

D10.高分子材料

分会主席：蹇锡高、王玉忠、李光宪、徐坚、张立群

D10-K01(Keynote)

新型杂萘联苯高性能高分子材料及应用研发进展

蹇锡高

大连理工大学

D10-K02(Keynote)

新型生物基橡胶的设计、制备与应用

张立群

北京化工大学

橡胶是国防工业和国民经济的基础行业，是一种重要的战略原料。合成橡胶以石油等化石资源为原料，在能源、资源与环境都受到严重挑战的今天，以大量不可再生的能源、资源消耗为代价的现代合成橡胶工业正面临着严峻的考验。为了实验橡胶的可持续性发展，本研究从太阳能资源出发，利用生物基单体设计、制备新型的生物基橡胶，并对其应用进行了探索。本研究设计、制备得到的新型生物基橡胶主要包括生物基聚酯橡胶、衣康酸酯橡胶、大豆油橡胶，其中：（1）生物基聚酯采用的是二元酸（如丁二酸、衣康酸、癸二酸）和二元醇（如丁二醇、丙二醇）通过熔融缩聚得到的，采用多种单体可有效的抑制聚酯的结晶，衣康酸的引入可提供双键作为交联点，从而使合成的聚酯可通过通用橡胶加工方法制备成生物基聚酯橡胶，该橡胶具有优异的耐油性能，因此可作为耐油橡胶取代目前的丁腈橡胶和丙烯酸酯橡胶；（2）衣康酸酯橡胶是由衣康酸先与单醇如丁醇、异戊醇等酯化得到康酸酯，然后与异戊二烯以及第三单体如乙烯基吡啶、甲基丙烯酸缩水甘油酯等共聚得到，异戊二烯单体的加入可提供双键交联点，而第三单体可提供橡胶与白炭黑和石墨烯之前良好的作用力来提高填料的分散。该橡胶已经成功制成轮胎胎面材料，滚动阻力达到 B 级；（3）大豆油橡胶是利用癸二胺与环氧大豆油进行开环反应，利用胺基既可与环氧反应使分子量长大，又能与环氧大豆油中心的甘油酸基团反应从而破坏交联结构，从而成功合成具有可加工性能的大豆油橡胶生胶，开环反应得到的羟基作为交联点，二元酸酐为交联剂，制备得到大豆油橡胶，纯胶的强度可达到 8.5MPa，且在 5~50℃ 范围内具有优异的阻尼性能，有望应用于阻尼材料领域。

D10-K03(Keynote)

今日海洋防污材料

张广照，马春风

华南理工大学

海洋生物污损是指海洋微生物、动物和植物在海洋设施表面吸附、生长和繁殖，形成的生物垢。它对海洋工业和海事活动有巨大影响，是海洋工程装备如船舶、油气开采平台、风电平台、核电站等无法回避且必须解决的全球性难题。使用防污涂料是最有效、经济和方便的解决方法。目前占据全球约 90% 市场份额的是基于杀生型防污涂料，主要依靠重金属离子的毒杀作用实现防污目的，由此也造成了严重的海洋生态的破坏。随着人们对海洋环境保护的日益关注和环保法规的日益严格，研究开发环境友好型防污材料十分重要。本报告主要介绍近年来环境友好海洋防污材料的进展，特别是由本团队发展起来的“动态表面海洋防污”的策略和生物降解高分子基海洋防污材料的性能与应用。

D10-K04 (Keynote)

长碳链半芳香尼龙 PA10T 聚合新技术—悬浮聚合

黄险波

金发科技股份有限公司

近年来，随着汽车、电子电器、航空航天、军工、化工等领域对塑料材料要求的提高，耐高温特种工程塑料的市场需求急剧扩大。其中耐高温聚酰胺类材料具有热变形温度高、耐磨、耐疲劳、高强度、高抗冲等优异性能，应用前景广阔，预计到 2020 年，全球耐高温聚酰胺的总需求量将达到 25 万吨。我国汽车、电子电器等行业对耐高温聚酰胺的需求也迅速增长，预计 2020 年全国需求量将超过 15 万吨。

聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 是以对苯二甲酸与癸二胺为原料经缩合聚合制得的长碳链半芳香特种聚合物材料, 兼具耐热性和低吸水性优点。PA10T 熔点 (316°C) 较高, 采用传统熔融聚合工艺时, 因反应温度窗口窄, 副反应难以控制, 因此 PA10T 的产业化技术一直未有实质性突破。

该技术采用固相悬浮聚合新技术, 以水为反应介质, 反应物分散在水中聚合。该技术的优势是: (1) 反应温度 (<250°C) 远低于聚合物熔点, 反应温度窗口宽, 易控制, 避免了树脂高温降解的问题; (2) 逐步聚合反应在以微米尺寸分散在连续相水中的固相颗粒中进行, 传质传热均匀, 效率高; (3) 产物通过固液 (气) 分离直接得到, 工艺简单易行。

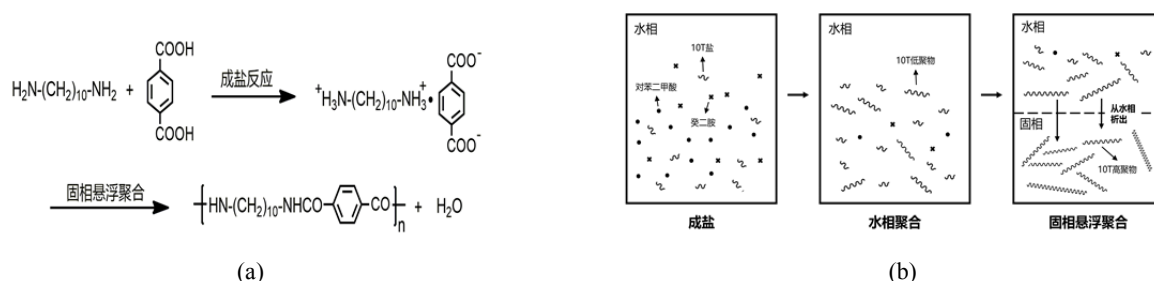


图 PA10T 聚合反应机理(a)及固相悬浮聚合示意图(b)

PA10T 固相悬浮聚合反应的基本过程如图所示。单体癸二胺和对苯二甲酸以水为介质进行成盐反应, 生成 10T 盐; 10T 盐微溶于水, 在水中发生酰胺化反应, 得到低分子量的 PA10T 预聚物; PA10T 预聚物不溶于水, 从水中析出, 得到固相 PA10T 预聚物颗粒悬浮于水中; PA10T 预聚物随着体系温度、压力的升高及水蒸气的排出进一步发生逐步聚合, 达到预定分子量后通过固液 (气) 分离得到粉体产物。

本项目首次采用完全自主知识产权的固相悬浮技术及配套的工艺与装备实现了 PA10T 的产业化。

D10-K05(Keynote)

新型旋转挤出流变仪

王琪

四川大学

D10-K06(Keynote)

高性能纤维创新研发与超高性能工程化进展

徐坚, 朱才镇, 陈鹏, 刘瑞刚, 赵宁, 范星河, 李建龙

中科院化学研究所 宁波材料所 深圳大学 北京大学 上海化工研究院

基于高分子的分子设计、溶胶-凝胶(sol-gel)转变精确调控, 成功制备具有指定组成和结构的高性能聚合物纤维材料。

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维是本世纪初我国未能规模生产的国防关键材料之一。提出纤维制备新思路 and 新技术, 明确原丝致密化是 PAN 碳纤维高性能化的瓶颈之一, 通过调控成型过程中凝胶结构, 成功实现了 PAN 原丝和 PAN 纤维的超高性能化。发展和完善了系列分析表征方法, 为国内主要碳纤维企业和科研院所研发高性能碳纤维免费提供宏量的结构分析测试数据, 推动了高性能纤维发展, 为国产碳纤维复合材料应用做出贡献。

超高分子量聚乙烯纤维(UHMWPE)是全球三大高性能纤维之一, 发达国家迄今仍严禁对我国出口高性能产品。提出了 UHMWPE 聚合原位增塑-高效溶解-冻胶纺丝的创新思路, 解决原料制备、低温纺丝和大分子降解等难题, 成功制备出超高性能 UHMWPE 纤维, 并形成自主知识产权的专利技术。

基于聚合物分子设计, 制备出具有自主知识产权的新型聚芳香族聚合物, 可以溶解于有机溶剂中, 易于加工成型, 所制备材料耐温>450°C, 原材料成本<4 万元/吨。

D10-K07(Keynote)

聚合物/无机杂化胶体微球的制备及其性能与应用

陈坤林, 陈敏, 范闻, 武利民

复旦大学

聚合物/无机杂化胶体微球既可以利用聚合物的可塑性、易加工性和无机物的热力学性能、以及二者的功能性，通过其组装甚至还可以产生新的光、电、磁等性能。既有草莓结构、核-壳结构，又有不对称结构、空心结构等，在新型复合材料、高效催化、药物载体、光电器件、能源材料等领域具有重要的应用。

本课题组在前期基于有机-无机之间的静电、酸碱等非共价键相互作用机制构筑了一系列杂化胶体微球及其空心微球的基础上，近年来进一步探讨了其新的性能和应用，包括用于自修复功能涂层、光电探测器、超分辨光学成像等。

例如，纳米 SiO₂ 和 TiO₂ 颗粒为 Pickering 乳化剂，通过 Pickering 乳液聚合制备了包覆 FAS 的 UV 刺激响应性微胶囊，用自修复超疏水涂层。

又如，将胶体微球分散在水相体系中，通过油-水界面组装成了致密的单层颗粒薄膜。通过多次组装还可以构筑不同顺序的双层或多层颗粒薄膜。形成的胶体颗粒薄膜透明、无支撑衬底，可以转移到各种基材上。高温处理后可以进一步形成结晶好的空心微球薄膜，蒸发沉积金属电极后，成功地构筑了基于半导体空心微球薄膜的 UV 光探测器。

再如，发展出纳米固流体法将 15 nm 的 TiO₂ 纳米粒子组装成半球或超半球，用于光学显微镜的成像，分辨率可以达到 45nm，大大超过了 Abbe 极限分辨率。

References:

1. Chen KL, Zhou SX, Wu LM, *ACS Nano.*, 2016, 10, 1386.
2. Chen KL, Zhou SX, Yang Shu, Wu LM, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25, 1035
3. Hu LF, Chen M, Shan WZ, Zhan TR, Liao MY, Fang XS, Hu XH, Wu LM, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 5872
4. Chen M, Zhou SX, Wu LM, *Adv. Mater.*, 2013, 25, 5343
5. Fan W, Yan B, Wang ZB, Wu LM, *Sci. Adv.*, 2016, 2, e1600901.

D10-K08(Keynote)

环境响应型智能开关膜

褚良银

四川大学

环境响应型智能开关膜是基于仿生材料而发展起来的一类新型功能膜。环境刺激响应型智能开关膜由多孔膜基材和能感应外界环境刺激的聚合物功能开关两部分构成，这类膜能够根据外界环境中的物理和/或化学因素的变化来改变聚合物功能开关的构象，从而改变开关膜的有效孔径和渗透性。智能开关膜由于结合了智能聚合物的响应性和多孔基材膜本身良好的机械强度等诸多优点，在化学/生物分离、水处理、控制释放等许多领域具有重要的应用价值，是膜科技领域里的研究热点[1-3]。本报告将介绍环境响应智能开关膜的研究新进展。

参考文献:

- [1]L.Y. Chu, *Smart Membrane Materials and Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 2011.
- [2]L.Y. Chu, R. Xie, X.J. Ju, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2011, 19: 891-903.
- [3]Z. Liu, W. Wang, R. Xie, X.J. Ju, L.Y. Chu, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45: 460-475.

D10-01 (Invited)

高分子材料可持续发展中面临的主要挑战

乔金樑

中国石化北京化工研究院

高分子材料为人类的可持续发展做出了不可替代的重要贡献，同时其难以克服的缺点也限制了其发展。例如，高分子材料比重小，在天空和水面随处可见，使之成为著名的白色和黑色污染。其可持续发展存在的主要问题包括：

1. 工作时间短，寿命长，还会降解成微粒。这些微粒已经污染了海洋、河流和我们的饮用水。
2. 主要来自于化石原料，会成为碳税征收的重点。
3. 主要产品的技术和投资门槛都很低，出现严重过剩局面的可能性很大。

高分子材料产业必须克服上述三大问题，才能保持持续、健康发展，为人类的可持续发展继续做出贡献。本文将对如何克服这三大问题进行讨论。

D10-02 (Invited)

同步辐射 X 射线散射在线研究高分子吹膜加工

张前磊, 纪又新, Sarmad Ali, 赵浩远, 李立夫, 李良彬

中国科学技术大学

高分子薄膜广泛用于农业、包装、信息、能源等领域, 不仅与我们的衣食住行密切相关, 也是航空和国防等高新技术的关键材料。高分子薄膜主要通过流延、吹膜和双向拉伸等加工方法制造, 是一个典型的多加工参数与多加工步骤的复杂过程。我们研制了与同步辐射 X 射线散射技术联用的吹膜装置, 实现了吹膜加工过程中多尺度结构的在线研究 (如图 1 所示)。

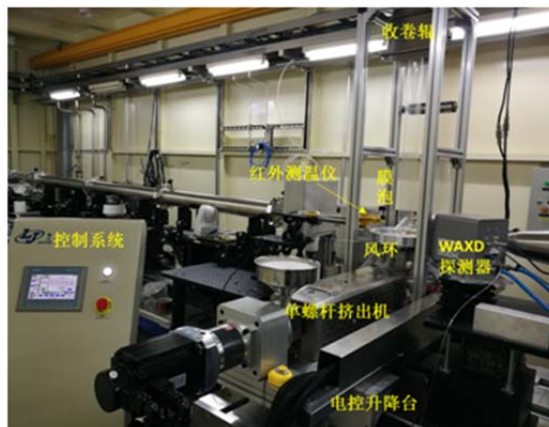


图 1

通过分析离口模不同位置处膜泡的 X 射线散射数据, 我们发现聚乙烯吹膜加工过程中经历了熔体网络拉伸-晶体成核-可变形晶体网络-不可变形晶体骨架的多步骤结构演化过程, 定义出各结构转变阶段的结构与分子参数和加工参数的关系。其中可变形晶体网络的形成和演化阶段对光学和力学性能至关重要。

D10-03(Oral)

石墨烯/热塑性聚氨酯多孔复合材料的吸波性能研究

李姜, 郭少云

四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室

碳系填料填充的高分子基复合材料因为力学性能和耐环境性能优异、质量轻、易加工等优点常被用来制备吸波材料。随着吸波材料应用领域的不断扩展, 对其吸波性能的要求也与日俱增。

优异的吸波性能要求材料必须满足阻抗匹配和衰减特性。但碳系物质作为填料存在一个突出的矛盾: 当含量较高时, 材料的电阻率降低, 难以满足阻抗匹配特性; 而当含量较低时, 又难以满足衰减特性。因此, 对于高分子材料和碳系物质组成的吸波材料而言, 如何平衡阻抗匹配和衰减特性是实现优异吸波性能的关键。

本文以热塑性聚氨酯 (TPU) 为基体, 石墨烯为碳系填料, 采用相分离发泡法制备了石墨烯/TPU 多孔复合材料。通过控制发泡倍率和填料含量, 调节和提高材料的吸波性能。结果显示: 发泡过程能够在不损害阻抗匹配特性的情况下, 提高材料的衰减特性, 因而改善了材料的吸波性能, 且这种改善作用在较高石墨烯含量下更为明显; 这是因为, 较高的石墨烯含量更有利于在泡孔壁上形成良好的导电网络, 提高了材料的衰减特性。但是过高的石墨烯含量破坏了材料与空气之间的阻抗匹配, 从而使吸波性能下降。再者, 材料的吸波性能能够通过调节材料厚度得到进一步的提升。具体地, 当填料含量为 0.82vol%, 厚度为 1.8mm 时, 石墨烯/TPU 多孔复合材料的最小反射损耗为 -32.0dB, 有效吸收频宽为 4.7GHz, 而其密度仅为 0.29g/cm³。此外, 由于 TPU 基体的存在, 该多孔复合材料还具有良好的柔韧性, 十分适合作为贴片型吸波材料来使用。

D10-04(Oral)

纤维增强功能化硅树脂及其复合材料

姜波, 刘丽, 黄玉东

哈尔滨工业大学

硅树脂因耐高温、耐紫外等特点而广泛应用于航空航天等领域。传统硅树脂采用高温固化，严重制约了其应用范围。紫外光固化硅树脂具有绿色环保、速度快、可室温固化等特点，从而克服热固化的缺点。引发剂是紫外光固化体系中最重要的重要组成部分，二苯甲酮是使用最广泛的夺氢型光引发剂。但小分子二苯甲酮有毒性、臭味、易黄变以及易迁移等缺点，导致树脂性能下降。因此为克服小分子二苯甲酮的缺点，我们合成了系列的可聚合型二苯甲酮，并研究了不同引发剂紫外引发硅树脂固化的机理。

另外，制备纤维增强硅树脂基复合材料，通过预浸成型工艺，研究制备硅树脂基复合材料的界面性能和力学性能。

D10-05(Oral)

高性能 HDPE 基材料制备成型新方法及其应用研究

况太荣，彭响方

华南理工大学

通过加工成型新方法调控聚合物微观形态结构，是实现高分子材料及制品高性能化的重要途径。在我们近期研究中，考察了振荡推拉复合力场强度对 HDPE 制品的综合性能影响，最终通过大量实验和分子动力学模拟结果发现：随着力场强度的逐步增加，制品晶体形态结构由皮层至芯层逐渐发生变化，如球晶的细密化和 shish-kebab 串晶的形成；同时，在适当的振荡推拉复合力场作用下 HDPE 制品的机械性能（包括拉伸强度、杨氏模量、弯曲强度、弯曲模量及冲击强度）表现出明显优于传统注塑制品。研究结果有助于理解振荡推拉成型的 HDPE 制品的机械性能与多层次晶体结构之间的关系，为制备高性能 HDPE 制品提供理论指导。

通用塑料工程化是改性塑料产业发展的重要研究方向。针对工程塑料的昂贵价格、难加工性等问题，在常规工程应用中寻找可替代的通用塑料显得越来越迫切。基于振荡推拉复合力场所表现出来的优势，本课题组继续研究了复合力场和 UHMWPE 协同耦合作用对 HDPE 基共混物的结构与性能影响，旨在实现通用塑料 HDPE 工程化。结果表明：耦合作用下 UHMWPE 的长链结构能够使共混物的松弛时间大大延长，进一步促进内部分子取向，形成致密 shish-kebab 取向串晶结构；得到的 HDPE/UHMWPE (70/30) 制品的拉伸强度、杨氏模量、冲击强度大幅度提升，甚至已超过大多数工程塑料（如 PBT, PET, POM, PC, PA66, PEEK 等）。此外，其耐磨性能也均优于 HDPE、UHMWPE 及多数工程塑料。因此，通过耦合作用制备得到的 HDPE 基材料具有较高的工程应用潜能并有望替代部分加工难度大、原料成本高的工程塑料。

本课题组进一步研究了振荡推拉复合力场作用下 nano-HA 的分散及其对 HDPE 基材料的结构与性能影响，并对其作为人工仿生替代材料的可能性进行了相关体内外生物学评价。结果显示：复合力场作用有助于 HA 纳米粒子在 HDPE 基体中的良好分散，且形成的高度取向 shish-kebab 结构赋予材料优异的机械强度，其拉伸强度、杨氏模量、冲击强度分别达到 95.1MPa, 4199.8MPa 和 58.4kJ/m²，远高于商业化 HAPEX 骨替代产品性能（分别为 20-30MPa, 1GPa 和 8kJ/m²），并且体内、外结果表明所得材料具备良好的生物相容性。研究结果为高效、大规模制备高性能 HDPE/HA 人工骨替代材料提供了一种新途径和可能性。

D10-06(Invited)

多功能聚酰亚胺材料分子结构调控与性能研究

张秋禹，雷星锋，田力冬，连如贺

西北工业大学

在航天领域，聚酰亚胺（PI）常被用作航天器的防护材料。太空环境中存在的原子氧（AO）会对 PI 产生刻蚀导致其氧化降解并引起性能退化。为了避免 PI 在太空环境中的性能衰退，要求 PI 必须具有优异的抗 AO 性能。本研究采用水解共缩合法合成了一种双氨基 POSS，将其与亚胺单体共缩聚得到了一系列不同 POSS 含量的杂化 PI 薄膜。性能检测表明，杂化膜的最低 AO 剥蚀率仅为纯膜的 3%，但脆性明显。为了提升力学性能，本研究合成了一种氨基修饰的超支化聚硅氧烷（HBPSi），同样通过共缩聚方法得到了杂化 PI 薄膜。当 HBPSi 的质量分数为 29.7 wt% 时，最低 AO 剥蚀率降至纯膜的 7.9%，抗 AO 性能虽稍逊色于 POSS PI，但其拉伸强度与断裂延伸率可分别维持在 80 MPa 与 15%。

目前常用的 PI 材料虽为热塑性，但由于分子链刚性大，致使该类材料一旦成型将不再具备可塑性，出现损伤时亦无法自修复。本研究以动态共价化学为手段，首先设计合成了一种氨基封端的双酰亚胺大分子单体，以其作为二胺，通过胺-醛希夫碱缩合反应，制备了一种聚酰亚胺-聚亚胺杂化材料，首次实现了酰亚胺与亚胺在分子尺度上的杂化，将具有动态特性的有机高分子材料的力学强度与热性能提高了一个等级：杂化材料拉伸强度接近 100 MPa，模量接近 2 GPa，玻璃化转变温度 > 270 °C，5% 质量损失温度高达 420 °C，可与双马来酰亚胺树脂相媲美，同时杂化材料分子骨架中的 C=N 键赋予了最终材料优良的多次成型性及自修复特性。

本研究还利用静电纺丝技术制备了一系列具有不同功能性的 PI 纳米纤维，通过改变环境湿度及致孔剂用量，实现了对 PI 纳米纤维多孔结构的有效调控。以聚乙烯基吡咯烷酮为致孔剂，成功制备出了具有贯通孔结构的 PI 纳米纤维，比表面积可达 $67.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ，对 200°C 机油的吸附量高达 57.4 g/g ，循环使用 10 次后吸附效率可保持在 80% 以上。通过改变环境湿度及溶剂种类，制备出了仅在表面具有孔隙的 PI 纳米纤维，其水接触角为 155.3° ，对水滴的粘附力为 $236.4 \mu\text{N}$ ，体现了优异的超疏水高粘附特性。结合该特性，将 PI 多孔纳米纤维作为基材，通过喷雾法使磁性壳聚糖液滴“钉”在纤维表面，通过快速蒸发、洗涤等过程，得到具有多孔结构的磁性壳聚糖颗粒。该方法效率高且节能环保，所制备的磁性壳聚糖颗粒对 Cu^{2+} 的吸附量高达 188.68 mg/g ，循环使用 8 次后，吸附效率仍保持在 85% 以上。

D10-07(Invited)

高分子药物载体用于多药耐药肿瘤的研究

周绍兵

西南交通大学

化疗是目前治疗癌症的主要手段，然而肿瘤细胞普遍存在的多药耐药性 (multidrug resistance, MDR) 常导致化疗失败，成为肿瘤治疗的一个主要难题。为了克服肿瘤细胞的多药耐药，我们研究了一种可随肿瘤微环境变化尺寸可改变的高分子胶束纳米药物载体。该载体可将阿霉素药物直接运送进入细胞核，可有效克服肿瘤的多药耐药。同时，为了提高药物的传递效率，我们通过静电纺丝技术将高分子胶束纳米药物载体装载到可降解高分子纤维中，用于肿瘤的局部埋植治疗。该载体可显著提高药物在肿瘤部位的富集，减少给药次数，提高药物的治疗效果。

D10-08(Oral)

含微量碳纳米管与 β 成核剂的等规聚丙烯/弹性体共混体系结构与性能研究

陈妍慧, 樊倩, 杨松, 李万正, 张秋禹

西北工业大学

聚丙烯具有优异的综合性能，广泛应用于食品包装、家庭用品、医疗器械、汽车等领域。但因聚丙烯缺口冲击强度低，特别是低温下韧性较差，较大地限制了其应用的拓展。物理共混增韧改性因工艺简单、成本较低、易推广等优势而被广泛采用。研究者在聚丙烯中引入弹性体、纳米粒子或者 β 成核剂都可在一定程度上提高聚丙烯的韧性。他们还尝试着将弹性体与纳米粒子、纳米粒子与 β 成核剂、弹性体与 β 成核剂同时引入聚丙烯，发现两种组分之间具有一定的协同作用，可进一步提升韧性。为充分揭示这三种组分共存时对聚丙烯韧性的影响及增韧机理，本项工作在聚丙烯中添加微量碳纳米管 (0.05wt%) 与 β 成核剂 (0.1wt%) 以及不同含量的弹性体 (分别为：三元乙丙橡胶 (EPDM)、乙烯-辛烯共聚物 (POE)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS))，研究弹性体种类、分散相形态、碳纳米管状态与分布、结晶度及 β 晶含量等对于共混体系韧性的影响，揭示共混体系的增韧机理。研究发现低温 (-20°C 、 -10°C 与 0°C) 下，EPDM、POE、SBS、SEBS 的增韧效果依次降低；室温 (-20°C) 下，SEBS 增韧效果最佳，POE、SBS 次之，EPDM 最差。室温下当弹性体含量为 30wt% 时，含 SEBS、SBS、POE 与 EPDM 的共混体系，冲击强度分别达到了 18.54 kJ/m^2 、 44.2 kJ/m^2 、 51.66 kJ/m^2 、 62.4 kJ/m^2 ，是纯 PP (2.8 kJ/m^2) 的 6.6 倍、15.8 倍、18.5 倍与 22.3 倍。韧性的提升与不同种类弹性体相形态紧密相关，而相形态则受到碳纳米管与 β 成核剂分布的影响。

D10-09(Oral)

高性能自修复橡胶的分子设计与研究

吴锦荣¹, 彭燕¹, 黄光速¹, 蔡历恒², David A. Weitz²

1. 四川大学高分子科学与工程学院

2. John A. Paulson School of Engineering and Applied Science, Harvard University

橡胶在汽车工业、航空航天、轨道交通、武器装备、机械设备、运动器械等军事和民用领域中有广泛的应用，统计数据表明 2016 年我国橡胶消费总量达 500 万吨。这些橡胶一般采用共价键硫化，不可自修复，回收利用难，造成严重的环境污染问题。因此，可重复利用的自修复橡胶成为目前世界各国研究的热点。自修复橡胶通常是基于可逆非共价键交联形成的超分子弹性体，其中可逆非共价键包括氢键、金属配位键、离子键、 π - π 络合等，这些键具有动态络合和解络合的特性，可以赋予橡胶自修复的功能，然而这些键的键能低于共价键，使得自修复橡胶的力学性能较差，难以满足实际应用要求^[1]。

为了解决这一问题,本工作一方面通过离子键聚集形成大小不同的微相分离聚集体,另一方面通过氢键交联和共价键交联并用,分别在自修复橡胶中集成弱网络和强网络。弱网络在应力作用下优先断键,耗散能量,扮演了牺牲键的作用^[2];而强网络则赋予材料较高的力学性能和回弹性。基于以上方法设计制备的材料,其断裂韧性高达 32 kJ/m²,拉伸强度达 30M,超过天然橡胶的力学性能。与此同时,由于离子键的动态可逆性,又使得其具有较好的自修复性能和多重形状记忆功能。优异的性能使得该自修复弹性体可望在高性能阻尼材料和结构材料等领域得到应用。

D10-10(Oral)

活性高分子聚合物的合成及含电气石功能材料的制备

胡应模, 李梦灿

中国地质大学(北京)

电气石是一种环状硅酸盐矿物材料,在受到外部压力或温度变化的刺激时会产生永久电动势,具有产生负氧离子和辐射远红外线的功能,是一种人体保健功能的矿物材料;为了开发其广泛的应用领域,人们针对电气石的表面有机化改性进行了探索,并且与聚合物进行复合制备了多种电气石功能材料,如复合沥青,复合纤维等;若能将电气石粉体直接引入到聚合物中制备含电气石的功能聚合物,对功能聚合物的制备以及电气石的高附加价值的应用均有极为重要的意义。前面我们通过对电气石的表面改性制备可聚合的有机化改性电气石,然后与单体进行共聚反应制备了多种含电气石的功能共聚物,具有优良的负氧离子释放、远红外辐射和机械力学性能。

本文通过乙酸乙烯酯和丁二酸酐先进行了共聚反应,制备了含有酸酐活性基团的高分子聚合物 P(SA-VA),利用该活性高分子聚合物对电气石进行了表面改性,将电气石引入到了共聚物中制备了含电气石的功能聚合物,通过 IR、XRD、SEM、EDS 对其结构进行了表征。实验结果表明, P(SA-VA)的酸酐基团与电气石表面的羟基发生了键合反应,电气石粉体被成功的引入到共聚物中,得到了含电气石的功能聚合物,具有优良的分散性和储存稳定性;且该含电气石功能聚合物成膜后具有良好的力学性能和优异的负离子释放量、远红外辐射性等性能。

