

液晶高分子聚对苯二甲酰对苯二胺自组装及应用研究进展

谢春杰, 杨诗煊, 何然, 刘健柠, 郭朝霞, 庾新林

引用本文:

谢春杰,杨诗煊,何然,刘健柠,郭朝霞,庾新林. 液晶高分子聚对苯二甲酰对苯二胺自组装及应用研究进展[J]. 液晶与显示, 2022, 37(2): 129–137.

XIE Chun-jie, YANG Shi-xuan, HE Ran, LIU Jian-ning, GUO Zhao-xia, TUO Xin-lin. Research on the self-assembly and application of liquid crystal polymer poly (*p*-phenylene terephthalamide)[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 129–137.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0316>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚对苯二甲酰对苯二胺锂离子电池隔膜材料研究进展

Recent progress of poly (*p*-phenylene terephthalamide) separator for lithium ion battery
液晶与显示. 2018, 33(12): 973–981 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20183312.0973>

氢键组装的超分子液晶的研究进展

Progress in intermolecular hydrogen bond-assembled supramolecular liquid crystals
液晶与显示. 2019, 34(11): 1037–1054 <https://doi.org/10.3788/YJYXS20193411.1037>

基于液晶有序结构的高性能纳滤膜的制备

High-performance nanofiltration membranes derived from liquid crystals
液晶与显示. 2020, 35(7): 776–783 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203507.0776>

熵驱动无机纳米棒液晶态自组装

Entropy-driven liquid crystalline self-assembly of inorganic nanorods
液晶与显示. 2020, 35(7): 662–674 <https://doi.org/10.37188/YJYXS20203507.0662>

可交联型两性双亲分子的合成及其溶致液晶相结构的研究

Synthesis and lyotropic liquid crystalline behavior of a cross-linkable zwitterionic amphiphile
液晶与显示. 2021, 36(8): 1069–1074 <https://doi.org/10.37188/CJLCD.2021-0062>

文章编号:1007-2780(2022)02-0129-09

液晶高分子聚对苯二甲酰对苯二胺 自组装及应用研究进展

谢春杰, 杨诗煊, 何 然, 刘健柠, 郭朝霞, 庾新林*

(清华大学 化学工程系 高分子研究所, 北京 100084)

摘要:聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)是一种溶致液晶高分子,其取向结构构成的纤维材料力学性能优异,在众多领域有不可或缺的应用价值。但是 PPTA 不熔难溶的特点使其加工性差,严重限制了 PPTA 应用的扩展。将 PPTA 自组装成纳米纤维,并进一步将纳米纤维组装成宏观材料是解决 PPTA 加工难题的一个有效策略。本文对近年来 PPTA 的自组装方法进行了简要综述,重点介绍了以单体为起点,通过原位自组装结合其他自组装方法制备出不同形态、功能及应用的宏观材料多级自组装策略。这一多级自组装策略实现了对液晶高分子 PPTA 的加工,丰富了其产物种类,并有望应用于其他液晶高分子的自组装中。

关键词:聚对苯二甲酰对苯二胺;液晶高分子;自组装;纳米纤维;全芳材料

中图分类号:O753⁺.2; TQ 427.26 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/CJLCD.2021-0316

Research on the self-assembly and application of liquid crystal polymer poly (*p*-phenylene terephthalamide)

XIE Chun-jie, YANG Shi-xuan, HE Ran, LIU Jian-ning, GUO Zhao-xia, TUO Xin-lin*

(*Institute of Polymer Science & Engineering, Department of Chemical Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: Poly (*p*-phenylene terephthalamide)(PPTA) is a kind of lyotropic liquid crystal polymer. Fiber material consisted of oriented PPTA molecules has excellent mechanical strength and is necessary in many important areas. However, the poor processability of PPTA due to its non-melting and insoluble characteristics seriously limits the expansion of PPTA application. Self-assembly of PPTA into nanofibers and further processing the nanofibers into macroscopic materials is an effective strategy to solve the problem of PPTA processing. This paper briefly reviews the self-assembly methods of PPTA

收稿日期:2021-11-30;修订日期:2021-12-20.

基金项目:国家自然科学基金(No. 52073154);山东省重点研发计划(重大科技创新工程)项目(No. 2019TSLH0109);清华大学(化工系)-黄河三角洲京博化工研究院有限公司高性能高分子材料联合研究中心基金;中国博士后科学基金(No.2021M701831);清华大学“水木学者”计划

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.52073154);Major Program for Scientific and Technological Innovation in Shandong Province (No. 2019TSLH0109); Funding of Tsinghua University-Chambroad Joint Research Center for High Performance Polymers; China Postdoctoral Science Foundation(No.2021M701831); Shuimu Tsinghua Scholar Program.

