

## 0. 高分子材料

分会主席：李光宪、郑强、徐坚

### 共轭高分子共混体系相分离及功能调控

韩艳春

中科院长春应用化学研究所，长春市人民大街 5625 号，长春 130022

全聚合物体系太阳能电池中受体材料为共轭聚合物，因而与其他小分子受体材料体系相比，具有更有效的光吸收和较高的开路电压[1]。然而，较差的相分离形貌限制了载流子收集效率和激子分离效率的提高[2,3]，导致全聚合物体系电池器件性能最高只能达到~6.7%[4]。在本文中，我们通过调节成膜动力学和共混比例实现了对薄膜相分离结构和相区尺寸的调节，通过改变溶剂-聚合物相互作用调控了薄膜的相分离尺寸和结晶性，并最终建立起薄膜的相分离结构，相区尺寸与器件性能之间的关系。首先，我们通过调节成膜动力学和共混比例实现了对全聚合物电池活性层相分离结构和相区尺寸的调节，据此制备了 P3HT/PF12TBT 共混体系的相图。随着薄膜的共混比例从 10/90 到 90/10，我们发现相分离形貌会在双连续，孤岛和共混之间转变。随着成膜时间的增长，共混薄膜形貌由小尺寸增长到大尺寸。通过对不同形貌的器件进行表征，我们发现对共混比例为 40/60，50/50 和 60/40 的体系而言，随着成膜时间由 20s 增加到 45s，PCE 由 0.81%，0.90% 和 0.96% 分别降到了 0.31%，0.34% 和 0.36%。此外，我们通过调节溶剂-聚合物相互作用实现了薄膜相区尺寸及结晶性的调控。通过向共混体系溶液中添加与给、受体结构相似的 3HT，在热力学上可有效降低溶剂与聚合物间相互作用，减小给、受体相区尺寸。此外，高沸点 3HT 会改善成膜动力学过程，利于 P3HT 分子自组织，提高薄膜结晶性。通过对器件性能的表征，我们发现当 3-HT 含量为 10% 时， $J_{sc}$  和 FF 都有了明显的提高，导致 PCE 从原始器件的 0.59% 提高到了 1.08%。

关键词：共轭高分子 全聚合物电池 相分离形貌 相区尺寸 器件性能

### 冠状层结构对无溶剂 MWNTs 纳米流体性能的影响

郑亚萍

西北工业大学 710072

采用带有端单胺的聚醚胺 M-2070（分子量约 2000）、端单胺的聚醚胺 M-2070（分子量约 1000）、端双胺的聚醚胺 ED-2003（分子量约 2000）、端三胺的聚醚胺 T-5000（分子量约 5000）、单叔胺的十八烷基胺聚氧乙烯醚 ethomeen（分子量 1470）分别得到两种共价型无溶剂 MWNTs 纳米流体和四种离子型无溶剂 MWNTs 纳米流体。六种无溶剂纳米流体均以 MWNTs 为核，通过硅烷偶联剂将有机胺包覆于 MWNTs 表面，形成双有机外层的核壳结构。通过透射电镜（TEM）、傅里叶红外光谱分析（FTIR）、紫外可见吸收光谱分析（UV-vis）、X 射线光电子能谱分析（XPS）对六种无溶剂纳米流体的结构、官能团、纳米粒子分散情况进行表征。结果表明，每种无溶剂纳米流体的 MWNTs 外层均包覆有不同厚层的有机物，呈核壳结构，且 MWNTs 分散良好。共价型无溶剂纳米流体中 MWNTs 质量分数约为 21%-23%，而离子型无溶剂纳米流体中 MWNTs 质量分数约为 10%-16%。将柔性有机长链接枝于固体 MWNTs 颗粒上得到的六种无溶剂纳米流体的熔点较之于原料有机胺都有所提高。在 MWNTs 表面包覆有柔性有机长链的无溶剂 MWNTs 纳米流体的粘度均随着温度升高而不断降低，但粘度值依据不同 MWNTs 质量分数和外层有机长链的结构、分子量不同而有所不同，

并且六种无溶剂纳米流体粘度随着剪切速率的增大而降低,呈现切力变稀现象,具备假塑性流体特征。

关键词: 无溶剂纳米流体, 碳纳米管, 液体化

### 适用于热熔法预浸料工艺的改性酚醛树脂及复合材料研究

陈立新, 赵慧欣, 张洪祥, 李凡, 巫光毅

西北工业大学 710129

酚醛树脂具有优异的耐热性、耐磨性、阻燃性和低发烟性,以酚醛树脂为基体制备的复合材料层压板和蜂窝夹层结构等在航空航天、船舶、汽车、电子、机械、交通运输等国民经济各个领域有着非常重要的用途。酚醛树脂基复合材料是由酚醛预浸料经热压或真空袋-热压罐方法成型的。目前制备酚醛树脂预浸料的方法主要是溶液浸渍法预浸料制造工艺,制备的预浸料挥发份含量高,而且无法精确控制预浸料中的树脂含量,更因为制备过程中溶剂的使用造成环境污染和存在安全隐患,制约了其在更广阔的领域应用。热熔法制备的预浸料能够保证预浸料的低挥发份和复合材料的低孔隙率,同时能够精确的控制含胶量,在质量控制及环境保护等方面,较溶液浸渍法具有明显的优势。

本文研制出一种改性热固性酚醛树脂,并采用热熔法制备了改性酚醛树脂预浸料,研究了合成工艺、原料配比、改性剂对预浸料的理化性能和改性酚醛树脂/玻璃纤维复合材料与蜂窝夹层的阻燃性能和力学性能的影响,并依据 FMS 2401 规范对阻燃性能和力学性能进行了评价。

在  $55\pm 5^{\circ}\text{C}$  通过热熔预浸机上可制备厚度均匀、可控,表面平整的树脂膜,与玻璃纤维织物复合制备的预浸料树脂含量为 43.40%、挥发份含量 6.57%、百分流动性为 43.28%。玻璃纤维/改性酚醛树脂基复合材料夹层结构 60 秒垂直燃烧离火自熄时间 0s,焦烧长度为 35mm 烟密度  $D_m$  平均值为 8,最大热释放速率  $62.1\text{Kw}/\text{m}^2$ 。玻璃纤维/改性酚醛树脂基复合材料层合板的拉伸强度为 323.21MPa,拉伸模量为 22.53GPa,弯曲强度为 467.29MPa,层间剪切强度为 42.42MPa。

满足 FMS 2401 规范中对酚醛预浸料、夹层结构和层合板的理化指标、燃烧性能和力学性能技术指标要求。

关键词: 改性酚醛树脂; 热熔法预浸料工艺; 阻燃性能; 力学性能

### 连续玄武岩纤维帘线/橡胶复合材料制备基础研究

李卓, 肖同亮, 赵树高\*

青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室

连续玄武岩纤维 (Continuous Basalt Fiber, CBF) 是一种无机矿物纤维,具有优良的热稳定性、化学稳定性、力学性能、阻燃性能,在某些领域有望替代玻璃纤维、碳纤维等,应用前景广阔。在本工作中,尝试将 CBF 应用于橡胶基复合材料领域,研究了 RFL 浸渍处理对 CBF 帘线与 NR/SBR 橡胶基体粘合性能的影响;利用 MTS 模拟了该复合材料在恒应变条件下的动态疲劳过程,并测试了其动态粘合性能,重点研究了该过程中的界面破坏形貌演变;并在此基础上进一步探讨了采用硅烷偶联剂预处理 CBF 对提高 CBF-RFL-NR/SBR 体系粘合性能的作用。实验结果表明, RFL 浸渍可以有效提高 CBF 帘线与橡胶基体的静态/动态粘合性能,其 H 抽出力是未处理的 CBF/橡胶体系的两倍以上;动态疲劳破坏随应变增大而加快。SEM 观察显示,在不同的应变条件下, CBF-RFL-NR/SBR 体系动态疲劳破坏均主要发生在橡胶相内部。另外,对 CBF 采用硅烷偶联剂 KH550 预处理可以进一步提高体系的粘合性能。

关键词：连续玄武岩纤维；橡胶；复合材料；粘合性能；动态疲劳

### 导电高分子负载过渡金属氧化物负极材料的性能研究

刘磊 1, 熊传溪 1,2

1 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉, 430070;

2 武汉纺织大学材料科学与工程学院, 武汉, 430200

锂离子电池因其优良的电化学性能而成为化学电源研究领域的热点之一, 负极材料是影响锂离子电池能量及循环寿命等性能的重要因素, 提高锂离子电池性能的关键是选取合适的电极材料, 并对其结构进行设计和优化。过渡金属氧化物 ( $M_xO_y$ ,  $M=Co、Fe、Ni、Mn$ ) 不仅理论容量远高于商用碳负极材料, 而且具有电压可优化的特点, 是一种十分有前景的负极材料。然而它们在充放电过程中会出现体积效应, 且倍率性能较低, 大大限制了其在实际中的应用。因此, 如何改善这一类负极材料的循环稳定性并提高倍率性能, 是一个至关重要的课题。

高分子与无机纳米粒子形成的复合材料可充分发挥二者的协同作用, 逐渐成为传统材料多功能化和新材料开发的有效途径。聚苯胺 (polyaniline, PANI) 作为最具代表性的导电高分子, 原料便宜、合成简便、耐高温及化学稳定性好, 用作锂离子电池活性材料的载体时, 不仅能为充放电过程中的电子传输提供良好的电学通道, 还能缓冲电极材料的体积变化, 从而达到提高材料循环稳定性的目的。

我们从复合材料的微观尺寸、材料组成及结构等方面着手, 制备出具有特殊结构和形貌的聚苯胺负载四氧化三钴复合电极材料, 使其具有优异的电化学性能, 以期开发出具有潜力的新型锂离子电池负极材料提供新的研究路线。首先通过热分解法制备出纳米尺寸的  $Co_3O_4$  颗粒, 然后以苯胺单体为原料, 利用原位化学氧化聚合法, 制备可用作锂电负极材料的  $Co_3O_4/PANI$  复合材料。采用 XRD、SEM 和 TEM 测试等方法对目标产物进行了结构和形貌表征。利用充放电测试和循环伏安法评价了复合电极的电化学性能, 并对其嵌锂机理进行了分析。

XRD 结果表明, 纯 PANI 的衍射峰很少, 而在  $Co_3O_4/PANI$  复合材料中 PANI 的衍射峰强度明显减弱, 说明  $Co_3O_4$  的加入降低了 PANI 的结晶度, 它们之间存在着一定的相互作用。另外,  $Co_3O_4$  颗粒的特征峰在  $Co_3O_4/PANI$  复合材料的谱图中均有对应, 证实了复合材料中含有纳米  $Co_3O_4$  颗粒。SEM 和 TEM 测试结果显示, 纳米  $Co_3O_4$  粒子被包覆在聚苯胺中, 呈球形且平均粒径在 50nm 左右。电化学测试结果表明,  $Co_3O_4/PANI$  复合材料的首次放电比容量达到了 1100mAh/g, 充放电电压平台平稳。经过 30 次循环后, 比容量仍然保持在 900mAh/g 以上, 容量保持率高达 82%, 说明该电极材料具有良好的循环性能。这是由于电化学反应过程中, PANI 可以作为调控纳米  $Co_3O_4$  应力形变的机械骨架, 同时提供很好的导电网络。与此同时, 对过渡金属氧化物纳米化, 不仅为活性材料体积的膨胀提供了空间, 这在一定程度上减小了材料的粉化, 而且这种纳米结构增大了电极与电解质的接触面积, 为锂离子提供了更多的嵌入通道, 提高了电导率, 缩短锂离子的扩散路径, 提高了倍率性能。

关键词：聚苯胺, 过渡金属氧化物, 锂离子电池, 电化学性能

### 片状无机物/聚合物纳米复合材料介电储能密度研究

侯燕 1, 李琦 1, 李海蓉 1, 姜明 2, 王庆 1, 熊传溪 1,2\*

1 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉, 430070;

2 武汉纺织大学材料科学与工程学院, 武汉, 430200

铁电聚合物，如聚偏氟乙烯，偏氟乙烯三元共聚物 (P(VDF-TrFE-CFE)) 等，因其非对称结构而具有较好的介电性能，同时还具有低密度，高击穿，低损耗，良好的机械性能，优异的可加工性能等优点，是制备质轻，柔韧，小型电子元器件的优良材料。提高聚合物复合体系界面面积有助于提高介电性能，二维层状纳米片具有较高的比表面积，与聚合物复合所形成的“纳电容器”结构可以显著提高聚合物的介电性能与击穿强度，同时保证材料优良的柔韧性，从而实现在柔性器件中的应用。根据电容器能量密度公式： $U = \int E dD = 0.5DE = 0.5K\epsilon_0 E^2$ ，其中  $\epsilon_0$  为真空介电常数。因此，提高电容器的能量密度 (U) 可通过提高材料的介电常数 (K) 和击穿强度 (E) 两方面考虑。本文对两类二维层状纳米片/聚合物纳米复合材料的介电储能密度进行了研究。一类是导电纳米片/聚合物纳米复合材料(CD型)提高复合材料的介电常数来提高材料的介电储能密度；另一类是绝缘纳米片/聚合物纳米复合材料(DD型)，旨在通过提高复合材料的击穿强度来提高复合材料的介电储能密度。

通过对改良的 Hummers 法制备的氧化石墨烯，分别采用有机小分子、聚合物、无机纳米颗粒和重氮化合物表面接枝的方法对氧化石墨烯进行表面功能化，得到分散性良好、自展平、无褶皱的表面功能化的石墨烯。将这些功能化的石墨烯与 PVDF 溶液共混制备了一系列 CD 型片层纳米复合材料。原子力显微镜(AFM)、透射电镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)的结果表明修饰后的石墨烯以单片层形式存在，并在聚合物基体中表现出良好的分散性。介电测试结果显示：100Hz 时，有机小分子对氯苯基异氰酸酯修饰的石墨烯/PVDF 介电复合薄膜在渗流阈值 0.35vol% 附近，介电常数为 78，介电损耗仅为 0.25；亲水性聚多巴胺包覆的石墨烯/PVDF 介电复合薄膜在渗流阈值 1.32vol% 附近，介电常数达到 278，介电损耗仅为 0.48；无机纳米粒子包覆石墨烯/PVDF 的介电薄膜在渗流阈值 (0.94vol%) 附近，介电常数达到 90，介电损耗仅为 0.39；采用重氮化合物接枝法制备石墨烯类流体/PVDF 介电复合薄膜在接近渗流阈值 0.24vol% 时，介电常数高达 376，比未修饰的石墨烯直接 PVDF 复合薄膜的介电常数 (139) 约高 2 倍。功能化石墨烯在聚合物基体中表现为自展平、有序排列的行为，有利于“纳电容器”结构的形成，并在保证较低介电损耗的情况下，提高渗流阈值、介电性能。所制备的 CD 型片层纳米复合材料的储能密度比 PVDF 的储能密度高 1-3 倍。

将六方氮化硼 (BN) 液相超声剥离成 BN 纳米片，将所制备的 BN 纳米片与 PVDF 溶液共混，热压制备出 DD 型层状纳米复合材料。AFM、TEM 和 SEM 测试结果表明 BN 纳米片以单片层形式存在，并在聚合物基体中表现出良好的分散性。当 BN 的添加量为 wt10% 以上时，击穿强度高于 600MV/m，比 PVDF 的击穿强度 300MV/m 左右提高了近一倍，这是因为单片层 BN 作为强大的支架有效地阻止电子的传递，从而提高材料的击穿强度。DD 型层状纳米复合材料的介电储能密度比 PVDF 高 4 倍，而且力学强度也大幅度提高。

关键词：片状无机物，铁电聚合物，击穿强度，介电性能，储能密度

## 基于多层级交联的单网络超高强纳米复合物物理水凝胶

谢续明，时富宽，钟鸣

清华大学化工系高分子所，北京 100084

水凝胶在组织工程、人造肌肉、生物传感器、药物递送、吸附分离和卫生等领域具有广泛应用，如何以简便的方法高效制备高强度水凝胶对于拓展其功能应用十分重要。本研究以提高水凝胶的强度为目的，从凝胶的网络结构入手，以新的策略设计并制备一种结构新颖的由多层级动态物理键和化学键耦合的单网络物理纳米复合水凝胶。首先通过制备单分散的纳米粒子，再在其表面接枝上大量高分子链，形成凝胶因子，通过凝胶因子间分子链之间可以产生的如离子键、疏水缔合、氢键结合等多层级动态物理键形成物理凝胶。此时凝胶因子中的纳米粒子就自然地成为了化学交联点。由此形成的凝胶网络结构在拉伸条件下，不同层级的物理交联点的可发生动态重排并大量耗散能量，同时导致网链的调整和均化，应力转由纳

米粒子的化学交联点承载和分散，最终形成可重复高拉伸的超强凝胶。研究表明所制备的物理纳米复合凝胶，具有超高强韧度且性能均衡。

实验以“一锅法”制备水凝胶。首先利用乙烯基纳米二氧化硅球（VSNP）表面上大量的双键，引发接枝丙烯酸形成聚丙烯酸（PAA）分子链。PAA 链一端以化学键和二氧化硅表面结合，另一端以悬挂链的形式存在，形成聚合物纳米刷——凝胶因子。聚合物链通过多层级物理作用交联，构筑起纳米复合物理水凝胶（NCP gels）的网络结构。纳米二氧化硅成为拟交联点。

从改变铁离子（ $\text{Fe}^{3+}$ ）、纳米粒子以及水含量时离子交联的 PAA 水凝胶的应力-应变曲线可以明显看出， $\text{Fe}^{3+}$  交联的 PAA 水凝胶的拉伸强度可以达到 1Mpa 以上，拉伸倍数可达 25 倍。充分展现了超高强韧性以及平衡的优异力学性能。

关键词：多层级交联 水凝胶 高强度 纳米复合

### 化学修饰可降解水溶性聚合物辅助超声制备石墨烯

陈建平 1, 施伟利 1, 王梦奎 1, 熊传溪 1,2

1 武汉理工大学, 武汉市洪山区珞狮路 122 号 430070

2 武汉纺织大学, 武汉市江夏区阳光大道一号 430200

摘要：无论是在电子领域还是在复合材料方面石墨烯都拥有卓越的性能。到目前为止，仍然没有实现无缺陷、片层少的石墨烯的规模化制备。

本文采用易降解材料-化学修饰水溶性聚酯作为插层剂（I），通过乙醇胺的化学修饰，形成强烈电子供体。在超声的辅助下，电子受体进入到石墨层间，与石墨烯之间形成  $\pi-\pi$  堆积，由于空间位阻效应，阻止了石墨烯在静电力的作用下重新团聚。研究表明：所形成的体系能稳定分散在水、乙醇等溶液中，比其它液相制备更加对环境友好，体系能保持长期稳定性。通过降解聚合物抽滤后所得石墨烯浓度为 0.2 mg/mL。红外光谱（FT-IR）显示化学修饰的水溶性聚酯与石墨形成稳定插层石墨（I-G）。拉曼光谱（Raman）峰位移及强度变化表明石墨被剥离成少数片层、无缺陷的石墨烯，在高分辨率的透射电子显微镜下（HRTEM）所得的石墨烯边缘呈现典型的无规的褶皱和薄纱结构特征，AFM 显示片层均匀分布，基本在 1 nm 左右，为 1-2 层石墨烯。本文为石墨烯规模化制备提供一条可行的途径，有望用于电池电极材料、储能材料以及功能性复合材料。

### 氢氧化铝颗粒填充不饱和聚酯树脂复合材料界面改性研究

邬志华, 肖加余\*, 吴彬瑞, 徐庆林

航天科学与工程学院, 国防科学技术大学, 长沙, 410073

摘要：氢氧化铝作为一种无卤阻燃剂，常被添加到热固性树脂中，以改善树脂基体的阻燃性能。但是，由于颗粒与树脂基体之间的界面相容性较差，导致整个材料的力学性能有所降低。因此，为了改善氢氧化铝颗粒填充不饱和聚酯树脂复合材料的力学性能，本文选用硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂对氢氧化铝与不饱和聚酯树脂之间的界面进行改性，使得复合材料的力学性能得到提高。另外，还研究了偶联剂用量以及改性温度对界面改性及复合材料力学性能的影响。并通过拉伸和弯曲测试得到改性与未改性的复合材料拉伸和弯曲性能数据。结果表明：经偶联剂改性后，氢氧化铝颗粒填充不饱和聚酯树脂复合材料的力学性能有明显提高；并且，硅烷偶联剂的改性效果要优于钛酸酯偶联剂。当偶联剂为硅烷偶联剂时，其最佳改性剂用量为 2.0 wt%、最佳改性温度为 50 °C；而当偶联剂为钛酸酯偶联剂时，其最佳改性剂用量为 1.0 wt%、最佳改性温度为 70 °C。

关键词：氢氧化铝颗粒；不饱和聚酯；复合材料；偶联剂；界面改性；力学性能

### 均聚-共聚法合成 L-乳酸-乙醇酸共聚物结构控制与性能研究

王锐<sup>1</sup>，尹会会<sup>2</sup>

1. 北京服装学院材料科学与工程学院；2. 四川大学高分子材料工程重点实验室

摘要：采用均聚-共聚法合成 L-乳酸-乙醇酸共聚物 (b-PLGA)，以氯化亚锡( $\text{SnCl}_2$ )及对甲苯磺酸(TSA)为复合催化剂熔融缩聚合成不同分子量 L-乳酸均聚物(PLLA)及乙醇酸均聚物(PGA)；再以不同分子量 PLLA 及 PGA 作为母体熔融缩聚合成 L-乳酸-乙醇酸共聚物 (b-PLGA)，通过调控共聚反应母体 L-乳酸及乙醇酸均聚物分子量及共聚反应条件控制产物组成及其链结构。采用  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{13}\text{C-NMR}$ 、GPC 等方法研究 b-PLGA 链结构发现，乳酸链段长度 ( $L_{\text{LA}}$ ) 大于 L-乳酸、乙醇酸单体直接熔融缩聚合成无规共聚物 (r-PLGA) 中链段长度，而乙醇酸链段长度 ( $L_{\text{GA}}$ ) 远小于 r-PLGA 中 GA 链段长度，较长的  $L_{\text{LA}}$  链段长度及较短的  $L_{\text{GA}}$  链段长度提高了 PLGA 的结晶性能。DSC、TGA 等方法研究 b-PLGA 热性能发现其为结晶性聚合物，其热分解温度 ( $T_{\text{d}1\%}$ 、 $T_{\text{d}5\%}$  及  $T_{\text{dmax}}$ ) 比 r-PLGA 提高约  $20^\circ\text{C}$ 。WXR 研究表明，b-PLGA 为  $\alpha$  及  $\alpha'$  晶型共存的结晶型聚合物。

关键词 乳酸-乙醇酸共聚物 (PLGA)；结晶；缩聚

### 吸油材料研究与应用

王源升<sup>1, 2</sup>

1. 海军工程大学，2. 四川大学

摘要：以甲基丙烯酸十二酯(LMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体，二乙烯基苯(DVB)为交联剂，过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂，乙酸乙酯(EA)为致孔剂，选取航空煤油为待测油品，采用悬浮聚合法制备了吸油树脂，并通过 FTIR、SEM、DMA 和 TG 等对吸油树脂的结构进行了测试。同时，将制备的吸油树脂与三元乙丙橡胶共混制备了吸油自修复材料。研究表明：当  $m(\text{MMA}) : m(\text{LMA}) = 1 : 9$ ， $\text{DVB} = 1\%$  (占单体质量的百分比，下同)， $\text{BPO} = 1\%$ ， $\text{EA} = 5\%$  时，合成的吸油树脂具有良好的热稳定性，其对二甲苯和航空煤油的最大吸油率分别为  $9.0\text{g/g}$  和  $6.2\text{g/g}$ ，吸油速率常数分别为  $0.250\text{min}^{-1}$  和  $0.320\text{min}^{-1}$ 。当吸油树脂含量为  $50\%$  时，吸油自修复材料对航空煤油和二甲苯的最大吸油率达到  $1.53\text{g/g}$  和  $2.11\text{g/g}$ ，其在  $10\text{min}$  内即可达到最大吸油率的  $80\%$ 。

### 新型高韧阻燃双马树脂性能研究

张兴迪<sup>1</sup>，刘刚<sup>2</sup>，党国栋<sup>1</sup>，陈春海<sup>1</sup>

1. 吉林大学化学学院  
2. 中航复合材料有限责任公司

目的：双马来酰亚胺树脂(BMI)具有优异的耐热性、电绝缘性、透波性、耐辐射、阻燃性，良好的力学性能和尺寸稳定性等特点，被广泛应用于航空航天等领域中。由于双马树脂性脆，对其进行增韧改性成为主要研究方向，但是增韧后的双马树脂的阻燃性一般有所下降，很难满足指标要求，本论文通过添加一种含磷增韧剂，使双马树脂的韧性和阻燃型有着显著提升。

方法：将三苯基氧化膦单体引入酚酞基聚芳醚酮中，共聚成一种新型含磷聚芳醚酮树脂，将其以一定比例添加到双马树脂基体中，在适宜温度下进行共混，并保持原有固化工艺不变进行升温固化。

结果：在双马树脂的拉伸性能保持不变的情况下，冲击性能从  $8\text{KJ}/\text{m}^2$  最高提升到  $30\text{KJ}/\text{m}^2$ 。阻燃性能达到 UL94 V - 0 级，氧指数达到 33.6。

结论：研究表明，通过混入一种新型含磷聚芳醚酮树脂，可以在保持双马树脂优异力学性能的同时显著提高其韧性，并有效改善树脂的阻燃性能。

关键词：双马树脂 聚芳醚酮 增韧 阻燃

## 可控应力诱导水凝胶中复杂取向结构形成

吴子良

浙江大学高分子系 310027

水凝胶具有与生物软组织类似的物理性能(如含水量、模量等)以及良好的生物相容性，被认为是人造器官的理想材料。与生物软组织的多层次有序结构相比，常规水凝胶的结构是无序的；形成大尺度复杂取向结构是赋予水凝胶特殊功能的有效途径。

我们利用水凝胶膨胀过程中产生的内部应力，诱导刚性高分子取向，从而形成多种毫米尺度的复杂取向结构。将少量的刚性聚阴离子作为掺杂物溶解于阳离子单体的溶液中，聚合反应通过光模板引导。无遮挡部分聚合/交联反应完全，而被遮挡的部分反应不完全得到交联程度较低的三维网络。将这种图案化凝胶浸泡到水中，交联密度低的凝胶部分膨胀程度大，从而产生延条纹方向的内部应力。而刚性高分子的取向对应力/应变很敏感，将会沿着拉伸应力或者垂直于压缩应力的方向取向。通过光模板的设计，我们可以调控水凝胶的内部应力分布，从而得到具有复杂取向结构的水凝胶。该工作将推动其它含有多层次秩序结构仿生材料的开发，并对阐明生物生长过程中超结构形成机理提供新的视点。

关键词：水凝胶；规则结构；内部应力

## PA1010/CaCl<sub>2</sub> 复合材料的络合机理研究

郭前程<sup>1,2</sup>, 辜婷<sup>1</sup>, 于杰<sup>1</sup>, 王彩红<sup>2</sup>, 鲁圣军<sup>1</sup>

1. 贵州大学材料科学与冶金工程学院
2. 贵州大学化学与化工学院

摘要：利用金属离子配位作用可以对聚酰胺材料（PA6、PA66、芳纶等）进行有效的络合改性。金属离子与尼龙材料的络合机理也有了一定的研究，普遍认为是金属离子与尼龙中的酰胺基团发生了络合反应。但目前的机理研究集中于尼龙 6 材料，而且多通过溶液改性方法获得改性材料，其结论能否运用于熔融挤出改性的材料还值得探讨。变温红外与普通红外的区别在于变温红外可以改变测试时的温度，尼龙在室温时的结构和接近熔点时的结构肯定存在很大的区别，材料的结晶度会降低，晶体会部分熔融。而氢键受温度的影响也很明显，变温红外也是研究分子间氢键强弱一种较常用的方法。

通过熔融挤出的方法制备了 PA1010/CaCl<sub>2</sub> 复合材料，通过普通红外、变温红外和 X 射线光电子能谱对 CaCl<sub>2</sub> 在复合材料中的作用机理进行了研究。结果证明：复合物中钙离子与 PA1010 分子链上的羰基氧原子发生配位作用，破坏了 PA1010 本身的氢键，释放出自由 NH，而氯离子则与 NH 形成氢键。

关键词：PA1010；CaCl<sub>2</sub>；氢键；络合

## 银纳米线杂化聚合物纳米复合材料的研究进展

马晶晶, 詹茂盛, 王凯

北京航空航天大学 100191

一维的银纳米线由于其特定的一维结构、优良电学性能、高的长径比, 在聚合物基体中极容易形成网络, 少量的添加能够赋予基体材料优良的性能。本文总结了银纳米线杂化聚合物材料的国内外最新研究进展, 重点阐述了银纳米线/聚合物材料的制备工艺、银纳米线在基体中的分散形态、银纳米线/聚合物材料的性能。

银纳米线杂化聚合物材料的制备方法有溶液共混法, 原位聚合法, 乳液聚合-冷冻干燥法等。其中原位聚合法能够促进银纳米线在基体中很好的分散, 并且两者之间有很好的粘接性, 引起我们的兴趣。本课题组采用原位聚合法制备了银纳米线杂化聚酰亚胺泡沫材料, 银纳米线在发泡过程中起到成核剂的作用, 主要分布在泡壁处, 彼此之间互相搭接形成导电网络, 有利于电磁屏蔽性能的改善。

银纳米线聚合物纳米复合材料具有优良的导电性能, 添加量在 1~3 vol% 时, 产物电导率可达 102 S/m。本课题组研究了银纳米线杂化聚酰亚胺泡沫材料在 30MHz~1.5GHz 频率下的电磁屏蔽性能, 发现当银纳米线的添加量为 7.8 wt% 时, 电磁屏蔽效能为 30~9 dB, 在 800~1500 MHz 其比电磁屏蔽效能最大可达 772 dB g<sup>-1</sup> cm<sup>3</sup>, 这个数值要远低于碳基聚合物纳米复合材料的。

银纳米线杂化聚合物复合材料研究的重点是实现银纳米线在聚合物基体中均匀分散, 并且保证体系中银纳米线的结构不受影响, 聚合物基体的性能不会降低。极少量银纳米线的添加就能赋予聚合物优异的导电、介电、电磁屏蔽等性能, 但是这些性能仍然需要进一步提高, 银纳米线的添加量仍需要进一步降低。

关键词: 银纳米线, 聚合物, 原位聚合, 导电, 电磁屏蔽

## 丙交酯/己内酯共聚物增容聚乳酸/聚己内酯共混物的结晶行为研究

张春梅, 严伟, 刘渊, 聂胜强, 罗军

贵阳学院 550005

为了提高 PLA 的韧性, 同时保持其可生物降解特性, 采用聚己内酯 (PCL) 作为 PLA 的共混增韧改性剂研究得最多。然而 PLA/PCL 为不相容体系, 本文以丙交酯/己内酯共聚物 (LACL) 作为 PLA/PCL 共混物的相容剂, 研究了 LACL 对共混物中 PLA 的结晶行为的影响。

丙交酯/己内酯单体比例为 85/15, 采用溶液浇膜法制备了一元 PLA, 二元 PLA/PCL (80/20) 共混物和三元 PLA/PCL/LACL (80/20/5) 共混物。采用差示扫描量热仪, 将各样先升温到 200°C 保持 3 分钟以消除热历史。非等温冷结晶: 从 200°C 快速降温到 0°C 后再分别以 2.5, 5, 10 和 20°C/min 升温到 200°C; 等温冷结晶: 从 200°C 快速降温至 0°C 再升至某一温度  $T_{exp}$  (90、95、100、105、110、115、120 和 130°C) 保持一段时间直至结晶完成, 再以 10°C/min 升至 200°C; 等温熔融结晶: 从 200°C 快速降温至某一温度  $T_{exp}$  保持一段时间, 再以 10°C/min 升至 200°C。

各样在不同温度下的非等温结晶过程通过 Kissinger 方程计算了各样的结晶活化能, PLA 为 228.3 KJ/mol, 引入 PCL 后降为 71.2, 再引入 LACL 后进一步降为 70.1。通过 Avrami 方程计算出各样在不同温度下的等温冷结晶和等温熔融结晶时的 Avrami 指数  $n$  和结晶速率常数  $K$ , 并得出半结晶时间 ( $t_{1/2}$ ) 与结晶温度  $T_{exp}$  的关系。

