler 等在环氧树脂和脂肪酸/多元酸的聚酯基网络中添加合适的酯交换催化剂首次制备了基于酯交换的 vitrimer 材料^[7]。此后,研究者陆续开发了基于烯烃复分解^[8]、二氧杂硼烷复分解^[9]、硅氧烷硅醇交换^[10]和转氨基化^[11-12]等 vitrimer 材料。其中,基于简单易得的单体胺和醛缩合而制备的具有动态亚胺键的聚亚胺 vitrimer 材料,在无催化剂的情况下,即可以重塑、加工和回收而备受关注。在2014年, P. Taynton 等^[13]以对苯二甲醛、二乙烯亚胺和三(2-氨基乙基)胺为原料制备了力学性能良好(储能模量为 1 GPa,室温下断裂应力为 40 MPa)的可延展的聚亚胺 vitrimer 材料,在无催化剂条件下,可通过热压法和水压法进行重塑。P. Taynton 等^[14]进一步探索了一系列的烷基二胺单体对聚亚胺材料湿度敏感性的影响,发现可通过改变含胺的单体得到高度亲水到疏水的聚亚胺材料。Feng Zhanbin 等^[15]以对苯二甲醛、三(2-氨基乙基)胺和聚二甲基硅氧烷胺为原料制备了玻璃化转变温度(T_g)低于 -100℃并且具有优异热稳定性(300℃下的质量损失为 6.8%)的可重塑聚亚胺材料。Zheng Hua 等^[16-17]以对苯二甲醛、三(2-氨基乙基)胺和间苯二甲胺二聚体为原料制备了 T_g 为 72℃且具有较好力学性能(储能模量为 1.56 GPa,室温下断裂应力为 45 MPa)的聚亚胺 vitrimer 材料,与间苯二甲胺为原料的聚亚胺 vitrimer 材料($T_g=102℃$)相比,仍保持一定的力学性能但可以在较低温度下进行重塑。可以看出不同结构的二胺单体对聚亚胺 vitrimer 材料的力学、热学、重塑性能的影响很大,但研究报道较少,有必要深入系统地研究。

笔者选择工业上价廉易得的对苯二甲醛和三(2-氨基乙基)胺,分别与四种二胺单体己二胺、1,

4-二氨基环己烷、对苯二胺和间苯二胺反应制备了不同结构的聚亚胺 vitrimer 材料(其中,除基于己二胺的聚亚胺 vitrimer 材料外,其它三种尚未见文献报道),并探索了二胺的不同烃基结构对聚亚胺 vitrimer 材料物理力学性能的影响,为通过调节二胺单体的种类和结构制备出不同用途的聚亚胺材料提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

对苯二甲醛:98%,上海萨恩化学技术有限公司;

三(2-氨基乙基)胺:96%,上海阿拉丁试剂有限公司;

己二胺:99%,上海阿拉丁试剂有限公司;

1,4-二氨基环己烷:98%,上海阿拉丁试剂有限公司;

对苯二胺:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

间苯二胺:99%,上海阿拉丁试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

乙酸乙酯:分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;

二氯甲烷:分析纯,西陇科学股份有限公司;

二甲基亚砜:分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

以上试剂若无特别说明,均未经过进一步处理,直接用于反应。

1.2 主要仪器

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:iN10型,美国 Thermo Fisher 公司;

万能拉力机:PT307型,普赛特检测设备有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800型,美国 TA 公司;

热重(TG)分析仪:Q500型,美国 TA 公司。

1.3 聚亚胺 vitrimer 材料的制备方法

以不同二胺单体、对苯二甲醛和三(2-氨基乙基)胺为原料制备了聚亚胺 vitrimer 材料,其中二胺单体:对苯二甲醛:三(2-氨基乙基)胺的物质的量之比为 1:5:2.5。以间苯二胺为例,将 216 mg 间苯二胺和 799 μ L 三(2-氨基乙基)胺溶解于 3 mL 无水乙醇中,制得胺溶液;称取 1.3413 g 对苯二甲醛溶解于 13 mL 混合试剂(二氯甲烷:乙酸乙酯:无水乙醇=1:1:8)中,将对苯二甲醛溶

液逐滴加入上述胺溶液中搅拌均匀,缓慢倒入四氟乙烯模具中,通风橱中室温下溶剂蒸发 24 h,置入 78℃真空烘箱中 3 h,然后使用顶板加热的手动热压机在 5 MPa 压力下 95℃固化 1 h,105℃固化 1 h,得到黄色聚亚胺 vitrimer 薄膜材料 (PTI-mP)。用相同方法以己二胺、1,4-二氨基环己烷、对苯二胺为原料制备其它三种聚亚胺 vitrimer 材料,分别称之为 PTI-H, PTI-CH 和 PTI-pP。