* 通信联系人, E-mail: tuoxl@tsinghua.edu.cn

in recent years, and mainly introduced the fabrication of different kinds of macroscopic materials from monomers through the combination of in-situ self-assembly and other self-assembly methods. This multi-level self-assembly strategy realizes the processing of liquid crystal polymer PPTA, enrich the product variety, and is expected to be applied to the self-assembly of other liquid crystal polymers.

Key words: poly (*p*-phenylene terephthalamide); liquid crystal polymer; self-assembly; nanofibers; all-aramid material

1 引言

聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)是由对苯二胺和对苯二甲酰氯经低温溶液缩聚制备的一种液晶高分子。在 20 世纪 70 年代,杜邦公司首先将 PPTA 溶于浓硫酸中,再经过液晶纺丝工艺制备出对位芳纶纤维。对位芳纶纤维由于高强高模及耐高温等特点使其在航空航天及军工等领域得到广泛应用^[1-3]。对位芳纶纤维及其复合材料的制备到目前为止依然是本领域的研究重点^[4-6]。然而,由于 PPTA 不熔难溶的特点,导致 PPTA 可加工性差,目前实现工业生产的只有纤维这一种产品形式。而对位芳纶复合材料也存在复合性能弱于纤维性能的缺点。因此,开发新的 PPTA 材料成型策略成为一个现实的急切需求。

自组装是指基本的结构单元,包括分子及纳米材料等物质通过非共价键作用自发组织或聚集成更高一级结构的行为^[7-11]。基于自组装原理制备 PPTA 纳米纤维是近些年出现的新的调控 PPTA 聚集态结构的方法。PPTA 平面共轭结构以及酰胺基团间的氢键作用使其很容易发生聚集,如果不对 PPTA 的聚集进行控制,得到的是微观有序而宏观无序的结构。因此,PPTA 的自组装调控策略成为近些年的研究热点。

2 PPTA 的自组装

2.1 改性 PPTA 的自组装

PPTA 为主链液晶高分子,为非双亲刚性棒状结构,且分子间易于形成较强的平面共轭作用及氢键作用等(图 1),导致其不溶于普通化学溶剂,与常用于自组装构筑纳米结构的侧链液晶聚合物^[12-18]、嵌段共聚物^[19-20]、两亲性化合物^[21-22]等都存在明显的结构差异,难以直接实现 PPTA 的自组装。为此,对 PPTA 进行结构改性成为早

期调控 PPTA 自组装的主要策略。改性 PPTA 主要包括 3 种方法:侧链改性^[23]、端基改性^[24-26]和苯环改性^[27-28](图 2)。

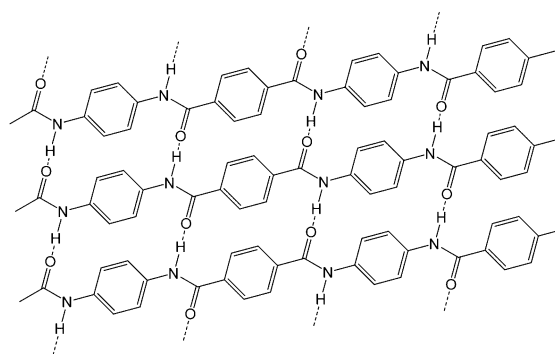


图 1 PPTA 分子及其分子间作用力

Fig.1 PPTA molecule and the intermolecular forces

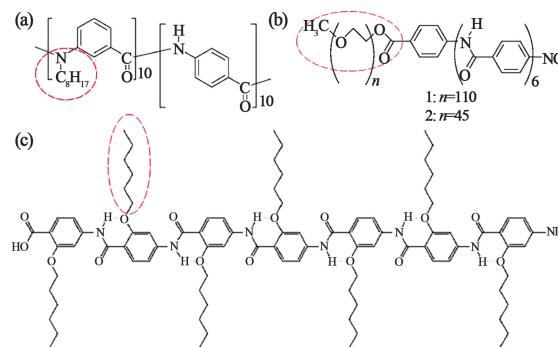


图 2 改性后的 PPTA 分子。(a) 侧链改性;(b) 端基改性;(c) 苯环改性(注:改性部分由红色椭圆标出)。

Fig.2 Modified PPTA molecules. (a) Modification in the side chain; (b) In the end group; (c) In the benzene ring (Note: The modified parts are marked by red ellipses).

侧链改性的策略是利用 PPTA 酰胺基团的可反应性将其活化接上一个柔性侧链。比如 Kataoka 等人^[24]先用强碱性介质和 PPTA 反应将酰胺去质子化,然后通过溴代烷烃和去质子化的 PPTA 反应接上烷基侧链(图 2(a))。侧链改

性的 PPTA 可以组装成纳米纤维网络结构(图 3(a))。但是侧链改性后 PPTA 的主链共轭结构被破坏,导致耐热性大幅下降,失去了 PPTA 的性能优势。

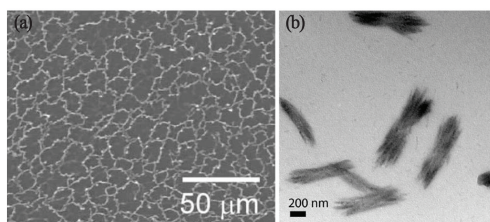


图3 改性 PPTA 分子自组装得到的纳米结构。(a) 纳米纤维网络结构;(b)纳米纤维团簇体。

Fig.3 Nanostructures fabricated from modified PPTA molecules. (a) Nanofiber network; (b) Nanofiber clusters.

