
中国科大基于多尺度界面设计创制高性能仿生珍珠层材料

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/6389.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中国科大基于多尺度界面设计创制高性能仿生珍珠层材料。贝壳的珍珠层，由占主要部分的脆性碳酸钙矿物和少量的柔性聚合物构成，虽然组分简单，但其精致的多级结构和界面特点赋予其超出自身组分几个数量级的优异力学性能。这种在温和条件下由简单材料组分生长实现的多级构造和性能放大，使贝壳的珍珠层受到研究人员的高度关注。矿物粘土和石墨烯等超薄纳米片作为接近理想和无缺陷的纳米结构单元，已经被广泛用于构筑仿珍珠层结构复合薄膜和涂层。然而，其在构筑更具实用价值的宏观尺度块体结构仿珍珠层材料方面仍然极具挑战，主要表现在难以设计稳健可控的微/纳尺度界面来增强纳米片单元及其之间的相互连接，进而实现对所构筑宏观块材的性能强化。

近日，中国科学技术大学教授俞书宏团队与吴恒安课题组合作，在深入理解贝壳珍珠层的“砖-泥”层状微纳结构、多级界面特点和强韧化机制的基础上，提出了一种新型的仿生多尺度软硬双网络聚合物基界面设计策略，结合高效的自下而上仿生组装方法，利用廉价的粘土纳米薄片成功地制备出综合性能卓越的宏观块体仿珍珠层纳米复合材料。所提出的界面设计策略温和而灵活，可适用于蒙脱土纳米片、石墨烯等不同二维纳米结构单元体系。相关研究论文近日以Superior biomimetic nacreous bulk nanocomposites by a multiscale soft-rigid dual-network interfacial design strategy为题发表于Cell Press旗下的材料学期刊Matter上(Matter 2019, 1, 412 – 427)，论文第一作者为博士生陈思铭、副研究员高怀岭和博士生孙晓昊。

研究人员以廉价的蒙脱土纳米薄片(MTM)为组装“砖块”、以刚性酚醛树脂高分子(resol)和柔性聚乙烯醇分子(PVA)的复合组分为界面协同“粘结剂”(图1a)，通过红外光谱、热重、原子力显微镜技术、拉伸加载、分子动力学模拟等表征手段系统验证了组分间的氢键、物理互穿缠结等形式的相互作用，进而采用“蒸发自组装-层压”联用技术构筑了所设计的仿生珍珠层复合块材，并证明了该微纳多尺度双网络界面设计对最终材料宏观性能的贡献。在溶液蒸发诱导自组装过程中，MTM和聚合物自组装成为有序的层状“砖-泥”结构，由锚定在MTM之间，通过氢键和物理互穿缠结作用形成的软硬双网络聚合物(刚性resol与柔性PVA)充当纳米尺度的粘结界面的(图1b)。通过进一步利用该软硬双网络组分调控微观尺度膜间的粘合界面，并将薄膜层压(图1b)，最终制得宏观尺度的仿珍珠层结构纳米复合块材(图1c)。从图1d, e中可以看出，该仿生结构材料表现出优雅的裂纹偏转和纳米片抽出等现象，表明其显著的韧化行为。

研究人员通过调节纳米尺度薄片间以及微米尺度薄膜间的软硬双网络结构界面，可以准确调控并优化所设计仿生块材的力学性能。得益于这种新颖的协同界面增强策略，所优化构筑的仿生块材展现出显著的力学增强效率(~80%)，优于许多已报道的仿珍珠层结构材料，如性能优异的氧化

铝陶瓷基仿生结构材料(图2a, b)。此外，由于刚性resol分子网络能够抵抗一定的高温，界面优化后的仿生复合材料还表现出优异的热稳定性，被火焰燃烧107s仍然能维持基本形态，既不会被高温熔化滴落，也不会卷曲变形(图2c-e)。

