

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.006

球磨法制备高导电聚酰亚胺/石墨烯复合材料

姚聪迪¹, 徐禄波², 魏艳萍², 陈国新², 卢焕明², 方省众², 杨黎明¹

(1. 宁波大学机械工程学院, 浙江宁波 315211; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201)

摘要: 分别采用球磨和超声混合两种分散方法, 制备聚酰亚胺 (PI)/ 石墨烯 (GNPs) 复合材料。利用原子力显微镜、拉曼光谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对其微观结构和形貌进行表征, 研究了复合材料的电导率。结果表明, 与超声混合法相比, 球磨法制备的复合材料, GNPs 均匀地包覆在 PI 颗粒表面, 热压成型后形成更为完整的导电网络结构。GNPs 质量分数为 0.5% 时就达到逾渗阈值; 当 GNPs 质量分数为 3% 时, 电导率达到最优值为 1.94×10^{-2} S/m。

关键词: 聚酰亚胺; 石墨烯; 球磨; 复合材料; 导电性能

中图分类号: TQ317.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0022-05

Preparation of Polyimide/Graphene Composites by Ball Milling with High Electrical Conductivity

Yao Congdi¹, Xu Lubo², Wei Yanping², Chen Guoxin², Lu Huanming², Fang Xingzhong², Yang Liming¹

(1. Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Polyimide/graphene composites were prepared by means of ball milling and ultrasonic mixing. Microstructure and morphology of composite materials were characterized by atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and the electrical conductivity of composite materials was measured. The results show that, compared with the ultrasonic mixing method, the composite prepared by ball milling is uniformly coated with graphene on the surface of polyimide particles, and the more complete conductive network structure is formed during hot pressing. Besides, when the mass fraction of graphene is 0.5%, it reaches the percolation threshold. The optimal value of conductivity (1.94×10^{-2} S/m) is observed at 3wt% graphene.

Keywords: polyimide; graphene; ball milling; composite material; electrical conductivity

聚酰亚胺 (PI) 作为一种特殊的工程塑料, 因其主链上含有优异的酰亚胺环结构, 使得它具有突出的物理、化学性能, 被广泛应用于航空航天等领域^[1-2]。但是 PI 优异的绝缘性使其在导电方面的应用受到了限制。为了提高 PI 导电性能, 研究者们通过在基体中添加各种填料, 制备 PI 复合材料, 以期提高复合材料的导电性^[3-5]。

目前, 石墨烯 (GNPs) 这种新型二维碳材料是备受关注的研究热点。GNPs 是一种由单层碳原子以 SP^2 杂化轨道堆积而成, 具有二维蜂窝状晶格结构的碳材料^[6], 拥有独特的力学性能^[7], 超大的比表面

积 (约为 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$)^[8], 优异的电子迁移率 [高达 $20000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$] 等性能^[9], 视为理想填料, 在提升聚合物复合材料导电性能方面有广泛应用^[10-13]。

然而构成 GNPs 的化学键较为稳定, 表面呈惰性, 与其它介质之间的相互作用较弱; 比表面积大、GNPs 片层之间存在较强的范德华力, 在聚合物基体中极易产生二次团聚, 这就限制了 GNPs 的实际应用^[14-15]。对 GNPs 进行化学或物理改性, 可以改善 GNPs 在聚合物基体中的分散性, 提高聚合物材料性能^[16-20]。例如王春燕等利用十八烷胺基对氧化石墨烯进行改性^[16], 得到功能化氧化石墨烯 (ODA-

基金项目: 宁波市工业重大专项 (2015S1001)

通讯作者: 姚聪迪, 硕士, 主要从事石墨烯/高分子复合材料的制备及性能研究 E-mail: yaocongdi@nimte.ac.cn

收稿日期: 2017-11-18

引用格式: 姚聪迪, 徐禄波, 魏艳萍, 等. 球磨法制备高导电聚酰亚胺/石墨烯复合材料 [J]. 工程塑料应用, 2017, 46(1): 22-26, 31.