主链改性的策略是利用 PPTA 端羧基或氨基的可反应性接上其他结构的链段,进而形成嵌段聚合物,再利用嵌段聚合物自组装策略将改性 PPTA 组装成形态各异的纳米结构。比如 Schleuss 等人^[24]在 PPTA 链端接上聚氧乙烯醚(PEO)类链段(图 2(b)),通过调控 PPTA 和 PEO 单元长度,就可以将主链改性 PPTA 组装成纳米棒等结构。Ortony 等人^[21]则利用主链改性的两亲性全芳聚酰胺制备出了力学性能优异的纳米带结构,拉伸强度高达 1.9 GPa。主链改性 PPTA 虽然没有破坏 PPTA 的共轭结构,但是柔性链的引入同样会大幅降低聚合物的耐热性。而且为了实现共聚物的可溶性,主链改性工作中用的 PPTA 通常都是低聚物,这进一步降低了共聚物的性能。

苯环改性的策略是在不破坏 PPTA 主链结构的前提下,在苯环上引入一个柔性链段将 PPTA 改性成两性聚合物,进而用传统自组装方法实现纳米结构的构筑。比如 Seyler 等人^[27]在对氨基苯甲酸的苯环上引入一个烷基链,然后将该化合物自聚形成苯环改性的 PPTA(图 2(c)),该聚合物可以自组装成纳米纤维的团簇体结构(图 3(b))。苯环改性 PPTA 虽然没有破坏 PPTA 主链结构,但是烷基链的引入还是会降低改性 PPTA 的耐热性。

2.2 PPTA 的原位自组装

由于改性 PPTA 的策略存在许多难以克服

的缺点,比如降低了 PPTA 的耐热性,化学改性过程复杂等,开发新的 PPTA 自组装策略成为焦点。

早在 1987 年,Yoon 将 PPTA 聚合后静置结晶使其自生长为微米级的纤维^[29]。该纤维可以作为对位芳纶浆粕的替代品,但是可加工性较差。到 2016 年,庾新林课题组提出 PPTA 原位自组装的新方法^[30-32],即 PPTA 在聚合过程中同步完成自组装过程形成纳米纤维结构。早期借助聚乙二醇单甲醚(mPEG)的氢键和位阻效应调控 PPTA 分子链进行有序聚集形成纳米纤维^[30]。在该方法中,单体为对苯二胺和对苯二甲酰氯,溶剂为氯化钙/N-甲基吡咯烷酮(NMP)复合体系,聚合在低温条件下进行。该方法过程简单,分子链的生长和聚集同步进行,最终可得到 PPTA 纳米纤维(Polymerization-induced aramid nanofiber, PANF)的水分散液。如图 4(a)所示,PANF 分散液的外观均匀,呈乳白色。通过透射电子显微镜观察,PANF 的直径较为集中地分布在 20~50 nm 范围内(图 4(b))。但是利用 mPEG 调控 PPTA 自组装的缺陷在于 mPEG 具有反应活性,可以和酰氯反应进而有部分 mPEG 连接到 PPTA 链端,最终影响形成的 PANF 的纯度和耐热性。

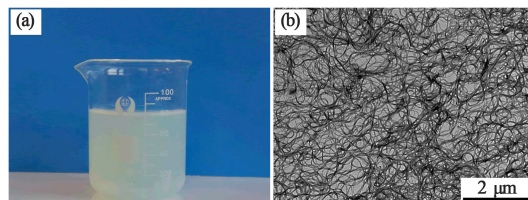


图4 PANF 分散液的照片(a)和 PANF 的微观结构图(b)

Fig.4 Photo of PANF dispersion (a) and microstructure picture of PANF (b)

为了消除 mPEG 对聚合的影响,随后对聚合体系进行优化^[31-32]。先使用不具有反应活性的阻隔剂聚乙二醇二甲醚(DME)取代具有反应活性的 mPEG,并通过对产物的反复清洗去除 DME,最终得到纯度更高的 PANF,产物的耐热性得到明显改善。最终,随着对 PPTA 原位自组装研究的逐步深入,采用调节凝固浴配比以及助溶剂氯化钙用量等方法,在不使用阻隔剂的情况下制备出 PANF。这一改善大幅简化了 PANF

