

高性能复合材料——分子复合材料的研究进展

李红宾^{1*}, 石文英¹, 苏玉恒¹, 张海霞¹, 覃晓红^{1,2}

(1. 河南工程学院纺织学院, 纺织新产品开发河南省工程实验室, 郑州 450007;

2. 东华大学纺织学院, 上海 201620)

摘要:分子复合材料是一种在分子水平上分散的刚/柔性聚合物增强复合材料, 其将传统增强纤维与树脂宏观复合的概念扩展到分子水平的微观复合上, 具有高强度、高模量的优点。作为高性能复合材料的一类, 研究与开发分子复合材料对高性能复合材料的扩展与创新具有重要意义。本文对分子复合材料的组成、制备方法及其相容性的控制进行了介绍, 并综述了国内外分子复合材料的研究现状。最后提出分子复合材料亟需解决的问题并对其发展前景进行了展望。

关键词:分子复合材料; 刚性增强; 柔性基体; 分散性; 相容性

当今, 高分子材料已成为国防、航天及民用工业等领域中一类必不可少的重要原料。随着高分子材料本身及市场精细化的发展, 对合成高分子材料的性能提出了日益广泛和苛刻的要求。为了获得综合性能优异的高分子材料, 除了继续研制合成新型高分子外, 对已有聚合物的改性已成为获得新型聚合物材料的一种有效途径。在众多改性方法(如表面改性、共混改性、填充改性、化学改性等)中, 共混改性被认为是开发成本最低、工艺最简单, 也是目前应用最广的方法, 通过共混方法将高性能的结构材料如玻纤、碳纤维等宏观纤维作为增强体与热塑性树脂基体复合而成可以制得高分子复合材料。

目前, 虽然纤维增强树脂基复合材料已取得了巨大成功, 但一些问题仍亟待解决。最突出的问题是由于增强纤维与树脂基体二者的热力学性质相差较大, 导致二者界面处较差的粘结力以及相差较大的热膨胀系数, 使得复合材料的综合性能与期待值相差较远, 以及在长期使用中产生应力集中导致性能严重下降、寿命缩短^[1, 2]。此外, 在玻璃纤维增强树脂基复合材料的制备中, 原料的高粘度和高摩擦导致设备的高耗能、高损耗。基于这些问题, 加强对新型复合材料的研究和开发, 对于我国高分子工业和国民经济的发展具有重要意义。

分子复合材料以其特殊的制备工艺、优异的综合性能而得到发展。所谓分子复合材料(简称 MC)是指在柔性链聚合物(树脂)中, 混入刚性高分子链(段)聚合物, 刚性链高分子聚合物作为增强相以近乎于单个分子的形式分散于柔性链(段)树脂基体中, 达到最佳分子增强效应, 形成高强度、高模量的复合材料。这一概念最早由 Takayanagi 和 Helminiak 等^[3, 4]提出, 它是高分子材料科学的一个新领域, 将增强纤维与树脂宏观复合的概念扩展到分子水平的微观复合上。图 1 所示为分子复合材料与一般高聚物共混材料形成示意图。

分子复合材料与传统纤维增强复合材料相比, 具有不可比拟的优势^[5], 具体体现在:(1)分子复合材料的界面是超微观的, 甚至可达到分子水平, 增大了界面面积, 消除了增强剂和树脂界面的粘接问题(见图 2);(2)消除了增强剂与树脂基体两种材料热膨胀系数不匹配的问题, 减小应力集中, 能充分发挥刚性链高分子的内在力学性能, 高温环境稳定性等;(3)不需预成型工序, 适应多种成型工艺;(4)分子复合材

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.06.002

收稿:2016-11-10;修回:2017-02-14;

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51403052), 郑州市科技发展计划项目(153PKJGG134), 河南省高校科技创新团队支持计划资助(15IRTSTHN011, 15IRTSTHN011), 河南工程学院博士基金项目(D2015027), 纺织新产品开发河南省工程实验室开放课题基金资助项目(GCSYS201603);

作者简介:李红宾(1985—), 男, 博士, 主要从事新型功能材料技术的研究与开发;

* 通讯联系人, E-mail:lihongbin20033421@163.com.

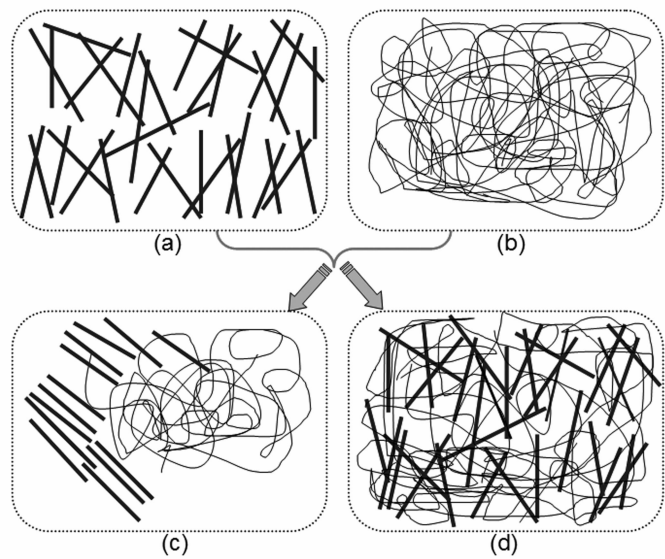


图 1 分子复合材料与一般高聚物共混材料形成示意图
(a)刚性棒状聚合物;(b)柔性聚合物;(c)一般共混材料;(d)分子复合材料

Figure 1 Schematic diagram of the formation of molecular composite and polymer blends