Yao Congdi, Xu Lubo, Wei Yanping, et al. Preparation of polyimide/graphene composites by ball milling with high electrical conductivity [J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1): 22-26, 31.

fGO),通过原位聚合,经热胺化制得 PI/ODA-fGO 复合材料,得到了力学性能与导电性能优异的复合材料。徐祿波等^[18]利用 GNP 与 PI 之间的氢键和 $\pi-\pi$ 键相互作用,自制核壳结构,通过模压成型,制备了具有良好导电导热性能的 PI/GNP 复合材料。T. D. Lawrence 等^[20]综合运用球磨、熔融挤出、模压成型等工艺,制备了力学性能与抗静电性能优异的 PI/GNP 复合材料。将 GNP 进行共价键修饰或非共价键修饰,能有效提高 GNP 在基体中的分散性,但其制备过程复杂,效率低。熔融挤出虽然操作简单^[21],易于批量生产,但其分散效果不理想。

高能球磨是一种简单而又高效的广泛应用于复合材料的分散方式^[22-24]。研究表明^[23-24],通过行星球磨机球磨,将原料进行研磨和搅拌,能提高 GNP 在聚合物基体中的分散性,减少 GNP 的二次团聚,使复合材料的性能有明显的提高。T. D. Lawrence 等^[20]发现将 PI 熔融挤出造粒后与 GNP 球磨,能有效提高复合材料的导电率。目前,对 GNP 提高 PI 导电性的机理研究还不够深入,缺乏 GNP 在 PI 粉末颗粒表面的包覆情况及在 PI 基体中形成导电网络结构的微观表征。笔者采用球磨法制备了 PI/GNP 复合材料,并与超声混合法作对比,通过对复合材料的形貌分析,系统研究球磨后 GNP 在 PI 基体中的分散情况,揭示 GNP 在基体中的分散性对复合材料导电性能的强化所起到的重要作用。

1 实验部分

1.1 原材料

PI: Ultem 1000P, 沙伯基础创新 (SABIC) 公司;

GNPs: 通用型 GNP 粉体, 宁波墨西科技有限公司。

1.2 仪器及设备

透射电子显微镜 (TEM): Tecnai F20 型, 美国 FEI 公司;

原子力显微镜 (AFM): Dimension3100V 型, 美国维易科精密仪器有限公司;

显微共聚焦拉曼光谱仪: inVia-reflex 型, 英国雷尼绍公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Auriga 型, 德国卡尔蔡司;

超声波细胞粉碎机: SCIENTZ-IIID 型, 宁波新芝生物科技股份有限公司;

行星球磨机: QM-3SP4 型, 南京大学仪器厂;

平板硫化机: XLB-D 型, 湖州顺力橡胶机械有限公司;

四探针测试仪: CRESBOX 型, 日本 NAPSON 公司;

高阻仪: ZC-90E 型, 南京誉恒仪器有限公司。

1.3 试样制备

PI 颗粒先用 150 μm 筛子进行过筛, 然后将 GNP 按质量分数为 0.5%, 1%, 3%, 5% 与 PI 一起混合, 加入 500 mL 乙醇溶液, 超声 1 h。接着将混合物进行减压抽滤, 放入 80℃ 烘箱中烘干备用。取烘干的 PI/GNP 复合材料, 放入干净的不锈钢球磨罐中, 在行星球磨机中球磨 5 h。PI/GNP 复合材料最终通过模压成型制成板材, 制备过程如图 1 所示。作为对比, 在超声后, 将烘干的 PI/GNP 复合材料直接模压成型, 制得复合板材。