PCL显著降低了PLA的结晶活化能，LACL的引入使PLA的结晶活化能进一步略为降低。在等温冷结晶过程中，由于LACL的增容作用，PLA/PCL/LACL中PLA的结晶速率在各个结晶温度下相对于PLA/PCL有进一步的提高。在等温熔融结晶过程中，LACL对共混物中PLA的结晶速率影响不大。

关键词：聚乳酸，聚己内酯，丙交酯/己内酯共聚物，结晶

### 锂皂石分散状态对尼龙6纳米复合材料流变行为的影响

许恩惠<sup>1,2</sup>, 庞艳梅<sup>1,2</sup>, 陈磊<sup>1</sup>, 郑强<sup>1</sup>, 鲁圣军<sup>1,2</sup>

1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵州 贵阳 550014

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的流变行为有其独特之处，层状粘土的尺寸、分散、含量以及粘土与聚合物基体之间的相互作用将对复合材料的流变性能产生重要的影响；此外，小应变( $\gamma$ )线性黏弹测试对粘土分散状态极为敏感，可有效评价层状粘土有机改性、界面相互作用对其分散性的影响。

在前期研究尼龙6/有机锂皂石纳米复合材料制备及性能工作基础上，利用高级流变扩展系统(ARES)研究了锂皂石的含量及其剥离分散程度对PA6/有机化锂皂石纳米复合材料流变行为的影响，并对不同含量锂皂石呈剥离分散机理进行了探讨，以期探索锂皂石片层的剥离分散状态与体系独特粘弹行为之间的关系。

采用X射线衍射(XRD)和热重分析(TGA)研究发现十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)进入锂皂石片层，其层间距由1.33 nm增加为1.76 nm。由动态流变结果发现，随着锂皂石含量的增加，复合材料储能模量、损耗模量和复数粘度明显提高。TEM、XRD结果表明，锂皂石含量为5phr时锂皂石主要以剥离形式分散，当锂皂石含量大于5phr时，锂皂石在基体中团聚，由于不同的两相具有不同的松弛状态，因此共混物熔体的Cole-Cole曲线出现严重的拖尾现象。复合材料Han曲线位于对角线右侧其粘性响应占主导地位，随着锂皂石含量的增加，其弹性响应及末端效应逐渐增强。由Cox-Merz原理得到了锂皂石与纯PA6粘度比最佳值为1.45，解释了不同含量下锂皂石呈剥离分散的机理，对呈剥离分散的有机锂皂石/聚合物纳米复合材料的制备、加工具有指导意义。

关键词：有机化锂皂石；聚酰胺6；分散性；流变性能

### 含功能芯材的超疏水聚合物微胶囊的一锅法制备及其多功能涂层应用

吴刚

电子科技大学，能源科学与工程学院 611731

基于含功能试剂的容器的多功能智能涂层是目前材料学领域研究的热点之一，现有基于纳米容器的涂层体系实现了一定的多功能性，但其在制备、收集、储存、负载、密封等方面的不足极大地限制了其实际应用。本研究的目的是为了解决上述问题，并拓展微胶囊的应用领域。

在这里，我们通过一锅法可控地制备了含各种功能芯材（如，相变材料）的超疏水聚合物微胶囊，并研究其在多功能智能涂层领域的应用。以各种液态功能试剂作为芯材，在水包油乳液中经原位聚合可控地制备了表面自由能低且具有微/纳米多级结构的超疏水微胶囊。通过多种分析测试手段研究了微胶囊的结构和性能。此外，采用涂覆法在不同基底上制备基于该微胶囊的多功能智能涂层，并初步研究其性能。

所获得的微胶囊具有明确的核-壳结构, 表面具有由数百纳米大小的颗粒组成的微米凸起, 壳层薄而致密; 该微胶囊表现出优异的超疏水性, 其水静态接触角(CA)可达  $165.1 \pm 0.8^\circ$ ; 滚动角(SA)可达  $5 \pm 0.5^\circ$ ; 近球形的染色水滴能够在胶囊表面很好的形成, 且在 1h 后移出水滴胶囊表面未见明显的润湿; 对于微包覆的相变材料, 其具有较高的潜热和未增加的过冷, 且微胶囊经  $240^\circ\text{C}$  高温处理 30 min 后其 CA 和 SA 均增加, 相变材料也没有显著损失; 复合有该微胶囊的单一涂层具有自清洁、自修复、能量管理等多种功能。

该研究为其他功能胶囊的设计和制备提供借鉴, 为下一代微胶囊基智能材料的高性能化研究奠定基础。

关键词: 聚合物微胶囊、一锅法、功能芯材、超疏水、多功能涂层

## 马来酸酐接枝顺丁橡胶对芳纶短纤维增强丁苯复合材料力学性能的研究

李斌<sup>1,2</sup>, 罗筑<sup>1,2</sup>, 金仲<sup>1,2</sup>, 曾小龙<sup>1,2</sup>, 向坤<sup>1,2</sup>, 洪波<sup>1,2</sup>

1. 贵州大学材料与冶金学院

2. 贵州省材料产业技术研究院

摘要: 以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂, 使马来酸酐(MA)与顺丁橡胶(BR)及环氧树脂(EP)产生接枝反应, 制备出相容剂并添加到芳纶短纤维(SAF)增强丁苯橡胶(SBR)复合体系。研究了接枝反应的反应温度、反应时间、MA含量、EP含量及BPO含量对SAF/SBR复合材料力学性能的影响。实验结果分析表明: 接枝反应的温度对SAF/SBR复合材料的力学性能影响最大; 兼顾所有力学性能, 得出最佳的相容剂制备配方反应温度为  $120^\circ\text{C}$ , 反应时间为 2h, BPO含量为 0.3phr, MA含量为 4phr, EP含量为 4phr。

关键词: 接枝反应; 马来酸酐; 环氧树脂; 芳纶纤维; 丁苯橡胶

## 金属包覆聚合物复合微球的制备及表征

徐婷, 齐亚龙, 赵昕, 张清华

东华大学 201620

摘要: 金属包覆聚合物微球由于其独特的性能, 广泛用于催化, 生物医药, 微电子用器件, 光电子等领域。例如, 用于移动和便携式电子产品的电子封装件技术中, 倒装芯片互连方法使用各向异性导电膜(ACFs), 该各向异性导电膜是由金属包覆聚合物微球和粘性聚合物基体组成。ACFs已经引起广泛的研究, 这是因为它不仅比较薄, 小和轻, 而且在较细间距间的互连过程中具有良好的电学性能。尽管该技术已经商业化, 但仍缺乏对核-壳结构微球的质量进行精确控制。本文采用化学氧化聚合法在室温水溶液中制备核壳结构的聚吡咯/聚苯乙烯复合物微球。聚吡咯薄壳层在不破坏微球表面形貌的情况下对微球表面功能化, 带上氨基官能团。然后, 在微球表面引入巯基官能团, 金纳米粒子通过静电相互作用包覆在微球表面, 形成核/壳/壳结构的复合导电微球。场发射电镜结果显示制备复合微球由聚苯乙烯核和聚吡咯及金壳层组成; XRD和XPS结果表明微球表面金壳层和聚吡咯壳层的存在。该简便的制备方法制备出的金属包覆聚合物复合微球可潜在应用于生物传感器, 电子和医疗诊断等领域。

关键词: 金纳米粒子, 聚吡咯, 核-壳导电微球

## 相容剂/芳纶纤维/丁苯橡胶复合材料性能研究

向坤

1. 贵州省材料技术产业研究院

## 2. 贵州大学材料与冶金学院

目的：采用热氧化处理芳纶纤维（AF）表面，提高芳纶增强丁苯橡胶的性能取得一定成效，为了进一步提高芳纶/丁苯橡胶复合材料的综合性能。本文探讨不同相容剂的加入对复合材料性能的影响。

方法：配合 AF 的热氧化处理方法，使用 3 份(按硫化橡胶 100 份计) 粉末 SEBS(接枝率 1%)、粘流态接枝率 MLPB-2（马来酸酐接枝聚丁二烯，进口，接枝率 16%-18%）、粘流态 MLPB-1（马来酸酐接枝聚丁二烯，国产，接枝率 3%）相容剂研究 AF 在 SBR 复合材料中的分散性、混合均匀性，对 AF/SBR 复合材料性能的影响。

研究表明：添加相容剂后，复合材料的性能均有较大提升，加入粘流态 MLPB 后，拉伸性能提升近 0.5 倍，断裂伸长率也提高了 23.8%。而加入粘流态 MLPB-1 复合材料的纵向、横向撕裂分别提高 34.1%、38.1%。

结果显示:粘流态 MLPB-2 和粘流态 MLPB-1 为纤维增强丁苯橡胶的最佳相容剂；两种相容剂 MLPB-2/MLPB-1 为 2/1(phr)复配时，比单一 MLPB-2 复合材料的性能优异。

关键词：相容剂，芳纶纤维，丁苯橡胶，复合材料

## 绿色合成木质素基双酚及其聚碳酸酯材料性质研究

陈沁<sup>1</sup>, 谢海波<sup>2</sup>, 赵宗保<sup>1</sup>, 郑强<sup>2</sup>

1. 中国科学院大连化学物理研究所，大连洁净能源国家实验室（筹），生物能源研究部
2. 贵州大学，材料与冶金学院，高分子材料与工程系

双酚 A 是工业上制备聚碳酸酯和环氧树脂的重要原料。60 年代以来就被用于制造塑料（奶）瓶、幼儿用的吸口杯、食品和饮料（奶粉）罐内侧涂层。每年，全世界生产 2700 万吨含有双酚 A 的塑料。但 BPA 也能导致内分泌失调，威胁着胎儿和儿童的健康。癌症和新陈代谢紊乱导致的肥胖也被认为与此有关。欧盟认为含双酚 A 奶瓶会诱发性早熟，从 2011 年 3 月 2 日起，禁止生产含化学物质双酚 A 的婴儿奶瓶。双酚 A 是利用石油基苯酚与丙酮在强酸催化下制备而来，反应选择性低，分离困难。基于此，我们开展了以木质素衍生产物-甲基愈创木酚为结构单元的绿色催化过程，制备生物基双酚单体的研究工作，一方面实现双酚 A 的生物基产品替代，另一方面通过双酚结构的结构调控调节其生物毒性。

本研究中，我们以水为绿色溶剂，利用制浆造纸工业中废弃的木质素磺酸为催化剂，甲基愈创木酚与甲醛按化学计量投料进行缩合反应，制备出木质素基双酚单体，整个过程符合绿色原子经济性。研究表明木质素磺酸具有较好的催化性能，回收简便重复利用效果好，高选择性地获得对-对位产物，通过对主产物及副产物的结构鉴定，结合试验结果，提出可能的反应机理。同时，我们通过利用界面聚合方法，制备了木质素基双酚聚碳酸酯材料，通过核磁、红外对获得的木质素基聚碳酸酯的结构进行了表征，对其基本的物理化学性质进行了研究。

研究结果显示，但木质素磺酸为 20 mol%时，100 °C,反应 6 小时，对-对位木质素基双酚最高产率为 53%。XRD 分析表明木质素基聚碳酸酯是高度结晶的聚合物，DSC 分析表明其玻璃化转变温度及熔点分别为 122 °C 和 314 °C。

总之，我们报道了一种木质素基双酚的绿色制备方法，为新型生物基聚碳酸酯、环氧树脂、聚氨酯等材料制备提供了新的单体。

关键词：木质素磺酸，生物基双酚，聚碳酸酯，绿色催化，生物基高分子材料

## CO<sub>2</sub>控制的纤维素溶解与再生机理及其衍生化研究

谢海波<sup>1</sup>, 于雪<sup>2</sup>, 赵宗保<sup>2</sup>, 郑强<sup>1</sup>

1. 贵州大学, 材料与冶金学院, 高分子材料与工程系

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连洁净能源国家实验室(筹), 生物能源研究部

纤维素是自然界中分布最广、储量最大的天然高分子材料。由于自身聚集态结构的特点(较高的结晶度、分子间和分子内存在氢键), 纤维素不能熔融, 也很难溶解于常规溶剂, 这极大地限制了纤维素材料的开发与利用。因此, 研究纤维素材料的绿色、高效合成技术和成型理论及设计、构建新型纤维素衍生材料是纤维素高效利用的基础, 而开发清洁高效的纤维素溶解途径是实现纤维素高效利用的重要途径与保障。

最近, 我们基于强有机碱, 醇与 CO<sub>2</sub> 反应形成离子化合物的原理, 提出“捕获 CO<sub>2</sub> 用于纤维素溶解加工与转化”的概念, 实现了纤维素温和条件下的非衍生化与 CO<sub>2</sub> 衍生化高效溶解。如 CO<sub>2</sub> 衍生化溶解技术, 当以四甲基胍为有机碱, DMSO 为辅溶剂时, 50 °C, CO<sub>2</sub> 压力为 0.2 MPa 时, 3 小时内, 纤维素溶解能力 >8wt%。

研究结果显示, 该体系通过控制 CO<sub>2</sub> 的加入与去除来控制纤维素的溶解与再生, 初步揭示了非衍生化体系中通过原位形成的碳酸单酯阴离子与纤维素氢键网络相互作用及分子溶剂向离子溶剂的转化所引起的溶剂极性变化的协同作用, 从而使纤维素氢键网络破坏, 实现其溶解的机理; 通过原位红外及核磁技术对新的纤维素与 CO<sub>2</sub> 衍生物结构进行了鉴定, 提出了衍生化体系中有有机碱存在下纤维素上羟基与 CO<sub>2</sub> 反应破坏纤维素氢键网络相互作用, 产物溶解于 DMSO 中, 揭示了纤维素的 CO<sub>2</sub> 衍生化溶解机理。同时研究发现, 有机碱既作为纤维素溶解的有效成分, 又可以作为后续纤维素衍生化的有机功能催化剂。如: 原位催化纤维素酰化反应, 可控制备不同取代度的醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素等。

总之, 我们研究发展了一类基于 CO<sub>2</sub> 的新的纤维素溶解技术, 实现了纤维素的高效、绿色温和溶解与再生, 大大丰富了天然高分子溶解新理论, 为纤维素新材料制备及其衍生化研究提供了一个新的研究平台。

关键词: 纤维素溶解, 二氧化碳, 可逆离子化合物, 纤维素酯, 绿色材料

## 环状单体与乙烯基单体的杂化共聚: 发展生物降解高分子材料的新路径

张广照

华南理工大学 510640

摘要: 聚合方法是高分子化学的基础。通常, 乙烯基单体和环状单体分别通过双键加成聚合和开环聚合形成聚合物, 但这两类单体很难共聚, 因为其聚合机理迥异。几年前, 作者实验室意外发现, 在膦腈碱催化下, 这两类单体能够共聚。由于该共聚是双键加成聚合与开环聚合的杂交, 我们称之为杂化共聚 (Hybrid Copolymerization)。该方法为新型高分子、尤其是生物降解高分子的合成、改性和功能化提供了新的路线。

关键词: 杂化共聚 开环聚合 双键加成聚合

## 光控高分子材料与生物医用

王国杰

北京科技大学, 材料科学与工程学院 100083

光控高分子材料是一种光场调控的功能高分子材料, 由于光场具有独特的时间、空间的可操控性, 其在荧光生物传感、药物控制释放等智能高分子生物医用领域具有广阔的应用前

景。本文主要介绍荧光聚电解质检测核酸杂化性能及光响应高分子自组装纳米粒子的制备及药物控制释放性能。在荧光聚电解质核酸检测方面,基于荧光基团苾嵌入核酸复链致使荧光淬灭、苾功能化聚合物聚集诱导发光、苾激基复合物与插入染料 SG 能量转移等机制,构建了系列新型无标记荧光探针,为简便、高效、特异性识别核酸分子提供了新途径,对促进基因疾病诊断的发展具有重要意义;在光响应高分子纳米药物载体方面,构建了含光响应苾甲酯、苾甲酯、硝基苾甲酯、偶氮苾、螺吡喃等基元的多重响应性聚合物胶束纳米载体材料,揭示了光控高分子纳米载体结构变化对释放性能的影响机制,实现了紫外光、可见光、近红外光调控药物释放,并将光与温度、pH、氧化还原等外场协同实现了装载物质在温和环境下的高效控制释放,为智能高分子药物载体材料研究开辟了新方向,对促进疾病治疗的发展具有重要意义。

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-11-0582),北京市优秀人才培养项目(2010D009006000002),国家自然科学基金面上项目(21074010, 51373025),北京市自然科学基金项目(2112029)。

关键词:高分子材料,生物医用,智能,自组装

## 表面疏水改性的纤维素基气凝胶对聚合物和油类的吸附

翟天亮,费国霞,李东旭,夏和生

高分子材料工程国家重点实验室,四川大学高分子研究所 610065

消费者、工业界和政府都急切的需要一种可再生的并且具有可持续性来源的产品。作为世界上储量最丰富的可再生天然高分子材料,天然纤维素基材料可以满足以上所有需求。气凝胶是分散相为气态的具有微孔相结构的凝胶。纤维素基气凝胶具有许多独特的性能,在生物、能源、医药等领域有着广泛的应用前景。本文对聚乙烯醇(PVA)/纤维素纳米丝(CNF)气凝胶进行表面疏水改性,拓展其在吸附领域的应用。

本文制备了两种 PVA/CNF 气凝胶材料。首先,利用油包水分散体系并结合原位冷冻干燥技术制备了 PVA/CNF 气凝胶微球,再将其进行表面疏水改性,得到具有疏水表面的气凝胶微球。其次,利用定向冷冻-干燥技术,并经过相同的改性方法制备了具有取向多孔结构和疏水表面的 PVA/CNF 气凝胶块状材料。

所得气凝胶微球粒径 50-500  $\mu\text{m}$  之间,粒径分布均匀。对原油的吸附量最高可达其自重的 110 倍。气凝胶微球还展示了强大的除浮油能力。而块状气凝胶则用于对聚二甲基硅氧烷(PDMS)吸附,制备了完全填充的 PDMS/气凝胶复合材料。气凝胶多孔骨架在复合材料中起到增强网络的作用,复合材料的压缩模量和拉伸模量比纯 PDMS 分别提高了 2 倍和 15 倍。

本文所得气凝胶不但具有优异的吸油性能,还可以用于吸附热固性聚合物来制备具有双连续结构的聚合物基复合材料。丰富了气凝胶的制备方法,增添了气凝胶拓展了气凝胶在吸附领域的应用。

关键词:气凝胶,纤维素,疏水改性,微球,吸油,定向冷冻-干燥

## 主链含嘧啶杂环聚酰亚胺膜的制备

甘锋<sup>1,2</sup>,张殿波<sup>1,2</sup>,谭文军<sup>1,2</sup>,赵昕<sup>1,2</sup>,张清华<sup>1,2</sup>

1. 东华大学

2. 纤维材料改性国家重点实验室

聚酰亚胺膜作为一种高性能材料,具有机械性能优异、耐高低温性好、化学稳定性高等特点,在主链中引入杂环结构可提高聚酰亚胺膜的机械性能、耐热性等性能,有极高的研究、

应用价值。本文以 2,5-二(4-氨基苯)嘧啶(PRM)为杂环二胺结构单元,与 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、均苯二酐(BPDA)单体,以均聚、共聚的方式制备了含嘧啶杂环结构的聚酰亚胺膜。通过傅里叶变换红外光谱、广角 X-射线衍射、静态力学性能、动态热力学性能、热失重测试分析研究膜的结构、物理性能。研究发现引入杂环嘧啶结构可提高聚酰亚胺膜机械、热性能, BPDA-PRM 膜断裂强度和模量分别达 262.2MPa, 5.37GPa, 玻璃化温度达 385℃。聚酰亚胺膜不溶解于大多数溶剂, 具有极高的化学稳定性。

关键词: 嘧啶; 聚酰亚胺; 机械性能

### 硅烷自然交联聚乙烯热降解动力学研究

刘玉飞<sup>1,2,3</sup>, 罗筑<sup>1</sup>, 何敏<sup>1,3</sup>, 秦舒浩<sup>3</sup>, 于杰<sup>3</sup>

1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州, 贵阳 550025
2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心贵州, 贵阳 550014
3. 贵州凯科特材料有限公司贵州, 贵阳 550014

自然交联相对于温水交联具有节能减排的意义, 是硅烷交联聚乙烯电缆料发展的趋势。对其配方、工艺以及性能的研究已经有很多, 并逐步在市场上有所应用。但在交联过程中分子结构的变化对其稳定性影响报道较少。

本文对贵州凯科特材料有限公司开发的一步法硅烷自然交联聚乙烯材料(SCPE419)在自然交联过程中不同时间阶段的热降解行为进行了研究, 采用 Kissinger 动力学处理方法研究其热降解动力学。

结果表明: 随着自然交联的时间延伸, 最大热降解速率温度和表观活化能成逐渐升高的趋势, 初始降解温度先降低升高。

该结果说明交联聚乙烯材料中残余少量的引发剂会造成初始分子温度降低, 随着网状分子结构逐渐的形成, 热稳定性逐渐提高。

关键词: 硅烷 自然交联 聚乙烯 热降解 动力学

### Nano-Cu/LDPE 复合材料的制备及控制释放的研究

邱瑜, 雷华, 徐涛<sup>#</sup>, 谭鹏, 简嫩梅

贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳, 550025

摘要: 本文采用熔融共混法制备了 Nano-Cu/LDPE 复合材料。用紫外可见分光光度计测试了复合材料在模拟宫腔液中的释放规律, 用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG)对复合材料浸泡前后的结晶行为和热稳定性进行了研究。结果表明: 复合材料在浸泡的前 5 天出现了铜离子的“爆释”现象, 随后铜离子释放趋于平稳; 且经过长时间的浸泡, 使得复合材料结晶度升高, 热稳定性下降。

关键词: 纳米铜; 复合材料; 热稳定性; 释放

### 聚丙烯/木粉木塑复合材料的固相力化学制备及结构与性能研究

陈英红, 牛志海, 白时兵, 王琪

高分子材料工程国家重点实验室(四川大学), 四川大学高分子研究所, 成都 610065 610065

木塑复合材料(WPC)是以木纤维或植物纤维如木粉为填料通过与塑料复合而制备的新型复合材料, 具有使用寿命长、可再生、成本低等优点, 广泛应用于建筑、家具、园林行业

等领域。由于制备 WPC 的原料可为回收利用的废弃高分子材料、废木料或农作物的废弃物，因此 WPC 是一种生态洁净的复合材料和新型绿色环保产品。

制备高性能木塑复合材料的关键在于较好解决木粉填料与塑料基体之间界面相容性以及木粉填料在聚合物基体中的分散性问题，此外传统制备技术在解决制备高填充(如木粉含量>60 wt%)木塑复合体系的成型加工问题面临挑战。本文采用固相剪切碾磨(S3M)技术制备聚丙烯/木粉木塑复合材料，利用磨盘碾磨三维剪切力场提供的强大粉碎、分散、混合、力化学反应等多重功能较好解决了界面相容性及填料分散问题，制备了高性能聚丙烯/木粉(60 wt%)木塑复合材料，研究其结构与性能。在此基础上，进一步成功实现了木粉含量高达 80 wt% 的高填充聚丙烯/木粉木塑复合材料的加工和制备，综合力学性能良好，分别达到拉伸强度 61.9 MPa、弯曲强度 97.0 MPa、弯曲模量 6.5 GPa 和缺口冲击强度 3.38 kJ/m<sup>2</sup>。深入研究了其中涉及的力化学。

关键词：聚丙烯；木粉；木塑复合材料；固相力化学；结构与性能

### PNIPAAm/WPU 复合材料的制备及其在棉织物中的应用研究

谭鹏，雷华，徐涛<sup>#</sup>，邱瑜，简嫩梅，宋宣宣

贵州大学 材料与冶金学院，贵州 贵阳，550025

摘要：本文用聚 N-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAAm) 与水性聚氨酯(WPU)以水作为溶剂按不同浓度比共混，制备了 PNIPAAm/ WPU 复合材料，然后用制备的 PNIPAAm/ WPU 复合材料处理棉织物。采用傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)、差示扫描量热分析 (DSC)、滴水测试对 PNIPAAm/ WPU 复合材料及其处理后棉织物的结构、温敏性进行了表征。结果表明：PNIPAAm/ WPU 复合材料处理棉织物后使其具有了温敏性，其 LCST 为 34℃；且当 WPU 质量分数一定时随着 PNIPAAm 质量分数的增加，处理后的棉织物温敏性能提高。

关键词：聚 N-异丙基丙烯酰胺；水性聚氨酯；温敏性

### 固相力化学方法回收利用废弃聚丙烯/废旧电路板的研究

杨双桥, 白时兵, 王琪

四川大学高分子研究所 610500

印刷电路板产量和用量都很巨大，但废旧印刷电路板 (WPCB) 难以回收利用。我国是全球最大的印刷电路板的生产和消费国。每年废弃的 WPCB 超过 50 万吨，一般通过堆放、焚烧或填埋处理，不仅浪费大量资源，还对环境造成严重危害。WPCB 中的金属材料回收已较为成熟，但其中的非金属粉的回收是最大难题，利用 WPCB 中的非金属材料制备复合材料是当前研究的热点和主流。但常规制备方法制备的复合材料样品外观和加工性能极差，难以被市场接受，其实用性面临巨大的挑战，因此需要开发 WPCB 回收利用新工艺新技术。

我们研制的固相力化学反应器具有独特的三维剪结构具有粉碎、分散、混合、力化学反应等多种功能。基于该设备，我们建立了固相剪切研磨 (S<sup>3</sup>M) 技术。本文采用 S<sup>3</sup>M 技术制备废旧电路板非金属材料(WPCB)改性粉体，填充废弃聚丙烯 (PP)，制备了高性能废旧 PP/WPCB 复合材料，研究了固相剪切对 WPCB 粒度、粒度分布以及 PP/WPCB 复合材料结构、流变性能和力学性能的影响。

结果表明，磨盘碾磨使 WPCB 粉体粒径由 282.4mm 降到 63.5mm，粒度分布明显变窄，玻纤与环氧树脂剥离效果明显。固相力化学方法制备 WPCB 粉体填充废旧 PP 后，其分散大幅改善，加工性能明显优于未碾磨体系，复合材料力学性能优于纯 PP，得到的材料表面色泽均一、成本低廉，具有良好工业化前景。

关键词：回收; 固相力化学; 废弃电路板

### 纤维素/壳聚糖复合气凝胶的制备及其对 Cu(II) 吸附研究

彭慧丽, 孟桂花, 刘志勇

石河子大学 832000

目的：研究壳聚糖对纤维素气凝胶结构的影响，以及纤维素/壳聚糖复合气凝胶对铜离子吸附性能。方法：选择 NaOH/Urea/H<sub>2</sub>O 作为溶剂，通过溶胶-凝胶和冷冻干燥的方法制备纤维素/壳聚糖复合气凝胶。采用 SEM、XRD、TGA 研究了不同比例的复合气凝胶的形貌、结构和热稳定性。结果：结果表明，随着壳聚糖量的增加纤维素气凝胶有多孔结构转变成片层结构，并且在片层结构上有孔结构分布。本文还考察了纤维素/壳聚糖复合气凝胶对 Cu(II) 吸附性能，研究了吸附时间、铜离子初始浓度和溶液 pH 对吸附性能的影响，当铜离子初始质量浓度为 200 mg/L、pH=5、吸附时间 t=200 min 时，复合气凝胶对铜离子的吸附量可达到 85mg/g，吸附性能较好。通过吸附动力学和吸附热力学研究，结果表明复合气凝胶对 Cu(II) 吸附热力学符合 Langmuir 方程所描述的规律，属于单分子层吸附，并且由 Langmuir 模型得到的 Cu(II) 饱和吸附容量可达到 172.12 mg/g；吸附动力学遵循拟二级动力学模型，属于化学吸附。结论：环境友好型纤维素/壳聚糖复合气凝胶吸附材料，对重金属离子处理具有广泛的应用前景。

关键词：纤维素；壳聚糖；气凝胶；铜离子

### 聚丙烯/聚烯烃弹性体复合体系的超分子结构和相形态设计调控及其性能研究

王建峰<sup>1,2</sup>, 吴宏<sup>1,2</sup>, 李姜<sup>1,2</sup>, 郭少云<sup>1,2</sup>

1. 高分子材料工程国家重点实验室

2. 四川大学高分子研究所

弹性体增韧聚合物最致命的缺陷就是基体强度的巨大损失。在聚合物/弹性体二元复合体系中实现对基体的同时增强增韧看起来几乎不可能但又迫切需要。本文利用 PP/POE 共混物中基体超分子结构和 POE 分散相形态对外界刺激的协同响应效应，通过熔体的多级拉伸和渐冷熔体的后拉伸压延相结合的技术 (MSEDC)，在挤出加工 PP/POE 共混物的过程中引入剪切力、拉伸力、压力等加工外场刺激对基体超分子结构和分散相形态进行设计调控，使基体晶体结构由球晶结构向串晶结构演变，POE 分散相粒子由球状向片状结构演变。通过 SEM, POM, DSC, FTIR, 显微偏振红外和半-冲击法表征了 MSEDC 共混物的微观形态结构及其与宏观性能的关系。结果表明，形成的高取向紧密堆砌的 PP 串晶结构能够显著提高共混材料的拉伸强度，而形成的长程有序分布的多层次纳米/微米 POE 片能够显著改善共混材料的韧性。POE 含量为 20wt% 的 MSEDC 共混物的缺口冲击强度和拉伸屈服强度与纯 PP 相比分别提高了 490% 和 26%；与 POE 含量为 20wt% 的普通共混物的缺口冲击强度和拉伸屈服强度相比分别提高了 5% 和 80%。

关键词：超分子结构；相形态；长程有序；PP/POE；刚性和韧性

### 聚合物修饰碳纳米管吸波性研究

张爱波

710072

碳纳米管因为其良好的电导性质和独特的纳米效应,使其在吸波材料领域具有广阔的应用前景。但是,因为碳纳米管同时具有高表面能、易团聚、弱介质极化等特点,限制了它的进一步发展。利用外层 p 轨道含有孤对电子的聚合物聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 修饰多壁碳纳米管以制备性能优异的微波吸收剂。PMMA 聚合物的加入,一方面提高碳纳米管的分散性以有助于吸波体内部有效导电网络构建,增强了碳纳米管的电导型损耗;另一方面,PMMA 聚合物中的强极性官能团有助于增强碳纳米管内部的极化作用,从而更有效的衰减电磁波。

本文探讨了聚合物空间构型对多壁碳纳米管分散性、微观形态和吸波性能的影响。通过聚合物修饰量的改变,调整复合微粒的电磁参数,以获得电磁参数的最佳匹配。利用超声波辅助技术,制备了星型 PMMA 修饰多壁碳纳米管微粒,通过 FTIR、Raman、TEM、TGA 等手段对修饰后碳纳米管结构组成、微观形态及分散性等进行了表征分析。结果表明碳纳米管经强极性聚合物 PMMA 修饰后,表面缺陷没有增加,仍然保持原有分子结构特征。通过 TEM 观察复合微粒的微观形貌,发现星型聚合物在碳纳米管表面形成的包覆层均匀、平滑、规整。

利用矢量网络分析仪研究分析了空间构型、不同修饰量的 PMMA 对碳纳米管吸波性能的影响。研究结果星型 PMMA/MWNTs 复合微粒中聚合物修饰量为 12wt.% 时,吸波性能达到最佳,在 8.4GHz 处有最大反射损耗-50dB,且损耗超过-10dB 的有效吸收频宽为 2.3GHz。

关键词: 碳纳米管, 极性聚合物, 空间构型, 电磁参数, 反射损耗

## 软硬交替层状 PP/POE 复合材料在基本断裂功(EWF)及拉伸冲击下的断裂及增韧行为研究

李春海, 吴宏, 郭少云

四川大学 高分子材料工程国家重点实验室 610065

贝壳中的珍珠层具有极其优异的力学强度和良好的韧性,分析其微观结构表明:珍珠层由大量的增强相(文石片)及少量起着连接、润滑作用的增韧相(有机蛋白质)构筑成一种类似软硬交替的层状结构。由于珍珠层突出的力学性能,已成为制备具有轻质,高强高韧的层状复合材料的结构模型。受此结构启发,利用课题组设计的微纳多层共挤出技术,成功制备了具有软硬交替层状结构的 PP/POE 复合材料。采用基本断裂功法(EWF)系统研究层状 PP/POE 复合材料在准静态拉应力下的断裂及增韧行为;采用拉伸冲击探究了层状 PP/POE 复合材料在动态高速拉应力下的断裂增韧行为。实验结果表明:软硬交替层状 PP/POE 复合材料呈现出独特的断裂及增韧行为,层状 PP/POE 复合材料的比基本断裂功()随着层数的增加而增加,说明随着层状材料层数的增加,多层材料抵抗裂纹扩展的能力提高,生成单位表面积所需的能量增加;层状 PP/POE 材料的拉伸冲击强度随着层数的增加而明显提高。且相比于相同 POE 含量的普通海岛结构的 PP/POE 共混物,高层数的多层材料具有明显优于普通共混材料的拉伸冲击强度。基于上述实验结果可得出如下结论:相比于普通的海岛结构,软硬交替层状结构是一种更有效提高材料韧性的方法。