D10-11(Invited)

胶体光子晶体的制备和应用

宋延林

中国科学院化学研究所

光子晶体的结构色彩以及特殊的光调控性能,使其在高端颜料、发光、高灵敏检测及传感器等领域的研究和应用受到广泛关注。基于聚合物乳胶纳米颗粒的大规模制备与自组装精细控制,发展了纳米颗粒自组装光子晶体涂层材料,利用光子晶体结构色取代传统颜料、染料,以非金属材料实现金属色制备。同时,从纳米功能材料与纳米材料打印技术出发,将绿色纳米印刷技术应用于功能性聚合物光子晶体的图案化制备:通过表面浸润性操控微液滴,控制溶剂挥发过程中液滴中纳米颗粒的三维精细自组装,制备了具有二级精细微结构的阵列;通过精细喷墨打印的方式,将光子晶体快速自组装制备光子晶体微阵列。并发展了一系列高性能的光学传感和检测器件:利用不同的光子晶体带隙对相应波长荧光的选择性增强作用,成功地实现了单个普通化学传感器对多底物(12种阳离子)的识别与分析;利用光子晶体光子带隙的角度依赖性提供的丰富光学信息,用一种商品的荧光染料(茜素红S)成功识别12种糖类分子,发展多角度测量的动态分析方法。推动聚合物胶体光子晶体在高效发光、高灵敏光学检测等基础研究与应用领域取得突破。

D10-12(Invited)

高分子材料的超级复合及其应用

谢续明

清华大学化工系高分子所,先进材料教育部重点实验室

高分子材料的复合、尤其是多组分体系的复合一直以来都是制备新材料的重要手段。材料复合中最需面对的重要问题,一是分散,即分散相或者填料如何才能均匀分散;二是界面,即如何降低基体与填料间或组分间的界面张力、提高相容和粘结性。二十世纪以来我们的复合一直追求的就是材料的“各部等同”、“整体均匀”。而今后的复合却会越来越趋向于“局部各异”、高度精确化组装的有序非均匀结构材料。即由“均匀分散”向着“有序化的非均匀分散”过度。而界面的设计和构筑也将从单一的界面形态向着多层级界面演化。即面对更多元的复合体系的需求,多元复合材料界面的多层级键合设计必不可少。

在此我们可以想见：如能使复合体系的界面由不同强度的作用力分别组成，这样外力作用下复合材料将从弱到强，通过不同层级界面的逐次破坏诱导能量的有效耗散，则能够大幅度提高材料的力学性能，做到超级复合：材料内部有多层级能量耗散机制、功能协同、性能量级提高。

D10-13(Oral)

PVDF/PMMA 多重形状记忆材料的构筑及其性能研究

吉笑盈，沈佳斌

四川大学高分子研究所，高分子材料工程国家重点实验室

近年来，形状记忆聚合物在家用电器、封装连接、生物医药、航空航天等领域的应用越来越广泛。但是大多数形状记忆材料只能记忆一个临时形状，无法满足复杂情况下的应用需求，因而设计和开发能够记忆更多更复杂临时形状的多重形状记忆聚合物（MSMP）则受到研究者的广泛关注。MSMP 的制备可通过熔融复合、共聚、交联、接枝、自组装等方法构筑多相结构或者拓宽基体热转变温域而得到。对比于化学合成和改性手段，热熔加工方式则更加简单高效。但是传统的共混复合体系无规的相形态和有限的界面作用不利于形变过程中的应力传递和能量转换，因而难以得到优良的多重形状记忆性能。本文通过自主研发的微纳多层共挤出技术，选择具有一定相容性的聚偏氟乙烯（PVDF）和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），制备得到两相共连续的 PVDF/PMMA 交替多层复合材料。研究发现，随层数增高，PVDF 和 PMMA 在界面处的扩散作用使得多层体系玻璃化温域显著拓宽（高达 110°C），且呈现类似嵌段共聚物中周期性梯度分布的特点。这种高度连续的层空间和规整有序的界面分布，使材料具备了纯聚合物和传统共混物无法比拟的优异形状记忆性能。尤其是当层数达到 1024 层时，二重形状记忆的固定率和回复率均高达 90% 以上。此外，1024 层材料还成功实现了三重甚至四重形状记忆性，并通过纳米热分析（nanoTA）、宽频介电（BDS）以及 X 射线小角散射（SAXS）等手段对其相关机理进行了系统探究，为多重形状记忆聚合物的设计与开发提供了一个新的思路。

D10-14(Oral)

高效双光子聚合引发剂的合成及微纳增材制造应用研究

张帅，彭永虹，徐嘉靖，尹强

中国工程物理研究院激光聚变研究中心

双光子聚合引发剂是影响双光子聚合微纳增材制造分辨率的关键，通过发展具有高光引发效率的双光子聚合引发剂，能够有效提高增材制造的分辨率，为实现多尺度可控制造提供基础。

通过对引发剂分子进行 π 共轭骨架拓展，引入强供吸电子基团，形成强推拉电子效应和大分子内电荷转移量，能够有效增大分子的大双光子吸收截面。并利用紫外吸收、荧光发射、双光子吸收以及双光子聚合等性能测试，筛选出高效的双光子聚合引发剂分子。

本文以吸电性的芳酮为 π 共轭骨架基础，通过 Sonogashira 炔基化反应分别引入具有强供电性的三苯胺、吩噻嗪和咪唑结构，形成有效的推拉电子效应，实现了一系列具有明显分子内电荷转移特征目标结构的快速合成。通过光学性能测试发现，这些分子在 400nm 附近都具有强的紫外吸收和高的荧光量子产率。采用飞秒激光激发的双光子荧光法测量方法，测得了这些关于分子的双光子吸收截面。其双光子吸收截面都明显的增大，最大可达 698GM，并且在 800nm 激发波长的双光子吸收截面最大可达 479GM，具备作为双光子聚合引发剂的基本条件。之后，采用丙烯酸酯齐聚物体系为光敏树脂，在飞秒激光双光子聚合增材制造平台上进行了一系列分子的制造性能研究，其光子聚合阈值低至 20mW，制造分辨率可达 300nm。并且，能够实现有机硅、聚氨酯以及锆硅氧陶瓷先驱体等光敏材料的三维结构制造，并得到了结构完整的低密度结构。

D10-15(Oral)

非牛顿流体的震动式在线黏度测量方法研究

丁晓炯

笙威工程技术服务（上海）有限公司

在线黏度测量在各行业应用越来越广泛，测量的对象不同，流体的流变特性也不相同，在线黏度测量的方法有很多种，测量的结果会各不相同；同样的测量方法，不同的测量条件下，测量结果也会不同，本文针对各类非牛顿流体的流变特性和各种在线黏度测量方法的测量原理和实际使用情况，通过流变计算和实测，对各类非牛顿流体的在线黏度测量方法进行比较、分析，提出在线黏度实际使用过程中需要注意的问题并相应的在线黏度测量解决方案。

D10-16(Invited)

新型电子受体的设计合成与高效聚合物太阳电池

陈红征

浙江大学高分子系

非富勒烯电子受体由于其吸收强，能级可调，稳定性好等优点，近年来受到研究者的广泛关注，基于非富勒烯电子受体的聚合物太阳电池的光电转换效率已突破 14%。目前报道的大部分高效非富勒烯受体大都是基于稠环分子结构。我们设计合成了系列结构简单、易于合成的非稠环结构的非富勒烯电子受体，一方面利用分子内的非共价作用力，实现了高的空间平面性；另一方面通过引入强电负性的氟原子，增强分子内电荷转移作用，调控能级结构。经过工艺优化，基于该系列非稠环结构的电子受体和中等带隙聚合物给体 PBDB-T 的聚合物太阳电池实现了超过 11% 的光电转化效率，且器件的稳定性也得到了提高。

D10-17(Invited)

苯并噁嗪树脂及其碳纤维复合材料增韧改性的研究

王锦艳

大连理工大学化工学院高分子材料系

苯并噁嗪 (BOZ) 是一类含氮氧六元杂环的热固性树脂，它拥有许多优异的性能，例如优异的力学性能、固化零收缩、较低的吸水率、高残炭率等。但是，BOZ 树脂脆性较大、抗冲击性能较差，限制了其应用。本文旨在不牺牲 BOZ 树脂强度和耐热性的前提下，提高 BOZ 树脂的韧性。

首先，以 1,1,1-三羟甲基丙烷三缩水甘油醚 (TMPTE) 和 9,9-二(4-羟基苯基)芴 (BHPF) 为单体、四丁基溴化铵 (TBAB) 为催化剂，一步法合成了超支化聚醚型环氧 HBPEE。然后，将其作为增韧剂来改性苯酚-二氨基二苯甲烷型苯并噁嗪 (MDA-BOZ)。结果表明，含有中等数均分子量 ($M_n=3900$) 的 HBPEE-2 增韧剂拥有最佳的综合性能。5wt% HBPEE-2 和 5wt% HBPEE-3 添加量的杂化树脂的冲击强度、弯曲强度和储能模量得到了同步的提升，此时 HBPEE 在杂化树脂中并未发生相分离。

其次，本文将杂萘联苯聚芳醚砜联苯共聚物 (PPBES)、超支化环氧 (HBPEE) 和 PA-6 粒子引入到 CF/BOZ 复合材料层间。结果显示，CF/BOZ/PPBES/HBPEE/PA 复合材料较未改性复合材料性能 G_{IC} 提高了 177%，弯曲强度提高了 9%，弯曲模量提高了 17%，ILSS 提高了 19%，同时保证了 T_g 不下降。SEM 研究结果表明，由于碳纤维束的阻挡作用，PA 粒子在层间富集，为阻挡层间裂纹扩展提供了有力的帮助。其次，PPBES/BOZ 固化体系形成了相反转结构，有利于韧性的提高。最后，HBPEE 提高了分子内空穴，有利于钝化裂纹前沿，并且 HBPEE 改善了 PPBES 和 BOZ 之间的相容性。

本文制备了 HBPEE 接枝的氧化石墨烯 (GO-HE)，并将其作为增韧剂改性 BOZ 树脂。研究结果显示，在 0.05wt% 添加量时，BOZ/GO 和 BOZ/GO-HE 的冲击强度分别提高了 88% 和 139%。对于添加量 0.05wt% 的 BOZ/GO-HE 杂化树脂，弯曲强度提高了 14%，同时弯曲模量提高了 10%。将 T700 碳纤维分别与纯 BOZ、BOZ/GO、BOZ/GO-HE 复合，模压成型的方法得到了 CF/BOZ、CF/BOZ/GO 和 CF/BOZ/GO-HE 复合材料。研究结果显示，GO-HE 的增韧、增强效果优于 GO。当 GO-HE 添加量为 0.05wt% 时，复合材料性能提升最明显： G_{IC} 提高了 160%，弯曲强度提高了 26%，弯曲模量提高了 19%，ILSS 提高了 16%。

D10-18(Oral)

基于二价金属离子配位的机械力响应动态高分子材料

王占华, 夏和生

四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室

动态高分子通常指分子结构含动态键如 *Diels-Alder* 键、双硫键、特殊酯键、金属-配体键、氢键等的聚合物，具有自修复、刺激响应、形状记忆等功能，是目前高分子科学研究前沿。动态键在外场刺激作用下可实现“断裂-重新生成”可逆的转化从而使材料呈现不同的特征。例如，动态交联聚合物在室温下可为交联聚合物而在高温下呈现热塑性特征。动态键断裂后可重新生成使动态聚合物材料具有自修复行为。具有自修复、形状记忆、刺激响应、可重复加工等功能的动态聚合物及复合材料在电子器件、工程机械、医疗器件、电子皮肤、组织工程、药物释放、3D 打印等领域有很大的应用潜力。目前存在以下关键科学问题：(1) 与常规共价键联结高分子材料相比，含动态键高分子材料强度还需要进一步提高；(2) 动态自修复

性能与力学性能的矛盾问题，即软材料容易修复，而硬材料难修复；（3）常规热刺激修复时间较长，需要发展快速、远程、定时、精确定位的动态过程刺激方式。

将二价金属离子与氨基以及硅氧键之间形成的配位键引入聚乙烯亚胺以及聚氨酯体系中，形成金属超分子配位聚合物，在紫外光照射下，金属离子的配位构型发生变化，引起大分子链发生运动，实现表面裂痕修复。我们利用红外光谱成像技术对材料在修复前后的化学变化进行了表征，证实了金属离子与氨基以及硅氧键之间形成的配位键是实现自修复的主动动力。另外，我们将锌离子-咪唑配位键引入嵌段聚合物中，制备了聚焦超声响应的荧光聚合物囊泡，在聚焦超声作用下，分子链上的弱金属配位键优先断裂，导致两亲性结构破坏，囊泡发生瓦解，荧光淬灭，重新加入金属锌离子又可以诱导组装，荧光恢复。我们进一步研究发现，在锌离子存在的条件下，其与羰基的配位作用可以使脲键具有动态性，基于此性能我们制备了一系列具有自修复功能的聚脲材料。

D10-19(Oral)

室温自修复 Co-PDMS 超疏水膜的制备及性能研究

刘丽莉，梁帅，单玉兴，黄亚文

西南科技大学

超疏水材料在自清洁、减阻、防腐蚀、防冰等领域有着广阔的应用前景，受到广泛的关注。但是超疏水材料自身的不稳定性限制了其在实际生活中的应用。引入自修复功能将提高材料使用的安全性、提升材料的使用寿命，同时还可以保证在特种功能材料领域使用的材料的使用性能平稳。本论文主要着眼于室温自修复多功能超疏水材料的构建及性能研究，通过在 PDMS 中引入可逆配位键制备 Co-PDMS，利用二氧化硅纳米粒子构建材料表面的拓扑结构得到超疏水 Co-PDMS@SiO₂，通过涂覆法获得能够修复大尺度结构损伤的多功能超疏水膜。在室温条件下，Co-PDMS 修复效率超过 90%，Co-PDMS@SiO₂ 的接触角超过 150°，在对 Co-PDMS@SiO₂ 超疏水膜施加贯穿性损伤之后，在室温下进行修复，可实现结构和超疏水功能的同时修复。此外，Co-PDMS 和 Co-PDMS@SiO₂ 还具有溶致变色能力。

D10-20(Oral)

超支化聚合物的合成、产业化及其应用

张道洪^{1,2}，郭文强¹，于成龙¹，陈良¹，王怡莓¹

1.中南民族大学

2.武汉超支化树脂科技有限公司

超支化聚合物具有高度支化的三维球状结构、大量的活性官能团、粘度低、流体力学体积小、可一步法合成、与线形高分子材料相容性好等优点，已在塑料增强增韧改性、塑料流动改性、颜料分散、无溶剂树脂等领域展现出优异的应用前景。本文主要阐述在 8 项超支化聚合物领域国家自然科学基金项目的支持下，我们课题组近 10 年在超支化聚合物，特别是热固性超支化聚合物的设计制备、增强增韧机理及其产业化应用的研究成果，主要内容包括：（1）超支化环氧树脂的合成方法研究，包括酯化反应法、醚化反应法、硅氢加成反应法、硫醇-烯烃点击法等，（2）原位增强增韧机理研究，（3）超支化聚合物的产业化及其应用研究。

D10-21(Invited)

高分子分散&稳定液晶共存体系的构筑及温控调光膜的制备技术

杨槐

北京大学

在液晶（LC）领域中，有两种重要的 LC/高分子复合材料体系，即高分子分散液晶（简称 PDLC）材料和高分子稳定液晶（简称 PSLC）材料体系。在实用 PDLC 膜中，高分子基体含量较高，一般在 30~60 wt%左右，因而 PDLC 膜具有良好的力学性能、稳定性能、大面积加工性能，已经大规模产业化。但是，PDLC 膜的常态为强烈的光散射状态，其透明态需要施加持续的较高的电场来维持（一般在 50~85 V 左右），因此不利于节能，而且其较高的驱动电压造成了很多安全的隐患。PSLC 膜是由液晶性光聚合单体（LCM）/LC 混合物通过 UV 光固化制备而成。高分子网络可按照最初 LC 分子的取向状态进行排列，而随后 LC 分子的取向状态又被高分子网络所稳定，使 PSLC 膜可在常态下呈透明状态。然而，在可驱动的 PSLC 膜中，高分子网络含量一般比较低，通常在 3~5 wt%左右，至多不超过 10 wt%，否则 LC 分子在高分子网络的作用下难以驱

动,这就造成了薄膜的两层基板间的撕裂强度低,难以进行柔性薄膜的大面积加工,通常只能应用于玻璃基板中。为了保持上述PDLC和PSLC体系的优点、克服其各自的缺点,我们在世界上首次提出了一种全新的基于PDLC和PSLC共存(PD&SLC)体系的调光膜的制备技术。创造性的利用非液晶性和液晶性光聚合单体与液晶分子之间作用力的不同,从而导致两种聚合单体聚合速度的不同,首先使非液晶性光聚合单体优先发生聚合,然后在施加电场使液晶分子取向的情况下,使液晶性光聚合单体聚合,在液晶的微区中形成垂直取向的高分子网络。成功的构筑了新型的PD&SLC网络体系,在该体系中,液晶材料具有近晶相~胆甾相的相转变,因此,薄膜可根据外界温度变化,在低温透明态和高温光散射状态之间进行可逆切换。同时,当在薄膜中掺杂5 wt%的钨酸铯纳米粒子时,可有效的屏蔽掉95%以上近红外光(800 nm~2500 nm),进一步提升了薄膜的隔热性能。同时,由于PD&SLC体系中较高的高分子含量,可以实现薄膜的辊对辊大面积加工,具有极强的实用性,使其可作为智能调光膜广泛应用于建筑节能领域之中。

D10-22 (Invited)

用于人工骨的自增强高分子复合材料

李忠明

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

由于运动性损伤,癌症,炎症,人口总数增加以及人口老龄化,急需骨治疗手术的病患越来越多。据统计,骨移植手术是人体最常见器官移植之一,在数量上仅次于输血。高分子基骨替代材料虽具有良好的生物相容性和生物活性,但由于力学性能的不足,仅能应用在非承重或弱承重领域。研究发现,骨基本单元定向有序规则排列所构筑的层级结构是天然骨优异力学性能的本质原因,模仿天然骨的组成和结构特征而获得仿生人工骨是当今生物材料研究的重要课题。本工作在注塑过程中施加可控强剪切流动场,在骨替代材料的典型体系,即羟基磷灰石(HA)/聚乙烯(PE)复合材料中诱导PE基体生成大量取向自增强晶体,其类似于天然骨中的取向胶原纤维,实现了仿生骨结构的构筑。进一步,通过控制PE基体相对剪切场的相应,获得了梯度取向结构。所制备的仿生骨材料具有优异的强度和韧性,相比普通注塑成型样品分别提高了200%和500%。尤其是拉伸强度已达到人体密质骨范围。为改善仿生骨的生物活性,引入了生物活性玻璃(BG)与HA复配。细胞增殖实验和碱性磷酸酶测试表明BG/HA/PE材料相比于HA/PE材料具有更好的生物活性。模拟体液矿化实验表明:相同浸泡时间下,BG/HA/HDPE生物复合材料表现出更强的诱导磷灰石晶体析出能力。以上研究提供了一种高效、大规模制备高性能聚乙烯仿生骨材料的方法,所制备的材料在承重骨替代领域有良好的潜在应用前景。

D10-23(Oral)

不同纤维对室温硫化硅橡胶耐烧蚀性能的影响

闫丽伟, 邹华维, 梁梅, 陈洋

四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室

室温硫化硅橡胶具有耐候性、耐热性良好,加工成形便利等优点,广泛用作空天飞行器隔热密封材料。本文以具有优异粘接性的环氧改性端羟基室温硫化硅橡胶为基体,分别采用碳纤维、石英纤维、芳纶纤维、PBO纤维填充制备耐烧蚀复合材料。通过扫描电镜、热失重分析、热导率测试、氧乙炔烧蚀及热电偶实时监测背温等表征手段,研究了纤维含量及种类对复合材料烧蚀性能的影响、机理及规律。结果表明,碳纤维、石英纤维、PBO纤维系列复合材料的线烧蚀率均随着纤维含量的增加先减小后增大,在纤维6wt%的较低添加量下线烧蚀率达到了极小值;而芳纶系列复合材料的线烧蚀率随着纤维含量的增加逐步减小最后基本保持稳定。不同纤维系列复合材料的烧蚀性能从整体上看,PBO纤维>碳纤维>芳纶纤维>石英纤维。复合材料的烧蚀性能差异是由纤维在空气及惰性气氛下的耐热性与复合材料热导率等因素综合作用决定的。

D10-24(Oral)

导电高分子纳米复合材料的导电粒子可控分布及性能调控

王明, 石玉东, 李杰, 陈艺夫, 谭艳君

西南大学化学化工学院

导电高分子纳米复合材料的导电性能很大程度上决定于导电纳米粒子在材料中的分布状况。近年来,作者主要以导电纳米粒子可控分布和导电纳米粒子改性为基础,较为系统地研究了导电纳米粒子可控分布对复合材料结构与形态的调控,以及复合材料性能的构效关系。具体工作为:(1)利用应力场、磁场等外场作用实现导电纳米粒子的定向排列和可控分布,

实现导电复合材料的各项异性，并利用粒子定向排列过程对高分子基体进行结构与性能调控；（2）通过导电纳米粒子共价/非共价表面改性、复合粒子等方法调节纳米粒子在聚合物基体内的分散状态及界面相互作用，实现复合材料导电性能和力学性能的平衡；（3）通过多步共混技术，将纳米粒子受限分布含量较少的高分子一相，通过粘度和温度的控制在高分子共混物中实现较少相的形成连续相，进而获得高效的导电粒子网络。通过创建若干构建高效导电粒子分布和取向排列的新方法，为制备高性能和多功能复合材料提供了新策略和新途径。

D10-25(Oral)

仿生碳量子点合成及其检测细胞中维生素 B12 的应用

王明乾, 梁莹, 吴石山

南京大学化学化工学院

钴元素是我们人体必需元素之一，是维生素 B12 的重要组成部分。维生素 B12 有助于我们发挥造血功能，并对蛋白质的新陈代谢有一定作用，还可促进部分酶生成，并有助于增强其活性。人体中维生素 B12 的缺乏会引起一系列健康问题，如低血压、瘫痪、腹泻和骨质缺陷等，因此检测细胞中维生素 B12 的含量具有重要意义。本文选用胞二磷胆碱(CDPCh)作为碳源和氮源，同时掺杂乙二胺，通过一步水热法首次合成具有优异水溶性和的较高量子产率的氮磷共掺杂仿生碳量子点(N,P-CQDs)。通过透射电镜(TEM)、红外(FTIR)、X 射线光电子能谱仪(XPS)等对 N,P-CQDs 表面分子结构和外观形貌进行了表征；同时利用 N,P-CQDs 溶液检测维生素 B12，观察其荧光淬灭情况。

从 TEM 中可以看出，合成的碳量子点分散均匀，且尺寸大小均一，这些合成的 CQDs 水溶性良好，可以很快分散于水中。从 FTIR 图中可以看到在 3420cm^{-1} 宽峰处出现了 O-H 和 N-H 伸缩振动峰， 1644cm^{-1} 处是 C=C 和 C=O 的伸缩振动峰，在 1576cm^{-1} 处是 N-H 的弯曲振动峰和 N-H 的弯曲振动峰，在 1080cm^{-1} 出现了 P-O-C 的变形振动峰，说明氮磷成功掺杂在 N,P-CQDs 表面。而且，从 XPS 谱图中可以看出 N,P-CQDs 含有大量的羧基、氨基、羟基和磷酸基团等大量亲水性官能团。

N,P-CQDs 对 Co^{2+} 体现出明显的特异性，且对维生素 B12 有着灵敏的检测能力。N,P-CQDs 在 0.4mM 的 Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶液中, Co^{2+} 对其的荧光响应最为明显, 约 80% 的荧光被淬灭。同时，N,P-CQDs 溶液的荧光强度随着维生素 B12 浓度的增大而不断的减弱，当加入维生素 B12 浓度为 $200\ \mu\text{M}$ 时，N,P-CQDs 溶液的荧光几乎全部被淬灭，其检测限达到 $81.0\ \text{nM}$ 。

D10-26(Invited)

碳基杂化材料构筑及其超级电容器

袁凯, 陈义旺

南昌大学

超级电容器由于其具有快速充放电能力、高的功率密度及较长的循环寿命被认为是最有前景的能源存储设备之一。然而，由于其相对较低的能量密度限制了其广泛应用。本论文通过共价键对石墨烯进行功能化提高其溶液加工性，再通过 C-C 偶合制备了柱撑多孔石墨烯框架材料。柱撑多孔石墨烯框架材料比还原氧化石墨烯具有更高的比表面积，更优和更稳定的孔道结构。基于柱撑多孔石墨烯框架材料的超级电容器具有高的电容性能、高的倍率性能和循环稳定性。将功能化石墨烯及 MoS_2 作为模板，在其表面原位构筑共轭多孔聚合物，得到具有三明治结构的二维共轭多孔聚合物材料，能有效克服石墨烯及 MoS_2 纳米片材料极易聚集的难关。同时，将具有三明治结构的二维共轭多孔聚合物材料作为前驱体，碳化后可得到二维杂化多孔碳材料。基于石墨烯或 MoS_2 的多孔碳纳米片具有高比表面积和导电率，可作为电极材料用于高性能超级电容器。此外，在商业化的碳布上生长 Ni 纳米管，再将 Al 掺杂的硫化钴纳米片垂直生长到 Ni 纳米管表面，得到具有多级结构的自支撑柔性碳基电极材料，充分暴露硫化钴纳米片的活性位点，提高与电解液的接触面积以达到提高比电容的目的。同时，Al 掺杂与 Ni 纳米管协同作用来提高电子、电解液离子的扩散与传输，从而提高复合电极的比电容、倍率性能及稳定性。

D10-27(Invited)

高分子材料稳定性高灵敏度快速评价方法及其应用

杨睿, 安振华, 刘璇

清华大学化工系

高分子材料在国民经济和社会发展的各个领域都得到了广泛的应用，而且，越来越多的高性能、高功能性高分子新材料还在不断涌现，这些都使得材料的高稳定性和长寿命（使用高安全性）成为重大需求，也对材料的稳定性评价和准确的寿命预测手段有强烈需求。

目前的高分子材料稳定性评价方法主要有两种：室外自然老化和实验室加速老化，定期取样测试材料的性能变化。前者是将材料试样放在具有典型气候特征的室外曝晒场中进行，周期一般几个月到几年。后者是在实验室加速老化设备中进行，周期通常为几千小时以上，实验结果存在和自然老化条件下的对应性问题。过长的评价周期严重阻碍了新材料投入应用的进程。

本课题组建立了一种新的高分子材料稳定性高灵敏度快速评价方法及系统，实时检测高分子材料在不同环境条件下的气相产物。具有如下特点：

- 评价周期仅为几个小时，极大地提高了材料评价的效率，对新材料的研发和应用将起到极大的促进作用。
- 可以实现多种老化环境因素（光/热/氧/湿/气氛）的单独应用或耦合应用，且可以对实验条件进行自由组合和设定。
- 样品用量少，mg~g 级，远低于现有评价设备，对用量极小的功能性新材料（如电子器件中的功能膜等）的稳定性评价具有突出的优点。

采用这种方法，我们对丁腈橡胶的热氧老化状态进行了评价。以丁腈橡胶中的增塑剂和抗氧剂为特征产物，表征了其老化状态。结果表明，特征产物的产生量与丁腈橡胶加速老化过程中的各项力学性能变化有很好的相关性。

采用这种方法，我们研究了聚丙烯复合材料的光氧化行为，以 CO₂ 为特征产物，研究了微米/纳米填料尺度的影响，填料表面处理的影响，并对 CO₂ 的产生机理进行了探讨。当以 CO₂ 产生速率为评价指标时，各种复合材料的稳定性与室外自然降解实验的结果有很好的 consistency。同时，还研究了复合材料光氧化受温度、湿度等条件的影响。

这种方法的灵敏度高，在几个小时内即可实现对高分子材料稳定性的评价。此外，这种方法还可以（但不限于）研究样品对某种气体的吸附/解吸特性，样品与气体的反应，光触媒对有机物的降解效果等等，有待进一步开发。

D10-28(Oral)

兼具优异阻燃和电磁屏蔽性能的热塑性聚氨酯复合材料

沈佳斌

四川大学高分子研究所，高分子材料工程国家重点实验室

与金属材料相比，导电粒子填充的聚合物基电磁屏蔽材料因其质轻、可塑、耐蚀等优点，已逐渐应用于电子电气、仪表通讯、国防军事等领域。但随着各行业对材料薄壁化、轻量化要求的与日俱增，对其电磁屏蔽性能提出了更加严苛的挑战。此外，作为防护材料，对其阻燃性能的要求也十分苛刻。因此，在低填料粒子含量下实现优异电磁屏蔽和阻燃性能，关键在于构筑具有协同作用的导电-阻燃网络。本文以热塑性聚氨酯（TPU）为基体材料，采用层倍增挤出技术制备了导电层（碳纳米管（CNT）填充 TPU 复合体系）和阻燃层（膨胀性阻燃剂（IFR）/CNT 填充 TPU 复合体系）交替排布的多层复合材料。研究表明，材料从 2 层增加到 128 层，沿平行层界面方向的电导率保持稳定，而垂直层界面方向的电导率提高近 6 个数量级，最高电磁屏蔽效能可达 38.5dB@8.2GHz，与 2 层材料相比提升了 33%。分析认为，该多层体系的电磁屏蔽机理以吸收为主，屏蔽效能的提高源于层数变化引起的吸收损耗的增加。而阻燃性能测试结果显示，层数增加对材料氧指数影响较小，但 UL-94 评级则可提升至 V0 级，表明多层体系中丰富的层界面有利于相邻层 IFR 和 CNT 粒子相互搭接形成连续炭层，且受限的层空间也有利于抑制火焰的蔓延。因此，该研究为设计和制备兼具优异阻燃和电磁屏蔽性能的高分子复合材料提供了新的思路和途径。