的制备流程,有助于实现 PANF 的规模化制备。

为了阐明 PPTA 液晶性对 PANF 形成的影响,施逸飞等人^[33-34]在 PPTA 聚合体系中引入间苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、2,5-二氯-1,4-苯二胺及 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑等二胺单体,通过共缩聚研究 PPTA 平面共轭结构对 PANF 结构的影响规律。发现随着非共轭二胺单体用量的增加,形成的纳米纤维结构规整性下降,而共轭二胺单体的引入对纳米纤维结构几乎没有影响。这有力证明了 PANF 的形成和 PPTA 的平面共轭结构密切相关,也就是 PPTA 的液晶性是 PANF 形成的必要条件。

3 PPTA 纳米纤维的应用

3.1 对位芳纶纸

对位芳纶纸是一种重要的高性能高分子材料^[5]。在航空航天、高级绝缘等领域具有重要的应用价值。比如对位芳纶纸蜂窝是航空航天最优的减重材料,而对位芳纶纸在绝缘领域具有最高的绝缘等级。

田雯婷和李京龙等人^[35-36]通过湿法抄纸工艺将 PANF 制备成了性能优异的对位芳纶纸或薄膜材料。首先通过真空辅助抽滤将一定浓度的 PANF 分散液转化成 PANF 水凝胶,然后在一定压力及温度条件下制备出 PANF 纸或薄膜材料(图 5(a))。经过对比发现 PANF 纸的抗张强度及耐热性均优于商业化间位芳纶(Nomex)纸。此外, PANF 纸的电击穿强度远远超过 Nomex 纸以及文献报道的用其他方法制备的对位芳纶纸。

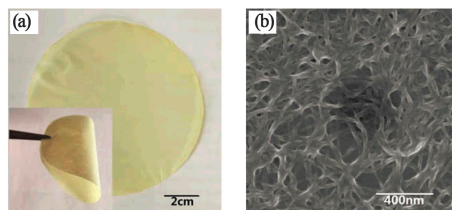


图 5 PANF 薄膜的照片(a)和微观结构图(b)

Fig.5 Photo of PANF film (a) and structure of film (b)

微观结构分析表明, PANF 在脱水干燥过程中基于氢键作用发生界面融合,形成了致密的结构(图 5(b)),由此赋予 PANF 纸优异的力学性能

和电绝缘性能。PANF 纸的制备流程简单,目前已实现工业生产。此外, PANF 隔膜或复合隔膜有望应用于锂离子电池领域^[37]。

此外,利用抄纸原理得到 PANF 水凝胶,再通过模具成型等方法可将 PANF 水凝胶制备成全芳块(板)材及具有复杂结构的异形件^[32]。这些全芳块(板)材的拉伸强度可达 62 MPa 以上(图 6(a)),达到了工程塑料的力学强度级别。此外,全芳块(板)材的耐热性和阻燃性优异(图 6(b))。全芳块(板)材可以像木材一样进行车铣刨磨等二次加工,有望作为高性能结构件用于恶劣的环境条件下。

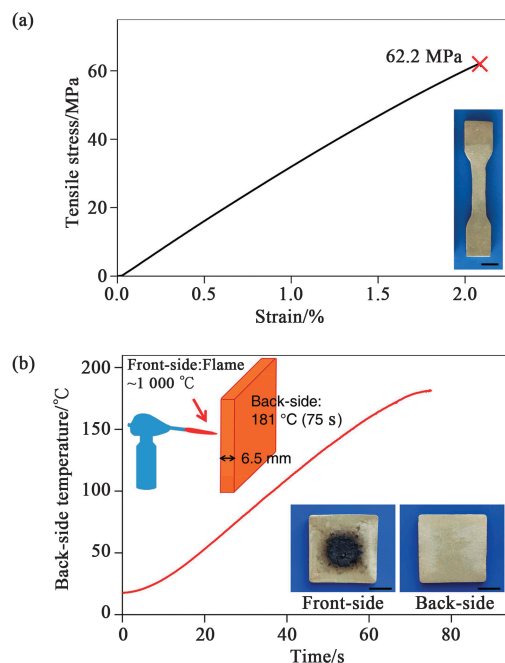


图 6 全芳块材的拉伸强度(a)与阻燃性测试(b)

Fig.6 Tensile strength(a) and flame retardance test (b) of all-aramid bulk

3.2 全芳蜂窝

对位芳纶纸蜂窝性能优异,但是由于需要黏合剂复合,导致耐热性下降。而且受限于其制备工艺,对位芳纶纸蜂窝还存在蜂窝孔结构单一且孔壁厚度不均匀、难以实现高密度蜂窝的制备等缺点^[6]。

利用 PANF 水凝胶在脱水干燥过程中可均匀向心收缩这一特点,采用模板法可制备出完全由 PPTA 分子组成的全芳蜂窝材料(图 7)。全芳蜂窝制备过程简单:在 PANF 水凝胶中预先均匀插入正六边形柱状阵列,然后加热干燥 PANF 水

凝胶。随着水分的挥发,水凝胶体积均匀收缩,柱状阵列对 PANF 水凝胶进行定型最终形成规整的薄壁蜂窝结构(图 7(a))^[32]。

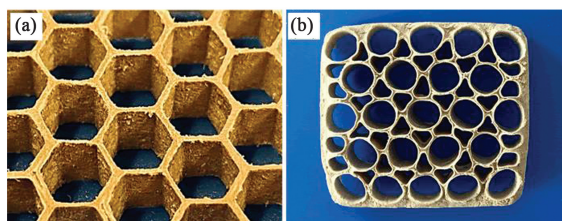


图7 不同孔结构的全芳蜂窝。(a)正六边形孔结构;(b)不规则孔结构。

Fig.7 All-aramid honeycombs with different cell structure. (a) Hexagonal cell structure; (b) Irregular cell structure.

