

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.07.028

隔离网络结构聚合物基复合材料研究进展

王树伦¹, 赵建泉¹, 董彬², 赵寰¹, 高希亚¹, 张文婷², 张勇¹, 王昕¹, 刘文龙²

(1. 陆军装备部驻某地区军事代表室, 济南 250021; 2. 山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要: 传统聚合物复合材料通常需要过高的填料含量来构建导电或导热网络, 从而导致诸如成本增加、力学性能降低和可加工性受损等问题。在聚合物基体中构建三维连续的填料隔离网络是制备高导电、高导热聚合物基复合材料的有效方法。在隔离网络复合材料中, 碳纳米材料并非均匀分布在聚合物基体中, 而是选择性地定位在聚合物颗粒之间的界面处, 沿特定的路径分布, 形成三维连续网状结构, 有效提高填料的利用效率。基于纳米材料和聚合物的不同存在形态, 详细总结了四种构筑三维隔离网络结构的有效策略: 基于三维多孔纳米泡沫、基于聚合物颗粒/粉末、基于聚合物纤维/织物、基于聚合物水相胶乳等。独特的填料分布状态赋予聚合物复合材料显著不同的优异功能特性。详细论述了隔离网络的构筑对聚合物复合材料的导电、导热、电磁屏蔽、应变/压力传感、介电、气体阻隔等性能的影响。

关键词: 聚合物; 碳纳米材料; 隔离网络; 导电性能; 电磁屏蔽

中图分类号: TB322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)07-0244-08

Research progress on polymer based composites with segregated network structures

WANG Shulun¹, ZHAO Jianquan¹, DONG Bin², ZHAO Huan¹, GAO Xiya¹, ZHANG Wenting², ZHANG Yong¹,WANG Xin¹, LIU Wenlong²

(1. Military Representative Office of Army Equipment Department, Jinan 250021, China;

2. Shandong Non-metallic Materials Institute, Jinan 250031, China)

Abstract: Traditional polymer composites typically require an excessively high filler content to establish a conductive or thermal percolation network, thereby leading to issues such as increased costs, reduced mechanical properties and impaired processability. Constructing a three-dimensional (3D) continuous filler segregated network in polymer matrix is an effective method for preparing polymer composites with high electrical and thermal conductivities. In polymer composites with segregated networks, carbon nanofillers are not uniformly distributed in polymer matrix but are selectively located at the interfaces between polymer particles, distributed along specific paths to form 3D continuous networks, effectively enhancing the utilization efficiency of nanofillers. Based on the different existing forms of carbon nanofillers and polymers, several effective strategies for constructing 3D segregated networks have been detailedly summarized based on 3D porous carbon nanofoams, polymer particles/powders, polymer fibers/fabrics and polymer aqueous latexes, respectively. The unique filler distribution state endow polymer composites with significantly distinct superior functional performance. The influences of the construction of segregated networks on the electrical conductivity, thermal conductivity, electromagnetic shielding, strain/pressure sensing, dielectric and gas barrier properties of polymer composites have been elaborated in detail.

Keywords: polymer ; carbon nanomaterial ; segregated network ; electrical conductivity ; electromagnetic shielding

聚合物基纳米复合材料的性能主要取决于纳米填料的固有理化属性(包括电导率、热导率、比表面积、表面理化性能等)、纳米填料的分布状态以及纳米填料与聚合物的界面相互作用等^[1]。对于大多数复合材料而言, 纳米填料是随机

分布于聚合物基体中的。通常, 当填料浓度达到称为阈渗值(φ_c)的临界值时, 功能性能会急剧增强。然而, 高性能复合材料通常需要过高的填料含量, 导致 φ_c 升高, 加剧了诸如成本增加、可加工性差和力学性能受损等问题^[2]。因此, 降低 φ_c

通信作者: 赵建泉, 硕士, 工程师, 研究方向为纤维增强树脂基复合材料

收稿日期: 2026-04-15

引用格式: 王树伦, 赵建泉, 董彬, 等. 隔离网络结构聚合物基复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(7): 244-251.

WANG Shulun, ZHAO Jianquan, DONG Bin, et al. Research progress on polymer based composites with segregated network structures[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(7): 244-251.

仍然是复合材料设计中的关键挑战。

在众多纳米填料中,碳纳米填料是最具典型的代表。功能碳纳米填料,如富勒烯、碳量子点、炭黑、碳纳米管(CNTs)、石墨烯纳米片层(GNPs)、碳纳米纤维(CNFs)等,已被广泛用作功能填料和纳米增强材料^[3]。GNPs是一类新型的二维碳纳米结构,而CNTs具有独特的一维准线性结构,二者均表现出特殊的电学、热学和力学性能^[4]。与CNTs的一维结构类似,一维CNFs是一种由碳原子构成的纳米级纤维材料,表现出高强度、导电性和热稳定性等,可通过静电纺丝工艺制备^[5]。

在聚合物复合材料中构筑三维连续的隔离网络结构已成为最小化 φ_c 的一种非常有效的策略^[6]。具有隔离结构的复合材料,即纳米填料选择性地以三维连续的形式分布于聚合物基体/颗粒之间的界面处,而不是随机分散在整个基体中,在较低的填料浓度下便可实现有效的填料互连,从而最大限度地提高填料利用率并最小化 φ_c 。研究证实,隔离结构复合材料在导电、导热、电磁波干扰(EMI)屏蔽、介电、气体阻隔性能等功能方面都要明显优于随机结构复合材料^[7]。

基于纳米材料和聚合物基体的存在形态,本文首先总结了几种典型的构筑纳米填料隔离网络的策略:基于三维多孔纳米泡沫、基于聚合物颗粒/粉末、基于聚合物纤维/织物、基于聚合物水相胶乳等。由于较低的 φ_c 和优化的功能网络,隔离结构的构筑对聚合物复合材料的性能产生重要影响。详细总结了隔离网络结构对聚合物复合材料的导电、导热、电磁屏蔽、应力/应变传感、介电、气体阻隔等功能应用方面的影响规律。最后,分析了隔离网络复合材料目前面临的挑战和存在的问题,并对未来发展前景进行了展望。