D10-29(Oral)

毫米级复合乳粒失稳行为研究

刘梅芳，杨璨，陈素芬，潘大伟，刘一杨，李洁，张占文，尹强

中物院激光聚变研究中心

在激光惯性约束聚变（ICF）、实验室天体物理和强场物理等研究中，热核燃料通常由毫米级聚合物空心微球装载。目前，制备这类微球通常采用微流控技术，其制备过程主要包括复合乳粒制备、复合乳粒固化和微球干燥三个阶段。稳定性良好的复合乳粒是获得聚合物空心微球的前提。为了制备稳定的复合乳粒，研究了毫米复合乳粒的失稳行为。结果表明，复合乳粒失稳行为主要表现为复合乳粒壳层聚并，内核聚并，壳层破裂导致内核进入外相，或因内、外相物质跨相迁移而出现内

核收缩或膨胀等。其失稳行为不仅与表面活性剂性质（分子结构、分子量和官能团等），也与构成复合乳粒的三相溶液性质（密度、粘度、渗透压等）和复合乳粒所在的流场环境等密切相关。

D10-30(Oral)

高热残重有机硅改性环氧树脂的设计制备及性能研究

罗杰民, 邹华维, 陈洋, 梁梅

四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室

环氧树脂广泛运用于涂覆、粘接、泡沫等各领域, 但环氧树脂存在耐热性差等问题限制了其在先进领域的运用, 有机硅提高环氧树脂耐热性则是有效的方式。本文通过硅烷偶联剂 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷 (KH560) 和甲基苯基有机硅中间体 (PMPS) 的水解缩合反应制备含环氧基的改性有机硅 (K-PMPS), 并与环氧树脂进行接枝反应, 再与环氧树脂进行共固化。改性有机硅同时含有硅甲氧基与环氧基, 能通过接枝与共固化两个途径增加有机硅与环氧树脂的相容性。硅谱核磁和红外的结果表明接枝反应与共固化的成功。扫描电镜结果表明随着 KH560 含量的增加, 有机硅分散相变小, 两相界面越来越不明显, 表明相容性改善。力学性能测试表明, 在有机硅含量不变情况下, 拉伸强度及断裂伸长率都随着 KH560 的加入显著提高。KH560 含量为 11.8wt% 时, 拉伸强度提高 40%, 断裂伸长率提高 123.7%。热重分析结果表明, 随着 KH560 含量的增加, 耐热性显著提升, KH560 含量从 0 增加到 47.28wt% 时, 热残重从 18.93% 增加到 44.21%, 增幅为 134%。

D10-31(Invited)

自组装分子伴侣调控包涵体蛋白的折叠

史林启

南开大学

过可控自组装技术模拟分子伴侣的结构与功能, 用于包涵体蛋白的高效率复性。选用两种嵌段共聚物协同自组装形成混合链段壳层的复合胶束, 其表面的两种混合链段中的一种为环境响应性聚合物, 通过环境响应在胶束表面构建形态精确可控且表面性质 (亲疏水、电荷等) 精确可调的疏水微区, 同时该链段的塌缩形成可控的三维立体空间结构, 形成类似天然分子伴侣的结构。选择溶菌酶 (Lysozyme) 为模型蛋白, 将其完全变性以模拟新生肽链, 研究了复合胶束辅助变性 Lysozyme 复性的能力, 实验表明, 在复合胶束的存在下, Lysozyme 的复性效率高达 97%。此外, 我们发现只有当自组装分子伴侣疏水微区的表面性质和目标蛋白自身性质 (分子量、疏水性和等电点等) 相匹配时, 目的蛋白才能够采用“自调节”的方式, 高效率的自发复性、解离。我们进一步使用 QCM 以及光散射等表征手段验证了自组装分子伴侣辅助变性蛋白质复性机理。该方法材料制备简单、复性效率高、适用范围广, 具有重要的实际应用价值。

D10-32(Invited)

超临界二氧化碳-膨胀乙醇法制备高性能氧化亚钴@石墨烯锂离子电池纳米复合负极材料

张楚虹

四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室

高能量密度和功率密度的新一代锂离子电池发展急需研发高性能的可替代目前商用石墨的电极材料。氧化亚钴 (CoO) 具有高理论比容量, 原料来源广、成本低等优势, 被认为是一种极具潜力的锂离子电池负极材料。但是由于其自身较差的导电性和充放电过程中较大的体积变化导致其在锂离子电池中的应用受限。因此, 如何提高 CoO 电极材料的导电性, 抑制充放电过程中的体积膨胀效应从而改善其循环稳定性具有十分重要的意义。

方法: 利用超临界二氧化碳膨胀乙醇作为溶剂, 通过水热反应和氩气氛下热处理制备了 CoO@石墨烯纳米复合材料。

结果: XRD、SEM、TEM 等测试结果显示该方法制备的 CoO 具有较好的结晶性, 形成的纳米颗粒尺寸均一, 且能够均匀、完全覆盖在石墨烯片层表面。相比直接利用乙醇作为溶剂无超临界二氧化碳条件下得到的 CoO 纳米颗粒团聚现象严重, 且无法均匀分散在石墨烯片层表面。超临界二氧化碳膨胀乙醇法合成的 CoO@石墨烯纳米复合材料电化学性能 (比容量、循环稳定性、倍率性能等) 远远优于无超临界二氧化碳条件下制备的复合电极。

结论: 利用超临界二氧化碳膨胀乙醇溶剂独特的低粘度、高扩散性和低表面张力的特性, 成功制备了结构独特的 CoO@石墨烯纳米复合材料。所制备的复合电极材料表现出良好的电化学性能。

D10-33(Oral)

含芳杂环结构生物基高分子材料高性能化、功能化研究初探

翁志焕, 戚裕, 王锦艳, 蹇锡高

大连理工大学

为缓解生态环境和石化能源的压力, 可再生的生物基高分子材料的研究已得到广泛关注。尽管如此, 设计及合成能够满足高分子材料高性能化和功能化要求的生物基单体仍然是一大挑战, 是推广生物基高分子材料应用范围并提升其对石油基高分子材料竞争优势的关键问题。针对于此, 我们从分子结构设计出发, 以非粮食来源的生物基化合物为原料, 设计合成了含氮芳杂环结构的生物基单体, 并以此单体构筑了一系列高性能、功能性的高分子材料。例如, 以生物质碳源的愈创木酚和丁二酸酐合成了含吡嗪酮结构的类双酚化合物 GSPZ, 其具有比石油基双酚 A 更高的分解温度, 可用于制备一系列高性能的环氧树脂 GSPZ-EP 及其固化剂。以 4,4'-二氨基二苯甲烷为固化剂, 和双酚 A 型环氧树脂 E51 相比, GSPZ-EP 固化后树脂的玻璃化转变温度 T_g 提高了 14 °C (187 °C vs. 173 °C), N_2 氛围下 600 °C 的残炭率提高了 1.4 倍 (46% vs. 19%), 50 °C 下储能模量提高了 60%, 同时 UL-94 的阻燃级别达到了 V0 级。上述工作丰富了含芳香杂环结构生物基化合物及其相关材料的设计理论, 对生物基高分子材料的高性能化和功能化开发具有一定的学术理论意义和实际应用价值。

D10-34(Oral)

基于动态 Diels-Alder 键交联的自诊断及导电自修复柔性聚氨酯复合材料

蒲武利, 夏和生

四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室

聚合物材料在使用过程中容易受到各种破坏, 从而导致其安全性、可持续性和使用寿命急剧下降。因此, 设计并制备自修复并具有多重修复手段的聚合物材料具有重要意义。本课题组在以往的工作中, 首次合成了一种具有 Diels-Alder 键(呋喃-马来酰亚胺加合物)的基于 PCL 的聚氨酯网络 (PUDA), 该材料具有优异的力学性能和自修复性能, 并且能够通过超声刺激实现定点修复。在本工作中, 我们将 PUDA 聚合物材料冷冻粉碎成粉末, 在表面包覆不同含量的多壁碳纳米管 (CNTs), 再通过热压制备得到 PUDA/CNTs 纳米复合材料。所得复合材料的力学性能可以通过 CNTs 的含量进行调节, 其拉伸强度可达 28.7MPa, 断裂伸长率可达 1210%。由于 CNTs 在材料中可形成隔离导电网络结构, 因此其具有优异的导电性能, Percolation Threshold (逾渗阈值) 低于 0.2wt%, 当 CNTs 含量为 3wt% 时, PUDA/CNTs 复合材料的导电率为 27.9 S/m。PUDA/CNTs 纳米复合材料具有优异的红外生热效应和电致生热效应, 且随着 CNTs 含量的增加而增强。当 CNTs 含量为 1wt% 时, 用强度 0.6 W/cm² 的红外光照射 50s 后温度升至 180 °C, 施加 40V 电压 120s 温度可升至 190 °C。因此, 该材料在遭受破坏时, 可以通过加热、红外照射、施加电压等多种方式实现自修复。当 CNTs 含量为 1wt% 时, 修复效率高达 98%, 且在循环 3 次后其修复效率仍然可达 85%。相比于传统的热修复方式, 红外照射和施加电压可对该材料进行定点修复。同时, 在电致修复过程中, 由于材料破坏处的电阻远高于其他部位, 具有更强的电致生热效应, 因此, 该材料在使用过程中, 可通过施加电压对破坏位置进行检测并及时修复。PUDA/CNTs 纳米复合材料由于其具有优异的力学性能、电性能、电热性能、光热性能等, 从而可实现在多重刺激下的自我诊断和修复能力。拓宽了聚氨酯材料的应用范围, 使其在电极、导体、传感器、飞机除冰等领域具有应用潜力。

D10-35(Oral)

双疏薄膜材料合成与成膜性能研究

尹强

中国工程物理研究院激光聚变研究中心

在惯性约束聚变 (ICF) 研究中, 为了保证柱腔内充填一定量的气体, 聚合物薄膜常用于柱腔两端激光注入窗口的封口材料。而柱腔和封口薄膜需要在低温高真空环境下使用。随着使用温度的降低, 封口薄膜会吸附大量的污染物, 污染物的主要来源为空气中的水分子和电缆塑料绝缘外皮中的邻苯二甲酸酯类增塑剂。上述污染物的存在会破坏激光传输效率, 制约了物理实验的正常开展, 并对实验数据的准确性有着重要影响。因此, 开展相关的具有自清洁功能的双疏薄膜研究, 减少封口薄膜对污染物的吸附, 对物理实验的正常开展具有至关重要的作用。

本文以一系列具有低表面能的含氟聚酰胺酸、含氟聚 α -烯烃和含氟聚丙烯酸酯为本体材料。利用无机掺杂的方法将含

氟硅烷修饰、多孔且有微纳粒径分布的二氧化硅粒子引入到高分子溶液中。上述复合溶液混合均匀后选择适当的基底进行成膜工艺探索。成膜后纳米粒子掺杂到高分子薄膜中，通过在低表面能聚合物介质中构筑粗糙表面的方法获得了具有双疏效果的聚合物薄膜。

实验结果表明，将修饰后的二氧化硅粒子与含氟聚合物通过共混法复合，利用在低表面能的薄膜表面构筑粗糙结构，可有效的提高聚合物薄膜的双疏性能，其与水、二碘甲烷的接触角提高到 131.6°和 130.3°，特别是对真空扩散泵泵油的接触角也达到 126°。该项研究可为有效降低封口薄膜表面污染物的吸附提供可行的技术方案。

D10-36(Invited)

面向大面积印刷加工的聚合物光电材料与器件

黄飞

华南理工大学

聚合物太阳能电池具有柔性、质轻、低成本印刷加工等优势。然而，大面积印刷加工的聚合物太阳能电池器件仍然存在挑战。厚膜聚合物太阳能电池更加适合卷对卷印刷工艺，为大面积聚合物太阳能电池提供了思路。我们开发了系列用于高性能厚膜聚合物太阳能电池的新材料和器件加工方法。我们通过对共轭聚合物材料进行结构设计，制备了系列基于萘并[1,2-c: 5,6-c']双[1,2,5]噻二唑单元的高迁移率共轭聚合物^[1]。这些聚合物表现出优异的平面性，较强的光吸收能力，高的载流子迁移率和良好的“face-on”堆积，采用其作为电子给体材料可以制备能量转化效率超过 11%的聚合物太阳能电池器件^[2-3]。此外，基于这一类共轭聚合物的电池器件对活性层厚度（200 nm 至 1 μ m）不敏感，在制造大面积聚合物太阳能电池器件方面显示出巨大的潜力。我们还发展了一种三元策略来制备高效厚膜聚合物太阳能电池器件。通过在二元活性层中引入第三组分高结晶给体材料，可以显著提高聚合物太阳能电池器件的性能并改善厚度依赖特性^[4]。此外，我们还发现这种三元策略能够提高全聚合物太阳能电池的器件性能并改善其厚度依赖特性^[5-6]。这些新材料和加工方法为高效厚膜聚合物太阳能电池的制备提供了新的解决方案，并在未来大面积聚合物太阳能电池器件制备方面表现出极大的潜力。

D10-37(Invited)

葡萄糖响应高分子微凝胶的合成、性能与应用

吴伟泰，兰如月，李进

厦门大学化学化工学院化学系

研究葡萄糖等常见分子的化学识别及其转换为快速、持续、更易于检测的光学等信号的机制和新材料，不仅在多种代谢和免疫疾病的分子机理研究中具有重大意义，还可为疾病诊治等提供创新的物质基础。近十年来，我们研究组通过直接采用凝集素、去辅基葡萄糖氧化酶等天然糖结合蛋白，人工合成具有特定结构的聚苯硼酸等途径，设计研发出一系列葡萄糖响应高分子微凝胶，实现了可调控响应性体积溶胀或收缩、特异性识别葡萄糖等性能，并加工制备出类似于复眼结构的微凝胶结构薄膜、隐形眼镜等器件，进而尝试用于单点法高灵敏高选择性定量检测细胞、泪液、尿液、血液中的葡萄糖浓度静态数值，也尝试用于持续监测模型酶催化反应过程、动物泪液的葡萄糖浓度动态变化；最近，我们还进一步在葡萄糖响应高分子微凝胶中负载催化剂，实现了类似于天然酶催化作用的抑制或增强现象等性能，为发展具有智能催化特征的仿生酶等提供思路。这些研究结果体现了功能性高分子材料的设计合成、物性及其在生物医药、催化和能源等的应用，为理解普遍认为极关键的问题——材料结构与性能的关系——提供了有价值的视角，并初步形成基础研究和应用研究的衔接，或具有一定科学意义和应用价值。

D10-38(Oral)

两性大豆分离蛋白基涂层的制备及其双向油水分离性能

罗玉琼，宋飞，王玉忠

四川大学，环保型高分子材料国家地方联合工程实验室，高分子材料工程国家重点实验室

为实现对油水混合物的双向分离，亲水性材料因具有水下疏油、油下疏水性质已被用于制备多种分离材料。然而，从热力学稳定的角度出发，相比于亲水性表面，疏水性表面因具有较低的表面能，因此在空气中具有较高的稳定性。在本研究中，我们制备了一种新型的疏水性复合网，该复合网通过将大豆分离蛋白（SPI）-醛基化纤维素（RFCHO）-十八胺（ODA）美拉德反应复合物过滤沉积在不锈钢网表面制备而成。其中 RFCHO 和 SPI 分别作为复合涂层的骨架结构以及粘合剂，提供粗糙表面以及亲水基团，ODA 提供疏水基团。当复合网置于空气中时，ODA 的疏水基团朝向空气表面以降低表面能，使复合

网在空气中呈现疏水性。当水接触复合网后，复合物中的链段发生重排，*RFCHO* 和 *SPI* 中的亲水基团取代 *ODA* 中的疏水基团朝向水接触表面，复合网逐渐被水润湿。因此，该疏水性复合网同时具有水下超疏油、油下超疏水的性质，在水润湿后可进行过水阻油，在油润湿后可进行过油阻水，具有可控的双向油水分离性能。此外，该复合网对多种油水混合物均具有较高的分离效率，在多次使用后仍能具有较高的分离效率，同时对极端环境（强酸、强碱、高盐）具有很好的耐受性。综上，本研究提供了一种制备可控双向油水分离材料的新思路，相较于现有的亲水性分离材料，其疏水性表面使其在空气中更加稳定。

D10-39(Oral)

曝气辅助超声化学法制备结构可控的 $\text{SiO}_2\text{@PNIPAM}$ 粒子及其性能研究

董晨, 高恒, 陈芳, 翟薇, 马晓燕, 魏炳波

西北工业大学

近年来, 由于超声化学法具有高效、清洁、反应条件温和及节能等优点, 在制备不同结构的纳米复合粒子领域显示出了极大的应用潜力。超声场在液相中传播时产生的空化效应是引发化学反应的主要因素, 但是存在作用范围有限及声场分布不均匀等问题, 降低了纳米复合材料结构的可控性。本研究据此发展了一种在较低超声功率下通过调控曝气条件实现结构可控的 $\text{SiO}_2\text{@PNIPAM}$ 的超声化学合成方法。研究表明, 在同样超声场作用下, 与“未通气-连续施加超声”工艺条件相比, 通过“通入 N_2 -施加超声”的循环作用方式制备出的 $\text{SiO}_2\text{@PNIPAM}$ 粒子接枝率提高了 2 倍; 这主要归因于当在超声过程中间歇补充 N_2 时, 既引入气泡增加补充空化核又降低声空化发生的声压阈值, 在两者协同作用下有效的强化空化作用及扩大空化作用。通过简单控制上述“通气-超声”的循环次数, 在一定时间范围内即可实现 $\text{SiO}_2\text{@PNIPAM}$ 核壳粒子壳层厚度梯度递增即核壳粒子结构可控的目标, 其中当超声作用功率为 200W 时、总时间为 36min 时, $\text{SiO}_2\text{@PNIPAM}$ 的接枝率可达 31.2%。以该方法制备的 $\text{SiO}_2\text{@PNIPAM}$ 核壳粒子作为温敏颗粒制备具有温度响应性的乳液, 发现在固定的乳液制备条件下, 粒子添加量仅为 25mg/mL 时即可获得温敏性较好的乳液, 在 25℃ 室温时, 乳液具有良好的稳定性, 储存一个月后, 乳液体积变化率小于 5%。当温度升高至 40℃, 发生明显的破乳现象。以 $\text{SiO}_2\text{@PNIPAM}$ 核壳粒子为颗粒稳定剂, 阿司匹林为模型药物溶于油相制备的载药 o/w 乳液, 在 25℃ 时储存 72 小时后阿司匹林的释放率为 40%, 当温度升高至 40℃ 时, 72 小时后阿司匹林的释放率为 80%, 载药乳液具有明显的温度控释特性。

D10-40(Oral)

光热响应型 PNIPAM/Au NRs 杂化凝胶微球的制备

胡静, 张玉迪

上海应用技术大学

以 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 为单体, 通过无皂乳液聚合法制备温度响应性的聚 (N-异丙基丙烯酰胺) 凝胶微球 (PNIPAM)。以此凝胶微球为微反应器, 通过原位还原法制备了光热响应性 PNIPAM/金纳米棒 (Au NRs) 杂化凝胶微球。分别考察了金种子溶液用量、生长溶液中 HAuCl_4 和 AgNO_3 水溶液用量对 PNIPAM/Au NRs 杂化凝胶微球微观形貌和性能的影响, 优化制备工艺条件; 采用透射电子显微镜 (TEM)、傅里叶红外光谱仪 (FTIR)、热重分析仪 (TGA)、动态激光光散射仪 (DLS) 和紫外-可见-近红外光谱 (UV-vis-NIR) 对光热响应性杂化凝胶微球微观形貌和性能进行表征。并研究了负载 DOX 的 PNIPAM/Au NRs 杂化凝胶微球在光热刺激下的可控释放。研究表明, 当金种子用量为 3mL, AgNO_3 溶液用量为 400 μL 时制备了粒径为 390nm 的 PNIPAM/Au NRs 杂化凝胶微球。

D10-41(Invited)

橡胶动力学对混炼胶流变行为的影响

宋义虎

浙江大学高分子系

纳米粒子填充可延长橡胶基体弛豫, 造成显著的补强效应, 但同时也显著增加能量耗散行为。基于橡胶基体动力学的时间-浓度叠加原理可解释混炼胶的补强与耗散行为。混炼胶的补强、耗散行为与频率、浓度有关; 频率、浓度对补强、耗散行为的影响是等价的; 混炼胶弹性模量在高频、低浓区服从爱因斯坦黏度方程或其修正方程, 而弹性、黏性模量在高浓、低频区服从粒子拥堵机理。

D10-42(Invited)

低并发症医用高分子表面构建及其医疗器械 ——从基础研究到产业化

殷敬华, 栾世方

中国科学院长春应用化学研究所

留置与介入器械应用量大面广, 品种数百个, 年产值 300 多亿元。这类器械引发的并发症(细菌感染、血栓和静脉炎等)发生率高达 4-6%, 不仅带来额外医疗支出, 而且危及患者生命。

针对留置与介入器械并发症发生率高这个行业共性难题, 发展聚电解质复合物涂层表面、杀菌-抗血栓按需转化表面、杀菌-抗血栓按需启动表面等表面构建方法, 降低了细菌感染率, 提高了血液相容性。与威高集团合作开发了抗感染、抗凝血表面功能表面构建工业平台, 率先研发成功的抗感染温度智敏型留置针, 该产品具有体温软化、抗细菌感染、静脉炎发生率低等诸多优点。

D10-43(Invited)

环氧类玻璃高分子的重塑形

吉岩

清华大学化学系

环氧树脂是常用的一类热固性材料, 将酯交换催化剂加入到二酸固化的环氧树脂中, 可以得到固化后能够通过加热再次塑形的类玻璃高分子材料(vitrimer)^[1,2]。为了拓展此类聚合物的加工方法, 我们将光热物质引入其中, 实现了光照条件下的再塑型^[3, 4, 5]; 通过滴涂溶剂, 实现了此类材料室温下的加工^[6]。在此基础上, 我们利用光和溶剂分别将此类材料用于二维材料向三维材料的直接转换^[6,7]。

[1] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler. *Science*, 2011, 334, 965-968.

[2] W. Denissen, J. M. Winne, F. E. Du Prez. *Chem. Sci.* 2016, 7, 30-38.

[3] Y. Yang, Z. Pei, X. Zhang, L. Tao, Y. Wei*, Y. Ji* *Chem. Sci.*, 2014, 5, 3486-3492.

[4] Y. Yang, Z. Pei, Z. Li, Y. Wei, Y. Ji* *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 2118-2121.

[5] Q. Chen, X. Yu, Z. Pei, Y. Yang, Y. Wei*, Y. Ji* *Chem. Sci.* 2016, 8, 724

[6] Y. Yang, E. M. Terentjev, Y. Wei, Y. Ji* *Nat. Commun.* 2018, 9, 1906

[7] Z. Li, X. Zhang, S. Wang, Y. Yang, K. Qang, Y. Qin, T. Xie, Y. Wei*, Y. Ji* *Chem. Sci.* 2016, 7, 4741.

D10-44(Oral)

基于卤代酚类氨基甲酸酯动态键的自修复聚氨酯

孙劭杰, 夏和生

四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室

自修复高分子材料在受到损伤后, 可自行修复损伤, 恢复原有性能。因此其具有很好的耐用性和使用安全性, 是目前高分子材料研究领域的热点之一。在本文中, 我们制备了一种基于卤代酚类氨基甲酸酯动态键的新型热固性自修复聚氨酯。我们先用聚醚二元醇与二异氰酸酯反应得到预聚体, 再用卤代双酚扩链, 最后用三异氰酸酯进行交联。

我们通过 NMR H¹、GPC、FT-IR、DSC、DMA 等表征手段充分证明了卤代酚化合物中的酚羟基与异氰酸酯反应为可逆反应, 生成的氨基甲酸酯键为温度响应的动态键。该动态键在 120℃以上时断裂, 在 80℃可重新生成。因此我们制备的交联自修复聚氨酯在室温为热固性, 具有较好的力学强度; 而在高温时, 动态键断裂, 交联结构断开, 材料为热塑性, 可进行热压重塑与热修复。修复实验表明, 该自修复聚氨酯具有良好的修复能力, 修复效率大于 95%。

D10-45(Oral)

烯炔配位聚合催化剂与高性能聚烯炔研究进展

黄启谷, 时子海, 付瑶, 张少蒙, 于洪超, 李红明, 王秋臻

北京化工大学

高性能聚烯炔是聚烯炔工业发展的重要支柱, 也是世界发达国家国民经济的重要战略性产业。国外大型跨国公司新技术发展迅速、新产品新牌号层出不穷, 在高技术含量、高附加值聚烯炔产品中占绝对主导地位, 对我国聚烯炔工业的发展既是

挑战也是动力。《石油和化学工业“十三五”发展指南》对聚烯烃高端化提出了要求，到 2020 年中国对于高端聚烯烃的需求量将达到 1115 万吨，产量 774 万吨，要求自给率接近 70%。据统计 2017 年我国聚乙烯进口量超过 1100 万吨，其中 mPE 除从 DOW 化学公司进口催化剂在国内 Unipol 装置上生产一小部分外，仍需大量进口，自给率约 22%。

基于传承和坚持，二十多年来我们一直坚守“高性能聚烯烃新材料与绿色制备技术”研究方向，（1）首先提出了“聚烯烃梦”及其三部曲：一是烯烃/极性单体共聚物的研发并开展了相关工作；二是提出了无助催化剂的烯烃配位聚合概念，开展了无助催化剂的烯烃配位聚合研究；三是无金属（Free-metal）烯烃配位聚合催化剂的设计与研发；（2）提出了非对称性给电子体概念，基于我们的催化剂研发了高熔融指数高等规 iPP，以及聚丙烯微观结构的调控与分析；（3）发现了新型给电子体，拓展了给电子体的定义，基于我们提出的离子型给电子体概念研发了高效载体型 Z-N 催化剂及超高分子量聚乙烯；（4）提出了负载型催化剂的新制备方法，研发了高氢调载体型 Z-N 催化剂及高性能聚乙烯管材料专用树脂；（5）提出了内给电子体的新合成方法与合成途径，研发了生物基绿色环保型高效丙烯聚合催化剂及高透明高等规聚丙烯；（6）研发了单中心催化剂及高性能聚烯烃，揭示了主(辅)配体中强吸电子基团的作用与影响规律，提出了单中心催化剂的高效负载方法，解决了单中心催化剂负载量低、易脱落、聚合时产 H₂ 问题；（7）提出了树脂-树脂、树脂-纤维、纤维-纤维、树脂-弹性体、纤维-弹性体、弹性体-弹性体等不同结构性能的大分子之间的反应方法，研发了多结构、多组成、集成性能的有机高分子材料，拓展了材料基因组学的理论和方法；（8）提出了氟功能化聚合物制备新方法，研发了氟聚合物及其制备技术、高熔体强度聚丙烯。基于我们的研究基础，已与中国石油等单位有了良好的开发合作，并取得了很好的结果。

D10-46(Invited)

纤维增强橡胶复合材料

田明^{1,2}, 王文才^{1,2}, 张立群^{1,2}, 宁南英^{1,2}, 陈思献¹

1.北京化工大学

2.有机无机复合材料国家重点实验室

简述了纤维材料在橡胶工业中的应用情况、纤维表面处理及界面和高性能纤维橡胶复合材料的研究进展。分析了橡胶工业常用间苯二酚-甲醛-胶乳（RFL）浸渍体系对纤维骨架材料的表面处理原理及影响因素，介绍了纤维的各种表面预处理方法，以及近几年发展替代有毒有害 RFL 体系的环保浸渍体系，概述了橡胶-纤维界面结构及粘合研究方法，最后总结了四种高性能纤维在橡胶工业中的应用研究进展。

D10-47(Invited)

聚苯乙烯中有机磷酸酯阻燃剂的纳米复合结构

杨荣杰, 张存位, 李向梅

北京理工大学

聚合物纳米复合物是阻燃聚合物材料研究中广受关注的。蒙脱土 (MMT)通过烷基季铵盐阳离子改性，在聚合物共混加工中可以得到 MMT 插层或者剥离的纳米复合物。

我们前期的研究将 MMT 纳米复合复合到了阻燃剂中，例如聚磷酸铵（APP）、三聚氰胺氰尿酸盐（MCA）和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO），制备了 APP-MMT, MCA-MMT 和 DOPO-MMT 纳米复合物，将 APP-MMT、MCA-MM 和 DOPO-MMT 分别应用于聚丙烯（PP）、尼龙和环氧树脂中，均表现出增加了 APP, MCA 和 DOPO 阻燃作用。

