工程科学学报
Chinese Journal of Engineering

微纳层叠复合材料力学性能的增强机理

黎帮高 陈商涛 石行波 曹文斌 鲁启鹏 杜斌

Strengthening mechanism of the mechanical properties of micro/nano-laminated composites

LI Bang-gao, CHEN Shang-tao, SHI Xing-bo, CAO Wen-bin, LU Qi-peng, DU Bin

引用本文:
黎帮高, 陈商涛, 石行波, 曹文斌, 鲁启鹏, 杜斌. 微纳层叠复合材料力学性能的增强机理[J]. 工程科学学报, 2023, 45(3): 380-388. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2022.05.24.003
LI Bang-gao, CHEN Shang-tao, SHI Xing-bo, CAO Wen-bin, LU Qi-peng, DU Bin. Strengthening mechanism of the mechanical properties of micro/nano-laminated composites[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2023, 45(3): 380-388. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2022.05.24.003

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2022.05.24.003

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

改性多孔钢渣/橡胶复合材料的制备及其性能

Preparation of modified porous steel slag/rubber composite materials and its properties

工程科学学报. 2019, 41(1): 88 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.01.009

石墨烯含量对石墨烯/Al-15Si-4Cu-Mg复合材料微观组织和力学性能的影响

Effect of graphene content on the microstructure and mechanical properties of graphene-reinforced Al-15Si-4Cu-Mg matrix composites

工程科学学报. 2019, 41(9): 1162 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.09.007

苎麻纤维增强聚乳酸复合材料性能研究

Effect of fiber content on the properties of ramie fiber reinforced poly (lactic acid) composites

工程科学学报. 2021, 43(7): 952 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2021.03.02.002

宏观颗粒增强铁基复合材料的制备与性能

Fabrication and properties of Fe matrix composites reinforced by macro-particles

工程科学学报. 2018, 40(8): 969 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.08.011

粉煤灰改性高水材料力学性能试验研究及机理分析

Experimental study and analysis of the mechanical properties of high-water-content materials modified with fly ash

工程科学学报. 2018, 40(10): 1187 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.10.005

Co掺杂对RGO/Fe_3O_4复合材料组织结构和吸波性能的影响

Effect of Co-doping on the microstructure and microwave absorbing properties of RGO/Fe_3O_4 composites

工程科学学报. 2018, 40(7): 849 https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.07.011

工程科学学报, 第 45 卷, 第 3 期: 380−388, 2023 年 3 月
Chinese Journal of Engineering, Vol. 45, No. 3: 380−388, March 2023
https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2022.05.24.003; http://cje.ustb.edu.cn

微纳层叠复合材料力学性能的增强机理

黎帮高[1,2)], 陈商涛[1)], 石行波[1)], 曹文斌[2)], 鲁启鹏[2)], 杜　斌[1)]✉

1) 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206　2) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083
✉通信作者, E-mail: dubin010@petrochina.com.cn

摘　要　微纳层叠技术是层层组装(LbL)技术中的一种, 能够将两种或多种不同的聚合物组合生成具有交替层状结构的复合材料. 与浸涂、旋涂和喷涂等传统组装方法相比, 该技术是一种不含溶剂的熔体连续加工技术, 具有经济环保的优点. 本文简要总结了微纳层叠技术的研究现状, 概述了微纳层叠技术的原理与工艺, 重点介绍了多层交替复合材料力学性能的增强机理, 包括层界面相互作用、层界面诱导结晶、调控聚合物相形态、调控无机粒子的分散取向和原位成纤, 并对该技术的未来研究方向进行展望.

关键词　微纳层叠技术; 复合材料; 力学性能; 多层交替结构; 增强机理
分类号　TB33

Strengthening mechanism of the mechanical properties of micro/nano-laminated composites

LI Bang-gao[1,2)], *CHEN Shang-tao*[1)], *SHI Xing-bo*[1)], *CAO Wen-bin*[2)], *LU Qi-peng*[2)], *DU Bin*[1)]✉

1) PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China
2) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
✉ Corresponding author, E-mail: dubin010@petrochina.com.cn

ABSTRACT　Offering the advantages of easy preparation and low cost, polymer systems account for many of the high-performance materials used in industry. With the widespread application of polymer materials, higher requirements for the properties of polymer products have been proposed. Recently, polymer-based functional composites have been a worldwide research focus, and the structure of the composites directly affects their properties. The special multilayer structure of shells and trees often brings excellent performance or special functions. Discussing the strength and toughness mechanism of natural materials helps guide new functional composite preparation. In recent decades, a novel micro/nano-lamination technology has attracted the interest of academia and industry. Micro/nano-lamination technology is a layer-by-layer assembly (LbL) technology, which can combine two or more types of polymers into tens of thousands of layers alternately arranged, and each microlayer thickness can reach nanometer level to form composite materials with an alternating layered structure. Compared with solution LbL assembly methods, such as dip coating, spin coating, and spray coating, it is a continuous melt processing technique that involves no solvent, which has the advantages of flexibility, versatility, economy, and eco-friendliness. Compared with the composites prepared by blending melt extrusion or with fewer layers, the shape memory properties, electrical properties, barrier properties, and mechanical properties of composites prepared by micro/nano-lamination technology are considerably improved. As an application of biomimetic materials in the polymer research field, multilayer alternating composites prepared using micro/nano-lamination have a special multilayer structure, rich layer interface, and micro/nano-scale layer confined space. The multilayer composites prepared by micro/nano-lamination have an important positive synergistic effect on

收稿日期: 2022−05−24
基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目(06500113, FRF-IDRY-20-008)

mechanical properties, and the unique multilayer structure can adjust stress distribution, stress transfer, and microcrack propagation. In this paper, according to the research status of micro/nano-lamination, the principle and process of micro/nano-lamination are briefly introduced. The mechanical property enhancement mechanism of multilayer alternating composites is reviewed, including interlayer interface interaction, layer interface-induced crystallization, regulation of polymer phase morphology, regulation of the dispersion orientation of inorganic particles, and *in situ* fiber formation. Micro/nano-lamination technology can coordinate the properties of different materials, integrate the excellent properties of many types of polymer materials, and make composite materials with good comprehensive properties. This model of high-performance functional materials has a broad market application prospect.

