

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.001

钴基自修复聚酰胺导电高分子材料的制备与性能^{*}

沈伟^{1,2}, 赵博文¹, 刘佳莉¹, 周兴¹

(1. 苏州科技大学化学生物与材料工程学院, 江苏苏州 215000; 2. 苏州科技大学数理学院, 江苏苏州 215000)

摘要:以二聚脂肪酸、二乙烯三胺、尿素等为原料制备室温自修复型聚酰胺。通过溶液水热法制备导电单质钴颗粒,并采用纳米复合工艺将导电单质钴颗粒掺杂入自修复聚酰胺体系中,经高温模压制得一种新型钴基自修复聚酰胺导电高分子材料。采用傅里叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、扫描电子显微镜等仪器对单质钴和自修复聚酰胺进行结构表征。系统研究了自修复聚酰胺的自修复能力及抗溶胀性能,以及自修复导电高分子材料的导电和自修复性能。结果表明,所制备的单质钴平均粒径为3.43 μm,且表面粗糙易于与聚酰胺基体复合;自修复聚酰胺基体在室温下的自修复次数可达20余次;当交联剂尿素用量为6.6 g/20 g二聚脂肪酸或交联温度为145℃时,自修复聚酰胺对水、碱溶液和油具有较好的综合抗溶胀性能。当单质钴质量分数达到50%后,自修复导电高分子材料的导电率发生突变,导电能力大幅提升;单质钴的加入降低了材料的自修复能力,但单质钴质量分数为50%的材料在室温下的自修复次数仍可达10余次。由于这种材料同时具有较好的导电性能和自修复性能,有望应用于可穿戴装备、电子器件等领域。

关键词:聚酰胺; 纳米钴; 室温自修复; 导电; 高分子材料; 溶胀

中图分类号: TM274, TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0001-06

Preparation and Properties of Co-based Self-healing Polyamide Conductive Polymer Materials

Shen Wei^{1,2}, Zhao Bowen¹, Liu Jiali¹, Zhou Xing¹

(1. School of Chemical Biology and Materials Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China;

2. School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215000, China)

Abstract: Room temperature self-healing polyamide was prepared with dimer fatty acid, diethylenetriamine and urea as raw materials. The conductive pure Cobalt (Co) particles were prepared by hydrothermal method, and the conductive particles were doped into the self-healing polyamide system by nano composite technology, then a novel Co-based self-healing polyamide conductive polymer material was obtained through hot molding press. The structures of the pure Co and self-healing polyamide were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and so on. The self-healing ability and anti-swelling properties of the self-healing polyamide, and the electrical conductivity and self-healing performance of the self-healing conductive polymer material were systematically studied. The results show that, average particle size of the prepared pure Co is 3.43 μm, and the surface roughness is easy to be compounded with the self-healing polyamide matrix. The room temperature self-healing times of the polyamide matrix can reach more than 20 times, when the content of crosslinking agent urea is 6.6 g / 20 g dimer fatty acid or the crosslinking temperature is 145℃, the matrix has better comprehensive anti-swelling properties for water, alkaline solution and oil. When the mass fraction of pure Co reaches 50%, the electronic conductivity of the self-healing conductive polymer material has a sudden change and improves dramatically. The addition of Co decreases the self-healing ability of the polymer material but the room temperature self-healing times can still reach more than 10 times when the mass fraction of pure Co is 50%. Because this polymer material has good electrical conductivity and self-healing performance, it is expected to be used in wearable equipment, electronic devices and other fields.

Keywords: polyamide; nano-Cobalt; room temperature self-healing; electronic conductivity; polymer material; swell

高分子材料以其超高的分子量、超轻的质量、优良的力学性能、绝缘性能等优点在当代人类生产生活中发挥着非常重要的作用^[1]。高分子材料种类丰富,结构也不尽相同,由此也带来相当大的性能差异。特定的高分子材料可以具备良好的光学性能,如聚碳酸酯、聚苯乙烯等^[2]。功能高分子材料更是

涉及到了医药、生物工程、军事等高精尖领域的诸多

^{*} 国家自然科学基金项目(51403148),江苏省高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师培养资助,江苏省大学生创新创业训练项目(201710332002Z, 201510332058X)