在本研究中，已得到 TPP 和 BDP 纳米分散在 PS 中的纳米复合物。这就意味着液体阻燃剂也可以纳米分散于聚合物基体中。

阻燃剂 TPP 和 BDP 能溶解在苯乙烯单体中，可通过在苯乙烯悬浮聚合过程中引入 TPP 或者 BDP 来制备 PS-TPP 或者 PS-BDP 纳米复合物。含 TPP 或者 BDP 的 PS 珠粒最终产物的扫描电镜（SEM）显示 TPP 和 BDP 颗粒均匀地分散在 PS 基体中，粒子尺寸大约在 50 nm 以下。在苯乙烯悬浮聚合条件下形成的 PS-TPP 和 PS-BDP 纳米复合物的过程，提供了一种制备有机组分在聚合物中纳米分布的方法。通过耗散粒子动力学方法模拟了 TPP 纳米颗粒在苯乙烯聚合过程中的形成机理，在反应初期，TPP 以分子水平溶解在苯乙烯中，随着聚合的进行，伴随着聚苯乙烯分子量的增加，TPP 或者 BDP 分子开始逐渐聚集在 PS 基体中形成了纳米粒子。

作为对比，将 TPP 与 PS 通过传统的熔融共混挤出制备了 PS/TPP 复合物，SEM 显示 TPP 颗粒在 PS/TPP 复合物中呈无规聚集，并以微米尺寸分布。

热分析、极限氧指数、垂直燃烧和锥形量热仪等试验发现，PS-TPP 和 PS-BDP 纳米复合物比通过熔融挤出制备的 PS/TPP

微米复合物表现出了更好的阻燃性。

D10-48(Oral)

新型硬段阻燃聚氨酯泡沫的设计及阻燃性能研究

罗银富, 李杰, 邹华维, 梁梅, 陈洋

四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室

聚氨酯泡沫 (PUF) 具有密度小、比强度高、热导率低和耐化学腐蚀等优点。但 PUF 极易燃烧限制其在环保节能、医疗科学和国防军事等领域的应用, 因此 PUF 的阻燃性能亟待提高。传统 PUF 阻燃常采用添加型阻燃剂, 但存在阻燃剂迁移、与基体相容性差和力学性能下降的问题。将阻燃元素引入到聚氨酯的硬段结构中形成阻燃硬段是一种新型高效的阻燃方式。本论文利用三羟甲基氧化膦 (THPO) 与异氰酸酯进行预聚合得到阻燃硬段, 再经全水发泡成功制备得到含阻燃硬段的 PUF。红外和核磁的结果表明 THPO 已成功接入到聚氨酯硬段中。当 THPO 从 0 份增加至 60 份, 泡沫的极限氧指数从 17.8% 增加至 26.0%; 垂直燃烧达到 UL94 V-0 级。通过 SEM 观察到燃烧后的炭层的致密度明显增加。另外, 泡沫的压缩强度也从 0.019MPa 增加至 0.119MPa, 提升了 5.26 倍。通过半预聚体法将阻燃元素以共价键的形式引入到聚氨酯硬段中, 有效解决传统添加型阻燃剂与基体相容性较差、力学性能下降和阻燃剂迁移的问题。

D10-49(Oral)

聚偏氟乙烯-凹凸棒石纳米复合超滤膜的制备: 凹凸棒石长径比的影响

魏冬阻^{1,2}, 周守勇¹, 李梅生¹, 薛爱莲¹, 张艳¹, 赵宜江¹, 钟璟²

1. 淮阴师范学院化学化工学院

2. 常州大学石油化工学院

本文将不同长径比的纳米凹凸棒石 (编号 PGS-I, 长径比范围 20~25; 编号 PGS-II, 长径比范围 15~20) 掺杂到聚偏氟乙烯 (PVDF) 铸膜液中, 利用浸没沉淀相转化法制备 PVDF/PGS 纳米复合超滤膜, 考察 PGS 的添加量和长径比对 PVDF 膜微观结构及其渗透分离性能的影响。实验结果表明: 不同长径比 PGS 的添加对膜孔径影响不大, PGS-I/PVDF 膜和 PGS-II/PVDF 膜的平均孔径分别为 22.4 nm 和 23.9 nm; 低长径比凹凸棒石膜 (PGS-II/PVDF) 表面粗糙度较低、皮层厚度和总体膜厚较小, 从而导致膜纯水通量比 PGS-II/PVDF 膜高 20 L·m⁻²·h⁻¹ 左右, 同时两种膜对 1 g/L BSA 截留率分别为 99.2% 和 99.4%, 达到超滤膜水平; 另外, 与 PGS-I/PVDF 膜相比, PGS-II/PVDF 膜的孔隙率、热稳定性以及机械强度均有不同程度提升; 当 PGS 添加量为 7 wt.% 时, 两种类型的复合膜综合性能最优, PVDF/PGS 膜的孔隙率都达到 79% 以上, 拉伸强度最大, 分别达到 2.35 MPa 和 2.42 MPa。综合以上, 低长径比凹凸棒石添加量为 7 wt.% 时, 膜的综合性能最优。

D10-50(Oral)

多功能超疏水纳米二氧化硅涂层的制备与性能

王芳, 宋飞, 王玉忠

四川大学, 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室, 高分子材料工程国家重点实验室

具有超疏水性涂层的制备是当前固体材料表面领域的热点方向, 然而, 涂层的功能性、长期稳定性和基材普适性等问题一直难以解决或兼顾。我们通过将含长链烷烃的季胺盐用于二氧化硅纳米颗粒的表面改性, 再以热塑性弹性体作为粘合剂, 制备了一种具有抗菌性的半透明超疏水涂层。该涂层可通过喷涂或浸渍法涂覆到多种材料表面, 且表现出良好的超疏水稳定性、热稳定性和机械稳定性等。涂层经过高温处理或拉伸回弹处理后仍然保持超疏水半透明状态。涂层可耐水滴撞击、砂纸摩擦和胶带剥离, 对紫外光、海水、强酸和强碱都有具有耐受性。此外, 涂层表面 N⁺ 的存在使其具有优异的抗菌作用。

D10-51(Invited)

咪喃基高分子的合成及其性能

王静刚, 胡晗, 沈潇斌, 刘小青, 张若愚, 朱隗

中科院宁波材料技术与工程研究所

生物基高分子是一类以生物可再生资源为原材料经过生物或化学过程合成的高分子。以生物基高分子为基体树脂而获得

的塑料、橡胶、纤维、粘合剂和涂料统称为生物基高分子材料。生物基高分子材料避开石化资源的依赖性，具有低碳环保的优势，是一类具有可替代石化高分子材料的潜力，然而目前生物基高分子材料普遍存在力学性能差、耐热差等问题，无法在性能上与石化高分子媲美。这主要是由于在已商业化的生物基高分子几乎都是脂肪链结构，在结构上缺少刚性主链，因此发展刚性生物基高分子是生物基高分子一个重要方向。呋喃作为一种芳香化合物，主要来源于生物质资源。呋喃环和苯环相比有如下特点（如图1所示）：呋喃二甲酸是生物来源；呋喃环比苯环尺寸更小；2,5-呋喃二甲酸键角 129° ，比对苯二甲酸键角 180° 小，刚性更大；呋喃环含有氧原子，极性大，聚合物易于染色；呋喃环是药物组成结构，对身体无害。

由于呋喃结构的特殊性，以它构建的高分子具有与苯环高分子十分不同性能。本报告将介绍几种呋喃基高分子的合成及其性能，将包括呋喃基聚酯、呋喃基热固性树脂等，重点介绍了呋喃环结构特点对高分子性能的影响。呋喃基高分子表现出优于对苯二甲酸基高分子的优异性能。在工程塑料、纤维、包装材料、复合材料上有很大发展潜力。

D10-52(Invited)

基于可逆异氰酸酯化学的动态共价聚合物

刘文星，张欢，徐坚，赵宁

中科院化学所高分子物理与化学实验室

基于动态共价键交联的聚合物网络兼具动态性和稳定性，表现出自修复、可复用、拓扑结构可调、形状记忆、机械力响应等功能，相关研究受到研究者的关注。这里，我们将介绍课题组在基于可逆异氰酸酯化学的动态共价聚合物方面的研究进展。首先，我们发现在室温无催化剂条件下，脒与异氰酸酯反应可得到新型聚合物——聚脒氨酯，聚脒氨酯结构具有动态可逆性，表现出优良的机械性能和再加工、自修复性能。DFT 计算表明脒的硝酮异构体（nitron）在氨酯化反应和热可逆反应中起到了关键作用^{1,2}。进一步地，我们还制备了半结晶性的动态共价聚脒，具有优异的机械性能和回收效率。

该制备方法简便易行，为发展可回收、可复用聚合物材料提供了一种新的技术选择，并有望大大拓展传统聚氨酯、聚脒的应用领域。

参考文献：

- 1.W.-X. Liu, C. Zhang, H. Zhang, N. Zhao, Z.-X. Yu, J. Xu, Oxime-Based and Catalyst-Free Dynamic Covalent Polyurethanes. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, *139*, 8678-8684.
- 2.刘文星，张欢，赵宁，徐坚，一种基于脒的动态可修复聚氨酯及其制备方法，CN201710031150.2。

D10-53(Invited)

仿生液体复合高分子膜材料

侯旭

厦门大学化学化工学院，固体表面物理化学国家重点实验室

膜科学与技术是多相分离的研究中对石油化工领域、解决海洋污染问题、污水处理、生物医学等方面具有重要的意义。液体门控技术是把传统固液界面的科学问题转移到液液界面，把液体作为动态“门”，来实现对物质的可控输运与分离。在宏观尺度下，液体具有很强的流动性，难以形成一个稳定的结构。近期，我们的研究发现在微尺度下，液体在毛细力作用下能稳定填充在微孔道内部，形成一种液态的“门”。我们的研究主要关注仿生液体门控复合功能高分子膜的设计和开发。这些新型复合膜有望应用于有气体参与的化学反应、燃料电池、多相流体系、多相微反应、仿生微流控、胶体颗粒的制备等领域。这一研究新方向将对新一代的多相分离系统的开发提供新材料和新手段，推动多相物质输运与分离技术的发展。

D10-54(Oral)

含呋喃结构生物基聚芳醚酮树脂的合成与性能研究

鲍锋^{1,2}，王锦艳^{1,2}，宋媛媛^{1,2}，蹇锡高^{1,2}

- 1.大连理工大学化工学院高分子材料系
- 2.大连理工大学精细化工国家重点实验室

在全球石油资源供给日趋紧张，环保问题日益突出，对可持续发展需求日益强烈的严峻形势下，越来越多的聚合物研究人员已经将他们的研究重点转移到新型生物基树脂的研究与开发上。主要的手段是，以可聚合的生物基单体替代石油基单体制备新型树脂材料。在可聚合的生物基单体中，来源于糖类衍生物羟甲基糠醛(HMF)的2,5-呋喃二甲酸(FDCA)被认为是

一种很有前途的候选材料¹。另外, FDCA 的高效制备为含咪喃结构生物基树脂的研究与开发奠定了坚实的基础, 大量含咪喃结构生物基树脂被开发出来。但是研究的重点主要集中在通用工程塑料上, 如聚酯²、聚酰胺³、环氧树脂⁴等, 很少涉及到特种工程塑料, 如聚芳醚酮。在本研究中, 以 2,5-咪喃二甲酸为基础, 通过通亲核芳香取代反应, 成功的制备了两种含咪喃结构生物基聚芳醚酮树脂(PFBK 和 PFDEK), 利用 FT-IR、¹H NMR、WXR D、DSC 和 TGA 对聚合物进行了结构和性能的表征, 并与相应的石油基树脂进行了比较。FTIR 和 NMR 测试结果表明合成所得与我们的设计一致。WXR D 的测量结果表明, 所有的聚合物都呈无定形结构。生物基树脂(PFBK 和 PFDEK)在空气和氮气的大气中都表现出良好的热稳定性。计算机模拟结果表明, 咪喃结构的引入有效的增加了聚合物的自由体积分数(FFV), 因此 PFBK 和 PFDEK 的玻璃化转变温度(T_g)低于相应的石油基树脂。另外, 生物基树脂的力学性能可与相应的石油基树脂相媲美。流变试验表明, 生物基树脂的粘度明显低于以石油为基础的树脂, 从而有效的降低了加工温度。此外, 生物基树脂在有机溶剂中表现出优异的溶解性, 如 NMP 和 DMAc 等。综上, 从生物基单体出发, 成功制备了具有优良的力学性能和加工性能的耐高温特种工程树脂, 符合可持续发展的要求, 为替代石油基高性能树脂的研究添砖加瓦。

D10-55(Oral)

氧化石墨烯的表面修饰及其 TDE-85 环氧复合体系结构性能研究

张雪琴, 邹华维, 陈洋, 梁梅

四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室

氧化石墨烯凭借着优异的力学性能和片层表面丰富的含氧官能团, 在树脂基复合材料领域引起了极大关注。随着研究的深入, 为了进一步获得更高性能的氧化石墨烯/树脂复合材料, 需要对氧化石墨烯进行针对性的表面修饰以得到更好的界面性能。本文采用多巴胺(DPA)/六氯三聚磷腈(HCCP)/缩水甘油(Glycidol)对氧化石墨烯表面进行改性, 制备表面富含环氧基的氧化石墨烯(DHG-GO), 用以增强改性 TDE-85 环氧树脂。拉曼、XRD、原子力、有机元素分析以及热失重分析表明氧化石墨烯改性成功。力学性能测试表明, 随着氧化石墨烯含量增加, 复合材料的断裂伸长率显著提升, 拉伸、弯曲和压缩强度都呈现先增加后基本保持不变趋势。当 DHG-GO 的添加量为 0.075wt%时, 断裂伸长率相比于纯环氧树脂提升约 60%, 拉伸强度提升约 27%。当 DHG-GO 的添加量为 0.1wt%时, 复合材料的弯曲强度和弯曲模量分别提升 35%和 8.6%, 压缩强度提高 10.6%。通过在氧化石墨烯表面构筑富含环氧基的环境, 实现了氧化石墨烯在环氧树脂基体中良好的分散和高的界面结合强度, 成功实现极低添加量下环氧树脂强度和韧性的同步显著提升。

D10-56 (Invited)

CO₂ 开关软物质材料

冯玉军

四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室

为了克服常规刺激响应模式所存在的高能量消耗、刺激残留等问题, 本研究团队以 CO₂ 作为刺激因子, 致力于构建气体开关的软物质材料体系。本报告在介绍 CO₂ 开关的原理的基础上, 给出本实验室研制的几类典型的软物质材料体系, 包括: CO₂ 诱导的聚合物自组装—解组装、聚合物—纳米材料分散—团聚、聚合物溶液黏度的可逆调控、聚合物微球的可逆膨胀、水基泡沫的稳定和失稳等, 并介绍其潜在用途。最后, 指出 CO₂ 开关软物质材料的发展方向和前景。

参考文献:

- [1] Mu, M.; Luo, X.; Wang, W.; et al. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, 522, 10–19.
- [2] Mu, M.; Yin, H.; Feng, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 497, 249–257. Liu, H.; Lin, S.; Feng, Y.; Theato, P. *Polym. Chem.* **2017**, 8, 12–23.
- [3] Zhang, Y.; Feng, Y.; Wang, J.; et al. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4902–4904.
- [4] Guo, Z.; Feng, Y.; He, S.; et al. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 584–590.
- [5] Guo, Z.; Feng, Y.; Wang, Y.; et al. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9348–9350.

D10-57 (Invited)

新型杂化填料的制备及其丁苯橡胶复合材料

宋仕强, 刘子瑾, 张勇

上海交通大学化学化工学院金属基复合材料国家重点实验室

石墨烯纳米复合材料在学术和工业界受到了高度重视。石墨烯表面能高,容易发生团聚,在聚合物基体中难以均匀分散^[1];石墨烯与普通聚合物基体之间的界面结合较弱,从而影响复合材料性能^[2-3]。此外,通过大量填充石墨烯来实现复合材料某一性能的提高,往往导致复合材料其它性能的下降。如何在较低的石墨烯填充量下实现复合材料综合性能的改善,这些都是目前急需解决的问题。在本研究中,为了提高石墨烯与聚合物基体之间的界面作用以及调控石墨烯的空间分布状态,采用原子转移自由基聚合法合成了含聚二甲基硅氧烷和聚甲基丙烯酸缩水甘油酯链段的嵌段共聚物,并通过真空抽滤共沉淀策略制备了石墨烯纳米复合材料^[4]。由于石墨烯纳米片层的2D取向分布以及石墨烯与聚合物基体之间存在多种相互作用力(氢键作用和共价键作用)以及聚合物的优异性能,复合材料表现出高拉伸强度和高韧性相结合的特点。此外,采用可逆加成断裂链转移聚合法,设计合成了含有聚苯乙烯链段和聚甲基丙烯酸羟乙酯链段的嵌段共聚物,并通过接枝法将其接枝到碳纳米管(CNT)表面,并通过酯化反应与石墨烯复合,制备了杂化填料并进行氧化石墨烯的还原^[5]。最后通过溶液共混的方法成功制备了丁苯橡胶/石墨烯复合材料。由于杂化填料中聚苯乙烯链段与橡胶基体结构的相似性以及大长径比的CNT“串联”片层石墨烯,复合材料中石墨烯表现出了不易团聚和具有3D连续性特点。丁苯橡胶硫化体的力学性能、导热性能得到了显著的提高。

D10-58 (Invited)

多孔材料合成、表面修饰及应用

钟明强, 陈枫, 杨晋涛, 范萍, 赵正平, 周泽平, 费正东

浙江工业大学材料科学与工程学院

纳米介孔材料具有高比表面积、高表面活性及高热稳定性和化学稳定性等特点,在催化、分离、新能源、聚合物超临界CO₂发泡等领域研究十分活跃。近年来,我们对此展开了系统研究,取得了一系列创新性研究结果:

1、木质素是一种来源丰富、价格低廉的天然生物高分子材料,通过制备工艺调控、表面修饰,可得到表面微观形貌、孔尺寸及其分布不同的高度石墨化性能各异纳米活性介孔碳材料介孔碳材料。其比表面积>800 m²/g,比电容>200 F/g,循环寿命长,充放电衰减弱,在电化学电极材料领域具有应用前景^[1]。通过原位负载纳米NiO粒子,制备得到具有核壳结构的“NiO@木质素碳”纳米复合材料,研究表明其电化学稳定性优异,在超级电容器和锂离子电池电极材料上具有应用前景^[2,3]。

2、利用介孔SiO₂的高比表面积、高表面活性和及电解质链长和链段结构设计,在其表面可控引发接枝聚电解质聚合物刷,制备得到了介孔SiO₂纳米复合材料。系统研究了这种新型介孔SiO₂纳米复合材料的环境因素对纳米孔道内聚合物刷链段运动的影响规律及纳米孔道的环境响应“开-关”效应和离子检测效果^[4,5]。研究还发现,通过嵌段聚合物刷结构设计可实现紫外-可见光控制纳米孔道开关功能和离子可控传输效果^[6]。

3、利用介孔材料优异的聚合物发泡异相成核作用,成功实现了以表面化学修饰改性的介孔SiO₂为成核剂聚合物超临界CO₂微孔发泡,制备得到的微孔发泡材料泡孔细而均匀,与传统物理发泡技术相比具有重要资源和环境意义,应用发展前景广阔^[7-9]。

D10-59(Oral)

Kaolin/GO 复合物催化 ε-己内酯开环聚合

马睿, 唐伟

中国地质大学(武汉)

研发价廉易得无毒的聚己内酯(PCL)催化体系是当前的研究热点^[1]。高岭土(Kaolin)是一种天然价廉的层状硅铝酸盐矿物;氧化石墨烯(GO)表面存在的大量的羟基等含氧活性基团,能够有效改善材料的热学、力学等性能。本文将高岭土与氧化石墨烯复合,制备出安全无毒的Kaolin/GO复合物一方面含有大量的硅铝等活化中心,使其催化ε-己内酯(ε-CL)开环聚合成为可能,另一方面,其丰富的表面化学基团可以增强与链段的相互作用。

高岭土通过提纯、煅烧、酸化、硅烷偶联剂 APTES 硅烷化改性处理后,与 GO 在水溶液条件下,通过静电组装得到 Kaolin/GO 复合物,然后将其用于 ε-CL 的开环聚合。通过 FT-IR 以及 ¹H NMR 证实聚合产物分子链端羟基的存在,表明成功制备聚己内酯。通过 GPC 表征,发现聚合时间过长、温度过高会导致热解聚反应以及酯交换反应等副反应的产生,会导致分子量以及单体转化率有所下降。催化剂与单体的质量比增大表明活性中心的数目增多,可以促进催化效果,但催化剂与单体的质量比过高,反而会限制催化剂的分散。当聚合时间 48h,聚合温度 130℃,单体与催化剂的质量比为 100:1,催化效果最佳。

SEM 照片发现 PCL 为片层堆叠形貌，验证了催化剂的模板效应。通过 XRD 表征发现聚合产物具有结晶性，DSC 与 TG 测试探究不同含量的催化剂对聚合物结晶性能与热学性能的影响，表明 Kaolin/GO 复合物催化得到的 PCL 为半结晶性聚合物，随着催化剂与单体的质量比增大，结晶温度以及熔融温度略微升高，热分解温度明显提高。说明 Kaolin/GO 复合物可有效催化 ϵ -CL 开环聚合。

采用 Kaolin/GO 复合物作为催化剂具有生产成本低，催化效率高，无有毒金属配合物残留等优点；得到的 PCL 热学性能显著增强，有效避免了繁琐的二次复合加工。

D10-60(Oral)

聚乙烯醇/COFs 渗透汽化复合膜的制备与分离性能研究

赵丹^{1,2}，李梅生¹，周守勇¹，赵宜江¹，邢卫红²

1. 淮阴师范学院化学化工学院
2. 南京工业大学化工学院

聚乙烯醇 (PVA) 因其具有高亲水性、良好的耐热和耐化学性、抗有机物污染和良好的成膜性使其成为被广泛应用的渗透汽化脱水膜分离层的材料。但是，PVA 在水溶液中易溶胀而显著降低 PVA 对水渗透的选择性和膜的机械强度。共价有机骨架 (COFs) 具有高度有序结构、高比表面积、高稳定性等特点，在诸多领域得到广泛应用。本文采用化学交联和共混的方法，将 SNW-1 型 COFs 材料添加到 PVA 中制备杂化膜用于渗透汽化乙醇脱水。结果表明：随着 SNW-1 的加入，可以有效增加膜的亲水性能，SNW-1 的多孔结构为水分子传递提供了额外的选择性和自由体积空穴；此外杂化膜的机械性能和稳定性能也得到提高。

墙展

D10-P01

热塑性聚氨酯/石墨烯气凝胶导电复合材料的制备

蒋秋月¹，廖霞^{1,2}，杨其^{1,2}，李光宪^{1,2}

1. 四川大学高分子科学与工程学院
2. 四川大学高分子材料工程国家重点实验室

石墨烯由于其独特的结构和优异的物理化学性能，是改善聚合物电学性能的理想填料之一。由于石墨烯片层之间的 π - π 共轭作用，石墨烯在聚合物基体中容易发生团聚，如何实现石墨烯在聚合物基体中的均匀分散、形成有效的导电网络仍是聚合物/石墨烯导电复合材料领域的重要研究方向。将石墨烯构筑成三维网络结构的石墨烯气凝胶再与聚合物进行复合，是近年来发展出来的一种新思路，石墨烯气凝胶丰富的孔隙及其低密度特性有利于导电网络的形成。本研究以聚乙烯醇作为氧化石墨烯的交联剂，经冷冻干燥及高温热还原制备了石墨烯气凝胶 (GA)，再以石墨烯气凝胶为骨架，通过真空浸渍法制备了热塑性聚氨酯/石墨烯气凝胶导电复合材料，通过控制加工工艺实现复合材料的结构控制。实验结果表明，制得的石墨烯气凝胶具有三维网络结构，具有较低的密度和良好的导电性，制备的 TPU/GA 复合材料中，TPU 高分子层包覆在 GA 骨架上，在较低石墨烯含量下，TPU/GA 复合材料具有较高的电导率。当石墨烯含量为 5.5 wt% 时，TPU/GA 复合材料的电导率可达 58 S/m。

D10-P02

基于 RAFT 乳液聚合制备含氟双亲性嵌段聚合物

宋明明，陈栋莉，隋刚，杨小平
北京化工大学

乳液聚合因其独特的优点被广泛应用于高分子合成中，但常规乳液聚合体系复杂，制备的聚合物结构可控性差，聚合物分子量分布宽等缺陷，一定程度上限制了其应用。含氟聚合物有优异的化学稳定性、耐热性、电绝缘性、自润滑性等功能和特点，在工业的各个领域都有广泛的应用价值。但含氟烯烃类单体位阻较大，聚合比较困难，难以制备高分子量的聚合物。本文运用可逆加成-断裂链转移聚合 (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT) 合成了高分子量、窄分布的聚丙烯酸/聚丙烯酸六氟丁酯/聚丙烯酸 (PAA-b-PHFBA-b-PAA) 双亲性三嵌段聚合物。以 S-S'-(α, α' -二甲基, α'' -

乙酸)三硫代碳酸酯(S,S'-Bis(R,R'-dimethyl-R''-acetic acid)-trithiocarbonate, BDAAT)为链转移剂,溶液聚合反应合成 PAA 并加入少量 HFBA 预乳化,再在水中进行乳液反应合成三嵌段聚合物。通过傅立叶红外谱图(FT-IR)、核磁共振谱图(¹HNMR)、凝胶渗透色谱法(GPC)表征了嵌段聚合物的结构,采用了预乳化的方法,提高了反应速率,合成了数均分子量为 17 万、分布宽度为 1.6 的嵌段聚合物。

D10-P03

Kevlar 纤维增强 PA6T 复合材料的制备及性能研究

王钊^{1,2,3}, 童心^{1,2,3}, 张美林^{2,3}, 张刚^{2,3}, 王孝军^{2,3}, 杨杰^{2,3}

1. 四川大学高分子科学与工程学院
2. 四川大学分析测试中心材料科学技术研究所
3. 四川大学高分子材料工程国家重点实验室

PA6T(聚对苯二甲酰己二胺)既综合了脂肪族聚酰胺(如 PA66)易加工成型以及全芳族聚酰胺(如芳纶 1414)耐高温的优点,又克服了前者易吸水以及后者难以成型加工的劣势,同时拥有良好的尺寸稳定性,从而作为一种耐热性、热塑性工程塑料越来越广泛地应用于电子电器及汽车等领域。而与其同属聚酰胺类并拥有相似分子结构的聚对苯二甲酰对苯二胺,如杜邦公司 Kevlar 纤维,作为一种高比强度、比模量的增强纤维也早已成为轮胎帘子线、防弹材料、运载火箭整流罩等材料高强、轻质有着超高要求的领域的主体增强纤维。考虑到两者结构的相似相容性可能导致的良好界面粘接将会对复合材料的优异的性能产生积极作用,因此,本研究采用 Kevlar 纤维增强 PA6T,以期利用两者良好的界面制备轻质的高性能热塑性复合材料。采用“一步反应法”配合挤出造粒将质量分数分别为 1%wt, 3%wt, 5%wt, 10%wt, 15%wt 的短切 Kevlar 纤维混合于 PA6T 基体中。聚合物断面的扫描电镜(SEM)图像显示:纤维均匀混入树脂基体中,但部分纤维在树脂聚合过程以及挤出机双螺杆的强剪切作用下,表面破坏严重,出现大量微纤剥离,表面附着大量树脂。由于纤维与基体热膨胀系数的差异导致在降温过程中界面上的分子链提前取向,从而产生大量的成核位点,DSC 结果表明,纯树脂结晶温度为 245.5℃,熔点 287.6℃,低含量(1%wt) Kevlar 纤维可明显升高结晶温度(257℃),促进晶型结构更加完善,提高熔点(296℃)。但随着含量的增加,纤维对分子链运动的阻碍作用加剧,结晶变得更加困难,晶体完善度下降,从而熔点降低。由于界面对于分子链的稳固作用,复合材料的热失重温度(TGA)也随着纤维含量的增加产生不同程度的提升。动态力学测试(DMA)表明,纤维与树脂的复合体系储能模量(E')、损耗模量(E'')均大于纯树脂体系,但由于纤维对储能模量的作用大于损耗模量导致体系损耗角正切值(Tanδ)随着纤维含量的增加而降低。力学性能测试表明,由于低纤维含量下,纤维破坏严重,“杂质效应”反而略微削弱其拉伸及弯曲强度。但随着含量(15%wt)的提高,拉伸强度由 58MPa 提高至 112MPa,弯曲强度也由 130MPa 升至 170MPa,纤维的增强作用得到体现。