(a) rigid rod-like polymer; (b) flexible polymer; (c) polymer blend; (d) molecular composite

料可再加工,更经济,且具有更高的附加值。

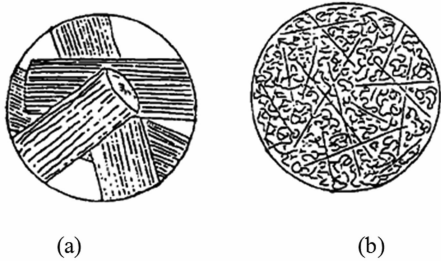


图 2 纤维增强复合材料(a)与分子复合材料结构示意图(b)

Figure 2 Schematic diagram of fiber-reinforced composite (a) and molecular composite (b)

基于这些优势,分子复合材料得到迅速发展,成为可以替代玻璃纤维或碳纤维增强复合材料的新型复合材料,并可用于汽车、机械、工程等领域,甚至也可以取代航天领域中使用的金属铝。分子复合材料将发展成为新型高性能复合材料并且具有广阔的应用潜力。

1 分子复合材料组成

分子复合材料由刚性高分子增强相与柔性树脂基体组成,增强相与树脂基体的不同势必导致复合材料的性能差异。

1.1 刚性高分子增强相

增强相结构应具有高的长径比(L/D),且强度高及模量高,从而达到增强的效果。芳香杂环高分子为实现上述结构与性能的要求提供了可能性。芳香杂环高分子具有热稳定性、耐候性和优异的力学性能,成为目前使用最广泛的增强相材料。常见的刚性棒状芳香杂环高分子有聚对苯二甲基-苯并噻唑(PPBT)、聚亚苯基苯并二唑(PBZO)、聚亚苯基苯并二咪唑(PBZI)、聚 2,6-苯并咪唑(ABPBI)、聚 2,6-苯并噻唑(ABPBO)、聚对苯甲酰胺(PBA)、聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)、芳香聚酰亚胺(PI)、聚对对氨

基苯甲酸(PAB)及聚对经基苯甲酸(PHB)等,图 3 所示为部分刚棒状高分子结构图。这些芳香杂环高分子聚合物刚性棒状的结构,使得其在热力学上同柔性分子较难相容。因此,如何将单个芳香杂环分子分散在柔性聚合物基体中,从而实现接近分子水平上的增强变得十分关键。

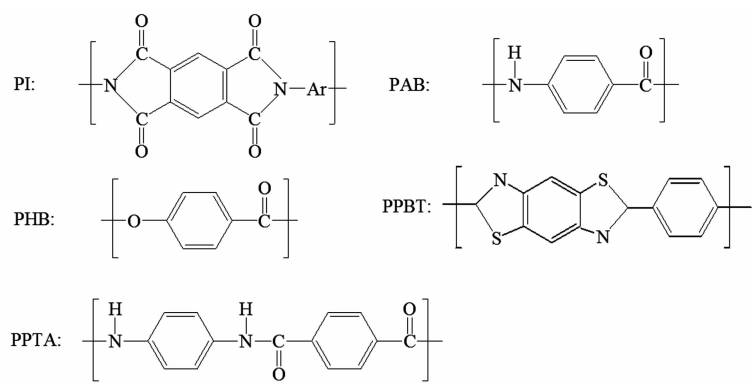


图 3 常见刚性高分子增强相

Figure 3 The common rigid polymer as reinforced phase

其中,聚芳族高分子 PPTA 作为芳纶 1414 的聚合物原料具有高耐热性、环境稳定性和高的力学性能,成为目前研究的热点之一^[6]。PPTA 为不溶不熔的刚性结构,主链由芳香环和酰胺键构成,且其中至少 85% 的酰胺基是直接键合在芳香环上,为高取向、高结晶的伸直链结构。宏观表现为良好的机械特性(超高强度、高模量),优异的阻燃、耐热性能、较好的化学稳定性(耐辐射性、耐候性、耐化学腐蚀)、密度轻、尺寸稳定等诸多优良性能,被广泛应用于宇航,军事构件、海洋工程、光纤用加强元件等^[8, 9]。PPTA 常规共混改性比较困难,采取单体预混-合成共混的方法(原位缩聚法)可以先将 PPTA 的单体对苯二胺(PPD)和对苯二甲酰氯(TPC)与柔性链基体实现最大程度的共混,然后再提供聚合条件,使单体聚合成 PPTA,从而实现两种高分子链的均匀共混,使两种高聚物分子形成互穿结构,达到最佳分散效果,形成高强度、高模量的分子复合材料。图 4 是 PPTA 合成路线图。