KEY WORDS micro/nano-lamination; composite materials; mechanical properties; multilayer alternating structure; strengthening mechanism

天然生物材料，如树木、贝壳等，因其特殊的层状有序结构而表现出优异的力学性能因而探索天然材料的强韧机理有助于为新型多层材料的制备提供理论指导[1−2]，在这种背景下微纳层叠技术应运而生．微纳层叠技术，也称多层共挤技术，其操作与传统挤出操作相似，仅在传统挤出操作后串联多个层叠器，可用于在熔融状态下合成从纳米到微米尺度不等的多层聚合物复合材料．这种新型工艺制备的共挤聚合物体系具有良好的交替分层结构，可将多种聚合物的性能优点结合起来[3]．与传统聚合物复合材料相比，其性能显著改善[4]．本文归纳介绍了微纳层叠复合材料的制备原理及其制品力学性能增强的机理，以期为微纳层叠技术开发新型功能复合材料提供借鉴和参考．

1 微纳层叠技术简介

1980 年，美国陶氏化学（DOW）公司的 Schrenk 发现，通过多层共挤技术制备的多层复合材料力学性能得到显著提高，这是微纳层叠技术的首次应用[5]．目前国外对微纳层叠技术研究较深的有 DOW、Cloeren 和 Case Western Reserve University，国内则较少．

四川大学郭少云团队[6]开发的多层共挤系统使熔体分流，之后上下错开再叠加达到厚度不变而层倍增的目的，n 个层叠器可以得到 $2^{(n+1)}$ 层的复合材料．如图 1（a）所示，微纳层叠系统主要由挤出机、熔体泵、给料块、层叠器（LME）和出口模具等组成．首先两种不同的聚合物（A 和 B）分别从挤出机 A 和 B 挤出．每侧都包含一个熔体泵，以控制聚合物 A 和 B 的相对体积从 1/99 到 99/1 变化．然后这两种聚合物熔体在给料块上定向形成 A/B 或 A/B/A 层结构．最初的两层或三层聚合物熔体流入层叠器进行层倍增．在每个层叠器中，分层聚合物熔体被垂直切割成两部分，其中一部分流动并扩散到顶部通道，另一部分流动并扩散到底部通道，如图 1（b）所示堆叠[7]．分裂、扩散和堆叠的过程每通过一个层叠器都会使层数加倍．通过改变层叠器的数量，可以生成几层到数千层的多层复合材料．依据此理论，成百上千层的样品需要安装大量的层叠器，这使得熔体的流道较长，因而如何控制层结构的稳定性和均匀性是技术的关键．

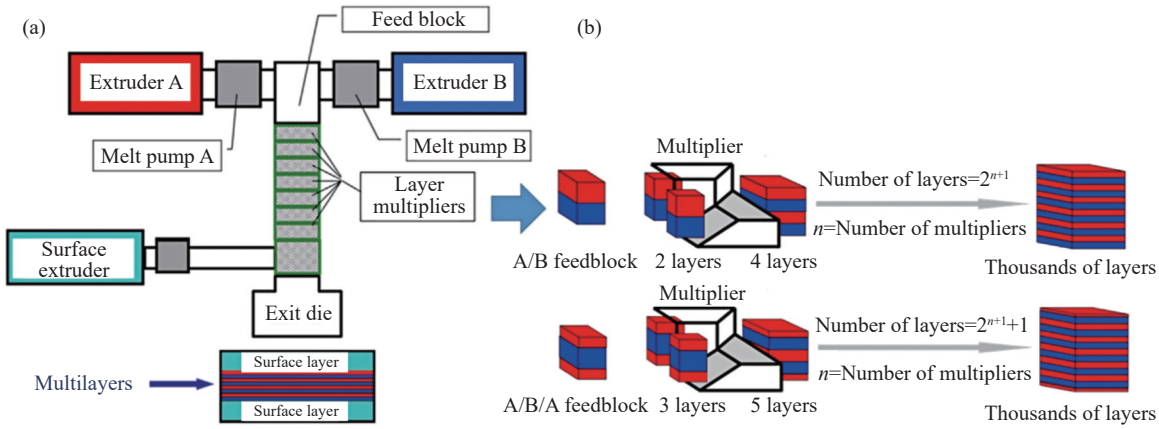


图 1 (a) 双组份体系微纳层叠挤出技术示意图；(b) 熔体流通过分裂、扩散和堆叠的层倍增原理图[7]

Fig.1 (a) Schematic of the micro/nano-laminated extrusion of a two-component system; (b) schematic of the layer multiplication of melt flow-through splitting, diffusion, and stacking[7]

北京化工大学杨卫民团队[8]设计了一种扭转式层叠器, 熔体在进入层叠器后被分割成 n 等分, 每等分在层叠器中拉伸展宽并扭转 90°, 再进行叠加并进入下一个层叠器. 根据此原理, 该团队设计了一分三、一分四的层叠器, 使聚合物熔体通过一个层叠器后层数就可以提高到原来的 3 ~ 4 倍[9], 大幅提高了层倍增效率. 目前制备的微纳层叠复合材料最高可达上万层, 其单层厚度可达纳米级. 微纳层叠技术可用于调节和控制填料的分散和分布, 使其在导电、导热和阻隔等众多领域中具有极大的应用潜力.

2　微纳层叠复合材料力学性能的提升机理

微纳层叠技术在仿生材料学领域有着广泛的应用, 其制备的多层交替复合材料具有特殊的多层结构、丰富的层界面和微纳米尺度的层受限空间. 其中特殊的多层结构能够分散应力, 阻止裂纹扩散[10]; 丰富的层界面能够影响聚合物结晶形态及其性能[11]; 层叠器中的收敛拉伸作用能够对聚合物相形态及无机粒子的分散取向进行调控, 从而提高复合材料的力学性能[12−14].

2.1　层界面相互作用

1980 年, Schrenk 发现通过共挤制备的多层复合材料对力学性能表现出显著的正协同效应, 这主要取决于层状界面相互作用[15]. 这可能是由于韧性层可以阻止脆性层中横向裂纹的扩展, 使得脆性/韧性系统的协同效应变得更加明显. 谷琳等[16]利用微纳层叠共挤技术, 以聚乳酸(PLA)和聚己内酯(PCL)为原料, 制备了 PLA/PCL 交替层状复合薄膜, 并与 PLA/PCL 共混薄膜进行性能比较. 如图 2 所示, 共混薄膜中 PLA 和 PCL 均匀分布, PCL 相没有发现明显连续, 而共挤薄膜中具有明显的多层结构和层界面, 且结果表明, PLA/PCL 共挤薄膜的各项力学性能指标均高于 PLA/PCL 共混薄膜. 推测这可能是因为共挤薄膜具有交替多层的结构和更好的相连续性, 在拉伸过程中 PLA 脆性层首先形成裂纹, 从而在 PCL 韧性层中形成剪切带, 剪切带的形成可以阻止 PLA 层中横向裂纹的扩展, 从而提高其力学性能.