D10-P04

选择性激光烧制备具极低阈值的 TPU/SWCNTs 导电复合材料

甘鑫鹏, 夏和生

四川大学

选择性激光烧结(SLS)是一种以粉末材料为原材料直接成型的 3D 打印技术,在成型过程中没有剪切力,是加工复合材料特别是导电材料非常有效的方法。本工作结合湿法球磨和超声分散制备了单壁碳纳米管(SWCNTs)稳定的分散液,并通过溶液包覆的方法制备了可以直接用于激光烧结的聚氨酯弹性体(TPU)/SWCNTs 复合粉末。通过扫描电镜可以观察到 SWCNTs 在颗粒表面均匀分散,并考察了不同含量的碳管对复合粉体流动性的影响,发现碳管的加入提高了粉体流动性。激光烧结打印出的 TPU/SWCNTs 具有优良的导电性能和极低的逾渗阈值,在 SWCNTs 添加含量为 0.05 wt%时就具有导电性能,并且在 SWCNTs 含量为 1 wt%时电导率为 0.41 S/m,明显高于常规加工方法如热压和注塑制备的复合材料的导电性能,利用扫描电镜和透射电镜可以清楚地观察到网络结构。同时由于 TPU 良好的韧性复合材料具有优异的压阻性能,在循环弯曲过程中电阻随着应变呈周期性变化,在不同形变和频率下都具有较好的响应能力,并且在循环 1000 次后性能没有明显的下降,可以应用于传感器和可穿戴电子设备中。同时我们利用激光烧结打印出假肢模型,在不同运动形式下信号会发生有规律的变化,可以应用于监测人体运动。此外,我们还考察了不同填料对 TPU 复合材料性能的影响,主要从填料形态和长径比等方面探讨了对复合材料的导电性能和力学性能的影响。

D10-P05

光固化聚氨酯材料的合成及其直写成型应用研究

弓晓婷^{1,2}, 李波¹, 杨军校²

1.中国工程物理研究院激光聚变研究中心

2.西南科技大学

直写成型技术是指将实物通过计算机辅助设计转化为三维结构图形,再通过电脑程序控制与精密仪器相结合,将浆料从微型针嘴挤出后快速固化,堆积成具有一定结构和功能的三维结构部件。本文以对苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、聚醚多元醇 N220 为原料合成了 2 种 NCO 封端的聚氨酯,再与甲基丙烯酸羟乙酯、季戊四醇三丙烯酸酯反应引入丙烯酸双键,分别制备了双官能度、四官能度和六官能度的紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯。经光固化速率测试最终选择六官能度聚氨酯作为直写光固化浆料。浆料通过微型针嘴挤出并辅以紫外光照打印不同厚度的三维网格结构。用红外光谱表征了浆料分子结构,通过流变测试分析了浆料流变特性,通过热重测试研究了打印结构的热稳定性。结果表明成功合成了能够快速固化的光固化聚氨酯丙烯酸酯浆料;合成的浆料具有剪切变稀行为满足直写挤出要求并打印出了不同层数的网格结构;打印出的结构热性能良好。该方法可用于制备尺寸可控、精细的多孔结构,在制造轻质材料领域有着潜在的应用价值。

D10-P06

粒子长径比与剪切流动对聚异丁烯/聚氧化乙烯/棒状二氧化硅毛细悬浮液的粒子聚集态结构的影响

乔运娇, 黄亚江, 孔米秋, 杨其, 李光宪

四川大学高分子科学与工程学院

由于其微观结构的独特性与流体性质调节手段的多样性(改变组占比,反转两相流体,改变粒子表面性质等),毛细悬浮液最近几年引起了很多关注,但仍缺乏关于一系列具有良好尺寸、形状及表面性质的粒子对悬浮液的结构、性质的定性甚至是定量的研究。本文合成了异硫氰酸荧光素染色的棒状二氧化硅粒子(长径比 $AR=1\sim 10$),同时使用光学-剪切联用技术、扫描电镜及激光共聚焦显微镜研究了粒子长径比(AR)与剪切流动对聚异丁烯(PIB)/聚氧乙烯(PEO)/二氧化硅(SiO_2)毛细悬浮液的粒子聚集态的影响。研究发现,粒子长径比极大地决定着毛细悬浮液的聚集形式及稳定性。随着粒子长径比的增加,粒子聚集态在基体中从大的曲面块状团聚体变成近球形团聚体,进而变为团簇,团聚体尺寸逐渐变小,分布从不均匀的团聚状变为细密的网络;此外,粒子长径比可显著提高悬浮液的稳定性,抑制体系的沉降分层现象。剪切流动促进团聚体或团簇的进一步团聚,同时也影响其形状的变化:对于 $AR\leq 7$ 的粒子的体系,在剪切后,其团聚体的体积有增大的趋势;对于 $AR=10$ 的粒子体系,在剪切中则出现了一些中间态(多个团簇压实成新的团聚体或团簇粘接在已有团聚体表面)。本文研究可见,改变粒子长径比可以作为调节毛细悬浮液微观结构与稳定性的一种可行手段;剪切引发再团聚也为团聚体形成机理提供的新的阐释思路。

D10-P07

超支化环氧树脂支化度对其性能的影响

王怡莓, 郭文强, 陈良, 张道洪

中南民族大学

超支化环氧树脂(HERs)已被广泛用于增韧增强双酚 A 型环氧树脂(DGEBA)。然而支化度可控的 HERs 及支化度对其性能的影响仍是一项挑战。本文合成了支化度可控的超支化环氧树脂(NPEHP-n),并研究了支化度和含量对 NPEHP-n/DGEBA 混物流变性能、NPEHP-n/DGEBA 复合材料力学性能和热性能的影响规律。随 NPEHP-n 支化度和含量的增加,NPEHP-n/DGEBA 混合物的粘度、储能模量、损耗模量均降低,表明高支化度的 NPEHP-n 具有优异的流动性。随着 NPEHP-n 支化度和含量的增加,NPEHP-n/DGEBA 复合材料的拉伸、弯曲和冲击性能均有明显增加,在 NPEHP-n 含量为 9wt%时达到最大值,与纯 DGEBA 相比,其拉伸、弯曲和冲击强度分别提高了 31.7-42.8%、56.4-76.4%和 172.0-198.3%。

D10-P08

乳液法制备 ESBRSiO₂ 复合材料及性能研究

王臣¹, 孔米秋², 黄亚江¹, 严正¹, 杨其¹, 李光宪¹

1.四川大学高分子科学与工程学院

2.四川大学空天科学与工程学院

本文首先采用 3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT)对白炭黑水浆进行改性,然后将改性后的白炭黑水浆直接与乳聚丁苯(ESBR)胶乳混合制备 ESBR/SiO₂ 复合材料。使用接触角和 SEM 考察了白炭黑的改性效果,并用红外测试 NXT 改性白炭黑的接枝率。结果表明,这种方法改性的白炭黑接触角提高到了 76.7°, 红外测试表明接枝率达到 36.9%。可见,通过这种方法可以提高白炭黑的改性效果,从而提高白炭黑在 ESBR 基体中的分散性。与传统干法制备 ESBR/SiO₂ 复合材料相比,乳液法降低了复合材料加工过程中转矩,缩短了正硫化时间,且提高了白炭黑的分散性。进一步利用 DMA 对复合材料的动态粘弹性进行分析,发现乳液法制备的复合材料的抗湿滑性能提高了 13.8%。

D10-P09

电子束辐照对 PVC 结构和性能的影响

张含¹, 刘帅珍¹, 丁雪佳^{1*}, 李阳², 刘晓飞², 王国胜²

1.北京化工大学北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029;

2.河南驼人医疗器械集团有限公司,河南,新乡 453000

通过实验探究了六种不同增塑剂含量的 PVC 在 0、15、20、25、30、35 kGy 等 6 个辐照剂量下光学性能、力学性能、断裂形貌和热性能的影响。光学性能结果显示,随着辐照剂量升高,材料的黄度指数增加,透光率和雾度均呈下降趋势,其中,增塑剂含量较低的 PVC 变化幅度较大,而增塑剂含量较高的 PVC 变化趋势相对平缓,表明增塑剂含量较高的 PVC 具有更好的耐辐照变色性能。力学性能结果显示,增塑剂含量较高的 7603 型号的 PVC 的拉伸强度和断裂伸长率随辐照剂量增加而略有降低,其余 5 种 PVC 都呈上升趋势,但其变化范围不大。扫描电镜结果显示,辐照前后材料的断裂表面均有裂纹,表明材料为韧性断裂。辐照后,电子束破坏材料的内部结构,外延起始分解温度减小,热稳定性略有降低。综合以上研究结果可以看出,增塑剂对于 PVC 材料辐照后发生黄变有良好的改善效果,且其它性能辐照后没有很大变化,不影响材料的使用。

D10-P10

离子液体结构对聚甲基丙烯酸甲酯分子链缠结及玻璃化转变的影响

方东, 牛艳华, 李光宪

四川大学高分子科学与工程学院

离子液体(ionic liquid, IL)具有优异的物理化学性质(如难挥发、溶解能力强、离子电导率高、热稳定性好等)及分子结构上的可设计性,能制备高性能离子凝胶、离子导电膜等聚电解质材料及智能响应材料。目前的相关基础研究大多集中在特殊相互作用(氢键、cation- π 等)驱动下的相分离、结晶以及凝胶转变等方面。但是关于更小尺度上的动力学行为,如分子链的链缠结、构象以及结构松弛等目前仍然不够明确。基于此,本文详细研究了离子液体结构(咪唑环上的烷基链长度和阴离子种类)对聚合物链缠结的影响。选用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, $M_w=120\text{kg/mol}$, $M_w/M_n=1.17$)以及不同结构的离子液体(1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)亚胺盐([EMIM][TFSI])、1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)亚胺盐([BMIM][TFSI])、1-辛基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)亚胺盐([OMIM][TFSI])和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMIM][PF₆]))。通过溶液法(二氯甲烷)制备了不同浓度的 PMMA/IL 混合物,并通过动态流变和 DSC 研究了不同体系中 PMMA 分子链的缠结与松弛行为。与纯 PMMA 相比,离子液体的加入加快了 PMMA 分子链的末端松弛和缠结松弛。随离子液体烷基链长度的增加,PMMA 分子链的末端松弛与缠结松弛变得更快;而阴离子由[TFSI]变为[PF₆]后,PMMA 分子链的末端松弛与缠结松弛明显变慢。进一步计算了不同体系中 PMMA 缠结分子量(M_c),离子液体作为溶剂对 PMMA 具有解缠结作用,不过氢键相互作用的存在导致计算结果小于管道模型中亚浓溶液模型的预测结果。在更小的浓度范围内,研究了不同烷基链长度的 PMMA/IL 体系从不缠结到缠结的转变。随烷基链长度增加,PMMA 临界缠结浓度呈增加趋势;与 PMMA/[BMIM][TFSI]相比,PMMA/[BMIM][PF₆]在低浓度(如 25 wt%)的缠结行为更为明显,且时-温叠加效果变差。这与离子液体自身的聚集程度及其与 PMMA 之间的氢键作用有关。离子液体能够明显的降低 PMMA 的玻璃化转变温度(T_g),且在较高离子液体浓度下(>10wt%),随着烷基链的增加,降低程度越大;而将阴离子从[TFSI]变为[PF₆]后,在更高浓度下(>30wt%)才表现出差别,且[PF₆]体系的增塑效果差于[TFSI]。

D10-P11

含二氮杂萘联苯结构聚芳醚砜酮的表面改性及其对成骨前体细胞分化的影响

刘文韬¹, 高于¹, 刘程^{1,2}, 柳承德^{1,2}, 王锦艳^{1,2}, 蹇锡高^{1,2}

- 1.大连理工大学化工学院高分子材料系
- 2.辽宁省高性能树脂工程技术研究中心

聚醚醚酮椎间融合器的出现引发了聚芳醚材料在生物医用领域的大规模应用。除此之外，聚芳醚材料也已进入生物医用领域的各个方面，并取得了很好的临床和市场效果。大连理工大学从分子结构设计出发，将全芳杂环扭曲、非共平面结构引入到聚合物分子链中，开发了一系列杂萘联苯型聚芳醚材料，并探索其在骨植入材料中的应用。由于聚芳醚骨植入材料的生物活性较低，生物组织不能很好与其相结合，因此我们在材料表面引入类骨磷灰石涂层以达到提高该类材料生物活性的目的。

采用聚多巴胺表面修饰类骨磷灰石及仿生矿化法对杂萘联苯结构共聚芳醚砜酮（PPBESK）表面进行改性。对经过聚多巴胺改性的 PPBESK 表面进行红外光谱（FT-IR）以及拉曼光谱（Raman）测试，证明了在 PPBESK 表面成功制备了聚多巴胺层。通过 X 射线光电子能谱（XPS）以及 X 射线衍射（XRD）测试，确定材料表面有 Ca 和 P 元素的存在，及在 PPBESK 表面的聚多巴胺可以诱导磷灰石层的形成。扫描电镜（SEM）测试进一步证明表面沉积物的存在。

对改性前后的 PPBESK 材料进行了细胞毒性及成骨活性研究，结果表明类骨磷灰石的引入使材料表面的生物活性提高，有利于细胞在材料表面的粘附及生长，在材料表面沉积的类骨磷灰石能够在一定程度上减小细胞坏死，对细胞凋亡影响不大。通过 ALP 活性检测及 ALP、Colla1 及 Runx2 等相关成骨基因表达情况的检测，发现类骨磷灰石改性的杂萘联苯聚芳醚更有助于 MC3T3-E1 细胞的成骨分化。在 PPBESK 表面的聚多巴胺成功诱导了磷灰石涂层的形成，为含杂萘联苯型聚芳醚结构在骨植入材料方面的应用提供技术支持，具有潜在的应用价值。

D10-P12

熔融分散-抽提法制备激光烧结用的高球型度聚合物粉末

杨欣爽¹，黄亚江^{1,2}，蒯淑婷¹，杨其¹，李光宪^{1,2}

- 1.四川大学高分子学院
- 2.高分子材料工程国家重点实验室

能否制备出具有合适粒径（10 μm ~100 μm ）和高球形度的聚合物材料粉末是选择性激光烧结工艺的首要问题。外形和尺寸优异的粉末可以极大的优化打印过程的铺粉和烧结效果，进而保障烧结制品的形状精度和力学性能。本文利用不相容聚合物共混物“海岛状”分散结构，通过 PA12 粒料与不同的水溶性聚合物（PVA、PEG、PEO）在密炼机上熔融共混，后经水抽提得到了不同粒径的球型 PA12 粉末，并探究了分散相/基体相粘度比、转速、温度与粉末平均粒径之间的关系。结果表明，转速、温度对粒径影响较小，而体系粘度比与平均粒径大致呈线性关系，当体系粘度比 $p \approx 100$ 时，所得 PA12 粉末平均粒径为 80 μm ，此时所用分散相基体为 PEO50000/PEG20000 40/60 混合物。本文还发展了针对于深冷粉碎制备的不规则 PA12 粉末的圆化策略，发现加入约 5wt.% 的 ZnO 作为隔离剂即可以在 PEG600 熔体中实现 PA12 粉末的熔融圆化，且在简单的加热搅拌条件下不会发生显著的凝聚现象。

D10-P13

双向拉伸流动场中支化聚乳酸的加入对聚乳酸性能的影响

彭爽娟，吴宏

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

聚乳酸拥有机械强度高，易加工等优点，其力学性能可与 PET 相媲美，被认为是最有前景的生物基塑料，可用于医疗设备、包装材料以及汽车行业等领域。然而，其低链缠结密度以及较高的链刚性使得加工后的聚乳酸材料往往呈现明显的脆性^[1]，限制了其在高端材料领域的应用。一般而言，为了显著提高聚乳酸材料的韧性，增韧相的含量多在 20%以上，但高含量的增韧相也会显著降低材料的强度^[2]。用低含量（如 5%）的增韧相^[3]，构建一个有效的应力传导网络，是实现强度-韧性的平衡的有效方法之一；而两相之间的界面作用是影响应力传导的关键因素。

本文通过环氧型扩链剂与线性聚乳酸的反应性挤出制备了具有长支链结构的聚乳酸，再以本组特有的多级拉伸挤出设备将线性聚乳酸与支化聚乳酸共混成型，获得了强韧平衡的聚乳酸片材。通过 GPC、v-GP 曲线可确定长支链聚乳酸的生成。在双向拉伸流动场中，支化聚乳酸的分子链能充分伸展并与邻近的线性聚乳酸链发生缠结，将聚乳酸链彼此连接起来。经过熔体预拉伸以及后牵引作用，具有更长松弛时间的支化聚乳酸能够在成型过程将熔体状态的类网络结构固定下来，形成有效的应力传导网络。在受到外力作用时，线性聚乳酸的链段随之运动调整而将能量以热能的形式耗散掉。支化聚乳酸与线性聚

乳酸之间的物理缠结,保证了二者界面良好的相容性以及应力在两相间的有效传导。材料中起到增韧作用的也是聚乳酸,不会损害材料整体的强度,最终实现了强度不降低,而断裂伸长率达到200%以上的优良力学性能。本文成功构筑了一种具有强韧平衡的材料结构,为材料的增韧提供了新的思路与方法。

D10-P14

宽温域丁腈橡胶阻尼材料的设计

周瑞, 吴宏, 郭少云

四川大学高分子材料工程国家重点实验室

不规则的振动与噪声给我们的日常生活和设备等带来了极大的危害,高分子阻尼减振材料可以有效将振动能转化为热能或其它形式能量而耗散掉,以达到减振降噪的目的^[1]。丁腈橡胶(NBR)作为一种重要的阻尼材料,由于分子链含强极性侧基-CN,使得其分子间作用力强,阻尼损耗因子较高,且其耐油性极好,适用于耐油的特殊减振场合。但其阻尼温域很窄,且位于室温以下,室温附近损耗因子低,作为阻尼材料应用时受到一定的限制,因此需要适当拓宽其阻尼温域^[2]。在NBR的阻尼改性中,小分子杂化得到广泛研究,然而其始终存在小分子易发生迁移而使得阻尼产品存在稳定性较差的问题^[3]。

本文首先通过NBR与交联酚醛树脂PR共混后交联来提升材料的阻尼温域以及室温附近区域的阻尼性能。进一步,通过高温相的NBR/PR混合物与低温相的NBR混合物交替共挤出后模压交联,设计了交联度交替变化的层状结构,层与层间的T_g峰之间相互叠盖,来拓宽NBR的阻尼温域,以达到实际应用的需求。对比其交联前后的阻尼性能发现,NBR与PR共混后,相容性较差,tanδ损耗峰呈现独立的双峰,但热交联后变为单一拓宽的损耗峰,且随着交联度增加,阻尼温域逐渐向室温移动,有效阻尼温域(tanδ>0.3)由纯NBR(-11.2~9.6℃)的20.8℃拓宽至NBR/PR50的(12.4~59.5℃)47.1℃。通过两相不同PR含量的NBR/PR交替共挤出,得到了交联度交替变化的结构,层与层间的T_g峰之间相互叠盖,且随着层数增加层间剪切作用增加,进一步拓宽了NBR的有效阻尼温域,实现了宽温域阻尼应用的需求。

D10-P15

钠离子电池负极用N、O、S共掺杂的多孔聚合物制备及性能研究

邵文龙^{1,2}, 胡方圆^{2,3}, 王锦艳^{1,2}, 蹇锡高^{1,2,3}

1.大连理工大学高分子材料系

2.辽宁省高性能树脂工程技术研究中心

3.大连理工大学材料学院

能源和环境问题是当今全球面临的共同问题,然而,太阳能、风能、地热能等二次能源存在间歇性、地域性等问题,导致其无法大规模应用。因此,寻求一种新型高效廉价的能量存储及转换装置迫在眉睫。钠离子电池具有资源广泛性、价格低廉等特点,被认为未来有望替代锂离子电池,广泛应用于大规模储能设备中。钠离子电池的容量、工作电压及使用寿命等重要参数主要由其电极材料决定,钠离子电池发展面临的主要挑战仍是开发高性能电极材料。然而,与正极材料相比,钠离子电池负极材料研究相对滞后。本文设计合成了一种新型含N、O、S杂原子的二腈单体(全称,STPN),采用离子热聚合法,制得杂原子均匀分布的共轭多孔聚合物pSTPN@600。XPS测试表明,材料中的N、O、S含量分别为5.7 at%、6.49 at%、0.51at%。氮气吸脱附测试表明,该材料比表面积为820 m² g⁻¹,且含有微孔、介孔结构。电性能测试表明,pSTPN@600在0.1A g⁻¹的电流密度下,首次放电比容量为330mAh g⁻¹,首次可逆容量为95 mAh g⁻¹,循环100次后容量保持为92mAh g⁻¹,比容量保持率为96.8%。在1A g⁻¹的电流密度下,循环100次后可逆比容量为50 mAh g⁻¹。倍率测试结果表明,经过5A g⁻¹充放电后恢复到0.1A g⁻¹,材料比容量又可恢复到95 mAh g⁻¹,表明该材料具有优异的结构稳定性和倍率性能。

D10-P16

基于CPE网状分散结构构筑的高强高韧聚氯乙烯(PVC)复合材料

李雪健, 熊英, 郭少云

四川大学高分子材料工程国家重点实验室

PVC树脂作为世界第三大通用塑料,其产量早在2001年已经跃居第二位。然而自2005年开始,PVC产能过剩问题以及PVC行业结构性矛盾日益突出,开发高性能、高端PVC复合材料以提升产品附加值并促进产品结构调整和产业转型升级

已迫在眉睫^[1]。而缺口敏感、低温温敏感严重制约了高性能方向的发展,如何改善其缺口韧性,尤其是低温缺口韧性具有重大意义。改善聚合物复合材料的冲击韧性最直接高效的方法是将其与弹性体熔融共混^[2],其增韧效果主要受到弹性体相形态^[3]及界面作用影响^[4]。然而弹性体的引入不可避免的会降低材料刚性,故而本文主要研究如何在较低的弹性体含量下使材料完成网状结构搭接,以赋予材料良好的冲击韧性同时保证良好的刚性。

本文选择 CPE 为增韧相,探索在低弹性体含量下构筑 CPE 网络结构的方法并研究不同温度(室温、0℃、-25℃)下 CPE 增韧效率问题。将 ACR 与 PVC 在利用自制振动球磨装置产生的剪切、撕扯、碾压等综合作用破坏 PVC 多层次石榴结构及 ACR 树脂壳层结构,同时 PVC 因断链而产生的自由基与 ACR 核层发生接枝从而形成一种新型的增韧母料(MGA-40),并将该母料与 PVC、CPE 共混后形成的聚氯乙烯复合材料。TEM 图片显示,仅 1.75 份 MGA-40 的引入将 CPE 形成网状结构的临界含量降低到 7phr,远低于文献报道的 10phr。研究发现共混物缺口冲击强度在不同温度下均有不同程度的提高分别为:213.52%(室温);50.6%(0℃);13.54%(-25℃)与此同时其强度和断裂伸长率均有所提高。研究发现:加工过程中 MGA-40 中 PVC 支链与 CPE 相高氯段更易塑化并相互缠结而形成的网状结构可高效的传递应力并提高 CPE 与 PVC 界面作用,从而获得高强高韧聚氯乙烯复合材料。

D10-P17

UHMWPE 对 PPR 微观结构及机械性能的调控研究

张天赐, 吴宏

四川大学高分子材料工程国家重点实验室

无规共聚聚丙烯(PPR)由于优异的综合性能而广泛应用于供水管,但其较差的低温韧性以及缺口敏感性依然是限制其应用的短板。与弹性体共混是一种行之有效的增韧方法,但由于弹性体的本征强度较低,增韧的同时材料强度大幅度下降。超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种具有优异低温抗冲击性能和耐裂纹扩展性能分子量在 150 万以上的特殊的聚乙烯,超长链结构有助于抑制取向态分子链的松弛而形成强度较高的取向晶¹,所以将其引入到 PPR 中并进行结构调控有望弥补 PPR 低温性能缺陷并实现同步增强。但由于 UHMWPE 较高的链缠结密度赋予的高粘特性以及与低分子量聚合物之间的粘度不匹配而难以实现 UHMWPE 相的均匀小尺寸分散,反而形成应力缺陷点而导致材料性能恶化²。所以,将 UHMWPE 以小尺寸均匀分散在 PPR 基体中并调控形成增强增韧结构是实现 PPR/UPE 混合物高性能化的关键。

本工作利用一种湿法解缠的加工方式成功将 UHMWPE 以微米级尺寸均匀分散在 PPR 基体中,并利用课题组自主设计研发的多级拉伸技术³(MSEDC)制备不同 UHMWPE 含量及拉伸倍率的 PPR/UHMWPE 试样,并对试样在常温(23℃)和低温(-20℃)下的增韧效应进行探究。结果发现:UHMWPE 较长的分子链有助于形成以 UHMWPE 相为物理交联点的应力传导网络结构,从而提高材料的缺口冲击韧性。另一方面 MSEDC 特殊的切割—叠合力场促使 UHMWPE 诱导产生取向 shish-kebab 晶有助于强度的提高,实现了 PPR 的同步增强增韧。

D10-P18

聚丁二酸丁二醇酯载药体系释药通道的调控及其对药物释放行为的影响

潘瑞, 陈蓉, 吴宏, 郭少云

四川大学高分子研究所

热熔挤出(Hot melt extrusion, HME)制备药物缓释材料可显著提高难溶性药物的负载量,从而有效调控药物溶出度。相比传统的溶液制备法和热压压片法等, HME 技术可在不使用溶剂的情况下实现药物缓释材料的连续生产,具有较大的实际应用价值^[1]。在缓控释给药体系中,如何调控药物在载体中的释放行为成为研究重点。针对以结晶性生物降解高分子为载体的给药体系,有望通过对载体结晶行为的调控,利用结晶和非晶态对药物渗透能力不同来构筑不同的释药通道,从而达到对药物释放行为的调节^[2]。设计在不加入其它添加剂的条件下,通过对药物载体结晶行为的调控,简单可行的调节药物释放行为。因此,探究基体结晶行为对药物释放行为的影响机理具有重要意义。

本文选择可再生的生物降解材料聚丁二酸丁二醇酯(PBS)为基体,水溶性药物酒石酸美托诺尔(MPT)为模型药物。采用热熔法制备了不同载药量的 PBS 载药体系,并设计不同的热处理方式调控基体的结晶行为,探讨了基体结晶行为对载药体系释药行为的影响。通过 POM, DSC, SEM 等分析了载药体系在不同条件处理下基体的结晶形态以及熔融行为,研究了不同处理方式对载药体系释药行为的影响机理。结果表明,对比 90℃处理 1h 和淬冷的载药样品,前者基体 PBS 的球晶尺寸约是后者的 3 倍;而且结晶较完善,熔融行为上未出现淬冷样由于结晶不完善而出现的熔融-重结晶行为^[3]。对于不同载

药量的药物体外释放行为, 在释药前期, 90℃处理载药样品释药速率明显快于淬冷样品; 在释药后期, 两体系释药速率差别不大。利用 SEM 分析解释了相应的释药机理, 这是由于载体晶体生长时的排斥和支撑作用使其邻近非晶区产生空隙, 分散在此非晶区空隙处的药物在磷酸盐缓冲液渗透时快速溶出。故在 90℃处理的体系中, 药物的释药通道更易、更快地被搭建, 所以在释药前期表现出释药速率相对较快的现象。

D10-P19

改性石墨烯/橡胶复合材料超临界二氧化碳发泡及其泡沫性能的研究

张远, 廖霞, 杨其, 李光宪

四川大学高分子科学与工程学院

石墨烯由于自身的特殊结构, 具有诸多优异的性质, 使得其作为填料制备高性能聚合物基复合材料方面展现了巨大的潜力和价值。在橡胶发泡领域, 石墨烯填料作为共填料具有较好的补强作用, 降低了传统填料的用量, 另外纳米填料作为优异的异相成核剂对橡胶发泡材料的微观结构和泡孔结构有明显改善。但石墨烯既不亲水也不亲油, 在聚合物基体中不易分散均匀, 容易团聚, 对发泡行为有很大影响, 进而影响泡沫材料的性能。本实验先制备改性石墨烯/橡胶复合材料, 再采用一种新型环境友好的超临界二氧化碳发泡技术制备橡胶泡沫复合材料, 探究了改性石墨烯对橡胶泡孔结构及其泡沫材料性能的影响。结果表明, 经改性的石墨烯与橡胶有良好的分散性和补强性能。未发泡橡胶复合材料的力学性能有很大提高, 橡胶泡沫材料的密度明显降低、质量轻, 泡孔形态致密且均匀, 孔隙率高达 80.9%, 而且有较低的永久压缩变形。

D10-P20

微型注射成型 TPU/BT 柔性介电复合材料及性能研究

沈烨, 杨其

四川大学

聚合物基电介质是目前研究代替陶瓷材料的重要方向。而从日常生活中的电子设备到高端领域如航空航天对于聚合物电介质在提高介电性能的基础上提出了微型化、柔性、环境温度适应性等更多更高的要求。本研究以热塑性聚氨酯 (TPU) 为基体, 钛酸钡 (BT) 为填料, 熔融法共混后, 微型注射成型得到实体复合材料。利用微注加工过程中的超强剪切场, 使聚合物分子链获得极强的取向, 从而聚合物的偶极也得到取向, 最终材料的介电常数得到提高。并且在非常温的条件下, 材料具有更加优越的介电性能。通过红外二向色性测得不同偏振角条件下红外曲线的变化, 计算出微注样品的取向度。通过宽频介电测得, 在常温、1000Hz 的条件下, 填料含量为 5% 时, 微注样品的介电常数为 17 左右, 损耗在 10^{-2} 数量级。在玻璃化转变温度以下, 微注样品的介电常数为 14 左右, 是压制样品的 400% 以上; 而在玻璃化转变以上, 微注样品的介电常数增长明显快于压制成型样品。