联系人:周兴,副教授,主要从事自修复高分子材料及柔性器件研究

收稿日期:2017-09-06

方面^[3-4]。

目前,对各种功能高分子材料的研究报道较多,如自修复型高分子材料^[5-6]、导电型高分子材料、磁性高分子材料^[7]等,但这些研究报道大多集中于单一方面的功能,而较少关注多方面功能都很突出的功能高分子材料,如自修复导电高分子材料。自修复导电高分子材料主要分为本征型和复合型两种^[8-10]。本征型自修复导电高分子材料是指聚合物基体本身兼具自修复性能与导电性能的一种高分子材料,此类材料一经制备,性质稳定,使用过程中不易发生结构与性能的变化,但制备工艺一般较为繁琐复杂,成本较高,并且难以进行性质的改良^[11]。复合型自修复导电高分子材料是指在具备导电性能的聚合物基体中掺杂可修复型微胶囊^[12]或在具备自修复性能的聚合物基体中掺杂导电纳米颗粒后形成的一系列材料,此类材料由多种材料复合而成,工业上可分别生产对应的材料再进行复合,生产周期短,效益相对较高^[13]。目前,在自修复导电高分子材料这一领域中,无论是本征型还是复合型,常温下的自修复性能报道都比较少。

与微胶囊型自修复高分子材料相比,氢键型自修复高分子材料体系较为单一,且自修复性能理论上可达无限次,当掺杂入纳米颗粒改性时,基体的性能变化较小。聚酰胺体系中富含大量氢键,且强度高,是充当自修复基材的良好材料。纳米单质钴性质稳定,兼具导电性与磁学性能,将其与聚酰胺基体复合后可实现高分子功能上的多元化,应用空间广。

笔者研究了一种新型自修复导电高分子材料的制备方法。首先制备了含大量氢键的聚酰胺,以其作为自修复导电高分子材料的基体,以达到理论上的无限次自修复,然后通过低温复合工艺添加自制的单质钴颗粒,制备了钴基自修复聚酰胺导电高分子材料。采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)仪、傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪等设备对自制的纳米钴颗粒及聚酰胺的结构和性能进行表征,并对最终制备的自修复导电高分子材料从导电性能和自修复性能等两个方面进行了测试,为同类材料的制备和研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

二聚脂肪酸:工业级,宏宇化工有限责任公司;
二乙烯三胺:分析纯,上海立哲化工有限公司;
尿素:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

乙酸钴:分析纯,南京化学试剂股份有限公司;
十六烷基三甲基溴化铵:分析纯,上海升纬化工有限公司;
乙二醇:分析纯,青岛锦鹏化工有限公司;
水合肼:分析纯,天津盛通泰化工有限公司;
二氯甲烷:分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司;
甲醇,NaOH,CF-14油:市售;
氮气:工业级,苏州金宏气体股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

集热式恒温搅拌器:DF-101S型,上海湃澜仪器设备有限公司;
120 W实验室搅拌机:CLSJB-120型,驰勒机械科技有限公司;
台式真空烘箱:YZF6250型,上海姚氏仪器设备厂;
聚四氟乙烯模具:尺寸12 cm×8 cm×1 cm,友邦工程材料有限公司;
SEM:S3400N型,日立高新技术公司;
XRD仪:D8型,德国Bruker公司;
FTIR仪:Spectrum BX II型,美国PerkinElmer公司;
电阻率测试仪:FT-300型,日本FT公司。

1.3 钴基自修复聚酰胺导电高分子材料的制备

(1) 单质钴的制备。

参考文献[14],使用溶剂热法制备单质钴。以水合肼为还原剂,在高温高压下制备多孔纳米钴粉。将乙酸钴和十六烷基三甲基溴化铵完全溶于乙二醇中,待溶液变色之后进行磁力搅拌,同时加入一定量水合肼,当溶液逐渐变为藕粉色时停止滴加水合肼,持续搅拌1 h后将藕粉色溶液加入高压反应釜中,制得单质钴。

(2) 二聚脂肪酸预聚体的制备。

将二聚脂肪酸和二乙烯三胺按质量比为2:1置于三口烧瓶中,室温下机械搅拌30 min后将三口烧瓶置于160℃油浴中加热,三口烧瓶主管连接机械搅拌棒,依次在三口烧瓶支管口连接排水器、蛇形冷凝管,持续通入氮气反应24 h。在所得预聚体中加入甲醇、二氯甲烷和蒸馏水的混合液(三者的体积比为1:2:7),进行提纯,搅拌均匀后静置分层,取下层液置于75℃真空烘箱中干燥12 h备用。

(3) 钴基自修复聚酰胺导电高分子材料的制备。
将所得单质钴与预聚体混合,室温下超声波震荡

至少 10 min, 然后加入一定量的尿素于三口烧瓶中, 在设定的油浴温度下加热 40 min, 最后倒入聚四氟乙烯模具中于 110℃ 下保压 24 h, 制得钴基自修复聚酰胺导电高分子材料试样。