关键词: 层状结构; 增韧; 基本断裂功; 拉伸冲击; PP; POE

## 探讨成核剂及冷却浴温度对聚丙烯微孔膜结构及性能的影响

轩慧霞, 何春菊

东华大学 201620

聚丙烯微孔膜因具有优异的疏水性,耐热性、耐化学稳定性及原料易得,价格便宜等特点在微滤膜领域得到广泛的应用,如污水回收、饮用水处理、工业上的油水分离及医疗领域

的血液净化等。本文主要采用豆油/DMP 二元稀释剂体系, 分别采用己二酸和 NA-S-25 来制备聚丙烯多孔膜, 探讨成核剂及冷却浴温度对 PP 微孔膜结构及性能的影响。

采用 TIPS 法, 将一定量的 PP、二元稀释剂(豆油/DMP) 和不同种类成核剂(己二酸、NA-S-25) 分别置于三角烧瓶中, 采用油浴对其逐渐加热至 180℃ 并伴随 380 转/min 的电动搅拌 3h 后成均相铸膜液。再将均相铸膜液平板硫化, 通过不同温度的冷却浴冷却成平板膜。然后通过 SEM、DSC 等多孔膜测试, 探讨成核剂种类及冷却浴温度对膜结构及性能的影响。

由 SEM 图可知, 采用己二酸和 NA-S-25 作为成核剂所制膜断面结构依次呈胞状孔结构和蜂窝状结构, 表面都呈明显的球晶结构, 前者膜表面致密无孔, 后者膜表面有明显的缝隙孔, 膜的通量和孔隙率较大, 强度与前者相当, 断裂伸长率明显高于后者。而且冷却浴温度越高, 所制膜的膜孔结构分布越均匀, 性能越好。

对于 PP/豆油/DMP 体系, 成核剂及冷却浴温度对膜结构及性能有很大的影响, 进而选出一个性能优异的成核剂及较佳的冷却条件。

关键词: 微孔膜 聚丙烯 热致相分离法 成核剂

### 高枝化功能性高分子材料合成方法学研究

李杨, 马红卫, 魏志勇, 郭方, 李婷婷, 申凯华, 牛慧

大连理工大学化工与环境生命学部, 精细化工国家重点实验室 116024

基于不同结构的环氧化聚丁二烯/聚异戊二烯, 从环氧基团出发, 以环氧化一偶联反应循环迭代增长的方法合成了结构新颖的多代高枝化星形梳状聚合物, 构筑了简便高效的高枝化星形梳状聚合物精确合成方法平台。以实现链中功能性聚合物“定性、定位、定量”为目标, 通过共聚合反应方法、基团转换方法、硅氢加成反应方法、点击化学反应方法将目标功能性基团植入到聚合物链中, 系统地研究了具有复杂拓扑结构的链中功能性高枝化聚合物的精确合成方法以及结构与性能之间的构效关系。设计合成了一系列功能性 DPE 衍生物, 揭示了具有不同官能团的 DPE 衍生物与丁二烯、异戊二烯、苯乙烯共聚合反应规律。

设计合成了一系列端烯基液晶性大分子, 基于硅氢加成反应, 采用“graft from SiH”方法, 合成了高枝化液晶性聚苯乙烯; 设计合成了一系列端硅氢基液晶性大分子, 采用“graft onto SiH”方法, 合成了高枝化液晶性聚丁二烯/聚异戊二烯, 创造地解决了基于硅氢加成反应制备功能性共轭二烯炔聚合物过程中的自交联反应瓶颈; 揭示了复杂拓扑结构对高枝化液晶性聚合物的液晶性能的影响规律。设计合成了荧光化合物端炔基香豆素、光致变色化合物端炔基螺吡喃, 基于点击化学反应, 合成了高枝化荧光聚丁二烯、光致变色聚丁二烯, 揭示了复杂拓扑结构对高枝化荧光聚合物的荧光性能、光致变色聚合物的光致变色性能的影响规律。致谢: 国家 973 计划项目课题(2015CB654701)、国家自然科学基金重点项目(21034001)

关键词: 高枝化, 功能性, 高分子材料, 合成方法学, 活性阴离子聚合

### 聚乙烯醇/贝壳粉复合材料的制备及结构与性能研究

陈宁, 韩瑞芹, 王琪

610065

聚乙烯醇(PVA) 独特的多羟基结构使其与无机填料具有天然的良好相容性, 但 PVA 难以热塑加工, 无法通过传统熔融加工制备无机填料高填充 PVA 复合材料。贝壳是具有独特交叉层状结构的天然无机/有机复合材料, 硬度和韧性分别约为普通碳酸钙的 10 倍和 1000 倍, 可望成为新型的无机/有机杂化填料。目前我国贝类养殖业每年丢弃贝壳超 1200 万吨,

不仅浪费宝贵的生物资源，也给环境造成严重负担。高效、环境友好地回收利用废弃贝壳成为亟待解决的重大挑战。

本文结合课题组建立的分子复合实现 PVA 热塑加工新技术及固相剪切碾磨技术制备了贝壳粉填充量达 70wt% 的 PVA/贝壳粉复合材料，研究了 PVA 与贝壳粉的相互作用及对复合材料结构与性能的影响。结果表明：贝壳粉中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  及其它极性基团等与 PVA 的羟基形成配位或氢键作用，使两者间具有良好的相容性。贝壳粉与 PVA 间强的相互作用减少了 PVA 中参与脱水消除反应的自由羟基数量，提高了 PVA 的热稳定性。分子复合改性后，PVA/贝壳粉复合材料获得 80℃ 以上的热塑加工窗口，复合材料的熔体粘度满足熔融挤出、注塑加工的粘度要求。固相剪切碾磨使贝壳粉的粒径由 17 $\mu\text{m}$  降至 0.5 $\mu\text{m}$ ，改善了贝壳粉在 PVA 中的分散，增强了两界面作用，提高了复合材料的力学性能，制备了综合性能优良的新型环境友好的复合材料，可开辟 PVA 应用新领域，为废弃贝壳环境友好资源化利用提供环保、易于实施的新技术。国家国际科技合作专项（2013DFG52300）资助。

关键词：聚乙烯醇，贝壳粉，复合材料，分子复合，固相剪切碾磨

### **$\beta$ -聚丙烯中不同晶体形态对蠕变临界失效的影响**

贾辰飞, 廖霞, 李光宪

四川大学高分子科学与工程学院，高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065  
610065

聚合物材料在实际使用过程中不可避免会承载一定的外力作用，蠕变失效现象是材料比较常见的失效行为之一。本文研究了具有不同晶体形态的  $\beta$ -聚丙烯的蠕变过程，探索材料在蠕变过程中各个阶段微观结构的变化，为提高材料耐蠕变失效性能提供理论支持。

通过在聚丙烯中添加不同含量的  $\beta$  成核剂得到不同的晶体形态。使用一维 X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、扫描电镜(SEM)和傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 研究了  $\beta$ -聚丙烯在蠕变过程中微观结构的变化。

实验发现， $\beta$ -聚丙烯的蠕变过程主要分为四个阶段：晶片弹性形变、晶块塑性形变、熔融—重结晶和分子链解缠结；较高成核剂含量产生的束状晶体有益于提高材料的耐蠕变失效性能。

研究表明，不同的晶体形态会产生不同的蠕变失效现象，提出了  $\beta$ -聚丙烯蠕变过程中的分子形变机理和失效机理。

关键词：蠕变， $\beta$ -聚丙烯，晶体形态，临界失效

### **聚酰亚胺高性能纤维规模化制备**

张清华

纤维材料改性国家重点实验室，东华大学材料学院 201620

聚酰亚胺 (PI) 纤维具有较高的强度和模量，优越的耐化学腐蚀性、热氧化稳定性和耐辐射性能等，其综合性能超过 Kevlar 纤维，使其在譬如高温、放射性环境中具有比其它高技术聚合物纤维具有更大的优势，在航空航天、国防建设、环境产业及防护用具等领域应用广泛。“十二五”期间，国家自然科学基金委重点项目、科技部 863 计划、973 计划、国家发改委等均对该研究立项，旨在推动该纤维的快速研究和产业化。

PI 纤维的研究始于自上世纪七八十年代，如美国杜邦公司、日本宇部兴产等，但一直没有真正意义的 PI 纤维投放市场。可纺性 PI 往往是不溶不熔的，制约了纤维的制备，但 PI 的前驱体（聚酰胺酸 PAA）溶液具有很好的可纺性，可先纺制成 PAA 纤维，再进行高温环

化处理, 将 PAA 转变成 PI 纤维, 类似 PAN 纤维碳化成碳纤维。我们提出了“反应纺丝”制备 PI 纤维的新机理, 即聚合物在纺丝成形的过程中发生环化反应, 快速生成结构稳定的 PI 纤维。该成形过程复杂, 既存在溶胶-凝胶的分相分离等物理变化, 也存在从 PAA 到 PI 的环化化学反应。以“反应纺丝”新机理为基础, 通过攻克关键工程技术, 建成了年产 1000 吨规模的耐热型 PI 纤维生产线, 形成了自主知识产权。

关键词: 高性能纤维, 聚酰亚胺

## 无卤阻燃聚乙烯泡沫高分子材料的研究

陈星佑, 陈英红, 王琪

四川大学高分子研究所 610065

聚乙烯(PE)泡沫材料具有隔热保温、抗冲击性好等优点, 广泛应用于包装材料、交通运输等领域。然而, PE 大分子链全部由碳、氢元素构成, 极限氧指数仅 17%, 极易燃烧, 因此 PE 本体阻燃即很难。相对 PE 本体而言, PE 泡沫材料是高分子与气体的固气复合材料, 泡孔多且壁薄, 比表面积大且内含高达 98% 的助燃气体-空气, 因此聚乙烯泡沫相比其本体更难阻燃, 其阻燃问题是世界性难题。

针对制备无卤阻燃 PE 泡沫的关键问题, 我们建立了兼具成核与成炭的协效无卤阻燃 PE 泡沫的制备新技术。以氮磷膨胀型阻燃剂(NP-IFR)为主阻燃剂, 同时以兼具成核与成炭的化合物(NCR)为协效成炭剂, 构建新型无卤膨胀阻燃体系, 用于制备高性能无卤阻燃 PE 泡沫。

结果表明, NCR 的引入显著提高了具有较高阻燃剂负载量的 PE/NP-IFR 体系的发泡性能。此外, 加入的 NCR 还大幅提升了 PE/NP-IFR 阻燃体系的阻燃性能, 表现出其优异的发泡成核和协效成炭阻燃作用。

所制备的无卤阻燃 PE 泡沫材料具有优异的综合性能, 其泡沫密度达到 0.07g/cm<sup>3</sup>, 阻燃性能达到 HF-1 级(按 ASTM D4986-03), 热释放速率和总热释放量相对不添加 NP-IFR 体系的分别降低了 37.2% 和 50.0%, 应用前景广阔。

关键词: 聚乙烯; 泡沫; 无卤阻燃; 成核; 协效阻燃

## 聚氨酯/含羟基无机填料杂化材料的研究

陈丽娟, 贾志欣, 罗远芳, 贾德民

华南理工大学 510641

利用 NCO 基团与 OH 基团发生快速反应的原理, 在不加入有机扩链剂或交联剂, 通过机械共混原位反应法制备了新型聚氨酯/含羟基无机填料有机/无机杂化材料。含羟基无机填料分别为埃洛石、气相法白炭黑和沉淀法白炭黑。含羟基无机填料在反应中起到类似扩链剂的作用。利用 X 射线衍射分析和红外光谱, 验证了 NCO 基团与填料表面 OH 基团发生反应, 形成杂化材料。通过扫描电镜观察出不同填料粒子在聚氨酯基体中的形貌和分散情况。其中, 聚氨酯/沉淀法白炭黑有机-无机杂化材料具有更优异的力学性能, 其拉伸强度可达到 51MPa, 撕裂强度达到 98MPa。

关键词: 有机/无机杂化材料、聚氨酯、埃洛石、白炭黑

## 近红外光驱动的超支化聚合物改性碳纳米管

马兴法<sup>1</sup>, 高明军<sup>1</sup>, 国宾<sup>1</sup>, 马露薇<sup>1</sup>, 张波<sup>1</sup>, 贺笑春<sup>1</sup>, 李光<sup>2</sup>

1. 烟台大学

2. 浙江大学

超支化聚合物、碳纳米管等材料对药物、基因等传输发挥了重要作用，但对其功能化改性仍是一大挑战。而碳纳米管不仅具有较好的生物相容性，而且在近红外有一定的吸收。在仿生、生物医学等交叉性领域，研究外场可控的药物载体，类小尺度的毛毛虫结构低维机器人仍有较高的科学研究价值和潜在应用。本文采用含-NH<sub>2</sub>基团的超支化聚合物在羧基化碳纳米管表面进行了自组装。利用 SEM, TEM, UV-Vis, FTIR 等对其进行了基本表征，并涂覆在叉指结构的金、银电极（PET 薄膜基板）上，采用低功率的 808 nm 的激光考察了其光电响应特性，显示出了较好的光电导性能。同时选择模拟药物开展了药物释放特性研究，取得了一些有意义的结果。有望开发外场刺激响应的智能化小尺度机器人，用于仿生、生物医学等领域的药物可控传输。

关键词：超支化聚合物；碳纳米管；功能化改性；外场刺激响应；光电导响应

### 低粘度、较高耐温性苯乙炔基封端聚酰亚胺的制备与性能研究

宇平<sup>1,2</sup>, 王彦<sup>2</sup>, 于俊荣<sup>1,2</sup>, 诸静<sup>2</sup>, 胡祖明<sup>1,2</sup>

1. 纤维材料改性国家重点实验室
2. 东华大学材料科学与工程学院

为了得到具有低熔体粘度、宽加工窗口及较高耐温性的苯乙炔基封端聚酰亚胺，本文采用了溶液热亚胺化方法制备了一系列聚合度分别为 1、2、4、6 及 9 的苯乙炔基封端聚酰亚胺预聚体。

利用红外光谱、乌式粘度计、X 射线衍射、平行板流变仪、差示扫描量热仪及热失重分析等方法研究了此类材料的结构与性能，同时对这些聚酰亚胺预聚体在不同有机溶剂中的溶解性能进行了检测。

实验结果表明成功合成了这些预聚体，其中聚合度等于 1 和 2 的预聚体产生了部分结晶，这些预聚体在 370°C 下 1 个小时能够固化完全。这些预聚体具有非常低的熔体粘度，可以较好地溶解于有机溶剂中。另外，所有固化的聚酰亚胺树脂具有较高的热分解温度，无论在氮气或空气气氛下热失重 5% 的温度都高于 529°C。

可以看出，此类聚酰亚胺预聚体具有很好的加工性和固化后的耐温性，能够很好地应用于耐高温树脂基复合材料及耐高温胶黏剂等。

关键词：聚酰亚胺；预聚体；熔体粘度；耐温性

### 二氧化硅填充丁苯橡胶的温度依赖性凝聚行为及其对性能的影响

苏巨桥, 黄亚江, 唐大航, 廖霞, 杨其, 李光宪

四川大学 高分子科学与工程学院, 四川大学 高分子材料科学国家重点实验室 610065

本文对亲水性二氧化硅（改性前后）填充的丁苯橡胶在不同加工温度下的温度依赖性的凝聚行为进行了研究。

通过机械共混及共混改性获得共混物试样。试验方法包括高级流变扩展系统(ARES)、电镜和机械性能测试，动态流变温度扫描包括加热和冷却的循环过程。

试验结果表明，丁苯橡胶基体中二氧化硅的凝聚导致体系弹性模量( $G'$ )不可逆的提高，并伴随着凝聚体分形维数( $D_f$ )的增加，同时，未改性二氧化硅对应体系的絮凝幅度明显大于改性二氧化硅对应体系。本研究中，双官能团的 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT)，避免了多硫键偶联剂在加工中导致橡胶基体交联对体系弹性模量( $G'$ )的干扰。电镜形貌可以

看到, 改性填料在体系中的分散情况较好。较低的加工温度和粒子改性将得到较好的物理机械性能, 特别是抗裂口生成性能。

本研究表明, 粒子改性和温度可以作为重要的加工手段, 以调控二氧化硅填充丁苯橡胶体系的微观形态, 以得到良好的机械性能。这些改善归结于填料-填料和填料-聚合物相互作用的变化。

关键词: 二氧化硅 凝聚 丁苯橡胶 流变

### 三氟甲烷磺酸稀土盐提高聚乙烯热稳定性和阻燃性的机理研究

冉诗雅<sup>1,2</sup>, 郭正虹<sup>1</sup>, 方征平<sup>1,2</sup>

1. 浙江大学宁波理工学院

2. 浙江大学

分别将三氟甲烷磺酸镧(La)和三氟甲烷磺酸铪(Yb)加入到高密度聚乙烯(PE)中进行熔融共混。热失重和差示扫描量热分析表明两种盐都能显著提高 PE 的热分解温度和氧化诱导时间(OIT)。加入 2wt% 的 La 使 PE 的起始分解温度从 334 提高至 391 °C; 最大分解温度从 374 至 432 °C; OIT 从 11.0 至 24.5min。而 Yb 更加高效, 仅加入 0.5wt% 就将 PE 的  $T_{onset}$ 、 $T_{max}$  和 OIT 分别提升至 407 °C、440 °C 和 24.3min。电子顺磁共振波谱仪证明二者具有捕捉自由基的能力。

将 La、Yb 分别与膨胀型阻燃剂复配, 考察其对 PE 阻燃性能的影响。极限氧指数和垂直燃烧测试表明将少量阻燃剂替换成 La 或 Yb, 材料的阻燃性均有改善, 且含有 Yb 的材料阻燃性更为优异。这是自由基捕捉机理和膨胀阻燃机理共同作用的结果。

以上实验结果表明三氟甲烷磺酸稀土盐提高 PE 热稳定性和阻燃性是通过自由基捕捉的机理。相较于 La, Yb 优化 PE 的热稳定性和阻燃性能更为明显。说明 Yb 对 PE 降解中产生的自由基有更强的捕捉能力, 这是化合物阴阳离子共同作用的结果。三氟甲烷磺酸根(阴离子)由于氟原子的强吸电子能力, 在高温条件下极有可能产生自由基, 进而捕捉 PE 产生的自由基。与此同时 Yb(阳离子)具有可变化价, 通过高温条件下化合价的可逆转化从而捕捉自由基。而 La 原子只有单一化合价, 仅阴离子产生作用, 所以 La 捕捉自由基能力弱于 Yb。

关键词: 高密度聚乙烯, 稀土化合物, 热稳定性, 阻燃性, 自由基捕捉

### 吸水防雾涂层的制备及其结构表征

王凯<sup>1</sup>, 黄敏<sup>1</sup>, 黄悦<sup>1,2</sup>, 周忠华<sup>1,2</sup>, Shirley Shen<sup>3</sup>

1. 厦门大学材料学院 厦门 361005

2. 福建先进材料特种实验室 厦门 361005

3. CSIRO Manufacturing Flagship, Private Bag 10, Clayton South, VIC, 3169, Australia

防雾功能化涂层在建筑及运输车辆领域有广泛应用前景。

本研究采用环氧树脂、羟乙基乙二胺、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、有机硅溶胶、PEG 等试剂共混发生反应, 制备了具有优越吸水防雾性能的涂层; 研究了添加 PEG 对涂层的吸水防雾及其结构的影响。35 °C 水的蒸汽浴的吸水防雾实验结果, 添加 PEG 样品防雾时间为 315s, 优于无添加 PEG 样品(防雾时间为 240s)。

红外光谱和扫描电子显微镜结构表征表明, 添加 PEG 样品羟基含量大、且结构为三维网络状, 导致饱和吸水量大, 吸水防雾性能优。

关键词: 吸水防雾 PEG 结构

## 界面松弛诱导的聚合物基体中碳纳米管的微接触重构

李东旭, 费国霞, 翟天亮, 夏和生

高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所 610065

聚合物碳纳米管复合材料结合了碳纳米管优良的力学、电学性能和聚合物的易加工性能, 可以广泛应用于柔性传感器, 电极, 电磁屏蔽材料, 微波吸收, 抗静电材料以及多功能形状记忆材料等。但目前在实际应用中还存在着诸多的阻碍, 如导电率低, 碳纳米管在基体中的分散、界面问题和性能稳定性等还未得到很好解决, 限制了其应用范围。

本文采用微型注塑的方法制备了多壁碳纳米管/热塑性聚氨酯复合材料, 与常规注塑和压制成型制备的复合材料样品相比, 微型注塑样品电导率低且分布不均。在恒温热处理条件下研究了微型注塑制备的复合材料电导率随时间的变化。

结果表明, 在 180℃ 的条件下对 5 wt% 碳纳米管/聚氨酯复合材料热处理 2 小时, 其电导率提升了近 3 个数量级。原位透射电子显微镜观察证明热处理过程中碳纳米管导电网络没有在微米级/亚微米级发生变化。通过对透射电镜照片中碳纳米管的分布进行统计, 发现退火热处理以后聚合物内部临近的碳纳米管之间平均距离有了纳米级的变化。

基于此, 我们提出了界面松弛导电机理, 即界面残余应力应变松弛诱导的聚合物基体中碳纳米管的微接触重构。热处理前后碳纳米管的最临近距离分布, 小角 X 光散射分析, 以及拉曼光谱分析为新的导电机理提供了证据。同时, 基于隧道理论模型, 模拟了临近碳纳米管距离对复合材料导电性能的影响。

关键词: 微型注塑, 碳纳米管, 导电, 热处理, 界面松弛

## 载 Ag 纳米粒子温度刺激响应性杂化纳米纤维膜的研究

王丽英, 查刘生

东华大学 201620

为拓宽智能纳米纤维膜的应用范围, 本文将银纳米粒子 (AgNPs) 负载在具有温度刺激响应性的纳米纤维膜中, 期望通过改变温度来控制其中 AgNPs 催化活性。

首先采用自由基聚合法使 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 和 N-羟甲基丙烯酰胺 (NMA) 共聚合成 poly(NIPAM-co-NMA) 共聚物。然后将该共聚物配成浓度为 40% 的水溶液, 加入 24mg 的 AgNO<sub>3</sub> 后用波长为 365nm 的紫外光辐照 120min, 其中的 Ag<sup>+</sup> 被还原为 AgNPs。再在电压为 16kV 和喂料速度为 0.8mL.h<sup>-1</sup> 的条件下对含 AgNPs 的溶液进行静电纺丝, 制得纳米纤维膜。最后将纳米纤维膜放在充满氮气的 110℃ 烘箱中加热 5h, 使纤维膜中的 poly(NIPAM-co-NMA) 共聚物形成交联结构。

透射电镜表征结果发现, 平均粒径为 4nm 的 AgNPs 均匀地分散在粗细均匀的直径为 430nm 的纳米纤维中。随着水介质温度从 25℃ 升高到 50℃, 浸泡在其中的杂化纳米纤维膜的面积减少了 25%, 变化最快的温度范围为 37~45℃, 表明制备的载 AgNPs 杂化纳米纤维膜具有温度刺激响应性。该智能杂化纳米纤维膜对 4-硝基苯酚与 NaBH<sub>4</sub> 之间发生的氧化还原反应具有催化活性, 其表观反应速率常数随温度的变化关系明显偏离 Arrhenius 方程。

以上结果说明可通过改变温度来控制温度刺激响应性纳米纤维膜中 AgNPs 的催化活性, 从而拓宽了智能纳米纤维膜的应用范围。

关键词: 银纳米粒子 温度刺激响应性 静电纺丝 纳米纤维膜 催化活性

## 栗壳基生物质炭的研制

史燕妮<sup>1</sup>, 徐梦<sup>2</sup>, 陈师<sup>2</sup>, 夏少旭<sup>2</sup>, 王光学<sup>2</sup>, 吴琪琳<sup>1,2</sup>

1. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室
2. 东华大学材料科学与工程学院

木质炭化物的高效开发利用,对解决废弃物资源化、环保、生态环境等问题起到十分积极的作用。

本文以板栗壳为原料,经过预氧化、炭化处理制备出具有较高燃烧热值的栗壳基生物质炭材料,并通过元素分析、红外、燃烧值测量等多种分析测试手段对板栗壳在热处理过程中的微观结构性能演变做了系统研究。

研究发现,随着温度升高,碳元素含量逐步增加,同时基团及晶型也发生了巨大转变。样品表面逐渐显现出龟裂现象,断面孔隙率增大。在 750℃条件下制备出了得率为 44.31%、燃烧热值为 35.48MJ/Kg 的生物质炭。

高燃烧值的木质生物质炭具有十分广阔的开发前景,为开发生物质源材料的应用提供了理论数据支撑。

关键词: 板栗壳、生物质炭、热裂解、预氧化、炭化

### 镍包石墨填充环氧树脂导电胶的实验研究

冯智富, 吴海宏, 蒋爱云, 朱帅甫

河南工业大学 450007

微米级尺寸的镍包石墨填充环氧树脂制得的导电胶,具有较高的粘结强度、电导率和较低的制造成本。本文针对镍包石墨密度较大、在环氧树脂中易沉降导致导电胶性能稳定性差这一问题,采用涂布法,通过控制填充介质与环氧树脂基体界面微观结构、填充介质的填充量和填充介质在基体中的分布状态,利用电子扫描显微镜,并结合界面剪切实验,研究了其导电原理及其导电性的主要影响因素。结果表明:与纳米复合材料导电胶的导电机制不同,在微米尺度上,环氧复合材料导电胶的导电隧道效应贡献很小,其导电性除受填充介质本身电阻率影响外,主要受填料和基体结合界面微观结构形态、导电填料颗粒之间的接触电阻大小、导电填料在树脂基体中的分布状态的影响。实验得出:随着导电介质填充量的提高,其在导电胶中分布更为紧密,这减小了接触电阻,进而导致导电胶电导率升高;由于镍包石墨颗粒具有较大的长径比,对胶体具有一定的增强效果,当其含量升高时,胶体抗拉强度会增高,其含量继续升高,环氧树脂比例下降,导致导电胶中粘结相减少,从而引起抗拉强度变小。本文利用实验规律对导电胶成分进行调整,获得了导电性能和力学性能良好的导电胶。

关键词: 导电胶 电阻率 抗拉强度 界面 微观结构 交联

### DSC/TG/FTIR/MS 联用研究金属凝胶注模中聚合物的热分解特性

刘哲<sup>1</sup>, 袁海英<sup>2</sup>, 张新新<sup>2</sup>

1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所
2. 广州广电计量检测股份有限公司

本文主要研究金属凝胶注模成型聚合物的热分解特性。

合成的聚合物主要作为粘结剂支撑铝铜混合粉。通过甲基丙烯酸-2-羟基乙酯和二乙二醇二丙烯酸酯合成的聚合物在空气和氩气气氛下均呈现三个阶段,但是在空气中失重并没有明显加快。主要通过热分析仪、红外光谱仪和质谱仪分析在氩气气氛下的热分解机制。

在氩气下, 聚合物热分解主要产生 CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、碳水化合物、乙醇和丙酮, 主要过程为低级醇和多元醇的裂解, 聚合物链段的分解, 网状结构的解聚和解交联反应和均聚物的断裂。

通过这些分析有助于我们确定合适的干燥、脱脂和烧结制度, 以确保制备无缺陷的烧结体。

关键词: 凝胶注模, 聚合物, 热分解, DSC/TG/FTIR/MS

### 聚合物/石墨烯导电纳米复合材料

于中振

北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029 100029

石墨烯因其纳米片层结构、巨大径厚比以及优秀导电性能, 正被用于提高聚合物的力学、导电和导热等性能。我们通过原位聚合、熔体复合、溶液复合等方式制备了导电石墨烯/聚合物纳米复合材料。

将导电性和热稳定性均差的氧化石墨烯分散在苯酚和甲醛单体中, 通过原位聚合制备出导电石墨烯/酚醛树脂纳米复合材料。其特色在于: 氧化石墨烯的还原、表面修饰及其分散在聚合过程中同时完成, 不需要专门加入化学还原剂和表面改性剂, 不需要提前将氧化石墨烯在马弗炉中高温热膨胀成石墨烯。与甲醛相比, 苯酚单体起到了高效还原氧化石墨烯的作用; 少量石墨烯即可显著提高酚醛树脂导电和力学性能。

为有效形成三维石墨烯导电网络, 我们以对苯二胺作为氧化石墨烯的还原剂和表面改性剂, 通过原位还原和自组装方法制备了三维石墨烯水凝胶, 再经冷冻干燥制得三维石墨烯气凝胶。该气凝胶具有低密度、开孔结构、高导电性和良好力学性能。通过真空辅助浸渍成型工艺, 制备了三维石墨烯/环氧树脂导电纳米复合材料。由于石墨烯气凝胶的三维导电网络在真空辅助浸渍成型后仍得以保持, 所制备环氧树脂纳米复合材料呈现优秀导电性能。

利用聚合物、无机颗粒和微泡孔的体积排除作用, 进一步提高了石墨烯/聚合物纳米复合材料电导率, 降低了其导电渗滤阈值。

关键词: 纳米复合材料、石墨烯、导电性能、聚合物加工

### 六(4-羟基苯氧基)环三磷腈对环氧树脂的阻燃改性研究

高岩立, 冀克俭, 刘元俊, 周彤, 李艳玲, 赵晓刚, 邓卫华, 华兰

中国兵器工业集团第五三研究所 250031

以六(4-甲氧基苯氧基)环三磷腈和三溴化硼为原料, 二氯甲烷为溶剂合成六(4-羟基苯氧基)环三磷腈, 并将其用于环氧树脂 TD-E85 的改性研究。研究表明: 六(4-羟基苯氧基)环三磷腈阻燃的环氧树脂热性能较纯环氧树脂有较大提高, 六(4-羟基苯氧基)环三磷腈阻燃的环氧树脂分解温度较纯环氧树脂低, HHPCP 环氧树脂 450℃时残炭率达到 12%, 远高于纯环氧树脂 5%。通过研究六(4-羟基苯氧基)环三磷腈阻燃环氧树脂的热分解过程, 发现六(4-羟基苯氧基)环三磷腈阻燃环氧树脂形成耐热的膨胀炭层。

关键词: 六(4-甲氧基苯氧基)环三磷腈; 环氧树脂; 热分解

### 高强度 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAAm/LMSH 磁性纳米复合水凝胶的制备及其性能表征

马姝琼, 白海会, 靳然, 郑晓楠, 张恒水

天津师范大学物理与材料科学学院 300387

本文制备了一种具有超吸附性能的高强度 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAAm/LMSH 磁性纳米复合水凝胶，预作为一种高效吸附剂，应用于污水处理。

以聚丙烯酰胺 (PAAM) 为单体，粘土硅酸镁锂 (LMSH) 为物理交联剂，采用化学沉淀法引入 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性粒子，自由基聚合法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAAm/LMSH 磁性纳米复合水凝胶。在 SEM、XRD 表征其结构，万能试验机测试其力学性能的基础上，用 VSM 技术研究 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 含量、粒径及沉淀时间对该凝胶磁性能的影响；以阴阳离子染料甲基橙和结晶紫为例，用光度法研究其吸附性能。

研究表明，相比于 PAAm/LMSH 纳米复合水凝胶，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAAm/LMSH 磁性纳米复合水凝胶具有更强的机械强度，其断裂伸长率达到 1220%，拉伸强度最大达到 0.13MPa；Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性粒子具有尖晶石型结构，粒径分布均匀，约 40-50nm，磁性纳米复合水凝胶表现出强顺磁特性；吸附实验表明该磁性水凝胶对阴阳离子染料的平衡吸附量分别是 PAAm/LMSH 水凝胶吸附能力的 1.7 倍和 2.6 倍，表现出超强的吸附性能。

上述结论证实 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAAm/LMSH 磁性纳米复合水凝胶将纳米复合水凝胶的强吸附性与磁性粒子的磁分离性有机结合，拓展了该水凝胶在工业污水处理领域的应用。