1 三维连续纳米材料隔离网络构筑工艺

在聚合物基体中构建三维连续的隔离纳米导电填料网络,形成连续的填料路径,是一种设计导电聚合物复合材料(CPCs)的切实有效方法,用于特定的功能应用,如柔性压力/应变传感、EMI屏蔽等^[8]。基于碳纳米材料和聚合物基体(颗粒/粉末、纤维/织物、乳液/溶液等)的存在形态,目前已开发出几种典型的在聚合物基体中构建三维互连网络的策略,分别是基于三维多孔碳纳米泡沫预构筑/聚合物浸渍工艺、基于聚合物颗粒/粉末的复合工艺、基于聚合物纤维/织物的复合工艺、基于聚合物胶乳/乳液的复合工艺等^[9]。

1.1 基于三维纳米泡沫预构筑/聚合物浸渍工艺

三维多孔纳米材料,如碳纳米海绵、泡沫和气凝胶等,具有低密度、高孔隙率、高比表面积、高热稳定性和高导电导热性等优异性能。目前,制备三维多孔纳米泡沫的主要方法有冰模板组装(即冷冻干燥)、化学气相沉积(CVD)、聚合物泡沫模板组装、牺牲模板、水热交联等^[10]。例如,三维多孔石墨烯骨架可以通过冷冻干燥氧化石墨烯(GO)或还原氧化石墨烯(rGO)溶液形成多孔石墨烯气凝胶来构建,也可以通过CVD工艺将石墨烯生长在金属泡沫模板上并蚀刻金属模板来构建^[11]。将预构筑的三维多孔纳米骨架注入或浸渍液态聚合

物基体,如聚二甲基硅氧烷(PDMS)和环氧树脂(EP),可制备具有隔离网络结构的聚合物基复合材料,进而获得理想的功能特性^[12]。

例如,Huang等^[13]通过牺牲金属模板的方法在PDMS弹性体内部构建了隔离的三维CNTs网络。通过在泡沫镍骨架表面涂覆CNTs/PDMS复合材料,并对泡沫镍进行酸刻蚀,将隔离CNTs网络结构由PDMS填充并封装,成功地将三维CNTs网络引入PDMS弹性体中。由于CNTs与PDMS之间的大极化界面存在大量累积电荷,在0.8%的CNTs条件下,复合弹性体在1 kHz时可获得高达10.39的介电常数。Song等^[14]采用随机冷冻干燥工艺构建了具有规则蜂窝状结构的三维GO气凝胶(GH),然后将氨基功能化的FeNi合金颗粒负载在GH骨架上,原位还原制备rGH@FeNi气凝胶,最后通过真空辅助浸渍EP制备出规则蜂窝结构的rGH@FeNi/EP复合材料。三维蜂窝结构的构筑和电磁协同效应显著提高了rGH@FeNi/EP复合材料的EMI性能。Wu等^[15]首先通过随机冷冻干燥方法创建了含有纳米碳材料(包括rGO和CNFs)的多孔纤维素微纤维海绵。PDMS浸渍多孔海绵后得到含有多层次导电网络的可拉伸聚合物复合材料。

尽管基于三维纳米泡沫预构筑工艺可制备具有隔离网络结构的功能复合材料,然而预构筑的三维纳米泡沫具有较高脆性,在聚合物浸渍过程中往往导致三维结构的塌陷和破坏,因此具有一定的局限性。

1.2 基于聚合物颗粒/粉末的复合工艺

近年来,基于导电填料和常规聚合物颗粒/粉末组成的干法/湿法混合-后加工工艺引起广泛关注^[16]。为了实现隔离结构聚合物基复合材料的制备,首先通过干法或湿法工艺,将纳米材料及其衍生物均匀沉积在聚合物颗粒/粉末表面,如高速机械搅拌、高速球磨、溶剂蒸发、静电吸附组装、部分熔融黏接等。随后,将复合颗粒通过高温模压、微波辅助烧结、挤出/注射、3D打印等加工工艺制成块体材料^[17]。

1.2.1 模压成型

模压成型具有模具设计简单、产品收缩率低,可重复性高和成本效益高等优点,已被广泛应用于隔离结构的构建。通过将包覆填料的聚合物颗粒在特定的温度下直接热压,填料强行进入聚合物颗粒之间的间隙,而不是随机分散在复合材料中。适用于这种工艺的聚合物通常是具有较高熔体黏度的热塑性塑料,如超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)和聚偏二氟乙烯(PVDF),因为高熔体黏度可以阻止纳米材料在压缩成型过程中迁移到聚合物内部,而塑性则允许相邻聚合物相之间的链扩散和链缠结^[18]。

例如,Vu等^[19]首先通过静电组装策略合成了rGO和二维过渡金属碳/氮化物MXene(MX)在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)颗粒表面组装的杂化壳体,热压制备了具有三维隔离结构的MXrGO@PMMA纳米复合材料,表现出热传导可调节、EMI性能优异等特性。Chen等^[20]制备了具有导电隔离网络的聚甲醛(POM)/CNTs复合材料。首先将聚乙二醇/

CNTs母粒(PEGT)均匀包覆在POM颗粒表面,使POM表面富集大量的PEGT颗粒,随后采用热压工艺构筑了完善的三维连续导电网络。

对于基于聚合物颗粒的常规热压工艺而言,尽管实现了隔离网络的构筑,但是功能纳米填料的选择性分布导致聚合物颗粒间界面凝聚力差,并且纳米填料聚集体会形成微缺陷,影响聚合物复合材料的力学性能。

1.2.2 微波辅助烧结成型

微波辐照具有穿透性强、选择性高、原位高效的加热机制。微波可以使极性分子由于“分子搅拌”效应而产生振动,并在此过程中通过强烈的内摩擦产生热量。由于聚合物与导电填料在介电损耗或导电性能方面存在较大差异,微波的能量会被精确地集中在辐照介质中,从而产生热转换^[21]。因此,将功能填料与聚合物颗粒混合后,在微波场作用下,包覆在聚合物颗粒表面的功能填料被迅速加热,而聚合物颗粒本身不被加热,高温填料在局部表面区域产生的热量可以使聚合物颗粒表面熔化,冷却后固定^[22]。研究证实,微波辅助烧结工艺可不考虑聚合物基体的熔融黏度,其对低熔点低熔融黏度聚合物和高熔点高熔融黏度聚合物均适用^[23]。

