

· 专 论 ·

高分子加工制品的多层次结构控制 ——从传统加工到定构加工*

王 柯 张 琴 傅 强**

(四川大学高分子材料科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 现代高分子材料加工所倡导的高性能化、功能化、多用途性、节能低碳等对加工制品内部多层次结构控制提出了非常高的要求. 与传统高分子加工方法所注重评价加工参数变量对形态结构的影响不同, 本文提出的定构加工方法学是通过特殊外场作用使得形态结构更利于调控, 其特点是由外场作用决定的多层次结构; 所获得的加工制品具有比常规加工更优异的宏观性能. 两个典型的定构加工实例, 聚丙烯/ β 成核剂注塑制品中形成类似竹子的仿生结构以及嵌段共聚物 SIS 微相分离结构与宏观力学性能关系, 表明定构加工在调控制品最终多层次结构上的突出优势. 定构加工代表着未来高分子加工发展的重要方向.

关键词 高分子加工, 定构, 多层次结构, 形态结构控制

1 加工过程对高分子材料制品多层次结构的影响

所有的高分子在加工成型成为具有特定形状、尺寸、结构的制品前, 其本身具有的物理性能、特性、功能等由于缺乏具体的承载体而无法表现出来, 此时严格来讲高分子就只是物质而不能称作“有用”材料. 从这个意义上看, 成型加工对高分子材料的实际应用起着关键作用. 据统计, 目前全世界每年约有 2 亿吨以上的合成高分子材料需要加工, 产值达 2000 多亿美元, 相关从业人员 500 多万人, 足见高分子加工是支撑世界经济发展的重要方向. 许多高分子品种由于本身的物质特性, 作为加工成型的对象是具有显著优势的. 与其他材料(陶瓷、金属等)相比, 高分子材料除了更容易进行加工成型操作外, 其最终结构和性能也更强烈依赖于加工过程和加工方式. 由于高分子在分子层面上的功能化并不能毫无障碍地传递和放大到宏观的材料性质上去, 这需要多层次的结构组装来完成这个任务. 尺度从小到大变化, 多层次结构涵盖了大分子链构象(分子尺度上)、片晶及超分子结构(纳米和亚微米尺度上)、聚集态结构包括各种晶体结构及多相聚合物形成各种相

形态(亚微米和微米尺度上)等结构元素. 成型加工正是构建这些多层次结构的重要手段, 并成为连接高分子的功能与宏观性质的桥梁. 所以加工在赋予高分子特定的形状、尺寸、外形使其成为制品之外, 还需承担的一个更为重要的任务就是在制品内部形成特定的形态结构. 而为了充分挖掘高分子及其共混、复合材料的性能潜力甚至是要获得新的性能及功能, 需要采取各种加工工艺、方式及设备, 以期能够对制品内部结构进行精确调控. 如聚乙烯可以加工成柔软的薄膜(球晶结构); 也可以挤出拉伸吹塑成型获得强而韧的中空容器(串晶结构); 通过高速纺丝可获得强度和模量超过钢的纤维(伸直链晶体). 另一个例子是聚偏氟乙烯(PVDF), 在稳态条件下形成的晶体主要以螺旋链构象为主, 没有极性; 而在强外力场下容易形成以伸展锯齿形链构象为主的晶体, 具有很强极性, 引起优异的压电、铁电及热电性能.

随着高分子材料在人类生产、生活各个方面的应用越来越普遍, 特别是在航天、航空、轨道交通以及新型节能汽车等高科技领域的作用日趋重要, 对高分子及其共混、复合材料制品的性能要求也就变得越来越苛刻. 通过成型加工实现高分子材料的高性能化、工程化和功能化是未来很长

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿; 2012-12-20 收稿, 2013-02-01 修稿; 国家重大基础研究发展计划(973 计划, 项目号 2011CB606006)、国家自然科学基金(基金号 51121001, 51210005)和教育部新世纪人才支持计划(项目号 NCET-11-0348)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: qiangfu@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12417

