

素化复合材料概念及设计

李钰涵, 秦发祥*

(浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘要: 材料“素化”为降低金属材料的合金化程度及资源回收利用的难度提供了一个简洁且具有应用前景的设计方法。本文将素化的概念引入复合材料中, 提出在不改变材料体系基本组成、不增加功能相体积分数的前提下, 以复合材料的多级结构设计(如界面工程、缺陷工程等)为核心, 充分利用多级结构的调控能力, 实现材料性能的提高及综合性能的优化。以典型复合材料体系为基础, 分析将素化的概念应用于复合材料体系的可行性、优势及预期结果, 并根据前期研究说明多级结构的设计方法及应用基础。以碳纳米管(CNT)/硅橡胶(SE)复合材料的界面实践为例, 展示了素化设计在重构微波吸收复合材料中的应用。

关键词: 素化; 复合材料; 多级结构; 界面; 优化

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2020)02-0237-05

Concept and design for plainified composites

LI Yuhua, QIN Faxiang*

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: ‘Plainification’ is regarded as a promising design methodology for metallic materials to decrease the degree of alloying and reduce the difficulty of recycling. In this paper, we introduced the idea of plainification into composites and proposed the concept of plainified composites, in which multiscale structural design methods (i.e., interface engineering, defect engineering) were adopted to improve the properties and optimize the overall performance of composites. Without changing the composition of composites or increasing the filler volume fraction, the tunability of materials was fully explored and expanded by multiscale design methods. Based on a canonical composite system, the possibility, advantages and expected results of making composites plainified were demonstrated. The various design methods that could be applied to achieve plainified composites were also illustrated. The application of this design methodology was exemplified in carbon nanotube(CNT)/silicone elastomer(SE) composites through interface engineering towards a plainified composite absorber.

Keywords: plainification; composites; multiscale structure; interface; optimization

近年来, 随着表征及制造技术的进步, 复合材料的研究取得了巨大的进展。以复合材料的基本组成体系为中心, 研究者们针对基体、添加相及其界面相互作用, 为材料目标性能的实现及特征材料性能的优化提供了系统性的指导方法。为了进一步提高材料的性能以满足应用需求, 多相复合成为一种重要的手段^[1-3]。然而, 材料组分的复杂化及添加相含量的提高使材料的密度、结构完整性及制备可

控性均受到不同程度的影响。因此, 不依赖于材料的组分, 寻求更高效的设计方法, 实现复合材料比性能的突破, 成为一个关键的研究方向。

复合结构的设计及多级调控被广泛地应用于结构材料及功能材料的实践中, 为关键材料性能的提高及综合性能的协调提供了许多高效的方法^[4-6]。以这一设计理念为核心, 本文提出在复合材料中引入素化这一概念, 深入剖析“素化复合材料”的设计

收稿日期: 2019-08-21; 录用日期: 2019-08-30; 网络出版时间: 2019-09-29 17:14

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190929.001>

基金项目: 国家自然科学基金(51671171; 51811530103)

通讯作者: 秦发祥, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为多功能复合材料与结构一体化 E-mail: faxiangqin@zju.edu.cn

引用格式: 李钰涵, 秦发祥. 素化复合材料概念及设计[J]. 复合材料学报, 2020, 37(2): 237-241.

LI Yuhua, QIN Faxiang. Concept and design for plainified composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(2): 237-241 (in Chinese).

原理及其对复合材料研究的重要意义，并以碳纳米管(CNT)/硅橡胶(SE)复合材料的微波电磁响应为例，展示以界面设计及调控为中心的面向“素化吸波器件”的设计方法。

1 素化复合材料

“素化”这一概念广泛应用于金属材料体系。为了解决金属材料合金化带来的成本增加、难以回收利用等问题，LI 等^[7]和杨乐等^[8]提出调控不同尺度材料的缺陷来实现金属的素化，即将材料设计及改性的重心从材料组分的复杂化转移到材料的多级结构调控。例如，通过控制纳米尺度界面数量、结构和分布可以提高和协调金属材料的性能，该方法不仅扩展了材料的性能范围，也有效地降低了金属材料的成本及回收利用的难度。