D10-P21

硅烷偶联剂对 SiO₂/PTFE 复合薄膜介电性能的影响

张瑶, 陈蓉, 郭少云

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

随着无线通讯领域的快速发展, 现代微波技术要求电路在具有优异介电性能的同时也需要具有较高的电路密度和尺寸稳定性^[1]。二氧化硅 (SiO₂) 填充聚四氟乙烯 (PTFE) 复合膜材料同时兼具 PTFE 优异的介电性能和 SiO₂ 良好的尺寸稳定性, 且多层复合后可提高电路密度, 因此其在微波电路板中的应用受到了广泛关注。但 PTFE 与 SiO₂ 界面相容性差, 二者之间难以均匀混合, 所制备薄膜缺陷较多, 影响了 SiO₂/PTFE 复合材料的优异性能, 如何提高 PTFE 与 SiO₂ 界面相容性以制备满足要求的 SiO₂/PTFE 复合薄膜具有重要意义。采用硅烷偶联剂对 SiO₂ 改性以增强其与 PTFE 之间的相互作用力是提高复合材料性能的有效手段之一^[2]。故而本文将不同硅烷偶联剂改性的 SiO₂ 与 PTFE 进行复配, 通过研究改性后 SiO₂ 与 PTFE 的分子间作用力对复合材料性能的影响机理, 以调控 SiO₂ 与 PTFE 之间的相互作用获得填充量高, 且介电性能优异和尺寸稳定性良好的 SiO₂/PTFE 连续薄膜。

本文选择三种含不同基团的硅烷偶联剂, 即环氧基硅烷、苯基硅烷和含氟硅烷对 SiO₂ 进行改性。采用空气辅助干法共混、冷压烧结并车削成膜的方法制备了 SiO₂ 填充量为 35wt%、厚度为 50μm 的 SiO₂/PTFE 复合薄膜材料。通过 FTIR、SEM、光学显微镜等分析了不同偶联剂改性的 SiO₂ 在 PTFE 基体中的分散形态及两者间的相互作用, 探讨了不同偶联剂对复合薄膜成膜性能和力学性能等的影响规律。结果表明, 偶联剂的使用能显著提高 SiO₂ 与 PTFE 的界面结合力, 打破 SiO₂ 自身的

团聚，实现其在 PTFE 中的均匀分散。相较于未改性的 SiO₂，环氧基、苯基及含氟硅烷改性的 SiO₂/PTFE 复合薄膜针孔缺陷显著减少，致密度提高，拉伸强度由 9.2MPa 分别提高至 16.1、15.8 和 15.7MPa；选用带状线谐振法测试样品的介电性能，详细分析不同偶联剂改性的 SiO₂ 与 PTFE 界面相容性对其介电性能的影响机理，然后通过选用合适的偶联剂以达到协同提高 SiO₂/PTFE 复合薄膜材料的介电性能和尺寸稳定性的目的。

D10-P22

选择性激光烧制备 PA12/CB 抗静电复合材料及其性能表征

张佩瑶¹，黄亚江^{1,2}，蒯淑婷¹，杨其¹，李光宪^{1,2}

1.四川大学望江校区高分子学院

2.高分子材料工程国家重点实验室

选择性激光烧工艺中，铺粉效果的好坏直接关系到成型件的精度及力学性能。通过深冷粉碎得到的高分子粉末由于粉末形状不规则以及细小粉末之间摩擦而存在静电相互作用等原因，铺粉效果往往不佳甚至导致打印失败。本文通过深冷粉碎制备了尼龙 12 (PA12) 粉末，通过球磨共混法与超导纳米碳黑 (Cabot BP2000) 和二氧化硅 SiO₂ 纳米粒子进行复合，制备了抗静电的 PA12 复合粉末，并考察了纳米填料的引入对其烧结加工性能及力学性能的影响。结果表明，少量 (~1 wt.%) 碳黑或 SiO₂ 粒子的加入都可以使得复合粉末得以成功进行烧结试验，但是碳黑的改善效果更好。在考察的激光功率范围内 (20 W-35 W)，1 wt.% CB 含量的 PA12 烧结试样比 1 wt.% SiO₂ 含量的 PA12 烧结试样的杨氏模量、拉伸强度和断裂伸长率分别平均提高了 35.5%、119.9%和 137.0%。对复合粉末进行流动性分析、光学显微镜观察熔融过程以及对烧结试样的表面电阻测试的结果表明，碳黑比二氧化硅更能有效消除细小粉末之间的静电堆积，促进粉末颗粒对激光能量的吸收，更能改善不规则 PA12 的烧结性能。

D10-P23

半芳香族聚酰胺 PA6T/6I 的制备与性能研究

童心¹，张美林²，张刚²，王孝军²，龙盛如²，杨杰^{2,3}

1.四川大学高分子学院

2.四川大学分析测试中心

3.四川大学高分子材料工程国家重点实验室

半芳香聚酰胺作为一种兼具高耐热性和优异可加工性的高分子材料，有效填补了特种工程塑料和通用工程塑料间的空白，可广泛应用于电子电器、汽车零部件等领域。目前国内外半芳香聚酰胺工业化产品较少，主要是由于在制备过程中存在着工艺繁琐、生产成本高等缺点。在此研究中，作者采用溶液-固相缩聚-釜合成法制备了 PA6T/6I 共聚物并对该共聚体系进行了考察。在该方法中，通过预聚后泄压，引入惰性或真空环境完成固相增粘，在低于聚合物熔点的反应温度下制得了高分子量的 PA6T/6I。该方法在降低了反应温度的同时，也避免了在制备过程中预聚物粉碎和设备切换等繁琐工序，对简化制备工艺和降低生产成本十分有利。对所得透明聚酰胺片材进行了傅里叶红外光谱分析，差示扫描量热法分析和力学性能测试，测试结果表明研究成功合成了不同共聚比例的 PA6T/6I 共聚物，其中 6T/6I 共聚比例为 70/30 的样品中，玻璃化温度达到 128℃，拉伸强度到达 99MPa，具有优异的性能。

D10-P24

聚合物浓度对含氟聚酰胺微球形貌调控的研究

董世香^{1,2}，李波¹，葛丽芹²

1.中国工程物理研究院激光聚变研究中心

2.东南大学

静电雾化是流体在高压电场下，静电力大于流体的表面张力，导致流体破碎生成微小雾滴的现象。静电雾化影响因素多，主要包括聚合物参数（聚合物种类、相对分子质量），溶剂参数（溶剂沸点、蒸汽压、偶极矩），溶液参数（溶液浓度、粘度、表面张力和导电性），过程控制参数（电压、流速、电极距）以及环境参数（温度、湿度和环境气氛）等等。其中，聚合物浓度是静电雾化成球过程中的一个重要参数，控制合适的浓度是静电雾化制备微球的关键。本文以高氟代聚酰胺为研究主体材料，主要研究了溶液浓度对静电雾化制备的微球形貌调控的影响。以 N,N-二甲基乙酰胺为溶剂，控制电压为 5KV，

流速为 0.05ml/h, 电极距为 1.3 cm, 收集相为 1cs 硅油, 分别对浓度为 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%, 2.5 wt%, 3 wt%, 3.5 wt%, 4 wt%, 5 wt%, 6 wt% 的高氟代聚酰亚胺溶液进行了静电雾化成球实验。扫描电镜结果表明, 不同浓度的高氟代聚酰亚胺溶液下, 能够生成片状、微球、拖尾微球、纤维及其混合物等多种微观形貌结构。具体表现为, 当聚合物浓度低于 2.5 wt% 时, 聚合物浓度小于临界缠绕浓度 ($C < C_e$), 由于未发生聚合物链缠绕因而不足以生成微球。当聚合物浓度在 3 wt% 时, 聚合物浓度大于聚合物缠绕浓度且小于三倍的临界重叠浓度时 ($C_e < C < 3C^*$), 发生聚合物链缠绕, 可以得到球形度完整、直径分散性良好, 直径在 $3\mu\text{m}$ 左右, 表面具有二级结构的含氟聚酰亚胺微球。随着聚合物浓度的升高, 当聚合物浓度大于三倍的临界重叠浓度时 ($C > 3C^*$), 致使聚合物溶液的粘度增大, 在静电雾化的过程中, 静电场力不足以使液滴完全雾化, 导致拖尾微球和丝状纤维的生成。因此, 选择合适的聚合物浓度对于静电雾化制备的含氟聚酰亚胺微球形貌调控的研究至关重要。

D10-P25

聚多巴胺粒子对水性聚氨酯抗紫外老化性能的影响

徐文卿^{1,2}, 孔米秋^{1,2}, 黄亚江^{3,4}, 李光宪^{3,2,4}

1. 四川大学
2. 四川大学空天科学与工程学院
3. 四川大学高分子科学与工程学院
4. 高分子材料工程国家重点实验室

本文研究了聚多巴胺粒子 (PDAs) 对水性聚氨酯 (WPU) 的形貌结构、热性能、力学性能以及抗紫外老化性能的影响。通过多巴胺盐酸盐在碱液中自发氧化聚合得到 PDAs, 然后采用原位聚合法以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 聚四氢呋喃二醇 (PTMG-1000)、2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 为主要原料, 三乙胺 (TEA) 为中和剂, 1,4-丁二醇 (BDO) 为小分子扩链剂制备了 WPU/PDAs 复合材料。通过红外光谱和核磁共振氢谱证实了合成产物与目标产物一致。发现, PDAs 的加入对复合材料的抗紫外老化性能有显著影响, 这主要是因为 PDAs 的加入阻碍复合材料老化过程中氨基甲酸酯键的断裂。同时, PDAs 的加入使 WPU 的起始降解温度有轻微的降低, 但总体上提升了材料的热性能, 尤其是对水性聚氨酯硬段的热稳定性有着明显的提升。此外, PDAs 使 WPU 的力学能得到提升, 尤其是含量为 0.5 wt.% 的 WPU/PDAs 复合材料的拉伸强度和杨氏模量分别提升了 35% 和 67%。

D10-P26

高分子交替多层结构隔声性能的研究

马玉欣, 李姜, 郭少云

四川大学高分子研究所

工业、交通运输业、建筑业的飞速发展极大的丰富和方便了人们的生活, 推动经济的增长, 但同时产生的噪音污染也危及着人们的身心健康和环境安全^[1]。高分子材料以其良好的阻尼特性, 易于加工设计, 质轻等优点在减振降噪、节能减排和轻量化设计中得到广泛应用。因此, 高分子隔声材料的开发与设计具有重要的理论意义与实用价值。本文利用微纳多层共挤出技术进行结构设计^[2], 结合有限元方法使用 LMS Virtual.Lab 对结构的声学响应进行仿真模拟, 研究了高分子交替多层结构的隔声性能, 探究了材料参数对隔声性能的影响, 以制备性能优良的高分子隔声材料。

本文建立了四传声器阻抗管测隔声量的声学模型, 运行计算得到隔声量数值, 与实验测量结果对比吻合, 确立模型的可行性。通过仿真计算得到层数变化对整体隔声性能的影响, 确定在不同适用频段内最优层数。实验验证采用了 ABS、TPU、PP、POE 等材料, 实验进一步利用 HGB (空芯玻璃微珠) 填充制备了交替多层结构的隔声材料, 通过增强和颗粒分散对声波的反射作用以制备轻质的隔声材料。

D10-P27

聚苯硫醚在偏二甲肼/N₂O₄ 液体火箭燃料中老化行为的研究

张雨¹, 张刚², 王孝军², 杨杰^{2,3}

1. 四川大学高分子科学与工程学院
2. 四川大学分析测试中心材料科学技术研究所
3. 四川大学高分子材料工程国家重点实验室

为了更好地将高性能工程塑料应用于航天工业中,减轻火箭发动机的重量,降低制造成本,本文研究了常温条件下聚苯硫醚(PPS)在液体火箭燃料——偏二甲肼/ N_2O_4 中分别浸泡不同时间后树脂的微观分子链结构、力学性能和热性能变化。本研究将 PPS 标准拉伸样条常温常压下浸泡在偏二甲肼溶液中 1、2、8 天,常温加压条件下浸泡在 N_2O_4 溶液 1、2、8 天。结果表明: PPS 标准拉伸试样在 N_2O_4 中浸泡后,力学性能下降十分显著,树脂结晶度降低,产生交联结构,从红外光谱和 XPS 中分析得出 PPS 主链中的硫醚键被氧化为砜基和亚砜基,分子链上出现硝基取代。而经过偏二甲肼浸泡后的试样,力学性能、热性能和微观分子链结构变化不大。研究表明 PPS 对偏二甲肼具有良好的耐溶剂性,而 PPS 树脂对 N_2O_4 的耐溶剂性则需要进一步的研究。

D10-P28

新型环保生物基聚酯用于医用聚氯乙烯增塑的研究

孙嘉慧¹, 张奇男¹, 王朝¹, 丁雪佳^{1*}, 刘晓飞², 王国胜²

1 北京化工大学生物医用材料北京实验室, 北京 100029

2 河南驼人医疗器械集团有限公司, 河南长垣 453400

聚氯乙烯(PVC)材料具有生物惰性、高透明性以及良好的强度,成为目前医用耗材领域的首选材料。但是目前广泛使用的邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)被发现具有一定的毒副作用,会对人体特别是正在成长的婴儿及儿童造成伤害。而聚酯类增塑剂作为新型的增塑剂品种,具有无毒、挥发性低、耐迁移性优异等优点,逐渐被研究人员所重视。本文使用一种环保可降解的五组分生物基聚酯弹性体(BPE)与目前广泛应用于医用 PVC 的增塑剂 DINCH 复配,并对样品进行了力学性能、光学性能、DMTA、细胞毒性、耐迁移性、扫描电镜等测试。结果表明,加入 BPE 对共混物的力学性能、光学性能基本没有影响,样品细胞毒性符合医用要求,且在无水乙醇和石油醚中,BPE 均对 DINCH 有一定的抑制溶出作用,BPE 可以作为医用 PVC 增塑剂使用。

D10-P29

具有隔离结构的聚苯硫醚/石墨烯复合材料的制备研究

曹轶¹, 张刚², 龙盛如², 王孝军², 杨杰^{2,3}

1.四川大学高分子科学与工程学院

2.四川大学分析测试中心材料科学技术研究所

3.四川大学高分子材料工程国家重点实验室

随着当前全球各国在高精尖领域的竞争愈演愈烈,不断开发制备新型高性能特种工程塑料和复合材料是我们所期望的发展方向。聚苯硫醚(PPS)是一种新型的半结晶耐高温热塑性特种工程塑料,因具有耐高温、耐辐射、耐腐蚀、耐磨、阻燃、高模量、高尺寸稳定性、成型加工性能好等特点而被广泛应用于环保、汽车、电子、石化、制药、航空航天等领域。导电高分子复合材料(Conductive Polymer Composites, CPC)因质轻、成本低、耐化学腐蚀强、加工性优良、结构和电性能大幅可调等优点,常作为抗静电材料、自控温发热材料、电磁屏蔽材料、传感器等广泛应用。石墨烯(Graphene Nanosheet, GNS)是近几年 CPC 导电填料的研究热点,它具有及其优异的导电性、高强度、良好的透光性和超大的比表面积等优异性能。所以将聚苯硫醚和石墨烯相结合制备耐高温的高性能导电复合材料就具有非常重要的意义。本文以聚苯硫醚和石墨烯为原料,通过热压成型的方法成功制备出具有隔离结构的聚苯硫醚/石墨烯复合材料,并探究了 290℃, 295℃, 300℃不同温度对隔离结构完善程度的影响。研究使用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)对复合材料的隔离结构进行了表征。OM 测试结果表明,复合材料的隔离结构已成功形成,且温度为 290℃时结构最完善,但随着温度的升高,隔离结构被破坏,完善程度随之下降;SEM 测试结果表明,导电填料选择性的分布于树脂基体颗粒之间的界面处,形成了隔离结构,但随着温度的升高,隔离结构被破坏,完善程度下降,与 OM 测试结果一致。

D10-P30

基于蒽基 π - π 相互作用的双向形状记忆材料的制备及其性能研究

肖文霞^{1,2,3}, 杨科珂^{1,2,3}, 王玉忠^{1,2,3}

1.四川大学

2.环保型高分子材料国家地方联合工程实验室

3.高分子材料工程国家重点实验室

形状记忆高分子(SMPs)是一种新型的智能材料,其初始形状可在一定条件下发生改变而获得固定的临时形状,并在光、电、热、磁、pH等外部刺激下又能回复至其原始形状。近年来,双向SMPs由于其形变可发生可逆的变化受到广泛关注。此外,动态交联网络在SMPs中的成功应用也为其发展提供了新的契机。由于芘(Pyrene, Py)具有较大的共轭结构,其分子之间可形成弱的 π - π 堆积作用,因此我们期望利用Py与Py之间的 π - π 相互作用作为网络节点构筑双向形状记忆交联网络。首先合成了功能单体Py-diol,然后以具有良好结晶能力的聚四氢呋喃(PTMEG)作为基本链段、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为扩链剂,通过溶液扩链和流延成膜制备出主链带芘的PTMEG-Py聚合物。利用核磁共振(NMR)、荧光测试、凝胶渗透色谱GPC、差示扫描量热分析(DSC)、动态机械分析(DMA)等对材料的分子结构、热力学行为和结晶性能以及形状记忆性能等进行了系统的研究,并深入研究了Py含量以及PTMEG-diol预聚物分子量对材料的各方面性能的影响。DMA储能模量测试和荧光测试结果表明Py基与Py基之间可形成非共价 π - π 堆积作为形状记忆聚合物中的网络节点,且随着Py含量的增加,该交联密度增大;由DSC分析结果可知随着Py基含量的增大,PTMEG的结晶温度逐渐降低;DMA形状记忆测试结果表明,PTMEG-Py聚合物不仅具有较好的热致单向形状记忆性能,同时在恒定外力条件下,PTMEG-Py聚合物表现出良好的双向可逆形状记忆性能。

D10-P31

高性能自固化邻苯二甲腈树脂固化体系研究

胡月¹, 翁志煊^{1,2}, 王锦艳^{1,2}, 蹇锡高^{1,2}

1.大连理工大学

2.大连理工大学精细化工国家重点实验室

邻苯二甲腈树脂是分子链端含邻苯二甲腈结构的一类高性能热固性树脂的总称,可用于复合材料基体、涂料、胶黏剂等,并且在航空航天、舰船、电子、机械、汽车等高新技术领域也具有广阔的应用前景。本文设计合成了三酚基自固化邻苯二甲腈前驱体,探索发现通过引入烷基柔性中心和异丙苯柔性基团,降低了前驱体的熔点(99.5℃);通过调控反应点使反应后的体系仍然留有一定的羟基,从而使其发生自固化反应,且其加工粘度低,加工窗口宽(116℃);同时利用前驱体中的羟基还可以优化其他邻苯二甲腈,固化后的邻苯二甲腈树脂具有好的热稳定性(5%热失重温度为547℃)、高温尺寸稳定性(玻璃化转变温度大于400℃)以及优异的加工性能(加工粘度最低为0.178Pa·S,加工窗口最宽为154.4℃)。本论文研究结果为设计高性能的自固化邻苯二甲腈树脂提供了新的思路。

D10-P32

羧基化聚苯硫醚悬浮液对CF/PPS界面的改性研究

董园¹, 余婷¹, 王孝军², 张刚², 龙盛如², 杨杰^{2,3}

1.四川大学高分子科学与工程学院

2.四川大学分析测试中心

3.四川大学高分子国家重点实验室

本文研究了羧基化聚苯硫醚悬浮液处理的碳纤维/聚苯硫醚(ACF/PPS)复合材料的界面性能。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱仪(XPS)对处理前后的碳纤维的表面形貌、表面元素和表面官能团进行表征。采用Microbond实验测量ACF/PPS的界面强度,探究界面增强机理。实验发现,羧基化聚苯硫醚上浆剂在纤维表面涂覆较均匀,表观界面剪切强度达到37.19MPa,分别比去胶碳纤维/聚苯硫醚(VCF/PPS)复合材料和等离子体处理的碳纤维/聚苯硫醚(PCF/PPS)复合材料提高了27.71%和15.07%。测试结果表明,羧基化聚苯硫醚悬浮液上浆层作为界面应力传递的媒介,能使应力更好地从聚苯硫醚树脂基体均匀传到纤维减弱应力集中,显著提高CF/PPS界面强度。同时通过改变上浆层中树脂的种类来增加相容性,进而提高碳纤维增强树脂基复合材料的思路,也为获得其他高性能复合材料提供了参考。

D10-P33

微流控法制备PS-PVA双层空心微球

杨璨, 刘梅芳

中国工程物理研究院激光聚变研究中心

聚苯乙烯-聚乙烯醇(PS-PVA)双层空心微球是激光惯性约束聚变物理实验中一种常用的燃料容器。为了提高批次PS-PVA双层空心微球几何尺寸的一致性,采用PDMS材料制作T型通道微流控装置,研究了垂直剪切模式下固-水-油复合

乳粒的形成机理，考察了不同物性参数及工况下固-水-油复合乳粒形成过程以及表面活性剂对固-水-油复合乳粒固化过程中聚并现象的影响。根据毛细管数及两相流量比，区分了4种流型，初步得到了其规律分布并分析了其动力学机理；通过改变表面活性剂的种类与用量，改善了固水油复合乳粒固化过程中的聚并现象，提高了PS-PVA双层空心微球产物的质量。

D10-P34

含异佛尔酮环的聚酰亚胺的合成与性能研究

吴喆夫^{1,2}, 张刚^{1,3}, 杨杰^{1,3}

1. 四川大学
2. 四川大学高分子科学与工程学院
3. 四川大学分析测试中心材料科学技术研究所

本文用N,N'-双(4-氯代苯氧)异佛尔酮二胺和三种含有二巯基的化合物，制备了一系列含异佛尔酮环的聚酰亚胺，并采用傅里叶红外光谱和核磁共振氢谱验证了特征官能团。这一系列改性聚酰亚胺因其既存在脂肪环又含有芳香族刚性结构，使其溶于CHCl₃, THF, NMP, DMAc, DMI等有机溶剂中。这种新型的聚酰亚胺的玻璃化温度在204-235°C，热分解初始温度高于400°C；同时，这一系列改性聚酰亚胺相较于传统聚酰亚胺颜色更浅，通过对紫外-可见光光谱分析，450nm处的透光率可高达82%，其拓宽了聚酰亚胺在光电复合材料中的应用前景。

D10-P35

EPS泡沫混凝土的制备及其性能研究

李蒙恩^{1,2,3}, 赵海波^{1,2}, 王玉忠^{1,2,3}

1. 四川大学
2. 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室
3. 高分子材料工程国家重点实验室

粉煤灰(FA)是一类含有SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO等无机氧化物的工业废弃物，无需进行提纯及过多的处理即可以用于阻燃高分子材料，且抑烟效果显著。^[1]鉴于FA这一性能，本文将FA引入到气凝胶中并混合EPS颗粒制备EPS泡沫混凝土，以赋予EPS的阻燃性能，同时降低传统混凝土建筑材料的导热系数，提升保温性能。选用海藻酸铵、FA通过冷冻干燥方法制备EPS/FA泡沫混凝土，并进行了极限氧指数(LOI)及锥形量热测试(CC test)，测试结果显示FA对EPS具有良好的阻燃效果：随着FA量的增大，复合材料的极限氧指数逐渐增大，其添加量为10份时，极限氧指数可达28.0%；锥形量热测试结果表明，FA添加量为10份时，复合材料的峰值热释放速率(pHRR)仅为96 kW/m²，相比纯EPS降低74.6%；其总烟释放(TSP)仅为0.37m²，相比纯EPS降低了95.2%，烟释放速率为0.19m²/s，比纯EPS降低了89.4%，表现出较好的烟抑制性能。导热测试结果表明因EPS颗粒的加入及特殊的气凝胶制备工艺赋予了泡沫混凝土较好的保温性能，其导热系数可以维持在0.1W/m·k以下，远低于传统混凝土的1.28W/m·k。综上，FA对EPS的阻燃和抑烟具有较好的效果，制备成的EPS泡沫混凝土可作为一种具有良好阻燃性能的建筑保温材料，具有良好的应用前景。

D10-P36

基于石墨烯的分级异质纳米结构的构建及其性能研究

范萍, 陈静怡, 李林, 钟明强

浙江工业大学

分级异质结构纳米材料因具有多层次、多维度、多组分的耦合和协同效应，已成为材料、化学、催化和生物医学及其相关交叉学科领域的研究热点。本论文旨在构建石墨烯基的分级异质纳米材料，将石墨烯宽而薄的单层二维结构及其优异的电子传导能力，较高的机械强度等独特性质与聚苯胺纳米材料的优异性质相结合。设计制备出了新型的，多功能化的石墨烯@聚苯胺分级异质纳米材料，并探索了其潜在的应用价值。本文首先采用原位聚合方式制备出了氧化石墨烯@聚苯胺分级异质纳米材料，研究了反应时间对GO@PANI形貌结构与化学组成的影响规律。在此基础上，利用N型ZnO QDs与P型PANI能够形成P-N结的特性，在GO@PANI上负载氧化锌量子点(ZnO QDs)，设计制备了基于分级结构的“三明治”型紫外探测器。并对其光电转化性能进行了初步的探索及机理分析。研究表明，在GO@PANI分级异质纳米材料上负载ZnO QDs，可形成三维的p-聚苯胺/n-ZnO异质结，该异质结可有效地促进了载流子的收集和分离、降低了载流子的复合几率、延长了

载流子的寿命。与 ZnO QDs 薄膜器件比较, 该器件有更大的光电流(光电流可达 2.9 μA , 为 ZnO QDs 薄膜的 7 倍)、更快的响应速度(上升时间为 30.9 s)和良好的稳定性(5 个循环后, 光电流峰值几乎不变, 并且具有良好的回复性)。

D10-P37

交联 β -环糊精聚合物吸附剂用于重金属离子和有机染料的同时去除

秦小梅, 白蓝, 谭以正, 李蕾, 宋飞, 王玉忠

四川大学 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610064

有机染料和重金属离子污染废水已对生态环境和人类健康造成了严重威胁。吸附法是处理水体中污染物的常用方法, 然而现阶段使用一种吸附剂同时去除有机染料和重金属离子的研究普遍存在因有机物与重金属离子竞争同一吸附位点而导致两者的吸附效果受到相互抑制的问题。为此, 我们通过自由基聚合法, 将改性的 β -环糊精单体与含吡啶环烯基单体交联共聚, 制得一种多孔聚合物吸附剂。通过傅里叶变换红外、元素分析、X-射线光电子能谱证实了聚合物的结构组成, 扫描电镜、氮气吸附-脱附测试表征了吸附剂的交联多孔结构。由于聚合物分子中的环糊精空腔可通过主-客体作用包含有机物, 而吡啶环的氮原子可提供孤对电子与重金属离子配位, 因此该吸附剂能高效吸附水体中的阴、阳离子染料以及重金属离子。等温吸附结果表明, 吸附剂对阳离子型染料罗丹明 B、阴离子型染料刚果红、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的最大吸附量分别为 253 mg/g、812 mg/g、124 mg/g 以及 178 mg/g, 吸附过程符合 Langmuir 等温模型。值得一提的是, 在由有机染料与重金属离子组成的混合水溶液中, 该吸附剂对两类污染物的吸附量甚至高于其在相同条件单一污染物体系中的吸附量。并且, 通过用乙醇和稀硫酸先后对同时吸附了两类污染物的吸附剂进行洗脱, 可分步回收有机染料和重金属离子。吸附剂通过 10 个循环的吸附-洗脱试验后, 吸附能力仍可保持在 95% 以上。该吸附剂制备方法简单, 吸附容量高, 吸附范围广, 在被污染水体中有机染料和重金属离子同时高效去除方面表现出应用潜力。

D10-P38

多重氢键诱导超支化聚氨酯弹性体的室温自愈合

许泽军, 马旭, 刘亚楠, 钱晨, 张道洪

中南民族大学

通过聚合物材料中的可逆氢键相互作用来制备可以自发实现反复的破坏和愈合的智能材料, 是近年来的研究热点。自修复聚合物材料最重要的性能是室温下的有效回收利用和延长的耐久性[1]。然而, 这两个特征又互相矛盾, 使得难以同时优化。结合超支化聚合物的低粘度、丰富可修饰的末端官能团、易于合成等特性[2]和 2-脲-4-嘧啶酮衍生物 (UPy) 极高的结合常数, 本文利用有机合成、高分子化学等合成方法, 选用 2-氨基-6-(庚烷-3-基) 嘧啶-4 (3H) -酮 (自己合成)、异佛尔酮二异氰酸酯、聚四氢呋喃、4,4'-二羟基二苯二硫醚和含端羟基的超支化聚酯 (本实验室合成) 为原料, 通过一系列反应制备了具有较好拉伸强度和韧性的易于加工的含多重氢键的超支化热塑性聚氨酯 (HPMD-UPy-TPU)。研究 HPMD-UPy-TPU 在不同温度条件下的可逆自愈合性能, 发现该 HPMD-UPy-TPU 优于当前报道的室温自固化材料, 并且通过简单的芳香二硫交换反应引入芳香二硫化物硬段, HPMD-UPy-TPU 能够在 10 分钟内快速地愈合。将 HPMD-UPy-TPU 薄膜切成两半, 能够在 1 h 内恢复到原始样品的 85% 以上, 同时保留了 TPU 的显著机械性能, 为扩宽自修复超支化聚氨酯材料的应用范围提供了理论基础。