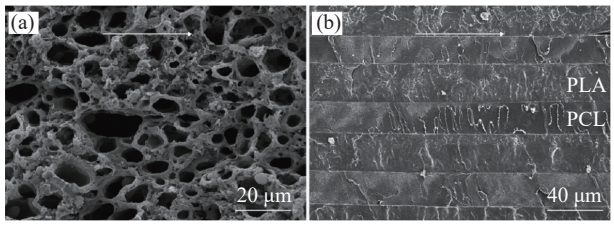


图 2　薄膜断面形貌. (a) PLA/PCL 共混薄膜; (b) PLA/PCL 共挤薄膜[16]

Fig.2　Cross-sectional SEM of films: (a) PLA/PCL blend film; (b) PLA/PCL co-extruded film[16]

Wu 等[17]采用多层共挤技术制备了聚丙烯无规共聚物(PPR)/耐高温聚乙烯(PERT)复合管材, 并研究了 PPR/PERT 复合管材的组织和力学性能. 冲击试验表明, 选择 PERT 作为芯层可以有效地抑制管道裂纹的萌生和扩展. PERT 的存在也使复合材料管具有良好的低温韧性; 研究还发现 PPR 和 PERT 在低温下具有不同的变形机制. 在–50 ℃(低于 PPR 的玻璃化转变温度(T_g))下测试时, PPR 的分子链发生冻结, 导致 PPR/PERT 管具有较高的缺口灵敏度和极低的冲击强度. 而 T_g 在–78 ℃ 左右的 PERT 可以有效抑制裂纹的萌生和扩展, 从而显著提高 PPR/PERT 复合材料管的低温韧性. 此外, PPR∶PERT 为 2∶1 的复合管材能够有效地结合 PPR 的刚度和 PERT 的韧性, 从而使 PPR/PERT 管材的性能得到优化.

Yang 等[18−19]利用微纳层叠技术制备了不同层数(2、4、8、16、32、64 和 128)的交替多层聚偏二氟乙烯(PVDF)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)片材, 对其 PVDF 侧和 PMMA 侧的划伤损伤行为进行了研究, 并与纯 PVDF 和纯 PMMA 的标准化渐进载荷划伤试验进行了对比. 实验表明, 在 PMMA 侧, 8 层 PVDF/PMMA 复合材料的临界法向划伤载荷(F_{cr})最大, 这是因为 PVDF 层的塑性变形导致 PMMA 层顶部变形减小, 阻碍了 PMMA 的局部大变形; 而在 PVDF 侧, 32 层 PVDF/PMMA 复合材料的 F_{cr} 最大, 比纯 PVDF 高出 40%, 这表明 PVDF/PMMA 多层交替结构能够提高单一材料的抗划伤性能.

Montana 等[20]将 PMMA 与三嵌段共聚物聚(甲基丙烯酸甲酯-b-丙烯酸丁酯-b-甲基丙烯酸甲酯, MAM)进行共挤, 得到 PMMA/MAM 纳米薄膜. 与原始 PMMA 相比, 多层膜可获得显著的增强效果(断裂韧性为原始 PMMA 的 20 倍); 与普通共混物相比, 也可获得 2 ~ 4 倍的增强效果.

2.2　层界面诱导结晶

利用微纳层叠技术所制备的复合材料具有丰富的层界面和层界面间的受限空间, 并且可以通过控制层叠器的数量调控复合材料的层数以及受限空间的厚度. 利用这种特性, 向复合材料的其中一个组分中加入成核剂, 在层界面处诱导另一组分结晶, 并从层界面处向受限空间内逐渐扩展, 最终调控另一组分在受限空间内的结晶程度.

Yang 等[21]将 β 成核剂与聚丙烯(PP)共混形

成 β-PP，再利用微纳层叠技术与纯 PP 共挤制备得到聚丙烯多层复合材料（PP/β-PP）．如图 3 所示，随着层数从 2 层逐渐增加至 62 层，单层厚度变薄，层界面数增多．在层界面处，受到成核剂的诱导，纯 PP 层中也开始形成 β 结晶，当单层厚度小于 50 μm 时，整个多层复合材料都充满了 β 结晶．与含有相同含量 β 成核剂的非层状复合材料相比，128 层 PP/β-PP 复合材料的断裂伸长率提高了 578%，冲击强度提高了 91%，这是因为 PP/β-PP 多层结构中形成了大量有序且连续的 β 横向晶体．

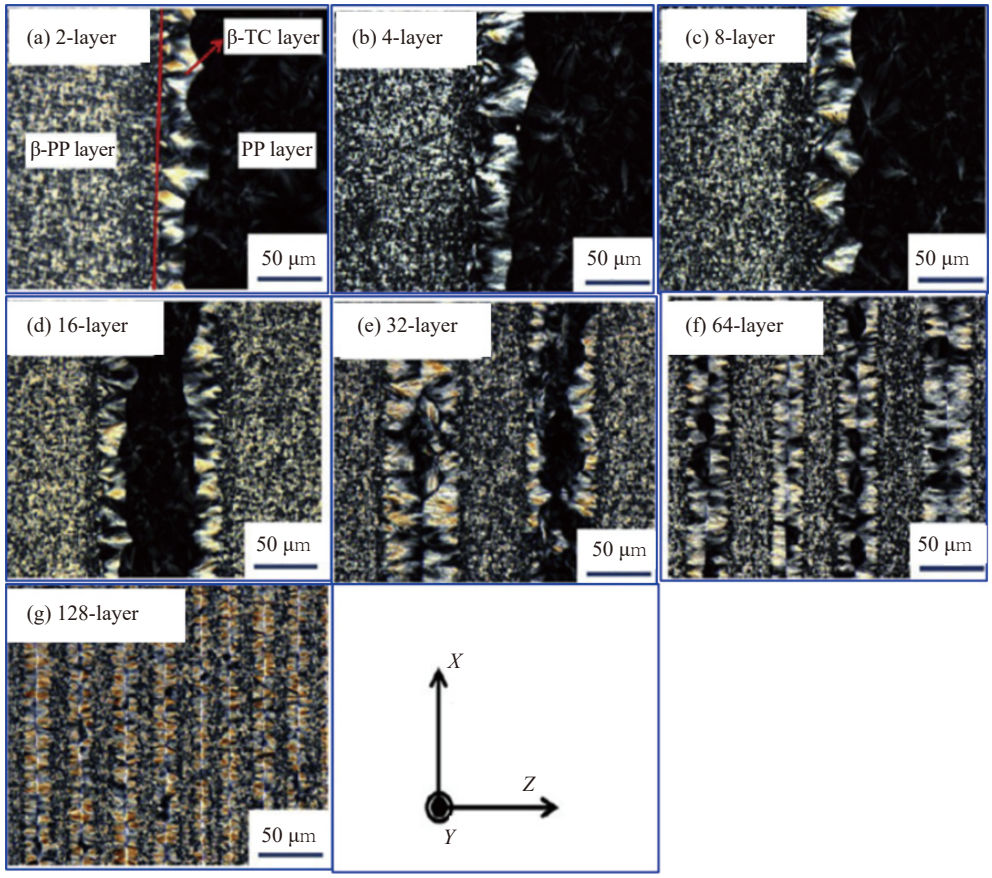


图 3 不同层数 PP/β-PP 复合材料的偏光照片[21]