本文将“素化”的设计理念引入复合材料，提出“素化复合材料”这一概念，在复合材料体系中，素化本身是指针对复合材料体系的组分素化，即在满足材料性能基本要求的前提下，简化复合材料的组成，从而减少多相复合及较高的添加相用量造成的结构不完整性及制备复杂性。具体到材料设计及制备过程中，素化复合材料的设计是指不改变材料的组成体系，以仅通过材料多级结构的设计及调控(界面、功能相的分散及分布、缺陷及宏观结构设计等)，实现复合材料性能从无到有、特定比性能的提高、综合性能的协调优化的方法。图 1 为素化复合材料的概念及设计原理图^[9]。典型的复合材料体系由基体和添加相组成。通常来讲，为了提高材料的性能，可以提高添加相的含量或进行多相复合。与此同时，材料的设计及制备复杂性、结构不完整性也相应提高，复合材料的密度也相应增加，失去其原有的轻质特征。

相比之下，素化复合材料以材料多级结构的设计和调控为中心，不改变材料的组成和添加相的体积分数，根据材料的目标性能及结构特性进行设计，作为一种简洁高效的材料设计方法，具有显著的优势。例如，复合材料的界面对其力学性质及功能性质有着关键的影响，以界面的设计和修饰为核心，通过修饰基体-添加相界面、设计引入内置界面相及构筑多层结构，在不损失复合材料轻质特征及结构完整性的情况下，通过多尺度的界面设计及调控充分利用界面效应，可以实现材料的性能的优化。

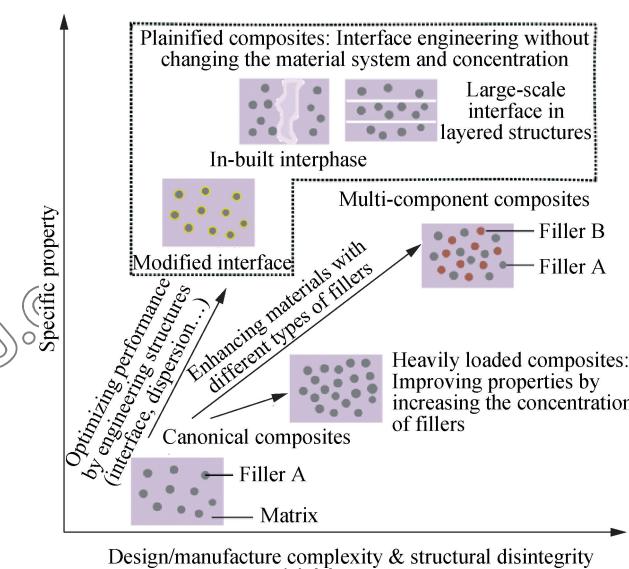


图 1 素化复合材料的概念及设计

Fig. 1 Concept and design of plainified composites

(Reproduced with permission from copyright 2019 Elsevier^[9])

2 素化设计方法

“素化”的设计理念在复合材料中有着深厚的研究基础，多级结构设计方法如掺杂及缺陷调控、界面工程、分散及分布调控、“三明治”结构及多层结构设计等在复合材料中也有着广泛的应用^[10-13]，依照材料体系及应用领域不同，多级结构设计方法各异，因此素化复合材料这一概念的提出在复合材料的中具有较普遍的意义和广阔的应用前景。

从多级结构设计的角度出发，素化复合材料的概念和素化设计方法具有深厚的研究基础。例如，掺杂异质原子的方法被广泛应用于调控 CNT、石墨烯的表面结构，改变其电学性质及磁性，将其作为复合材料的添加相，实现复合材料的电磁功能、催化及储能特性^[14-15]。Azim 等^[16]针对磁性微米丝/SE 复合材料的微波性能，仅利用电流退火及微米丝阵列的排布及组合设计，实现了在较宽频段内可编程的微波性能。对界面进行修饰或工程设计，可以充分实现界面对复合材料性能的调控作用^[17-19]。这些方法为素化复合材料的设计提供了许多可行的策略，或诱发了常规的复合材料体系所不具有的性能，或实现了目标性能的优化，从而拓宽了材料的性能范围及可调控性。

需要说明的是，在复合材料中，“素化”本身是一个相对的概念，即素化复合材料的设计应用并不取决于组成体系本身的最简化及添加相用量的最大

程度的降低, 这是由于材料体系及应用需求不同, 难以对材料组成素化的程度给出一个绝对的标准。素化的设计应是针对一个特定的材料体系而言, 即从多级结构设计的角度满足材料性能需要。其中多尺度结构设计是关键, 实现不同于传统复合材料体系的响应及性能、或性能的显著成倍提高, 是素化复合材料的性能优化的方向。