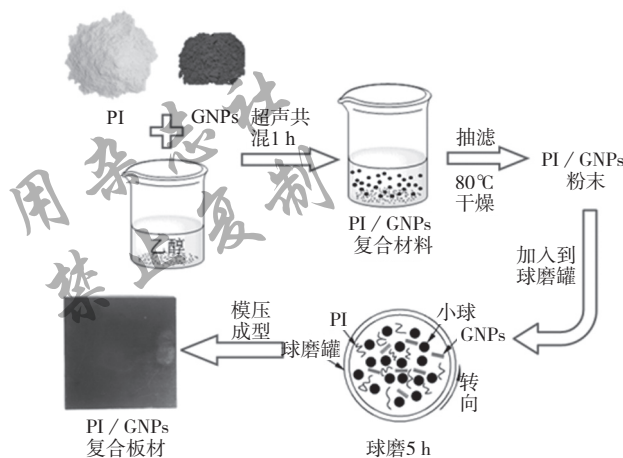


图 1 PI/GNP 复合材料制备示意图

1.4 测试与表征

采用显微共聚焦拉曼光谱仪, 测试 GNP 和 PI/GNP 复合材料颗粒的拉曼光谱;

采用 TEM 和 AFM 观察 GNP 表面形貌;

采用 SEM 观察复合材料微观表面形貌;

电导率测试: PI/GNP 复合材料的电导率大于 $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 采用四探针测量, 小于 $1 \times 10^{-6} \text{ S/m}$ 采用高阻仪测量。

2 结果与讨论

2.1 GNP 的微观结构表征

图 2 为微栅支撑膜上的 GNP 的 TEM 照片。

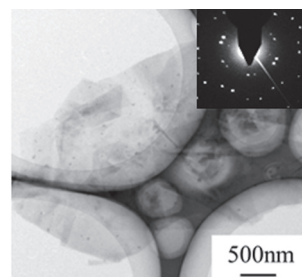


图 2 GNP 的 TEM 照片

其中灰色衬度的区域为 GNP 薄膜,可以观察到 GNP 的尺寸超过 $5\ \mu\text{m}$ 。其中插图选区电子衍射图谱,说明 GNP 结晶性良好。

AFM 测试结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,GNPs 较平整且具有大的片层尺寸,这与 TEM 结果相吻合。

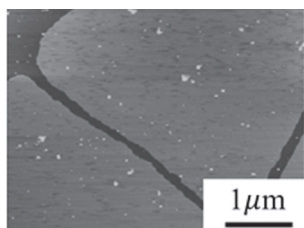


图 3 GNP 的 AFM 照片

同时拉曼光谱也是表征 GNP 的一种重要手段。GNP 拉曼光谱如图 4 所示,存在明显特征峰, D 峰在 $1307\ \text{cm}^{-1}$ 附近, G 峰在 $1583\ \text{cm}^{-1}$ 左右。通过计算 GNP 的 D 峰与 G 峰的强度比,说明 GNP 存在少量的缺陷,但仍具有很高的内在导电性^[25]。

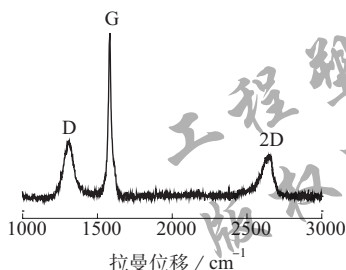
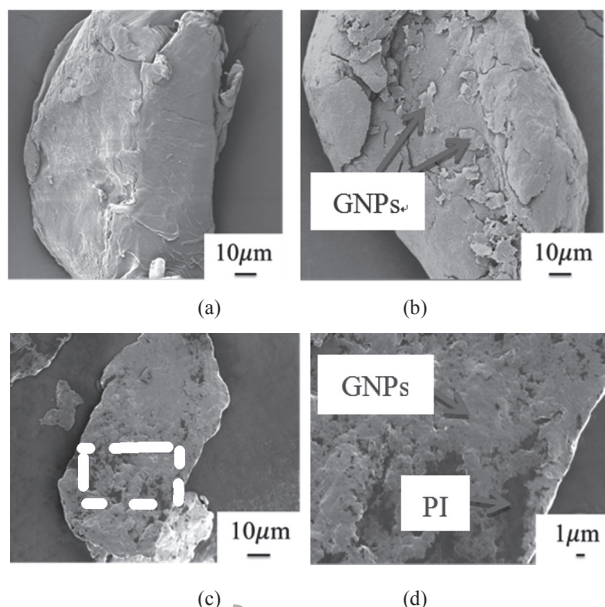