全芳蜂窝不仅制备工艺简单,且可以解决目前芳纶纸蜂窝中存在的大部分问题:(1)全芳蜂窝的成型基于 PANF 间的氢键等作用力,不需要粘合剂,因而其结点为一体化结构,有助于提高蜂窝的剪切强度及侧向压缩强度;(2)由于完全由 PPTA 分子组成,全芳蜂窝的耐热性明显优于芳纶纸蜂窝;(3)成型模具结构可调,因而可制备出不同孔格及结构参数的蜂窝,包括异型蜂窝(图 7(b))及高密度蜂窝(密度可达 300 kg/m^3 以上)等。此外,全芳蜂窝的力学性能优异,其压缩及剪切比强度均可达到甚至超过芳纶纸蜂窝的水平^[35]。

3.3 对位芳纶气凝胶

气凝胶是一种多孔材料,其具有网状骨架结构,内部填充大量空气。由于具有低密度、高孔隙率、高比表面积及低导热系数等优点,气凝胶被广泛应用于绝热、吸附、过滤、催化及减震等诸多领域^[38-42]。最早的气凝胶材料是无机二氧化硅气凝胶,耐热性优异,导热系数低,然而其呈脆性,易碎;有机高分子类气凝胶,比如聚氨酯气凝胶,尽管韧性较好,但是耐热性较差,使用范围有限。考虑到对位芳纶纤维具有高强、高模及耐热性好的优点,近些年已有多篇有关对位芳纶气凝胶制备的报道。但是这些报道中普遍采用超临界干燥等方法^[43-46],制备流程长,方法繁琐,难以用于大规模制备。

谢春杰等人利用 PANF 水凝胶来制备气凝胶(图 8(a))。首先通过抽滤辅助自组装、冰模板

定向冷冻以及冷冻干燥法相结合,制备出了内部具有长程有序层状结构的 PANF 气凝胶^[31]。层状结构的形成源于抽滤辅助自组装与冰模板定向冷冻对 PANF 取向排列的双重作用。抽滤辅助自组装有助于形成内部 PANF 层层堆叠的 PANF 水凝胶,而冰模板定向冷冻进一步促进了 PANF 片层的取向。PANF 气凝胶内部的有序结构范围可达 1 cm 以上(图 8(b)),是通过常规的定向冷冻工艺难以实现的。

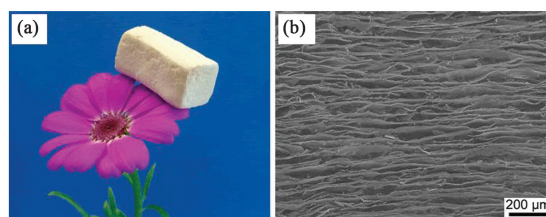


图8 层状全芳气凝胶(a)及其内部结构图(b)

Fig.8 Laminated all-aramid aerogel (a) and its inner structure (b)

层状气凝胶采用的冷冻干燥工艺不利于 PANF 气凝胶的规模化生产;定向冷冻的条件较为复杂,同样阻碍了 PANF 气凝胶的批量制备。为此,进一步提出了一种改进的冷冻-干燥法这一可用于全芳气凝胶制备的方法^[47]。在该方法中,首先将一定固含量的 PANF 水凝胶在低温条件下进行冷冻,然后再将完全冷冻的 PANF 水凝胶在室温至 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行干燥,最终得到气凝胶材料(图 9(a))。利用该方法制备的 PANF 气凝胶具有明显的大孔结构,呈各向同性。系统研究表明, PANF 在结冰过程中与水发生相分离,并基于 PANF 间强烈的氢键作用形成多孔的网络骨架。在随后脱水干燥过程中,该网络骨架

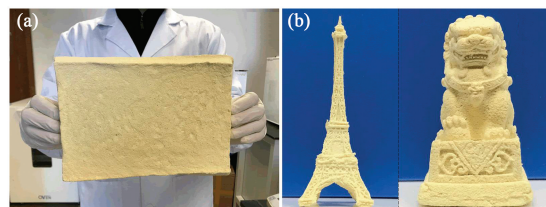


图9 不同外形的全芳气凝胶。(a)大尺寸长方体气凝胶;(b)复杂形状气凝胶。

Fig.9 All-aramid aerogel of different shapes. (a) Cuboid aerogel with large size; (b) Aerogels with sophisticated shape.