例如,Feng等^[24]采用微波辅助烧结成型工艺,制备了具有隔离结构的聚醚酰亚胺(PEI)/CNTs复合材料。高导电性CNTs被用作微波吸收剂,涂覆在PEI颗粒表面,在暴露于微波辐照时提供强烈的定向加热,从而促进PEI/CNTs颗粒界面区域的局部聚合物分子链的迁移和缠结。填充4.0% CNTs的PEI/CNTs复合材料的电导率达到17.98 S/m,在8.2~12.4 GHz范围内的EMI屏蔽效能(SE)达到34.6 dB。Yang等^[25]提出了一种通过微波诱导选择性加热和成型以制备轻质高强的隔离式CNTs/聚碳酸酯(PC)泡沫的工艺。探究了微波功率、照射时间和微波吸收剂含量等因素对CNTs/PC泡沫微观结构、力学性能、热性能和烧结成型行为等的影响。通过调整发泡参数,成功获得了密度在0.19~0.27 g/cm³之间、泡孔尺寸为5~25 μm的CNTs/PC泡沫。Xie等^[26]采用微波辅助烧结工艺,制备了具有导电隔离结构的聚乳酸(PLA)/CNTs复合材料。结果表明,CNTs质量分数为5.0%的PLA/CNTs复合材料在10.0 GHz频率下具有36.7 dB的EMI SE。

对于微波辅助烧结成型而言,聚合物颗粒的表面温度可通过调节导电填料的含量、微波辐照功率和时间等进行精确调控,从而实现隔离网络的快速、高效构筑。总之,微波烧结工艺是开发具有隔离结构的功能复合材料的新途径,为未来开发多功能高分子复合材料提供了无限可能性。

1.2.3 挤出/注射成型工艺

传统混合颗粒的热压工艺制备的隔离结构CPCs的力学性能往往较差,这在很大程度上阻碍了其应用。分子扩散受限而产生的熔合缺陷导致聚合物颗粒之间界面凝聚力差^[27]。传统的挤出和注射成型工艺存在强剪切力,不能直接用于隔离网络复合材料的制备,因为注射成型固有的强大剪切力会将功能填料驱动到聚合物基体中,破坏选择性界面分布并破

坏隔离结构,从而显著增加 φ_c ^[28]。

目前已相继开发出固相挤出(SPE)、柱塞式注射(PTIM)等先进工艺,实现了隔离结构CPCs显著的力学性能增强^[29]。例如,Yu等^[30]采用SPE技术制备了具有取向隔离结构的CNTs/PVDF复合材料。固相强流场作用下,PVDF和隔离导电网络沿挤出方向具有高度的取向性,同时高压保证了PVDF颗粒的良好界面黏附性。与常规隔离结构相比,SPE制备复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了约100%和约900%。Zhai等^[31]开发了PTIM技术,实现了CNTs/PP/PE-UHMW隔离CPCs在电学和力学性能方面的协同性提高。与普通注射成型和热压成型制备的样品相比,PTIM样品在保持良好隔离网络结构的同时,具有更高的拉伸强度和断裂伸长率。与常规的压缩成型样品相比,断裂伸长率提高了10倍以上。

1.2.4 3D打印成型工艺

3D打印技术是一种创新的可以直接将复杂的3D模型变成真实的物体的制造技术,特别擅长设计和制备传统技术难以制造的复杂形状和结构。目前已开发出选择性激光烧结(SLS)、立体光刻(SLA)、数字光处理(DLP)和熔融沉积建模(FDM)等打印技术,用于构筑隔离网络结构^[32]。例如,Mei等^[33]首先利用氢键相互作用,制备了石墨烯/热塑性聚氨酯(GNPs/TPU)混合颗粒,随后采用SLS 3D打印技术制备了具有三维多孔隔离结构的GNPs/TPU复合材料,其应变灵敏度系数高达668.3。Peng等^[34]结合高速球磨和FDM 3D打印技术,构筑了具有双隔离网络结构的线性低密度聚乙烯/氮化硼/石墨烯纳米片(PE-LLD/BN@GNPs)复合材料。在体积分数为3.51%的GNPs含量下,FDM 3D打印样品沿打印方向的热导率为3.11 W/(m·K),分别是平面打印样品和纯PE-LLD样品的2.88倍和8.33倍。Yang等^[35]开发了一种基于FDM增材制造的简便方法,制备了具有隔离导热网络结构的TPU/聚多巴胺(PDA)改性石墨烯柔性复合材料(s-TPU/GPDA)。3D打印的s-TPU/GPDA在低填料含量下表现出相对较高的导热性,同时保持一定的电绝缘性能。在GPDA质量分数为3.5%时,s-TPU/GPDA沿打印方向的热导率达到0.87 W/(m·K)。

不同于其他工艺,3D打印技术可用于设计具有复杂形状和结构的复合材料,可以更方便、更高效地实现功能填料的有序规整排列。尽管如此,3D打印涉及复杂的数字建模过程,且适合3D打印的树脂种类有限,限制了其应用范围。

1.3 基于聚合物纤维/织物的复合工艺

聚合物形貌对填料的最大填充量及其综合性能具有重要影响。与聚合物颗粒/粉末相比,聚合物纤维/织物具有长宽比大的显著优点,更加有利于诱导三维互联导电网络的形成^[36]。同时,由于互相缠绕的聚合物纤维之间存在大量孔隙,纤维/织物可沉积更多的导电填料,甚至高达80%,赋予复合材料更高的导电性能^[37]。