图 4 GNP 的拉曼光谱图

2.2 颗粒形貌表征

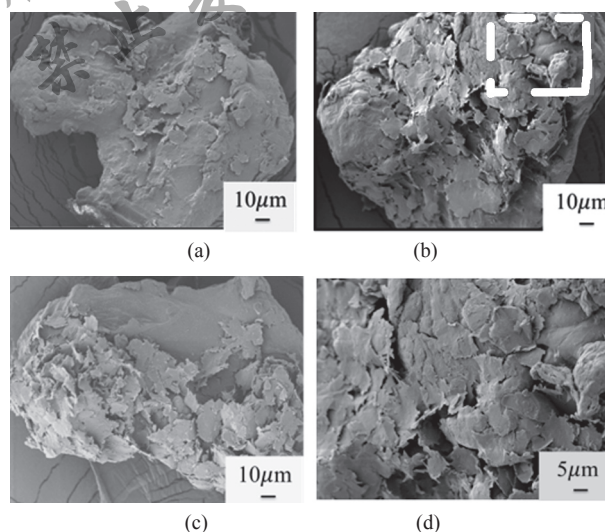
图 5 为 PI 颗粒以及 PI/GNP 复合材料超声和球磨后的 SEM 照片。由图 5a 可观察到,原始 PI 颗粒的尺寸小于 $150\ \mu\text{m}$,且颗粒表面较光滑、平整。图 5b 和图 5c 分别是 GNP 质量分数为 0.5% 时,经超声和球磨后复合物颗粒的 SEM 照片,可见 GNP 表现出不同的分散性。PI 颗粒与 GNP 经乙醇溶液超声混合后,GNPs 均松散、零碎地附着在 PI 颗粒表面,表面粗糙、不平整。而球磨后,GNPs 与 PI 颗粒之间是紧密地粘结在一起,且 GNP 对 PI 颗粒有明显的包覆现象。这主要是由于在球磨过程中,GNPs 受到机械摩擦和剪切力作用,一方面抑制了 GNP 的团聚,另一方面 GNP 在小球带动作用,与 PI 颗粒充分地接触并粘着于 PI 颗粒表面,从而对 PI 颗粒产生包覆的效果。

图 6 为不同 GNP 含量超声后的 PI/GNP 复合材料颗粒 SEM 照片。对于超声混合后的复



a—原始 PI 颗粒; b—GNP 质量分数为 0.5% 的 PI/GNP 复合材料超声后颗粒; c—质量分数为 0.5% 的 GNP 的 PI/GNP 复合材料球磨后颗粒; d—c 图虚框局部放大图

