

中国科学技术大学优秀博士学位论文推荐表

作者姓名	冯夏明	学号	BA14232003	出生年月	1989.6	民族	汉
院系名称	火灾科学国家重点实验室	联系电话	13225890701	毕业去向	香港科技大学，博士后		
指导教师	胡源		获博士学位日期		本次申请		
一级学科名称	安全科学与工程		二级学科名称		安全科学与工程		
本科毕业院校	四川大学		硕士毕业院校		硕博连读		
承担主要社会工作	无						
获奖情况	2016.10 宝钢优秀生奖，中国科学技术大学 2016.09 最佳学术论文奖，第七届火安全材料学术会议 2015.10 第二届华瑜基金奖学金，中国科学技术大学 2015.04 Peter Ho 会议奖学金，香港城市大学 2014.10 独墅湖奖学金，中国科学技术大学-香港城市大学联合高等研究中心 2014.06 最佳墙报三等奖，第三届国际阻燃材料与技术研讨会 2013.10 研究生国家奖学金，中国科学技术大学						
学位论文题目	二维二硫化钼/聚合物纳米复合材料的制备及其力学、热学和燃烧性能的研究						
学位论文研究方向	聚合物材料的制备及性能研究						
学位论文评阅专家	卢兆明	赵汝恒	袁国杰	孙金华	宋卫国		
学位论文答辩专家	卢兆明	赵汝恒	袁国杰	孙金华	宋卫国		
论文答辩日期	2017.05.06		论文答辩结果 (通过票数/不通过票数)			5/0	
学位论文中文摘要							
<p>随着高分子和纳米科学的进步，聚合物基纳米复合材料在许多应用场合已经引起了广泛的关注。对于一般领域而言，聚合物纳米复合材料的力学性能、热稳定性和阻燃行为是最受人们关心的。由于其特殊的几何特征，二维纳米材料在增强聚合物材料领域正得到越来越多的重视。较低含量二维填料的添加往往会使聚合物材料的力学和热性能得到显著的提升。此外相比于传统阻燃剂，二维填料也表现出了更高的阻燃效率。来源于辉钼矿的二维二硫化钼（MoS₂）在许多领域已被研究了数十年之久，其在很多领域的应用都严重依赖于其所具有的单分子层厚度和薄片状结构。得益于其二维形貌特征、固有的高强度和突出的热性能，二维 MoS₂ 被认为是一种极具潜力的用来增强高分子材料力学性能、热稳定性和阻燃性能的纳米添加剂。最基本的，如何大量制备二维 MoS₂ 并提高其与材料基体间的相容性是获得高性能聚合物/二维 MoS₂ 纳米复合材料的关键。因此，开发适用于制得聚合物/二维 MoS₂ 纳米复合材料的方法以及系统地研究所得复合材料的性能便显得尤为重要。</p>							

在本论文中,首先从便于得到聚合物纳米复合材料的角度,四种不同的途径被用于获得了二维 MoS₂。经过研究比较发现,锂离子插层化学剥离法和液相直接超声法更适用于设计获得高性能的聚合物/二维 MoS₂ 纳米复合材料。得益于乳液预混技术,纯的化学剥离的 MoS₂ 纳米片可以被均匀分散在聚丙烯 (PP) 基体中并表现了出明显的物理阻隔效应。其次,分别通过共价或非共价方式对二维 MoS₂ 实现了表面有机修饰,改善了纳米复合体系间的相界面作用。添加较低含量的改性二维 MoS₂ 明显赋予了聚合物材料的更高的力学和热学性能。最后,二维 MoS₂ 纳米片作为合成传统阻燃化合物的模板和协效剂被用于制备夹心状有机-无机杂化阻燃体系。通过这种设计,这些 MoS₂ 基的杂化材料可以赋予聚合物材料更好的阻燃表现。此外,杂化技术被用于进一步提高 MoS₂ 在高分子材料燃烧过程中的催化性能,降低复合材料体系的火灾危险性。主要研究工作如下:

1. 锂插层法、电化学法、机械球磨法和液相超声法分别被用来从 MoS₂ 原料剥离获得二维 MoS₂。基于满足制备聚合物/二维 MoS₂ 复合体系的复杂需求,对比了这四种剥离方法的优劣。得益于所得二维 MoS₂ 的高质量和易于实现表面功能化,锂插层剥离法和液相超声法是设计获得聚合物/二维 MoS₂ 复合体系的最优方法。此外,为了初步证明二维 MoS₂ 对聚合物的增强效应。一种表面活性剂,十六烷基氯化吡啶 (CPC) 被用来表面改性化学剥离的 MoS₂ 纳米片,以提高其在聚氨酯丙烯酸树脂 (PUA) 基体中的相容性。CPC-MoS₂ 的添加使得 PUA 复合薄膜的拉伸强度和储能模量得到了显著增强。改性 MoS₂ 纳米片突出的增强效应可以归功于其自身所具有的高强度以及其在 PUA 基体中良好的分散状态。PUA/二维 MoS₂ 复合薄膜显著增强的力学性能表明了二维 MoS₂ 在增强材料方面潜在的应用价值。

2. 通过一种简便的乳液预混联合熔融共混方法,纯的化学剥离 MoS₂ 纳米片可以被成功的引入至 PP 基体中。得益于这种方法,二维 MoS₂ 可以在 PP 材料中实现完全层离结构和均一的分散状态。由于其突出的物理阻隔作用,纯 MoS₂ 纳米片的添加明显提高了 PP 纳米复合材料的热氧稳定性,并且影响了 PP 纳米复合材料的热解过程。由于 MoS₂ 在氮气条件所表现出的化学惰性,因此其在高温下非常稳定。具体来说,当 PP/MoS₂ 纳米复合材料在氮气下裂解时,由于 MoS₂ 纳米片所具有的高长径比和低导热性,其可以明显阻隔氧气和热量从外界气相向 PP 纳米复合材料传递,并且可以有效抑制裂解小分子气态产物的逸出。因此导致了 PP/MoS₂ 复合体系气态裂解产物浓度的下降,以及更低的热释放速率峰值 (PHRR)。

3. 利用直接液相超声法,十二硫醇小分子和 Pluronic 三嵌段共聚物被用于同时剥离和表面改性 MoS₂。在剥离过程中,改性剂小分子可以分别通过共价或非共价作用附着在剥离的 MoS₂ 纳米片表面。根据相似相容原理,这两种改性的 MoS₂ 纳米片分别可以赋予不同极性的聚合物,聚乙烯 (PE) 和聚环氧乙烷 (PEO),显著增强的力学性能、热稳定性和结晶性能。一般来讲,聚合物/二维 MoS₂ 复合体系的性能增强可以归因于改性 MoS₂ 自身的强度、二维特性、分散状态以及两相间的相容性。值得注意的是,由于所用表面改性剂与相应聚合物基体间良好的相容性,在聚合物/二维 MoS₂ 纳米复合材料的相界面间会形成一个渐变的区域。这种渐变界面可以通过分子级纠缠有效地抑制聚合物分子链的热运动,并且能够提供一个高效的载荷传递区域。因此,可以实现对体系的力学和热学性能显著的提高。