的强度足以支撑保持孔结构不会塌陷,从而最终形成气凝胶结构。在这一方法中,冷冻过程和干燥过程均可以连续进行,而且条件温和,有实现工业化规模化制备的潜能。制备出的气凝胶的导热系数较低,可用于保温隔热领域,且其耐热性显著优于常用的商业化聚氨酯泡沫。

此外,可通过该方法制备出不同性能及复杂形状的 PANF 气凝胶。通过调节 PANF 水凝胶浓度以及干燥温度等因素,可以制备出不同密度和力学强度的气凝胶;通过模具塑形可以制备出不同外形的气凝胶(图 9(b))以及由 PANF 气凝胶包裹的复合结构。这些优势都进一步增加了 PANF 气凝胶制品的丰富性,也进一步拓宽了其应用范围。

通过工艺参数调节也可以将 PANF 水凝胶转化成对位芳纶气凝胶粉体^[48]。气凝胶宏观上成颗粒团簇状(图 10(a)),微观上则是疏松多孔结构(图 10(b))。气凝胶粉体可以作为纳米填料应用于聚合物等材料的复合中,有望解决宏观对位芳纶纤维材料与基材结合力差的问题。

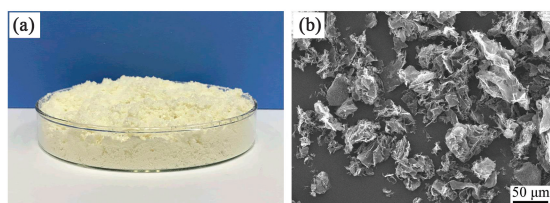


图 10 对位芳纶气凝胶粉体(a)及其微观形貌图(b)

Fig.10 Para-aramid aerogel powder (a) and microscopic its morphology (b)

4 PANF 复合材料

PANF 除了用于制备全芳制品外,也可用于制备复合材料。何濂远等人^[49]通过将 PPTA 聚

合液涂覆在聚丙烯(PP)多孔隔膜的表面,然后将 PPTA/PP 复合膜浸泡在一定比例的 NMP/水组成的凝固浴中使 PPTA 凝固,最终制备出 PANF@PP 复合隔膜。该复合隔膜有两个特点:一是无需胶黏剂即可实现 PPTA 和 PP 的牢固结合。其原理在于 PPTA 聚合液可以渗入 PP 隔膜的孔洞中,在凝固浴作用下 PPTA 凝固并通过物理锚定作用和 PP 隔膜牢固结合;二是 PPTA 在凝固过程中自组装成纳米纤维网络,不仅保持了结构完整性,而且不影响隔膜的孔隙率。

邱藤等人^[50]通过 Pickering 乳液聚合法将 PANF 和聚苯乙烯(PS)复合,制备出了 PANF@PS 复合微球,实现了 PANF 在 PS 微球表面的自组装。首先将苯乙烯单体与 PANF 分散液混合,并通过磁力搅拌制备出水包油(苯乙烯相)的 Pickering 乳液。在该乳液体系中,PANF 可作为固体乳化剂吸附于水相和油相的界面处,对油相液滴有良好的隔离作用,并且可在随后的聚合过程中保持液滴的稳定,最终形成 PANF 包裹的 PS 微球。

5 结 论

本文对近年来液晶高分子 PPTA 的自组装及应用研究工作进行了总结,包括由 PPTA 分子链到 PANF 的一级自组装以及由 PANF 到多形态、多类型对位芳纶制品的二级自组装,对二级自组装中的多种方法以及产物的性能及潜在应用前景进行了简要介绍。液晶高分子 PPTA 的多级自组装思路是从单体出发构筑高性能宏观材料的可行方案,该思路有望拓展到其他液晶高分子的自组装中。多类型对位芳纶制品的成功制备有望拓展液晶高分子 PPTA 的应用范围。

参 考 文 献:

- [1] TANNER D, FITZGERALD J A, PHILLIPS B R. The Kevlar story-an advanced materials case study [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1989, 28(5): 649-654.
- [2] CHAE H G, KUMAR S. Rigid-rod polymeric fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(1): 791-802.
- [3] GARCIAJ M, GARCIA F C, SERNA F, *et al.* High-performance aromatic polyamides [J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(5): 623-686.
- [4] 虞新林,李京龙,闫鸿琛,等.聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的研究进展[J].*高分子通报*,2015(9):171-186.