1.4 测试与表征

(1) FTIR 表征。

将聚亚胺 vitrimer 材料置于 60℃真空烘箱中干燥 24 h 后,在波数 500~4000 cm^{-1} 范围内进行 FTIR 测试。

(2) 凝胶含量测试。

将四种聚亚胺 vitrimer 材料 (约 16 mg) 浸泡在二甲基亚砷溶剂 (5 mL) 中 72 h,移除二甲基亚砷溶剂,使用无水乙醇冲洗两次去除残留的二甲基亚砷溶剂。最终,样品在真空烘箱 (50℃) 干燥 24 h 后,升温至 120℃继续干燥 2 h。按式 (1) 计算材料的凝胶含量^[17]。

$$\text{凝胶含量} = (m_1 / m_0) \times 100\% \quad (1)$$

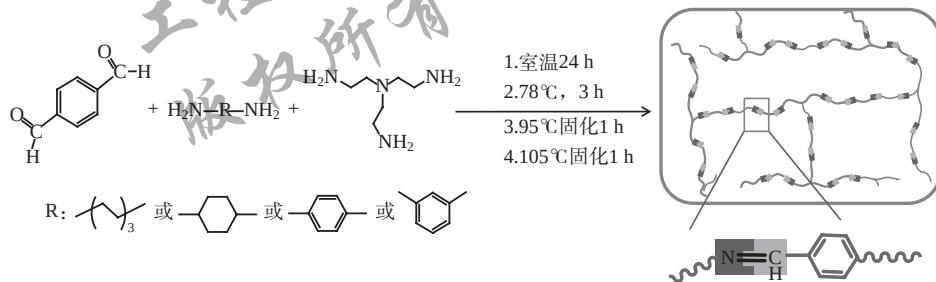


图 1 四种聚亚胺 vitrimer 材料的合成路线

二醛选择了价廉易得的对苯二甲醛。为了研究不同烃基结构二胺对聚亚胺 vitrimer 材料力学性能的影响,二胺选择了含有相同六个碳原子、价廉易得的己二胺、1,4-二氨基环己烷、对苯二胺和间苯二胺。二醛、三胺和二胺的物质的量之比对产品的力学性能和重塑性能影响较大^[18],为了制备具有良好力学性能的产品,采用二胺:对苯二甲醛:三(2-氨基乙基)胺物质的量之比为 1:5:2.5。为了使反应充分进行,采用了分四段加热反应方式,即室温 24 h; 78℃,3 h; 95℃,1 h; 105℃,1 h^[14]。制得的四种聚亚胺 vitrimer 材料薄膜样品如图 2 所示。从图 2 可以看出 PTI-H 和 PTI-mP 具有较高的透明性,这可能是因为己二胺的柔性链和间苯二胺的非对称结构,破坏了聚合物分子链的规整性,从而降低分子链

式中: m_1 ——材料干燥后的最终质量;

m_0 ——材料初始质量。

(3) TG 测试。

采用 TG 分析仪测试材料的热稳定性能,升温范围为 20~600℃, N_2 氛围,升温速率为 10℃/min。

(4) 物理力学性能测试。

拉伸性能按 ISO 527-1-2012 测试,试样为矩形,尺寸为 35 mm×5 mm×0.28 mm,室温,拉伸速率为 5 mm/min。

使用 DMA 仪测试材料的储能模量和 T_g (拉伸模式),测试温度范围为 0~200℃,升温速率为 3℃/min。

(5) 重塑实验。

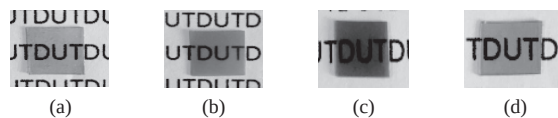
将 PTI-H, PTI-CH, PTI-pP, PTI-mP 样品剪碎,在 120℃,5 MPa 条件下热压 30 min 重塑,并测试重塑样品的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 聚亚胺 vitrimer 材料的制备

PTI-H, PTI-CH, PTI-pP, PTI-mP 的合成路线如图 1 所示。为了获得三维网络结构的热塑性聚亚胺 vitrimer 材料,交联剂选择了三(2-氨基乙基)胺、