D10-P39

温和条件下碱诱导氢键重构制备具有“砖-泥”结构的 CHWs/PVA 复合膜材料

师玉^{1,2}, 陈棱¹, 陈思翀^{1,2,3}, 王玉忠^{1,2,3}

1. 四川大学

2. 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室

3. 高分子材料工程国家重点实验室

甲壳素是自然界含量仅次于纤维素的天然高分子多糖, 具有抗菌性、可生物降解性、生物相容性等特点, 在医疗, 环保包装, 美容, 织物等方面有着广泛的应用。甲壳素结构单元中含有羟基, 导致其分子间/分子内存在较强的氢键作用, 难以熔融或溶解, 无法通过常规的方法加工成形, 在很大程度上限制了其应用。采用化学的方法对甲壳素改性, 可以有效削弱氢键作用, 但往往过程较为复杂, 同时也会破坏甲壳素本身的优异性能; 而采用低温、强极性溶剂溶解等物理方法虽然不会破坏甲壳素的结构, 但一般都存在能耗高、不绿色环保等问题。

基于以上问题,我们设计了一种以甲壳素晶须(ChNWs)作为基材,聚乙烯醇(PVA)作为粘合剂,通过碱诱导氢键自组装制备具有“砖-泥”结构复合膜材料的新方法。在不破坏甲壳素自身特性的前提下,通过常温水介质非溶解的简单处理方式获得了高强度、表面光滑且高透明度的复合膜材料。

实验结果表明,直接沉析后未经碱处理的复合膜内部为疏松的层状结构,力学性能较低,耐水性也非常差,在水中浸泡后会迅速崩解。而经过NaOH的水溶液处理后,PVA结构单元中和ChNWs表面的羟基在碱的诱导下发生氢键的重新构筑,从而形成致密的“砖-泥”复合结构,使得其力学性能有大幅提升,可达到60MPa以上。与此同时,高效重构的氢键作用使得复合膜的耐水性也有明显提高,即使在沸水中长时间浸煮也能很好的保持其形状。处理后复合膜的透明性也有所提高,其透光率可以达到83%。系统研究了碱的浓度、碱处理时间、复合组分分配比等条件对复合膜微观聚集态结构和相关性能的影响,并提出了可能的形成机理。

综上所述,采用常温水介质中碱诱导氢键重构的方法,制备得到了以ChNWs为基材的高强度、高透明薄膜,有望在可降解生物医用材料、环境友好通用材料等领域取得应用。

D10-P40

新型碳纤维增强含杂萘联苯结构聚芳醚腈树脂基结构型吸波材料的制备

王程浩¹, 张锋锋¹, 王锦艳¹, 刘毅², 蹇锡高¹

- 1.大连理工大学化工学院高分子系
- 2.大连理工大学材料科学与工程学院

随着航空航天领域的日益发展,结构型吸波材料由于其既能吸波、又能承载、且不增加消极重量的优点,越来越发展为吸波材料的主流发展方向,结构型吸波材料在军用战斗机,导弹,核潜艇等设备上的应用比重越来越大。本课题组使用溶胶-凝胶法成功制备出一种尺寸分布单一的尖晶石相 $\text{CoFe}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_4$ 纳米粒子,并修饰在混酸处理过的碳纳米管表面。使用同轴法测试40%(wt)纳米粒子和固体石蜡混合物在2.0-18.0GHz范围内的电磁波吸波性能,厚度为2.0mm时,反射损耗小于-10dB的有效频宽为2.2GHz,即90%入射的电磁波都能被有效吸收;且在8.51GHz处有最强反射损耗,RL=-28.4dB。将纳米粒子通过物理共混掺杂的方法引进碳纤维增强PPENK树脂基复合材料,当纳米粒子掺入量为5.0%时,复合材料弯曲强度提升11.4%,剪切强度提升16.7%,与此同时,复合材料层压板在9.0-18.0GHz频宽范围内吸波性能优异,反射损耗均小于-5dB,且在16.1GHz处有最强吸波性能,RL=-25.8GHz,有一定的应用价值。

D10-P41

可循环利用的聚苯乙烯微球负载氮杂环卡宾的制备及其催化内酯开环聚合研究

刘文^{1,2}, 陈思翀^{1,2,3}, 王玉忠^{1,2,3}

- 1.四川大学
- 2.环保型高分子材料国家地方联合工程实验室
- 3.高分子材料工程国家重点实验室

脂肪族聚酯是一类具有良好生物相容性和可生物降解性的高分子材料,聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚对二氧环己酮(PPDO)等典型的脂肪族聚酯已在生物医用材料领域取得了重要的应用。目前合成脂肪族聚酯的开环聚合催化剂主要分为两类:一类是有机配位金属催化剂;另一类是非金属催化剂,主要包括酶,膦腈碱类和氮杂环卡宾类。已有研究表明,无论是金属还是非金属催化剂,聚合反应完成后在产物中的残留都会对产品的生物相容性和安全性带来不同程度的不利影响。因此,实现高效的去除催化剂残留并进一步循环利用具有重要的科学意义和应用前景。

针对以上问题,我们设计了一种咪唑衍生物修饰的聚苯乙烯(PS)微球,通过叔丁醇钾原位生成卡宾,作为催化剂用于内酯的开环聚合。反应结束后,通过简单的过滤方法即可实现催化剂的高效回收,避免了聚合产物中催化剂的残留;与此同时,在反应完成后通过加酸可以使氮杂环卡宾回复为咪唑结构,从而实现催化剂的循环利用。

实验结果表明,负载型的氮杂环卡宾催化剂可高效地催化包括CL、LA、PDO等内酯的开环聚合,并可通过抽滤从反应液中去掉,产物中没有催化剂残留;加酸回收的催化剂经纯化后回收率在96%以上。经多次催化-回收循环后的催化剂对CL单体的催化效率仍可保持在50%以上。

综上,这种负载型的氮杂环卡宾催化材料体系解决了脂肪族聚酯中催化剂的残留问题,并可以通过简易的方法实现催化剂的回收再利用,具有良好的应用前景。

D10-P42

PA6T/6 阻燃改性研究

余婷

四川大学高分子科学与工程学院

耐高温半芳香聚酰胺是一种兼具优异耐热性和可加工性的工程树脂,能广泛应用于电子电器、汽车零部件等领域。近年来,随着电子设备制造中的无铅焊接工艺的发展和节能汽车发动机的广泛应用,对耐高温半芳香聚酰胺的阻燃性能提出了较高要求。在本论文中,以二乙基磷酸铝(AIPi)作为阻燃剂并引入纳米二氧化硅(SiO₂)作为协效阻燃剂,制备了半芳香PA6T/6阻燃改性树脂。燃烧测试结果表明,纳米SiO₂单独作为阻燃剂时对PA6T/6树脂无明显阻燃效果,但其在燃烧过程中起到了协同阻燃作用,纳米二氧化硅的引入进一步提高了复合材料的垂直燃烧级别和极限氧指数(LOI=35.5%),且在较低AIPi(9%)用量时级即可使复合材料达到优异的阻燃性能。综合锥形量热仪测试结果、热重分析、扫描电子显微镜等表征手段推断出纳米SiO₂的协同阻燃作用主要为促进燃烧过程中凝聚相成炭。热性能及力学性能测试结果表明,纳米SiO₂的引入明显提高了复合材料的初始分解温度和热变形温度,同时也在一定程度上提高了复合材料的力学性能。研究结果表明,纳米SiO₂的引入有助于进一步拓展阻燃PA6T/6复合材料的应用范围,如对树脂的热稳定性及耐火性等性能具有较高要求的苛刻工业环境。

D10-P43

防覆冰电热涂层的制备与电热性能研究

潘云星^{1,2}, 马国佳², 刘星², 王锦艳^{1,3}, 蹇锡高^{1,3}

- 1.大连理工大学
- 2.高能束流加工技术国家重点实验室中国航空制造技术研究院
- 3.辽宁省高性能树脂工程技术研究中心

电热涂料是一类新型功能性涂料,当给这类涂料制备的涂层通电时,可产生焦耳发热现象,此功能可应用于日常生活、工业及国防等众多领域。如在生活中可应用于建筑物的室内外加热取暖,可制成电热餐桌等;在工业上用于干燥木材、管道保温以及低温烘烤电炉等,此外,也可用电热涂料对航空飞行器等装备进行防覆冰除冰处理。但是由于传统的电热涂料存在着耐热性差、升温速度慢、发热温度低等较多的缺陷,严重限制了电热涂料的推广应用。针对电热涂层存在的问题,本文采用导电型的石墨烯粉体为主要导电填料,同时引入了金属微粒作为复合填料,以商用的聚氨酯和聚硅氧烷树脂为粘结剂,得到了在安全电压下具有优异电热性能的复合电热涂料,并系统研究了不同比例填料和粘结剂对涂层的电热性的影响。利用XRD和SEM对涂层的物相结构和微观结构进行了表征,利用电参数测定仪和数字式四探针测试仪对涂层进行热学和电学等性能的测试。研究结果表明:制备得到的电热涂层物相结构中仅出现了相应的石墨烯和金属微粒特征衍射峰;形貌分析结果显示填料在涂层中分布均匀,且涂层的气孔率低、致密度高;而且在相同填料的情况下,聚硅氧烷相对于聚氨酯来说有着更加优异的电热性能。通过成分匹配及工艺优化,制备的0.2mm电热涂层,在电源电压为24V时,仅用4min即可从20℃升温至130℃,并可在130℃温度下长时间保温,涂层的电阻率为1.3Ω·cm左右,发热功率为20W。该涂层的制备工艺简单,且可在室温下实现固化,使其在航空飞行器防覆冰方面具有较大应用潜力。

D10-P44

不同接枝密度的3A-PLLA接枝nano-SiO₂对PLA基体的改性研究

石大伟, 赖香伶, 王昭, 杨鸣波, 刘正英, 杨伟

四川大学高分子科学与工程学院

聚乳酸(PLA)作为一种生物可降解材料,在薄膜包装领域具有突出的优势,但是其流变性能和结晶能力差的缺点严重影响了其通过吹塑成型的加工生产。本工作通过“Grafting to”法合成了三臂聚乳酸(3A-PLLA)接枝二氧化硅纳米粒子(nano-SiO₂),通过调控接枝反应中3A-PLLA和nano-SiO₂的质量配比合成了三种3A-PLLA-SiO₂纳米粒子,通过傅里叶红外光谱(FTIR)和热重分析(TG)对改性纳米粒子进行了表征,结果显示3A-PLLA成功接枝到了nano-SiO₂表面,三种纳米粒子的接枝密度呈现出了梯度,根据3A-PLLA和nano-SiO₂质量比X将纳米粒子命名为g1、g2和g4。为了表征不同接枝密度纳米粒子对PLA基体的改性效果,通过物理方法将缠结网络引入PLA基体,运用扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热法

(DSC)和剪切流变试验等对复合材料的相关性能进行了测试,结果表明g2纳米粒子对PLA的的改性效果最佳。我们认为在PLA复合材料中,g1纳米粒子由于接枝密度太低,对nano-SiO₂表面极性改善不充分,容易引发团聚从而无法发挥纳米粒子效应以及形成缠结网络;g4纳米粒子接枝密度太大,支化的3A-PLLA在nano-SiO₂表面自缠结以及彼此缠结,无法伸展进入基体发挥长链引发核从而形成缠结网络的作用;而g2纳米粒子接枝密度适中,在极性改善的前提下,接枝的3A-PLLA分子链伸展进入基体,可以同时发挥支化点促进缠结和长链引发核的作用,在PLA基体中形成了有效的缠结网络。本工作对不同接枝密度的3A-PLLA接枝nano-SiO₂对PLA基体不同改性效果背后的拓扑结构差异的机理进行了初步探究,对接枝纳米粒子改善PLA吹塑成型加工性能具有指导意义。

D10-P45

聚硅氧烷-POSS 共聚物涂层改性碳纤维增强 PPBES 复合材料的界面性能和水热老化性能研究

张锋锋¹, 李楠¹, 王锦艳^{1,2*}, 蹇锡高^{1,2}

1 大连理工大学化工学院高分子材料系, 辽宁省 116024

2 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 辽宁省 116024

本文于碳纤维(CF)表面设计并构建了聚硅氧烷-POSS 共聚物层,用以增强碳纤维与杂萘联苯共聚芳醚砜(PPBES)基体的界面粘合,改善复合材料的抗水热老化行为。选用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)增加POSS的聚合反应活性。通过APS-c-POSS原位聚合获得涂覆有聚硅氧烷-POSS共聚物涂层的CF,FTIR和XPS证实了APS-c-POSS功能化的CF与聚硅氧烷-POSS共聚物涂层之间以共价键形式链接。动态接触角和原子力显微镜测试表明,聚硅氧烷-POSS共聚物涂层可以显著增加增强体的表面能和粗糙度,复合材料的层间剪切强度和弯曲强度分别提高17.5%和30.0%。同时,增强体的单丝拉伸强度略有提高。基于上述实验现象详尽研究了聚硅氧烷-POSS共聚物涂层的引入对CF/PPBES复合材料损伤机制的影响。此外,研究发现该共聚物涂层可改善CF/PPBES复合材料的动态机械性能和耐水热老化性能。本项研究工作提出了一种基于POSS分子改性CF的新方法,拓宽了POSS在先进复合材料领域的应用。

D10-P46

PA6/OBC/MWCNT三元复合材料的制备及结构与性能研究

付如斌, 包睿莹, 刘正英, 谢邦互, 杨伟*, 杨鸣波

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

尼龙6(PA6)是工程塑料中开发最早的品种,也是目前聚酰胺塑料中产量最大的品种之一。PA6具有力学强度高、电气性能良好、耐磨、抗震吸音、耐油、耐酸碱及有机溶剂等优良的综合性能,但同时也存在着干态和低温冲击强度低、熔体流动性大、注射成型时易流涎等缺点,造成加工成型工艺复杂且影响了其制品尺寸的稳定性,大大限制了它的应用范围。[1]在PA6基体树脂中添加弹性体或橡胶,可有效改善PA6的韧性。[2,3]本实验中,我们引入弹性体乙烯-辛烯嵌段共聚物(OBC)以及多壁碳纳米管(MWCNT),通过传统双螺杆共混挤出制备了PA6/OBC/MWCNT三元复合材料。结果表明,在PA6/OBC体系中,随着弹性体OBC含量的增加,材料的缺口冲击强度得到提升,但是弹性体的引入降低了材料的拉伸强度。当OBC体积分数达到20%时,材料能在保持一定的拉伸强度下,显著提升其缺口冲击强度。当引入MWCNT填料时,共混体系的冲击强度进一步提升,同时,碳管的引入使得弹性体加入所造成的拉伸强度和弯曲模量的损失得到一定补偿。当OBC体积分数为20%、MWCNT添加量为1.5%时,PA6三元复合材料的冲击性能达到14.02kJ/m²,比相同比例PA6/OBC二元复合材料提高了39.14%,比纯PA6提高了165.67%。

D10-P47

功能化纳米纤维素的制备及其对聚乳酸结晶行为的影响

谭黄, 唐越, 杨鸣波*

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

聚乳酸(PLA)因来源于生物可再生资源,且使用完后可完全降解为二氧化碳和水,被认为是最具有潜力的可生物降解塑料。然而,由于聚乳酸结晶困难且速率较低导致PLLA制品呈非晶结构,极大地限制了PLA的应用范围。因此,研究PLA在新型成核剂作用下的结晶动力学、成核机理等便具有十分重要的科学意义和应用价值。基于此,本研究基于再生纤维素气凝胶制备功能化纤维素纳米粒子(FCN),并采用溶液共混法制备不同功能化纤维素纳米粒子共聚物含量的PLA/FCN共混物,

从而研究其对聚乳酸结晶性能的影响。实验结果表明,随着纳米粒子的加入,PLA基体的结晶性能得到了显著增强,当纳米粒子含量仅为0.5 wt%时,PLA/FCN纳米复合材料的结晶度可达34.63%。与此同时,FCN的加入还能够有效提高PLA在高温下的结晶速率,当FCN含量为0.5 wt%时,PLA在130 °C下的半晶时间相较于纯PLA材料缩短了近91%。随后,利用原位红外技术进一步研究了纳米复合材料的成核机理,结果表明,PLA与PLA/FCN纳米复合材料的成核机理并不相同,纯的PLA的成核诱导主要是由-CH₃基团振动引起的分子链排入晶格,但PLA/FCN纳米复合材料的成核诱导主要是由PLLA主链内的-COC和-CH₃基团的共同振动引起的平行于螺旋链构象轴的E1振动,成核点起到了一个外场模板的作用,诱导PLA分子链以纳米粒子为成核点在上面吸附增长,形成有序结构。

D10-P48

天然物质改性聚丙烯的抗氧化性能研究

高慧, 张玉玺, 辛伟杰, 王忠卫, 黄小文, 宋亮, 田秀娟, 于青

山东科技大学材料科学与工程学院

聚丙烯(PP)在加工和储存过程中不可避免地发生老化、降解而影响其使用性能。因此,需要在PP中加入抗氧化剂。然而,现有技术中所用抗氧剂大部分为人工合成的有机化学品,对环境具有一定危害。随着人们环保意识的提升,抗氧剂的研究也逐渐向绿色、环境友好方向发展。

枸杞和芹菜为天然、可食用物质。采用溶剂提取的方式分别获得二者所含的酚类化合物。分别以所得的酚类化合物为主抗氧化剂,四(2,4-二叔丁基酚)4,4'-联苯二亚磷酸酯(PEPQ)为辅助抗氧化剂,对PP进行抗氧化改性研究。利用TGA、DSC、熔融指数仪测试所得样品的热稳定性和加工稳定性。结果表明:与纯PP相比,枸杞和芹菜改性PP样品的氧化诱导时间(OIT)和起始分解温度(T5%)均有较大提升,熔体流动速率(MFR)却出现一定程度的下降。枸杞改性样品的OIT提高56%,T5%提高130°C;芹菜改性样品的OIT提高78%,T5%提高170°C。此外,利用FTIR分别研究了枸杞和芹菜提取物与PEPQ的相互作用。在此基础上,推测了芹菜和枸杞提取物的抗氧化机理。由上述结果可知,芹菜和枸杞可以作为PP的潜在抗氧化稳定剂。

D10-P49

“三明治”结构聚苯胺纳米管/碳纳米管复合膜及全固态柔性超级电容器

吴校天, 刘正英*, 杨伟, 杨鸣波

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

本文以二氧化锰纳米管为模板制备了聚苯胺纳米管,通过层层抽滤的方法制备了碳纳米管/聚苯胺纳米管/碳纳米管“三明治”结构复合膜。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)以及X-射线衍射(XRD)等方法对其结构和形貌进行表征,结果表明成功制备了中空状的聚苯胺纳米管,且复合电极膜具有疏松多孔的结构;将所得复合电极膜组装成全固态柔性超级电容器,采用循环伏安法(CV)、恒电流充放电(GCD)和交流阻抗谱图(EIS)等手段进行电化学性能表征。由于复合电极中的碳纳米管之间形成了发达的疏松孔结构,提供了快速的离子扩散通道;独特的“三明治”结构避免了苯胺纳米管和碳纳米管之间的团聚,从而保证了较高的电化学活性表面积。组装好的全固态柔性超级电容具有优异的电化学性能和稳定性。

D10-P50

有机型抗菌剂对PVC材料性能影响

吴威¹, 刘帅珍¹, 丁雪佳^{1*}, 魏永飞², 刘晓飞², 王国胜²

1.北京化工大学生物医用材料北京实验室, 北京 100029

2.河南驼人医疗器械集团有限公司, 新乡 453400

聚氯乙烯(PVC)在日常生活产品的使用过程中易受到有害病菌的感染,通过共混改性的方式将不同类型的有机型抗菌剂三氯生、有机硅季铵盐抗菌剂AEM-5700以及季铵化壳聚糖加入到PVC材料中,制备了一种具有良好抗菌性、透明性以及力学性能的PVC材料,并通过扫描电镜研究了抗菌剂在材料中的分散情况以及粒径大小。结果表明:通过贴膜法对添加了两种抗菌剂之后的PVC材料进行了抗菌性能测试,测试结果表明材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出良好的抗菌性能,在抗菌剂添加量到1.0份时,材料的抑菌率均达到了95%以上,表现出良好的抗菌性能。抗菌剂的添加从0.2份到1.0份时,材料的力学性能以及透明性变化不大,保留材料原有的较好的力学性能以及透明性。

D10-P51

嵌有膨胀石墨的硅橡胶基介电弹性体多孔复合材料

熊莲, 许泽旺, 刘正英*, 杨伟, 杨鸣波

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

介电弹性体是一类在受到外加电场作用时能够改变形状和体积的电活性聚合物材料, 具有柔性好、加工性优、电机驱动形变大等特点, 在人工肌肉、航空航天、智能仿生以及传感装置等领域应用前景广阔。本文以高效率、高柔性、快速的响应时间及可重复制动性好等优异性能的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 为基体, 通过加入膨胀石墨 (EG) 悬浮液的途径对材料的结构进行设计, 使复合材料在提高介电常数的同时降低模量, 进而制备出了电机械响应能力较好的基于硅橡胶嵌有 EG 的多孔复合材料。通过扫描电子显微镜 (SEM) 对其结构和形貌进行表征, 结果表明成功制备了 PDMS/EG 多孔复合材料。采用宽频介电松弛谱及介电测试仪进行介电性能表征, 当 EG 含量为 0.5wt% 且水的含量为 10% 时, 介电常数为 8@103Hz; 采用电子万能材料试验机进行力学性能表征, 其杨氏模量为纯 PDMS 的 3/5。结果表明, 通过这种简单的方法, 我们有效制备出了具有较高介电常数低杨氏模量的嵌有 EG 硅橡胶基介电弹性体多孔复合材料。

D10-P52

通过成核剂的自组装获得高孔隙聚丙烯微孔膜

吴高高, 徐立阳, 刘正英, 杨伟, 杨鸣波*

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

随着新能源的快速发展, 锂离子电池由于具有使用寿命长、绿色安全环保、无记忆效应等优点, 而成为其研究热点。隔膜作为锂离子电池的核心部件之一, 直接影响电池的使用寿命和安全性能, 其功能主要有两点; 其一, 将锂离子电池的正负极隔开, 防止锂离子电池正负极相互接触而短路; 其二, 能使锂离子自由通过, 完成充放电的过程; 此外, 隔膜中的微孔还具有高温自闭性能, 当锂离子电池内部达到某一温度时微孔会因为熔融而封闭而阻止锂离子的迁移, 从而起到保护锂离子电池的作用。[1,2]锂离子电池隔膜的生产工艺主要分为两类, 即干法和湿法。相对于湿法会带来溶剂污染和溶剂回收的缺点, 干法由于其环保、简单更适用于应用。[3]相对于干法单轴拉伸制备的锂离子电池隔膜会带来各向异性的缺点, 干法双轴拉伸能有效的克服这一缺点, 是获得高性能微孔膜的一种方法。但是, 目前通过双轴拉伸制备的微孔膜具有孔尺寸大, 微孔分布不均匀等缺点限制了其应用。为了解决这一问题, 我们通过调控成核剂自组装的超分子结构获得了两种不同晶体形貌的流延膜, 一种由横晶组成的取向流延膜 (取向度为 0.479), 一种为花状晶组成的无规流延膜 (取向度为 0.019)。两种流延膜的结晶度和 β 晶含量差别不大, 但经过双轴拉伸之后, 所获得的微孔膜孔隙率有很大的不同。由横晶组成的取向试样的孔隙率高达 64.5%, 而花状晶组成的无规试样的孔隙率为 30.4%。此外, 横晶上的晶片常常是松散折叠, 且邻近两个横晶是相互交错的, 这有利于获得均匀微孔分布和均匀孔尺寸分布的微孔膜。这工作建立了流延膜的晶体形貌与微孔膜性能之间的联系, 这为获得高性能的微孔膜提供了一个新思路。

D10-P53

N-乙烯吡咯烷酮改性硅橡胶性能研究

姚海楠¹, 刘帅珍¹, 丁雪佳^{1*}, 刘晓飞², 魏永飞², 王国胜²

1.北京化工大学生物医用材料北京实验室, 北京 100029

2.河南驼人医疗器械集团有限公司, 河南 453400

硅橡胶具有无毒, 优良的耐老化性, 极佳的化学稳定性, 良好的工艺性, 同时与人体无明显排斥反应等优点, 然而, 硅橡胶的表面自由能较低, 材料表面憎水, 润湿性差, 医用材料要求表面有可湿性, 减少与人体皮肤或粘膜接触时的摩擦力, 从而减少患者的不适感, 必须对硅橡胶进行亲水性改性, 才能使硅橡胶更广泛地应用于医用材料领域。本课题以加成型硅橡胶和 N-乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 为原料, 以二苯甲酮 (BP) 和安息香二甲醚 (DMPA) 为光引发剂, 在 50wt% 单体水溶液进行紫外光聚合, 得到亲水的硅橡胶材料。结果表明 N-乙烯基吡咯烷酮与硅橡胶的半互穿网络, 在硅橡胶中引入亲水聚合物, 静态水接触角由硅橡胶表面的 107.5° 提高到 20.8°, 由红外谱出现了 PVP 中的 OH 和 C=O 的特征峰, 扫描电镜断面出现明显的突起部分, 热降解的显著改变, 都证明了半互穿网络的发生, 硅橡胶亲水性得到改善。

D10-P54

聚右旋乳酸在多熔体多次注射成型中穿透过程形成的多样界面形貌

陈瑞, 黄炎昊, 杨鸣波*, 杨伟, 刘正英, 包睿莹

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

聚乳酸 (PLA) 是一种生物可降解的环保型聚合物, 具有高强度, 高模量和良好的透明度。1 PLA 根据其合成单体的不同, 可分为左旋聚乳酸 (PLLA)、右旋聚乳酸 (PDLA) 和消旋聚乳酸 (PDLLA)。PLLA 和 PDLA 在共混体系中可形成立构复合 (sc) 结晶, 与 PLA 同质结晶材料相比, sc 结晶材料具有良好的耐热性和耐化学稳定性。故引入 sc 结晶是改善 PLA 综合性能的一种有效手段。本文通过多熔体多次注射成型 (M3IM) 2 体系中, 将 PLLA 作为皮层熔体, PDLA 作为芯层熔体以不同的注射速度推动并穿透 PLLA 熔体至填满型腔。在制得的试样中, 可以在皮层熔体和芯层熔体的界面上观察到 sc 结晶的形成, 且 sc 结晶的界面宽度与注射速度相关: 注射速度较低时 (5 ccm/s), sc 结晶的界面宽度大且相对稳定 (100 μm)。当注射速度足够大时 (15 ccm/s), sc 结晶的形貌仅仅表现为一条“线”。目前已经知道, 剪切作用对 PLLA 和 PDLA 熔体共混体系中 sc 结晶的原位形成是有一定促进作用的, 3 而在本体系的 PDLA 熔体对 PLLA 熔体的穿透过程中, 又由于 PDLA 熔体和 PLLA 熔体极低的熔体黏度, 以及低注射速度下 PDLA 熔体和 PLLA 熔体较长的接触时间, 使得两种熔体间能够充分地相互渗透, 发生相互作用, 从而形成稳定较大宽度的 sc 结晶界面层。这种“环带”状的 sc 结晶结构可以为 PLA 材料带来在单向导电以及阻隔方面的潜在应用价值。

D10-P55

深度探究质子酸掺杂聚苯胺薄膜红外电致变色性能

张雷鹏, 王博, 李焱*

哈尔滨工业大学航天学院复合材料与结构研究所, 黑龙江哈尔滨 150001

在外加电场的作用下, 电致变色材料的光学性能 (透过、吸收、反射) 发生可逆、稳定的变化。根据不同波段的调节属性将其应用到不同领域: 改变可见近红外波段的透过率可以将其应用于智能窗, 自动调光后视镜和光学显示等; 改变中远红外波段的发射率可将其应用到航天热控和红外隐身领域。本研究以聚苯胺电致变色材料为主要研究体系, 利用电化学聚合深度探究质子酸掺杂聚苯胺薄膜红外电致变色性能。研究发现随着聚合电量的增加, 聚苯胺薄膜的发射率变化值 $\Delta\epsilon$ 逐渐增加, 而出现“从正到负”的反向变化。引入德鲁德自由电子理论和低频下的哈根-鲁本斯近似对这种现象进行了解释, 并确定了聚苯胺薄膜两种不同的发射率调控机制: 当聚苯胺层的厚度在一定范围时, 聚苯胺薄膜的发射率变化受聚苯胺层的透过率变化和基底 ITO 的发反射共同作用实现红外调控; 当聚苯胺层的厚度超过一定范围时, 聚苯胺薄膜的发射率变化受聚苯胺层的反射率变化进行调控, 最后实验优化得到的聚苯胺薄膜在 2.5-25 μm 范围的发射率变化达到 0.355, 可以实现辐射散热功率 132W/m² 的调控。