例如,Yang等^[38]首先在TPU纤维表面预涂PDA层以激

活纤维,然后在TPU@PDA纤维表面化学沉积连续导电Ag层,热压成型后制得具有隔离导电网络的TPU/PDA/Ag复合薄膜。合理构筑的隔离状结构使TPU/PDA/Ag复合薄膜具有优异的导电性、导热性和EMI性能。此外,TPU/PDA/Ag复合薄膜具有良好的拉伸强度、断裂伸长率和韧性。Zhao等^[39]首先采用非溶剂诱导沉淀法,制备了具有层次树突结构的聚氨酯纤维(HDPUFs)。将CNTs包覆在缠结的HDPUFs纤维上,形成三维互穿隔离网络结构。CNTs/HDPUFs复合材料中最大CNTs填充量可达80%,而普通隔离结构的CNTs填充量仅为10%。模压致密化后,CNTs/HDPUFs复合材料的 φ_c 和电导率分别为0.25%和2 500 S/m。Chang等^[40]以连续聚苯硫醚砜(PASS)纤维骨架为基础,在PASS纤维上均匀涂覆一层GNPs导电层,然后进行压缩成型,制备了具有隔离结构的PASS/GNPs复合材料。隔离导电网络的形成赋予了PASS/GNPs复合材料高导电性和优异的EMI SE。当导电层中GNPs的质量分数为20%时,电导率和EMI SE分别达到17.8 S/m和30.1 dB。

1.4 基于聚合物胶乳/乳液的复合工艺

水性聚合物胶乳颗粒的应用越来越受到人们的关注。聚合物乳液是通过分散介质聚合而成的,在成膜过程中不会释放挥发性有机物质^[41]。GO、酸化CNTs等填料表面或边缘含有大量的亲水性基团,因此具有高度的电负性和亲水性,可以很容易地与聚合物胶乳均匀混合,从而产生稳定的悬浮液。水分挥发后,聚合物颗粒呈密集排列构型,而表面结合的功能颗粒通过压缩成型形成理想的隔离结构,实现低 φ_c 。应该指出的是,水相乳液共混可以是带相同电荷的胶乳颗粒和改性填料,也可以是带相反电荷的胶乳颗粒和改性填料^[42]。对于带相同电荷的共混物,在水分挥发过程中,聚合物颗粒产生的排斥体积迫使填料进入聚合物颗粒之间的间隙,导致填料在聚合物基体中特定的取向排列,即三维网状隔离网络^[43]。对于带相反电荷的胶乳颗粒和改性填料而言,二者在混合的同时发生静电自组装,改性填料均匀沉积于聚合物颗粒表面。隔离网络的形态取决于填料与胶乳颗粒的相对尺寸以及界面相互作用。

利用聚合物乳液的乳胶技术已经成为一种简单而有效的制备隔离结构复合材料的策略。例如,Lin等^[44]采用乳胶成膜法,在环氧化天然橡胶中引入氢键超分子相互作用,设计出一种具有隔离网络结构的CPCs。在胶乳成膜过程中,瓜尔胶羟丙基三甲基氯化铵(CGG)会选择性地固定在胶乳颗粒周围,从而形成连续的隔离网络。隔离网络的存在降低了薄膜的体积电阻,提升了材料对应变(应变灵敏度系数为19.1)和湿度(相对电阻变化为95.9%)的响应能力。Guo等^[45]通过使用氧化天然橡胶(ONR)和氧化纤维素纳米纤维(TOCFs),采用乳胶成膜工艺制备了一种无需硫化的橡胶复合材料。TOCFs选择性地分散在乳胶颗粒之间,形成隔离网络。这种特殊结构促进了ONR基体的应变诱导结晶行为,使其拉伸强度高达14.7 MPa。TOCFs隔离网络良好的吸湿

性可通过调节吸水含量将ONR/TOCFs薄膜转变为导电薄膜。该薄膜在含水量为8.99%时具有0.05 S/m的高导电性。Wei等^[46]通过乳胶混合和模板发泡的方法,在天然橡胶基质中同时构建了隔离的 Fe_3O_4 @CNTs导电-磁性网络和多孔结构。所得泡沫材料的最大电导率和EMI SE分别为21.8 S/m和30.7 dB,同时热导率低至0.204 W/(m·K)。

基于聚合物胶乳/乳液的复合工艺是目前最为绿色环保的构筑三维隔离网络的先进工艺。然而,能够以水相胶乳形式存在的聚合物种类十分有限,限制了该工艺的应用范围。

2 具有隔离网络结构的聚合物基复合材料性能研究

GNPs和CNTs等先进纳米材料作为功能填料在提高聚合物综合性能方面具有突出优势。然而,迄今为止报道的大多数复合材料为随机复合材料,即纳米填料随机分布在聚合物基体中。相反,具有隔离结构的复合材料,即纳米填料选择性地分布于聚合物基体/颗粒之间的界面,而非随机分散,在导电性能、导热性能、EMI屏蔽、应力/应变传感、介电性能、气体阻隔性能等功能方面均明显优于随机复合材料^[47]。

2.1 导电性能

高性能CPCs是功能高分子材料的一个重要分支,具有质量轻、加工方便、尺寸稳定性好、电导率可调节等优点。CPCs已广泛应用于电子和信息行业,如可穿戴电子产品、人造皮肤、微波吸收、超级电容器等领域^[48]。导电填料的分布状态对导电网络的形成和复合材料导电性能有重要的影响。对于传统方法制备的CPCs,导电填料在基体中是随机分布的, φ_c 较高。因此要获得足够的导电性,需要填充大量的填料,然而却导致加工性能和力学性能的劣化^[49]。

为解决上述问题,通过有效的策略,在聚合物基体中构筑完善的三维连续的隔离导电网络,可显著降低CPCs的 φ_c 并提高导电性能^[50]。在隔离网络复合材料中,导电填料并非均匀分布在基体中,而是停留在聚合物基体颗粒之间的边界处,形成连续网状结构。因此,导电填料在聚合物基体中沿指定的路径分布,其接触概率显著增加,接触电阻降低,复合材料具有较低的 φ_c 和较高的电导率^[51]。例如,Ma等^[52]采用冷热压实与超临界 CO_2 发泡相结合的方法,制备了具有隔离导电网络的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)/CNTs复合材料及其泡沫。CNTs质量分数为8%的隔离结构ABS/CNTs复合材料表现出超高的电导率(175 S/m)。Geng等^[53]通过球磨涂层和热压成型工艺,制备了具有隔离结构的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)/CNTs/羟基化CNTs(CNTs-OH)复合材料。结果表明,CNTs沿EVA颗粒边界分布,形成隔离导电网络, φ_c 低至0.053%;当CNTs与CNTs-OH的质量比为3:1时,复合材料电导率为13.6 S/m。Li等^[54]采用水热自组装工艺制备了具有隔离石墨烯网络的高导电性石墨烯/丁苯橡胶/银颗粒纳米复合材料(3DG-SBR-Ag)。石墨烯体积分数为1.66%的3DG-SBR-Ag纳米复合材料的电导率为512 S/m。