Fig.3 Polarization photos of PP/β-PP composites with different layers[21]

He 等[22] 制备了一系列由交变等规聚丙烯（iPP）层和交联 iPP（cPP）层组成的多层材料（cPP/iPP）．由于 cPP 的结晶速率比 iPP 快，在 iPP 层结晶之前，在 cPP 层内的界面处出现了许多 α 型晶体，在快速冷却条件下，通过 α–β 转变，在界面附近诱导出密集的 β 型核，从而在 iPP 层中形成了具有丰富 β 型晶体的规则对称的超晶（TC）结构．此外，随着层数的增加，iPP 层中的结晶形态从 TC/α 型球晶/TC 的三明治结构变化到两个对称的 TC 结构．这种具有丰富 β 相的双对称 TC 结构不仅可以缓解球晶存在引起的应力集中和空化现象，而且可以增加 iPP 层中 β 相晶体的相对比例，从而使 iPP 层的强度和韧性显著提高．该工作提供了一种通过构建连续 β-TC 结构来制备高性能 iPP 产品的无添加剂方法．

Luo 等[23] 将纯等规聚丙烯（iPP）与 α 成核剂（NA）填充的 iPP（PPN）进行多层共挤制成交替多层复合材料．结构分析表明，在 iPP 各层中均形成了 TC/α 型球晶/TC 的夹层结构，TC 结构由分布在层界面周围的 α-NAs 成核，由连续的 α-晶体和 β-晶体组成（TC_α 和 TC_β）．与传统方法相比，多层共挤制成的 TC_β 形成于 α-NAs 的多层分布，具有可重复性和可调性，因此可以研究 TC_β 与 TC_α 的竞争生长．结果表明，TC_α 在层界面周围的受限生长导致了分子链的取向，从而促进了 β 核的产生，而 iPP 层的受限空间决定了 TC_β 的生长．当 iPP 层数达到 64 层时，加入质量分数 0.7% 的 α-NAs 后，含 86.7% TC_β 的 TC 结构几乎占据了 iPP 层，导致多层复合材料的机械强度和柔韧性显著提高，这为通过控制 α-NAs 的分布来制备高性能 iPP 产品提供了一种有前景的方法．

2.3 调控聚合物相形态

利用微纳层叠技术制备复合材料时，聚合物熔体在层叠器中经历分裂、扩散和堆叠，此过程中

聚合物熔体受到持续的剪切力和拉伸力作用, 这些力场可以对聚合物的相形态进行调控.

Mahmoud 等[24] 使用多层共挤技术来调控聚丙烯(PP)/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维共混物的力学性能. 其先使用纺粘系统制备了 PET 质量分数分别为 3%、7% 和 15% 的 PET/PP 纤维复合材料, 制备了高长径比 PET 纳米纤维, 然后将 PP/PET 纤维送入多层共挤系统, 通过层叠器中的强剪切和拉伸流场, 获得沿纵向(MD)方向的高取向 PET 纳米纤维, 如图 4 所示. PET 纳米纤维沿 MD 方向的取向度可以通过多层共挤过程中使用的层叠器数量和质量流量来控制. 当质量流量从 40 增加到 245 g·min^{-1} 时, PET 纳米纤维显示出更高的取向度. 拉伸测试表明, PET 纳米纤维沿 MD 方向的取向是影响 PET 纳米纤维增强 PP 复合材料拉伸性能的关键因素, 当质量流量为 245 g·min^{-1} 时, PET/PP 纤维复合材料的弹性模量和屈服强度分别提高了 45% 和 46%. 这使得利用多层共挤技术进一步调整纤维增强复合材料的性能具有现实意义.

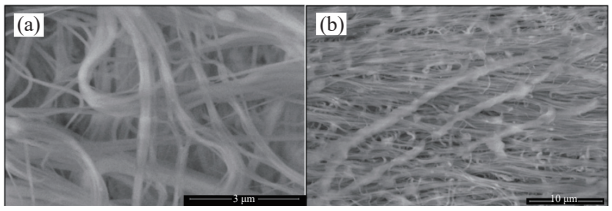


图 4　PET 质量分数为 15% 的 PP/PET 复合材料不同阶段的 SEM 图. (a) 纺粘; (b) 多层共挤后[24]

Fig.4　SEM images of PP/PET composites with mass fraction of 15% PET: (a) spunbonded; (b) multilayer coextruded[24]

Yi 等[25] 通过微纳层叠技术制备了一种具有多层串–串结构的抗划伤聚乳酸(PLA)材料. 如图 5 所示, 随着层叠器的数量从 0 增加到 9, 晶体形态逐渐从各向同性转变为高度定向, 在聚乳酸中整齐地形成类似烤肉串的结构. 同时, 结晶度从 5.4% 增长到 28.3%, 机械强度和韧性也大大提高, 这使得在不加添加剂的情况下, PLA 的划伤性能得到显著改善.

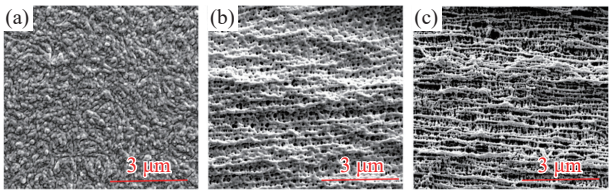


图 5　不同层数聚乳酸的 SEM 图像. (a) PLA-0; (b) PLA-5; (c) PLA-9 [25]

Fig.5　SEM images of PLA with different layers: (a) PLA-0; (b) PLA-5; (c) PLA-9[25]

王帅文等[26] 将聚丙烯(PP)和丁基橡胶(IIR)共混造粒得到热塑性硫化橡胶(TPV)预混料, 再将混料进行多层共挤, 得到 IIR/PP 交替多层复合材料. 与共混料相比, 共挤得到的复合材料中 IIR 在 PP 连续相中分散的更加均匀, 粒径更小, 结晶度更高, 断面更加光滑, 说明多层共挤更适合制备更高性能的 TPV.