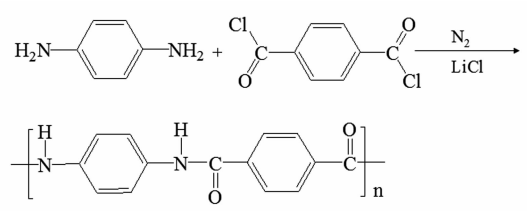


图 4 PPTA 合成路线图

Figure 4 The synthesis route of PPTA

廖肃然等^[10]采用溶液共混共沉淀法制备了 PPTA/尼龙 1010 分子复合材料。对于 PPTA/尼龙 1010 体系,少量 PPTA 可以提高尼龙 1010 的结晶温度和熔点(要求 PPTA 的含量在 6% 以内)。PPTA 的含量为 0.3% (wt) 时,体系的拉伸强度为 67.5MPa,拉伸模量为 603.6MPa,比纯尼龙 1010 的拉伸强度提高 33.4%,模量增加 24.9%。

黄双武等^[11]采用原位聚合方法合成了 PPTA/PSF 的复合材料。FTIR、DSC 等分析结果表明,PPTA/PSF 复合材料较 PPTA/聚酯-聚醚多嵌段共聚物(PBT-PTMG)分子链间存在着更强的相互作用,PPTA 对基体聚合物的力学性能有较大的提高。初步结果表明,与 PSF 相比,含 29.50% PPTA 的复合材料拉伸强度提高了 34 倍,而第三单体双酚 A 的加入在一定程度上提高了复合材料的抗张强度和断裂伸长率,但是模量有所下降。

陈雨萍等^[12]将 PPTA 溶液加入己内酰胺单体中,减压蒸馏,再加入助催化劑使尼龙 6(0.5/99.5,质

量比)原位聚合形成 PPTA/尼龙 6 分子复合材料。其拉伸强度比尼龙 6 提高 64%左右,起始模量比基体提高近 1 倍,拉伸伸长率大幅度降低。

1.2 柔性聚合物树脂基体

作为分子复合材料的树脂基体除必须具有一定的韧性以外,选择树脂基体时也要考虑各种因素的影响,如采用溶液共混法制备分子复合材料,聚合物树脂必须在强酸溶剂(如甲基磺酸、多聚磷酸、硫酸等)中溶解且保持性能稳定;采用熔融共混法,聚合物必须具有高的使用温度,耐溶剂性和环境稳定性等性能。常采用的树脂基体有全芳杂环聚合物、尼龙(Nylon)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚醚酮(PEEK)、聚酰亚胺(PI)、聚砜(PSF)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚氯乙烯(PVC)等。

2 分子复合材料相容性的控制

刚性分子与柔性基体间的不相容性,会导致大分子的自聚集,发生微观相分离,进而导致宏观性能变差,使刚性分子的增强效应减弱。因此,制备分子复合材料的关键是增强相与基体间的相容性。判断共混组分间相容性的必要判据如式(1)所示:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1)$$

在恒定温度(T)下,组分间的相容性可以通过增加混合熵(ΔS_m)或者降低混合焓(ΔH_m)来实现。

(1)混合熵 $\Delta S_m = -K(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$, N_i 为分子数, ϕ_i 为组份体积分数。增加 ΔS_m , 即降低硬段分子的刚性、适当提高其柔性。其方法可以是对比选择刚性稍低的棒状分子或在棒状分子中引入一定的柔性基团来降低刚性。由于聚合物的分子质量很大, ΔS_m 对 ΔG_m 的贡献较小,增加混合熵对于混合物相容性的提高效果不大,且必须考虑此时焓的变化。

(2)降低混合焓(ΔH_m),即在刚柔分子间引入特殊的相互作用力。组分各自分子的自聚力将被打破,进而削弱或消除刚柔分子间的排斥力。目前,特殊相互作用力主要包括离子键(酸碱作用)、氢键、偶极作用、 $n-\pi$ 复合和电子转移等。在高分子共混体系中引入这些特殊的相互作用,可以有效增加体系的相容性。

Tsou 等^[13]通过离子化改性的 PPTA 与聚(4-乙烯吡啶)(PVP)在二甲基亚砜(DMSO)中共混制备 PPTA⁻/PVP 分子复合材料。结果表明当复合材料中引入 5%(wt)的增强相 PPTA⁻时,得到透明的复合材料并且只有一个玻璃化转变温度(T_g),且 T_g 随 PPTA⁻ 含量的增加而增大。复合材料的机械性能在 PPTA⁻ 浓度大到 5%(wt)时达到最大。增强的机械性能是由于 PPTA⁻ 与 PVP 间良好的相容性,而 PPTA⁻ 与 PVP 间的相容性是由于 PPTA 阴离子与 PVP 极化基团间的离子偶极相互吸引力导致的,如图 5 所示。