2.2 应变/压力传感性能

对于应变传感器来说,同时在导电弹性体复合材料

(CECs)中实现良好的导电性、拉伸性和高压阻灵敏度是非常必要的。由于在复杂运动检测和个人健康监测方面的潜在应用,应变传感器正变得越来越有吸引力^[55]。应变传感性能与复合材料中导电网络的变形能力密切相关。通常,传感行为是通过应变灵敏度系数(GF)来评估的,即电阻的相对变化率 $\Delta R/R_0$ 与瞬时应变的比值。GF越大意味着灵敏度越高,在相同应变下需要更大的 $\Delta R/R_0$ ^[56]。因此,理想的压阻传感性能需要CECs在不同应变下具有显著的 $\Delta R/R_0$,即往往需要大量导电填料形成致密的导电网络。尽管如此,大量的导电填料通常会导致弹性体失去弹性。同时,这也会导致应变敏感性降低,增加制造成本。在弹性体聚合物基体中构筑隔离导电网络可以有效降低导电纳米填料的 ϕ_c ,有效地权衡力学性能和导电性能;导电隔离网络在外界应力条件下极易变形/断开/恢复,产生灵敏的电信号变化^[57]。因此,基于导电隔离网络的CECs应变传感器在柔性和可拉伸电子领域显示出潜在的应用前景。

由于隔离CPCs具有优异的导电性和极低的 ϕ_c ,构建隔离导电网络成为解决这些问题的最佳选择。将具有隔离导电网络的复合材料用作柔性应变传感器时,由于极低的 ϕ_c 和高GF,可以很容易地实现高导电性、理想的力学性能和优异的压阻性能。例如,Jarapanyacheep等^[58]采用热膨胀微球(TEMs)、CNFs和PDMS等,制备了具有隔离导电网络的TEMs/CNFs/PDMS纳米复合材料。结果表明,TEMs/CNFs/PDMS纳米复合材料表现出宽的线性传感范围和优异的灵敏度, $0\% < \varepsilon < 50\%$ 应变范围内的GF为32.7,同时具有良好的稳定性和超过10000次循环的耐久性。Jia等^[59]采用可持续乳液法,将纤维素纳米晶(CNCs)、CNTs、PDMS和水混合,在柔性CNTs/PDMS应变传感器中构筑了导电隔离结构,其中CNCs的加入提高了CNTs在水悬浮液中的稳定性。结果表明,隔离结构显著降低了CNTs/PDMS复合材料的 ϕ_c (0.49%),并提高了其应变灵敏度。添加1.5% CNTs的CNTs/PDMS传感器具有较宽的应变测量范围($0\% \sim 70\%$)和高灵敏度,在70%应变下的GF为290。同时,该传感器具有良好的线性响应($R^2 \geq 0.96$),并可监测0.1%的最小应变。Huang等^[60]采用Pickering乳液模板法,通过组装苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)@CNCs/CB微球,在SBS基体中构建了CNCs/CB隔离导电网络。该应变传感器具有良好的电导率和灵敏度, ϕ_c 低至0.28%,在200%应变范围内的最大GF为260。此外,该传感器可以表现出优异的稳定性和重复性。

2.3 EMI屏蔽性能

电磁辐射污染严重影响人体健康和敏感电子设备的正常工作,EMI屏蔽材料在控制或减少电磁辐射污染方面起着至关重要的作用^[61]。与传统金属材料相比,CPCs具有显著的优势,如低密度、优异的耐腐蚀性和易于加工,使其成为EMI屏蔽应用的极有前途的替代品。EMI SE与电导率成正比,因此通常需要高导电填料含量($>10\%$)以满足商业应用($\text{EMI SE} > 20 \text{ dB}$),导致加工性能和成本效率的降低。研究

证实,在聚合物基体内构建隔离结构已被证明是在低导电填料含量下实现高EMI SE的有效策略,可有效提高复合材料的电磁波衰减性能^[62]。隔离结构中,导电填料在聚合物区域界面的选择性分布有助于形成网状导电路径,可在界面和导电填料表面进行多次反射、散射和吸收,有效衰减电磁波^[63]。因此,隔离结构复合材料的吸收系数普遍高于反射系数和透射系数,表明其电磁波吸收屏蔽性能优异。

隔离结构聚合物在EMI屏蔽方面的研究取得了令人瞩目的进展。例如,Zhang等^[64]通过疏水相互作用,将MXene纳米片层功能化组装到PDMS微球表面,随后通过过滤和热压工艺制备了具有隔离结构的MXene/PDMS(FMP)复合材料。填充8.22% MXene的FMP复合材料的EMI SE/厚度值($\text{EMI SE}/d$)为31.3 dB/mm。类似地,Zhang等^[65]首先通过静电相互作用制备PDMS@MXene微球,与银纳米线(AgNWs)集成后构建PDMS@MXene/AgNWs互穿导电网络。然后,将PDMS基体渗透到互穿网络中,制备PDMS@MXene/AgNWs(PMA)复合材料。在PMA导电复合材料中,二维MXene纳米片层形成连续的隔离导电网络,而一维AgNWs作为桥梁以增强电荷传输效率。在7.12%的低导电填料含量下,PMA复合材料的电导率为118.60 S/m,EMI SE/d为39.33 dB/mm。Keshmiri等^[66]通过将聚苯乙烯(PS)微球、CNTs、聚3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)等分散在去离子水中,然后进行真空过滤、溶剂处理、热压成型等系列工艺制备隔离结构复合材料。PEDOT:PSS可以改善CNTs的分散和PS颗粒间的接触,显著促进导电网络的形成。PS/CNTs/PEDOT:PSS复合材料的EMI SE/d为55.7 dB/mm。