Xiong 等[27] 采用微纳叠层技术制备了多层柔性聚氯乙烯(PVC)薄膜, 研究了多层共挤技术对柔性 PVC 增塑剂迁移的影响. 结果表明, 随着层叠器数量的增加, 流动层倍增器单元通道内产生的强流动剪切场使 PVC 分子链的形态由盘绕态逐渐变为线性有序态. 经多层共挤后, 添加剂均匀分散在 PVC 基体中, 线形排列更紧密. 通过研究多层 PVC 薄膜的挥发稳定性、溶剂萃取稳定性、渗出稳定性和薄膜拉伸强度. 结果表明, 采用微纳层叠技术制备的多层薄膜具有良好的增塑剂迁移稳定性和力学性能, 降低了增塑剂迁移对环境和人体的潜在危害. 这是因为层叠器越多, 聚合物熔体流动长度越长, 分子链定向性越强, 链的均匀性更高, 而均匀排列的 PVC 链使材料能够承受更多的应力.

2.4　调控无机粒子的分散取向

对有机/无机复合材料而言, 无机颗粒在有机体中的分散程度对其性能有着重要的影响, 而利用层叠器中的收敛拉伸作用, 可以对无机粒子的分散取向进行调控.

Zhen 等[28] 利用微纳层叠技术将纳米 SiO_2 和 PMMA 共挤制备得到含有不同含量纳米 SiO_2 的 256 层 PMMA/nano-SiO_2 复合薄膜. 如图 6 所示, 当 nano-SiO_2 质量分数低于 1.5% 时, 纳米颗粒在聚合物基体中分散较为均匀, 无明显团聚; 当 nano-SiO_2 质量分数超过 3.5% 时, 纳米颗粒有轻微聚集. 但在相同含量下, 多层纳米复合膜中团聚体的平均尺寸明显小于单层纳米复合膜, 这是因为共混熔体进入层叠器后, 受到强烈的剪切和拉伸作用. 纳米 SiO_2 颗粒的团聚体经过分流、扭转、拉伸和汇合 4 个过程后破碎, 团聚体分散在基体中. 当纳米 SiO_2 质量分数从 0 增加到 5% 时, PMMA/nano-SiO_2 材料的抗拉强度和断裂伸长率均有所提高.

李经龙等[29] 利用多层共挤法调控纳米 SiO_2 在聚氯乙烯(PVC)中均匀分散, 得到了 PVC/nano-SiO_2 多层复合材料. 研究发现, 单层复合材料中 nano-SiO_2 发生团聚, 随着层数增加, 团聚现象逐渐降低. 729 层复合材料中 nano-SiO_2 在 PVC 基体中

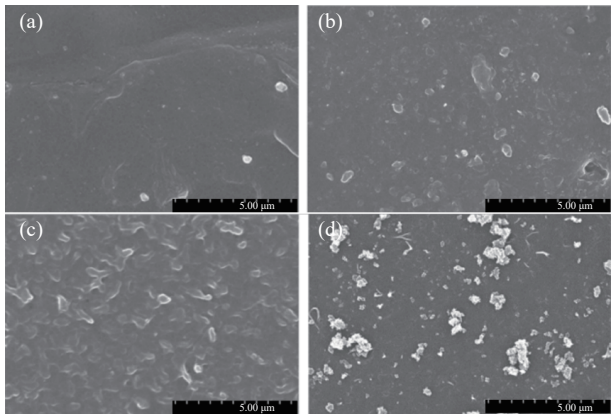


图 6 不同纳米 SiO_2 质量分数的 PMMA/纳米 SiO_2 多层复合膜的 SEM 图. (a) 0.5%; (b) 1.5%; (c) 3.5%; (d) 5%[28]

Fig.6 SEM images of PMMA/ nano-SiO_2 multilayer films with different nano-SiO_2 mass fractions: (a) 0.5%; (b) 1.5%; (c) 3.5%; (d) 5%[28]

分散的较为均匀. 随着层叠器数量的增加，层叠器中的收敛拉伸作用会逐渐增加，破坏 nano-SiO_2 团聚，使其分散地更加均匀. 对于质量分数为 3% nano-SiO_2 的 PVC/nano-SiO_2 复合材料，729 层复合材料的纵向拉伸强度比单层复合材料增强了 25.5%，加热损失率降低了 41.7%.

Chen 等[30] 制备了一系列由聚丙烯（PP）和填充了膨胀型阻燃剂（IFR）的 PP（PPFR）组成的交替多层复合材料，研究了 IFR 的多层分布对 PP 基体燃烧性能和力学性能的影响，并与 IFR 均匀分布的 PP/IFR 常规复合材料进行了比较. 研究发现，随着层数的增加，多层复合材料的极限氧指数（LOI）和断裂伸长率均有所提高，峰值放热率和总放热率均逐渐降低. 通过拉伸试验，研究了 IFR 的多层分布对基体力学性能的影响. 结果表明，随着层数的增加，断裂伸长率明显增强，产生于 PPFR 层的裂纹被相邻 PP 层在层界面处抑制. 当复合材料层数超过 16 层时，LOI 和断裂伸长率值甚至比填充相同 IFR 含量的 PP/IFR 常规复合材料更大. 这是因为当 IFR 均匀分布在整个基体中时，裂纹会在整个复合材料中扩散，导致较低的拉伸强度和断裂伸长率. 这为具有优良力学性能的阻燃复合材料的设计提供了一条有效的途径.

Xia 等[31] 采用多层共挤法制备了云母呈多层分布的低密度聚乙烯（LDPE）/云母复合材料，研究了层数对多层复合材料力学性能的影响. 研究发现，云母沿复合材料厚度方向呈多层结构分布. 随着层数的增加，大部分云母粉料分层成薄片，并与流动方向平行. 与常规共混复合材料相比，多层复合材料具有更高的抗拉强度和断裂伸长率. 这是因为层叠器中的力场可以改善云母的弥散，增强云母在流动方向上的取向，提高材料的刚度. 这种填料的多层分布可能为制备具有优异力学性能的聚合物复合材料提供一种潜在的方法.

2.5 原位成纤

纤维增强是一种通过改变增强材料的浓度和取向来提高聚合物复合材料力学性能的成熟技术. 然而，传统方法成本较高，并且存在兼容性较差的问题. 微纳层叠技术可使分散相组分在聚合物基体中原位成纤并取向，从而制备具有多层结构和高性能的聚合物复合材料. 分散相在层叠的过程中层叠器的剪切作用下由球状逐渐发生形变最终变成纤维状.