- TUO X L, LI J L, YAN H C, *et al.* Recent progress of mass production of poly (*p*-phenylene terephthalamide) fiber [J]. *Polymer Bulletin*, 2015(9): 171-186. (in Chinese)
- [5] LU Z Q, JIANG M, ZHANG M Y, *et al.* Characteristics of PPTA chipped fiber/fibrid and their properties for sheet making [J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2016, 11(1): 1-8.
- [6] BITZER T. *Honeycomb Technology* [M]. London: Chapman & Hall, 1997.
- [7] WHITESIDES G M, GRZYBOWSKI B. Self-assembly at all scales [J]. *Science*, 2002, 295(5564): 2418-2421.
- [8] QIU H B, HUDSON Z M, WINNIK M A, *et al.* Multidimensional hierarchical self-assembly of amphiphilic cylindrical block comicelles [J]. *Science*, 2015, 347(6228): 1329-1332.
- [9] PHILP D, STODDART J F. Self-assembly in natural and unnatural systems [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1996, 35(11): 1154-1196.
- [10] OLEARY L E R, FALLAS J A, BAKOTA E L, *et al.* Multi-hierarchical self-assembly of a collagen mimetic peptide from triple helix to nanofibre and hydrogel [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(10): 821-828.
- [11] LOPES W A, JAEGER H M. Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds [J]. *Nature*, 2001, 414(6865): 735-738.
- [12] ZHANG J, LIN W R, LIU A H, *et al.* Solvent effect on the aggregation behavior of rod-coil diblock copolymers [J]. *Langmuir*, 2008, 24(8): 3780-3786.
- [13] PINOLR, JIA L, GUBELLINI F, *et al.* Self-assembly of PEG-*b*-Liquid crystal polymer: The role of smectic order in the formation of nanofibers [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(16): 5625-5627.
- [14] LIN W R, ZHANG J, WAN X H, *et al.* Solvent-induced association and micellization of rod-coil diblock copolymer [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(12): 4090-4098.
- [15] LI C Y, TENNETI K K, ZHANG D, *et al.* Hierarchical assembly of a series of rod-coil block copolymers: Supramolecular LC phase in nanoenvironment [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(8): 2854-2860.
- [16] JIANG X Q, ZHAO R Y, CHANG W Y, *et al.* Highly ordered sub-10 nm patterns based on multichain columns of side-chain liquid crystalline polymers [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(13): 5033-5041.
- [17] DESHMUKH P, AHN S K, DE MERXEM L G, *et al.* Interplay between liquid crystalline order and microphase segregation on the self-assembly of side-chain liquid crystalline brush block copolymers [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(20): 8245-8252.
- [18] CHEN J X, LI B W, LI X F, *et al.* Gradient helical copolymers: synthesis, chiroptical properties, thermotropic liquid crystallinity, and self-assembly in selective organic solvents [J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(15): 2002-2010.
- [19] BLANAZS A, MADSEN J, BATTAGLIA G, *et al.* Mechanistic insights for block copolymer morphologies: how do worms form vesicles? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(41): 16581-16587.
- [20] WARREN N J, MYKHAYLYK O O, MAHMOOD D, *et al.* RAFT aqueous dispersion polymerization yields poly(ethylene glycol)-based diblock copolymer nano-objects with predictable single phase morphologies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(3): 1023-1033.
- [21] CHRISTOFF-TEMPESTA T, CHO Y, KIM D Y, *et al.* Self-assembly of aramid amphiphiles into ultra-stable nanoribbons and aligned nanoribbon threads [J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(4): 447-454.
- [22] KAMPS A C, CATIVO M H M, FRYD M, *et al.* Self-assembly of amphiphilic conjugated diblock copolymers into one-dimensional nanoribbons [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(1): 161-164.
- [23] KATAOKA T, OHISHI T, YOKOZAWA T, *et al.* Aggregation, gelation instability, and morphologies of diblock copolymers consisting of poly(*p*-benzamide) and poly(*m*-benzamide) [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(15): 1732-1739.
- [24] SCHLEUSS T W, ABBEL R, GROSS M, *et al.* Hockey-puck micelles from oligo(*p*-benzamide)-*b*-PEG rod-coil block copolymers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(18): 2969-2975.
- [25] BADOUX M, DRECHSLER S, PAL S, *et al.* Facile synthesis of a high molecular weight amphiphilic aramid-ROMP block copolymer [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(23): 9307-9314.
- [26] SEYLER H, STORZ C, ABBEL R, *et al.* A facile synthesis of aramide-peptideamphiphiles [J]. *Soft Matter*,