2.4 导热性能

电子设备的热堆积会严重影响设备的运行速度、效率和可靠性,甚至导致设备烧毁。随着5G无线通信的快速发展和智能集成电子器件的广泛应用,对增强材料的导热系数提出了更高的要求^[67]。聚合物基复合材料由于具有优良的电绝缘性、轻质和易加工等特点,作为导热材料受到广泛关注。然而,传统聚合物往往具有较低的热导率 $[0.1 \sim 0.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$,在聚合物基体中添加高导热填料是提高其导热性能的传统有效策略^[68]。然而,导热填料的高填充体积分数($>30\%$)导致聚合物基复合材料加工难度大、物理力学性能较差、高密度和高成本。填料在基体中的随机分布导致界面热阻高,且界面相互作用弱,对精确控制要求较高,因此难以在聚合物基体中实现高热导率 $[>5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$ ^[69]。

研究表明,当导热填料随机分布时,即使在高含量导热填料的条件下,聚合物复合材料的导热系数提高也十分有限。Guo等^[70]报道了随机分布GNPs/PVDF复合材料,在GNPs质量分数为20%时,其热导率仅为 $0.562 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。为了显著提高聚合物基复合材料的导热性能,在聚合物基体中构建三维连续的隔离结构可显著增加填料-填料的接触、降低导热 ϕ_c 和界面热阻,从而改善其导热性能。例如,Tian等^[71]以大豆油环氧化物(ESO)为黏结剂,通过构建隔离填料

网络,制备了石墨包覆聚酰胺6(PA6)颗粒。当PA6与ESO的质量比为8:1,石墨质量分数为25%时,PA6/石墨复合材料的热导率达到4.78 W/(m·K),是纯PA6的14倍。石墨和ESO的引入提高了PA6颗粒表面的石墨覆盖率,从而建立了更加有效的隔离导热网络。Ha等^[72]制备了具有三维隔离MgO导热填料网络的EP复合材料,形成了连续高效的热传导途径。MgO体积分数为54.64%的复合材料的热导率为17.19 W/(m·K),比纯EP[0.17 W/(m·K)]高101倍,比随机分散EP复合材料[4.63 W/(m·K)]高3.7倍。Yang等^[73]首先将Ag纳米粒子化学还原到GNPs表面,制备杂化导热填料GNPs@Ag,随后采用热压工艺制备得到具有隔离网络结构的GNPs@Ag/PEI复合材料。受益于三维导热网络和Ag纳米颗粒的桥接效应,为声子的传输提供了高效的途径,降低了PEI基体中的界面热阻。当GNPs@Ag质量分数为40%时,GNPs@Ag/PEI复合材料的面外和面内热导率分别达到4.7 W/(m·K)和11.3 W/(m·K)。以上研究证实,隔离结构在构建连续导热通道和提高整体导热性能方面具有独特功效。

2.5 介电性能

随着柔性电子器件的迅速发展,具有高介电常数和低介电损耗的聚合物基介电材料受到广泛关注^[74]。普通聚合物的固有介电常数普遍较低(约为2~10),不适合用作介电材料。因此,提高聚合物的介电常数,同时保留低介电损耗、良好的柔韧性等其他优良性能始终是科研工作者追求的目标^[75]。通过在聚合物中加入纳米导电填料来制备CPCs,当导电填料的含量接近 φ_c 时,介电常数可以显著增强,但往往伴随着介电损耗的显著增加^[76]。

研究证实,在聚合物基体中构筑三维连续隔离网络是实现高介电常数、低介电损耗的有效途径^[77]。例如,Huang等^[78]制备了具有隔离CNTs网络的PDMS弹性体复合材料(3D-CNTs/PDMS)。由于隔离网络结构的构筑,相邻但不重叠的CNTs发挥了“微电容”的作用,为弹性体带来了高介电常数和低介电损耗。CNTs与PDMS之间的大极化界面存在大量的累积电荷,在0.8%质量分数的CNTs条件下,3D-CNTs/PDMS在1 kHz时可获得高达10.39的介电常数。Han等^[79]通过在聚丙烯(PP)基体中构建隔离GNPs网络,制备了高介电常数、低介电损耗的GNPs/PP复合材料。首先,利用PP接枝马来酸酐(PP-g-MA)上的羧基与GO纳米片层上的含氧基团之间的氢键相互作用,实现了GO纳米片层在PP胶乳颗粒表面的均匀沉积。水合肼部分还原后获得包裹rGO的PP胶乳颗粒,提高了rGO纳米片层的界面极化能力。添加1.5% rGO后,PP复合材料在1 kHz处的介电常数从3.28提高到55.8,复合材料的介电损耗始终保持在一个较低的值(1.04)。

2.6 气体阻隔性能

传统聚合物材料对气体分子具有较高渗透性。GNPs等二维片层纳米填料具有良好的抗气体渗透性能。相对于均匀分散的纳米材料/聚合物复合材料,具有隔离结构的复合材料表现出更强的气体阻隔性能,原因是隔离网络结构导致

气体分子的扩散路径变得更加曲折^[80]。此外,纳米材料与聚合物之间的界面相互作用对聚合物分子链迁移的限制、大幅降低自由体积浓度从而提高气体阻隔性能也起着至关重要的作用^[81]。

例如,Li等^[82]采用静电自组合法制备了具有隔离结构的功能化GO/溴化丁基橡胶(BIIR)复合材料。隔离网络导致BIIR复合材料具有较低的气体渗透系数。当功能化GO加入质量分数为0.4%时,与纯BIIR相比,氮气渗透系数降低约63%,原因是GO片层的加入延长了氮气分子扩散的曲折路径。Wang等^[83]采用胶乳自组装与自交联相结合方法制备了GO/NR纳米复合薄膜,自交联不仅提高了GO/NR纳米复合膜的交联密度,而且增强了GO/NR基体的界面相互作用,并且有助于保持三维GO隔离网络的稳定。气体阻隔性能测试表明,GO质量分数为5.0%的GO/NR纳米复合材料的渗透性系数降低约80%[渗透性系数由 $18.3 \times 10^{-17} \text{ m}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$ 降低到 $3.6 \times 10^{-17} \text{ m}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$]。Wang等^[84]利用GO在高温热处理过程中产生的自由基引发与丁腈橡胶(NBR)的交联反应,采用自组装乳胶法制备了无硫化成分的具有隔离网络结构的GO/NBR复合薄膜。GO的质量分数为3.0%时,与原始NBR相比,GO/NBR复合材料的透气性系数降低了约56%。