朱钰婷等[32] 利用多层共挤法先将聚酰胺 6（PA6）和碳纳米管（CNTs）共混，再与聚丙烯（PP）共挤制备得到 PP/PA6/CNTs 复合材料，并与三者共混的复合材料相比较. 从图 7 中可以看出，随着 CNTs 含量的增加，复合材料中微纤的含量也在增加，且纤维直径下降，这是因为随着 CNTs 含量的增加 PA6/CNT 共混料的粒径下降；随着 CNTs 含量的增加，共挤复合材料的力学性能均高于共混复合材料，共挤复合材料的拉伸强度先增大再减小，总体上保持在 40 MPa 左右，断裂伸长率也是先增大再减小，当碳纳米管的质量分数为 0.5% 时，共挤复合材料的力学性能最佳，拉伸强度和断裂伸长率分别为 42.17 MPa 和 857.82%.

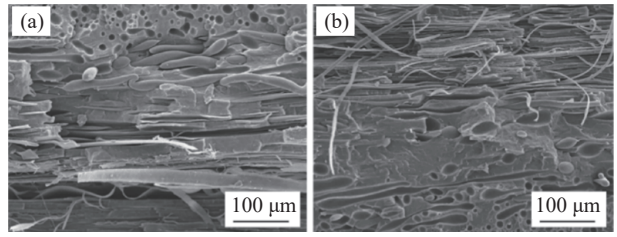


图 7 CNTs 不同质量分数下 PP/PA6/CNTs 原位微纤复合材料的 SEM 图. (a) 0.05%; (b) 0.25%[32]

Fig.7 SEM images of PP/PA6/CNTs *in-situ* microfiber composites with different CNTs mass fraction: (a) 0.05%; (b) 0.25%[32]

朱永军等[33] 利用多层共挤技术，制备了聚酰胺（PA11）/聚偏氟乙烯（PVDF）多层交替复合材料，并研究了聚酰胺含量对多层交替复合材料的影响. 与纯 PVDF 相比，PA11 质量分数为 10% 的 PA11/PVDF 复合材料的纵向拉伸强度提高了 123.94%，PA11 质量分数为 15% 的复合材料切向断裂伸长率提高了 12.49 倍.

刘渝等[34] 利用多层共挤法，制备了乙烯—醋酸乙烯酯共聚物（EVA）/PP 多层复合材料，使分散相 PP 原位成纤，研究了 PP 微纤尺寸对复合材料

力学性能的影响. 结果表明, 随着 EVA 黏度的增加, PP 相更容易成纤且相互缠绕, 而层叠器中的力场使微纤高度定向, 复合材料的拉伸强度沿挤出方向明显增加, 沿垂直挤出方向也有所提升.

孙静[35] 等制备了不同质量比的聚乳酸(PLA)/聚对苯二甲酸—己二酸—丁二醇酯(PBAT)多层交替复合材料, 研究聚乳酸含量对 PBAT 性能的影响. 结果表明, 随着聚乳酸含量的增加, 微纤直径逐渐增大, PLA/PBAT 多层复合材料的断裂伸长率和拉伸模量逐渐增加. 这是因为 PLA 比 PBAT 具有更高的强度和弹性模量, 且在层叠器中受剪切力场的作用而原位成纤. 同时该课题组还制备了乙烯—辛烯共聚物(POE)/PLA 原位微纤复合材料[36], 并与 POE/PLA 普通共混得到的复合材料相比较. 结果表明, 普通共混材料中, PLA 呈球形; 原位微纤复合材料中 PLA 呈长纤维状. 通过力学实验表明, PLA 质量分数为 20% 的普通共混材料的拉伸强度为 6.6 MPa, 原位微纤复合材料的拉伸强度为 8.8 MPa, 断裂伸长率相差不大.

3　微纳层叠复合材料应用

微纳层叠复合材料具有丰富的层界面和可调控的单层厚度, 其特殊的多层交替结构往往赋予材料优异的性能. 微纳层叠技术从实验室研究到商业生产的成功转型已经在阻尼降噪型材、高强度高韧性复合板和介电薄膜电容器等领域得到了应用. 微纳层叠复合材料的应用如表 1 所示.

表 1　微纳层叠复合材料应用

Table 1　Application of micro/nano-lamination composites

Composition	Number of layers	Single layer thickness/μm	Total thickness/mm	Typical performance	Application direction	Ref.
IIR/EP	8–16	250	2–5	Damp	Rail transit, ships, household appliances	[37]
PC/PMMA	64–256	4–16	—	Toughness, hardness, rigidity	Mobile phone back panel, touch display panel	[38]
PVDF/PMMA	32	20–70	1.5	Scratch resistance	Protective film, sewage pretreatment	[39]
PCL/PVA	33	—	1.0	Barrier, tensile	Food fresh-keeping film	[40]
PP/POE	64	—	1.8	Stretching, shock	Polypropylene substrate, sheet and membrane materials	[41]

微纳层叠技术仍在不断进步, 不断探索融入分层概念的高附加值产品. 例如, 正在开发具有独特的力学和声学性能的梯度和弹性体膜/泡沫结构; 优化电池隔膜应用的共挤纤维膜; 研究包括多层管和纤维复合带的新分层结构等.

4　结论及展望

微纳层叠技术制备的多层交替复合材料具有特殊的多层结构, 丰富的层界面和微纳米尺度的层受限空间. 其中层叠器中的收敛拉伸作用, 可以调控聚合物相形态及无机粒子的分散取向; 层间受限空间能够调控聚合物晶体的生长方向, 可以使完整球晶变形成为碟状球晶, 还可以调控分散相的形态, 使其原位成纤; 丰富的层界面能够提升多层复合材料的介电性能、断裂拉伸性能等与界面相关的性能. 总而言之, 微纳层叠技术能够极大地改善聚合物性能, 为多层交替复合材料的制备提供新的方法, 具有丰富的理论意义和实际价值. 但该技术目前也有一些不足之处, 未来的研究可以从以下方面进行:

(1)保持层结构的均匀性. 微纳层叠技术在层倍增的过程中, 层结构的均匀性和完整性受到聚合物熔体组分黏度的强烈影响, 较大的黏度差异会导致低黏度层包裹高黏度层, 最终导致层不稳定和层破裂, 限制了该技术的应用范围. 目前保持层的均匀性和完整性的方法主要有匹配聚合物黏度、设计优化新型层叠器和诱导牺牲表面层.

(2)保持层结构的连续性. 最新研究发现, 通过微纳层叠技术制备的多层复合材料中存在一个临界层. 当临界层厚度低于一定值时, 层结构的连续性将受到破坏, 这种现象已经在不同的聚合物体系中被观察到[42]. 此外, 这种破坏现象是由小的界面扰动引起的, 这些扰动通过分离力被放大. 因而由临界层引起的连续层结构损伤严重限制了该技术的发展和潜在应用[43].