1.4 测试与表征

采用 SEM 观察单质钴的表面形貌以及自修复导电高分子材料的切断面并拍照;

将 SEM 照片用 Imagine J 软件进行处理, 量取 100 颗单质钴颗粒的粒径, 得出颗粒的粒径分布;

采用 XRD 仪分析单质钴的结构, Cu 靶, 波长 0.15406 nm;

采用 FTIR 仪表征自修复聚酰胺的结构;

采用四探针法, 测试自修复导电高分子材料试样的导电性能^[15];

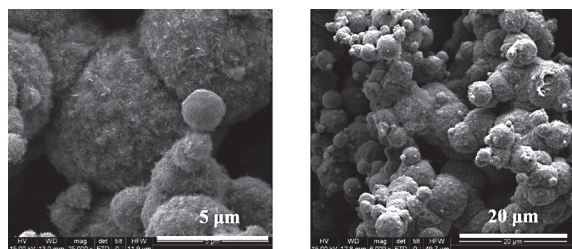
将自修复聚酰胺及相应的自修复导电高分子材料试样用刀片切断, 观察其自修复效果, 修复后在同一截面处多次切断, 观察其自修复性能的重复性情况;

自修复聚酰胺的抗溶胀性能按 GB/T 11547-2008 测试, 温度为 23℃, 试样浸泡时间为 24 h。

2 结果与讨论

2.1 单质钴的结构表征

图 1 为单质钴表面形貌的 SEM 照片。由图 1 可以看出, 制备的单质钴颗粒呈现较为明显的圆球形, 并且颗粒与颗粒之间有连接的趋势, 形成了较好的导电通路, 从宏观上讲, 单质钴导电位阻小, 将其加入高分子材料时对提高材料的导电性能有良好的促进作用。从图 1 可以看出, 单质钴微球表面较为粗糙, 其与高分子材料复合时相容性会更好。



(a) 放大 25 000 倍; (b) 放大 6 000 倍

图 1 单质钴表面形貌的 SEM 照片

图 2 为单质钴的粒径分布图。从图 2 可以看出, 单质钴的尺寸较为均匀, 呈现单峰分布, 其峰值粒径为 3.1 μm, 平均粒径为 3.43 μm, 其粒径分布为 1 ~ 10 μm, 有着较大的比表面积, 吸附团聚能力比较强, 易于形成颗粒之间的导电通路。

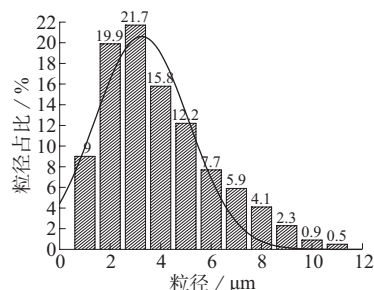


图 2 单质钴的粒径分布图

图 3 示出单质钴的 XRD 谱图。由图 3 可以看出, 谱图上的峰值清晰, 与钴标准谱图进行比对, 发现单质钴制备成功, 其结晶态较好, 没有过多的杂峰。单质钴呈 (100), (002), (101), (110) 混合晶面取向, 说明单质钴的结晶形态较为均一, 性状稳定, 不易发生晶型转变。

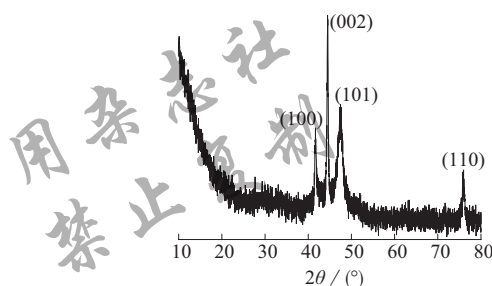


图 3 单质钴的 XRD 谱图

2.2 自修复聚酰胺的结构与性能

(1) 自修复聚酰胺合成机理。

自修复聚酰胺的合成与制备工艺与钴基自修复聚酰胺导电高分子材料的制备工艺相同。自修复聚酰胺中的二聚脂肪酸原料含有如图 4 所示的 3 种结构, 其中主要成分为二元酸, 占到总质量的 90% 以上。自修复聚酰胺的反应机理为羧基与氨基的脱水缩合形成小分子中间体, 再经过尿素的交联形成大分子的空间三维网状结构。