3 结语

聚合物基体的隔离结构使复合材料在相对较低的填料含量下具有高效的功能网络。与传统的随机网络复合材料相比,具有隔离结构的复合材料在许多功能上具有各种优势。在没有强剪切应力的情况下,功能填料将被限制在聚合物颗粒之间的界面处,导致复合材料具有超低 φ_c 、高电导率和热导率、高EMI SE、高应变敏感性和稳定性、高介电常数、高气体阻隔等优异特性。尽管如此,隔离网络结构复合材料仍面临诸多挑战。

(1)对于基于多孔纳米泡沫构筑工艺而言,构建多孔纳米泡沫的主要方法往往需要冷冻干燥或复杂的CVD工艺,这必然导致巨大能耗或复杂的工艺。同时,预构建的三维纳米泡沫脆性过大,在聚合物基体的浸渍回填过程中往往导致三维结构的塌陷和破坏。与此不同,聚合物海绵模板组装和牺牲模板法等可通过巧妙的、简单易行的模板组装和模板牺牲法,构筑强度和韧性更佳的三维纳米泡沫结构,同时可避免聚合物的回填,大大简化了制备工艺,可满足特殊需求。

(2)对于基于聚合物粉末/颗粒的常规热压工艺而言,尽管实现了隔离网络的构筑,但是纳米填料的选择性分布导致聚合物颗粒间界面凝聚力差,并且纳米填料聚集体会在隔离路径上形成微缺陷(即微孔洞),严重影响聚合物材料的力学性能。为尽量降低隔离结构对聚合物复合材料力学性能产生的不利影响,目前已开发出超高压固相压缩、固相挤出等先进加工技术。虽然这些方法可以避免纳米材料向聚合物内部迁移,但往往涉及复杂的结构设计或苛刻的加工条件,不利于工业化和实际应用。

(3)对于基于聚合物颗粒的微波辅助烧结成型而言,聚

合物颗粒的表面温度可通过调节导电纳米材料的含量、微波辐照功率和辐照时间等参数进行精确调控,进而对颗粒的熔融程度和纳米材料向聚合物内部的迁移程度进行调控。尽管实现了隔离网络的快速且高效构筑,但各参数之间的相互影响耦合机制极为复杂,很难找到最佳的平衡点。同时,无压力的烧结工艺条件很难保证聚合物颗粒之间的分子链的充分扩散和缠结,复合材料力学性能偏低。

(4)3D打印技术可用于设计和制备传统技术难以制造的复杂形状和结构的聚合物基复合材料。目前,SLS和FDM等3D打印技术已应用于制备具有隔离网络结构的高性能聚合物复合材料。作为一种特殊的颗粒/粉末加工技术,SLS可以完整地保持颗粒/粉末的原始多孔封装状态,无剪切和自由流动,可以很容易地以绿色方式建造连续隔离结构。FDM技术可以赋予材料更强的可设计性,通过拓扑设计实现内部微观结构的调节,在构建形状复杂的功能化部件方面更具有优势,可以更方便高效地实现填料的有序排列和网络的构建。尽管如此,3D打印技术涉及复杂的数字建模过程,且适合于3D打印的树脂种类十分有限。

(5)基于水相乳液混合-铸膜或絮凝工艺是目前最为绿色环保的制备隔离结构聚合物复合材料的构筑工艺。该工艺可在聚合物基体中构筑极为规整且极为有序的隔离网络结构。然而,能够以水相胶乳形式存在的聚合物的种类十分有限,这一点大大限制了该工艺的应用范围。为适应环保的要求,聚合物的水相胶乳化已成为不可逆的发展趋势,如目前大力开发的水性聚氨酯、水性环氧树脂、水性酚醛树脂、水性丙烯酸树脂等水溶性树脂,将进一步拓宽该工艺的应用范围。

参考文献

- [1] DUA M, et al. Carbon Trends, 2025, 19. DOI: 10.1016/j.cartre.2025.100481.
- [2] WANG Q, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2026, 206. DOI:10.1016/j.compositesa.2026.109819.
- [3] MOKHTARI F, et al. Macromolecular Rapid Communications, 2025, 46(21). DOI:10.1002/marc.202500429.
- [4] HOU H H, et al. Polymer Engineering & Science, 2026, 66(3): 2 377-2 390.
- [5] SINGH M, et al. Materials & Design, 2026, 264. DOI:10.1016/j.matdes.2026.115815.
- [6] JUNG G, et al. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2025, 9(1). DOI:10.1007/s42114-025-01565-x.
- [7] 叶丽军,等.复合材料学报, 2025, 42(10):5 445-5 469.
YE Lijun, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(10): 5 445-5 469.
- [8] SUN B B, et al. Chemical Engineering Journal, 2026, 534. DOI: 10.1016/j.ccej.2026.175192.
- [9] MUN H J, et al. Applied Materials Today, 2025, 45. DOI:10.1016/j.apmt.2025.102795.
- [10] ZHENG N M, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2026, 14 (24):15 187-15 203.
- [11] LIANG J, et al. Composites Part B:Engineering, 2025, 297. DOI: 10.1016/j.compositesb.2025.112298.
- [12] SHI Y Q, et al. tic shielding performance and ultralow thermal conductivity[J]. Small, 2025, 21(22). DOI: 10.1002/sml.202500556.
- [13] HUANG Y H, et al. Composites Science and Technology, 2022, 223. DOI:10.1016/j.compscitech.2022.109424.
- [14] SONG P, et al. Nano-Micro Letters, 2022, 14(1). DOI:10.1007/s40820-022-00798-5.
- [15] WU S Y, et al. Sensors and Actuators A: Physical, 2018, 279: 90-100.
- [16] SAEED P A, et al. Journal of Polymer Research, 2023, 30(3):116. DOI:10.1007/s10965-023-03497-w.
- [17] YE L J, et al. Polymer Science & Technology, 2025, 1(7): 632.-639.
- [18] WANG S, et al. Composites Science and Technology, 2022, 222. DOI: 10.1016/j.compscitech.2022.109377.
- [19] VU M C, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 149. DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106574.
- [20] CHEN C L, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(11): 3962-3 972.
- [21] ZHONG W Y, et al. Chemical Engineering Journal, 2025, 515. DOI: 10.1016/j.ccej.2025.163494.
- [22] ZUO S Y, et al. Biomaterials Science, 2023, 12(1): 92-107.
- [23] ZHONG W Y, et al. Composites Communications, 2024, 48. DOI: 10.1016/j.coco.2024.101925.
- [24] FENG D, et al. Composites Science and Technology, 2019, 182. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.107753.
- [25] YANG Z Y, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(22):10 067-10 076.
- [26] XIE Y P, et al. ACS Omega, 2020, 5(40):26 116-26 124.
- [27] ZHANG Q M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(12). DOI:10.1002/app.53650.
- [28] KANG G H, et al. Polymer Testing, 2023, 126. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2023.108138.
- [29] WU H Y, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(37):12 378-12 385.
- [30] YU W C, et al. Composites Science and Technology, 2018, 167: 260-267.
- [31] ZHAI W, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2018, 105:68-77.
- [32] FANG B W, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(8): 4 904-4 911.
- [33] MEI S X, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138 (14). DOI:10.1002/app.50168.
- [34] PENG Z L, et al. Composites Part B:Engineering, 2023, 251. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.110491.
- [35] YANG B, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research,