关键词：磁性纳米复合水凝胶；化学沉淀法；结晶紫；甲基橙；吸附

## 高分子复合材料界面结构及界面动力学研究

薛奇, 周东山, 王晓亮

南京大学高分子科学与工程系 210093

高分子链在界面的结构状态及纳米受限态的动力学是研究新材料的关键基础问题。我们用表面增强拉曼散射 (SERS) 及荧光无辐射能量转移 (NRET) 法研究了超薄膜高分子链构象及与基底的界面作用。用自己搭建的超灵敏差分交流芯片量热仪 (AC-Chip) 研究了超薄膜 (厚度) 的玻璃化转变 (T<sub>g</sub>)。首次用量热法测得受限态高分子 T<sub>g</sub> 是随着膜变薄呈现下降趋势。又发现高分子在受限于纳米管中在快速降温下，只出现一个 T<sub>g</sub>，而在慢速降温时，呈现二个 T<sub>g</sub>。从理论上推导了高分子与基底在变温时热膨胀系数失配引起的界面作用的变化。界面结构及界面动力学研究将为开发纳米模塑复合材料提供理论支撑。

用 SERS 发现咪唑化合物在金属表面的化学反应，这一成果在 1998 年发表在 JACS 上，并被华为集团公司等用作发展集成电路铜线的保焊剂的理论基础。

关键词：高分子界面、结构和动力学、超薄膜、金属界面

## 具有新型刺激响应方式的智能微凝胶

赵传壮, 朱利强

宁波大学材料科学与化学工程 315211

相比于宏观凝胶，微凝胶由于其微尺度的特点具有更灵敏的响应性。微凝胶分散液是大量微凝胶粒子的集合体，通过外界刺激可以改变粒子的体积浓度从而改变其相态，进而调控其宏观性质。上述特点使得微凝胶成为一类重要的智能软物质材料。为了拓展其应用范围，亟需开发新的刺激响应方式。

我们成功开发了两类具有新型刺激响应方式的智能微凝胶。一类是 CO<sub>2</sub> 响应性的聚甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯微凝胶。另一类是光响应性的偶氮苯修饰的异丙基丙烯酸酯-丙烯酸共聚物微凝胶。

研究发现，聚甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯微凝胶的氨基在 CO<sub>2</sub> 气体的作用下发生电离，微凝胶发生膨胀进而使微凝胶分散液从液态转化为固态，而这一过程可以随着 N<sub>2</sub> 的

通入而逆转；而对于偶氮苯修饰的异丙基丙烯酸酰胺-丙烯酸共聚物微凝胶微凝胶，在合适的 pH 值和温度下，微凝胶粒子在紫外光和可见光的照射下发生可逆的膨胀和收缩。

上述结果表明，对微凝胶进行功能化后，可通过外界刺激可逆调控微凝胶粒子的微观结构和微凝胶分散液的宏观性质。我们的研究为基于微凝胶的智能材料，如传感器、催化剂载体、药物控释和乳化剂等提供了新的构筑基元。

关键词：微凝胶，智能材料，CO<sub>2</sub> 响应，光响应

## ODA 改性粘土制备 NBRCNs 的结构与性能研究

王林艳, 梁玉蓉, 张涛, 蔡诗萌, 李培杰

太原工业学院 030008

蒙脱土是一类典型的 2:1 型层状硅酸盐矿物质，由 1 层硅氧四面体和 2 层铝氧八面体靠共用氧原子形成三明治层状结构，层间具有可交换的阳离子，Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>，蒙脱土片层间阳离子能够被有机阳离子交换，使亲水的蒙脱土表面疏水化，降低其表面能，使蒙脱土与橡胶基体有良好的相容性。

蒙脱土表面具有大量的-OH 和 Si-O、Al-O 键，反应型表面改性剂可与其发生化学键合，进一步扩大粘土片层间距，制备性能优异的橡胶基粘土纳米复合材料。

本文采用经质子化处理后的十八烷基铵（ODA）（结构式为 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>）有机改性粘土制备 NBRCNs，其中钠基无机粘土与改性剂比例为 2.8g:1g。

实验结果表明：无机粘土经 ODA 有机改性后，粘土晶层间距由起始 1.26nm 扩大至 3.05nm，表明形成了插层型结构，NBRCNs 中粘土晶层间距进一步扩大为 3.57nm，即橡胶大分子链进一步插层进入粘土片层中，制备得到插层型纳米复合材料。有机粘土用量为 10 份时，NBRCNs 的各项力学性能最优，其中拉伸强度、撕裂强度分别为 6.49MPa、29.66kN/m，较基体 NBR 拉伸强度、撕裂强度的 1.53MPa、8.77 kN/m 分别提高 324%和 238%，且从 NBRCNs 的 TEM 照片中可以观察到粘土片层分散均匀，粒径大小一致。

关键词：ODA；粘土；有机改性；橡胶/粘土纳米复合材料

## 聚己内酯在二氧化碳条件下环带球晶形貌的研究

戢菁, 廖霞, 李光宪

四川大学高分子科学与工程学院，高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065 610065

环带球晶是指在偏光显微镜下既能呈现黑十字消光现象又能呈现明暗交替带状结构的一类球晶。聚己内酯(PCL)作为一种半结晶性聚合物，是形成环带球晶的典型物质，其环带球晶形貌受结晶温度、样品厚度、溶剂挥发速率等因素的影响。二氧化碳(CO<sub>2</sub>)作为一种环境友好型溶剂，能影响聚合物结晶行为和结晶形貌。因此，研究 CO<sub>2</sub>对 PCL 结晶行为和结晶形貌的影响具有重大意义。

本研究利用偏光显微镜(POM)，扫描电子显微镜(SEM)，原子力显微镜(AFM)以及激光共聚焦显微镜(LSCM)研究了 PCL 薄膜经高压 CO<sub>2</sub> 处理后的环带球晶形貌，探讨了 CO<sub>2</sub> 的过程参数以及聚合物分子链结构对 PCL 环带球晶形貌的影响。

实验结果表明 PCL 在空气中形成了普通球晶，在 CO<sub>2</sub> 条件下形成了具有明暗交替带状结构的环带球晶，环带结构沿球晶半径方向周期性生长。

研究证明在泄压过程中 CO<sub>2</sub>/PCL 体系浓度的梯度变化导致了环带的形成，提出了 PCL 在 CO<sub>2</sub> 条件下形成环带球晶的分步生长机理。

关键词：聚己内酯，环带球晶，二氧化碳

### 少量共聚单体对 PPTA 结构和性能的影响

孔海娟<sup>1,2</sup>, 李双江<sup>1,2</sup>, 滕翠青<sup>1,2</sup>, 余木火<sup>1,2</sup>

1. 纤维材料改性国家重点实验室
2. 东华大学材料科学与工程学院

采用少量 3,4'-二胺基二苯醚 (3, 4'-ODA) 作为对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 低温溶液缩合制备过程中的共聚单体, 成功得到高分子量的共聚 PPTA 树脂。以 FTIR、XRD、TGA 等方法研究了少量共聚单体的引入对 PPTA 结构与性能的影响。结果表明, 在 PPTA 聚合过程中引入 3,4'-ODA 单体会一定程度上破坏分子的规整性, 结晶度降低, 在聚合过程中不容易过早的产生氢键, 造成聚合物在溶剂体系中的溶解性增加, 有利于聚合物的溶解, 延长在聚合体系中的析出时间, 避免过早的出现爬杆现象, 可以制备出高分子量的共聚 PPTA 树脂。而少量的共聚单体的引入对共聚 PPTA 的热稳定性的影响不大, 仍然保持良好的热稳定性。说明在 PPTA 聚合过程中引入少量的含有柔性链结构 3,4'-ODA 在聚合过程中可以作为链调节剂制备高分子量的共聚 PPTA。

关键词：3,4'-二胺基二苯醚，对苯二甲酰对苯二胺，规整性，溶解性

### 高分子-单晶复合材料

李寒莹

浙江大学高分子科学与工程学系 310027

自然界中, 许多生物矿物有一个有趣的特征: 它们含有嵌入的生物大分子, 并且同时对 X 射线 (电子束) 呈现出单晶的衍射。这样的结构特征不同于通常的单晶或复合物, 被称为单晶复合物。这种复合结构与单晶长程有序性的独特组合激发了一种功能化单晶的思路, 即通过在单晶中嵌入新相, 实现复合结构和新功能。在这个工作中, 我们研究了用琼脂水凝胶和二氧化硅水凝胶来制备方解石等 12 种晶体, 均得到了含有凝胶网络的单晶, 即单晶复合物。探明三个与凝胶的嵌入相关的因素: 凝胶-晶体的相互作用、凝胶网络强度以及结晶速率。进一步地, 我们还制备了嵌入金和四氧化三铁纳米粒子等功能纳米材料的方解石单晶。纳米粒子的嵌入赋予了无色和反磁性的方解石单晶以非本征的光学和磁性性质, 即彩色和顺磁性。该研究为合成单晶材料的内部复合结构构建和功能化提供了新方法。

关键词：复合物 单晶 生物矿化 功能化

### 过氧化物引发接枝长支链对高密度聚乙烯的耐环境应力开裂改性

魏江涛<sup>1,2</sup>, 罗筑<sup>1,2</sup>, 杨乐<sup>1,2</sup>, 禄秋衣<sup>1,2</sup>

1. 贵州大学材料与冶金学院
2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心

研究了高密度聚乙烯在引发剂过氧化二异丙苯 (DCP) 及二甲基二硫代氨基甲酸锌 (ZDMC, PZ) 对大分子自由基浓度调控作用下, 分子链之间通过自交联方式接枝长支链对其耐环境应力开裂的改性。

采用了差示扫描量热仪观察改性对其结晶性的影响。并运用动态流变性能测试对 HDPE 结构进行了分析, 对长支链 (Long branches chain, LCB) 进行了流变学表征。

研究表明：在实验条件下，当 DCP 含量为 0.25phr 时，改性后树脂的耐环境应力开裂性最好，测试时间最大达到 202h，是纯 HDPE 的 ESCR 时间的 11.2 倍；凝胶含量测试结果表明熔融反应过程中体系没有产生化学交联结构；改性后的 HDPE 的结晶度稍有降低，结晶温度呈上升趋势，熔融温度基本不变；储能模量、损耗模量、复数粘度和损耗角等流变测试结果表明了长支链的存在。

关键词：高密度聚乙烯；耐环境应力开裂；引发剂；长支链；流变学

## 相容剂 HTPB-g-MA 的合成及其对芳纶增强天然橡胶复合材料性能的影响

金仲<sup>1,2</sup>, 罗筑<sup>1,2</sup>, 李斌<sup>1,2</sup>, 向坤<sup>1,2</sup>, 洪波<sup>1,2</sup>

1. 贵州大学材料与冶金学院

2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心

为改善芳纶纤维与橡胶基体间的相容性和粘合力，

采用溶液法制备了接枝率不同的新型相容剂端羟基液体顺丁橡胶（HTPB）接枝马来酸酐（MA）的产物 HTPB-g-MA，并通过接枝率、凝胶率、FTIR 以及 TGA 等手段研究了接枝产物的结构，在此基础上，采用经过热空气氧化的芳纶纤维、相容剂 HTPB-g-MA 以及天然橡胶制成母炼胶，制备了芳纶纤维增强天然橡胶复合材料。

探究了接枝产物的接枝机理及接枝效果，相容剂对复合材料的增容效果的影响。

FTIR 结果表明 MA 基团成功接枝到 HTPB 主链上。力学性能、溶胀性能、SEM 及 DMA 结果表明合成相容剂的加入对复合材料的增容效果比较明显，当相容剂的接枝率为 7.13% 时，凝胶率为 7.81% 时，将其增容至复合材料中，复合材料的拉伸强度、撕裂强度（纵向）及断裂伸长率均有最优值。DMA 结果表明相容剂的加入会减小损耗因子峰值，提高纤维与橡胶基体的界面粘合。

关键词：相容剂，接枝反应，复合材料，增容效果

## 耐辐照灭菌一次性医用聚氯乙烯环保耗材的制备

黄科, 陈竹平, 刘思阳, 包文婷, 陈屿恒

四川省原子能研究院 610101

目的：一次性医用器械器具大都由聚氯乙烯材料制成，如输液器、外科手套、血浆袋等，医疗用品的使用在灭菌消毒要求上有严格的规定，依据蒙特利尔公约的规定，在 2015 年之前，我国必将考虑选择辐照灭菌技术，以替代环氧乙烷杀菌以减少环境污染和致癌危险，保障国人的健康。聚氯乙烯由于分子结构上的特点，经辐照灭菌出现力学性能下降、颜色变黄等影响使用的问题，本研究针对在 高能射线辐照下聚氯乙烯结构上的不稳定因素，通过材料体系的复配组合，解决现有医用聚氯乙烯材料不耐受辐照灭菌的现状。

方法：采用稀土复合稳定剂与非邻苯类环保增塑剂相结合，物理共混制备了适用于辐照灭菌的环保医用聚氯乙烯材料，通过测试复合材料的力学性能、黄色指数变化率及透光率来对材料配方进行优化设计，并利用 FTIR、UV-vis、DSC、SEM 对辐照作用下 PVC 结构性能变化进行表征，分析稳定剂与 PVC 在辐照过程中相互作用，并对两者的反应机理进行研究。

结果：所制备的聚氯乙烯材料在 30 kGy 剂量辐照后，拉伸强度为 14.1MPa，断裂伸长率为 418%，黄色指数（YI）变化率仅为 18%，透光率为 92.5%。

结论：成功制备了满足辐照灭菌要求的聚氯乙烯复合材料，将有利于推进我国医疗器械辐照灭菌技术的发展走向产业化道路和清洁环保高效核技术的推广。

关键词：辐照灭菌 聚氯乙烯 环保

## 宽光谱响应的两维仿生复合薄膜及其性能研究

马兴法<sup>1</sup>, 贺笑春<sup>1</sup>, 张波<sup>1</sup>, 马露薇<sup>1</sup>, 国宾<sup>1</sup>, 高明军<sup>1</sup>, 李光<sup>2</sup>

1. 烟台大学

2. 浙江大学

随着两维功能材料研究的不断推进, 层状结构的仿生材料(如: 贝类)是当前的研究热点之一。而壳聚糖又来自于这类生物材料之一, 具有丰富的资源、低成本和优异的力学性能和吸附性能等。利用壳聚糖制备仿生材料本身具有很多的优越性, 但改进其功能特性仍是一大挑战。石墨烯由于具有高的载流子迁移率和优异的力学性能, 使其在高能量的储能器件、光催化分解水、环境等领域有重要的应用。本文借助于壳聚糖的作用开展了系列氧化物纳米片和氧化石墨烯的层层堆积。利用 SEM, XRD, UV-Vis, FTIR 等对其进行了基本表征, 并选择代表性的有机污染物开展了光去除实验研究。结果表明, 所制备的两维纳米复合材料不仅拓展了其对可见光和近红外的响应, 而且也明显提高了其对有机污染物的吸附能力。为进一步探讨其光催化机制, 将所制备的两维纳米复合材料涂覆在叉指结构的金、银电极(PET 薄膜基板)上, 采用低功率的可见光和 808 nm 的激光考察了其光电响应特性, 显示出了较好的光电导性能。有望在自清洁的仿生薄膜、涂层等领域有较好的潜在应用。

关键词: 仿生薄膜; 有机-无机纳米复合材料; 功能化改性; 宽光谱响应; 光电特性

## 氧化石墨烯/丁腈橡胶纳米复合材料的制备及性能研究

张涛, 梁玉蓉

太原工业学院 030008

本文采用 Hummers 方法制备氧化石墨烯, 并采用红外和 WAXD 等表征方法研究氧化石墨烯的结构。

随后利用乳液共混法和机械共混法分别制备了氧化石墨烯/丁腈橡胶纳米复合材料。

研究结论表明: 随着氧化石墨烯填充量的增加, 复合材料的各项机械性能均有所增大, 加入 1 份氧化石墨烯制备的丁腈橡胶/氧化石墨烯纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别比纯丁腈橡胶提高了 64% 和 33%。

SEM 结果显示氧化石墨烯在丁腈橡胶基体中分散均匀。与纯的丁腈橡胶相比, 添加少量的氧化石墨烯就可显著改善复合材料的物理机械、耐磨性能。

关键词: 氧化石墨烯; 橡胶基复合材料; 力学性能; 耐磨性能

## 交联密度对聚 N-异丙基丙烯酰胺水凝胶性能的影响

丛后罗, 孙鹏, 聂恒凯, 朱信明, 侯亚合

徐州工业职业技术学院 221140

首先合成具有双官能度的链转移剂 1,4-二黄原酸酯基苯(PBHD), 然后通过改变交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)的用量, 用 RAFT/MADIX 的方法制备了不同交联密度的聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)水凝胶, 并用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对凝胶的结构进行了表征。运用微量热差示扫描量热分析(Micro-DSC)研究了 BIS 的用量对不同交联密度水凝胶的体积相转变行为(VPT)的影响; 测量了水凝胶的溶胀、去溶胀和再溶胀性能。研究发现, 随着 BIS 用量的增加, 会增加 PNIPAM 水凝胶的交联密度, 降低其溶胀比和再溶胀速率, 但对其体积相转变温度(VPTT)影响不大。

关键词: 聚 N-异丙基丙烯酰胺 水凝胶

## 阻燃纤维素气凝胶的制备及其在保温材料中的应用研究

韩阳阳, 张新星, 卢灿辉

高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065

摘要: 纤维素气凝胶具有纳米级的孔结构, 孔隙率高, 比表面积高, 密度低, 热传导率低并且绿色环保, 在保温材料领域具有良好的应用前景。然而纤维素气凝胶极其易燃, 一定程度上阻碍了其在外墙保温等领域的应用, 因此, 纤维素气凝胶的阻燃改性具有重要的理论和实际意义。但是由于纤维素溶液粘度大, 导致阻燃剂在纤维素基体中分散困难, 当添加量较大时气凝胶的成孔性差, 难以制备孔径结构均一、保温性能优良的气凝胶。

本文利用纤维素水凝胶作为模板/负载材料, 在其三维网状结构上原位生成氢氧化镁 ( $Mg(OH)_2$ ) 纳米粒子, 并通过冷冻干燥制备纤维素/ $Mg(OH)_2$  杂化气凝胶。

由于纤维素水凝胶的负载/模板化作用, 所制备的  $Mg(OH)_2$  纳米粒子粒径仅为 5-8 nm, 且分布均一;  $Mg(OH)_2$  的引入并未导致气凝胶成孔性变差, 与纯纤维素气凝胶相比, 杂化气凝胶的孔径结构基本保持不变。当引入 70 wt% 氢氧化镁时, 气凝胶的导热系数由  $0.05 W m^{-1} K^{-1}$  略微增大到  $0.08 W m^{-1} K^{-1}$ , 压缩强度由 0.25 MPa 提高到 1.2 MPa。同时, 阻燃性能大幅提高, 燃烧速率降低了四倍多, 且在空气中自熄。

本文基于纤维素水凝胶的负载/模板化作用, 制备了保温性能和阻燃性能优良的纤维素杂化气凝胶, 为纤维素气凝胶的实际应用提供了新方法新理论。

关键词: 纤维素气凝胶、氢氧化镁、阻燃、保温、模板化

## 碳纤维增强 PA6T/66 共混体系性能研究

罗晓玲<sup>1</sup>, 张其<sup>1</sup>, 龙盛如<sup>2</sup>, 王孝军<sup>2\*</sup>, 杨杰<sup>2,3\*</sup>

<sup>1</sup> 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065

<sup>2</sup> 四川大学分析测试中心材料科学技术研究所, 成都 610064

<sup>3</sup> 四川大学高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065

聚对苯二甲酰己二胺 (PA6T) 是一种性能优异的半芳香尼龙, 但其共聚产品 PA6T/66 纯树脂的力学性能不高, 本文通过熔融共混的方法制得了 PA6T/66-CF 复合材料对其进行了碳纤维 (CF) 增强改性。

DSC 测试结果表明, 随着复合材料中 CF 含量的增加, 复合材料熔点呈小幅度逐渐减少趋势, 而热焓随着 CF 含量增加降低趋势明显, 表明随着 CF 含量的增加, 复合材料结晶能力逐渐变弱。TGA 测试表明, 随着 CF 含量的增加, 复合材料的分解温度没有很明显的变化, 初始分解温度在 407°C 左右, 最大分解温度在 450°C 左右。复合材料的残炭量随着 CF 的含量增加而增加。力学性能测试中, 含量 40%CF 的拉伸强度为 226.1MPa, 提高了 339%, 弯曲强度为 354.7MPa, 提高了 286%。无缺口冲击强度增加到 54.1kJ/m<sup>2</sup>, 提高 333%。SEM 结果显示, 加入 CF 后, 断面由平整变为不平整, CF 与树脂的结合紧密, 拔出的纤维表面包裹着树脂, 这也是力学性能非常优异的原因。后期研究结果表明, 此体系用硅烷偶联剂 KH550 和 KH560 处理后, 没有明显的提升效果, 说明 CF 和 PA6T/66 本身界面作用很强。本论文通过熔融法制备的碳纤维增强 PA6T/66 复合材料保持了其基体的优异热性能, 并大大提高了力学性能, 并且在不添加偶联剂情况下具有较好的相容性, 为材料的应用大大提供了便利。

关键词: PA6T/66, 碳纤维, 共混改性

## Shish-kebab 形成中反常的长链结构依赖性

周东, 雷军, 李忠明

四川大学高分子科学与工程学院 610065

大量研究表明, 在流动场作用下, 长链分子能诱导 shish-kebab 结构形成, 进而提高产品力学性能。但是, 不同结构的长链分子对 shish-kebab 结构形成以及最终产品的力学性能的影响仍未见报道。

为此, 我们通过向高密度聚乙烯中分别添加 2 wt% 支化和线性超高分子量聚乙烯 (UHMWPE), 结合振动剪切注塑成型 (OSIM) 的方法, 研究了长链分子结构与 shish-kebab 形成及产品最终力学性能之间的关系。利用示差扫描量热 (DSC), 宽角 X 射线衍射 (WAXD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了注塑试样的形态结构。

结果表明, 加入长链可促进 shish-kebab 结构形成。在 OSIM 试样的芯层, 添加支化长链的试样没有 shish-kebab 结构形成, 加入线性长链试样的芯层则有大量 shish-kebab 结构形成。而通常的观点认为支化长链比线性长链有更长的松弛时间, 因此, 在添加支化长链的 OSIM 试样芯层应该产生更多的 shish-kebab 结构。可见我们的结果与常规现象相反。力学性能结果显示, 在流动场作用下, 支链和线性长链的加入将试样拉伸强度从 30.0 MPa 分别提高到 74.4 和 80.5 MPa, 将拉伸模量从 873.4 MPa 分别提高到 1489.3 和 1613.5 MPa。

我们认为支链结构在较高温度下强的轮廓长度波动导致取向结构更容易被破坏, 从而表现出更弱的诱导取向能力。力学性能的不同也是源于形态结构的差别, 即试样芯层中 shish-kebab 的含量。

关键词: 流动诱导结晶; 振动剪切注塑; 聚乙烯; 长链; 支链

## 纤维素/聚氧化乙烯纳米复合材料的制备和性能

张亮青, 钟淦基, 李忠明

四川大学, 高分子科学与工程学院 610065

纤维素纳米粒子结合了纤维素材料来源广泛, 可再生, 可生物降解的特性以及纳米材料比表面积大, 力学性能优异的特性, 近来作为一种增强填料受到了广泛的研究与应用。然而, 纤维素纳米粒子的制备过程复杂, 并且其与高分子基体材料复合时存在难于均匀分散, 不易熔融加工等问题, 大大限制了纤维素材料的应用。因此, 本研究制备了一种新型可进行熔融混合加工的纤维素/聚氧化乙烯 (PEO) 纳米复合材料。

以纤维素棉短绒作为初始纤维素原料, PEO 作为分散剂和增塑剂, 通过将纤维素原料溶解、再生处理并与 PEO 复合, 最后经过微型挤出熔融混合分散。

结果表明纤维素/PEO (RC/PEO) 复合膜材料表面质量规整, 透明; 力学性能得到了明显的改善, 随着纤维素含量增大拉伸强度和杨氏模量提高, 当纤维素含量达到 40% 时, 与纯 PEO 材料相比拉伸强度增大了 45.6%, 杨氏模量增大了 176.2%, 说明纤维素粒子在 PEO 中分散均匀, 与 PEO 结合紧密, 从而达到改善其力学性能的效果; SEM 结果表明纤维素纳米粒子均匀分散在 PEO 基体中, 随着纤维素含量的增大, 出现少量的团聚, 但大部分仍以纳米粒子均匀分散于 PEO 基体中。还可以观察到纤维素纳米粒子紧密的镶嵌于 PEO 中, 相界面模糊, 表明纤维素和 PEO 有较好的相互作用; 进一步用 TEM 观察纤维素纳米粒子的形态, 发现每个纤维素纳米粒子是由直径约为 20 nm 的原始球形粒子聚集而成的, 尺寸在 50-100 nm; AFM 能够进一步证明纤维素同样以直径为 50-100 nm 粒子均匀分散; 动态流变性能测试结果表明 RC/PEO 样品比将纤维素原料 (NC) 与 PEO 直接混合得到的对比样品 NC/PEO 更接近液体行为, 粘度更低, 有利于这种复合材料的熔融混合加工。

通过研究可以证明利用这种新型的制备方法,可以制备分散均匀,纳米尺寸的纤维素粒子,并且 PEO 的存在可以实现纤维素纳米粒子的熔融混合加工,对于工业化生产纤维素纳米复合材料意义重大。

关键词: 再生纤维素; 聚氧化乙烯; 纳米复合材料

### 自增强注塑成型超高分子量聚乙烯人工关节材料

黄妍斐<sup>1,2</sup>, 张帅<sup>1,2</sup>, 徐玲<sup>1,2</sup>, 钟淦基<sup>1,2</sup>, 徐家壮<sup>1,2</sup>, 李忠明<sup>1,2</sup>

1. 四川大学高分子科学与工程学院
2. 高分子材料工程国家重点实验室

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有优异的抗冲击性,耐磨损性和生物相容性等性能,是目前人工关节材料的首选。但由于极高的熔体粘度使其成型加工困难,目前只能采用柱塞式挤出和压制烧结成型。改善 UHMWPE 的加工性能,使其能采用常规熔体注塑成型,能有效提高成型效率,具有重要的实际应用意义。

为了降低 UHMWPE 粘度,可以添加润滑剂如硬脂酸钙、石蜡油等,但小分子的引入会引起人体免疫反应。另一种方法是将 UHMWPE 和低粘度高分子进行共混,但这会带来界面相容性和生物相容性的问题。在本文中,我们以少量超低分子量聚乙烯(ULMWPE)作为流动改性剂改善 UHMWPE 的加工性能,获得了可熔体注塑成型的 UHMWPE。发现仅 9.8 wt% 的 ULMWPE 即可使 UHMWPE 熔体注塑成型。同时,通过在成型中引入剪切流动场,诱导生成了大量取向晶体自增强结构。

力学性能测试表明,和现阶段普遍采用的压制烧结 UHMWPE 相比,振动注塑成型试样的屈服强度和拉伸强度显著提高,分别从 20.3 和 41.6 MPa 增加至 46.3 和 65.5 MPa。与此同时,耐磨损性能和抗疲劳性能也得到有效改善,磨损速率从压制烧结 UHMWPE 的 10.0 mg/MC 下降至 7.1 mg/MC,疲劳强度从 53.4%提高至 77.3%。生物相容性测试结果表明,所制备 UHMWPE 制品的生物相容性良好。

优异的机械性能和良好的生物相容性使该材料有可能应用于人工关节植入体。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 注塑成型; 振动剪切场; 自增强; 人工关节

### 化学环化法制备聚酰亚胺高性能纤维

张殿波<sup>1,2</sup>, 谭文军<sup>1,2</sup>, 甘锋<sup>1,2</sup>, 赵昕<sup>1,2</sup>, 张清华<sup>1,2</sup>

1. 东华大学
2. 纤维材料改性国家重点实验室

聚酰亚胺纤维是一种性能优良的高性能纤维,具有高强高模、耐高温、耐辐照和介电性好等优良性能,具有较高的应用前景。本课题采用 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)、2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(BIA)和 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯(OTOL)进行三单体共聚,制备了一系列刚性芳杂环聚酰胺酸纺丝液。然后选用三乙胺和乙酸酐复合体系作为化学环化剂,对上述聚酰胺酸纺丝液进行一定程度的预环化,制得 PAA-PI 纺丝液,然后湿法纺丝和热环化得到聚酰亚胺纤维。该方法提高了聚酰胺酸纺丝液的可纺性,纺丝液中 PI 在 PAA 中溶解良好,纺得初生纤维结构致密。场发射电镜结果显示纤维断面无明显空洞,成形良好;力学测试表明热牵伸后聚酰亚胺纤维强度和模量分别可达到 0.5Gpa 和 40Gpa;DMA 测试表明玻璃化转变在 380℃以上,纤维耐热性良好;同步辐射二维广角 XRD 和 SAXS 测试分析了热牵伸后纤维的微观结构,结果显示纤维热牵伸后取向度增加,生成规律性堆砌结构,因此纤维强度和模量得到提高。

关键词：聚酰亚胺，纤维，湿纺，化学环化

## 高性能聚合物太阳电池的设计与制备

陈红征, 左立见, Alex K.Y.Jen

浙江大学高分子系 310027

可溶液加工的有机太阳电池具有质轻、柔性、成本低廉等优点，有望解决人类面临的能源问题，然而，器件性能低是制约其商业化的重要因素之一。充分吸收利用太阳光是进一步提高器件性能的关键，提高太阳光的利用主要包括窄带隙光伏材料的设计制备、金属纳米粒子等离子增强吸收效应、叠层结构的利用等。其中，相对于单结电池，叠层结构的有机太阳电池在光能利用方面具有独到的优势，比如可以有效增加光吸收程充分吸收太阳光、有效平衡热耗散损失和穿透损失。这里，我们将报告通过增强太阳光利用率来提高有机太阳电池的光电转换效率，重点介绍通过中间连接层的设计，制备了性能接近 11% 的高效串联叠层有机太阳电池。

关键词：聚合物太阳电池，光利用效率，光电转换效率

## 无机粒子对高分子共混物的定构作用及微观机理

黄亚江<sup>1,2</sup>, 孔米秋<sup>1</sup>, 陈广玲<sup>1</sup>, 杨其<sup>1,2</sup>, 李光宪<sup>1,2</sup>

1. 四川大学高分子科学与工程学院

2. 高分子材料工程国家重点实验室

相比传统的共聚物增容，无机粒子增容具有较好的普适性，能够以较低的成本实现多组分高分子材料的高性能化及功能化，在新型材料的设计与制备方面具有巨大的潜力。该领域研究核心问题集中于揭示无机粒子对多组分高分子材料在加工条件下的形态控制作用及微观机理。本文将结合作者课题组的相关工作，重点介绍近年来在含无机粒子的多组分材料的结构形成机理及演化规律等方面（尤其是在加工流场下的）的实验及理论研究进展，讨论该领域在实验现象及机理解释等方面存在的主要分歧与问题，并对下一步研究方向进行展望。

关键词：无机粒子，共混物，相形态，流场

## 热塑性树脂脆韧转变及低温韧性的有效调控

上官勇刚, 陈锋, 郑强

310027

通常，一种聚合物材料在实际使用过程中韧性的好坏受其本身玻璃化温度的巨大影响。此外，对于普通热塑性聚合物而言，往往存在一个脆韧转变过程。在低温时材料破坏已脆性断裂为主，此时材料的冲击强度较低；而在高温时，材料破坏则以韧性断裂为主，表现出很高的冲击强度。温度逐渐升高过程中，聚合物材料从脆性断裂向韧性断裂的转变温度被称为脆韧转变温度。提高材料的韧性，特别是在低温环境下的韧性，已成为发展高性能热塑性树脂的重要内容之一。

考虑到聚合物在玻璃态和高弹态下所具有显著不同的韧性，有理由相信：如果能使聚合物的  $T_g$  向更低温度移动，则体系的脆韧转变过程也会相应地移向低温。从而导致在低温环境中原本应处于脆性断裂区的材料表现为韧性断裂行为，最终显著改善材料低温韧性。聚合物的冷拉现象告诉我们，在张应力的存在下，原本处于玻璃态的聚合物分子能够发生强迫松