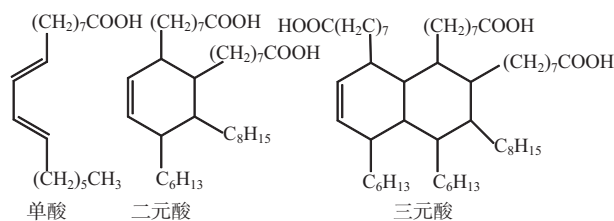


图 4 脂肪酸分子式

(2) 自修复聚酰胺的结构表征。

图 5 为自修复聚酰胺的 FTIR 谱图。由图 5 可知, 3 294 cm^{-1} 处为氨基的 N—H 的伸缩振动峰, 2 924, 2 851 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基的 C—H 对称和不对称伸缩振动峰, 1 650 cm^{-1} 处是酰胺基的 C=O 伸缩振动峰, 1 554 cm^{-1} 处是仲酰胺的 N—H 特征峰,

1454 cm^{-1} 处出现了亚甲基的 C—H 弯曲振动吸收峰,1274 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动峰。FTIR 谱图的伸缩振动峰显示,所制备的自修复聚酰胺中已经形成了自修复所需的酰胺键,证明其宏观自修复性并非出于粘性,而是由氨基中的氢键所产生。

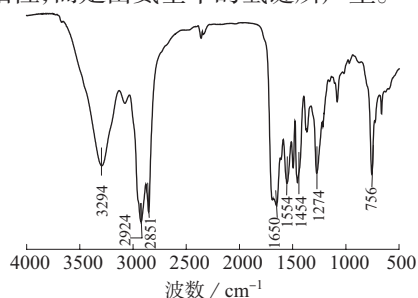
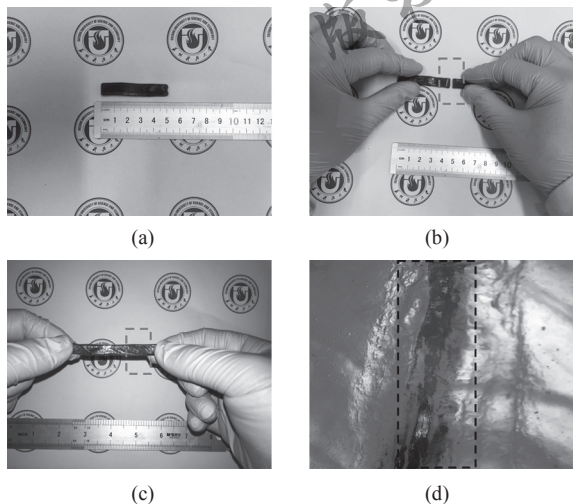


图5 自修复聚酰胺的 FTIR 谱图

(3) 自修复聚酰胺的自修复性能分析。

自身的自修复性能是自修复高分子材料的一个非常重要的指标,但目前没有表征自修复性能的标准方法,而采用其它性能来间接表征自修复性能存在极大的误差,其结果的参考意义比较低。为此,采用宏观观察的方法,定性地表征制备的自修复聚酰胺的自修复性能,其方法是直接用刀片切断试样,在常温下计量其自修复所需时间与自修复次数。图6为自修复聚酰胺试样在自修复性能测试过程中的照片。



a—自修复聚酰胺试样; b—切断后的试样; c—自修复后的试样;
d—自修复后试样表面的微观光学照片

图6 自修复聚酰胺试样在自修复性能测试过程中的照片

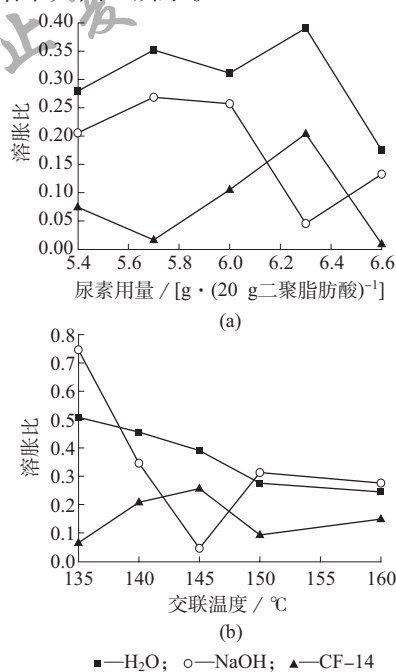
在测试过程中发现,制备的自修复聚酰胺试样在数秒内完成自修复,但表面会有明显切痕,如图6d所示,密封放置24 h之后切痕明显减淡。另外,制备试样的自修复次数可达到20余次。理论上,自修复聚酰胺的自修复次数可达无限次,但由于聚酰