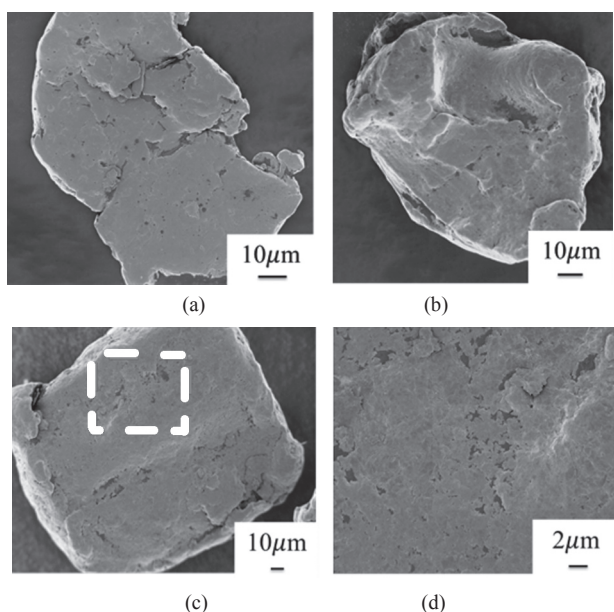
图 5 PI 颗粒以及 PI/GNP 复合材料超声和球磨后 SEM 照片



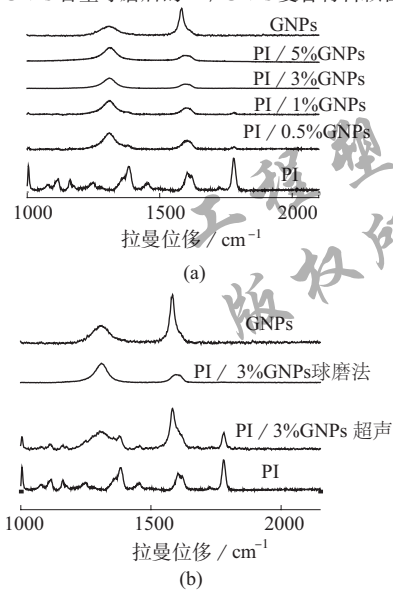
GNP 质量分数: a—1%; b—3%; c—5%; d—b 图虚框局部放大图

图 6 不同 GNP 含量超声后的 PI/GNP 复合材料颗粒 SEM 照片。随着 GNP 含量的增加,可以观察到 GNP 出现明显的团聚现象,如图 6d 所示。图 7 为不同 GNP 含量球磨后的 PI/GNP 复合材料颗粒 SEM 照片。可看到,复合材料经小球的研磨和搅拌作用后,PI 颗粒表面被 GNP 所包覆,且随着 GNP 含量的增加,PI 颗粒表面被 GNP 包覆得更加均匀。

图 8 为 PI/GNP 复合材料颗粒的拉曼光谱。由图 8a 可见,PI 的特征峰主要表现在 $1780\ \text{cm}^{-1}$ 亚胺环上羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的对称伸缩振动峰和 $1380\ \text{cm}^{-1}$ 亚胺环上 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰处^[26]。观



GNPs 质量分数: a—1%; b—3%; c—5%; d—c 图虚框局部放大图
图 7 不同 GNPs 含量球磨后的 PI/GNPs 复合材料颗粒 SEM 照片



a—不同 GNPs 含量球磨后; b—3%GNPs 超声和球磨后

图 8 PI/GNPs 复合材料颗粒拉曼光谱

察球磨后 PI/GNPs 复合材料颗粒的拉曼图谱, 可以看到, 随着 GNPs 含量的增加, PI 的特征峰逐渐减弱, 直至消失; 当 GNPs 质量分数超过 3% 后, 拉曼光谱呈现的是 GNPs 特征峰, 这进一步证明球磨后 GNPs 是均匀地包覆于 PI 颗粒表面^[18]。在相同石墨烯含量(含量为 3%)下, 采用拉曼光谱对球磨和超声混合后获得的复合材料颗粒进行表征, 如图 8b 所示。通过对比拉曼图谱可以发现: 经超声混合后的复合材料颗粒仍有明显的聚酰亚胺特征峰(C=O 的对称伸缩振动峰), 而经球磨后的复合材料颗粒, 聚酰亚胺的特征峰消失, 呈现的是 GNPs 特征

峰, 表明复合材料颗粒经球磨后, GNPs 能更均匀地粘附于聚酰亚胺颗粒的表面, 获得良好的包覆效果。

2.3 PI/GNPs 复合材料的导电性能分析

经球磨和超声混合法制得的 PI/GNPs 复合材料的导电性能如图 9 所示。由于 GNPs 是一种具有优异导电性能的二维材料^[6,9], 复合材料的导电性能都随着 GNPs 含量的增加呈现上升的趋势, 而后趋于平缓。观察图 9 可以看到, 球磨法制备的复合材料, 添加少量的 GNPs(质量分数为 0.5%), 其电导率($9.18 \times 10^{-8} \text{ S/m}$)比纯 PI($2.08 \times 10^{-15} \text{ S/m}$)提高了近 8 个数量级, 出现了明显的逾渗现象^[27]。相比之下, 超声混合法制备的复合材料则没有这一明显的逾渗现象, 电导率增强的效果较弱。出现这一现象, 在很大程度上取决于 PI 基体中导电网络的形成。球磨后的复合材料颗粒中, GNPs 均匀地包覆在 PI 颗粒表面(如图 7 所示), 在模压过程中, 粘附于 PI 颗粒表面的 GNPs 相互接触, 沿着 PI 颗粒界面形成了相互连通的导电网络^[28], 如图 10 所示。正是由于导电网络的形成, 使得复合材料的电导率显著增加。随着 GNPs 含量的增加, 由于良好的包覆效果, 以及导电网络趋于完善, 当 GNPs 质量分数达到 3% 时, 球磨法制备的复合材料的电导率达到最优值为 $1.94 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ 。