弛。这表明张应力可以有效降低聚合物的  $T_g$ 。因此我们通过引入 PS 相，显著强化了由热膨胀系数不匹配导致的橡胶相所受到的张应力。

结果表明 PS 相的存在使 EP 相所受的界面张应力显著增大，EP 相的  $T_g$  从 -40 °C 下降到 -58 °C。而将苯乙烯-乙丙橡胶二嵌段共聚物引入到 PP/EPR 体系中后，PP 相的存在可以额外再对 EP 相施加一个张应力，从而使得 EP 相的  $T_g$  从 -58 °C 进一步下降到约 -75 °C。通过相关理论计算和实验测试，我们发现所制备的 PP/EPR/SEP 材料表现出超高的低温韧性。其脆韧转变温度和冲击瞬间橡胶相的  $T_g$  具有非常大的一致性。这表明对于橡胶改性塑料体系而言，材料脆韧转变发生的温度应当由橡胶相的  $T_g$  控制。

上述结果表明，采用这一机理、通过控制橡胶相的使用，所制备的聚合物材料具有优异低温韧性，在获得满意的低温、室温韧性的同时可有效保持材料刚性，是一种新的高效的聚合物低温韧性改善方法。

关键词：低温韧性；脆韧转变；聚丙烯；玻璃化转变温度

### 淀粉掺假天然鲜胶乳的研究

李宁宁, 廖双泉, 汪志芬

海南大学材料与化工学院 570228

目前，新鲜天然胶乳掺假的现象越来越严重，这不但影响产品的质量，也严重侵害了天然橡胶加工厂的利益。淀粉是一种天然高分子材料，价格低廉，来源广泛。天然鲜胶乳中加入淀粉能提高胶乳的总固体含量，增加密度和比重。淀粉加入天然鲜胶乳后，鲜胶乳的物理性质、生胶的结构和加工性能以及硫化胶的物理机械性能发生变化。

采用化学滴定法检测天然鲜胶乳中掺入的淀粉；对掺入淀粉后新鲜胶乳的干胶含量、总固体含量、氮含量、粘度、电导率等物理性质进行研究；考察了生胶的结构、加工性能以及硫化胶的物机性能。

采用碘化钾 (KI) 溶液可以快速检测出鲜胶乳中是否掺入淀粉。淀粉掺入鲜胶乳后，胶乳的干胶含量、总固体含量、氮含量、粘度升高，并且随着用量的增加逐渐增加；电导率则随着用量的增加而下降。掺入淀粉后，硫化物的热稳定性降低，拉伸强度、撕裂强度、定伸应力等物机性能下降。采用碘化钾 (KI) 溶液滴定法可以快速检测出鲜胶乳中掺入的淀粉。淀粉掺入后，鲜胶乳的物理性质发生变化，硫化胶的物理机械性能下降，热稳定性降低。

关键词：天然鲜胶乳；淀粉；掺假；天然橡胶

### 氟硅纳米溶胶的制备及其在油水分离中的应用

侯仪, 赵宁\*, 徐坚\*

中国科学院化学研究所高分子物理与化学实验室

北京市海淀区中关村北一街二号, 100190

随着现代社会工业的不断进步和发展，环境污染问题日益严重，其中油水混合物的分离问题越来越受到关注。

本研究通过相分离的方法制备了氟硅纳米溶胶，通过浸渍或喷涂该溶胶可以使大部分基底（例如：棉花、纱布、无纺布、不锈钢丝网）具备超疏水的性质（接触角均在 150° 以上），从而用于分离油水混合物。而且改性后的材料表现出很好的耐溶剂、耐酸碱、耐高温（最高可达 400 °C）、耐机械摩擦等性质。除此之外，该溶胶也可以改性一定孔径的分离膜材料，例如尼龙膜，改性后的膜材料成功地用于分离无表面活性剂和表面活性剂稳定的油包水乳液。

氟硅纳米溶胶制备方法简单, 整个实验过程操作简便。由于氟硅橡胶本身具有一定的粘度, 使氟硅纳米颗粒可以粘附到各种材质基底表面, 因此上述改性方法适用于大部分大孔材料及微孔分离膜, 具有普适性。氟硅橡胶本身具有很好的耐溶剂性, 因此用氟硅纳米溶胶改性的上述材料在油水分离中可以重复使用。因此, 这种氟硅纳米溶胶在油水分离中有广泛的应用前景。

关键词: 超疏水, 氟硅纳米溶胶, 乳液

## 介孔材料绿色合成及应用研究

钟明强

浙江工业大学 310014

介孔材料具有大小均匀、有序排列、孔径在 2-50 nm 范围内连续可调的孔道结构, 并具有极高的比表面积, 在催化、吸附、分离等方面以及光、电、磁等领域具有广阔的应用前景。我们课题组在该领域的主要研究内容是  $\text{SiO}_2$  介孔材料、碳介孔材料的合成并探索这些介孔材料在高性能成型加工、能源材料以及智能响应材料等领域的应用。我们首先以水溶性树枝状大分子为模板剂, 建立了以水去除模板剂制备  $\text{SiO}_2$  介孔材料的绿色合成方法, 具有环境友好、模板剂易回收使用、介孔结构和比表面积连续可调等特点。在此基础上, 设计并合成了一系列具有不同结构的介孔  $\text{SiO}_2$  材料并进行多种多样的表面和孔道修饰改性, 将其用于以下领域: 1) 在孔道内采用可控自由基聚合制备了多重响应的聚合物刷用于构建选择性离子通道, 对温度、pH 值等环境变化响应快速、灵敏, 在相关检测领域具有重要应用前景; 2) 对介孔粒子表面和孔道进行亲二氧化碳修饰, 用于聚合物超临界二氧化碳 ( $\text{scCO}_2$ ) 微孔发泡材料的异相成核剂,  $\text{scCO}_2$  在孔道内的富集以及聚合物和孔道形成的“气穴”结构大大提高了粒子的异相成核效率, 改善了微孔发泡材料的泡孔结构和性能; 3) 通过在介孔粒子外表面选择性接枝聚合物, 制备了核壳型聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/介孔  $\text{SiO}_2$  复合粒子, 用于高性能固体电解质, 接枝 PMMA 促进了粒子的均匀分散, 介孔孔道的保留为离子传输提供通道, 相比于纯 PMMA 固体电解质, 含有 PMMA/ $\text{SiO}_2$  介孔粒子的复合固体电解质的离子电导率提高了两个数量级。在介孔碳材料研究方面, 我们利用木质素为原料制备了介孔碳材料, 在制备过程中同时利用自组装引入氧化镍 ( $\text{NiO}$ ) 得到  $\text{NiO}/\text{C}$  复合介孔材料, 该材料具有比表面积大、电容值高、循环稳定性好等特点, 有望用于制备高性能超级电容器材料。

关键词: 介孔材料, 绿色合成, 应用

## 桐油聚氨酯中三个共轭双键的紫外光谱研究

王华芬<sup>1</sup>, 任百霞<sup>1,2</sup>, 任志勇<sup>1</sup>, 殷园园<sup>1</sup>, 付阳<sup>1</sup>, 吴志林<sup>3</sup>

1. 中国 郑州 450002 河南省科学院高新技术研究中心

2. 中国 郑州 450000 郑州大学 材料科学与工程学院

3. 中国 郑州 450000 郑州大学 化学系

植物油基聚氨酯是近年来获得迅速发展的能增加可再生资源使用率的环保友好合成材料, 被誉为聚氨酯发展中最重要技术创新之一。我们的前期工作表明, 将我国特产资源—桐油中三个共轭双键的结构片段引入聚氨酯, 进一步通过双键的交联反应, 可明显提高水性聚氨酯膜的耐水性和耐溶剂性, 并通过控制交联反应, 还可用于调节力学性能, 从而适应不同的用途, 因而研究共轭双键的反应动力学具有重要的理论与实际意义。

本文利用四种异氰酸酯和自制桐油多元醇为原料,合成了一系列桐油基聚氨酯(TO-PU)模型化合物,并利用紫外光谱研究了在相同钠灯光照条件下四种 TO-PU 中三个共轭双键的变化规律。所用异氰酸酯包括六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。合成的 TO-PU 依次标记为 TO-TDI-PU、TO-HDI-PU、TO-HMDI-PU 和 TO-IPDI-PU。

实验结果表明,四种 TO-PU 对钠灯都有很高的敏感性。紫外图谱中的 264、273、286 nm 三个峰,代表桐油结构中的三个共轭双键。经过一段钠灯照射后,都在 235 nm 出现了一个新的单峰,而此单峰归属于两个共轭双键。说明在三个共轭双键消失的同时,形成了另外一组新的双键。比较四种 TO-PU 的紫外光谱图,发现四种 TO-TDI-PU、TO-HDI-PU、TO-HMDI-PU、TO-IPDI-PU 出现新单峰所需要的时间分别为:1、1.5、1.5、23 小时;而三个共轭双键消失所需要的时间分别为:8、12、14、44 小时。进一步说明异氰酸酯类型对三个共轭双键的反应影响非常明显,反应活性依次为芳香族>脂肪族>脂环族。反应机理有待于进一步研究。

关键词:桐油聚氨酯,异氰酸酯,三个共轭双键,紫外光谱

### 基于巯基-乙烯基点击反应的新型聚硅氧烷侧链液晶共聚物的合成与性能表征

姚雯还<sup>1</sup>,张兰英<sup>2</sup>,杨槐<sup>2</sup>

1. 北京科技大学材料科学与工程学院
2. 北京大学工学院

本文通过巯基-乙烯基点击反应,设计和合成了一系列基于胆甾基的手性单体和对羟基苯甲醚的非手性单体的均聚物和二元共聚物,探索二者摩尔比例的变化对聚合物结构和性能的影响。

利用核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR),凝胶渗透色谱(GPC),差示扫描量热仪(DSC),热失重分析仪(TGA),一维广角X射线衍射仪(1D-XRD),小角X射线散射仪(SAXS)和二维X射线衍射仪(2D-XRD)等对所得聚合物的结构和性能进行了详细的研究。

研究发现:随共聚物中手性胆甾基元摩尔含量(Xchol)的增加,系列聚合物发育出丰富的液晶相结构,其玻璃化转变温度(Tg)和各向同性转变温度(Ti)则均呈现先减小后增大的趋势。

以 Xchol 为 0.5 为节点,当 Xchol 小于 0.5 时,具有弱极性尾链的非手性单体主导聚合物分子结构的空排布,当 Xchol 大于等于 0.5 时,具有大空间位阻的手性胆甾基单体开始占据优势地位并支配聚合物分子结构的空排布,并且在各自摩尔含量为 0.1 的时候,在室温附近存在微相分离结构;当 Xchol 小于 0.4 时,聚合物在较低温度时组装形成高级有序的近晶 E 相,而在较高温度时,以具有弱极性尾链的非手性单体主导聚合物分子结构的空排布,形成单层近晶 A 相结构;当 Xchol 为 0.4 时,在整个液晶温域范围内仅发育出以非手性单体主导的单层近晶 A 相;当 Xchol 介于 0.5-0.7 时,具有大空间位阻的手性胆甾基元开始占据优势地位并支配聚合物分子结构的空排布形成双层近晶 A 相结构;当 Xchol 为 0.8 及以上时,聚合物在较低温度时形成以手性胆甾基元为主导的双层近晶 A 相,而在较高温度时形成单层近晶 A 相结构。

关键词:巯基-乙烯基点击反应、二元共聚物、微相分离、SmE、SmA

### 碳纳米角/聚偏二氟乙烯复合多孔材料的制备和疏水性能研究

李飞波,王泽予,李欢军,张公正

北京理工大学 化工与环境学院 100081

**摘要:** 将电弧法制备的碳纳米角与聚偏二氟乙烯共混, 制备出具有良好疏水能力的多孔复合材料。在聚偏二氟乙烯中添加微量的碳纳米角, 可以显著的改变材料表面的微观结构。在制备过程中溶剂与非溶剂间接接触交换及较慢的交换速率可获得更粗糙的表面和更好的疏水能力。结果表明: 随着碳纳米角含量增加, 复合材料表面自组装纳米球尺寸变大, 表面变的更粗糙, 疏水能力更好。随着聚偏二氟乙烯在溶液含量增加制备出的材料的疏水能力先增强后减弱。通过调控上述条件可以获得不同疏水效果的材料。

**关键词:** 碳纳米角; 聚偏二氟乙烯; 自组装; 疏水材料

### 不同分子量环状聚苯乙烯的合成及其性能研究

高凌锋, 张敏志, 黄卫春, 杨晓明, 屠迎锋

苏州大学 215123

**目的:** 研究拓扑结构变化引起的环状聚合物与其线性前体性能上的差异, 并与理论结果相印证。

**方法:** 将原子转移自由基聚合与点击化学相结合, 合成不同分子量的环状聚苯乙烯。对于得到的环状聚合物, 用核磁, 大分子质谱, 凝胶渗透色谱, 红外光谱等表征其结构, 并对不同分子量的环状和线性聚合物进行了折光率, 玻璃化转变以及水接触角的测试。

**结果:** 从一系列结构表征中可以发现我们合成的环状聚合物具有极高的纯度, 从测试结果我们发现, 环状聚合物相比于其线性前体有着较高的折光率, 较高的玻璃化转变温度以及较低的接触角, 同时, 环状聚合物各类性能随着分子量的变化趋势也与线性样品有着较为明显的差异。

**结论:** 由于拓扑结构的变化, 链末端的消失, 环状聚苯乙烯表现出与线性样品不一样的性能, 这些性能上的差异可以通过自由体积, 构象熵等理论进行进一步阐释。

**关键词:** 环状聚苯乙烯、折光率、玻璃化转变、接触角

### 白炭黑/胶清橡胶复合材料的性能研究

宾健, 赵艳芳, 廖双泉, 宋子健

海南大学材料与化工学院 570228

**摘要:** 胶清橡胶是由离心法制造浓缩乳胶时分离出来的乳清经凝固、造粒、干燥而得。胶清橡胶非橡胶组分含量高, 易变质发霉, 性能波动大, 且耐老化性能差, 颜色深, 气味大。本文针对胶清橡胶的颜色和气味, 先采用清水对胶清橡胶进行渗析清洗, 再用草酸溶液浸泡处理以提高胶清橡胶的  $P_0$  和 PRI, 改善胶清橡胶的颜色及其难闻气味; 同时制备了经间苯二酚/六次甲基四胺 (PY) 改性的白炭黑/胶清橡胶复合材料。结果表明, 经过草酸溶液处理的胶清橡胶颜色和气味得到了改善,  $P_0$  和 PRI 稍有提高; 随着未改性白炭黑用量的增加, 复合材料的拉伸强度和撕裂强度逐渐下降; 随着白炭黑改性剂用量的增加, 复合材料的拉伸强度和撕裂强度呈现先上升后下降的趋势, 当改性剂的质量分数为 4% 时达到最好。试样拉伸断面的 SEM 分析表明, 改性后的白炭黑较改性前的分散得更均匀。

**关键词:** 胶清橡胶; 草酸; 白炭黑; 改性; 性能

### 接枝超支化聚电解质聚丙烯腈膜的蛋白分离性质

马娜, 赵连瑞, 张爽, 张宇峰, 孟建强\*

省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津工业大学, 天津 300387

目前,超滤技术被广泛的应用于生物技术下游分离过程中,但传统的超滤膜在蛋白质分离过程中选择性较低,严重制约了超滤技术在蛋白质分离过程中的应用。对超滤膜表面进行荷电改性可以提高膜的分离选择性和蛋白质的收率,该方面研究具有重要的实际意义。但是,目前荷电超滤膜的表面荷电结构都是线性分子,接枝超支化聚电解质的超滤膜的蛋白传质行为尚未见报道。本课题通过化学接枝改性的方法得到不同荷电量的带负电和带正电的超支化聚电解质改性的聚丙烯腈蛋白分离膜,通过测量 Zeta 电位来定量地表征荷电膜在不同 pH 环境下的带电量。并且对其表面电性和电量与蛋白分离性能间的关系进行了研究。结果表明,聚丙烯腈膜接枝改性后,膜表面荷电量发生显著地变化。在用改性后聚丙烯腈膜分离溶菌酶(Lys)和牛血清蛋白(BSA)二元蛋白质混合液的分离实验过程中,聚丙烯腈膜和聚乙烯亚胺质量比为 1:6 的改性膜的分离系数(Lys/BSA)最高,在 pH=7 时达到 5.0。在此基础上接枝 1,4-丁烷磺酸内酯反应时间为 4h 的改性膜分离系数(BSA/Lys)也较高,在 pH=11 条件下达到 2.57。

关键词:聚丙烯腈膜 超支化 聚电解质 接枝改性 蛋白质分离

### 氯化锂改性尼龙 6 的流变性能研究

胡孝迎<sup>1</sup>,刘典新<sup>1</sup>,于杰<sup>1</sup>,鲁圣军<sup>1</sup>,王彩红<sup>2</sup>

1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025

2. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025

利用金属离子配位作用可以对聚酰胺材料(PA6、PA66、芳纶等)进行有效的络合改性。

通过 ARES-G2 旋转流变仪研究了 LiCl 改性 PA6 的结晶行为和复合体系链段松弛行为。随着 LiCl 含量的增加,PA6 的成核温度,晶体的形成及增长温度均向低温方向移动,成核密度和成核速率也逐渐减小。

比较 DSC 测试结果发现,流变学方法可以较好的反映 PA6 在结晶受限时的结晶行为,它比 DSC 更准确和敏感。另外, LiCl 加入后,复合材料在熵弹形变时储存能量增多,发生“Payne”效应的临界应变增大,链段运动的摩擦阻力增大,链段松弛困难。

关键词:尼龙 6, 氯化锂, 流变性能, 结晶行为

### 阻尼硅橡胶生胶的结构与阻尼性能关系研究

赵鸿敬<sup>1</sup>,周传健<sup>2</sup>,张颖<sup>2</sup>,赵云峰<sup>1</sup>

1. 航天材料及工艺研究所

2. 山东大学材料科学与工程学院

硅橡胶具有优异的耐高低温、耐辐照等性能,在航空、航天及兵器船舶等领域有广泛的应用,是在宽温域条件下的阻尼与密封不可缺少的关键材料,但常用的甲基乙烯基硅橡胶的阻尼性能较差,通常都在 0.18 左右,在硅橡胶中引入甲基苯基、二苯基结构单元可以有效提高硅橡胶的阻尼性能。

本文首先研究了甲基苯基环硅氧烷与八甲基环四硅氧烷的共聚反应,探索了高分子量、高苯基含量硅橡胶的制备技术,制备得到不同苯基含量、不同苯基结构及分布、不同分子量等的苯基硅橡胶,并利用 IR、UV、NMR、GPC 等手段,对苯基硅橡胶微观结构进行了表征,探讨了苯基含量与分子无扰尺寸、特性粘度等之间的关系;采用 DMA 研究了不同种类苯基硅橡胶的动态力学性能,探索了苯基硅橡胶微观结构与宏观性能之间的关系。

研究表明：苯基含量为 30%的甲基苯基硅橡胶具有优异的阻尼性能，在-50-150℃范围内的阻尼因子 $>0.3$ ，通过配方设计，混炼胶的阻尼性能可以得到进一步提高。

通过共聚反应合成的 30%的甲基苯基硅橡胶具有优异的阻尼性能，可以作为高阻尼硅橡胶材料，在航空航天领域具有潜在的应用价值。

关键词：硅橡胶 结构 阻尼性能 应用

## 高导热绝缘复合材料研究进展

王暘, 陶志强, 陈建升

ABB 中国研究院 100015

随着电气工业的快速发展，产品呈现高性能化和小型化的发展趋势，传热散热的问题愈加突出，这对现有材料的性能提出了更高的要求。能够有效解决电气绝缘设备的散热问题的新型高导热绝缘材料成为一个重要的研究方向。本文综述了近年来高导热绝缘复合材料领域的研究进展，从复合材料体系的形态、组成及加工工艺几个层面，总结了聚合物绝缘材料中树脂内部的有序性结构、功能性填料及工艺条件等影响导热性能的主要因素，对目前高导热聚合物绝缘材料存在的问题进行了探讨并展望了其发展趋势。

关键词：导热，绝缘，填料，复合材料

## 微孔膜表面功能化设计

孟建强

省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室，天津工业大学，天津 300387

通过适当的接枝方法将软功能性水凝胶接枝到聚合物微孔膜上，可以使膜具有过滤之外的功能，例如特殊的吸附、检测和分析、（生物）催化、医药工程等。然而，开发适合于商品膜的方便有效的接枝方法依然存在挑战。再者，复合膜的接枝功能层是膜性能的主要影响因素，但其精细结构与膜性能的关系尚不十分清楚。我们针对大宗高分子商品膜，开发出适合于高分子膜表面改性的若干可控接枝化学方法，可以精细的调节功能层的微结构，并拓展了微孔膜的应用范围，制得了一系列新型的具有特殊吸附、催化以及油水分离性能的功能化膜，并对水凝胶层的微结构对膜性能影响等进行了系统的研究。这些微结构包括膜表面接枝聚合物链的分子量、组分、拓扑结构、密度和分散度等。

关键词：聚合物微孔膜 接枝 功能 微结构 可控

## 聚合物种类对水玻璃复合胶体保水性能影响的研究

苏健<sup>1</sup>, 索红莉<sup>1</sup>, 张腾<sup>2</sup>, 陈立佳<sup>1</sup>, 王鼎元<sup>1</sup>, 樊彦艳<sup>1</sup>

1. 北京工业大学

2. 中国科学院电工研究所

摘要:煤矿火灾是制约煤炭产业发展的重要因素之一。近年来，以水玻璃、促凝剂和骨料为主要成分的新型复合胶体防灭火材料在治理煤矿火灾问题上取得了良好效果，但其保水能力和力学性能有待改进。本文选用淀粉、纤维素、阴离子聚丙烯酰胺、阳离子聚丙烯酰胺四种高吸水聚合物作为水玻璃复合胶体的改性添加剂，比较研究了聚合物种类对复合胶体凝结时间和失水率等性能的影响，并对其综合性能进行评价。结果表明：纤维素的添加量在1%~2%时，水玻璃复合胶体的初凝时间在6min~12min之间可控，其失水速率有所下降、最大失水率降低4%，最终复合胶体固结物不开裂。

关键词：煤矿；复合胶体；纤维素；保水性能

## 衣康酸接枝乙烯-1-辛烯共聚物的制备及其增韧尼龙 66 的研究

王小黎<sup>1</sup>, 凌铭博<sup>1</sup>, 王克俭<sup>2</sup>, 吴丝竹<sup>2</sup>

1. 航天材料与工艺研究所

2. 北京化工大学

结晶性聚合物尼龙 66 (PA66) 的酰胺基团之间存在牢固的氢键, 因而其结晶度和熔点较高, 具有优异的力学性能, 但是纯 PA66 又具有干态和低温耐冲击性能差、吸水性大等缺点, 受到一定限制。将尼龙与聚烯烃共混改性可有效改善以上缺点, 其中乙烯-1-辛烯共聚物 (POE) 是尼龙抗低温增韧改性最有效的热塑性弹性体增韧剂之一, 关键是要解决非极性的 POE 与强极性的尼龙之间相容性差的问题。

本文采用双螺杆挤出机熔融挤出法, 在 POE 分子链接枝上能够和 PA66 分子链末端的胺基或酰胺基反应的极性衣康酸 (ITA), 制备了 ITA 接枝 POE (POE-g-ITA), 来改善尼龙共混物的韧性。

研究了单体 ITA 含量、引发剂过氧化二异丙苯 (DCP) 含量及螺杆转速等工艺条件对接枝反应的影响。最佳工艺条件为: POE/ITA/DCP=100/2/0.25, 螺杆转速 200r/min, 反应温度 180℃。接枝物 POE-g-ITA 中 ITA 含量、DCP 含量以及制备接枝物时螺杆转速均对 PA66/POE-g-ITA 共混物的力学性能、熔融指数、吸水率产生影响, 各影响因素的最佳取值范围为: ITA 含量 1-2wt%, DCP 含量 0.1-0.25wt%, 螺杆转速 200-300r/min。在 PA66/POE-g-ITA 共混物中, 当 POE-g-ITA 含量在 15wt%-20wt% 时, 共混物发生了脆-韧转变。SEM 照片和 Molau 相容性实验表明 POE-g-ITA 对 PA66 具有显著的增容和增韧效果。随 POE-g-ITA 含量增加, PA66/POE-g-ITA 共混物的冲击韧性增大, 分散相粒径减小, 两相相容性变好。

PA66/POE-g-ITA 共混物中发生了原位增容反应, 产生的 PA66-ITA-g-POE 接枝或嵌段共聚物在共混物界面充当乳化剂, 抑制分散相粒子的聚集, 降低界面张力, 使分散相粒径变小, 从而使两相界面之间的相容性和粘接力增强, 显著改善了尼龙共混物的韧性。

关键词：尼龙 66, 乙烯-1-辛烯共聚物, 衣康酸, 熔融接枝, 增韧

## 氯化镁/甘油复配改性玉米淀粉/PVA 共混材料

张霖杰, 唐金波, 徐斌, 胡孝勤, 张熙

四川大学高分子研究所 610000

目的: 淀粉来源广泛, 具备生物降解性, 但强度低、耐水性差、热稳定性低、缺乏熔融流动性, 难以单独作为一种高分子材料使用。聚乙烯醇(PVA)具有优良的成膜性、耐油性、阻隔性和机械性能, 在一定条件下可生物降解, 但价格较高、制品较脆, 力学性能较差。通过淀粉与 PVA 共混可望制备出性能优良的可降解材料。但淀粉与 PVA 的相容性不够好, 简单共混不能得到理想性能的材料。为了制备高性能的淀粉/PVA 共混材料, 目前采用的主要方法是应用增塑剂改性和应用改性淀粉或改性 PVA 制备淀粉/PVA 共混材料。采用的增塑剂主要是水、多元醇类、醇胺类及酰胺类有机小分子或低聚物, 存在增塑效率较低, 容易析出等问题; 采用改性淀粉或改性 PVA 制备的淀粉/PVA 共混材料均存在湿强度不好、耐水性差的问题。为了发展淀粉/PVA 环境友好材料, 需要开展淀粉/PVA 改性新方法研究。

方法: 本课题组提出基于无机盐的淀粉/PVA 改性新方法, 即利用淀粉/PVA 与无机盐中金属离子的电子相互作用、阴离子的氢键作用达到改性的目的。本文以氯化镁/甘油为复配增塑剂制备改性玉米淀粉(CS)/聚乙烯醇(PVA)复合材料, 采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR),

X-射线衍射(XRD)分析, 扫描电镜(SEM), 力学性能测试等方法研究了氯化镁、甘油复配增塑剂对其结构和性能的影响规律。

结果: 氯化镁/甘油加入后可与 CS/PVA 基体发生相互作用, 使 CS/PVA 的红外吸收峰位置发生移动, 降低 CS/PVA 的结晶度。氯化镁/甘油能够提高 CS 与 PVA 的相容性, 改善共混材料的力学性能, 使 CS/PVA 的断裂伸长率增大、拉伸强度减小。

结论: 氯化镁/甘油对淀粉/PVA 共混材料的结构与性能影响显著, 可有效改善淀粉/PVA 的性能, 采用氯化镁/甘油改性 CS/PVA 可制备出性能良好的共混材料。

关键词: 聚乙烯醇; 玉米淀粉; 氯化镁; 甘油; 增塑

## 力化学法制备高性能再生废旧橡胶

赵西坡, 杨罡, 王迎雪, 高若峰, 彭少贤

湖北工业大学材料科学与工程学院绿色轻工材料湖北省重点实验室 430068

采用力化学法再生废轮胎胶粉, 利用再生试剂及高温高压溶胀活化废胶粉, 然后对处理过后的胶粉辅以剪切力场作用, 实现废旧橡胶的断键再生。以乙撑胺类三乙烯四胺为再生剂, 石油树脂为软化剂, 采用机械力化学方法, 实现废旧橡胶的再生。借助再生剂和软化剂向胶粉网络结构的扩散和渗透, 研究了不同再生工艺条件对再生橡胶性能的影响, 同时利用响应面法分析再生反应过程中各工艺参数之间的协同作用, 预测并验证了最佳的再生反应工艺条件。利用红外光谱(FTIR)、凝胶渗透色谱(GPC)、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜图(SEM)和 EDS(能谱)。发现再生过程主要破坏了含硫的交联键并较大程度上保持了橡胶主链的完整, 部分硫交联键在反应后生成含硫化合物脱离出橡胶分子链, 断键生成的自由基与空气中的氧结合。再生反应后橡胶由原来的刚性粒状物变成了相互粘结的塑性状物质。

关键词: 废旧橡胶, 机械力化学, 再生活化

## 高性能水凝胶的分子设计与响应功能

付俊

1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 高分子与复合材料事业部
2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 慈溪生物医学工程研究所

目的: 发展一些基于非共价作用的新策略, 从分子设计的角度, 合成具有高强度和韧性的高分子水凝胶, 研究和探讨其增强增韧机理; 赋予水凝胶多重响应功能, 试图探索水凝胶材料在人工肌肉和驱动器等领域的潜在应用。

方法: 利用分子吸附、氢键、自组装、主客体作用等非共价作用作为“交联点”, 合成了系列高分子水凝胶, 系统地研究了这些水凝胶的拉伸性能和压缩性能, 并采取反复多次加载-卸载等方法, 研究了水凝胶的结构变化与能量耗散行为, 研究了水凝胶性能的可逆恢复等特性。在水凝胶中引入离子型单体或主客体单元, 研究水凝胶对 pH、离子强度、竞争性单体、电场等的响应行为。

结果: 基于分子链与纳米颗粒之间物理吸附的水凝胶具有超倍拉伸性能(断裂伸长率可达 120 倍)和自修复能力(室温下可 100% 自修复); 胶束交联水凝胶具有非常出色的压缩性能和拉伸性能, 特别是可以承受反复多次压缩(压缩应变 90% 以上)仍保持优异的强度和韧性; 胶束交联的聚电解质水凝胶具有温度、pH、离子等多重响应特性; 在阴、阳离子的静电作用下, 此类水凝胶具有较好的自修复性能; 在电场作用下, 聚电解质水凝胶表现出典型的电场驱动行为。另一方面, 将主客体作用与静电作用结合, 获得的水凝胶具有非常灵敏的 pH、离子和竞争性小分子响应特性。

结论: 通过分子设计和结构调控, 基于非共价作用的高分子水凝胶不仅具有出色的物理机械性能, 而且具有多重响应功能, 其本质在于非共价作用的动态可逆特性, 合理地设计和利用这些结构特点, 可为发展新型的高性能与功能型水凝胶提供新思路, 克服传统水凝胶存在的不足。

关键词: 非共价作用; 水凝胶; 物理机械性能; 响应功能

## 弱磁场作用下 EP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CNTs 复合材料的结构与性能研究

周还潮<sup>1</sup>, 马传国<sup>1,2</sup>, 张晶晶<sup>1</sup>

1. 桂林电子科技大学
2. 广西信息材料重点实验室

碳纳米管(CNTs)具有非常优异的力学性能和导电、导热性能, 是复合材料极为理想的增强增韧填料。但 CNTs 具有较大的长径比、容易团聚、在基体中难分散等特性, 如何改善 CNTs 的分散性而改善高分子复合材料的性能是人们关注焦点。

本工作中采用均匀沉淀法制备了四氧化三铁/碳纳米管(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CNTs)复合粒子, 并将复合粒子与环氧树脂(EP)复合, 通过 XRD、VSM、SEM、高阻计、阻抗分析仪、电子万能试验机等手段对粒子和复合材料的结构、电性能和压缩性能进行了表征, 其中重点考察了弱磁场(0.2~0.3T)对该复合材料的结构与性能的影响。

研究表明, 复合粒子的饱和磁化强度为 25.3emu/g, 其中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 CNTs 既相对独立又紧密联系, 能够较均匀地分散在 EP 中, 在粒子含量为 15wt%时, EP/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CNTs 复合材料的压缩强度提高了 22.5%, 相对介电常数达到 45; 在外磁场作用下, 表现为磁流体的特性, 沿磁场方向定向排列形成链状或带状结构; 磁场诱导对复合材料的电性能和压缩性能的影响与粒子含量密切相关, 在粒子含量较低时 (<2wt%)时, 对以上性能都具有积极的影响。

以上结果表明, 制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CNTs 复合粒子是一种促进碳纳米管在基体树脂中分散的有效途径, 而进一步利用 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粒子对磁场的响应可以控制复合粒子在基体中的有序结构, 可以被设计用于更加有效地改善复合材料的各类性能。

关键词: 碳纳米管; 环氧树脂; 磁场

## Linear Rheology of Nanofilled Rubbers

宋义虎, 郑强

浙江大学 310027

The linear rheology of nanoparticle filled rubber melts has been a quite charming but controversial topic of long standing. This article provide a general understanding of its universal appearance and underlying mechanism according to rheological criteria for determining the so-called liquid-to-solid transition with increasing filler content, the contradictory ideas of four kinds of time-concentration superposition principles proposed for constructing master curves of linear rheology. A novel two phase model is proposed for solving controversies about microstructures of filled rubbers including filler structure and chain dynamics of the matrix.