胺具有一定的吸水性,故其切口处氨基中的氢键会与空气中的水分子形成阻碍自修复的氢键,这样会使氨基之间用于自修复的氢键难以形成,因此导致实际的修复次数有一定的限制。

(4) 自修复聚酰胺的抗溶胀性能分析。

氢键型自修复高分子材料的自修复性能在微观上实际为大量断裂氢键的重新结合,理论上可以自修复无限次,但富含氢键的聚合物基体不可避免地会与所处化学环境中的其它物质形成氢键,从而产生溶胀,影响了材料的实用性能。因此,研究氢键型自修复高分子材料的抗溶胀性能具有重要的意义。

在自制的自修复聚酰胺中,交联剂尿素的含量及交联反应时的温度是影响该类材料抗溶胀性能的关键因素,因此以水、浓度为1%的NaOH溶液和CF-14油模拟不同的化学环境,研究了尿素含量及交联反应时的温度对自修复聚酰胺试样抗溶胀性能的影响,结果如图7所示。



a—不同尿素用量的溶胀比; b—不同交联温度的溶胀比

图7 不同尿素用量和交联温度的自修复聚酰胺试样溶胀比

由图7a可以看出,随着交联剂尿素用量的增加,自修复聚酰胺试样在不同溶剂中的溶胀比变化趋势较为复杂,但总体上,当尿素用量达到6.6 g / 20 g 二聚脂肪酸时,试样在3种溶剂中的溶胀比均有所下降,原因是尿素达到一定量时,交联程度足够大,体系不易被浸蚀。因此可以认为,尿素用量为6.6 g / 20 g 二聚脂肪酸时,试样对水、碱溶液和油

的综合抗溶胀性能较好。

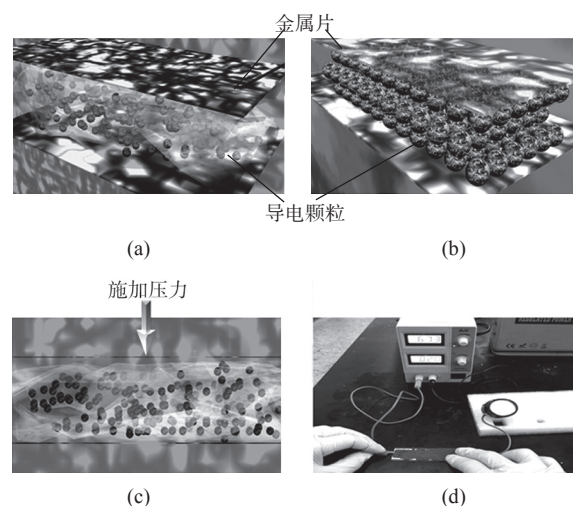
由图 7b 可以看出,交联温度对试样在碱溶液中的溶胀比影响幅度大于交联剂尿素用量的影响幅度,随着交联温度的升高,自修复聚酰胺试样在碱溶液中的溶胀比呈先大幅降低后升高再略有降低的趋势,而在水中的溶胀比呈降低趋势,在油中的溶胀比呈先升高后降低再略有升高的趋势。当交联温度达到 160℃ 时,试样在水和碱溶液中的溶胀比非常接近。一般情况下,随着交联温度的提高,交联度不断提高,溶剂分子将很难进入试样的分子链中,试样的抗溶胀性能随之增强。但是可以看出,随交联温度的升高,试样在油中的溶胀比并未降低,而是呈上升的趋势,但总体上变化幅度并不大;试样在碱溶液中的溶胀比也不呈单调降低的趋势,当交联温度达到 150℃ 时,试样在碱溶液中的溶胀比反而有所上升,其原因可能是当交联温度升高到 145℃ 以上时,尿素分解程度变大,导致尿素的交联效果有所下降。总体上看,当交联温度为 145℃ 时,试样在碱溶液中的溶胀比最低,在水和油中的溶胀比也不高,因此可以认为当交联温度为 145℃ 时,自修复聚酰胺试样对水、碱溶液和油具有较好的综合抗溶胀性能。