的堆砌密度,抑制了分子间的电子转移,有效提高了薄膜的透明性^[19]。



a—PTI-H; b—PTI-CH; c—PTI-pP; d—PTI-mP

图 2 四种聚亚胺 vitrimer 材料薄膜样品的透明性对比

2.2 聚亚胺 vitrimer 材料的 FTIR 和 TG 分析

图 3 为四种聚亚胺 vitrimer 材料的 FTIR 谱图和 TG 曲线。由图 3a 可以发现,四种材料均在 1636 cm^{-1} 左右处出现了 C=N 键的伸缩振动峰,这证实已经发生了席夫碱反应;在 1725 cm^{-1} 左右处的吸收峰由 C=O 键的伸缩振动引起,说明还有少量的未反应完全的醛基^[15]。

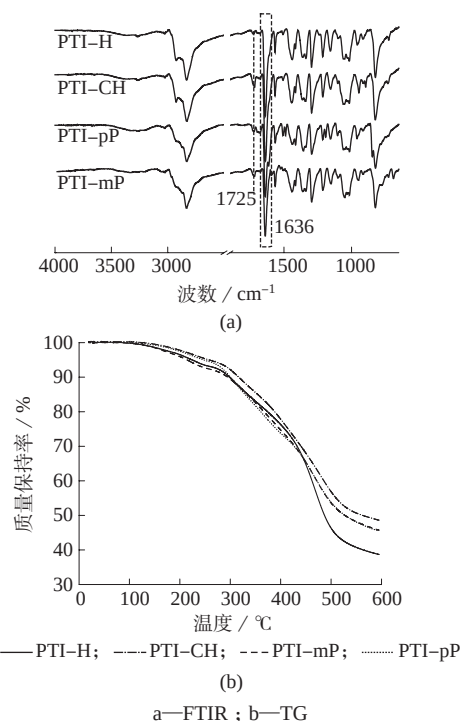


图3 四种聚亚胺 vitrimer 材料的 FTIR 谱图和 TG 曲线

由图 3b 可以看出,四种聚亚胺 vitrimer 材料在 200℃时失重率都小于 5%, N_2 氛围下失重率为 10% 时的温度范围是 296~317℃,其中 PTI-CH 具有比较高的热稳定性(失重率为 10% 时温度为 317℃)。在 600℃时 PTI-CH 的残炭率为 48.6%,PTI-H 的残炭率为 38.7%,PTI-mP 和 PTI-pP 的残炭率约为 45.5%,聚亚胺 vitrimer 材料中的高 C=N 含量导致了高的残炭率^[20]。

2.3 聚亚胺 vitrimer 材料的物理力学性能分析

表 1 列出四种聚亚胺 vitrimer 材料的物理力学性能。如表 1 所示,这四种材料均展现出较优异的力学性能,拉伸强度为 30.9~55.2 MPa,断裂伸长率为 27.8%~55.9%,储能模量为 1.68~1.88 GPa, T_g 为 63.8~86℃。另外,从表 1 中还可以看出,四种聚亚胺 vitrimer 材料的凝胶含量均超过 95%,说明在笔者采用的制备条件下,材料可产生足够高的交联密度,从而保证了较出色的力学性能^[21]。一般来说交联聚合物的强度、储能模量、 T_g 随着交联密度和链段刚性的增加而提高,而断裂伸长率减小^[18,22-23]。四种聚亚胺 vitrimer 材料中,PTI-CH 和 PTI-mP 结构中分别含有较强刚性环己烷和苯环结构以及较高的凝胶含量(>97%),因此,PTI-CH 和 PTI-mP 具有相对较高的拉伸强度(≥ 55 MPa), T_g (≥ 84 ℃), 储能模量(>1.8 GPa) 以及较低的断裂伸长率($\leq 36\%$);而结构中含有正己烷柔性结构和较低凝

胶含量即较低交联密度的 PTI-H 具有最低的拉伸强度和储能模量,其 T_g 也较 PTI-CH 和 PTI-mP 低,但断裂伸长率超过 50%。另外,同样含有较强刚性苯环结构的 PTI-pP 的拉伸强度、 T_g 、储能模量不如同样含有苯环结构的 PTI-mP,但其断裂伸长率最高,这可能是由于 PTI-pP 的较低交联密度和偶极矩造成的^[24]。