一个时期的研究目标.在不明显改变材料分子链化学结构、成分、组分的前提下要使制品的性能极大改善或提高,形成特殊的多层次结构几乎就成了唯一的选择.这就要求我们所采用新的成型加工工艺、方法、设备对制品内部的形态结构具有很强的调控能力.通常只要有限地调整加工条件、加工参数就能显著改变制品的聚集态结构特征,如从无规到取向、从双连续到海岛再到“相中相”复杂结构等.而成型加工的过程实质就是耦合多种外场(如剪切、温度场等)对高分子熔体在外场作用下发生形态变化和结构演化,所形成的特定形态结构冷却固化在制品内部的过程.成型加工过程对制品多层次结构的调控能力在很大程度上要依赖于先进加工思想理念的提出以及新型特殊加工设备装置的发明与应用.很多新的加工思想以及大多数的特殊加工设备是围绕引入特殊外场作用,如固相剪切场、机械振动场、磁场、超声场、气或液流场和超临界流场等^[1~4],使得高分子材料更方便被成型加工,更易于形成特殊形态结构,性能得以大幅度提高;在理论方面,能够考察研究通过常规加工方法很难得到的特殊形态结构与性能的关系,从而对性能改性机理提出新的理解与认识. Smith 等^[5]较早提出了固相剪切场下不相容共混物的增容机制,即产生巨大的摩擦应力使原本不相容的两种分子链间形成一定程度的偶联,甚至可以获得纳米级的均匀分散相结构.美国西北大学的 Torkelson 课题组利用固态剪切挤出设备成功使得 PMMA/PS 共混物发生增容^[6];近年来他们又利用固相挤出设备将碳素填料(碳纳米管、膨胀石墨)填充到聚丙烯中,实现了纳米级的填料分散并且复合材料综合力学性能优异^[7,8].日本 Shimizu 课题组开发了一种特殊熔融挤出装置具有高达 2000 r/min 的螺杆转速,能对熔体施加极强的剪切应力.超高速挤出在 PVDF/PA 11 共混物中造成特殊的“相中相”复杂结构^[9];还能将未经改性的多壁碳管以纳米级分散在热塑性聚合物^[10]与热塑性弹性体^[11]中并且使性能明显提高.华南理工大学的瞿金平研发了动态注射成型技术,将振动场引入注塑的全过程(塑化、注射及保压),具有能耗低、成型周期短、制品性能优良等优点^[12].北京化工大学杨卫民受数学微积分原理的启发研制了一系列新型的积分、微分挤出机、注塑机、熔体静电纺丝装置及多层复合挤出装置,为控制高分子材料制品结构提供了新的方法手

段^[13].四川大学在高分子材料成型加工中的多层次结构控制与新技术方面开展了大量的研究工作.基于引入特殊剪切力场到加工过程中的思想,研发或应用一些新的成型加工装置及技术,如动态保压注射成型^[14]、气体辅助注射成型^[15]、多层聚合物挤出成型^[16]、固相力学化学技术^[17]和拉伸原位纳米微纤化技术^[18]等,控制制品内部多层次结构.通过系统研究多种高分子材料体系在这些加工过程中多层次结构演变规律,加深了对高分子材料加工制品中多层次结构控制的理解和认识^[19].如简单改变成型加工温度场,聚丙烯 β 成核剂的聚集态发生变化,诱导聚丙烯 β 晶以不同形态生长(球状、针状和花瓣状),具有不同 β 晶形态制品间韧性会明显不同^[20].在注塑过程中施加剪切力场(通过动态保压装置),选择不同种聚烯烃(聚丙烯或高密度聚乙烯)及不同的纤维状填料(玻纤、无机晶须和多壁碳管),在聚烯烃/纤维复合材料制品中获得多种杂化结晶结构,如横晶^[21]、杂化串晶^[22, 23]和杂化糖葫芦晶^[24]等.而改变基体聚合物分子量以及加工条件参数,可以在一定程度上改变杂化晶体精细结构(片晶密度、排列有序度和片晶厚度)^[25, 26].将聚丙烯/多壁碳纳米管三层复合膜进行拉伸,使得碳管形成纳米微纤状聚集态,后再经历热退火处理能够使得电导率极大提升($275 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 0.5 wt% 碳管);所制得的复合膜同时具有很高力学强度,在电子、电气领域有较大的应用潜力^[27].