2.3 钴基自修复聚酰胺导电高分子材料性能分析

(1) 导电性能的分析。

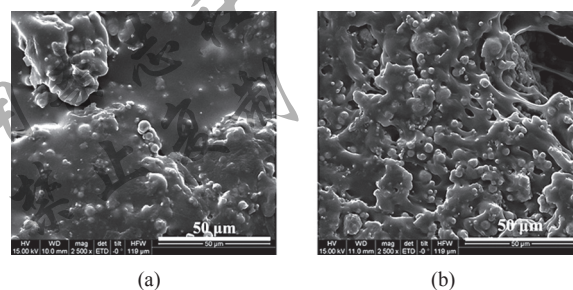
自修复导电高分子材料导电机理如图 8 所示。球形导电颗粒被包裹在半透明状的自修复高分子中,上下各由一块导电金属片包覆,其结构如图 8a 所示;当导电颗粒含量足够高时,便可形成导电通路,材料具有一定的导电能力,如图 8b 所示;若再给导电片两端施加压力,导电颗粒之间由于高分子的形变,其导电性能也会发生改变,如图 8c 所示,导电性能与高分子的弹性、导电颗粒含量、导电颗粒自身导电性能有关;具有较好导电性能的自修复导电高分子材料可应用于 LED 等领域,如图 8d 所示。

不同单质钴含量的钴基自修复聚酰胺导电高分子材料切断面 SEM 照片如图 9 所示。由图 9 可以看出,导电单质钴颗粒之间存在着一定的空隙,空隙间被自修复聚酰胺基体填充,这样自修复聚酰胺的自修复性能与导电单质钴颗粒的导电性能通过复合工艺较好地结合在了一起,实现了材料在常温下的自修复性、导电性等多项性能的集合。可以看出,当单质钴含量增加到一定程度时,颗粒之间的空隙变小,由此便可形成一定规模的导电通路,从而使材料的导电能力变好。



a—自修复导电高分子材料用作导电材料时的结构; b—导电通路的形成; c—施加压力; d—自修复导电高分子材料在 LED 电路中的应用

图 8 自修复导电高分子材料导电机理



单质钴质量分数: a—20%; b—60%

图 9 不同单质钴含量的自修复导电高分子材料切断面 SEM 照片

导电性能是自修复导电高分子材料性能的一个重要判定指标。表 1 为不同单质钴含量的钴基自修复聚酰胺导电高分子材料的电导率。由表 1 可以看出,制备的自修复导电高分子材料导电性能的逾渗阈值在单质钴质量分数的 50% 左右,此处电导率有一个突变,导电性明显得到增强,当单质钴的质量分数超过 70% 时,其导电能力接近金属,当单质钴质量分数达到 80% 时,材料的电导率可达 $8.6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。

表 1 不同单质钴含量的自修复导电高分子材料的电导率 S/cm

项 目	单质钴质量分数 / %					
	20	40	50	60	70	80
电导率	3.2×10^{-9}	1.4×10^{-8}	9.8×10^{-4}	6.8×10^{-3}	1.3×10^{-2}	8.6×10^{-2}

(2) 自修复性能分析。

制备的自修复聚酰胺掺杂导电单质钴颗粒后颜色发生明显变化,更加趋近单质钴颗粒的颜色。图 10 为单质钴质量分数为 50% 的钴基自修复聚酰胺导电高分子材料试样自修复的情况。由图 10 可以发现,试样切口处有一定形变,但幅度较小,当在室温下将切断的试样两部分进行接触,横向不施加

压力时,数秒内可以自修复完全,将试样挂上 50 g 重物,发现试样未出现断裂,说明其切断口已经愈合。试样切口表面有明显切痕,这是由于切断时发生形变所致,发生形变的部分接触程度并不完整,故在表面留有明显切痕。可以发现,单质钴的加入减弱了材料的自修复能力,但材料的自修复次数仍可达 10 余次。

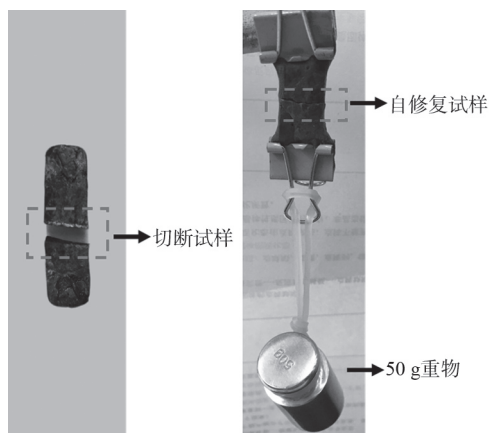


图 10 单质钴质量分数为 50% 的钴基自修复聚酰胺导电高分子材料试样自修复的情况

3 结论

(1) 采用溶剂热法制备了球形单质钴,其 XRD 谱图峰形清晰,结晶形态单一,平均粒径为 $3.43 \mu\text{m}$,粒径分布呈单峰分布,分布范围为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$,其表面粗糙,容易与聚合物相容。