表 1 四种聚亚胺 vitrimer 材料的物理力学性能

材料 种类	凝胶含量 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %	T_g / ℃	储能模量 / GPa
PTI-H	95.2	30.9	51.2	67.0	1.68
PTI-CH	97.3	55.0	27.8	86.0	1.82
PTI-pP	96.7	38.0	55.9	63.8	1.77
PTI-mP	97.1	55.2	36.0	84.0	1.88

2.4 聚亚胺 vitrimer 材料的重塑性能

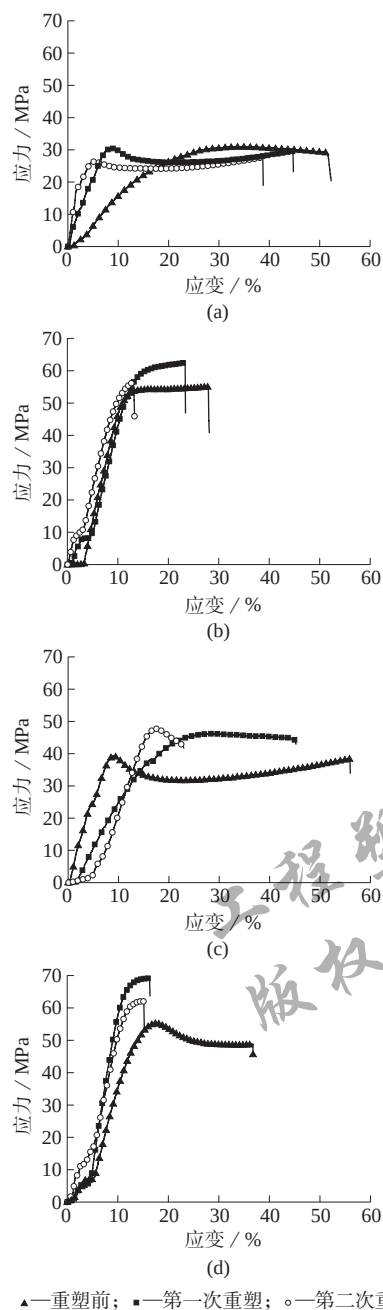
为了研究聚亚胺 vitrimer 材料的重塑性能,将样品切割成小块,然后在 120℃下进行热压成型,结果表明所有样品可在 2~10 min 较短时间内即可热压成薄膜,其中 PTI-H 能在极短时间(2 min)内热压成薄膜,且重塑后样品均表面光滑,表明四种聚亚胺 vitrimer 材料具有良好的可重复加工性能。为了保证重塑样品各部分均匀反应,在 120℃成膜后继续延长热压时间至 30 min 后进行重塑样品的力学性能测试。

四种聚亚胺 vitrimer 材料原始样品和两次重塑样品的拉伸应力-应变曲线对比如图 4 所示。由图 4 可以看出,经过两次重塑后,PTI-H 的拉伸强度没有明显降低,PTI-CH, PTI-pP 和 PTI-mP 的拉伸强度有所提高,但四种聚亚胺 vitrimer 材料的断裂伸长率均有所降低,这可能是由于在高温下发生了胺和席夫碱的反应、席夫碱的自交联反应、氧化反应等,导致样品交联密度提高,分子排列规整紧密,从而刚性提高,断裂伸长率下降^[25]。

3 结论

以对苯二甲醛、三(2-氨基乙基)胺和具有不同烃基结构的二胺单体为原料制备了 PTI-H, PTI-CH, PTI-pP 和 PTI-mP 四种聚亚胺 vitrimer 薄膜材料,研究了二胺单体的结构对聚亚胺 vitrimer 材料的物理力学性能和重塑性能的影响,并获得如下结论:

(1) 物理力学性能研究结果表明,分别具有刚性环烃结构和苯环结构且具有较高交联密度的 PTI-CH 和 PTI-mP 展现出高的拉伸强度(≥ 55 MPa), 储能模量(>1.8 GPa), T_g (≥ 84 ℃) 和低断裂伸长率($\leq 36\%$);而具有刚性苯环结构但交联密度较低的 PTI-pP 表现出最高的断裂伸长率(55.9%) 和



▲—重塑前; ■—第一次重塑; ○—第二次重塑
a—PTI-H; b—PTI-CH; c—PTI-pP; d—PTI-mP

图4 原始样品和经过两次重塑后的样品拉伸应力-应变曲线
低的拉伸强度 (38 MPa), 储能模量 (1.77 GPa), T_g (63.8 °C); 具有柔性脂肪链结构、较低交联密度的 PTI-H 显示最低的拉伸强度 (30.9 MPa) 及储能模量 (1.68 GPa), 以及较低的 T_g (67 °C) 和较高的断裂伸长率 (51.2%)。