2 定构加工中通过特殊外场作用调控多层次结构

结合以往的研究成果以及自身的研究经验和体会,我们认为虽然利用各种新型的加工装置设备将特殊外场引入到高分子材料成型过程中能够提高对制品多层次结构进行调控的能力;但这种结构调控还远不如定向聚合和可控聚合和分子自组装等技术从分子水平对材料进行精细结构的控制.而且,即使是合理有效利用了特殊外场,大多数情况在成型加工进行前对将要获得制品的形态结构并没有明确的目标和预期.无论得到什么样的形态结构,都只能被动接受.显然以这样的方法路线对高分子材料制品进行成型加工,其作用常常是有限的.为了解决这一难题,我们提出未来高分子材料的成型加工应向着“定构”加工的方向发展.定构加工的实质内涵是进行高分子材料成

型加工前根据所期望的性能目标明确制品中要形成什么样的多层次结构,在加工过程中充分利用特殊外场等手段有意识控制高分子聚集态结构的变化和演化,使其向既定结构目标发展. 为了获得非常高的形态结构调控能力,外场作用将起到至关重要的作用. 传统的高分子材料加工方法学主要关注对各种加工参数变量(温度、压力、时间和速率等)的影响进行评价以及努力摸索最优化的加工工艺,其本质特点是外场作用辅助(impaired)的形态结构. 而新的定构加工方法学是人为引入特殊外场作用(振荡剪切、取向拉伸、超声、红外、超临界流体和电/磁场等),使得加工制品最终的形态结构更加可控,其特点可归纳为外场作用决定(determined)的形态结构.

“定构”加工的重要性是不言而喻的. 对这一领域进行探索使得人们进行高分子材料成型加工的目的更加明确,对形态结构的调控更加精确、有效,最大限度发掘制品性能潜力,更好认识结构-性能的关系等. 但是现阶段在实际加工过程中实现“定构”的目标还是比较困难的,其主要原因是绝大多数加工过程都是在非常短的时间段内就完成了复杂的结构形态转变;加工都是进行所谓的“黑箱”操作,结构形态的形成与发展难以进行原位检测;制品最终的多层次结构是多种复杂外场作用及各种加工参数综合作用的结果. 而要开展“定构”加工相关研究,应从以下几个基本科学问题着手. (1)深入理解、认识加工过程中高分子材料聚集态结构变化与演变规律,特别是外场作用的影响机制;(2)发展行之有效的形态控制技术与方法,搭建能够精确变化加工参数并且集混合、成型、后处理和在线结构检测等于一体的多功能成型加工研究平台;(3)建立明确的特定形态结构与宏观性能间关系,验证及评价“定构”加工的可行性与功效性,最大限度体现“定构”加工的实际应用价值. 实现定构加工的途径主要有开发、发

展加工新技术、先进设备装置,利用高分子物理基本规律的新认识获得特殊形态结构,进行微/纳尺度加工以提供高剪切、高受限等极端条件更利于多层次结构调控.