(2) 制备的自修复聚酰胺具有一定的自修复性能,自修复次数可达 20 余次。

(3) 当尿素用量为 $6.6 \text{ g} / 20 \text{ g}$ 二聚脂肪酸或交联温度为 145°C 时,自修复聚酰胺对水、碱溶液和油具有较好的综合抗溶胀性能。

(4) 当单质钴质量分数达到 50% 时,钴基自修复聚酰胺导电高分子材料的电导率发生突变,导电能力大幅提升。

(5) 单质钴的加入会导致材料的自修复能力有所下降,但制备的钴基自修复聚酰胺导电高分子材料仍具有一定的自修复能力,单质钴质量分数为 50% 的材料在室温下的自修复次数可达 10 余次。

参考文献

- [1] 徐亮,涂建军,李少炳,等. 光学显示双膜系 PC 镜片的设计与制备[J]. 功能材料,2014,45(1):135-138.
Xu Liang, Tu Jianjun, Li Shaobing, et al. Design and preparation of double film systems on PC lens for optical display[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(1):135-138.
- [2] 王明存,朱海荣. 高分子材料自修复机理的研究进展[J]. 材料导报,2012,26(11):89-95.
Wang Mingcun, Zhu Hairong. Progress in the self-healing mechanisms of polymeric Materials[J]. Materials Review, 2012, 26(11):89-95.
- [3] 屈莹莹,赵帅国,代坤,等. 各向异性导电高分子复合材料的研究进展[J]. 塑料工业,2012,40(5):22-25.
Qu Yingying, Zhao Shuaiguo, Dai Kun, et al. Research progress on anisotropic conductive polymer composites[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(5):22-25.
- [4] 王亮,丁春梅,朱英,等. 超疏水导电聚苯胺的界面聚合[J]. 高等学校化学学报,2012,33(6):1355-1359.
Wang Liang, Ding Chunmei, Zhu Ying, et al. Superhydrophobic conducting polyaniline prepared via interfacial polymerization[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(6):1355-1359.
- [5] 陶宇,吴海平,杨振国. 填充银纳米线自修复型导电胶[J]. 复旦学报:自然科学版,2012,51(2):231-235.
Tao Yu, Wu Haiping, Yang Zhenguo. Self-healing isotropical conductive adhesives filled with Ag nanowires[J]. Journal of Fudan University: Natural Science Edition, 2012, 51(2):231-235.
- [6] Amin M. Toward self-healing energy infrastructure systems[J]. IEEE Computer Applications in Power, 2015, 14(1):20-28.
- [7] Tooley K S, Sottos N R, Lewis J A, et al. Self-healing materials with microvascular networks[J]. Nature Materials, 2007, 6(8):581-585.
- [8] Vemuri R S, Bharathi K K, Gullapalli S K, et al. Effect of structure and size on the electrical properties of nanocrystalline WO_3 films[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(9):2623-2628.
- [9] 申艳娇,杨涛,牛雪娟,等. 外援型聚合物基自修复复合材料研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2015(1):92-96.
Shen Yanjiao, Yang Tao, Niu Xuejuan, et al. Research progress in extrinsic self-healing polymer composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2015(1):92-96.
- [10] 周兴,李继航,董延茂,等. 自修复导电聚酰胺复合材料的制备及性能研究[J]. 苏州科技学院学报:自然科学版,2014(4):46-50.
Zhou Xing, Li Jihang, Dong Yanmao, et al. Synthesis and properties of self-healing conductive polyamide composites[J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2014(4):46-50.
- [11] 洪晓东,秦昌强,赵娜,等. DCPD 微胶囊的制备及 EP/微胶囊复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用,2014,42(1):112-115.
Hong Xiaodong, Qin Changqiang, Zhao Na, et al. Preparation of dicyclopentadiene microcapsules and mechanical properties of epoxy/microcapsules composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):112-115.
- [12] 孙道胜,陈远远,王爱国,等. 自愈合和自修复混凝土的研究进展[J]. 材料导报,2014,28(11):132-136.