同时，除热稳定性外，所优化构筑的仿生复合材料还具有抵抗湿气的能力，这是因为刚性resol网络对湿气不敏感。由于MTM和PVA的吸水属性，该二元纳米复合材料在高湿度条件下(~94% RH)相比常规湿度条件(~40% RH)，其强度和模量分别骤减了265.7%和215.0%。当在该二元体系中引入少量(~10 wt.%)resol分子构建软硬双网络界面后，三元复合材料展现了明显的抗湿能力，其性能衰减(197.2%和145.5%)远低于仅含软界面的二元体系，这反映了resol网络能够有效抑制MTM及PVA的塑化滑移。该界面设计策略也适用于强化石墨基纳米复合体系，界面优化后的石墨基三元复合膜相比常规二元复合膜，其强度和模量分别从45 MPa和3 GPa被提升至200 MPa和18 GPa。

研究人员发展的这种新型的仿生多尺度软硬双网络界面设计策略，通过对纳米薄片单元的界面强化，可有效实现对所构筑宏观尺度仿生复合块材的综合性能的强化。所优化构筑的仿生复合材料相比基于其他界面设计的仿生结构材料具有更高的力学增强效率，并且具有良好的耐热耐湿性。所研制的矿物粘土基纳米复合材料有望在广泛的结构材料应用领域发挥作用，所提出的多尺度软硬双网络界面设计策略将为构筑并强化新型仿生结构材料提供有效的设计思路。