- 2009, 5(13): 2543-2545.
- [27] SEYLER H, KILBINGER A F M. Hairy aramide rod-coil copolymers [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(13): 5659-5664.
- [28] SEYLER H, KILBINGER A F M. Linear organo-soluble poly (*p*-benzamide) [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 9141-9146.
- [29] YOON H S. Synthesis of fibres by growth-packing [J]. *Nature*, 1987, 326(6113): 580-582.
- [30] YAN H C, LI J L, TIAN W T, *et al.* A new approach to the preparation of poly (*p*-phenylene terephthalamide) nanofibers [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(32): 26599-26605.
- [31] XIE C J, HE L Y, SHI Y F, *et al.* From monomers to a lasagna-like aerogel monolith: an assembling strategy for aramid nanofibers [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(7): 7811-7824.
- [32] XIE C J, GUO Z X, QIU T, *et al.* Construction of aramid engineering materials via polymerization-induced *para*-aramid nanofiber hydrogel [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(31): 2101280.
- [33] SHI Y F, QIU T, TUO X L. The bottom-up synthesis for aramid nanofibers; the influence of copolymerization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(48): 49589.
- [34] SHI Y F, TUO X L. Synthesis of heterocyclic aramid nanofibers and high performance nanopaper [J]. *Materials Advances*, 2020, 1(4): 595-598.
- [35] TIAN W T, QIU T, SHI Y F, *et al.* The facile preparation of aramid insulation paper from the bottom-up nanofiber synthesis [J]. *Materials Letters*, 2017, 202: 158-161.
- [36] LI J L, TIAN W T, YAN H C, *et al.* Preparation and performance of aramid nanofiber membrane for separator of lithium ion battery [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(30): 43623.
- [37] 何濂远, 李京龙, 闫鸿琛, 等. 聚对苯二甲酰对苯二胺锂离子电池隔膜材料研究进展[J]. 液晶与显示, 2018, 33(12): 973-981.
- HE L Y, LI J L, YAN H C, *et al.* Recent progress of poly (*p*-phenylene terephthalamide) separator for lithium ion battery [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2018, 33(12): 973-981. (in Chinese)
- [38] PIERREA C, PAJONK G M. Chemistry of aerogels and their applications [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(11): 4243-4266.
- [39] 常俊玉, 胡琪, 支慧, 等. 基于聚吡咯气凝胶快速检测环境中的三乙胺气体[J]. 分析化学, 2021, 49(11): 1873-1880.
- CHANG J Y, HU Q, ZHI H, *et al.* A rapid triethylamine detector based on polypyrrole aerogel [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(11): 1873-1880. (in Chinese)
- [40] GAO H L, ZHU Y B, MAO L B, *et al.* Super-elastic and fatigue resistant carbon material with lamellar multi-arch microstructure [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 12920.
- [41] 尚序东, 王昶, 喻靖源, 等. 基于氧化铈纳米棒-聚乙烯醇气凝胶的模拟酶比色法检测水中氟离子[J]. 分析化学, 2021, 49(12): 2023-2031.
- SHANG X D, WANG C, YU J Y, *et al.* Colorimetric detection of fluoride ion by oxidase mimics based on ceric dioxide nanorods-polyvinyl alcohol aerogel [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(12): 2023-2031. (in Chinese)
- [42] YANG M, ZHAO N F, CUI Y, *et al.* Biomimetic architected graphene aerogel with exceptional strength and resilience [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(7): 6817-6824.
- [43] ZHU J, YANG M, EMRE A, *et al.* Branched aramid nanofibers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(39): 11744-11748.
- [44] LIU Z W, LYU J, FANG D, *et al.* Nanofibrous Kevlar aerogel threads for thermal insulation in harsh environments [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5703-5711.
- [45] ZHANG X K, LI N, HU Z M, *et al.* Direct fabrication of poly (*p*-phenylene terephthalamide) aerogel and its composites with great thermal insulation and infrared stealth [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124310.
- [46] WILLIAMS J C, NGUYEN B N, MCCORKLE L, *et al.* Highly porous, rigid-rod polyamide aerogels with superior mechanical properties and unusually high thermal conductivity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,

- 2017, 9(2): 1801-1809.
- [47] XIE C J, LIU S Y, ZHANG Q G, *et al.* Macroscopic-scale preparation of aramid nanofiber aerogel by modified freezing-drying method [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(6): 10000-10009.
- [48] 谢春杰,何然,庾新林,等.对位芳纶气凝胶粉体的制备与性能研究[J].化工学报,2021,72:6361-6370.
XIE C J, HE R, TUO X L, *et al.* Preparation and performance of *para*-aramid aerogel powders [J]. *CIESC Journal*, 2021, 72: 6361-6370.
- [49] HE L Y, QIU T, XIE C J, *et al.* A phase separation method toward PPTA-polypropylene nanocomposite separator for safe lithium ion batteries [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(39): 46697.
- [50] XIE C J, QIU T, LI J L, *et al.* Nanoaramid dressed latex particles: the direct synthesis via pickering emulsion polymerization [J]. *Langmuir*, 2017, 33(32): 8043-8051.

作者简介:



谢春杰(1991—),男,山东济南人,博士后,2021年于清华大学获得博士学位,主要从事对位芳纶纳米纤维的制备及自组装研究。E-mail: xiechunjie2010@163.com



庾新林(1973—),男,湖北十堰人,博士,副研究员,2002年于清华大学获得博士学位,主要从事高性能高分子材料的设计、合成、工业化生产技术研究。E-mail: tuoxl@tsinghua.edu.cn