(2) 四种聚亚胺 vitrimer 材料具有良好的可重复加工性能。经过两次重塑后, PTI-H 的拉伸强度没有明显降低, PTI-CH, PTI-pP 和 PTI-mP 的拉伸强度有所提高, 但四种聚亚胺 vitrimer 材料的断裂伸长率均有所降低。

总之, 上述研究表明通过改变廉价易得的二胺单体结构可制备出具有不同物理力学性能且可塑聚亚胺 vitrimer 材料, 从而拓宽其应用领域。

参考文献

- [1] Chen Xiangxu, Dam M A, Ono K, et al. A thermally re-mendable cross-linked polymeric material[J]. Science, 2002, 295(5 560): 1 698-1 702.
- [2] Scott T F, Schneider A D, Cook W D, et al. Photoinduced plasticity in cross-linked polymers[J]. Science, 2005, 308(5 728):1 615-1 617.
- [3] Wojtecki R J, Meador M A, Rowan S J. Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers[J]. Nature Materials, 2011, 10(1):14-27.
- [4] Nicolay R, Kamada J, Van W A, et al. Responsive gels based on a dynamic covalent trithiocarbonate cross-linker[J]. Macromolecules, 2010, 43(9):4 355-4 361.
- [5] Kloxin C J, Scott T F, Adzima B J. Covalent adaptable networks (CANs):A unique paradigm in cross-linked polymers[J]. Macromolecules, 2010, 43(6):2 643-2 653.
- [6] Denissen W, Winne J M, Du Prez F E. Vitrimers:Permanent organic networks with glass-like fluidity[J]. Chemical Science, 2015, 7(1):30-38.
- [7] Montarnal D, Capelot M, Leibler L, et al. Silica-like malleable materials from permanent organic networks[J]. Science, 2011, 334(6 058):965-968.
- [8] Lu Yixuan, Tournilhac F, Leibler L, et al. Making insoluble polymer networks malleable via olefin metathesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(20):8 424-8 427.
- [9] Roettger M, Domenech T, Breuillac A, et al. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis[J]. Science, 2017, 356(6 333):62-65.
- [10] Zheng Peiwen, McCarthy T J. A surprise from 1954:Siloxane equilibration is a simple, robust, and obvious polymer self-healing mechanism[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(4):2 024-2 027.
- [11] Denissen W, Rivero G, Nicolay R, et al. Vinylogous urethane vitrimers[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(16): 2 451-2 457.
- [12] Fortman D J, Brutman J P, Cramer C J, et al. Mechanically-activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(44):14 019-14 022.
- [13] Taynton P, Yu Kai, Shoemaker R K, et al. Heat-or water-driven malleability in a highly recyclable covalent network polymer[J]. Advanced Materials, 2014, 26(23):3 938-3 942.
- [14] Taynton P, Zhu Chengpu, Loob S, et al. Re-healable polyimine thermosets:Polymer composition and moisture sensitivity[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(46):7 052-7 056.

(下转第 28 页)