该项研究受到国家自然科学基金委创新研究群体、国家自然科学基金重点项目、中科院前沿科学重点研究项目、中科院纳米科学卓越创新中心等的资助。

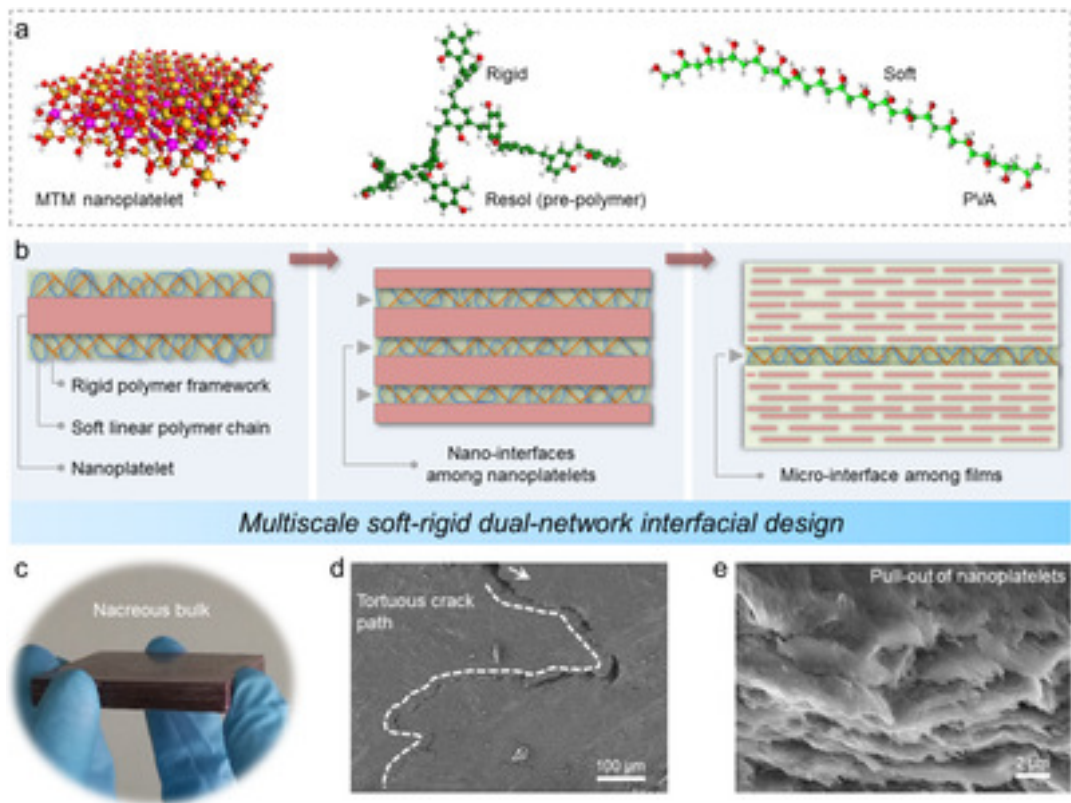


图1.(a)MTM、resol及PVA结构示意图。(b)多尺度软硬双网络界面设计引入至仿生纳米复合块材的高效制备过程。(c)MTM-PVA-resol仿生复合块材。(d)块材在弯曲承载时表现出扭曲的裂纹延伸。(e)块材的断口形貌表现出类珍珠层的层状结构及纳米片的抽出。

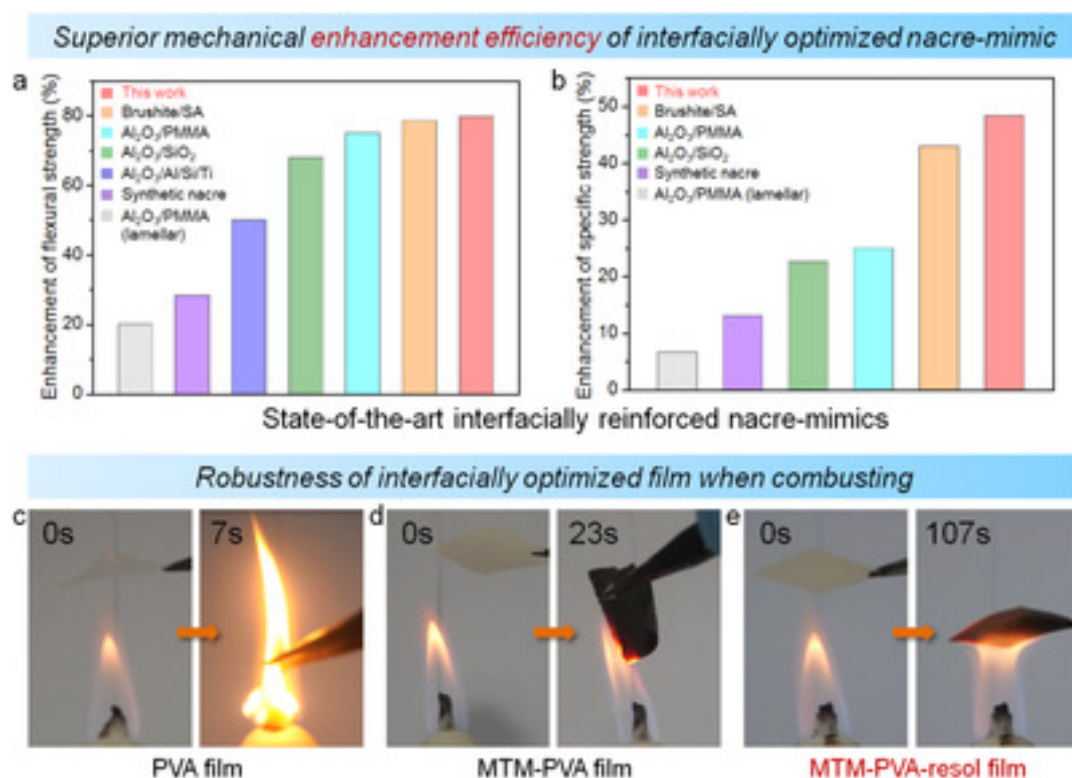


图2.(a-b)界面优化后仿生块材的力学增强效率对比。(c-e)PVA、MTM-PVA及MTM-PVA-resol膜的燃烧情况。

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发