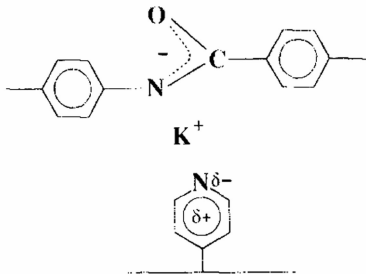


图 5 PPTA⁻ 与 PVP 分子间氢键形成示意图

Figure 5 Schematic illustration of the intermolecular interaction between the PPTA anion and PVP

另外,Tsou 等^[14]通过类似的方法制备出 PPTA⁻与聚环氧乙烷(PEO)分子复合材料。PPTA⁻的加入使复合材料中球形颗粒尺寸减小,结晶度下降。由于 PPTA⁻与 PEO 分子间的偶极化作用,导致 PPTA⁻可以在 PEO 球晶中存在,进而影响 PEO 球晶的形态、大小和数量,如图 6 所示。

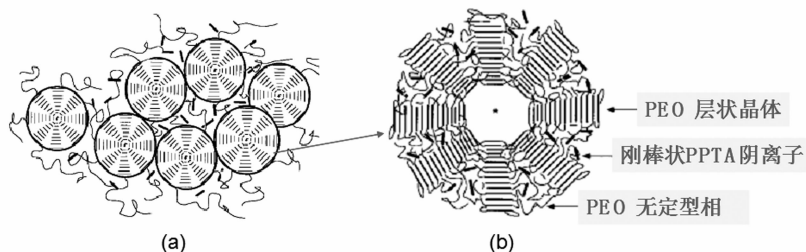


图 6 PPTA⁻/PEO 复合材料中晶体及分子分布情况模拟示意图

(a) 球晶间区域; (b) 晶相区域

Figure 6 Schematic models of dispersed PPTA anion molecular units in the PPTA-anion/PEO composites

(a) interspherulitic regions and (b) interlamellar regions

Viswanathan 等^[15]对液晶聚合物聚亚胺酯(LCPU)/聚苯乙烯-4-乙烯基苯酚共聚物(PS-co-VPh)体系进行共混研究。实验采用 FT-IR 光谱来描述 LCPU 与 PS-co-VPh 分子间的氢键以及其与无定性聚合物中 VPh 含量之间的关系。结果表明,增加官能团间的间隙,更易形成分子间氢键。这是由于间隙的增大提高了官能团的旋转自由度。氢键的强弱决定了共混物组份间的相容性大小,进而决定是否能得到分子复合材料。

3 分子复合材料的制备方法

分子复合材料的制备关键是使刚性棒状体在柔性链基体中达到分子水平分散。合适的工艺控制和严格的工艺操作也会影响共混体系的分散。因此,应根据不同性能和形状的要求合理地选择制备方法。常用的制备方法有如下几种。

3.1 溶液共混共沉淀法

溶液共混共沉淀法是将刚性高分子链与柔性高聚物基体共同溶解在溶液中组成各向同性的均相溶液,然后通过快速蒸发溶剂或在非溶剂中沉淀成型制得分子复合材料^[16]。一般棒状刚性溶致液晶高分子(SLCP)作为增强基时使用该方法,如 PPTA、PBA、PBZO 等,并已成功制备出了高强度、高模量的分子复合材料。溶液共混共沉淀法是目前制备分子复合材料最简单也最为普遍的一种途径。

Chuah 等^[17]以特性粘度为 $21.4 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的聚亚苯基苯并二噻(PBZT)为刚性分子,尼龙 66 为柔性基体,二者共同溶于甲磺酸(MSA)中,将溶液旋转铺膜在凝固浴水中沉淀成型,得到 PBZT/尼龙 66 分子复合材料。实验利用小角光散射观察复合材料随温度变化的相分离行为。

Wang 等^[18]采用溶液共混共沉淀法以特性粘度 $21.4 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的对苯丙二噻唑(PBT)为刚性链,尼龙 66 为基体溶解在共同溶剂甲磺酸(MSA)中,经蒸馏水沉淀凝固,制取 PBT/尼龙 66 分子复合材料,并对其相分离行为进行了研究。研究发现,所得复合材料薄膜在光学显微镜下是透明的,没有发现相分离现象。将材料加热到尼龙 66 熔点以上时,用 SEM 观察到 $2.7 \mu\text{m}$ 大小的明亮区域,表明相分离发生。

Tsou 等^[19]以玻璃化转变温度 -60°C 的聚环氧乙烷(PPrO)作为树脂基体,与经 KH 离子化后的聚对苯二甲酰对苯二胺盐(PPTA-K⁺)共同溶解在 DMSO 中,使用大量的乙醚作为沉淀剂,制备分子复合材料。当 PPTA-K⁺ 含量由 0 增加到 10%,复合材料拉伸强度增加 750%。

张卓等^[20]用共溶剂共混沉淀法制备了热致液晶聚酰胺/尼龙 66 分子复合材料。DSC 研究结果表明,不同组成共聚物的熔点和结晶度均发生明显下降,当聚酰胺液晶含量达到 50%,体系相容性达到最佳。FTIR 结果表明分子复合材料中液晶高分子与尼龙 66 分子间存在氢键。氢键的存在使共混体系为连续微结构,没有发生相分离。