- 2025, 64(30):14 948–14 959.
- [36] XU M K, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(11):4 342–4 350.
- [37] ZHANG J L, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 519. DOI:10.1016/j.ccej.2025.165305.
- [38] YANG G, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2022, 246. DOI: 10.1016/j.compositesb.2022.110253.
- [39] ZHAO G J, et al. *Materials Today Physics*, 2021, 21. DOI:10.1016/j.mtphys.2021.100483.
- [40] CHANG C G, et al. *Nano Materials Science*, 2022, 4(3):285–293.
- [41] 罗涛,等. *化学研究*, 2024(6):478–486.
LUO Tao, et al. *Chemical Research*, 2024(6):478–486.
- [42] YIN L, et al. *Macromolecular Rapid Communications*, 2025. DOI: 10.1002/marc.202500716.
- [43] PAN X D, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2026, 44(4): 1 186–1 198.
- [44] LIN Z H, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 283. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.137907.
- [45] GUO Y M, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 281. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.136428.
- [46] WEI Z J, et al. *Composites Communications*, 2024, 46. DOI: 10.1016/j.coco.2024.101849.
- [47] SU X J, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2026, 355. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2026.151517.
- [48] ZHAO Z X, et al. *Composites Science and Technology*, 2026, 280. DOI:10.1016/j.compscitech.2026.111614.
- [49] 陶瑞祥,等. 聚合物基电磁屏蔽复合材料结构调控研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(6):165–168, 174.
TAO Ruixiang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49 (6):165–168, 174.
- [50] ZHENG S F, et al. *Polymer Composites*, 2024, 45(1):43–76.
- [51] TAMJID E, et al. *Discover Nano*, 2024, 19(1). DOI: 10.1186/s11671-024-03965-2.
- [52] MA H, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(27):21 692–21 706.
- [53] GENG L H, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(12):7 209–7 219.
- [54] LI C L, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363:300–308.
- [55] LIANG Z H, et al. *ACS Applied Electronic Materials*, 2025, 7(14): 6 301–6 310.
- [56] LI X Y, et al. *Materials Today Physics*, 2025, 55. DOI: 10.1016/j.mtphys.2025.101741.
- [57] MEI X X, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140 (22). DOI:10.1002/app.53904.
- [58] JARAPANYACHEEP R, et al. *Composites Communications*, 2025, 56. DOI:10.1016/j.coco.2025.102350.
- [59] JIA B, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2025, 65(3):1 093–1 105.
- [60] HUANG J, et al. *Composite Structures*, 2023, 320. DOI:10.1016/j.compstruct.2023.117231.
- [61] LIU S Q, et al. *Composites Communications*, 2026, 62. DOI: 10.1016/j.coco.2026.102720.
- [62] HU J W, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2026, 200. DOI:10.1016/j.compositesa.2025.109333.
- [63] ZHANG W R, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2026, 308. DOI:10.1016/j.compositesb.2025.112989.
- [64] ZHANG W R, et al. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 220:67–77.
- [65] ZHANG W R, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2026, 308. DOI:10.1016/j.compositesb.2025.112989.
- [66] KESHMIRI N, et al. *Carbon*, 2023, 212. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118104.
- [67] 郑舒方,等. *复合材料学报*, 2023, 40(12):6 528–6 544.
ZHENG Shufang, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(12):6 528–6 544.
- [68] LI S S, et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2026, 227 (2). DOI:10.1002/macp.202500444.
- [69] YANG B, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(30):14 948–14 959.
- [70] GUO H, et al. *Materials & Design*, 2017, 114:355–363.
- [71] TIAN Y X, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2025, 65(5): 2 769–2 781.
- [72] HA S J, et al. *Advanced Science*, 2025, 12(33). DOI: 10.1002/adv.202506465.
- [73] YANG L, et al. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(22): 13 540–13 551.
- [74] WANG L, et al. *Journal of Materials Science*, 2025, 60(12):5 381–5 398.
- [75] DUAN L, et al. *Polymer Composites*, 2024, 45(18): 17 257 – 17 267.
- [76] WANG F, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2024, 181. DOI:10.1016/j.compositesa.2024.108129.
- [77] MA W Y, et al. *Polymer*, 2025, 340. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.129276.
- [78] HUANG Y H, et al. *Composites Science and Technology*, 2022, 223. DOI:10.1016/j.compscitech.2022.109424.
- [79] HAN L J, et al. *RSC Advances*, 2021, 11(60):38 264–38 272.
- [80] WANG L Y, et al. *Polymer Composites*, 2025, 46(S1):S121–S131.
- [81] ZHANG X, et al. *ACS Omega*, 2024. DOI: 10.1021/acso-mega.4c05304.
- [82] LI Y J, et al. *Plastics, Rubber and Composites*, 2022, 51(7): 363–371.
- [83] WANG L Y, et al. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 26. DOI: 10.1016/j.surfin.2021.101359.
- [84] WANG L Y, et al. *Polymer*, 2021, 225. DOI: 10.1016/j.polymer. 2021.123756.