3 定构加工的典型实例

目前能够实现“定构”目标的加工方法和加工工艺是比较少的,比如注射成型过程的形态调控、多微层共挤出技术和成型原位微纤化等. 我们课题组近十年来利用一种特殊的注塑过程形态调控技术——动态保压注塑成型(DPIM),进行了大量加工成型过程中形态结构控制的研究工作. DPIM 设备如图 1 所示,特点是在注塑保压阶段于熔体冷却固化前,两个活塞以固定频率推动熔体在模腔内做往复流动,由于能提供巨大的剪切力,使得制品能在最大限度保持高度取向. 通过 DPIM 技术,在结晶/结晶共混物制品中获得完善的 shish-kebab 超结构以及复生结晶互锁结构,在不相容聚合物共混物制品中获得特殊两相分离形貌(如相中相),在聚合物/无机纳米填料复合材料中获得剥离、高度取向结构,以及杂化晶体超结构等. 一个有关定构加工的生动例子是运用 DPIM 技术使得聚丙烯(PP)/ β 成核剂注塑制品具有类似竹子的仿生宏观结构^[28, 29]. 图 2 显示了含 β 成核剂 PP 制品从外皮层到内芯层结晶形貌及晶体取向结构的变化. SEM 显示外皮层是高度取向的 shish-kebab 形貌,向内部芯层逐渐转变为等规球晶形貌;2d-WAXS 结果与电镜照片相符合,并且越向芯层部分发现 β 晶特征衍射信号越强. 表 1 列出了从皮层到芯层晶体取向度(f)及 β 晶含量(K_β)的数据. 基于从皮层到芯层取向度逐渐降低并且 β 晶含量显著增加的特点,可知皮层 shish-kebab 形貌主要为硬的 α 晶,而芯层主要为韧性的 β 球晶,形成了有趣的外壳坚硬、内部柔韧的类似竹子的仿生结构,如图 3 所示意. 改变 DPIM 作

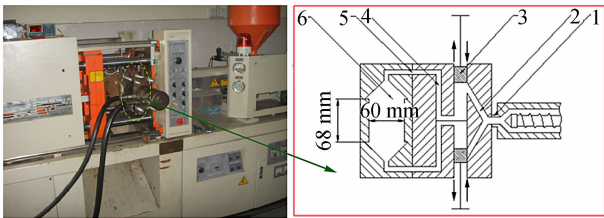


Fig. 1 Photograph of the equipment of dynamic packing injection molding (DPIM) and scheme of the mould:
(1) nozzle, (2) sprue, (3) piston, (4) runner, (5) connector and (6) specimen

用时间,获得了一系列皮-芯层厚度不同的注塑样品,力学强度和冲击韧性都有了显著提高(图4),

表明皮硬-芯韧的竹子仿生结构能够赋予制品优异的综合力学性能^[29].

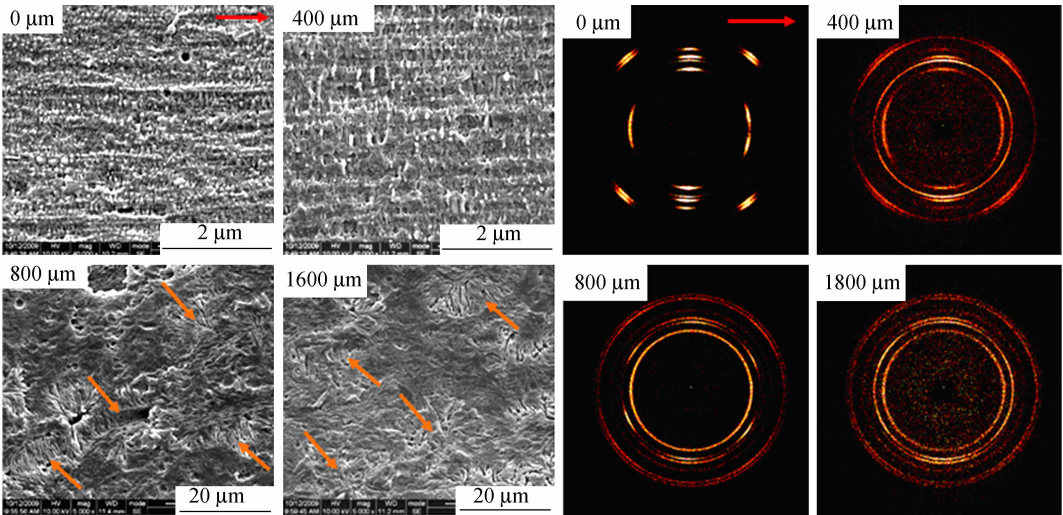


Fig. 2 Development of crystalline morphology (SEM images) and orientation structure (2d-WAXS) along the thickness direction of *i*PP/ β -nucleator injection-molded part (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyright (2010) American Chemical Society)