4. 二维 MoS₂ 被证实可以充当传统阻燃剂的协效剂用来进一步降低聚合物的燃烧性能。通过将二维 MoS₂ 纳米片作为模板原位合成三聚氰胺氰脲酸盐 (MCA) 或聚苯胺 (PANI) 来制备了两种分别适用于尼龙 6 (PA6) 和环氧树脂 (EP) 基体的夹心状有机-无机杂化阻燃剂。通过这种设计,MoS₂ 基杂化阻燃剂不仅具有二维形貌的高比表面积,而且在聚合物纳米复合材料中表现出了综合的阻燃效果。相比于添加纯的 MCA 或 PANI,PA6/MCA/MoS₂ 和 EP/PANI/MoS₂ 纳米复合材料的热氧稳定性、阻燃性能和抑烟表现等都得到了明显的增强。强的界面相互作用 (氢键作用或共价键作用) 和综合的阻燃效应 (阻燃剂固有的阻燃效应、MoS₂ 的双向阻隔和催化活性) 是聚合物复合材料燃烧性能增强的关键。此外,存在于传统阻燃剂和 MoS₂ 中 Mo 元素催化成炭能力间的协同效应使聚合物纳米复合材料燃烧后的残炭量明显升高,通过 MoS₂ 骨架的聚拢作用其可以在复合材料表面有效地形成一层致密而绝热的保护炭层。

5. 为了提高 MoS₂ 在 EP 材料裂解过程中的催化作用,在二维 MoS₂ 表面通过原位合成 CoOOH 纳米片制备得到了 MoS₂ 基无机杂化材料。表面附着的金属化合物明显地阻止了二维 MoS₂ 重堆积过程的发生,因此可以有效地改善 MoS₂/CoOOH 在 EP 基体中的分散性。当在外界高温中时,MoS₂/CoOOH 杂化材料会降解成为具有迷宫状多孔特征的双金属氧化物。由于所生成多孔状结构所具有的物理吸附和化学催化氧化作用,在 EP 纳米复合材料降解过程中,其还原性裂解气态产物 (一氧化碳和碳氢化合物) 和烟颗粒前驱体 (芳香族化合物) 的释放都明显受到了抑制。在 EP 复合材料裂解凝聚相中,MoS₂/CoOOH 杂化材料在裂解成炭过程中也表现出了明显的协同作用,通过对裂解炭渣的结构和形貌表征后发现,相比于纯的 EP 材料,EP 基纳米复合材料所生成的炭渣完整而致密,并且具有更高的石墨化程度,这主要得益于 MoS₂/CoOOH 杂化材料在 EP 材料裂解过程中的催化氧化行为。

攻读博士期间与博士学位论文相关的代表性成果（限列 10 项）						
发表学术论文数	8	本人第一论文数 (含导师第一本人第二)	7	专利及其它成果数	1	
序号	成果名称	作者排名	期刊名称	发表时间	收录情况	
1	High-performance poly (ethylene oxide)/molybdenum disulfide nanocomposite films: reinforcement of properties based on the gradient interface effect	第一	ACS Applied Materials & Interfaces	2015	SCI 一区, IF 6.723	
2	In situ synthesis of a MoS ₂ /CoOOH hybrid by a facile wet chemical method and the catalytic oxidation of CO in epoxy resin during decomposition	第一	Journal of Materials Chemistry A	2014	SCI 一区, IF 6.626	
3	Integrated effect of supramolecular self-assembled sandwich-like melamine cyanurate/MoS ₂ hybrid sheets on reducing fire hazards of polyamide 6 composites	第一	Journal of Hazardous Materials	2016	SCI 一区, IF 4.836	
4	Molybdenum disulfide nanosheets as barrier enhancing nanofillers in thermal decomposition of polypropylene composites	第一	Chemical Engineering Journal	2016	SCI 一区, IF 5.310	
5	Defect-free MoS ₂ nanosheets: Advanced nanofillers for polymer nanocomposites	第一	Composites Part A: Applied Science and Manufacturing	2016	SCI 二区, IF 3.719	
6	Reinforcement of organo-modified molybdenum disulfide nanosheets on the mechanical and thermal properties of polyurethane acrylate films	第一	Composites Science and Technology	2016	SCI 二区, IF 3.897	
7	Liquid-exfoliated MoS ₂ by chitosan and enhanced mechanical and thermal properties of chitosan/MoS ₂ composites	第一	Composites Science and Technology	2014	SCI 二区, IF 3.633	
8	MoS ₂ /Polymer Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications	第三	Polymer reviews	2017	SCI 一区, IF 6.216	
9						
10						