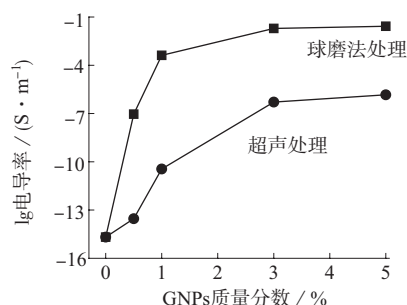


图 9 PI/GNPs 复合材料的电导率

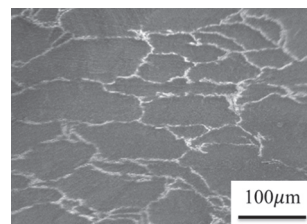


图 10 质量分数 3% 的 GNPs 的 PI/GNPs 复合材料横截面 SEM 图

3 结论

球磨法是一种简单而又高效的复合材料的分散方法。采用超声混合法和球磨法, 经热压成型制得不同含量的 PI/GNPs 复合材料, 研究 GNPs 的分散性和复合材料的电导率。结果表明, GNPs 的加入能提高 PI 的导电性。与溶液超声混合法相比, 球

磨法能使 GNP 更均匀地包覆于 PI 颗粒表面,抑制 GNP 的团聚,使 GNP 具有良好的分散性,其复合材料电导率均明显高于超声分散制备的复合材料。当 GNP 质量分数为 0.5% 时,球磨法制备的复合材料出现逾渗现象,GNP 在 PI 基体中形成导电网络通路,复合材料的电导率明显提升,GNP 质量分数达到 3% 时,电导率达到最优值 $1.94 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ 。