- Cao Weina, Jia Hongyou, Xu Zhiyue, et al. Preparation and characterization of nano hydroxyapatite / PA6 composite powders for SLS[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(6):42-45.
- [9] 戴军, 陆惠琴. 聚酰胺 11 固体粉末涂料 [J]. *汽车工艺与材料*, 2004(11):40-43.
- Dai Jun, Lu Huiqin. PA11 solid powder painting material[J]. *Automobile Technology & Material*, 2004(11):40-43.
- [10] 王亮, 潘静, 袁颖, 等. 医药粉体流动性评价方法研究进展 [J]. *中国粉体技术*, 2016, 22(5):28-34.
- Wang Liang, Pan Jing, Yuan Ying, et al. Advance of evaluation methods for flowability of pharmaceutical powders[J]. *China Powder Science and Technology*, 2016, 22(5):28-34.
- [11] 刘宏, 向寓华, 刘碧雄. 影响铝型材静电喷涂用粉末涂料流动性因素探讨 [J]. *表面技术*, 2011, 40(3):102-104.
- Liu Hong, Xiang Yuhua, Liu Bixiong. Discussing on the factors effecting liquidity electrostatic powder spraying in aluminium profile[J]. *Surface Technology*, 2011, 40(3):102-104.
- [12] 曹毅, 张雅琪, 孙梦迪, 等. PA1012 / n-HAP 复合粉体的制备及热性能和流动性表征 [J]. *塑料科技*, 2018, 46(1):21-25.
- Cao Yi, Zhang Yaqi, Sun Mengdi, et al. Study on thermal and flowability properties of PA1012 / n-HAP composite powders and their preparation[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(1):21-25.
- [13] 谭磁安. 尼龙及其复合粉末流动特性的实验研究与数值模拟 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2017.
- Tan Cilan. Experimental study and numerical simulation on flow properties of nylon and its composite powder[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2017.
- [14] 李毅斌, 沈静. 粒度分布及助流剂对药物对乙酰氨基酚粉体流动性的影响 [J]. *化工与医药工程*, 2017, 38(2):25-28.
- Li Yibin, Shen Jing. Effects of particle size distribution and lubricant to flow-ability of paracetamol powder[J]. *Chemical and Pharmaceutical Engineering*, 2017, 38(2):25-28.
- [15] 常治宇, 张建良, 宁晓钧, 等. MgO 对低铝渣流动性的影响机理及热力学分析 [J]. *钢铁*, 2018, 53(7):10-15, 37.
- Chang Zhiyu, Zhang Jianliang, Ning Xiaojun, et al. Effect mechanism of MgO on fluidity of low aluminum slag and thermodynamic analysis[J]. *Iron & Steel*, 2018, 53(7):10-15, 37.
- [16] 赵义. 水泥粉体流动性能的研究 [J]. *山东建材*, 2000(3):12-13.
- Zhao Yi. Study on liquidity of cement power[J]. *Create Living*, 2000(3):12-13.
- [17] 王晨光, 方建国. 药物粉体流动性的测量方法和应用 [J]. *中国新药杂志*, 2013, 22(7):809-813.
- Wang Chengguang, Fang Jianguo. Pharmaceutical powders flow properties characterization: methods and applications[J]. *Chinese Journal of New Drugs*, 2013, 22(7):809-813.
- ~~~~~
- (上接第 5 页)
- [15] Feng Zhanbin, Yu Bing, Hu Jing, et al. Multifunctional vitrimer-like polydimethylsiloxane (PDMS): Recyclable, self-healable, and water-driven malleable covalent networks based on dynamic imine bond[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(3):1 212-1 221.
- [16] Zheng Hua, Liu Qing, Lei Xingfeng, et al. Performance-modified polyimine vitrimers: Flexibility, thermal stability and easy reprocessing[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(3):2 690-2 698.
- [17] Zheng Hua, Liu Qi, Lei Xingfeng, et al. A conjugation polyimine vitrimer: Fabrication and performance[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56(22):2 531-2 538.
- [18] Li Hui, Bai Jing, Shi Zixing, et al. Environmental friendly polymers based on schiff-base reaction with self-healing, remolding and degradable ability[J]. *Polymer*, 2016, 85:106-113.
- [19] 李兰. 芳香亲核取代法合成基于 1,4-环己烷二胺的透明聚酰亚胺及其性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2016.
- Li Lan. Synthesis and properties of transparent polyimides derived from 1,4-diaminocyclohexane via aromatic nucleophilic substitution polymerization[D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [20] Liu Huan, Xu Kai, Cai Hualun, et al. Thermal properties and flame retardancy of novel epoxy based on phosphorus-modified Schiff-base[J]. *Polym Adv Technol*, 2012, 23(1):114-121.
- [21] Wang Sheng, Ma Songqi, Li Qiong, et al. Robust, fire-safe, monomer-recovery, highly malleable thermosets from renewable bioresources[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(20):8 001-8 012.
- [22] 刘晓. 动态热力学分析在高分子材料中的应用 [J]. *工程塑料应用*, 2010, 38(7):89-91.
- Liu Xiao. Application of dynamic mechanical thermal analysis on polymer material[J]. *Engineering Plastics Application*, 2010, 38(7):89-91.
- [23] Liu Yingjun, Tang Zhenghai, Chen Junlong, et al. Tuning the mechanical and dynamic properties of imine bond crosslinked elastomeric vitrimers by manipulating the crosslinking degree[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(7):1 348-1 355.
- [24] Okabe T, Oya Y, Tanabe K, et al. Molecular dynamics simulation of crosslinked epoxy resins: Curing and mechanical properties[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 80:78-88.
- [25] Wu Jianing, Chen Lin, Fu Teng, et al. New application for aromatic Schiff base: High efficient flame-retardant and anti-dripping action for polyesters[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336:622-632.