溶液共混共沉淀法制备分子复合材料具有简单、易操作、反应条件温和等优点,但刚性增强相和柔性基体二者的良溶剂的选择较困难。

3.2 熔融共混法

熔融共混法主要用于热致液晶高分子(TLCP)/热塑性树脂(TP)的熔融体系。TLCP 的强度和刚度,使熔体在剪切应力下的挤出或注塑加工过程中产生“原位复合”增强微纤,从而达到增强的效果。热致液晶高分子在与热塑性树脂共混过程中,不但能够形成纤维起到增强复合材料的作用,同时它还能作为分子间的润滑剂,有效降低体系的粘度。采用熔融共混的方法,可得到高模量,高耐热性能分子复合材料。熔融共混法通常选用聚芳酯液晶高分子、尼龙、芳族聚酰胺液晶高分子作为增强相,选择聚丙烯、聚醚亚胺(PEI)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸己二胺(PHMT)等热塑性树脂为基体。

王月欣等^[21, 22]采用甲苯-2,4-二异氰酸酯对氨基的聚甲亚胺进行封端,制备大分子活化剂——酯化聚甲亚胺,进而引发 ϵ -己内酰胺熔体开环发生阴离子聚合得到聚甲亚/尼龙 MC。通过 FTIR 和 WAXD,对大分子活化剂的结构和晶型进行了表征。共聚物的力学性能测试表明,随着聚甲亚胺用量的增加,复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度增加,明显优于聚甲亚胺/尼龙 6 原位聚合复合材料。X 射线分析表明,复合复合材料除了出现尼龙 6 中的 α 晶型的衍射峰外,还显示出 γ 晶型的衍射峰。

Xu 等^[23]采用一系列的三嵌段共聚物聚己内酰胺-聚对苯基对苯二胺-尼龙与聚对苯二甲酰对苯二胺制备分子复合材料。DSC 分析结果表明,当三嵌段共聚物中刚性基与柔性基比例适宜时,以三嵌段共聚物作为分散相,采用熔融法得到的分子复合材料熔融流动性得到改善,柔性嵌段物与刚性嵌段物末端的连接使三嵌段共聚物与树脂基体之间的相互作用和相溶性得到提高。

周彤辉等^[24]通过熔融共混过程中原位接枝的方法制得聚丙烯酸丁酯接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯(SiO_2 -g-PBA/PP)复合材料。结果表明,少量纳米粒子的加入即可对 PP 起到同时增强增韧的作用,制备 SiO_2 -g-PBA/PP 的适宜工艺条件为熔融共混温度 180°C ,共混时间 10min,转子转速 60r/min。微观形态观察表明,纳米粒子与聚合物基体间具有良好的界面结合,这一点从对材料动态黏弹行为的研究中得到进一步证明。

熔融共混方法具有简单有效且易放大等优点,但其较大的熔体粘度导致其分子间的分散不及溶液分散体系。

3.3 原位聚合法

原位聚合法是指在柔性聚合物(或单体)基体中溶解或熔融刚性棒状聚合物分子单体,然后提供聚合条件发生聚合,生成的刚棒聚合物分子均匀分散在柔性基体中的方法,形成原位分子复合材料^[25](如图 7 所示)。通过选择不同聚合单体可以制备出多种分子复合材料,如选用刚性的功能高分子(如导电高、隔热高分子等)进行复合可得功能性原位聚合物分子复合材料;用尼龙作为基体,刚性聚氨酯为增强相制得了聚氨酯/环氧树脂分子复合材料等。

Jang 等^[26]采用原位聚合法在双酚 A 型聚碳酸酯(PC)溶液中合成聚苯乙烯(PS),制备出 PS/PC 分子复合材料。通过电镜和光学显微镜观察复合材料是部分互溶体系,直径 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 的 PC 高分子分散在 PS 连续相中,PC 相中包含有 PS/PC 微相。复合材料的热稳定性和拉伸性较纯 PS 均有较大提高。

Cowie 等^[27]将经苯基异氰酸酯改性过的醋酸纤维素(CTC)分别溶解在甲基丙烯酸酯(MA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)中,在光引发剂(Daro Cur-1173)存在的条件下,紫外照射引发 MA、MMA 分别发生本体聚合。当 CTC 浓度低于临界浓度 33%(wt)时,溶液体系呈各向同性,当 CTC 浓度在 33~45%(wt),体系呈向列性。动态力学热分析仪(DMTA)和 SEM 研究复合材料的机械性能和形态时发现,当 CTC 浓度为 45%(wt)时,复合材料的拉伸强度较纯 CTC 增加 250%,CTC 浓度小于 45%(wt)时,体系呈单相体系,没有发生相分离。

Hwang 等^[28]在多肽物质 PBLG 溶液中合成 PMMA,制备出具有压电性的 3mm 厚薄膜。实验发现,PBLG/PMMA 复合体系的机械性能与压电性能没有特定的联系。复合材料在经高温处理后较纯 PBLG 仍能保持很好的压电性和热稳定性。