(3)扩大多层交替聚合物复合材料的应用领域, 如应用于组织修复、药物控释等方面[10].

参　考　文　献

[1]　Chen W Z, Li W, Xu K, et al. Functionalizing titanium surface

with PAMAM dendrimer and human BMP2 gene *via* layer-by-layer assembly for enhanced osteogenesis. *J Biomed Mater Res A*, 2018, 106(3): 706

[2] Huang Z Q, Shi X B, Chen S T, et al. Mechanical properties of HDPE (HD5502GA) nano-MMT composite material for hollow containers. *China Rubber/plastics Technol Equip*, 2020, 46(10): 41
(黄志强, 石行波, 陈商涛, 等. 中空容器专用HDPE(HD5502GA)/nano-MMT复合材料力学性能分析. 橡塑技术与装备, 2020, 46(10): 41)

[3] Xiong L Z, Yang W M, Zhou X, et al. Research progress of extrusion technology for micro-nano layer films. *China Plast*, 2015, 29(8): 9
(熊良钊, 杨卫民, 周星, 等. 微纳层叠挤出技术的研究进展. 中国塑料, 2015, 29(8): 9)

[4] Sheng T Y, Yang W M, Tan J, et al. Recent advance on micro/nano lamination extrusion technology. *New Chem Mater*, 2022, 50(2): 6
(盛天阳, 杨卫民, 谭晶, 等. 微纳层叠功能复合材料研究进展. 化工新型材料, 2022, 50(2): 6)

[5] Guo K, Li W J, Wang X L. Construction and applications of multilayered polymer materials by layer-by-layer assembly. *J Southwest Minzu Univ* (*Nat Sci Ed*), 2020, 46(4): 341
(郭坤, 李伟杰, 王晓玲. 层层自组装聚合物材料的制备及应用. 西南民族大学学报(自然科学版), 2020, 46(4): 341)

[6] Fang W X, Shen J B, Li J, et al. Recent progress of structural development and related properties of polymer materials in confined layer spaces. *Polym Bull*, 2017(10): 23
(方文祥, 沈佳斌, 李姜, 等. 聚合物在受限层空间中的形态结构演变及相关性能研究进展. 高分子通报, 2017(10): 23)

[7] Li Z P, Olah A, Baer E. Micro- and nano-layered processing of new polymeric systems. *Prog Polym Sci*, 2020, 102: 101210

[8] Yuan B, Jiao Z W, Liu D S, et al. Structural design and flow field analysis of annular laminated mold used for micro-layer extrusion technology. *China Plast Ind*, 2019, 47(4): 57
(袁擘, 焦志伟, 刘东升, 等. 环形微纳层叠挤出模具的结构设计与流场分析. 塑料工业, 2019, 47(4): 57)

[9] Li J L. *Preparation and Mechanism of High Performance PVC Based on Multilayer Coextrusion* [Dissertation]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018
(李经龙. 基于微纳层叠原理的聚氯乙烯高性能化制备及机理研究[学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2018)

[10] Lu B, Zhang H G, Maazouz A, et al. Interfacial phenomena in multi-micro-/nanolayered polymer coextrusion: A review of fundamental and engineering aspects. *Polymers*, 2021, 13(3): 417

[11] Luo S S, Wei L Q, Sun J, et al. Crystallization behavior and optical properties of isotactic polypropylene filled with α-nucleating agents of multilayered distribution. *RSC Adv*, 2020, 10(1): 387

[12] He W, Luo F, Zhang F S, et al. Preparation and properties of alternating multilayered silicone rubber filled with carbon nanotubes/grapheme. *Polym Mater Sci & Eng*, 2021, 37(2): 130
(贺婉, 罗芳, 张风顺, 等. 碳纳米管/石墨烯复合填充交替多层硅橡胶的结构及性能. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(2): 130)

[13] Li L, Shi M N, Yan H, et al. Preparation and study on properties of NBR/PP thermoplastic elastomer based on micro nano laminated extrusion technology. *China Plast Ind*, 2021, 49(7): 134
(李亮, 石美浓, 阎华, 等. 微纳层叠挤出技术制备NBR/PP热塑性弹性体及其性能研究. 塑料工业, 2021, 49(7): 134)

[14] Zhang C, Shi M N, Zhang Y C, et al. Structure and properties of(APP+PUR-T)/PUR-T alternative multilayer flame retardant based on microlayer coextrusion technology. *Eng Plast Appl*, 2019, 47(9): 62
(张超, 石美浓, 张有忱, 等. 基于微纳层叠技术制备(APP+PUR-T)/PUR-T交替多层阻燃材料的结构与性能. 工程塑料应用, 2019, 47(9): 62)

[15] Zhang X L, Xu Y, Zhang X, et al. Progress on the layer-by-layer assembly of multilayered polymer composites: Strategy, structural control and applications. *Prog Polym Sci*, 2019, 89: 76

[16] Gu L, Zhu Y T, He J L, et al. Preparation and properties of poly(lactic acid)/polycaprolactone degradable multilayered films based on micro-nano multiplayer coextrusion. *China Plast*, 2021, 35(11): 7
(谷琳, 朱钰婷, 何家隆, 等. 基于微纳层叠共挤的PLA/PCL可降解微层薄膜的制备及性能研究. 中国塑料, 2021, 35(11): 7)

[17] Wu Y Q, Ge Q, Yang F, et al. Improving the low-temperature toughness of PPR pipe by compounding with PERT. *J Polym Res*, 2021, 28(4): 143

[18] Xu Y, Qin J X, Zhang X F, et al. Enhancing scratch damage resistance of PMMA *via* layer assembly with PVDF: Numerical modeling prediction and experimental verification. *Polymer*, 2020, 194: 122382

[19] Xu Y, Li D, Shen J B, et al. Scratch damage behaviors of PVDF/PMMA multilayered materials: Experiments and finite element modeling. *Polymer*, 2019, 182: 121829

[20] Montana J S, Roland S, Richaud E, et al. Nanostructuration effect on the mechanical properties of PMMA toughened by a triblock acrylate copolymer using multilayer coextrusion. *Polymer*, 2018, 149: 124

[21] Yang S, Yu H N, Lei F, et al. Formation mechanism and morphology of β-transcrystallinity of polypropylene induced by two-dimensional layered interface. *Macromolecules*, 2015, 48(12): 3965

[22] He L, Luo S S, Shen J B, et al. Fabrication of multilayered β-form transcrystallinity in isotactic polypropylene for achieving optimized mechanical performances. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(50): 21791