参考文献

- [1] Liaw, Wang Der-Jang, Huang Kung-Li, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(7): 907-974.
- [2] Vanherck K, Koeckelberghs G, Vankelecom I F J. Crosslinking polyimides for membrane applications: A review[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(6): 874-896.
- [3] Jiang Q, Wang X, Zhu Y, et al. Mechanical, electrical and thermal properties of aligned carbon nanotube / polyimide composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 56(2): 408-412.
- [4] Arlen M J, Wang D, Jacobs J D, et al. Thermal-electrical character of in situ synthesized polyimide-grafted carbon nanofiber composites[J]. Macromolecules 2008, 41(21): 8053-8062.
- [5] Norian K H, Rieck U. An electrical and microstructural study of composite films of a carbon-black in polyimide[J]. Composites Science & Technology, 1989, 36(1): 95-98.
- [6] Rao C N, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(42): 7752-7757.
- [7] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [8] Meryl D, Stoller S P, Zhu Yanwu, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498.
- [9] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Communications, 2008, 146(9-10): 351-355.
- [10] Wang P, Zhang J, Dong L, et al. Interlayer polymerization in chemically expanded graphite for preparation of highly conductive, mechanically strong polymer composites[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(8): 3412-3422.
- [11] Song H J, Li N, Yang J, et al. Preparation and tribological behaviors of poly (ether ether ketone) nanocomposite films containing graphene oxide nanosheets[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(2): 1-10.
- [12] 杨峰, 卞军, 何飞雄, 等. PP/PP-g-MAH/GS-EDA 纳米复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9): 10-15.
Yang Feng, Bian Jun, He Feixiong, et al. Preparation and properties of PP/PP-g-MAH/GS-EDA nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9): 10-15.
- [13] 韦刘洋, 刘定福, 梁基照. 聚丙烯 / 石墨烯片纳米复合材料阻燃及导热性能[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(10): 98-101.
Wei Liuyang, Liu Dingfu, Liang Jizhao. Fire retardancy and thermal conductivity properties of PP / GNP nano-platelets composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10): 98-101.
- [14] Fang M, Wang K, Lu H, et al. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(38): 7098.
- [15] Terrones M, Martín O, González M, et al. Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: achievements and challenges[J]. Advanced Materials, 2011, 23(44): 5302-5310.
- [16] Wang C Y, Lan Y F, Li X, et al. Improving the mechanical, electrical, and thermal properties of polyimide by incorporating functionalized graphene oxide[J]. High Performance Polymers, 2016, 28(7): 800-808.
- [17] Liu P J, Yao Z J, Li L, et al. In situ Synthesis and mechanical, thermal properties of polyimide nanocomposite film by addition of functionalized graphene oxide[J]. Polymer Composites, 2016, 37(3): 907-914.
- [18] Xu Lubo, Chen Guofei, Wang Wei, et al. A facile assembly of polyimide / graphene core-shell structured nanocomposites with both high electrical and thermal conductivities[J]. Composites Part A : Applied Science & Manufacturing, 2016, 84: 472-481.
- [19] Qin S, Chen C, Cui M, et al. Facile preparation of polyimide / graphene nanocomposites via an in situ polymerization approach[J]. Rsc Advances, 2017, 7(5): 3003-3011.
- [20] Wu H, Rook B, Drzal L T. Dispersion optimization of exfoliated graphene nanoplatelet in polyetherimide nanocomposites: Extrusion, precoating, and solid state ball milling[J]. Polymer Composites, 2013, 34(3): 426-432.
- [21] Huang Wu, Lawrence T D. Highly thermally conductive graphite nanoplatelet / polyetherimide composites by precoating effect of percolation and particle size[J]. Polymer Composites, 2013, 34(12): 2148-2153.
- [22] Kim W J, Lee T J, Han S H. Multi-layer graphene / copper composites: Preparation using high-ratio differential speed rolling, microstructure and mechanical properties[J]. Carbon, 2014, 69: 55-65.
- [23] 付俊, 韦春, 王武, 等. 球磨法制备氧化石墨烯 / 酚醛树脂原位复合材料的力学性能和动态力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(12): 44-48.
Fu Jun, Wei Chun, Wang Wu, et al. Mechanical and dynamic mechanical properties of GOs / PF in-situ composites prepared by ball milling methods[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(12): 44-48.
- [24] Chen D, Chen G. In situ synthesis of thermoplastic polyurethane / graphene nanoplatelets conductive composite by ball milling[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013, 32(5): 300-307.
- [25] Teng Chao, Xie Dan, Wang Jianfeng, et al. Ultrahigh conductive graphene paper based on ball-milling exfoliated graphene[J].

合成了自修复微胶囊。

(2) 自修复微胶囊形貌良好,芯材被致密包覆,具有较好热稳定性,热稳定温度可达 243℃。

(3) 采用 1 200,1 800,2 400 r/min 三种不同剪切乳化速度制备微胶囊,发现微胶囊粒度的分布呈为正态分布,粒径分布范围为 20~180 μm,随着剪切速率的增大微胶囊的平均粒径减小。