Xu 等^[29]采用原位聚合的方法合成了导电聚吡咯与柔性链聚合物的“分子复合材料”。以 PPy/

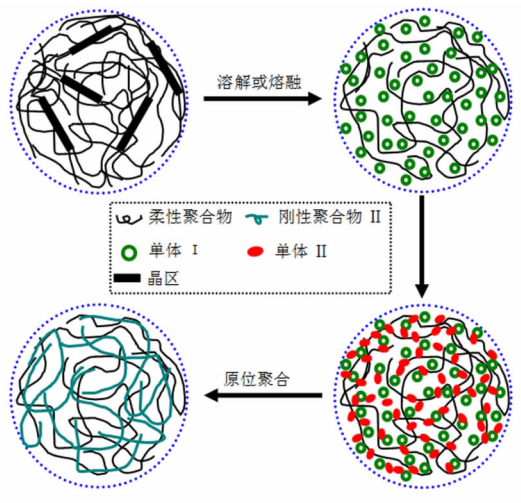


图 7 原位聚合制备分子复合材料示意图

Figure 7 Flow chart of the preparation of molecular composites by *in situ* polymerization

Nafion 为例,聚吡咯的掺入使 Nation 的模量增加 3 倍,抗张强度没有变化而应变显著降低。SEM 照片显示导电 PPy 的微区直径为 80nm 左右。由于 Nation 膜的亲水性,复合膜的离子导电率相当高。

李红宾等^[30]采用原位聚合法制备 PPTA/PVDF 分子复合材料并与传统溶液共混法进行比较,结果表明 PPTA 与 PVDF 分子间的氢键增强了二者间的相容性。当 PPTA 含量较高时,溶液共混物的微观形貌呈现明显的分相结构(如图 8 所示),而原位聚合分子复合材料呈连续相结构,且原位聚合分子复合材料的拉伸强度要明显高于溶液共混物的强度。另外,作者直接将 PPTA/PVDF 原位聚合溶液体系经浸没沉淀相转化法制备平板 PPTA/PVDF 多孔分离膜^[31]。该分离膜的机械强度、亲水性及耐污染性能均较纯 PVDF 分离膜有明显提高,这归因于原位聚合法制备的 PPTA 与 PVDF 分子间良好的相容性和分散性。

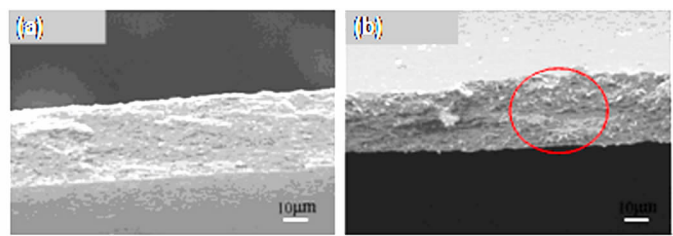


图 8 不同方法制得的 PPTA/PVDF 共混材料横截面电镜照片(×2.0 k)

(a)原位聚合;(b)溶液共混法

Figure 8 Cross-sectional FESEM images of different PPTA/PVDF blends (×2.0 k)

(a) *in situ* polymerization; (b) solution bending

分子复合材料中的增强相刚性棒状高分子一般溶解性差,熔点较高,溶液共混或者熔融共混制备分子复合材料时较难熔溶,这就限制了复合材料的成型加工。原位聚合法将刚性棒状高分子单体及柔性聚合物都溶解在柔性基体聚合物的溶剂里,克服了刚性棒状高分子不熔不溶,或只能使用强酸作为溶剂的缺点。所得复合物材料中刚性高分子均匀分散在柔性基体中,可以溶解在一般溶剂中形成稳定性极好的溶液,长久放置甚至高速离心也无法将两者完全分离。这也造成了原位聚合分子复合材料中刚性高分子的分子质量往往无法进行定量表征。

4 分子复合材料相容性

自从 Takayanagi 和 Helminiak 等在二十世纪七八十年代提出分子复合材料的概念后,相继有不同学者对这类新型复合材料做了研究。分子复合材料最重要的特征是硬段分子在柔性基体中的分散横向尺寸在纳米级别范围内,即硬段分子呈单分子分散于基体中,以达到最大限度的增强效果。如果硬段大分子横向尺寸超过纳米级别这个限度,增强效果将降低;若横向尺寸继续增大,增强效果将最终降到与传统的纤维增强性能相当。所以,为了使得刚性分子呈单分子状态分散于基体中,目前分子复合材料的研究重点主要是为了增强共混组份间的相容性,主要集中在以下两个方面。