在复合材料的设计中, 最大程度的保持结构完整性、降低复合材料设计和制备的复杂性也是一个重要问题。素化复合材料的设计不改变材料体系的组成, 因此可以保持较高的结构完整性。而其依赖于多级结构调控, 在一定程度上可能会增加设计的复杂性, 因此图 1 中素化复合材料的横坐标(设计/制备复杂性)具有一定的跨度。我们认为复合材料素化的预期结果如下: (1)通过简单的素化设计方法, 在优化性能的同时保持较高的结构完整性, 不增加设计和制备复杂性(与多相复合材料相比); (2)虽然增加了一定的设计和制备难度(在降低多相复合材料的设计和制备难度的同时), 但是获得了传统复合材料难以实现的性能, 扩展了材料的性能范围, 成为进一步优化材料性能的突破口。因此, 尽管素化设计本身可能增加材料设计及制备的成本, 其本身对于材料性能的调控和优化仍具有关键意义。

3 素化复合材料的界面设计

复合材料的介电功能对其界面的结构特征及性质十分敏感, 关键性能指标如介电常数、击穿强度、介电频散规律及弛豫动力学等均受界面的影响^[13, 17, 20-21]。当介电功能复合材料的添加相降低到纳米尺度, 界面面积大幅增加, 界面的性质愈发复杂, 因此利用多级界面结构设计调控介电性能有望进一步增加介电功能的可调性, 对实现可控的介电功能具有关键意义。

3.1 垂直界面 CNT/SE 复合材料的构筑

针对吸波材料的实际应用需求, 在 CNT/SE 复合材料中, 集中于 X 波段的介电响应, 在不改变添加相基本组成的前提下, 对其界面结构进行工程设计^[9]。前期研究表明, 在复合材料中引入大尺度的界面, 对材料整体的介电响应有着显著的影响^[18, 22-23]。为了充分利用界面的调控作用, 本文的设计实现了一种“垂直界面相”调控复合材料的微波介电响应的办法。

首先, 利用不同的化学方法修饰 CNT, 实现了具有不同极化能力的 CNT/SE 复合材料体系, 偶联剂修饰的 CNT 标记为 CACNT, 氧化处理的 CNT 标记为 OCNT, 多巴胺修饰的 CNT 标记为 DPACNT。将各种方法修饰的 CNT 与 SE 复合, 随着修饰程度的增加, CNT 分散能力提高, 相应复合材料的介电常数降低, 从而构筑了一系列具有极化能力差异的复合材料。原始的 CNT/SE 复合材料及偶联剂、氧化处理、多巴胺修饰的 CNT/SE 复合材料体系可以记为 CNT/SE、CACNT/SE、OCNT/SE、DPACNT/SE。以其中两种具有极化能力差异的复合材料构筑垂直界面相, 通过两侧样品的扩散及共混, 形成了在垂直于电场传播方向具有一定宽度的界面区域。对各垂直界面复合材料样品, 根据两侧复合材料极化差异程度分别标记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#], 垂直界面两侧的复合材料组成分别如表 1 所示。

表 1 垂直界面碳纳米管(CNT)/硅橡胶(SE)复合材料样品

Table 1 Carbon nanotube(CNT)/silicone elastomer(SE) composite samples with in-built vertical interphase

Sample	Formation of composites across interphase (each sample is composed by two types of composites through premixing and curing)
1 [#]	CNT/SE
2 [#]	CACNT/SE
3 [#]	CNT/SE
4 [#]	CNT/SE
	CACNT/SE
	OCNT/SE
	OCNT/SE
	DPACNT/SE

Note: CACNT, OCNT and DPACNT—Carbon nanotubes modified with coupling agent, oxidation and polydopamine, respectively.

3.2 CNT/SE 复合材料垂直界面诱发介电弛豫

图 2 为各垂直界面 CNT/SE 复合材料样品的介电频谱(介电常数虚部)。与不具有垂直界面区的单一功能相样品相比, 垂直界面 CNT/SE 复合材料的介电频谱中均出现了一个显著的弛豫峰(9~12 GHz 范围内), 根据各复合材料体系 CNT 分散程度不同, 该弛豫峰的位置不同。随着极化差异的增大, 该弛豫峰逐渐增强(1[#]~3[#]), 随后再增大垂直界面两侧样品的极化能力差异, 该弛豫峰的强度未发生明显变化。图 2(b)为各垂直界面 CNT/SE 复合材料样品的复介电常数对应的 Cole-Cole 图。可以看出, 各垂直界面 CNT/SE 复合材料样品的 Cole-Cole 图与不具有垂直界面的 CNT/SE 复合材料样品显著不同, 均出现了圆弧状曲线, 随着极化差异由 1[#] 增加至 4[#], 圆弧的半径增大, 说明该弛