(4) 在丙烯酸酯涂料中添加自修复微胶囊,制备自修复涂层。对自修复微胶囊含量为 20% 的涂层进行预制划痕处理,并对比不含自修复微胶囊的涂层。观察发现含微胶囊的涂层对划痕修补较好,具有明显的自修复效果,说明笔者所制备的微胶囊在自修复涂层领域具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Yuan Huizhu, Li Guangxing, Yang Lijuan, et al. Development of melamine-formaldehyde resin microcapsules with low formaldehyde emission suited for seed treatment[J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, 2015, 128:149-154.
- [2] Su Cuicui, Chen Jiansheng. Self-healing polymeric materials[J]. Key Engineering Materials, 2017, 727:482-489.
- [3] 蔡玉海,汪信,石磊,等. 功能性聚氨酯微胶囊研究进展[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(4):115-118.
Cai Yuhai, Wang Xin, Shi Lei, et al. Research progress of functional polyurethane microcapsule[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(4):115-118.
- [4] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2001, 409(6 822):794-797.
- [5] Brown E N, White S R, Sottos N R. Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(5):1 703-1 710.
- [6] White S R, Sottos N R, Geubelle P H, et al. Erratum:Autonomic healing of polymer composites[J]. Nature, 2002, 415(6 873): 817.
- [7] Ullah H, Azizi K, Man Z B, et al. The potential of microencapsulated self-healing materials for microcracks recovery in self-healing composite systems:A review[J]. Polymer Reviews, 2016, 56(3):429-485.
- [8] 叶三男,王培,孙阳超,等. 微胶囊填充型自修复涂层材料研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(6):91-99.
Ye Sannan, Wang Pei, Sun Yangchao, et al. Research advances in microcapsuled self-healing coatings materials[J]. Surface Technology, 2016, 45(6):91-99.
- [9] Liao Leping, Zhang Wei, Xin Yi, et al. Preparation and characterization of microcapsule containing epoxy resin and its self-healing performance of anticorrosion covering material[J]. Chinese Science Bulletin, 2011, 56(4-5):439-443.
- [10] 廖乐平,张伟,赵阳. 仿生自修复环氧树脂涂层制备及性能[J]. 中国表面工程, 2013, 26(4):88-93.
Liao Leping, Zhang Wei, Zhao Yang. Preparation and performance of self-healing epoxy coatings[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(4):88-93.
- [11] Jin Henghua, Mangun C L, Stradley D S, et al. Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry[J]. Polymer, 2012, 53(2):581-587.
- [12] Yin Tao, Zhou Lin, Rong Zhimin, et al. Self-healing woven glass fabric / epoxy composites with the healant consisting of micro-encapsulated epoxy and latent curing agent[J]. Smart Materials & Structures, 2008, 17(1):015019.
- [13] Huang Mingxing, Yang Jinglei. Long-term performance of 1H, 1H', 2H, 2H'-perfluorooctyl triethoxysilane (POTS) microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings[J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 2014, 25(1):98-106.
- [14] Huang Mingxing, Zhang He, Yang Jinglei. Synthesis of organic silane microcapsules for self-healing corrosion resistant polymer coatings[J]. Corrosion Science, 2012, 65(12):561-566.
- [15] Boura S H, Peikari M, Ashrafi A, et al. Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings—Micro and nano sized capsules containing linseed oil[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(4):292-300.
- [16] Samadzadeh M, Boura S H, Peikari M, et al. Tung oil:An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(4):383-387.
- [17] 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.
- [18] Blaiszik B J, Caruso M M, McIlroy D A, et al. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials[J]. Polymer, 2009, 50(4):990-997.
- [19] 丘晓琳,李国明. 微囊化载药高分子微球制备方法研究进展[J]. 天津化工, 2004, 18(1):20-24.
Qiu Xiaolin, Li Guoming. Research progress in preparation methods of microencapsulated drug loaded polymer microspheres[J]. Tianjin Chemical Industry, 2004, 18(1):20-24.
- [20] Park O K, Hwang J Y, Goh M, et al. Mechanically Strong and multifunctional polyimide nanocomposites using amimophenyl functionalized graphene nanosheets[J]. Macromolecules, 2013, 46(9):3 505-3 511.
- [21] Huang Wu, Lawrence T D. Graphene nanoplatelet-polyetherimide composites:Revealed morphology and relation to properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(6):4 081-4 089.
- [22] Yang Y, Yin D, Zhong C, et al. Surface morphology and raman analysis of the polyimide film aged under bipolar pulse voltage[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(7):1 536-1 541.

(上接第 26 页)

Advanced Functional Materials, 2017. DOI:10.1002 / adfm.201700240.