4.1 对现有刚性聚合物进行改性或开发新型刚性聚合物

近年来一些学者研究了具有相似主体结构的共混组份并制备分子复合材料。Tang 等^[32]采用刚性棒状的聚酰亚胺-聚(苯均四酸二酐-对苯二胺)(PMDA-PDA PI)/柔性基体聚(酰胺-酰亚胺)-聚(偏苯三酸酐酰氯-4,4'-二氨基二苯醚)(TMAC-ODA PAI),通过热亚胺化得到分子复合材料。DSC 谱图中的单峰表明二者间相容性良好,材料性质如热性能、介电性和机械性能与共混比例不是线性关系,然而,复合材料的介电及机械性能与共混比例呈非线性关系,且存在一个突变点,即 PMDA-ODA PI/TMAC-ODA PAI=40/60(wt/wt%)。AFM 微观结构观察发现 PI 与 PAI 在分子水平上不是完全相容体系,但在纳米尺度上其相容性取决于组份间比例。Wang 等^[33]通过熔融己内酰胺,其中含有聚酰胺共聚物(HPN),通过阴离子开环聚合(ROP)得到的聚酰胺(PA,尼龙 6)与 HPN 的原位共混物,从而得到分子复合材料。与纯 PA 6 相比,复合材料的韧性、弹性模量和强度同时得到提高。DMA 和 DSC 结果表明,二者间氢键的形成导致容性较好,通过 POM 和 XRD 表征证实,球晶尺寸显著降低和相关链段的可移动性导致机械性能的同步提高。

为了增加聚合物间的相容性,一些新型刚性分子被开发出来,如侧链含有液晶链段和无定形苯乙烯/马来酸酐的嵌段聚合物的刚性分子-聚(4,4'-二氨基 2'-氯苯甲酰苯胺二酰胺)(PLCI)^[34]、聚甲亚胺^[25]、聚倍半硅氧烷^[35]和烷氧基取代的吩噻嗪衍生物^[36]等。另外,Janicki 等^[37]成功将 PA 6/LCO 分子复合材料通过干湿法纺制出高性能增强纤维。

4.2 刚柔聚合物间引入分子间作用力

为了制备出真正的分子复合材料,Viswanathan 等^[15, 38]对刚柔分子间氢键做了大量研究和优化。通过优化分子结构如聚(苯乙烯-4 乙烯基酚)和 液晶聚氨酯-双(季戊四醇外围)联苯(BHHBP)-TDI,控制无定形聚合物分子链上形成分子间氢键的基团间的距离,使形成分子间氢键的基团扭向一侧,分子间氢键得到最大程度的提高,从而得到相容性良好的分子复合材料。

Teramoto 等^[39]采用共溶剂法以 DMF 为溶剂,将有机溶剂木质素(OSL)及其醋酸衍生物(OSL-Ac)与乙酸乙烯酯(PVAc)、聚(*N*-乙烯基吡咯烷酮)(PVP)、聚(*N*-乙烯基吡咯烷酮醋酸乙烯酯)[P(VP-co-VAc)]等聚合物进行共混,在 THF 中成膜。DSC 测试表明,OSL 与 PVAc 不相容,而不管 OSL(-Ac)的乙酰化程度如何其均能与 PVP 形成均相共混物。当 VP 含量 $\geq 30\%$ (mol)时,OSL 可以与其形成均相物。均相共混物的形成是由于 OSL 中的一OH 基团与 VP 中的一C=O 基团间形成氢键所致。Jang^[26]采用原位聚合法制备了聚苯乙烯/双酚 A 聚碳酸酯(PS/PC)分子复合材料,实验发现此体系为部分相容体系,柔性聚合物分散时的熵增以及 PC 碳酸盐和 PS 苯环之间可能形成的 $n-\pi$ 复合体是导致部分相容的原因。作者进一步研究发现,PC 的分子尺寸对聚合物间相容性有较大影响,这种影响主要是由于共混时的混合熵的增加导致的 PC 及 PS 间 $\eta-\pi$ 复合体的增强所致^[40]。

5 展望

分子复合材料作为一种新型复合材料,其开发可以极大地扩展新型高性能复合材料的种类。虽然目

前对分子复合材料的研究已经取得一定进展,然而还有一些亟待解决的问题:

(1)刚性增强相与柔性基体之间相差极大的热力学性质导致聚合物的选择尤其是刚性增强相的选择受到局限;

(2)在分子复合材料的制备方法中也存在一些问题,如共溶剂共沉淀法中良性共溶剂的开发,原位聚合中刚性高分子的分离及其分子量的定量表征,熔融共混方法中如何降低熔体粘度来提高分子间的分散性等;

(3)分子复合材料中刚性增强相多易发生取向而使其不能呈分子水平分散在柔性聚合物基体中;

(4)目前研究的重点是在刚柔两相间相容性的提高上,而两相间的结构模型的建立对研究分子复合材料的分散性及宏观性能也是很有必要的。

参考文献:

- [1] 王云英, 孟江燕, 陈学斌, 白杨. 表面技术, 2007, 36 (3): 53~60.
- [2] 郑玉涛, 梁茹, 曹德榕, 陈就记, 王东山. 新型建筑材料, 2005, 11: 4~7.
- [3] Takayanagi M, Ogata T, Morikawa M. J Macromol Sci Phys, 1980, 17(4): 591~615.
- [4] Helminiak T E, Arnold F E, Benner C L. Polymer, 1975, 16(2): 659~662.
- [5] Schartel B, Wendorff J H. Polym Eng Sci, 1999, 39(1): 128~151.
- [6] 刘雄军, 余万能, 何晓东. 化工技术与开发, 2006, 7: 14~18.
- [7] 王曙中. 纺织导报, 2002, 3: 60~64.
- [8] 刘安华, 陆林, 黎继荣. 轮胎工业, 2007 (7): 417~421.
- [9] Kong H J, Teng C Q, Liu X D. RSC Adv, 2014, 4(39): 20599~20604.
- [10] 廖肃然, 吕亚非, 李相魁. 河南科学, 1999, 17 (3): 254~256.
- [11] 黄双武, 吴美琰, 张树范. 合成技术及应用. 2006, 21 (1): 15~19.
- [12] 陈雨萍, 高建国, 李革. 高分子学报, 2000, 1: 105~107.
- [13] Tsou L, Sauer J A, Hara M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 2201~2209.
- [14] Tsou L, Sauer J A, Hara M. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2000, 38, 1369~1376.
- [15] Viswanathan S, Dadmun M D. Macromolecules, 2002, 35: 5049~5060.
- [16] Takayanagi M. Pure Appl Chem, 1983, 55(5): 819~832.
- [17] Chuah H H, Kyu T, Helminiak T E. Polymer, 1989, 30: 1591~1595.
- [18] Wang C S, Goldfarb I J, Helminiak T E. Polymer, 1988, 29: 825~829.
- [19] Tsou L, Sauer J A, Hara M. Polymer, 2000, 41: 8103~8111.
- [20] 张卓, 何伟, 郭鸿俊. 宇航材料工艺, 2006, z1: 38~41.
- [21] 王月欣, 荆占山, 瞿雄伟. 高分子材料科学与工程, 2006, 22 (4): 246~250.
- [22] 丁会利, 吕建英, 姬荣琴. 河北工业大学学报, 2004, 33 (1): 6~10.
- [23] Xu J R, Zhang Y, Zhang Q L. Polymer, 2001, 42: 2689~2693.
- [24] 周彤辉, 阮文红, 王跃林. 复合材料学报, 2007, 24(3): 45~51.
- [25] Wu D Z, Qu X W, Bai Z W. Polym Mater Sci Eng, 2003, 89: 502~503.
- [26] Jang L W, Lee D C. Polymer, 1999, 41(5): 1749~1756.
- [27] Cowie J M G, Arrighi V, Cameron J. Polymer, 2001, 42: 9657~9663.
- [28] Hwang Y, Je Y, Farrar D. Polymer, 2011, 52: 2723~2728.
- [29] Xu Y, Wang P, Qian R. Rheologica Acta, 1986, 25(3): 239~245.
- [30] Li H B, Shi W Y, Zhang Y F, Zhou R. J Polym Res, 2015, 22(2): 41~50.
- [31] Li H B, Shi W Y, Zhang Y F, Zhou R, Zhang H X. Appl Surf Sci, 2015, 346: 134~146.
- [32] Tang J G, Yu G Q, Wang Y. Abs Pap ACS, 22: U464~U464.
- [33] Wang X J, Yang G S, Zheng Q. Macromol Mater Eng, 2007, 292(2): 197~205.
- [34] Hao X J, Stenzel M H, Barner-Kowollik C. Polymer, 2004, 45(22): 7401~7415.
- [35] Taylor-Smith R E, Choi K M. Polym Mater Sci Eng, 2000, 83: 237~238.
- [36] Choi D H, Jun W G, Oh K Y. Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol, Sect A, 2002, 377: 281~284.
- [37] Janicki J, Baczek M. Fibers Text East Eur, 2007, 15(5/6): 27~29.

- [38] Viswanathan S, Dadmun M D. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(10): 779~782.
- [39] Teramoto Y, Lee S H, Endo T. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125(3): 2063~2070.
- [40] Jang L W, Lee D C. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87(10): 1610~1618.

Recent Progress on High-performance Composites-Molecular Composites

LI Hong-bin^{1 *}, SHI Wen-ying¹, SU Yu-heng¹, ZHANG Hai-xia¹, QIN Xiao-hong^{1, 2}

(1. *School of Textiles Engineering, Henan Engineering Laboratory of New Textile Product Development, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450007, China;*
2. *College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

Abstract: Molecular composite is a kind of rigid/flexible polymeric composite where polymer components are dispersed at the molecular level. Molecular composite extends the concept of fiber-based macro-composite to the molecular level. It has the advantages of high strength and high modulus. As a category of high-performance composites, the research and development of molecular composites is of great significance to the development and innovation of high-performance composites. In this paper, the composition, preparation methods and the compatibility control of polymer pairs in molecular composite were introduced. Moreover, the details of the present research of molecular composite were well described. Finally, some problems deserving further research of molecular composites were presented and the development prospect of molecular composites was prospected.

Key words: Molecular composite; Rigid reinforcement; Flexible matrix; Dispersion; Compatibility