Keywords: Linear rheology; nanofilled rubbers; liquid-to-solid transition

## 基于随机振动试验的白炭黑含量对苯基硅橡胶的力学和阻尼性能影响

赵川, 王建月, 杨元

航天材料及工艺研究所 100076

**摘要：**考察了配方中白炭黑含量对苯基硅橡胶材料力学性能的影响规律，在此基础上，分别通过粘弹谱仪和液体振动台考察了硅橡胶（材料级）和硅橡胶减振器（产品级）的动态力学性能，建立白炭黑含量和硅橡胶减振器动态指标之间的关系。研究表明：随着白炭黑用量的增加，硅橡胶的拉伸强度增加到一定程度趋于饱和，拉断伸长率先增大后变小；在 30℃、125Hz 下，硅橡胶的弹性剪切模量和阻尼因子呈上升趋势。采用白炭黑含量不同的硅橡胶压制的减振器的动态力学性能在随机振动试验中呈良好的正相关规律，其中减振器的谐振频率和共振点放大倍数分别随着配方中白炭黑用量的增多逐渐变大和减小。这是因为减振器的谐振频率和硅橡胶的模量呈正比，共振点放大倍数和硅橡胶的阻尼因子呈反比。材料级和产品级的试验良好的验证了配方中白炭黑含量对硅橡胶力学和阻尼性能的影响，并为硅橡胶减振器的设计提供充分的数据基础。

**关键词：**白炭黑 硅橡胶 阻尼因子 振动试验

### 超支化聚乙烯的合成、功能化及其在石墨烯制备与表面修饰领域中的应用

徐立新, 叶誉贤, 郑爱爱, 张晓丹

浙江工业大学 310014

超支化聚合物具有与树枝状大分子相类似的链形态，具有溶解性好、黏度低等优点，同时含有丰富的纳米空腔和末端官能基团，易于功能化设计，在生物医用、能源材料、环境治理及有机催化等领域具有广阔的应用前景。相比于树枝状大分子，超支化聚合物的合成可通过更简单的步骤完成，更有希望获得工业化应用。

本课题组利用烯炔配位聚合后过渡金属催化剂 Pd-diimine 独特的链行走聚合机理，在温和的聚合条件下，通过催化乙烯均聚或与各类功能单体共聚，合成了系列超支化聚乙烯及其功能化衍生物。

在此基础上发现，所得超支化聚乙烯及其共聚物在有机溶剂中可与石墨烯表面发生非共价 CH- $\pi$  作用，可借助超声剥开天然石墨，高效获得低缺陷石墨烯有机溶液，进一步利用链行走共聚思路，可将各类功能基团以非共价方式引入石墨烯表面，实现其表面功能化修饰。所得石墨烯具有结构缺陷少、制备方法简单等优点，可望在聚合物导电/导热材料、超级电容器、高阻隔聚合物复合材料等领域获得应用。

感谢：国家自然科学基金（21074117，21474091）和浙江省自然科学基金（LY14B040002）资助

**关键词：**超支化聚乙烯，石墨烯，非共价，制备，表面修饰

### 添加剂对硅溶胶的稳定性及复合铝硅溶胶成丝性的影响

罗涛, 刘文胜, 马运柱, 李银, 杨波平

中南大学 粉末冶金国家重点实验室 410083

硅溶胶是二氧化硅胶体微粒在水中或溶剂中的分散体系，具有高吸附性、高耐火绝热性和高分散性等优良性质，其稳定性对复合铝硅溶胶成丝性具有较大影响。本文以正硅酸乙酯为硅源、冰醋酸和硝酸为 pH 值调节剂、无水乙醇为分散剂制备硅溶胶，并与铝溶胶混合，添加纺丝助剂，制备出了连续的莫来石陶瓷纤维。结合 IR、TG-DSC、TEM 和 SEM 等手段，研究不同分散剂含量和 pH 值条件下，硅溶胶的稳定性及复合铝硅溶胶成丝性。结果表明：随着分散剂含量的增加，硅溶胶的稳定性提高，且分散剂与硅溶胶质量比大于 2:1 的溶胶可稳定保存；随着溶胶 pH 值的降低（3.5~2），硅溶胶稳定性亦提高，其稳定效果不如分散

剂明显；随着所用硅溶胶中分散剂含量的增加，复合溶胶的胶粒减小，成丝性提高，纤维连续性提高；而硅溶胶的 PH 值对复合溶胶的成丝性提高效果不明显。

关键词：硅溶胶；稳定性；莫来石陶瓷纤维；成丝性

### 聚丙烯腈熔融与结晶行为的研究

王蓉, 赵宁, 徐坚

中国科学院化学研究所 100190

性能优异的聚丙烯腈原丝是制备高性能碳纤维的前提，聚丙烯腈纤维性能的优劣与其结构有着非常密切的关系。较高的结晶度和取向度有利于提高纤维的力学性能，纺丝过程中聚丙烯腈凝胶纤维的牵伸，一方面有利于聚丙烯腈链取向结晶，另一方面有利于微晶致密堆砌，降低纤维孔隙率。因此，高倍牵伸是制备高性能聚丙烯腈原丝至关重要的环节。但由于聚丙烯腈分子中氰基具有很强的极性，分子间可形成强的偶极相互作用和氢键，使得聚丙烯腈具有良好的稳定性，熔融温度高于分解温度，因此为了改善聚丙烯腈纤维的塑化加工性能，纺丝过程中往往会以水作为增塑剂对聚丙烯腈纤维进行蒸汽牵伸。

这里我们利用高压 DSC 研究了水含量、处理时间、温度及不同醇水混合溶液对聚丙烯腈共聚物 P(AN-MMI)的熔融和结晶行为的影响。比较了醇的种类（甲醇、乙醇和异丙醇）和相对含量对聚丙烯腈的塑化作用和熔点降低的程度。

研究表明，P(AN-MMI)的熔融温度和结晶温度随醇/水混合物中醇的含量先降低再升高。对于甲醇/水体系，当甲醇含量为 36 mol% 时，共聚物 P(AN-MMI) 出现最低熔融温度 (146 °C) 和结晶温度 (123 °C)。而对于乙醇和异丙醇与水的混合溶液来说，最低熔融温度所对应醇的比例为 15 mol%。

研究结果对实现聚丙烯腈熔融纺丝以及在较低温度下进行蒸汽牵伸具有十分重要的促进作用。

关键词：聚丙烯腈 熔融 结晶

### CS-SiO<sub>2</sub> 杂化磁性吸附剂的制备及吸附性能

严波, 郑其, 车小奎, 段锦

北京有色金属研究总院 100088

本研究以活化硅胶、壳聚糖和磁铁矿粉为原料，辅以粘结剂，采用共混-喷射成型-中温干燥的方法制备了 CS-SiO<sub>2</sub> 复合磁性吸附剂，以用于废水中低浓度重金属离子的去除及回收。

用正交试验的方法优化了该材料的制备工艺，通过扫描电镜及能谱对进行了表征，并测试了该复合材料的物性及吸附性能。

结果表明，该吸附剂耐酸，强酸浸泡损失率不到 3%；耐磨，1500rpm 转速下损失率不到 1%；饱和磁化强度 12.6 emu/g，弱磁条件下即可固液分离；吸附速率快，对金属离子吸附 30min 即可达到饱和；对 Zn 饱和和吸附容量为 12.05mg/g；再生性好，循环使用 10 次其吸附容量降低不到 10%。

该吸附剂可应用于水处理领域，为废水中低浓度重金属离子的无害化与资源化提供可行途径。

关键词：CS-SiO<sub>2</sub> 杂化材料；复合磁性吸附剂；吸附性能；重金属回收

### 利用中子技术了解有机体异质结太阳能电池的形貌和机理

陈惠鹏<sup>1</sup>, 郭太良<sup>1</sup>, Mark Dadmun<sup>2</sup>

1. 福州大学光电显示技术研究所
2. 美国田纳西大学

近年来,形貌的理解和优化成为进一步提高有机体异质结太阳能电池能量转换效率的关键。我们使用混合溶剂的方式对活性层的形貌进行调控,并使用小角中子散射和中子反射对活性层(窄带隙共轭聚合物 PCPDTBT: 富勒烯衍生物 PCBM 的混合膜)的细致形貌进行表征。其中小角中子散射提供活性层的平面方向详细的纳米尺度形貌,包括相容度,相之间的界面信息,富勒烯纯相的组分与大小;中子反射提供垂直方向上的纳米尺寸形貌(PCBM 在垂直方向上的含量分布)。结合电池的形貌和性能,我们发现混合溶剂的使用能有效的调控活性层的形貌,而且聚合物和富勒烯在混合溶剂中的相对溶解度是形貌调控的一个关键;PCBM 的相分离特别是增大聚合物和 PCBM 的界面积,能有效的帮助电子的传输并减少电子和空穴的耦合,是提高电池性能的关键。

关键词: 有机太阳能电池, 小角中子散射, 中子反射

### 纳米粒子调控的聚合物微相结构及性能

林嘉平, 王立权, 蒋涛

华东理工大学材料科学与工程学院 200237

纳米粒子可调控聚合物的相结构及其性能,若将纳米粒子链接到聚合物上,可形成一类有机/无机杂化的大分子,其相行为受到纳米粒子和聚合物的相互影响。通过纳米粒子调控聚合物微区,这类大分子可形成系列独特的相结构。它结合了无机物和有机高分子的特性,可具备优异的力学和热学性能,在航天航空等领域具有重要的研究价值。而且,它能形成 10 nm 以下的周期性结构,可应用于高频吸波材料领域。目前,对于有机/无机杂化大分子的研究尚处于起步阶段,主要体现在:(1)合成不同结构的有机/无机杂化大分子是一种挑战;(2)分子结构和化学物质的多样性使“分子-结构-性能”关系尚未系统研究;(3)形成微相结构的动力学尚不清楚;(4)材料的应用研究尚待探索。

我们利用理论和模拟,如自洽场理论和分子动力学等,对有机/无机杂化大分子的自组装行为和性能开展了探索性工作。

研究发现,纳米粒子与共聚物相容时,纳米粒子对其链接链段区域起填充作用;两者不相容时,它可形成多级结构,其中纳米粒子与链接链段形成小尺度结构。此外,还对有机/无机大分子的力学性能进行了研究,探索了聚合物链长和粒子尺寸等对材料应力-应变行为的影响。研究表明,增大粒子尺寸或缩短聚合物链长有利于提高材料的力学性能,并导致屈服现象的产生。与纯高分子和纳米粒子/高分子共混体系相比,有机/无机大分子体系的拉伸模量大大提高。

研究工作有助于理解有机/无机杂化大分子体系中,纳米粒子调控聚合物微相结构及其性能的行为。

关键词: 纳米粒子, 聚合物, 理论模拟, 性能, 相结构

### 热致相分离过程中有机/无机成核剂的添加对超高分子量聚乙烯微孔膜形态及性能的影响

刘蓉<sup>1,2</sup>, 王彦<sup>2</sup>, 诸静<sup>2</sup>, 于俊荣<sup>1,2</sup>, 胡祖明<sup>1,2</sup>

1. State Key Laboratory for Modication of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University
2. College of Material Science and Engineering, Donghua University

本文研究了热致相分离过程中有机/无机成核剂的添加对超高分子量聚乙烯微孔膜形态及性能的影响。

文章使用两种成核剂，其中有机成核剂为芳基磷酸盐类成核剂（TMP-1），无机成核剂为改性纳米 SiO<sub>2</sub>（改性剂为硅烷偶联剂 KH570），采用热台偏光显微镜和差示扫描量热仪对 UHMWPE/白油/成核剂溶液体系的热力学相图进行了测试表征，并使用 X 射线衍射表征了膜的结晶性能，UHMWPE 微孔膜的过滤性能和膜孔形态采用电镜和相关过滤性能测试进行表征。

结果显示 UHMWPE/白油体系中成核剂的加入大大影响了固-液相分离过程，膜的结晶度提高，晶粒尺寸变小，电镜和过滤性能显示，添加了成核剂的微孔膜膜孔致密，其中添加了改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的体系过滤性能表现更优异，纯水通量为 280L.m-2.h-1，牛蛋白的截留率为 98%。

最后结论为，成核剂的加入影响了 UHMWPE/白油溶液体系的固-液相分离过程，并使微孔膜的膜孔更致密，提高了膜的过滤性能。

关键词：超高分子量聚乙烯；微孔膜；成核剂；相分离；形态

### 消光型水性聚氨酯制备与表征

张亮, 葛震, 何苗, 徐香玉, 罗运军

北京理工大学材料学院 100081

以端羟丙基聚硅氧烷（PDMS）、聚乙二醇（PEG）、甲苯二异氰酸酯（TDI）为预聚反应单体，二羟甲基丙酸（DMPA）为扩链剂，二丁基锡二月桂酸酯（DBTDL）为催化剂，制备阴离子型消光水性聚氨酯分散体与聚氨酯胶膜。利用傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）表征其结构，扫描电子显微镜（SEM）分析胶膜表面结构。结果表明：WPU 胶膜表面形成了大量微粗糙结构，当 R=1.2，DMPAwt%=6%，PEG 分子量 1000，PEG/PDMS 物质的量比例=1:3 时制备的聚氨酯胶膜消光性能最佳。

关键词：水性聚氨酯；低光泽度；皮革化学品

### 可溶性聚酰亚胺的合成及干法纺丝成形研究

谭文军, 张殿波, 张清华

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 201620

摘要：PI 以 N-甲基吡咯烷酮（NMP）为溶剂，3,3,4,4-二苯酮四酸二酐（BTDA）、2,2-双(三氟甲基)-联苯二胺（TFMB）和 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑为单体通过阶段升温一步合成聚酰亚胺溶液，利用干法纺丝制得聚酰亚胺纤维。在阶段升温过程中，不同温度下取样铺膜，对膜进行 ATR-FTIR 测试，反映聚合过程中温度及反应时间对聚合程度的影响。NMR 证明所得纤维为 BTDA/TFMB/BIA 共聚型聚酰亚胺纤维；SEM 表征了所得纤维的表面形貌。聚酰亚胺纤维经过拉伸表现出了优异的力学性能，当 TFMB/BIA 比例为 50/50 时，其断裂强度和初始模量可分别达到 1.5 GPa 和 92 GPa。

关键词：可溶性、聚酰亚胺、干法纺丝

### 聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯（PMMA-BMA）吸油树脂的制备及性能研究

陈磊

西安理工大学 710048

近年来,饮食业油烟污染已经成为仅次于工业,污染和交通污染的第三大空气污染源。为了解决油烟污染,我们需要可以吸收油烟的材料,简称吸油材料。

本文采用了水浴加热的方法制备聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯(PMMA-BMA)吸油树脂。水浴锅在 60℃下恒温加热一定时间后可制得样品,烘干后对其吸油能力进行长时间测试。并用扫描电子显微镜观察其表面形貌对其进行了表征。同时研究了不同加热时间、不同单体配比、不同交联剂用量、不同分散剂用量分别对树脂吸附油烟性能的影响。分别测得反应时间为 6h、8h、10h,单体配比为 1: 1、1:1.5、1:2、1:3,交联剂用量为 0.25%、0.3%、0.35%、0.4%、0.45%,分散剂用量为 0.2%、0.25%、0.3%、0.35%、0.4%,反应温度为 60℃、70℃、80℃时制得的聚甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯(PMMA-BMA)吸油树脂的吸油倍率。

反应 6h 时样品还未成形,8h 时样品为具有较好流动性的胶体,10h 时样品为很粘稠的胶体。1:1 时样品的吸油倍率接近 3,1:1.5 时样品的吸油倍率在 5 左右,1:2 时样品的吸油倍率接近 3,1:3 时样品的吸油倍率不到 0.5,同时交联剂和分散剂为 0.35%和 0.3%时树脂的吸油性能分别大于其他数值。

结果表明当 MMA 和 BMA 的摩尔比为 1: 1.5,分散剂、引发剂、交联剂分别为 MMA 和 BMA 总质量 0.3%、0.4%、0.35% 时所制得的吸附油烟的性能最好,其最高吸油倍率达到 5 倍。

关键词: 甲基丙烯酸甲酯; 甲基丙烯酸丁酯; 吸油树脂

## 汉麻纤维 UV-冷冻骤热-酶-高温高压联合脱胶工艺

管路遥<sup>1,2</sup>,李闲闲<sup>1,2</sup>,魏丽乔<sup>1,2</sup>

1. 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室
2. 太原理工大学材料科学与工程学院

目的: 克服传统化学法脱胶对环境污染严重和单一生物酶脱胶率低的缺点。

方法: 研究了汉麻纤维 UV-冷冻骤热-酶-高温高压联合脱胶工艺。讨论了汉麻纤维处理前后残胶率、木质素含量与断裂强度的变化。用 SEM、FTIR、TG 分别对汉麻纤维高温酶脱胶前后的表面形貌、化学成分,热稳定性进行表征。

结果: 汉麻纤维经过脱胶处理后残胶率由 43.12%降低到 2.26%,木质素由 14.23%降低到 0.71%。

结论: 该法有效降低了残胶率和木质素的含量,汉麻纤维表面杂质基本去除,表面光滑度、白度增加,柔顺性、热稳定性提高。

关键词: 汉麻纤维 脱胶 冷冻骤热 酶 高温高压

## “一步法”制备含纳米银抗菌静电纺丝纤维毡

林松<sup>1,2</sup>,王润泽<sup>2</sup>,衣颖<sup>1,2</sup>,郝丽梅<sup>1,2</sup>,吴金辉<sup>1,2</sup>,王政<sup>1,2</sup>

1. 天津国家生物防护装备工程技术研究中心
2. 军事医学科学院卫生装备研究所

目的: 有机-无机新型杂化材料由于其独特的综合性能一直以来是研究者关注的热点之一。本研究中利用静电纺丝技术“一步法”制备含有均一分布小尺寸纳米 Ag 颗粒的亚微米级的聚乙烯醇(PVA)纤维毡。

方法: 利用 PVA 分子中的羟基与硝酸银在高压电场作用下直接原位生成含纳米银的 PVA 静电纺丝纤维毡。

结果：透射电镜结果表明纤维中夹杂的纳米 Ag 颗粒粒径小且分布均一 ( $4.3\pm 0.7\text{nm}$ )，此外通过原位紫外辐照或预加热处理方法可以进行调控纤维毡中纳米银的含量 (3 wt%-12 wt%)；结合课题组前期的工作，该材料具有优异的抗菌性能，进一步利用原子吸收光谱发揭示此类材料主要是通过纳米银的“溶出”发挥其抗菌性能的。

结论：该制备过程不需要添加其他化学溶剂以及其他化学添加剂，绿色环保，且纳米银颗粒由于包覆在 PVA 纤维中，性质稳定且长效。

关键词：静电纺丝，纳米银-聚乙烯醇杂化材料，抗菌

### 聚醚酯多嵌段交替共聚物的合成、表征及性能研究

黄卫春<sup>1</sup>, 万瑛博<sup>1</sup>, 吴俊<sup>1</sup>, 高凌锋<sup>1</sup>, 李晓虹<sup>1</sup>, 李勇进<sup>2</sup>, 屠迎锋<sup>1</sup>

1. 苏州大学
2. 杭州师范大学

目的：聚醚酯多嵌段交替共聚物 (PET-b-PTMO-b-PET) *n* 的合成、表征及性能研究；

方法：由聚四氢呋喃二醇和环状寡聚(对苯二甲酸乙二醇酯)单体熔融聚合制备聚醚和芳香族聚酯交替多嵌段共聚物 (PET-b-PTMO-b-PET) *n*。由于聚醚酯嵌段聚合物的表征很难，我们开发了核磁技术，即通过二维核磁的碳氢相关谱 ( $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC) 和氢氢相关谱 ( $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY)，对聚合物结构进行表征。另外，GPC，粘度仪，TGA，DSC，SAXS 以及 Instron 万能试样机对材料的结构及性能进行了进一步的表征；

结果：成功地合成了聚醚酯多嵌段交替共聚物 (PET-b-PTMO-b-PET) *n*，并通过一维核磁端基分析及二维碳氢相关谱 ( $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC 及  $^1\text{H}-^1\text{H}$  COSY) 对结构进行了精确表征。另外，对其聚合反应的过程进行了研究，即：1) 聚醚对聚酯环状寡聚物单体进行开环聚合，得到聚酯-嵌段-聚醚-嵌段-聚酯三嵌段聚合物；2) 三嵌段聚合物进行缩合聚合，得到多嵌段的交替共聚物。在相同软硬段比例下，随着多嵌段聚合物链段数目的增加，即聚合物聚合度的增长，聚合物的相分离尺度减小，机械性能(强度、弹性)得到提高。(PET-b-PTMO-b-PET) *n* 的断裂伸长率最高可达 1200%，是目前最好的弹性体之一。

结论：成功合成并精密表征聚醚酯多嵌段交替共聚物 (PET-b-PTMO-b-PET) *n*；在相同软硬段比例下，随着多嵌段聚合物链段数目的增加，其机械性能得到提高。

关键词：聚醚酯多嵌段聚合物；核磁端基分析；机械性能

### LiCl 乙醇溶液对芳纶纤维表面络合改性研究

王君<sup>1,2</sup>, 刘典新<sup>1,2</sup>, 郑强<sup>1,2</sup>, 王彩红<sup>1,2</sup>, 鲁圣军<sup>1,2</sup>

1. 贵州大学材料与冶金学院
2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心

芳纶纤维性能优异，被广泛用于增强聚合物材料。由于芳纶纤维的高结晶度致使其表面光滑、化学活性低，导致芳纶纤维与聚合物基体的界面粘接性能差，因而需要对芳纶纤维进行表面改性来提高芳纶纤维与聚合物基体的界面粘接性能。金属离子溶液表面络合改性方法工艺简单、反应温和、成本低廉且绿色环保，有较大的研究价值。

在前期研究基础上，选用 LiCl 乙醇溶液处理芳纶纤维，通过傅里叶红外和 X 射线光子能谱研究处理前后芳纶纤维表面化学官能团和化学元素的变化，通过扫描电子显微镜和原子力显微镜来观察研究改性前后芳纶纤维表面形貌和粗糙度的变化，将改性前后的芳纶纤维与环氧树脂复合制备芳纶纤维/环氧树脂复合材料，检测复合材料的层间剪切强度，并观察复合材料断面的形貌，分析改性后芳纶纤维与树脂基体的界面粘接情况。结果表明经 LiCl

乙醇溶液处理后芳纶纤维表面的化学组成改变, N 元素的含量增加, 含氮官能团的含量也增加了; LiCl 乙醇溶液处理芳纶纤维后能在芳纶纤维表面刻蚀出沟槽, 使原本光滑的芳纶纤维表面变得粗糙; 处理后的芳纶纤维/环氧树脂复合材料的层间剪切强度明显提高。

关键词: 芳纶纤维; 络合作用; 表面; 复合材料

## 化学还原石墨烯填充 LCST 型苯乙烯丙烯腈共聚物/聚甲基丙烯酸甲酯共混物的相行为和导电行为

左敏, 林超颖

浙江大学高分子科学与工程学系 310027

将导电填料添加到高分子共混体系中, 尤其是部分相容的共混物基体中, 可通过控制热处理条件改变共混物基体的相形态, 从而实现导电填料在基体中的高效分布。充分了解导电填料对部分相容共混物基体相行为的影响以及基体相形态演化对导电填料聚集分布的影响, 可为制备具有低填充量、优异导电与加工性能的导电复合高分子材料提供理论依据。

以 LCST 型苯乙烯丙烯腈共聚物(SAN)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混物作为基体, 采用小角激光光散射 (SALLS) 和动态流变法研究导电填料化学氧化还原石墨烯(CRGO)对共混物基体相行为的影响。同时, 借助流变-导电同步测试方法进一步探究热处理过程中基体相分离和填料聚集行为对复合体系流变行为和导电行为的贡献。

随着 PMMA/SAN 共混物基体的相分离, 均匀分散的 CRGO 在界面张力作用下逐渐迁移至 SAN 富集相。CRGO 会延迟共混物基体 SD 相分离的发生, 并且会降低基体的相分离速率, 提高复合体系的相结构稳定性。另一方面, CRGO 对共混物基体的浊点  $T_c$  影响具有组成依赖性, 且 CRGO 的加入会导致基体的  $T_b$  降低和  $T_s$  升高, 增大体系的亚稳区间。当体系处于亚稳区, CRGO 作为成核剂引发基体的 NG 相分离; 而当体系处于不稳区, 片层填料的机械阻隔作用会阻碍大分子链的粘性扩散进而抑制基体的 SD 相分离。此外, 复合体系在热处理过程中呈现出明显的动态电阻及模量渗流现象, 且共混物基体的相分离可使体系的动态渗流现象提前。体系电阻率的变化可归结为 CRGO 在 SAN 富集相中聚集形成导电网络, 而其模量的演变则是粒子迁移聚集和基体相分离共同作用的结果。

因此, 通过控制体系的热处理条件使 CRGO 分布在含量较少的连续相中可以大幅度提高体系的导电率, 可降低填料添加量, 有效地平衡体系的加工性能和导电性能。

关键词: PMMA/SAN/CRGO 三元复合体系, 相分离, 相形态, 流变-导电, 渗流

## 聚环状对苯二甲酸丁二醇酯/碳纳米管复合材料 (pCBT/CNT) 的制备及其增韧改性研究

苏银河, 于俊荣, 王彦, 诸静, 胡祖明

东华大学材料科学与工程学院 201620

本文利用环状对苯二甲酸丁二醇酯 (CBT) 熔体粘度极低的优点, 将强酸氧化处理的羧基多壁碳纳米管 (MWCNT) 与 CBT 熔融混合均匀, 加入引发剂后 CBT 原位开环聚合形成 pCBT, 从而得到 pCBT/CNT 纳米复合材料。通过红外光谱、核磁、热失重法和透射电子显微镜等方法证实了 CBT 与碳纳米管表面的羧基发生反应, pCBT 接枝到了碳纳米管的表面。流变行为显示羧基碳纳米管对 CBT 的聚合有阻碍作用, 得到的 pCBT 分子量较低。对纳米复合材料进行机械性能测试, 结果表明, 与纯 pCBT 相比, pCBT/CNT 纳米复合材料的弯曲强度、模量和拉伸强度、模量有所上升, 而破坏应变与断裂伸长率下降明显, 材料变脆。为克服 pCBT/CNT 纳米复合材料的脆性, 本文在 CBT 聚合过程中加入扩链剂 1,3-双(2-噁唑啉基)苯 (PBO) 增加了 pCBT 的分子量, 从而增加了材料的韧性。结果显示, 含 0.5%PBO 的

pCBT/CNT 纳米复合材料在三点弯曲试验中有明显的屈服行为不会断裂,且拉伸断裂伸长率提高至 100%以上。

关键词: 环状对苯二甲酸丁二醇酯, 羧基多壁碳纳米管, 分子量, 机械性能

### 一种新型共轭聚合物压阻器件

侯伟, 高磊, 田益明, 闫伟青, 钟高余

复旦大学材料科学系 200433

本论文由对苯撑乙烯 (Poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene), MDMO-PPV) 制了 ITO\MDMO-PPV (50nm)\Al(75nm)结构的有机半导体压阻器件,并测试了在不同压力下器件的电流-电压特性。测试的电压范围: 0~4V, 压力范围: 0~403kPa。我们发现器件的电流对压力的响应非常敏感,并且随着压力的增加,器件电流迅速增大,表明器件呈现负压阻效应。压阻器件的电流在压力分别为 00~105kPa 与 105kPa~303kPa 区域时呈线性变化, 电流灵敏度分别 47 $\mu$ A/kPa 与 151 $\mu$ A/kPa。压阻器件的压阻系数最大值为 4.36 $\times 10^{-3}$ Pa<sup>-1</sup>。压阻器件在压力为 6kPa 时, 低电压区域电流就产生了超过一个数量级的变化。采用纳米压痕仪测得 MDMO-PPV 薄膜的杨氏模量为 2.2GPa, 并且在循环测试中测得 MDMO-PPV 薄膜具有非常好的弹性。单层的 MDMO-PPV 压阻器件表现出良好的力学与电学的重复性和稳定性, 表明其在触觉传感器方面有良好的应用前景。

关键词: MDMO-PPV; 压阻器件; 压阻系数; 杨氏模量

### 公共安全绿色阻燃高分子材料的发展

杨荣杰, 郝建薇

北京理工大学 国家阻燃材料工程技术研究中心 100081

阻燃高分子材料在电子电器、建筑、纺织、交通、新能源、航空航天及国防等领域具有广泛应用,在保障公共火安全及国民经济可持续发展中发挥着重要作用。高分子材料的绿色化阻燃已成为高分子材料阻燃研究的热点,阻燃技术已不仅局限于关注难以点燃及阻止火焰传播、低的热释放及烟释放的公共火安全,阻燃技术的环境影响也是公共安全的组成部分。

本文在综述国内外阻燃高分子材料前沿研究进展的基础上,结合从事绿色阻燃高分子材料研究的实践,介绍了新型环境友好有机大分子及反应型阻燃剂、天然矿物无机阻燃剂,尤其是含磷笼型低聚硅倍半氧烷阻燃剂在阻燃改性中的研究及多相纳米复合阻燃高分子材料的研究现状;阐述了本质阻燃高分子的设计及研究,天然高分子的阻燃性能及其改性、生物基合成的阻燃剂和高分子,以及可降解高分子材料的阻燃研究进展。同时,提出了绿色阻燃高分子材料的未来发展建议。目的是为我国阻燃高分子材料前沿研究创新能力的提升,以及公共安全绿色阻燃高分子材料的应用及发展提供有益的借鉴。

关键词: 高分子材料; 公共安全; 绿色阻燃; 进展综述

### 通过 RAFT 聚合和点击反应制备基于 PDMS 的尺寸可控的两亲性共聚物网络

张丽<sup>1</sup>, 张成风<sup>1</sup>, 何春菊<sup>2</sup>

1. 材料科学与工程学院, 东华大学, 上海 松江 201620

2. 纤维材料改性国家重点实验室, 东华大学, 上海 松江 201620

本文主要通过可逆加成断裂链转移(Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, RAFT)聚合法合成了一系列包含疏水性聚二甲基硅氧烷(Poly (dimethylsiloxane), PDMS)链段

和亲水性聚二甲基丙烯酰胺(Poly (N, N-Dimethylacrylamide), PDMA)链段的两亲性嵌段共聚物, 然后交联成链段尺寸可控的两亲性共聚物网络(amphiphilic co-networks, APCNs)。

主要工作包括如下三部分: 首先, 小分子链转移试剂(chain transfer agent, CTA)S-1-十二烷基-S'-( $\alpha,\alpha'$ -二甲基- $\alpha''$ -二甲基- $\alpha'''$ -乙酸)三硫代酯(S-1-Dodecyl-S'-( $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha''$ -dimethyl- $\alpha'''$ -acetic acid) trithiocarbonate, TTC)与甲基丙烯酸羟乙酯(hydroxyethyl methacrylate, HEMA)进行酯化反应, 再利用 HEMA 末端的  $\alpha, \beta$ -不饱和双键与含巯基硅油进行类似迈克尔加成反应制备得到 PDMS 基的大分子链转移试剂(macro-CTA)。其次, 用上述的 macro-CTA 来控制二甲基丙烯酰胺(N,N-Dimethylacrylamide, DMA)的聚合得到多嵌段共聚物 PDMA-m-PDMS-m-PDMA, 此嵌段共聚物具有可控的分子量和较窄的分子量分布, 并且被进一步作为 macro-CTA 来控制甲基丙烯酸甲酯(Allyl methacrylate, AMA)的聚合制备得到带有悬垂双键的多嵌段共聚物。