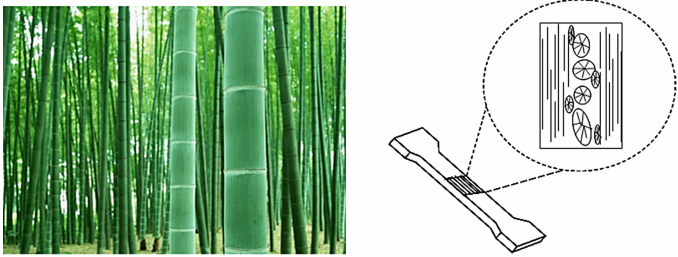


Fig. 3 Scheme of strengthened-shell/toughened-core bamboo-like bionic structure formed in the *i*PP/ β -nucleator injection-molded part

Table 1 Changes of Crystalline orientation degree (f) and relative β -form content (K_β) along the thickness direction of *i*PP/ β -nucleator injection-molded part^[29]

Sample	f	K_β
- 0 μm	0.76	0.14
- 400 μm	0.42	0.29
- 800 μm	0.24	0.36
- 1800 μm	0.19	0.52

在最近的一个工作中,我们利用含苯乙烯嵌段共聚物 SIS 的微相分离行为,在注塑制品中获得不同微相分离结构,并研究了微相结构与宏观力学的关系^[30]. 通过高分子物理基础研究成果明确了 SIS 微相转变温度,选择特定的注塑成型温度,使得一种工业级 SIS (M_w 为 1.4×10^5 , PS 质量分数 18%) 能够呈现不同的微相分离结构. SAXS 证实注塑温度从 180 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 240 $^{\circ}\text{C}$ 制品的微相结构发生从六方堆砌圆柱体 (HEX) 到体心立方

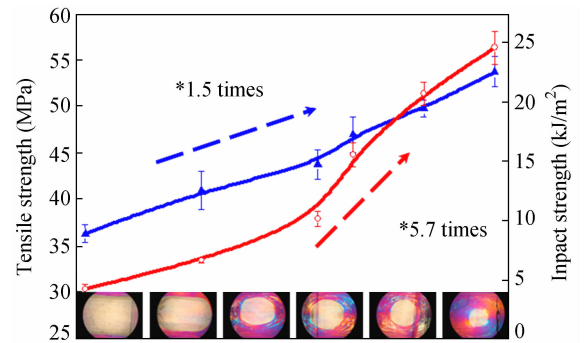


Fig. 4 Excellent strength-toughness balance in the the *i*PP/ β -nucleator injection-molded part with bamboo-like bionic structure (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyright (2010) American Chemical Society)

堆砌圆球 (BCC) 再到无序堆砌球体直至无序态的变化,见图 5(a); 相应力学测试结果表明微相分离程度和有序程度最高的 HEX 结构具有最高的

力学强度,随着微相结构发生变化,长程有序性降低,力学强度逐渐降低(见图 5(b));而通过 Mooney-Rivlin 方程^[31]获得的 Mooney stress-strain 曲线也证实 HEX 具有理想网络结构特征而无序

态制品具有理想弹性体特征. 这是利用高分子物理基础理论知识指导进行定构加工的一个典型例子.