裂强度为 5.2 cN/dtex,断裂伸长率为 15.6%。

(3) BOZ 与 PMDA 联用时,其含量应比各自单独扩链时的最佳含量低,当联用体系中 BOZ 与 PMDA 的质量分数分别为 2% 和 0.75% 时,在 270℃ 下停留 60 s, r-PET 特性黏度可达到 0.88 dL/g,单丝断裂强度为 5.8 cN/dtex,断裂伸长率为 18.2%。

(4) 抽真空对 r-PET 在螺杆中的扩链反应影响较大,及时脱除扩链反应中生成的水和小分子产物,能有效提高扩链效果并且减少降解。

参考文献

- [1] 姚军义,王玉合,吴旭华,等. 国内涤纶工业丝发展现状[J]. 合成技术及应用,2017,32(2):26-30.
Yao Junyi, Wang Yuhe, Wu Xuhua, et al. Development status of domestic polyester industry wire[J]. Synthetic Technology & Application, 2017, 32(2):26-30.
- [2] 黄方雁,廖正福. 增黏回收 PET 专用扩链剂研究进展[J]. 塑料科技,2017,45(6):101-105.
Huang Fangyan, Liao Zhengfu. Research progress of expanding and resizing PET dedicated chain extension[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(6):101-105.
- [3] Loontjens T, Pauwels K, Derks F, et al. The action of chain extenders in nylon-6, PET, and model compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 65(9):1 813-1 819.
- [4] 朱花竹. 聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料的性能表征与研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2014.
Zhu Huazhu. Characterization and study on properties of polyethylene terephthalate composites[D]. Hefei:Hefei University of Technology, 2014.
- [5] 高琨,王澜,吴文倩. 回收 PET 的反应挤出扩链[J]. 中国塑料, 2009, 23(10):78-82.
Gao Kun, Wang Lan, Wu Wenqian. Chain extension of recycled PET by reactive extrusion[J]. China Plastics, 2009, 23(10):78-82.
- [6] Makkam S, Harnnarongchai W. Rheological and mechanical properties of recycled pet modified by reactive extrusion[J]. Energy Procedia, 2014, 56:547-553.
- [7] Karayannidis G P, Psalida E A. Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-(1,4-phenylene)bis(2-oxazoline)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 77(10):2 206-2 211.
- [8] Inata H, Matsumura S. Chain extenders for polyster II. Reactivities of carboxyl-addition-type chain extenders, bicyclic-imino-ethers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(5):5 193-5 202.
- [9] 陈锦国,李红华,袁娟. 浅谈瓶片端羧基值测试方法的修改[J]. 聚酯工业,2014,27(2):13-16.
Chen Jinguo, Li Honghua, Yuan Juan. Discussion on modification of carboxyl value test method on bottom of bottle[J]. Polyester Industry, 2014, 27(2):13-16.
- [10] Awaja F, Pavel D. Recycling of PET[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(7):1 453-1 477.
- [11] Yan Haichao, Yuan Haitao, Gao Feng, et al. Modification of poly(ethylene terephthalate) by combination of reactive extrusion and followed solid-state polycondensation for melt foaming[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(44):DOI: 10.1002/app.42708.
- [12] Duarte I S, Tavares A A, Lima P S, et al. Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate):Effect of processing conditions and reprocessing[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 124:26-34.
- [13] 万成成,王益龙,神睿. PET 瓶片反应挤出后的特性黏度变化[J]. 现代塑料加工应用,2015(2):20-23.
Wan Chengcheng, Wang Yilong, Shen Rui. The change of intrinsic viscosity after the reaction of PET flakes[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015(2):20-23.
- [14] 李立. 一步法纺制涤纶单丝的技术探讨[J]. 纺织科学研究, 2012(1):23-29.
Li li. Discussion on the technology of one-step spinning polyester monofilament[J]. Textile Science Research, 2012(1):23-29.
- [14] 周兴,伊丽萍,董延茂. 溶剂热法制备磁性 Co 单质及其磁性性能研究[J]. 材料科学,2014,4(5):168-174.
Zhou Xing, Yi Liping, Dong Yanmao, et al. Preparation and magnetic property of magnetic cobalt particles by solvothermal method [J]. Material Sciences, 2014, 04(5):168-174.
- [15] 关自强. ITO 薄膜方块电阻测试方法的探讨[J]. 真空, 2014(3):44-48.
Guan Ziqiang. Discussion on testing method of ITO film sheet resistance[J]. Vacuum, 2014(3):44-48.

(上接第 6 页)

- Sun Daosheng, Chen Yuanyuan, Wang Aiguo, et al. Research progress of self-healing and self-repairing concrete[J]. Materials Review, 2014, 28(11):132-136.
- [13] 李海燕,张丽冰,李杰,等. 外援型自修复聚合物材料研究进展[J]. 化工进展,2014,33(1):133-139.
Li Haiyan, Zhang Libing, Li Jie, et al. Research progresses in extrinsic self-healing polymer materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(1):133-139.