最后, 利用共聚物上的悬垂双键与含多巯基的化合物经过巯基-烯点击反应交联得到一系列新型的两亲性共聚物网络。

这些两亲性聚合物网络在水和正己烷中都表现出良好的溶胀性能。

关键词: 两亲性共聚物网络, 聚二甲基硅氧烷, 可逆-加成断裂链转移聚合, 交联反应

## 淀粉基全降解材料的制备与性能

刘文勇, 刘跃军, 陈一

湖南工业大学 412007

塑料的大量使用, 产生了大量不可降解的固体废弃物, 形成了日益严重的“白色污染”。而且, 塑料原材料是以石油资源为基础, 而石油资源的日益紧缺势必会造成石油价格的日益高涨, 从而导致塑料制品的成本将不断升高。生物可降解材料则是解决塑料原料价格高昂和塑料废弃物对环境污染的有效途径之一。因为淀粉具有来源丰富、价格低廉、可再生、可生物降解等诸多优点, 所以以淀粉为主的生物可降解塑料已成为替代现有不可降解塑料的最佳选择之一。利用廉价的淀粉生产高附加值的生物可降解塑料, 不仅可以解决塑料废弃物对环境污染的问题, 而且可以解决塑料制品对石油的严重依赖。因此, 开展淀粉基可降解材料的研究对于环境保护、可持续发展、资源开发和利用都具有重要意义。

研究淀粉基全降解材料的加工性能、力学性能及其影响因素, 探讨最佳的配方及其加工工艺。通过电子万能试验机仪器测试全降解材料的力学性能, 通过毛细管流变仪测试材料的加工性能。

研究表明, 在甘油/淀粉的重量比 0.2~0.3 之间时, 其力学性能与加工性能较好。纳米二氧化硅添加量在 1.5phr 时的淀粉复合材料的性能提高明显, 微晶纤维素添加量在 6phr 时的淀粉复合材料的综合力学性能较佳, 进一步加入 PVA 可显著提高塑化淀粉的拉伸强度和断裂伸长率。

针对淀粉基材料的成型加工和性能问题, 通过配方设计和成型加工工艺的研究, 获得了具有较好成型加工性能和力学性能的淀粉基全降解材料。此材料成本较低, 易工业化生产, 具有广阔的应用市场。

关键词: 淀粉; 塑化; 增强

## 海藻酸钠-聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/膨润土型高吸水性树脂的制备和性能

王鼎元<sup>1</sup>, 索红莉<sup>1</sup>, 张腾<sup>3</sup>, 司乃国<sup>2</sup>, 刘君丽<sup>2</sup>

1. 北京工业大学

2. 沈阳化工研究院

### 3. 中国科学院电工研究所

高吸水性树脂作为一种新型功能材料,具有吸水保水的优异特性,具有广阔的应用前景。相比于目前的主流产品丙烯酸类吸水树脂,聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/膨润土体系可以有效提高树脂的耐盐性,而可生物降解,也是目前研究的重点。本文利用静态水溶液聚合法成功制备了海藻酸钠-聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)/膨润土型高吸水性树脂,其吸蒸馏水倍率为723gg-1,吸0.9%NaCl溶液倍率为99gg-1,并研究了各组份对其性能的影响规律,且利用红外光谱及热失重分析,对其结构和热稳定性进行了表征,随后分析了该保水剂的吸液速度、反复吸液能力以及保水能力,最后通过土壤掩埋法生物降解实验,发现引入海藻酸钠后,在其用量为3.5%时,可以有效提高树脂的可生物降解性。

关键词:高吸水性树脂;耐盐性;海藻酸钠;可生物降解

#### 旋转挤出制备高强高韧聚丙烯管

王琪,韩锐,聂敏,白时兵

610065

聚丙烯(PP)管是最重要的聚合物管之一,是建设部门首推的新型塑料管,广泛应用于建筑物内冷热水输送等领域。但常规挤出加工PP管的环向强度和冲击韧性差尚需改进。我们采用自行设计研制的新型聚合物管旋转挤出装置,实现多种旋转/挤出组合、内外壁双冷,构建挤管加工中独特的环向应力场、温度场,形成和调控偏离轴向排列的增强相结构(取向分子、串晶、原位成纤诱导形成串晶、外加纤维,等),实现聚合物管的高性能化。本文将 $\beta$ 成核剂自组装成纤技术引入PP管的旋转挤出加工,通过调节 $\beta$ 成核剂的浓度和熔融挤出温度控制其在PP熔体中的自组装行为,形成纤维状成核剂,利用自行设计的旋转挤出设备,通过芯棒和口模的旋转,在轴向运动上叠加旋转运动,控制纤维状成核剂偏离轴向排列,采用内外壁双冷实现挤管过程中温度场的控制,调控PP在纤维成核剂表面附生生长,形成偏离轴向 $\beta$ 型类串晶结构,考察偏离轴向 $\beta$ 型类串晶结构的排列方式、长径比、含量与PP管环向强度、冲击强度的关系,制备了兼具优异环向强度和冲击强度的PP管,其环向拉伸强度和落锤冲击强度达36MPa和17.7kJ,较常规挤出PP管的19.4MPa和9.0kJ,分别提高了86%和97%,为制备综合性能优异的PP管提供了新装置、新技术、新理论。国家自然科学基金(51127003和51421061)资助。

关键词:聚丙烯管;旋转挤出;成核剂;自组装;杂化串晶

#### 聚乙烯醇与改性木质素共混材料的结构与性能研究

胡孝勤,唐金波,张霖杰,张熙

四川大学高分子研究所 610000

目的:聚乙烯醇(PVA)是可用非石油资源制备的环境友好高分子材料。PVA分子链内和分子链间的强氢键作用导致PVA的结晶度较高,制品较脆,力学性能较差,同时PVA的高熔点和低分解温度导致其热塑加工窗口较窄,难以用常规方法热塑加工。木质素是一种重要的天然高分子材料,但由于结构复杂,大多木质素都随制浆造纸产业中的废液排放,既污染环境,也浪费资源。通过共混的方法改善PVA的热塑加工性能、制备PVA/木质素共混材料是发展生物与环境友好材料的有效方法。但木质素与PVA直接共混时因相容性不好,所得共混材料性能较差。为了获得具有良好性能的基于PVA和木质素的共混材料,本文开展PVA和改性木质素共混材料研究,考察改性木质素对PVA结构与性能的影响规律。

方法:采用丙烯酸与木质素磺酸钙接枝聚合制备改性木质素——丙烯酸接枝改性木质素(GL),利用GL中的羧基增强GL与PVA间的相互作用,使制备的GL/PVA共混材料具有良好的相容性。采用X射线衍射(XRD),差示扫描量热(DSC),扫描电子显微镜(SEM),热失重(TGA)和力学性能测试方法研究GL对PVA的改性作用及PVA/GL共混材料的结构与性能。

结果:GL可与PVA通过氢键产生强烈的分子间相互作用,赋予共混体系良好的相容性,降低PVA的结晶度。PVA在加入GL后,相应的起始分解温度明显提高,熔点降低,可获得更宽热塑加工温度窗口。与PVA相比,PVA/GL的强度更高,具有更好的力学性能。

结论:PVA与GL共混的方法可制备出具有良好性能的材料,改善PVA的热塑加工性能。

关键词:聚乙烯醇;改性木质素;共混材料;结晶性能;力学性能;热性能

## 2D 纳米粒子增强聚酰亚胺气凝胶的冷冻干燥制备与性能研究

樊星, 闫灏, 王凯

北京航空航天大学 100191

航空航天技术的快速发展对于轻质、高效防/隔热材料的需求日益迫切。PI气凝胶因其轻质、高绝热、高绝缘、吸声、低介电常数以及良好的力学柔韧性等性能,在折叠航天器、飞行器热控系统、航天服、军用帐篷等方面具有非常广阔的应用前景。现有的PI气凝胶多采用超临界CO<sub>2</sub>干燥法制得,但超临界CO<sub>2</sub>干燥法工艺复杂、制备成本高,限制了其广泛应用。与常用的超临界干燥法相比,冷冻干燥法避免了有机溶剂与水交换的繁琐步骤,也不需要高压装置,因而成本较低、操作简便、环境友好。

本文以自制的水溶性聚酰亚胺前驱体为原料,以2D纳米粒子(蒙脱土、石墨烯)为功能填料,利用冷冻干燥工艺制备轻质耐高温PI/MMT气凝胶,首先优化了冷冻干燥工艺;其次,通过调节2D纳米粒子的含量和体系固含量,优化出力学性能较优的气凝胶配方。并采用FTIR、SEM、TGA等手段对2D纳米粒子增强的PI气凝胶进行了结构与性能表征。

结果表明,该复合气凝胶随PI含量增多,密度增加,收缩率增加,但压缩模量显著提高,结构更加完整。密度范围在0.06~0.18g/cm<sup>3</sup>,压缩模量可达8.27MPa,其起始热分解温度不低于400℃。

关键词:聚酰亚胺 蒙脱土 石墨烯 气凝胶 压缩模量 热性能

## 共连续型 PCL/PLA 共混物在超临界二氧化碳中相形态的研究

黄二波, 廖霞, 李光宪

四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065 610065

与具有“海-岛”相结构的不相容共混体系相比,共连续型共混物通常具有更加优异的性能。共混物的形态通常受到共混体系组成、两相黏度比和界面张力等因素的影响,因此其形态与加工过程参数密切相关。本研究利用超临界二氧化碳(scCO<sub>2</sub>)辅助加工,探索scCO<sub>2</sub>中聚合物共混物PCL/PLA的相形态变化规律,通过控制加工过程参数有效调控PCL/PLA体系的黏度比和界面张力,制备高性能的聚合物合金。

研究通过在聚合物共混体系加工过程中引入scCO<sub>2</sub>来改变两相黏度比和界面张力。利用流变仪、DMA、SEM等手段研究体系相容性,观察scCO<sub>2</sub>不同处理条件下两相形态结构、尺寸、分布以及界面情况。

在低于 PLA 正常熔融温度的情况下, 随着 scCO<sub>2</sub> 处理时间的延长、处理温度和处理压力的提高, PCL/PLA 两相形态粗化速率显著提高。

scCO<sub>2</sub> 辅助加工过程中, 时间、温度和压力是改变共连续相形态的控制因素, 因此可以通过加工参数的控制来有效调控共混体系最终形态, 从而制备高性能聚合物合金。

关键词: 超临界二氧化碳, 共混物, 聚乳酸, 聚己内酯, 相形态

### 聚丙烯熔融自由基长链支化过程中的结构演变及其结晶性能

杨乐<sup>1</sup>, 魏江涛<sup>1</sup>, 罗筑<sup>1</sup>, 张纯<sup>2,3</sup>, 蒋团辉<sup>3</sup>

1. 贵州大学材料与冶金学院
2. 贵州理工学院材料与冶金工程学院
3. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心

聚丙烯 (PP) 具有诸多优异性能使之广泛应用于许多领域, 但其熔体强度较低, 熔融态拉伸时不能显示出应变硬化现象, 这限制了其在挤出发泡、热成型等领域的应用。本文以转矩流变仪为反应器, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯为接枝单体, 二甲基二硫代氨基甲酸锌为自由基调控剂, 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷为引发剂引发 PP 的熔融自由基支化反应, 制备可用于挤出发泡的长链支化 PP, 并对其反应过程进行研究。

以转矩-时间曲线为参照, 在不同反应时间点进行取样分析, 通过旋转流变仪和高温 GPC 等测试手段, 证实了改性 PP 中长链支化结构的存在, 并以此为基础对 PP 熔融支化过程中的分子结构演化进行了探讨。详细讨论了各反应阶段样品的结晶性能, 考察了长支链的分子结构对 PP 结晶行为的影响。最后对改性 PP 进行了挤出发泡测试, 探究长链支化 PP 的可发性。

结果表明, 随着反应时间的延长, PP 的分子链结构从线形逐渐转变为支化结构, 其各项流变参数如储能模量、复数粘度、损耗角等都有较大变化。各改性 PP 的 Cole-Cole 图均偏离了半圆形, 表明长支链的引入改变了 PP 的松弛机制。随着反应的进行, PP 逐渐从线形结构转变为支化结构, 当反应进行到第二转矩峰峰顶时, 能形成“疏而长”的支链结构, 而当反应继续进行, PP 主链和支链降解, 最终则会形成“密而短”的支链结构。

随着 PP 中长支链结构逐渐形成, PP 长支链的成核作用使其结晶温度提高了近 10°C, 结晶速率和结晶度也有所增加。XRD 测试表明, 改性 PP 的晶体结构并未因长支链的引入而有所改变, 但 LCB 的存在能使晶粒细化。

与线形纯 PP 相比, 改性的长链支化 PP 具有更强的出口胀大效应, 其发泡样品的平均宽度较宽, 平均厚度较大, 发泡倍率较高, 密度较小, 发泡过程中无气体逸出, 表面泡孔无破裂现象。泡孔形貌较为规整, 呈现出一定的“蜂窝状”结构; 试样的皮层厚度明显低于线形纯 PP 发泡试样的皮层厚度, 且分布更窄、更为均一。

关键词: 聚丙烯, 长链支化, 结构演变, 结晶, 流变

### 响应面法研究废旧橡胶再生工艺

赵西坡, 杨罡, 高若峰, 王迎雪, 彭少贤

湖北工业大学材料科学与工程学院绿色轻工材料湖北省重点实验室 430068

采用力化学法再生废轮胎胶粉, 利用再生试剂及高温高压溶胀活化废胶粉, 然后对处理过后的胶粉辅以剪切力场作用, 实现废旧橡胶的断键再生。以乙撑胺类三乙烯四胺为再生剂, 石油树脂为软化剂, 采用机械力化学方法, 实现废旧橡胶的再生。采用正交实验对废旧橡胶再生因素的显著性进行研究。确定了力化学再生过程中再生剂用量、再生温度、再生时间和

开炼温度、开炼时间为其中的五个关键因素，对再生效果影响较为显著。选取以上 5 个影响因素，利用响应曲面分析方法预测最佳工艺，通过对最佳工艺条件的修正和验证实验，在此条件下力化学再生胶的凝胶含量为 58.3%，与理论预测值相比，相对误差为 2.35%。说明此模型可靠性高，拟合程度好，利用响应面分析能够对力化学法再生废旧橡胶的工艺进行优化和预测，可行性高。

关键词：废旧橡胶，机械力化学，响应面法

### **$\beta$ -磷酸三钙对聚乙烯醇泡沫材料结构性能的影响**

朱军, 李莉, 王琪

高分子材料工程国家重点实验室（四川大学），四川大学高分子研究所 610065

关节软骨退化造成的骨性关节炎是老龄人口最常见的健康问题之一，对退化部位进行修复是一种具有发展前景的关节疾病治疗方法，但目前缺少较理想的关节修复用生物材料。聚乙烯醇（PVA）具有良好生物相容性， $\beta$ -磷酸三钙（ $\beta$ -TCP）具有骨诱导活性；PVA 多羟基强氢键特性使其与  $\beta$ -TCP 有良好相容性，可制备兼具 PVA 优良机械性能和  $\beta$ -TCP 生物活性的骨修复用复合材料。但 PVA 熔点与分解温度接近，目前制备的 PVA 基生物材料均基于溶液法，力学性能和尺寸尚不能满足要求。

本文以水为主增塑剂兼物理发泡剂，通过热塑模压发泡制备了仿骨结构的 PVA/ $\beta$ -TCP 多孔复合材料，研究了  $\beta$ -TCP 含量对体系热塑发泡性能及材料结构与性能的影响。

结果表明， $\beta$ -TCP 可与 PVA 和水形成氢键或配位作用，影响复合体系中水的氢键结合状态，实现其可控发泡，从而对材料泡孔结构和力学性能进行有效调控。随  $\beta$ -TCP 含量增加，其成核作用增加，气泡成核密度增大，且复合体系中用于发泡的自由水和可冻结合水含量减小，泡孔膨胀动力变小，使材料平均孔径减小，孔径分布变窄，材料压缩模量增大。

当  $\beta$ -TCP 粒子含量为 5wt%-10wt% 时，多孔复合材料孔径 50-500 $\mu$ m，孔隙率 80-85%，压缩模量 3-5MPa，符合关节软骨修复材料结构性能要求，在关节软骨修复领域具有潜在应用。

关键词： $\beta$ -磷酸三钙；聚乙烯醇；热塑发泡；结构性能

### **具有超宽波反射特性的聚合物薄膜的制备和应用研究**

王萌<sup>1</sup>, 张立培<sup>2</sup>, 王玲<sup>2</sup>, 杨槐<sup>1,2</sup>

1. 北京大学工学院材料科学与工程系
2. 北京科技大学材料科学与工程学院

胆甾相液晶（CLC）由于其特殊的一维螺旋结构而具备选择反射特性，通过与聚合物复合可实现螺距梯度分布或螺距不均匀分布从而具有宽波反射特性，在反射型显示、彩色滤光片和红外光隐身等领域具有广阔的应用前景。然而，由于受到胆甾相螺距大小的限制，宽波反射的波长通常位于可见光和近红外波段且波宽不超过 2000nm，阻碍了其在红外屏蔽等领域的应用。因此，制备具有超宽波反射特性的材料具有重要的科研价值和应用前景。

本文利用单官能度、双官能度的向列相可聚合单体和手性可聚合单体混配得到具有胆甾相（Ch）-扭曲晶界相（TGB）-近晶相（SmA）相变顺序的混合液晶。通过紫外吸收剂的引入实现紫外光照聚合过程中紫外光强自上而下的梯度分布，从而引起聚合物单体的迁移；由于组分的改变造成相变温度的变化，在盒厚方向上形成了相变温度的改变；在 Ch-TGB 的相变点附近聚合，可制备 Ch 与 TGB 共存的液晶聚合物薄膜。由于 Ch 到 TGB 并非突变过程，最终形成具有数百 nm 到数十个  $\mu$ m 的超宽螺距分布的聚合物薄膜。

实验结果表明,在高于相变点温度 2°C 的温度下聚合,可得到反射波段位于 700-1400nm 的超宽螺距分布的柔性聚合物薄膜,扫描电镜观察结果表明盒厚方向自上而下螺距先减小后增大,顶部螺距大小为 0.5 $\mu$ m,而底部螺距约为 8 $\mu$ m,证实了螺距的不均匀超宽分布。另外,改变组分比例与聚合温度还可调节反射波段位置和反射波宽大小。

本文利用液晶分子的自组装、通过液晶相态的空间控制成功构筑了具有纳米结构、微米结构连续分布的柔性聚合物红外反射薄膜材料。该种材料制备方法简单,可大面积生产,在红外屏蔽、智能节能建筑等领域具有重要的应用价值。

关键词: 聚合物薄膜, 液晶, 选择反射, 超宽波反射, 红外屏蔽

## 手性液晶材料的分子设计、微结构调控与性能

杨槐

北京大学 100871

胆甾(N\*)相液晶的分子排列成螺旋结构,具有选择反射入射光的特性,选择反射入射光的波长  $\lambda = nP$ , 反射的半波宽(简称波宽)  $\lambda = \Delta nP$ , 其中:  $n$  和  $\Delta n$  分别为液晶的平均折射指数和双折射指数;  $P$  为螺距,即液晶分子旋转 360° 所需要的距离。在反射波宽内,具有左旋螺旋结构的 N\*相液晶允许右旋圆偏振光透过,反之,具有右旋螺旋结构的 N\*相液晶允许右旋圆偏振光透过。如果通过热、电场或可聚合液晶单体在聚合过程中分子扩散的方式,可制备具有不同光学性能的薄膜材料。

关键词: 胆甾相液晶, 螺距, 微结构, 薄膜, 光学性能

## 仿贻贝的 PVDF 微滤膜的亲水改性及其在乳液分离中的应用

朱唐, 赵宁, 徐坚

中国科学院化学研究所高分子物理与化学实验室 100190

当前水污染问题日益严重,利用特殊浸润性材料进行水处理是近年来研究的热点。受贻贝启发的多巴胺化学是表面改性的普适性方法,但是多巴胺昂贵的价格不利于其实际应用。

前期,我们发现廉价的邻苯二酚和多胺体系具有类似多巴胺的可反应性和强粘附性,在许多领域可以取代多巴胺。这里我们报道应用邻苯二酚和多胺体系对疏水 PVDF 微滤膜进行亲水改性。

研究了多胺种类、浓度、反应时间对滤膜浸润性、表面微结构的影响。实验结果表明,邻苯二酚与四乙烯五胺体系改性效果较好,疏水 PVDF 微滤膜改性后具有在空气中超亲水,水下超疏油的性质。改性后滤膜水通量由 0 增至 6780 L/(m<sup>2</sup> h)。改性后的超亲水滤膜能够高效地分离乳化剂稳定的 O/W 乳液,分离后水的纯度高达 99.994% 以上。乳液通量会随分离时间逐渐降低,但可以通过乙醇冲洗的方式恢复,且通量恢复率高达 95% 以上。因此,该超亲水滤膜可以重复使用,乳液分离 10 次后,分离速率保持在 95% 以上。

受贻贝启发,成功地用廉价的邻苯二酚与多胺体系超亲水改性 PVDF 微滤膜,并能高效地分离乳化剂稳定的乳液,方法简单、易行,具有普适性。

关键词: 仿生, 贻贝, 超亲水, 水下超疏油, 乳液分离

## 二氧化钛对蚕丝的强韧化改性

张耀鹏, 潘辉, 邵惠丽, 胡学超

纤维材料改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院 201620

蜘蛛丝是迄今为止最强韧的材料之一。但是,以来源丰富且价格低廉的蚕丝为原料而仿生制备的再生丝素蛋白(RSF)纤维力学性能仍远不如蜘蛛丝。

由于纳米原位生成的二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )对天然蜘蛛丝具有显著的增强增韧作用,本文采用一种亲水型的纳米  $\text{TiO}_2$  对仿生制备的 RSF 纤维进行改性,以改善其力学性能。

分别探讨了纳米  $\text{TiO}_2$  添加量、不同后处理方式(包括不同的拉伸倍数及拉伸浸泡方法)对 RSF 纤维力学性能及微观结构的影响。为了进一步理解纳米  $\text{TiO}_2$  对 RSF 纤维的增强增韧机理,分别采用同步辐射广角 X 射线衍射(SR-WAXD)及同步辐射小角 X 射线散射(SR-SAXS)对 RSF/ $\text{TiO}_2$  溶液及纤维进行了在线原位表征。采用 SR-SAXS 联合 Linkam 光学流变剪切台对静态及剪切条件下 RSF/ $\text{TiO}_2$  溶液进行了原位测试,研究了剪切作用下 RSF/ $\text{TiO}_2$  相界面行为及聚集态结构演变。

结果表明,添加少量的纳米  $\text{TiO}_2$  (0.05~0.7 wt%) 能够提高纤维的力学性能,其中添加了 0.1 wt%  $\text{TiO}_2$  的纤维其断裂伸长率达到 88.3%,断裂能达到 93.1 MJ  $\text{m}^{-3}$ ,远远超过蚕丝。随着添加量的增加,纤维的 Beta-折叠含量逐渐减少,无规卷曲/Alpha-螺旋含量逐渐增加。RSF/ $\text{TiO}_2$  纤维的结晶度、晶粒尺寸及取向度均小于纯 RSF 纤维;随着添加量的增加,纤维的结晶度随之降低,中间相含量随之升高。 $\text{TiO}_2$  特殊的表面结构使其能与 RSF 分子紧密结合形成稳定的相界面,并在剪切条件下不易发生相分离。SR-WAXD 原位测试结果表明,纤维在发生塑性形变时,结晶度及取向度都会随着应变的增加而增加。

关键词:蜘蛛丝 蚕丝 再生丝素蛋白  $\text{TiO}_2$  纤维改性

## 2mm 聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯空心微球制备技术研究

陈素芬,刘梅芳,李洁

中国工程物理研究院激光聚变研究中心 621900

美国 NIF 实验中所用的靶丸直径约 2mm,通常采用降解芯轴技术制备 NIF 靶用的候选靶丸。即先制备可以降解的芯轴微球,然后在微球表面涂覆一层等离子层,最后升温使得内层芯轴微球降解成单体分子,从外层扩散,只留下外层球壳。由于聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯(PAMS, poly( $\alpha$ -methylstyrene))特殊的热性能,在 300 $^{\circ}\text{C}$  以下能分解成单体,PAMS 空心微球经常被用来作为降解芯轴使用,高质量的芯轴微球的制备是降解芯轴技术实施的关键。采用乳液微封装技术制备 PAMS 芯轴微球,即,含有有机溶剂的聚合物(PAMS)溶液包裹水形成油包水复合液滴,然后将此复合液滴悬浮在另一水相中(外水相),使得液滴自由运动,有机溶剂逐渐扩散到外水相,得到固化的油相壳层。在制备 1mmPAMS 空心微球的基础上,改进发生器,得到了直径 2000~3000 $\mu\text{m}$  的单分散双重乳液;采用聚丙烯酸(PAA)代替聚乙烯醇 PVA 作为外水相,提高了乳液的稳定性;同时提高了油相与外水相之间的界面张力,大大提高了 2mmPAMS 空心微球的球形度。

关键词:聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯;空心微球;界面张力;2mm

## 掺有离子液体的近晶 A 相液晶可聚材料体系动态散射态下的网络微观形貌研究

郭姝萌<sup>1</sup>,王慧慧<sup>1</sup>,张兰英<sup>2</sup>,杨槐<sup>2</sup>

1. 北京科技大学

2. 北京大学

近晶 A 相液晶可聚材料体系中掺入不同分子结构、不同比例的离子液体后,在施加电压的条件下可以得到多样性的动态散射效果,而每一个动态散射效果均可呈现稳态,在这

种稳态下进行聚合,即可得到不同的微观网络形貌,对其进行系列研究以期获得良好的微纳结构体系。

本实验分别在近晶 A 相液晶可聚合材料中掺入不同比例、系列分子结构的离子液体,混配后灌入液晶盒施加不同频率不同大小电压后,进行聚合反应,泡去未反应液晶,留下网络利用扫描电镜观察不同条件下液晶材料微观形貌。

研究发现动态过程的平衡态具备多样性,随着施加频率的增加,在达到一定值时会出现动态散射,在施加频率未达到一定值时透过率会随频率发生周期性变化,这时获得的网络形貌亦回获得周期性变化。如在施加 160v, 0.5hz 方波电压时,液晶体系可以达成与频率几近同步的动态平衡过程,在一个 2s 频率周期内,第 1s 时出现透过率 10%态,此时形成的网络网孔大小约为 10 $\mu\text{m}$ ,第 1.5s 时出现透过率为 50%态,此时形成的网络网孔大小约为 15 $\mu\text{m}$ ,第 2s 时出现透过率为 90%态,此时形成的网络网孔大小约为 30 $\mu\text{m}$ ,

研究显示调节离子液体分子链长度,组份含量,施加一定频率、大小的电压可以获得规律性微观网络形貌。

关键词: 离子液体 近晶 A 相液晶 动态散射 微观网络形貌

### 具有选择吸收的光响应聚合物复合材料的形状记忆效应

余黎

北京大学 100087

目的:设计光响应聚合物形状记忆材料,通过光调制的方法控制其暂时形状的数量和形状回复过程。

方法:选用在不同波长范围具备光热效应的光热转换材料,如碳纳米管和含偶氮苯的染料为掺杂剂,热响应的环氧树脂为聚合物基体,并通过宏观结构设计将环氧树脂、偶氮苯/环氧和碳纳米管/环氧复合材料组装在一起,制备具有选择吸收的光响应聚合物复合材料。

结果:由于含偶氮苯的染料仅在 365nm 具有光热效应,而碳纳米管在 365nm 和 808nm 都具备光热效应,因此所制备的聚合物复合材料具有选择吸收性。

由于碳纳米管和含偶氮苯的染料都具有光热效应,可以直接将光能转换为热能诱导环氧树脂的形状以及效应,因此可以制备出具有光响应的聚合物形状记忆材料。通过巧妙的结构设计,将环氧树脂、偶氮苯/环氧和碳纳米管/环氧复合材料组装在一起,可以通过光调制的方法控制暂时形状的数量和形状回复过程。

结论:通过选用不同吸收波长的光热材料和宏观结构的设计,可知制备具备暂时形状的数量和形状回复过程可调的光响应聚合物形状记忆材料。

关键词:光选择吸收,形状记忆材料,偶氮苯,碳纳米管

### 增材制造(3D 打印)用新一代聚合物材料的关键问题研究

徐坚<sup>1</sup>,马永梅<sup>1</sup>,林学春<sup>2</sup>,郭洪霞<sup>1</sup>,赵宁<sup>1</sup>

1. 中国科学院化学研究所

2. 半导体研究所

摘要:增材制造(3D 打印)用新一代材料制备和加工的关键问题研究,符合中共中央提出的第三次工业变革战略发展方向、中国工业 2025、世界工业化发展趋势,具有占领工业信息化战略制高点的重要性和紧迫性;同时我们已在 3D 打印用新一代高分子材料制备和加工方面具备自主知识产权的战略先发优势。充分发挥增材制造即设计-即打印-即成型-即验证突出特点,极大地缩短工业设计前期时间,在未来工业设计为先导的工业信息化过程中构筑

一项颠覆性技术,为从中国制造到中国智造(中国创造)提供科学基础支撑。通过化学、物理、材料、激光、信息等多学科交叉,理论与实验相结合,研究新一代超高分子量聚合物可控合成制备、高精度激光加工成型的新方法,掌握超高分子量聚合物材料的多层次结构与功能关系和精细调控方法,为设计和制备性能卓越的增材制造(3D 打印)用新一代超高分子量聚合物材料体系提供创新的物质基础与理论指导,从而提升我国在增材制造(3D 打印)领域的国际竞争力,推动传统材料向高性能节能环保新材料的跨越,促进我国制造业从大国到强国的战略转型升级。增材制造(3D 打印)用新一代材料制备和加工的基础问题研究应从研究高分子合成化学、高分子加工、高分子物理最基本问题入手,通过探索超高分子量聚合物微纳粉料的可控制备,发展增材制造用激光加工成型的新方法,开展有关光聚合加工成型新方法的探究,揭示超高分子量聚合物焊合过程的凝聚态物理问题(如热传导、界面链扩散和跨界面链缠结),优化增材制造微加工工艺并实现高精度控制,为设计和制备性能卓越的增材制造(3D 打印)用超高分子量聚合物材料体系提供创新的物质基础和理论指导。

关键词: 增材制造; 3D 打印; 超高分子量聚合物; 激光加工成型

### 氯化丁基共混改性丁腈橡胶阻尼性能研究

王建月, 赵川, 杨元, 刘通, 赵云峰

航天材料及工艺研究所 100076

以丁腈橡胶/氯化丁基橡胶共混物为基础,考察了填料含量、树脂含量、有机小分子含量对体系力学和阻尼性能的影响。研究标明,当丁腈橡胶:氯化丁基橡胶=70:30时,未补强的体系力学性能较好且阻尼性能最优。在此生胶配比的基础上,阻尼因子随着体系中炭黑的份数增加而提高,当份数为60份时,阻尼因子达到1.9;酚醛树脂的引入可以提高体系的玻璃化转变温度,并大大拓宽阻尼温域;体系随着小分子抗氧剂的含量的增加在高温区出现了阻尼峰,拓宽温域的效果和阻尼因子的大小均优于酚醛树脂。

关键词: 丁腈橡胶, 氯化丁基, 共混改性, 阻尼

### 具有隔离结构的导电聚合物复合材料结构调控与性能研究

李忠明

四川大学高分子科学与工程学院 610065

与普通导电聚合物复合材料(CPCs)中导电粒子随机分布不同,具有隔离结构的CPCs中导电粒子择优分布于聚合物微区界面处,导电粒子在体系中参与形成导电网络的有效浓度明显更高,可使CPC有更低的导电逾渗值和更高的电导率。我们在超高分子量聚乙烯(UHMWPE)微粒的表面均匀包覆碳纳米管(CNT)和石墨烯(GNS),热压成型制备了具有隔离结构的CNT/UHMWPE和GNS/UHMWPE复合材料,其导电逾渗值低至0.072和0.070 vol%,其电导率在CNT或GNS含量仅为0.5 vol%时可达1.0 S/m。然而,隔离结构CPCs界面择优分布的导电粒子同时会阻碍界面处聚合物基体分子链的扩散,这会劣化复合材料力学性能。进一步工作中,我们在CNT/UHMWPE复合材料界面引入低分子量高密度聚乙烯(HDPE)作为粘结剂,发现HDPE作为CNT的载体能有效提高UHMWPE微粒间熔接作用,大幅改善复合材料力学性能。结果表明CNT/HDPE/UHMWPE复合材料较CNT/UHMWPE复合材料显著提高了拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率,同时保持了优异的电性能。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 碳纳米管; 石墨烯; 导电聚合物复合材料; 电性能