[23] Luo S S, Zheng Y, Zheng Z, et al. Competitive growth of α- and β-transcrystallinity in isotactic polypropylene induced by the multilayered distribution of α-nucleating agents: Toward high mechanical performances. *Chem Eng J*, 2019, 355: 710

[24] Embabi M, Kweon M S, Chen Z L, et al. Tunable tensile properties of polypropylene and polyethylene terephthalate fibrillar

blends through micro-/nanolayered extrusion technology. *Polymers*, 2020, 12(11): 2585

[25] Yi L F, Xu Y, Li D, et al. Fabrication of scratch resistant polylactide with multilayered shish-kabab structure through layer-multiplying coextrusion. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(12): 4320

[26] Wang S W. *Study on the Preparation and Properties of IIR/PP Thermoplastic Vulcanizate Based on Micro-nano Laminated Extrusion Technology* [Dissertation]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021
(王帅文. 基于微纳层叠挤出技术的IIR/PP热塑性硫化橡胶的制备与性能研究[学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2021)

[27] Xiong L Z, Yang W M, Li C J, et al. Plasticizer migration from micro-layered flexible poly (vinyl chloride) films prepared by multi-layer co-extrusion technology. *J Plast Film Sheeting*, 2016, 32(4): 402

[28] Zhen X S, Zhang L Y, Shi M N, et al. Mechanical behavior of PMMA/SiO_2 multilayer nanocomposites: Experiments and molecular dynamics simulation. *Macromol Res*, 2020, 28(3): 266

[29] Li J L, Jiang X W, Jiao Z W, et al. Structure and properties of micro layer PVC/nano-SiO_2 composites. *Plast Sci Technol*, 2018, 46(9): 19
(李经龙, 姜行伟, 焦志伟, 等. 微层聚氯乙烯/纳米二氧化硅复合材料的结构与性能. 塑料科技, 2018, 46(9): 19)

[30] Chen B S, Gao W L, Shen J B, et al. The multilayered distribution of intumescent flame retardants and its influence on the fire and mechanical properties of polypropylene. *Compos Sci Technol*, 2014, 93: 54

[31] Xia L C, Wu H, Guo S Y, et al. Enhanced sound insulation and mechanical properties of LDPE/mica composites through multilayered distribution and orientation of the mica. *Compos A Appl Sci Manuf*, 2016, 81: 225

[32] Zhu Y T, Gu L, He J L, et al. Preparation and properties of PP/PA6/CNTs *in-situ* microfiber composite films based on microlayer coextrusion. *China Plast*, 2021, 35(10): 1
(朱钰婷, 谷琳, 何家隆, 等. 微纳层叠共挤PP/PA6/CNTs原位微纤复合膜的制备及性能研究. 中国塑料, 2021, 35(10): 1)

[33] Zhu Y J, Wei L Q, Li L Z, et al. PVDF/PA11 *in-situ* microfiber high dielectric composites prepared by micro-/nano-layer co-extrusion. *Eng Plast Appl*, 2021, 49(11): 33
(朱永军, 韦良强, 李凌洲, 等. 微纳层叠共挤制备PVDF/PA11原位微纤高介电复合材料. 工程塑料应用, 2021, 49(11): 33)

[34] Liu Y, Huang A R, Wei L Q, et al. The effect of viscosity ratio on the morphology and properties of EVA/PP *in-situ* microfibillar composites. *China Plast Ind*, 2018, 46(8): 43
(刘渝, 黄安荣, 韦良强, 等. 黏度比对EVA/PP原位微纤复合材料形态及性能的影响. 塑料工业, 2018, 46(8): 43)

[35] Sun J, Huang A R, Luo S S, et al. Preparation and properties of PLA/PBAT *in-situ* microfibrillar composites. *China Plast Ind*, 2021, 49(5): 33
(孙静, 黄安荣, 罗珊珊, 等. PLA/PBAT原位微纤复合材料的制备与性能研究. 塑料工业, 2021, 49(5): 33)

[36] Sun J, Huang A R, Luo S S, et al. Effect of different processing methods on phase structure and properties of ethylene–octene copolymer/poly(lactic acid)blends. *Polym Mater Sci & Eng*, 2021, 37(4): 166
(孙静, 黄安荣, 罗珊珊, 等. 不同加工方法对乙烯–辛烯共聚物/聚乳酸共混物相结构与性能的影响. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(4): 166)

[37] Zhang J, Yao D, Shen M L, et al. *A Light and Wide Temperature Range Laminated Damping Noise Reduction Profile*: China Patent, CN212353971U. 2021-1-15
(张捷, 姚丹, 沈梦露, 等. 一种轻质宽温域层状约束阻尼降噪型材: 中国专利, CN212353971U. 2021-1-15)

[38] Zhu J M, Xu Y, Guo S Y, et al. *A Multilayer Composite Plate with High Strength and Toughness and Its Preparation Method*: China Patent, CN112757732A. 2021-5-7
(朱家铭, 徐杨, 郭少云, 等. 一种高强度高韧性的多层复合板及其制备方法: 中国专利, CN112757732A. 2021-5-7)

[39] Shen J B, Xu Y, Guo S Y. *A Scratch-resistant Protective Layer and A Scratch-resistant Material Made From It*: China Patent, CN110293724A. 2019-10-1
(沈佳斌, 徐杨, 郭少云. 一种耐刮擦防护层及由其制成的耐刮擦材料: 中国专利, CN110293724A. 2019-10-1)

[40] Guo S Y, Han A C, Chen R. *A Method for Preparing Alternating Layered Biodegradable Polymer Barrier Materials with Excellent Water Vapor and Oxygen Barrier Properties*: China Patent, CN107286607B. 2019-10-18
(郭少云, 韩艾纯, 陈蓉. 一种制备兼具优异水蒸气和氧气阻隔性能的交替层状生物降解高分子阻隔材料的方法: 中国专利, CN107286607B. 2019-10-18)

[41] Wu H, Wang J F, Guo S Y, et al. *A Preparation Method of Synergically Reinforced and Toughened Polypropylene Matrix Composites*: China Patent, CN105398062B. 2018-6-29
(吴宏, 王建峰, 郭少云, 等. 一种协同增强增韧聚丙烯基复合材料的制备方法: 中国专利, CN105398062B. 2018-6-29)

[42] Scholtyssek S, Adhikari R, Seydewitz V, et al. Evaluation of morphology and deformation micromechanisms in multilayered PP/PS films: An electron microscopy study. *Macromol Symp*, 2010, 294(1): 33

[43] Bironeau A, Salez T, Miquelard-Garnier G, et al. Existence of a critical layer thickness in PS/PMMA nanolayered films. *Macromolecules*, 2017, 50(10): 4064