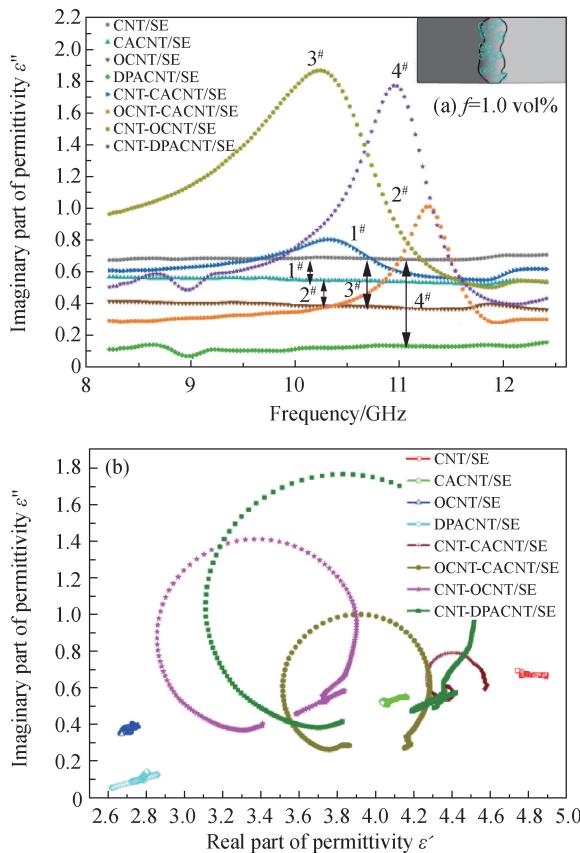


图 2 CNT/SE 复合材料的介电频谱(介电常数虚部,

 $f=1.0\text{vol}\%$)和对应的极化机制示意图(内嵌图)(a)

及其对应的 Cole-Cole 图(b)

Fig. 2 Dielectric spectra of CNT/SE composites

(imaginary part of permittivity, $f=1.0\text{vol}\%$) and schematic description of the corresponding polarization mechanism (the inset)

(a) (Reproduced with permission from reference [9] copyright 2019 Elsevier); Cole-Cole plots of CNT/SE composites (b)

豫过程的强弱与垂直界面两侧样品的极化差异程度紧密相关。

3.3 素化吸波材料垂直界面可调控设计

伴随 CNT 的化学修饰、不同极化能力 CNT/SE 复合材料体系的构建、垂直界面相的引入,由于垂直界面两侧 CNT/SE 复合材料的电导率、介电常数差异,在外界交变电场下该界面区可以积累电荷,诱发了新的弛豫过程。随着界面相两侧极化差异程度不同,其累积电荷的能力不同,从而对整体的介电响应起到了调控作用,有望应用于单层吸波材料或作为多层吸波器的介电调控层,调控吸波器的工作频段。在 CNT/SE 复合材料中构筑垂直界面诱发介电弛豫峰,在不改变材料基本组成的情况下,仅利用化学修饰和界面相的构筑实现介电性

能的调控,保持了该材料体系的结构完整性及轻质的特征,从而展示了素化复合材料面向电磁功能的设计实践及其工程意义。

4 结 论

在多功能复合材料的研究基础上,本文将素化的概念引入复合材料,系统讨论了素化复合材料的设计理念、优化方向及其重要意义,为复合材料的设计及性能优化提供了一个明确的设计策略。素化复合材料的概念的提出具有以下优势及关键意义:(1)复合材料的素化设计具有深厚的研究基础及多样的实践方法,因此该概念的提炼具有较普遍的意义;(2)素化复合材料这一设计策略简洁高效,以微观、介观及宏观多级结构设计方法为核心,不依赖于材料组分的复杂化,与多相复合等方法相比,对于保持复合材料的结构完整性具有一定的优势;(3)从素化复合材料的角度出发,各种多级结构设计方法如掺杂及缺陷调控、界面工程、分散及分布调控可以实现复合材料的比性能优化,在追求其相对轻量化的同时有效拓宽复合材料的性能范围,提高其应用价值。将素化的概念引入到复合材料设计中,有望应用于实现可重构微波吸收材料、可编程超复合材料等等,因此对于多功能复合材料尤其是新型复合材料的发展具有重要意义。

参 考 文 献:

- [1] BUCHANAN G R. Layered versus multiphase magneto-electro-elastic composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2004, 35(5): 413-420.
- [2] GUPTA P K, SINGH B P, MATHUR R B, et al. Multi-walled carbon nanotube-graphene-polyaniline multiphase nanocomposite with superior electromagnetic shielding effectiveness[J]. Nanoscale, 2014, 6(2): 842-851.
- [3] YANG Y, SUN H, ZHU B, et al. Enhanced dielectric performance of three phase percolative composites based on thermoplastic-ceramic composites and surface modified carbon nanotube[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106 (1): 012902.
- [4] BARG S, PEREZ F M, NI N, et al. Mesoscale assembly of chemically modified graphene into complex cellular networks[J]. Nature Communications, 2014, 5: 4328.
- [5] FANG M, ZHANG Z, LI J, et al. Constructing hierarchically structured interphases for strong and tough epoxy nanocomposites by amine-rich graphene surfaces[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(43): 9635-9643.
- [6] XIE L, HUANG X Y, WU C, et al. Core-shell structured

- poly(methyl methacrylate)/BaTiO₃ nanocomposites prepared by in situ atom transfer radical polymerization: A route to high dielectric constant materials with the inherent low loss of the base polymer[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(16): 5897-5906.
- [7] LI X, LU K. Improving sustainability with simpler alloys [J]. *Science*, 2019, 364 (6442): 733-734.
- [8] 杨乐, 李秀艳, 卢柯. 材料素化: 概念, 原理及应用[J]. 金属学报, 2017, 53(11): 1413-1417.
- YANG L, LI X Y, LU K. Making materials plain: Concept, principle and applications [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(11): 1413-1417 (in Chinese).
- [9] LI Y, QIN F, QUAN L, et al. Vertical interphase enabled tunable microwave dielectric response in carbon nanocomposites[J]. *Carbon*, 2019, 153: 447-457.
- [10] ZHU J, SHEN J, GUO S. Confined distribution of conductive particles in polyvinylidene fluoride-based multilayered dielectrics: Toward high permittivity and breakdown strength [J]. *Carbon*, 2016, 84: 355-364.
- [11] YAO K, HUANG S, TANG H, et al. Bioinspired Interface engineering for moisture resistance in nacre-mimetic cellulose nanofibrils/clay nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(23): 20169-20178.
- [12] QIN F X, BROSSEAU C. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111 (6): 061301.
- [13] WANG Y, CUI J, YUAN Q, et al. Significantly enhanced breakdown strength and energy density in sandwich-structured barium titanate/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (42): 6658-6663.
- [14] LEE W J, MAITI U N, LEE J M, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene composite structures for energy and catalytic applications[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(52): 6818-6830.
- [15] QUAN L, QIN F X, ESTEVEZ D, et al. Magnetic graphene for microwave absorbing application: Towards the lightest graphene-based absorber[J]. *Carbon*, 2017, 125: 630-639.
- [16] UDDIN A, QIN F X, ESTEVEZ D, et al. Microwave programmable response of Co-based microwire polymer composites through wire microstructure and arrangement optimization[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 176: 107190.
- [17] YUAN J K, YAO S H, DANG Z M, et al. Giant dielectric permittivity nanocomposites: realizing true potential of pristine carbon nanotubes in polyvinylidene fluoride matrix through an enhanced interfacial interaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13): 5515-5521.
- [18] ZHANG X, LI B W, DONG L, et al. Superior energy storage performances of polymer nanocomposites via modification of filler/polymer interfaces[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5: 1800098.
- [19] WANG B, LIU L, HUANG L, et al. Fabrication and origin of high-k carbon nanotube/epoxy composites with low dielectric loss through layer-by-layer casting technique[J]. *Carbon*, 2015, 85: 28-37.
- [20] SANIDA A, STAVROPOULOS S, SPELIOTIS T, et al. Development, characterization, energy storage and interface dielectric properties in SrFe₁₂O₁₉/epoxy nanocomposites[J]. *Polymer*, 2017, 120: 73-81.
- [21] HOLT A P, BOCHAROVA V, CHENG S, et al. Controlling interfacial dynamics: Covalent bonding versus physical adsorption in polymer nanocomposites[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6843-6852.
- [22] JOYCE D M, OUCHENE F, GROTE J G. Re-engineering the polymer capacitor, layer by layer [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(15): 1600676.
- [23] WANG J, SHI Z, MAO F, et al. Bilayer polymer metacomposites containing negative permittivity layer for new high-k materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (2): 1793-1800.