D10-P56

具有选择性分散 MWCNTs 的 PCL / OBC / MWCNTs 纳米复合材料的制备及其电响应形状记忆效应

杨子萱, 刘旭, 邵燕, 尹波*, 杨鸣波

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

形状记忆聚合物作为智能材料受到了广泛的研究, 最常见的为热致形状记忆聚合物, 但由于其存在力学性能较差, 以及温度控制不够精确等问题, 目前通过添加一些功能型的粒子来增强材料以及赋予材料功能化应用。因此我们制备了 PCL/OBC/MWCNTs 纳米复合材料, 并且研究了其电致形状记忆效应。由于聚己内酯 (PCL) 具有良好的结晶性能, 能起到良好的形状固定作用, 乙烯辛烯嵌段共聚物 (OBC) 作为一种新型的热塑性弹性体, 具有良好的弹性, 多壁碳纳米管 (MWCNTs) 具有良好的电性能, 有利于导电网络的形成。因此在本文中首先将 PCL 和 OBC 按照不同组分比进行熔融共混, 研究不同共混物的形状记忆性能, 结果显示共混物的形状记忆性能与共混物的相形态有关, 并当 PCL 和 OBC 的组分比为 1: 1 时, 具有最佳的形状记忆性能, 因此可用于后续电致形状记忆聚合物的研究。由课题组之前的工作发现, MWCNTs 能在 OBC 中非常均匀的分散, 从而利于导电网络的搭建, 因此向 PCL/OBC 体系中添加不同含量的 MWCNTs 发现其能在 OBC 中均匀的分散, 并当其含量达到 1.5vol% 时就能形成导电通路。纳米复合材料的电致形状记忆与 MWCNTs 的添加量, 施加电压有关, 并当 MWCNTs 含量为 5vol% 时, 在施加电压为 30V 的情况下, 纳米复合材料即能在 20s 之内完全恢复其初始形状。

D10-P57

PVDF 纳米复合微孔膜的制备

赵梦, 徐立阳, 刘正英, 杨伟, 杨鸣波*

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

锂离子电池有别于不可重复利用的一次电池, 它可以反复充电重复利用, 是一种二次电池体系。锂离子电池具有循环使用寿命长、安全环保、能快速充放电等优点, 而成为新型电源研究的热点。隔膜是锂离子电池的核心部件之一, 对电池的性能有很大的影响, 所起的作用有两点; 其一, 把正负极分隔开, 以免正负极相互接触而发生短路; 其二, 能使锂离子自由通过, 完成充放电的过程。目前已经商业化的锂离子电池微孔隔膜材料主要有 PP、PE、PP/PE/PP 等聚烯烃隔膜; 其主要有熔融加工性能好、化学性质稳定且耐腐蚀性能优异、机械强度高、价格便宜性价比高等优点; 同时也有孔隙率低、电解液浸润性能差等缺点。1PVDF 这种半结晶性聚合物具有良好的电解液浸润性、良好的化学稳定性、耐热性、耐候和耐生物侵蚀能力, 可用于制备锂电池隔膜。2PVDF 多孔膜的制备方法包括浸没沉淀法、热诱导相分离法、静电纺丝法等, 但这些方法多使用有机溶剂, 溶剂难回收, 故而成本较高且易造成环境污染。3 采用干法熔体拉伸的方法制备多孔膜具有工序少, 易控制、安全性能高的优点。对于 PVDF 干法制备流延薄膜的过程中, 采用传统的先冷拉 (25℃) 再热拉 (135℃) 的方法进行拉伸得到的微孔膜孔隙率低 (8%), 而采用非传统的先低温冷拉 (-20℃) 再热拉 (135℃) 扩孔的方法能得到孔隙率相对高的微孔膜。但从工业化的角度来看, 非传统拉伸方法成本较高, 因此考虑从材料改性方面来提高微孔膜的孔隙率, 纳米二氧化硅通过 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷表面改性后能均匀分散在 PVDF 基体中, 通过统计得到纳米粒子粒径 32nm, 通过采用熔融流延拉伸挤出后得到含有片晶结构的复合膜。将复合膜采用传统拉伸方法后得到的微孔膜其孔隙率为 23.5%超过了非传统冷拉微孔膜的孔隙率 (18%)。

D10-P58

两种 PP 对 POE 的结构及性能影响

李安琪¹, 王森¹, 丁雪佳^{1*}, 吴勇振², 魏永飞², 王国胜²

1. 北京化工大学生物医用材料北京实验室, 北京 100029

2. 河南驼人医疗器械集团有限公司, 河南 453400

热塑性弹性体材料 (POE) 是采用原位聚合工艺和限定几何构型催化技术制成的一种新型乙烯-丁烯共聚物, 具有质量轻、透明度高、韧性好等优点, 为了增加其强度, 本文利用双螺杆挤出机制备了得到 T30/POE, RP344R-K/POE 共混物, 采用 DSC 和透光率雾度仪、流变仪、偏光显微镜等仪器, 研究了两种型号 PP 的加入对 POE 的结晶行为, 力学、光学及动态流变性能的影响。力学性能表明, T30 及 RP344R-K 能够增强 POE 的拉伸强度, 但降低冲击强度, 并且对透光率及雾度的影响很小。DSC 结果表明, 随着 T30 的加入, PP 的结晶峰及熔融峰的强度逐渐增加, 且在偏光显微镜下能够逐渐看到球晶。T30 及 RP344R-K 的加入使 POE 的复数黏度下降。

D10-P59

PVDF/PS/HDPE 三元共混物中间相低含量高连续结构的实现及其功能化的探究

邵艳, 杨子萱, 邓博文, 尹波*, 杨鸣波

四川大学高分子科学与工程学院

本文通过加入增容剂 PVDF-g-PS, 实现了 PVDF/PS/HDPE 三元共混物中间相 PS 相低含量高连续结构。首先通过辐照法成功制备 PVDF-g-PS, 并通过核磁以及红外以及 DSC 对其进行表征。其次研究了 PVDF-g-PS 对不相容二元共混物 PVDF/PS 体系相形态的影响, 结果表明, PVDF-g-PS 的加入可有效降低二元共混物的相尺寸, 抑制其相粗化。随后将 PVDF-g-PS 加入到 PVDF/PS/HDPE 三元共混物中, 使得中间相 PS 相在 6% 时, 形成连续相分散在 PVDF/HDPE 的界面处, 其连续度高达 92%, 最后以三连续结构为模板, 制备了具有低逾渗值的导电复合材料, 逾渗值低至 0.03%。

D10-P60

正畸用 PETG/PC 合金

向宇虹¹, 王森¹, 丁雪佳^{1*}, 刘晓飞², 吴勇振², 王国胜²

1. 北京化工大学生物医用材料北京实验室, 北京 100029

2. 河南驼人医疗器械集团有限公司, 河南

以 PETG 为基材透明增强改性, 采用微型双螺杆挤出机, 将聚碳酸酯(PC)加入到聚对苯二甲酸乙二醇-1, 4-环己烷二甲醇酯(PETG)中, 制备 PETG/PC 的共混合金, 测试了共混物的光学透明性能、力学性能以及微观形态结构和热稳定性等。结果表明: PC 对 PETG 材料具有增强拉伸强度的改性作用, PC 的加入提高了 PETG 材料的拉伸强度和弹性模量, 但韧性降低, 其冲击强度下降; PETG/PC 合金在比例为 70/30 时其拉伸强度比纯 PETG 增大, 达到 49.2Mpa, 且断裂伸长率为 100%, 冲击强度下降较少, 综合力学性能较好 PETG/PC 共混合金具有优异的透明性能, 合金的透光率均在 89%以上, 且雾度则在 10 以下; 最终得到的 PETG 增强透明体系材料通过真空热成型机器和正畸石膏牙齿模型, 切割打磨后可得到能应用于正畸矫治的透明无托槽牙套。

D10-P61

聚芳醚硫醚砜的合成及流变性能研究

严光明¹, 张刚^{1*}, 卢杰宏¹, 杨杰^{1,2*}

1. 四川大学, 分析测试中心材料科学与技术研究所, 四川成都, 610064
2. 四川大学, 高分子材料工程国家重点实验室, 四川成都, 610064

本论文针对 PASS 熔融加工性能差的缺陷, 以 4, 4'-二氯二苯砜 (DCDPS), 4, 4'-二羟基二苯醚 (DHDPE)和含水硫化钠为原料, 通过两步溶液共缩聚法, 制备出了一系列不同 PASS 共聚比例的含氧聚芳醚硫醚砜(PAESS)共聚物。通过红外、核磁等手段对共聚物结构进行了表征, 用 DSC 对共聚物热性能进行了表征, 所制备的共聚物具有优异的热性能, T_g 的温度范围在 175.7-219.1°C。共聚物的平板流变仪测试结果表明: 氧醚键的引入降低了 PASS 的复数黏度, 提高了聚合物的流动性, 同时聚合物的熔体加工稳定性也明显提升。

D10-P62

聚吡咯修饰的多层氧化碳纤维@Au@MnO₂ 正电极在一种新型非对称超级电容器中的应用

汪韦刚, 王明乾, 吴石山

南京大学化学化工学院, 南京市栖霞区仙林大道 163 号 210023

超级电容器是一种很有前景的能量储存和转换装置, 通常用于填补传统电容器和锂离子电池之间的性能差异造成的需求空白。通过将多层氧化碳纤维 (OCF) @Au@MnO₂@聚吡咯 (PIn) 正极与 Co₃O₄@RGO 层覆盖的 OCF 负极进行组装, 制备了一种新型的非对称超级电容器 (ASSC)。通过循环伏安 (CV), 恒电流充放电 (GCD) 和电化学阻抗 (EIS) 等测试研究了 OCF@Au@MnO₂@PIn 正电极和 ASSC 的电化学性能。这些电极的多层结构和各组分之间的协同效应带来了优异的电化学性能。OCF@Au@MnO₂@PIn 电极的比面电容达到了 6.08 F cm⁻²。此外, 这种新型的 ASSC 在 3.2 mW cm⁻² 的高面积功率密度下同时具有 1.83 mWh cm⁻² 的高面积能量密度以及在 5000 次循环后电容保持率为 91.75%。因此, 这种具有高性能的多层电极和便携式超级电容器不仅可以实现商业应用, 而且为高性能超级电容器的电极设计提供了可靠策略。

D10-P63

静电纺丝法制备 Si/C 复合纳米纤维柔性电极及其在储能材料中的应用

奚红雪, 康文彬, 张楚虹

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

为了满足柔性电子技术的发展需求, 高能量密度和功率密度的柔性锂离子电池的研究受到广泛关注, 开发柔性锂离子电池重点之一是制备电化学性能优异的柔性负极材料。硅 (Si) 作为一种具有超高比容量(理论容 4200 mAh/g)的负极材料, 是目前商用石墨负极的十余倍, 且放电平台与之相当, 因此被认为是一种极具潜力的锂离子电池负极材料。但是由于其自身较差的导电性和充放电过程中较大的体积变化 (>300%) 导致其在锂离子电池中的应用受限。因此, 如何提高 Si 电极材料的导电性, 抑制充放电过程中的体积膨胀效应从而改善其循环稳定性并制备出一体化 Si 基柔性复合电极具有十分重要的意义。

方法: 以 Si(60nm)纳米粒子和聚丙烯腈 (PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为原料, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂。采用同轴静电纺丝制备核-壳结构 Si@PMMA/PAN 复合纳米纤维柔性薄膜, 经碳化后制备具有中空结构的核-壳 Si/C 复合纳米纤维柔性电极。

结果: 该法制备的 Si/C 复合纳米纤维膜具有良好柔性, 可直接用作锂离子电池负极。XRD 测试结果显示 Si 能够保持良好结晶性。SEM、TEM 等测试结果显示该方法制备复合纳米纤维尺寸均一, 纤维大约为 200~250nm, Si 纳米粒子良好分散于碳纤维内部。PAN 高温裂解产物以非晶的无定形碳纤维形式形成碳壳, PMMA 热解在内部形成大量空隙, 为 Si 在充放

电过程中的体积膨胀与收缩提供了必要的缓冲空间。静电纺丝法制备的 Si/C 复合纳米纤维柔性电极显示了优异的电化学性能, 在 200mA/g 的电流密度下经 100 周循环后依然能够保持较高的可逆比容量。

结论: 利用操作简便, 经济有效的静电纺丝技术, 利用高分子热解行为的差异, 成功制备了结构独特的 Si/C 复合纳米纤维柔性电极。所制备的复合电极材料表现出良好的电化学性能。

D10-P64

多功能疏水性氧化铝涂层的制备及应用

周星, 蒲梦园

西安理工大学, 印刷包装工程与数字媒体学院

纳米氧化铝涂层具有生物相容性、机械强度高、耐磨、耐腐蚀、高介电常数、耐热、高透光率特点, 所以在近几年里广泛应用于食品包装、电子器件、生物医学植入物、机械涂料等行业。特别的, 涂布 Al_2O_3 在钢基体上构建超疏水性涂层, 显著提高金属材料抗腐蚀性能。本工作是将硝酸铝和尿素采用溶胶-凝胶法和低温水热处理相结合的方法制备出氧化铝涂层。同时, 在溶胶-凝胶法过程中分别采用两种搅拌方式: 搅拌浆和磁力搅拌。研究搅拌方式对氧化铝微观形貌, 润湿性的影响。反应温度低, 工艺简单, 水热反应会提高涂层的含氧量和结晶度, 结晶和晶核紧密堆积形成致密、无缝的多晶涂层, 通过改变水热反应的含水量, 成功制备出具有亲水或疏水性, 良好的机械稳定性的纳米氧化铝涂层。在此基础上, 开发出适合在玻璃、铁、铝、钛片材包装上涂布纳米氧化铝涂层, 很大程度减少包装在运输、使用过程中氧化腐蚀, 也可应用于机械涂料领域。

D10-P65

一种新型高性能邻位降冰片烯官能化苯并噁嗪单体的制备、表征及热性能研究

刘宇奇, 俞馨叶, 王雨亭, 孙林, 张侃

江苏大学材料科学与工程学院, 镇江, 212013

含有邻位降冰片烯官能化的苯并噁嗪单体 (oHPNI-a) 通过 Mannich 缩合而合成。单体可以继续通过开环易位聚合 (ROMP), 形成具有 Mn 3840 和 Mw 7290 的侧链官能化聚降冰片烯苯并噁嗪 (聚 oHPNI-a)。合成的单体和侧链官能化苯并噁嗪通过核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$) 和傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 来表征。通过原位红外 (*in situ* FTIR) 和差示扫描量热法 (DSC) 研究聚 oHPNI-a 的进一步热固化聚合机理, 并通过 DSC 曲线计算得到聚 (oHPNI-a) 的聚合活化能。由 ROMP 和进一步的热活化开环聚合得到的聚苯并噁嗪, 相比传统热固化直接得到的聚苯并噁嗪, 其热稳定性要优异很多。

D10-P66

含乙炔基邻酰胺官能化苯并噁嗪的合成、表征及其热固化机理研究

孙林, 尹仁, 刘宇奇, 王雨亭, 张侃, 李松军

江苏大学材料科学与工程学院, 镇江, 212013

本研究合成了一种新型的含乙炔基的邻酰胺官能化苯并噁嗪单体。通过 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 光谱和傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱证实合成单体的化学结构。采用原位红外光谱 (*in situ* FTIR) 和差示扫描量热法 (DSC) 研究了噁嗪环开环聚合和乙炔官能团聚合反应的聚合行为。根据 Kissinger 和 Ozawa 方法, 还研究了其聚合反应的活化能, 聚合反应的活化能分别为 104.4 kJ/mol 和 103.1 kJ/mol。此外, 通过热重分析 (TGA) 和固态 ^{13}C NMR 分析进一步热处理过程中苯并噁嗪环的形成。源于苯并噁嗪单体的热固性材料表现出优异的热稳定性和低介电常数, 表明其在航空航天, 电子工业和其他需要高性能聚合物基体的复合材料领域的潜在应用。

D10-P67

两种含氰基邻位酰亚胺苯并噁嗪单体的合成、表征及热性能研究

王雨亭, 孙林, 刘宇奇, 张侃

江苏大学材料科学与工程学院, 镇江, 212013

本研究合成了两种新型的含氰基邻位酰亚胺苯并噁嗪单体。通过 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 光谱和傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱确定了这两种苯并噁嗪单体的化学结构。进一步采用原位红外光谱 (*in situ* FTIR) 以及差示扫描量热法 (DSC) 研究了两种苯并噁嗪单体的开环固化过程。通过热重分析 (TGA) 研究了苯并噁嗪开环固化后的热重行为。通过 DSC 曲线发现, 全邻位的苯并噁嗪较全对位的苯并噁嗪具有更低的固化温度。

仅发表论文

D10-PO-01

硅氢化反应诱导基团转移聚合方法合成星型聚丙烯酰胺

李剑, 沈贤德, 段潜, 觉知丰次

长春理工大学

利用先核法合成星型聚合物的核心, 采用二甲基乙基硅烷(EtMe_2SiH)作为硅氢化剂诱导生成引发剂, 再通过三(五氟苯基)硼烷($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)催化的基团转移聚合方法合成 N, N -二乙基-2-丙烯酰胺星型聚合物。研究了前驱体与硅氢化剂的投料对聚合反应的影响。结果表明, 硅氢化反应将引发剂前驱体转化为引发剂的最佳比例为 1: 4.2; 采用凝胶渗透色谱(GPC)测定了聚合物的分子量和分子量分布, 所合成的聚合物的分子量达到了预定值, 分子量分布窄(1.17)。

D10-PO-02

激光-载荷联合作用下天然乳胶材料烧蚀性能实验研究

郭志华¹, 陈敏孙², 刘长安¹, 付怀龙¹, 胡月宏¹, 赵国民², 刘昊²

1.新疆乌鲁木齐 21 信箱

2.国防科技大学前沿交叉学科学院

采用 1080 nm 光纤固体激光器, 对天然乳胶材料进行了激光辐照效应实验, 研究了激光和载荷共同作用下材料的烧蚀性能, 结果得到: 材料主要发生热解、烧蚀穿孔和断裂破坏; 在同等功率密度光斑辐照条件下, 材料破坏时间随载荷增加先增加后减小; 在同等加载条件下, 材料破坏时间随辐照功率密度增加而减小。

D10-PO-03

离子液体催化合成生物基聚碳酸酯的研究

张振才^{1,2}, 徐菲², 李增喜^{1,2}, 张锁江²

1.中国科学院大学化学科学学院

2.中国科学院过程工程研究所

聚碳酸酯是一种具有优良的耐冲击性、良好的透光性的热塑性工程塑料, 被广泛应用于板材、汽车、医疗器械、食品包装和运动器材等领域。传统的聚碳酸酯合成原料双酚 A 来源于石油资源, 石油资源的日益短缺以及双酚 A 的低毒性使得开发生物基聚碳酸酯具有重要的意义。本文简述了采用熔融酯交换法, 以碳酸二苯酯(DPC)和异山梨醇(ISB)为原料制备出高分子量的生物基聚碳酸酯(PIC)。合成了一系列季磷类离子液体催化剂并通过 ¹H-NMR、FT-IR 对催化剂的结构进行表征, 通过考察不同离子液体催化剂的催化性能发现四丁基膦乙酸 ($[\text{P}_{4444}]^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$) 离子液体催化活性最高。因此, 以 $[\text{P}_{4444}]^+[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ 为催化剂, 对反应条件(温度、时间、催化剂用量、原料比)进行了优化, 最优条件为预聚反应为 1 h, 缩聚温度为 240 °C, $n(\text{DPC}) : n(\text{ISB}) : n(\text{Cat}) = 1 : 1.5 \times 10^{-5}$, 制备出 PIC 的 M_w 为 66900 g/mol, 异山梨醇的转化率可达 98 %。通过 ¹H-NMR、¹³C-NMR 确定了 PIC 的结构, 同时采用差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TGA)对 PIC 的热稳定性进行了表征, 合成的 PIC 具有良好的热稳定性能 (T_g 为 169 °C、 $T_{d-5\%}$ 为 341 °C)。此外还通过 MALDI-TOF MS 成功捕获到反应中间体, 揭示了反应聚合的过程, 从而验证了提出的离子液体阴阳离子协同催化的反应机理。

D10-PO-04

多巴胺改性氮化硼/环氧树脂高导热复合材料的制备与性能研究

刘圣楠, 蔡会武

西安科技大学

采用化学包覆法在平均粒径为 10 μm 的 BN 粉末上包覆有机多巴胺, 改性后的 BN (BN@PDA) 为导热填料填充环氧树脂, 制备高导热环氧树脂复合材料, 探究填料改性前后对复合材料电性能、热性能等的影响, 并采用扫描电镜对复合材料的断面形貌进行了观察。结果表明, 经聚多巴胺改性后的 BN 均匀分散在环氧树脂基体中, 复合材料的介电常数随着填料质量分数的增加逐渐降低, 当交流电场频率为 1000 Hz 时, 纯的环氧树脂材料的介电常数约为 6。BN@PDA:EP 比例为 0.5 时, 复合材料介电常数降低至 4.8, 热导率提高至 1.032 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 较纯 EP 热导率显著提高。

D10-PO-05

复合薄膜黏接用胶黏剂的设计合成及性能测试

温娜

福州大学

水性丙烯酸酯类胶黏剂是使用量最大的胶种之一，广泛用于包装、涂料、纺织、建筑、医疗以及皮革等各行业。它的原料来源广泛，制备工艺简单，干燥成型迅速，透明性好，且具有优良的抗氧化性、耐候性和耐水性，被广泛应用于包装材料等行业。但这类胶黏剂同时也存在耐温性差，吸潮率高，尺寸稳定性差等不足之处。

本课题组选用了丙烯酸丁酯（BA）、丙烯酸乙酯（EA）和丙烯酸异辛酯（2-EHA）作为乳液胶黏剂的主要软单体，醋酸乙烯酯（VAC）、甲基丙烯酸甲酯（MMA）和甲基丙烯酸（MAA）作为乳液胶黏剂的主要硬单体，丙烯酸（AA）和丙烯酰胺（AM）作为功能性单体，用种子乳液聚合法，预乳液聚合和半连续滴加的方式制备了水性醋酸乙烯酯乳液胶黏剂。并对其粘性，耐水性，成膜性，稳定性，固含量及转化率等进行了性能测试。之后分别以聚丙烯（PP），聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）和两者的复合薄膜为基材，将反应制得的乳液胶黏剂均匀涂于基材表面，各涂刷两次，并在室温下干燥 5min 后将粘物互相叠合，用手滚沿其表面滚压若干次，除去气泡，再施以一定强度的均匀压力，室温下放置 48 小时，制成试样。我们从剥离强度，初粘度试验等方面研究了这类胶黏剂对薄膜黏接性能的影响。

结果表明，这类胶黏剂对 PBT 复合薄膜的黏接性能更好，PP 复合薄膜性能稍差。究其原因可能是 PP 分子结构中并无极性的基团，并且具有很强的惰性，机理推断显示，极性基团有助于此类胶黏剂再复合薄膜中黏接强度的提升。

D10-PO-06

聚己内酯/环氧树脂共混体系的相结构演变与力学性能研究

罗曦，刘晓锋，陈力，王玉忠

四川大学环保型高分子材料国家地方联合工程实验室

反应诱导相分离已被广泛研究并成功应用于环氧树脂共混增韧改性。而众所周知，不同相形态对于高分子共混物的性能具有重要的影响。因此，如何有效调控两相共混体系的相形态是目前热塑性高分子增韧环氧树脂中的难点。在本研究中，我们研究了聚己内酯（PCL）在两种不同固化温度体系中的最终相形态结构，并详细讨论了这些不同相结构对于材料性能的影响。在低温二乙烯三胺（DETA）/环氧固化体系中，随着反应诱导相分离的发生，共混物的相形态从海岛状结构（5-10 wt%）到双连续相结构（15 wt%）再到反转相结构（20 wt%）演变；在高温 4,4'-二氨基二苯甲烷（DDM）/环氧固化体系中，PCL 与环氧固化网络相容性好，不发生反应相分离，所有的共混物（5-20 wt%）均未形成相分离结构。对两种固化体系的热机械性能及力学性能研究表明，共混物发生相分离在呈现海岛相分离结构时，相较于连续相结构及反转相结构，材料的强度及冲击韧性表现最佳；对于无相分离结构，材料的综合性能优异，但由于 PCL 链段嵌入到环氧网络中，导致模量以及玻璃化转变温度有所降低。

D10-PO-07

纳米硼酸锌原位包覆木粉及其对聚丙烯木塑复合材料阻燃性能的影响

徐博仁^{1,2}，邓聪^{1,2}，李映明^{1,2}，王玉忠^{1,2,3}

1.四川大学

2.环保型高分子材料国家地方联合工程实验室

3.高分子材料工程国家重点实验室

木塑复合材料（wood plastic composites）是以热塑性树脂（聚丙烯、聚乙烯等）和天然生物质纤维（木粉、秸秆等）作为主要原料，通过熔融加工所制备的一种新型的环保复合材料，因其兼具塑料与木质纤维的共同优点，综合性能优良，被广泛的应用于各个领域。但是由于其热稳定性差以及易燃的缺陷，对人们的生命财产安全产生了极大的威胁。针对木塑复合材料的现有问题，本研究利用原位包覆法，在木粉表面原位生成纳米硼酸锌，并将表面原位生长纳米材料的木粉与聚丙烯通过熔融共混复合。TGA 测试结果表明，该复合材料的初始分解温度从 270.2℃ 提高到 297.8℃，700℃ 时残余质量由 30.6% 提高到 37.8%；极限氧指数从 19% 提高到 23%；锥形量热测试中，复合材料的峰值热释放速率由 410.23 kW/m² 降低至 287.66 kW/m²，平均热释放速率由 268.6 kW/m² 降低至 162.3 kW/m²。所有测试结果表明，通过原位生长方式改性木粉可以提高聚丙烯木塑复合材料的热稳定性，降低其热释放速率，提升木塑复合材料的耐火性能。

D10-PO-08

一步法制备双重光子带隙荧光聚合物光子晶体薄膜

王建颖, 朱祥, 朱玉华, 王贤保

湖北大学材料科学与工程学院

荧光光子晶体由于其荧光性质和光子带隙被广泛应用于传感器、显示器、光电器件[1]。传统制备荧光光子晶体薄膜的方法多采用直接将荧光物质,如金属纳米粒子,无机半导体量子点,上转换纳米粒子等,填充到光子晶体晶格结构的孔隙中,这一方法会影响光子晶体的晶体结构以及光子带隙性质。此外,传统的制备方法只能获得具有单一光子带隙结构的荧光光子晶体薄膜,功能性相对单一,进而限制了荧光聚合物光子晶体薄膜的广泛应用。对此,本文采用一步法将碳量子点引入到反蛋白石结构聚合物光子晶体薄膜中,从而得到了一种新型的具有双重光子带隙结构的荧光聚合物光子晶体薄膜。基于碳量子点的聚合物光子晶体薄膜不仅显示出鲜艳的结构色彩,同时具有良好的荧光性能。重要的是,此荧光聚合物光子晶体薄膜可以对溶剂具有很强的敏感性,从而可以作为溶剂传感器,而且,此荧光聚合物光子晶体薄膜中的双重光子带隙结构对溶剂有不同的响应能力,利用此性质可以进一步为开发先进的显示及光电器件奠定基础。

D10-PO-09

仿生 PDMS 超疏水薄膜的制备及其自修复和减阻性能的研究

刘毅彬^{1,2}, 顾慧敏², 刘锦², 张浩², 张秋禹*^{1,2}

1.西北工业大学深圳研究院, 深圳, 518057

2.西北工业大学理学院, 西安, 710129

自然界生物表现出的各种独特的性能为人类开发新材料提供了许多重要的启示。基于鲨鱼皮表面凹槽结构以及聚全氟辛基乙基甲基丙烯酸酯(PFMA)分子刷具有的低表面能和刺激响应行为,通过微复制工艺和表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)方法,制备出了一种具有超疏水,自修复和减阻特性的仿生PDMS薄膜。PFMA分子刷可以在乙醇或N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中自组装成不同的微纳结构,使得仿生PDMS薄膜具有优异的超疏水性。而且将经受摩擦实验失去超疏水性能的PDMS薄膜浸入到PFMA的良溶剂DMF中,超疏水性得到了恢复。扫描电镜图像和X射线光电子能谱分析结果显示了仿生PDMS薄膜表面在损伤和自愈过程中的结构和化学组成的变化。利用旋转粘度计测得的仿生PDMS薄膜表面的减阻率可达21.7%。这项研究希望能提供一种控制聚合物刷自组装以制备表面超疏水及自修复薄膜的新方法。