## 银纳米线/聚酰亚胺气凝胶的制备与性能研究

蒋一苗, 张家鸣, 王凯

北京航空航天大学 100191

**摘要:** 针对航天器内部精密器件对轻质防护材料的需求, 本研究以自制的表面修饰氨基的一维刚性银纳米线为新型交联剂, 利用超临界二氧化碳制备了一系列聚酰亚胺树脂基纳米复合气凝胶, 解决低密度聚酰亚胺气凝胶强度和韧性难以同时提高的问题; 重点研究该新型纳米粒子交联剂对聚酰亚胺湿凝胶的凝胶强度、结构均匀性、干燥行为和最终气凝胶结构的影响规律; 并考察了该新型纳米粒子交联剂对聚酰亚胺树脂基纳米复合气凝胶的热防护性能、电磁屏蔽性能、吸声性能和力学性能的影响, 制备出一种耐高低温交变 ( $250\sim-180^{\circ}\text{C}$ )、轻质 (密度 $\leq 0.1\text{ g/cm}^3$ )、柔性的防护材料。通过设计正交试验探究链段长度, 交联剂含量以及固含量对气凝胶各个性能的影响, 可以得到交联点密度对于气凝胶的性能影响很大, 交联点密度越高, 气凝胶的收缩率越小, 且强度越高。而氨基修饰的银纳米线可以提供较多的交联点, 从而形成交联密度较高的网络结构, 起到了较好的增强作用制得具有较高压缩模量的产物, 其湿凝胶的压缩模量最大可达到  $66.1\text{MPa}$ 。并且相对于三胺交联的气凝胶而言, 其比表面积也较高 (达到了  $344\text{m}^2/\text{g}$ )。银纳米线制得的气凝胶具有优异的耐热性能, 其失重 5% 的温度达到了  $526^{\circ}\text{C}$ 。通过超临界二氧化碳干燥替代传统的冷冻干燥, 使得凝胶结构可以很好地保存, 从而得到收缩率较低的气凝胶产物, 对提高气凝胶比表面积和孔隙率有很大的帮助。

**关键词:** 聚酰亚胺、银纳米线、气凝胶、压缩模量、热性能

## 有机共轭聚合物的载荷曲线及其拟合

闫伟青, 侯伟, 高磊, 田益明, 钟高余

复旦大学材料科学系 200433

**目的:** 为了深入理解有机共轭聚合物的力学特性, 我们希望通过雷纳德-琼斯势 (一种非极性分子间相互作用的常规理论) 来解释共聚物薄膜的分子间距 ( $L$ ) 与分子间力 ( $F$ ) 之间的关系。

**方法:** 本文利用纳米压痕仪测试了多种 PPV 类衍生物的载荷曲线, 例如 CN-PPV, MEH-PPV 等, 得到了这些共轭聚合物的应力-压入深度关系曲线, 以及杨氏模量和硬度等参数。用台阶仪和 SEM 确定了薄膜实际的总厚度, 从而得到薄膜的实际应变和确切的应力-应变关系, 并使用雷纳德-琼斯势来拟合纳米压痕测试得到的应力-应变关系。

**结果:** 使测试得到的载荷曲线得到了较好的拟合和解释。分析了有机薄膜的杨氏模量随压入深度增加而变化的原因, 解释了纳米压痕仪测试过程中容易导致测试结果产生误差的原因和机理。

**结论:** 这对研究有机薄膜的机械特性, 理解有机薄膜的力学特性与电学特性的相互关系, 了解有机薄膜的压阻特性具有重要的意义。

**关键词:** 共轭聚合物, 纳米压痕, 雷纳德-琼斯势, 载荷曲线, 应力-应变关系

## 乙二醇对全水发泡聚氨酯泡沫发泡行为及其结构性能的影响

邹静, 邹华维

四川大学高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所 610065

目的：聚氨酯泡沫（PUF）的性能取决于其分子的化学结构、表观密度、泡孔结构等因素。扩链剂对 PUF 的发泡行为、链段结构、硬段含量具有重要影响。研究扩链剂在 PUF 塑料制备过程中发挥的作用及 PUF 结构与性能的关系对 PUF 的开发和应用有重要意义。本实验的目的在于研究扩链剂用量对全水发泡聚氨酯泡沫的发泡行为、结构与性能的影响。

方法：选择乙二醇（EG）作为扩链剂、水作为发泡剂、分子量为 3000 的聚醚三醇和液化二苯甲烷二异氰酸酯（液化 MDI）为主要原料制备半硬质聚氨酯泡沫，研究了 PUF 的乳白时间、上升时间、脱粘时间及 PUF 的内部形貌并测量了 PUF 的表观密度。运用扫描电子显微镜（SEM）、傅里叶变换红外光谱（FTIR）、动态热机械分析（DMA）、万能拉伸试验仪表征了 PUF 的泡孔结构、脲基的氢键化情况、动态热机械性能以及力学性能（拉伸强度、撕裂强度、压缩强度和断裂伸长率）。

结果：EG 对 PUF 的发泡行为有重要影响，有助于制备内部形貌完好的 PUF。EG 添加量小于 2pphp 时易使 PUF 出现水平劈裂现象。SEM 形貌图显示，EG 用量增加，PUF 泡孔的均匀性增加，平均尺寸增大。PUF 的表观密度随 EG 用量增加而下降。FTIR 测试结果表明，软段与硬段的微相分离程度先增后降；EG 含量 4pphp 时 PUF 软硬段的微相分离程度较高。DMA 的测试结果表明，T<sub>g</sub> 与软硬段的分离程度有关，EG 含量 4pphp 时，软段 T<sub>g</sub> 具有较低值。PUF 的拉伸强度、撕裂强度和断裂强度先提高后下降，断裂伸长率先稳定后下降，EG 含量在 4pphp 时 PUF 具有较优良的力学性能。

结论：EG 可调节 PUF 体系发泡反应和凝胶反应的平衡性，提高 PUF 成型的宽容度，改变 PUF 的表观密度、泡孔结构及硬段与软段的微相分离程度，进而影响 PUF 的性能。PUF 的微相分离是影响其力学性能的一个重要因素。

关键词：全水发泡聚氨酯泡沫，扩链剂，泡孔结构，微相分离，力学性能

## 有机硅接枝环氧对端羟基缩合型硅橡胶结构与性能的影响研究

周成, 邹华维

四川大学高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 610065

目的：端羟基缩合型硅橡胶具有优异的密封性、耐热性和耐候性，但存在机械性能差、附着力低的问题。环氧树脂改性硅橡胶将兼具硅橡胶的耐热性、密封性、耐候性和环氧树脂的高防腐性、强附着力及优异力学性能。但是由于二者的溶度参数相差较大，直接物理共混改性和偶联剂增容改性硅橡胶的效果很差。本研究工作的目的在于提升环氧树脂与硅橡胶相容性，制备具有优异的力学性能和附着力的耐高温硅橡胶体系。

方法：首先采用含甲氧基的甲基苯基有机硅中间体和环氧树脂制备了主链为环氧树脂，侧链为有机硅氧烷的有机硅接枝环氧树脂（SER），研究了 SER 对硅橡胶结构与性能的影响。采用凝胶渗透色谱法（GPC）和傅里叶变换红外光谱（FTIR）表征了 SER 的化学结构。对于改性后的硅橡胶体系，用扫描电子显微镜（SEM）、接触角（CA）、热失重分析（TGA）研究了材料内部的微观形貌、表面亲水性的变化以及热稳定性。材料的力学性能和粘接强度用万能拉伸试验机进行了评估。

结果：GPC 和 FTIR 的测试结果都说明 SER 制备成功。CA 测试结果表明，硅橡胶体系表面分布有环氧树脂分子链，使得材料的接触角减小，亲水性增加。SEM 的微观形貌图片显示 SER 和硅橡胶基体具有良好的相容性，没有发生宏观相分离。TGA 结果表明，硅橡胶体系的初始热分解温度在 300°C 左右，900°C 下热残重为 15%。在 SER 添加量为 30phr 时，硅橡胶体系的拉伸强度可以达到改性前的 4 倍多；断裂伸长率约是改性前的 2 倍；粘接强度由改性前的 0.41MPa 增加到 1.1MPa。

结论：有机硅接枝环氧树脂与硅橡胶基体相容性良好，能显著提升硅橡胶体系的粘接强度和力学性能，同时具有优异的耐高温性，可能在耐高温结构粘接材料方面有较强的应用前景。

关键词：端羟基缩合型硅橡胶；环氧树脂；耐热性；粘接强度；力学性能

### 离子参杂负性液晶制备反式 PDLC 薄膜材料

王慧慧<sup>1</sup>, 宫贺<sup>1</sup>, 宋平<sup>2</sup>, 孙健<sup>1</sup>, 郭姝萌<sup>1</sup>, 曹晖<sup>1</sup>, 张兰英<sup>2</sup>, 杨槐<sup>1,2</sup>

1. 北京科技大学材料科学与工程学院材料物理与化学系

2. 北京大学工学院材料科学与工程系

反式聚合物分散液晶 (PDLC) 薄膜的电光性能特点为：当不对薄膜施加电场时薄膜呈透明状态；当对薄膜施加电场时薄膜呈光散射状态。通常的正式聚合物分散光电薄膜在透光态需要持续的电源供应。因此，设计出能够在零场状态下呈现透光态的反式光电器件在能源紧缺的今天无疑更加实用和环保。反式 PDLC 薄膜目前已经成为广大研究的热点。

本文将表面活性剂十六烷基溴化铵掺杂在负性向列相液晶 SLC10V513-200 中，并引入液晶性可聚合单体 RM257 和 12HA 形成均相的混合物。然后将混合物注入液晶盒中并在掩膜覆盖的条件下进行紫外光照射，形成聚合物墙从而制备反式 PDLC 薄膜材料。

聚合物墙的引入使其在薄膜的内部形成液晶微区，这样既可避免液晶在重力作用下产生流动性，又增强薄膜的机械性能。离子的参杂使聚合物墙微区内的液晶分子在频率为 100Hz 的电场作用下产生电流，从而引起液晶的宏观流动。当外加电压达到一定阈值时，液晶的流动将出现不稳定性，薄膜材料由透明变成不透明。这是因为盒内离子和液晶分子在电场作用下互相碰撞，使液晶分子产生紊乱运动，使折射率随时变化，因而使光发生强烈散射的结果。

通过离子掺杂负性液晶材料在聚合物墙的作用可制备出电光性能优异，对比度高的反式 PDLC 薄膜材料，为拓宽其在电器元件方面的应用奠定了基础。

关键词：反式聚合物分散液晶，聚合物墙，电光性能，负介电常数，离子参杂

### 生物基聚酯的热降解行为及其机理研究

相恒学, 王世超, 闻晓霜, 缪晓辉, 朱美芳

东华大学 201620

聚羟基脂肪酸酯 (PHAs) 则是目前唯一一种直接由微生物合成的绿色可降解的线性聚酯。研究了 PHBV 的热分解历程及相应的化学结构演化，阐明了高温场下的热分解机理。具体考察了外场气氛、残留金属离子对 PHBV 分解行为的影响；建立了等温降解过程中材料失重与温度的依赖关系；利用裂解-气相色谱质谱仪、核磁氢谱等手段研究了分解过程中挥发气体和降解残留底物的化学成分，推测了热失重过程中的分子链断裂情况，并根据化学结构演变推测得到了 PHBV 的热分解机理。详尽描述了热分解过程中 PHBV 的分子链结构变化，为生物基聚酯的改性提供依据。根据热分解机理，降解初期 PHBV 分子链中的酯氧键与邻近的  $\beta$  位氢原子形成六元环过渡中间态，诱导 PHBV 分子链的无规断裂；另一方面，PHBV 和断链形成的低分子量 PHBV (LMW-PHBV) 中的端羧基，及残留的杂质元素等因素共同加速了热分解过程，导致分子量下降、制品性能降低。

关键词：生物基聚酯, PHBV, 热降解机理, 等温降解行为

### 纳米氧化亚铜诱导液晶高分子取向及其表面浸润性能的研究

王茜

1. 北京航空航天大学
2. 北京大学

目的：利用氧化亚铜纳米粒子的掺杂控制高分子液晶的取向方式，进而调节液晶高分子的表面浸润性能。

方法：选用具有不同晶面能的氧化亚铜纳米粒子，氧化亚铜立方体（100）、八面体（111）和菱形十二面体（110）掺杂侧链液晶高分子 3G-2080，研究氧化亚铜微观结构对液晶高分子取向的影响，同时对比纳米粒子掺杂前后侧链液晶高分子薄膜表面浸润性能的变化趋势。

结果：具有较低晶面能的氧化亚铜立方体（100）不能诱导液晶高分子取向，具有较高晶面能的氧化亚铜八面体（111）和菱形十二面体（110）可以诱导侧链液晶高分子垂直取向。由于纳米粒子的掺杂降低了氧化亚铜/液晶高分子复合体系的表面自由能，侧链液晶高分子薄膜的疏水性能提高。同时，薄膜的疏水性能可以通过调节掺入氧化亚铜纳米粒子的种类来控制。

结论：具备较高晶面能的纳米粒子可以诱导液晶高分子垂直取向，氧化亚铜/液晶高分子复合体系的表面自由能降低从而提高液晶高分子薄膜表面的疏水性能。

关键词：氧化亚铜，液晶高分子，取向，浸润性能

### **Development of anti-oxidation reverse osmosis membrane**

Lijie Hu

Vontron Technology Co., Ltd.

**Abstract:** Anti-oxidative reverse osmosis (RO) membranes were prepared by introducing the chemical linkage of hydrophilic polyvinyl alcohol (PVA) on the surface of active layer. The structure stability of active layer under high NaClO concentration of 100PPM was estimated by using atomic force microscope (AFM). The performance of RO membrane under different oxidation stage was further studied by cross-flow testing model. To further illustrate the anti-oxidative capability of RO membrane, a long-term stability on the performance of 8-inch module was estimated by simulating practical operation conditions. Our results indicated that RO membrane with PVA anti-oxidative layer possessed high structure stability in polyamide active layer. Its performance, especially salt rejection rate, could still kept at high level of 99.7% during the oxidation testing process. The maximal duration of NaClO is up to 50000ppm.h. The anti-oxidative membrane we developed here is quite competent for a long-term operation under tough oxidation environment.

Keywords: Reverse osmosis membrane, Anti-oxidation, Polyvinyl alcohol, Chemical linkage

### **A feasibility study of engineered cementitious composite with high volumes of fly ash using Chinese domestic PVA fiber (CDPVA-ECC)**

Zhoudao Lu, heng Qin

同济大学

In order to reduce the cost of engineered cementitious composite (ECC), a feasibility study of ECC using the Chinese domestic PVA fiber (CDPVA-ECC) was developed based on the micromechanical theory. A set of engineered cementitious composites (ECCs) with different amounts of fly ash replacement (up to 83% replacement of cement) was prepared. The

CDPVA-ECC using much cheaper domestic fiber (1/4~1/6 price of the imported fiber) maintained the tensile ductility characteristics (4%~5%) with a moderate compressive strength (30~40MPa). The crack width was reduced with an increase of the fly ash amount. The strain map CDPVA-ECC was monitored by Digital Image Correlation (DIC) method.

Keywords: engineered cementitious composites, Chinese domestic PVA fiber, tensile ductility, Digital Image Correlation

### **Preparation and Properties of a Novel Phosphorus-Nitrogen Flame-retardant**

Qiang-Lin LI<sup>1</sup>, Fang-Qian HUANG<sup>1</sup>, Xue-Jun JIANG<sup>1</sup>, Zhi-Guo LIU<sup>2</sup>, Ming-Jun YANG<sup>1</sup>

1. Chengdu Textile College

2. XiHua University

A Novel phosphorous-nitrogen flame retardant (FR) PCEPAM was synthesized with 2-carboxyethyl(phenyl)phosphinic acid (CEPPA) and melamine (MA). Its structure was characterized by FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, and its thermal performance was analyzed by TG-DSC. Cotton fabric was treated via pad-dry-cure process with PCEPAM coating. The surface of FR-fabric was characterized by SEM. The fire behavior was performed by limited oxygen index (LOI) and vertical burning test. The thermal stability and flame retardancy mechanism of the treated fabric were investigated by TG and SEM. The results show that PCEPAM is not only an effective FR but also a good char-forming agent for the cotton fabric.

Keywords: Cotton fabric; flame retardant; treatment; synthesis; LOI

### **Residual compressive properties and micro structural characterization Strain-hardening cementitious composite (SHCC) at early age**

Zhoudao Lu, jiayu zhang

Tongji University

This paper discussed the residual mechanical properties of early-age strain-hardening cementitious composite (SHCC) exposed to high temperature. The specimens were subjected to four high temperatures (200 °C, 400 °C, 600 °C and 800 °C) and two cooling methods (quenching in water and cooling in air). The residual strength and stiffness of the early-age post-fire specimens generally decreased as temperatures increased. The micro structural characterization was examined before and after exposure to high temperature by scanning electron microscopy and the pore size distribution was obtained by mercury intrusion porosimetry. The results from the micro tests explained the mechanical properties of the post-fire SHCC specimens well.

Keywords: early-age, high temperature, residual mechanical properties

### **Revisiting diethanolamine-based epoxy encapsulant: effect of stoichiometry and thermal history on thermomechanical properties**

Yuefang Li, Zhi Wu, Kang Peng, Chunmiao Han

Institute of Electronic Engineering, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang

The encapsulation of high-voltage electronic devices often requires to balance facile manipulations and excellent long-term thermomechanical properties. Diethanolamine (DEA) based epoxy resin

has a number of unique features, such as long operation time, small curing exotherm and ultra-low curing stress, which make it an excellent encapsulation material. Despite all these advantages, there is a vague understanding on relationships among formulations, fabrication conditions and properties of epoxy using DEA as the hardener. In this work, we focus on analyzing the influence of stoichiometry and thermal history on epoxy made of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and DEA. From stoichiometry aspect, we found that though the formulation showed good tolerance on stoichiometry as DEA weight ratio increased from 10% to 20%, a maximum T<sub>g</sub> and crosslinking density occurred in the formulation with 14% DEA, where the ratio of DEA-terminated and intact DGEBA approximated 1. Stoichiometry also affected mechanical properties, especially tensile strength and impulse toughness. The influence that postcure conditions exert on DEA based epoxy is more complex. Even with the same T<sub>g</sub>, different postcure temperatures resulted in different crosslinking densities and completely distinct tensile mechanical behaviors. We speculate that the topological molecular arrangements of epoxy under postcure temperature may play a key role in determining its final crosslinking structure and mechanical properties.

Keywords: epoxy, stoichiometry, postcure

### **Determining the parameters of gelation dynamics for a chitosan/ $\beta$ -glycerophosphate injectable hydrogel by means of rheological measurement**

Qianqian Wang, Dajun Chen

State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University,

The aim of the current study was to improve the knowledge of the gelation process of injectable thermosensitive hydrogels comprising chitosan (CS) and  $\beta$ -glycerophosphate disodium salt ( $\beta$ -GP). The sol-gel transition process was precisely tracked by means of rheological measurement, in which the viscosity changed considerably with gelation time and temperature. The zero-order kinetics model was assumed to adequately describe the extent of gelation reaction. The reaction rate constant increased conspicuously with increasing temperature and  $\beta$ -GP concentration. According to Arrhenius equation, the activation energies of gelation reaction for the chitosan injectable hydrogels were calculated as 64.38 KJ/mol, 101.68 KJ/mol and 140.92 KJ/mol for the samples containing 4% w/v, 6% w/v and 8% w/v of  $\beta$ -GP, respectively. It could be a new way to study the gelation dynamics of injectable hydrogels, and provide references for clinical practice.

Keywords: injectable hydrogel, sol-gel, gelation process, dynamic, rheological measurement

### **Research on the thermal conductivity of polyimide resin-based composite with Cu fibers**

Dan Zhang, ShuangXi Wang, GaoShan Liu, WenJun Wang, Feng Xiao

Shantou University

In some industrial application, thermal property of resin plays an important role as same as strength. Many attempts have been made to enhance the thermal conductivity of resin matrix composite. In this paper, the copper fibers were introduced to the polyimide-based composite. Experiment results showed that the thermal conductivity of polyimide-based composite with 15%Cu fibers is as high as 8.62W/mK which is more than three times that with Cu powders. The PI-Cu composites with copper fiber have a much lower wear loss than that with copper powder. The forming of

three-dimensional network by Cu fibers makes it possible that the heat can conduct by electrons in the resin-based composite with Cu fibers.

Keywords: composites; polyimide; copper fiber; thermal conductivity

### **Effect of polysulfone porous structure on the formation of polyamide active layer in reverse osmosis membrane**

Yan Jin

Vontron Technology Co., Ltd.

**Abstract:** Polysulfone membranes with different porous structure were prepared in DMF/THF/additive-water system via changing the content of THF. RO membranes based on these PS membranes were then prepared by using interfacial polycondensation process. The structure and properties of PS and RO membranes were characterized by drop shape analysis system, atomic force microscopy (AFM) and ATR-FTIR etc. Our results indicated that the addition of THF could well control the porous structure of PS layer in its pore size and porosity. With the increase of THF content, the porosity of PS membrane gradually decreases owing to the evaporation of THF from the casted solution surface. The formation and structure of polyamide active layer of RO membrane is closely related to the porosity of PS layer. Polyamide layer could not integrately formed on the surface of PES membrane with very low porosity. This work would deepen the understanding on the structure and properties relationship between PS layer and polyamide active layer of RO membrane.

Keywords: Polysulfone membrane, Tetrahydrofuran, Porous structure, Membrane flux, RO membrane

### **The effect of annealing temperature on PA6 aggregation structure and tensile behavior**

YUZHU XIONG<sup>1,2</sup>, YE YUAN<sup>1</sup>, ZHANGKAI WANG<sup>1</sup>, ZHENYU LIU<sup>1</sup>

1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China

2. The Key Laboratory for Mechanical Behavior and Microstructure of Materials of Guizhou Province, Guiyang 550025, China

**ABSTRACT:** The effect of annealing temperature on PA6 aggregation structure and tensile behavior was been studied in this paper. The results show that: with annealing temperature increasing, the crystallinity of PA6 increases slightly at first and then reduces obviously, and the initial melting temperature of PA6 increases gradually, and the melting limit of PA6 decreases gradually, and crystal regularity of PA6 increases, and size distribution narrows. The molecular chains always move in favour of the growth direction of crystal with annealing temperature increasing. When annealing temperature is 100 °C, 130 °C, tensile speed has a significant effect on the elongation at break. When the annealing temperature is above 160 °C, fracture elongation decreases sharply and tensile rate has little effect on the elongation at break.

Keywords: PA6; annealing treatment; aggregation structure; tensile behavior

### **Suppressing polymer shrinkage and warpage with fillers**

Xianghong Wu, Guowen Chen, Zhouhao Xie, Weihua Wang

山东大学

PBT(Poly butylene terephthalate) is a polyester with many good characteristics, including excellent mechanical, electrical, chemical resistance, easy formable performance and low moisture absorption; while it also has some shortages, one of which being that the articles made of PBT will easily get distorted because of uneven shrinkage or residual stress formed during injection molding process. This paper was aiming to study the method of suppressing the non-uniform shrinkage by modification with inorganic fillers to PBT, such as Glass Fiber, and inorganic powder fillers. Results show that the enhancement of shrinkage uniformity was obtained. The mechanical performance of modified PBT was evaluated as well. The experimental results were interpreted combined with DSC and SEM characterization.

Keywords: PBT; Shrinkage; Warpage; Plastic Modification

### **Study on the thermal degradation kinetics and flame retardancy of fire-retardant hide collagen fibers treated with montmorillonite-amino resin nano-composite**

Liutao yang

College of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou Institute of Technology

Montmorillonite-amino resin nano-composite was synthesized by melamine, dicyandiamide, phosphoric acid, formaldehyde and montmorillonite (MMT), and added into hide powder to prepare fire-retardant hide powder. The impact of the nano-composite on the thermal stability of collagen fibers was studied. Both Kissinger and Flynn-wall-Ozawa methods were used to process the data got from thermo-gravimetric analysis (TGA) of hide powder and fire-retardant hide powder at different heating rate. The results of the two methods showed that the thermal degradation activation energy of hide powder was 155.47~157.35kJ mol<sup>-1</sup>, and that of fire-retardant hide powder increased to 209.05~210.42kJ mol<sup>-1</sup>, the char residual could increase from 34.37% to 45.47%. The oxygen index of fire-retardant leather treated with the nano-composite increased significantly to 30.9%. It was shown that the thermal stability and flame retardant property of fire-retardant hide collagen fibers and leather were improved significantly due to the excellent fire-retardant performance of the montmorillonite-amino resin nano-composite.

Keywords: thermal degradation kinetics, montmorillonite

### **Synthesis and Characterization of MDI and hydroxylated tung oil-based non-ionic waterborne polyurethane**

Baixia Ren<sup>1,2</sup>, Huafen Wang<sup>2</sup>, Zhiyong Ren<sup>2</sup>, Wenyao Liu<sup>1</sup>, Lei Jiang<sup>1,2</sup>

1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, China

2. High & New Technology Research Center of Henan Academy of Sciences, Zhengzhou, China

The present paper reports the design and preparation of three diphenyl methane diisocyanate (MDI) based nonionic waterborne polyurethane dispersions (NPUD) containing different content of hydroxylated tung oil (HTO) segments. These co-polymers were synthesized via 2,4'-MDI and 4,4'-MDI (MDI-50) reacting with hydroxylated tung oil (HTO) containing three conjugated double bonds and polyethylene glycol with molecular weight of 800 (PEG-800). By adjusting the feed ratio, three co-polymers with different MDI-50 and HTO content were produced. The structure of the co-polymers obtained was confirmed by means of nuclear magnetic resonance (NMR) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The properties of these NPUDs were characterized by

surface tension, emulsifying ability and hydrophilic/hydrophobic balance (HLB). The results showed that the MDI based NPUD exhibited much lower surface tension compared with the alicyclic

dicyclohexyl methane diisocyanate (HMDI) based NPUD. Moreover, the surface tension and emulsifying ability of MDI-NUPDs were increased by increasing the MDI-50 and HTO content of the co-polymer despite the hydrophilicity and transparency decreased. After introducing the HTO segment, the PU materials exhibited good crosslinking ability and showed excellent performance in many aspects. The further work will be studied in future.

Keywords: NPUD, HTO, MDI-50, surface tension, emulsifying ability

### **Combustion properties and thermal stability of poly (lactic acid) fibers with a synergistic flame retardant**

Sen-long Yu, Shi-chao Wang, Heng-xue Xiang, Jia-liang Zhou, Mei-fang Zhu  
Donghua University

**Abstract:** A series of Poly (lactic acid) (PLA)-based flame retardant fibers containing the synergistic flame retardant polysulfonyldiphenylene phenyl phosphonate (PSPPP) and zirconium phosphate (OZrP) were prepared by melt spinning method. The thermal stability and combustion behavior of PLA/PSPPP-ZrP fibers were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), limiting oxygen index (LOI), vertical burning test (UL-94), scanning electronic microscopy (SEM), and Raman spectroscopy (Raman). It is found that the synergistic flame retardant (PSPPP-OZrP) significantly improved the flame retardancy and anti-dripping performance of PLA. Compared with neat PLA, the LOI value of PLA/PSPPP-OZrP was increased from 21.5 to 31.3 and the UL-94 rating was enhanced to V-0 as the loading of PSPPP at 6% and OZrP at 2%; Raman and SEM results suggested the introduction of PSPPP-OZrP in the PLA system can form compact intumescent char layer during burning; however, the fiber strength of PLA/PSPPP-OZrP dropped from 3.30 cN/dtex to 2.55 cN/dtex as the loading of PSPPP at 6% and OZrP at 2%.

Keywords: Poly (lactic acid), polysulfonyldiphenylene phenyl phosphonate, zirconium phosphate, flame-retardant fiber

### **Study on properties of Nano-silica /Skim rubber composites**

Xiaoxue liao, zheng li, shuangquan liao, yangfan zhao, chi zhang  
College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou

The influence of nano-silica on the properties of Skim rubber composites was investigated. When the nano-silica particles were using method of using blends of latex into rubber, the stress at 300% elongation and aging properties increased evidently with increasing nano-silica amount from 5 to 20 phr. Scanning electron microscopy (SEM) observations of the Tensile fracture surface showed that some apparent nano-silica particles were left on the surface of the composite, which strongly suggested that the nano-silicon particles were small and that interfacial adhesion between the nano-silica and rubber was relatively high. To improve the dispersion of the nano-silica in the rubber matrix, nano-silica /Skim rubber master batches were prepared by a latex compounding method. With nano-silica /Skim rubber master batches, no holes of nano-silica particles were left on the surface; this suggested that the interfacial strength was improved because of the fine dispersion

of nano-silica, Mechanical properties and aging properties have a significantly improved. In Thermal properties test, the results showed that the composites exhibits excellent thermal performance, glass transition temperature ( $T_g$ ) increased. Under different strain, Curves of  $G'$  versus and  $\tan\delta$  are different, more precisely,  $G'$  decreased and  $\tan\delta$  increased with increasing silica loading, while Under different temperature, Showing the opposite phenomenon.

Keywords: Nano-silica; Skim rubber; composites; Properties

### **Extracting quantitative nanomechanical properties from tapping mode AFM measurements**

JIANJUN YAO, DAVID BECK, ROGER Proksch, MARTA KOCUN, PENG CHENG, ALEX Labuda

Oxford Instruments Asylum Research, Inc., Santa Barbara, CA 93117 USA

Amplitude-modulated Atomic Force Microscopy (AM-AFM), also known as tapping mode or AC mode, is a proven, reliable, fast and gentle imaging method with widespread applications. Previously, interpreting AM-AFM contrast in terms of sample mechanical properties has been difficult. In this work, we introduce and demonstrate an interpretation of the tapping mode observables that allow unambiguous interpretation of mechanical properties such as the elastic modulus and indentation depth. The imaging mode presented here combines the features of normal AM mode with the quantitative and high sensitivity benefits of frequency modulated (FM) mode. Briefly, in AM-FM imaging, the topographic feedback operates in AM mode while the second resonant mode drive frequency is adjusted to keep the phase at 90 degrees, on resonance. With this approach, frequency feedback on the second resonant mode and topographic feedback on the first mode are decoupled, allowing much more stable, robust operation. The FM image returns a quantitative value of the frequency shift that depends on the sample stiffness and can be applied to a variety of physical models to calculate mechanical properties of the material imaged. We will discuss several models, with increasing complexity we have used for extracting the elastic (storage) modulus, loss modulus and indentation depth of the probe into the sample. One notable result of these studies is that – because of the inherent precision of frequency measurements and because of accessibility to multiple resonant modes of the cantilever, each with a different dynamic stiffness – the range of elastic moduli measured by a single cantilever can be many orders of magnitude. As an example, we will show elastic modulus measurements on materials with moduli from nearly 1TPa down to ~1MPa, all made with the same cantilever. Given the wide range of moduli that can be obtained, AM-FM imaging is suitable for investigation of samples ranging from metals and ceramics to polymers and biological samples. This mechanical imaging mode is fast as well. Subject to the limitation that the second resonant mode of the cantilever is within the detection bandwidth of the photo-detector, this technique is compatible with new, small, high-speed cantilevers. Using these new levers, we have been able to routinely demonstrate 20 to 40Hz line-scan rate mapping of modulus and indentation depth on a variety of samples. This translates to only ~10 seconds acquisition time for a 256 line image. Finally, recent developments in cantilever actuation – photothermal actuation – have made significant improvements in the speed, accuracy and robustness of these measurements.

Keywords: AFM, Nanomechanics, modulus measurement, Fast scan

### **Preparation and characterization of PES/PVA composite ultrafiltration membrane**

Zonece Wu

Vontron Technology Co., Ltd.

**Abstract:** Polyether sulfone (PES)/polyvinyl alcohol (PVA) composite ultrafiltration membrane was prepared through introducing a strong cross-linking PVA layer on the surface of PES membrane. The structure and properties of PVA layer was characterized by FTIR spectroscopy, atomic force microscopy and contact angle analysis. Water flux and cut-off molecular weight of the membrane were further measured under dead-end flow model. Moreover, acid-alkali resistance and temperature stability of the membrane were measure under different operation conditions. Its potential application in oil-water separation was also explored. Our results showed that membrane surface with PVA coating layer became smoother and more hydrophilic. The membrane has strong acid-alkali duration and long-term operation stability. Cut-off molecular weight of the membrane decreases with the increase of temperature. The results of oil fouling experiments revealed that the membrane was well fouling-resistant. The separation rate between oil and water of the membrane could even reach 98%, which would well match the requirement in the treatment of oil-contained waste water.

**Keywords:** Ultrafiltration membrane, PES/PVA composite, Oil-water separation, Fouling-resistance