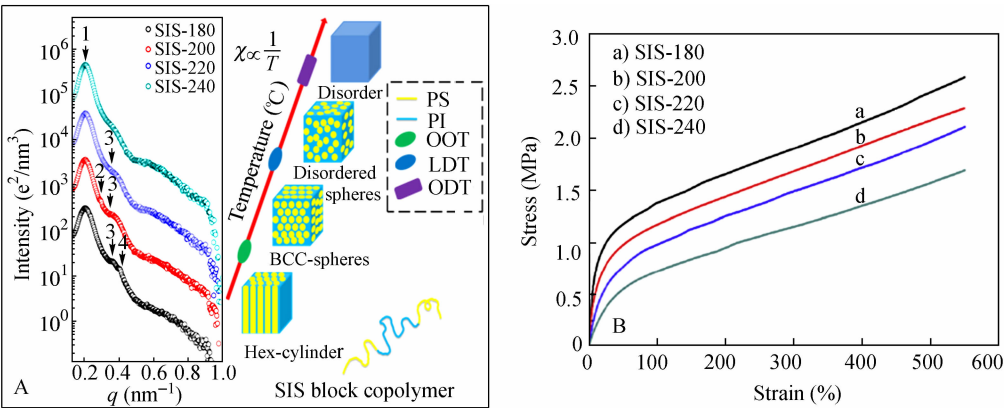


Fig. 5 (A) SAXS patterns indicating various microphase separation structures obtained in the SIS molded parts upon different injection temperatures and (B) the stress-strain curves for the SIS molded parts with different microphase separation structures (Reprinted from Ref. [30]; Copyright (2012), with permission from Elsevier)

4 展望

总而言之,定构加工策略提供了更为灵活、丰富的方式来获得特殊的多层次结构,使得高分子制品的加工-结构-性能的关系有更多的变化并且更加可控. 这是一种较为先进的高分子加工理念,可能成为未来高分子加工发展的趋势. 现阶段对高分子定构加工的研究还远远不够,我们认为今后可从以下几个方向进行突破:(1)原位形态结

构表征定构加工过程,对多层次结构的形成机理有更明确认识;(2)建立准确的数学模型定量描述定构加工制品中的结构-性能关系;(3)努力探索制备更为复杂的多层次结构,如通过熔体成型加工获得功能梯度材料;(4)利用现有微/纳尺度加工技术平台对特定高分子品种(如嵌段共聚物、有机-无机纳米杂化聚合物)的定构加工进行系统研究,深刻认识总结其中的各种高分子物理基本规律.

REFERENCES

1 Qi Guiliang(齐贵亮). New Technologies of Injection Molding(注塑成型新技术). 1st ed (第一版). Beijing(北京):China Machine Press (机械工业出版社),2011

2 Qu Jinping(瞿金平). Plastic Processing(塑料加工),2004,39:46 ~ 50

3 Huang Hanxiong(黄汉熊). China Rubber/Plastics Technology and Equipment(橡塑技术与装备),2006,32(5):11 ~ 21

4 Yang Weiming(杨卫民),Yang Gaopin(杨高品),Ding Yumei(丁玉梅). New Technology of Extrusion of Plastic Processing(塑料挤出加工新技术). 1st ed (第一版). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2006

5 Smith A P,Spontak R J,Ade H,Smith S D,Koch C C. Adv Mater,1999,11:1277 ~ 1281

6 Lebovitz A H,Khait K,Torkelson J M. Macromolecules,2002,35:9716 ~ 9722

7 Wakabayashi K,Pierre C,Dikin D A,Ruoff R S,Ramanathan T. Macromolecules,2008,41:1905 ~ 1908

8 Masuda J,Torkelson J M. Macromolecules,2008,41:5974 ~ 5977

9 Shimizu H,Li Y,Kaito A,Sano H. Macromolecules,2005,38:7880 ~ 7883

10 Chen G X,Li Y,Shimizu H. Carbon,2007,45:2334 ~ 2340

11 Li Y,Shimizu H. Polymer,2007,48:2203 ~ 2207

12 Qu Jinping(瞿金平),Feng Yanhong(冯彦红),Peng Xiangfang(彭响方). Polymer Bulletin(高分子通报),2008(10):1 ~ 5

13 Yang Weiming(杨卫民). China Plastics(中国塑料),2010,24:1 ~ 6

14 Wang K,Chen F,Zhang Q,Fu Q. Polymer,2008,49:4745 ~ 4755

15 Huang L,Yang W,Yang B,Yang M. Polymer,2008,49:4051 ~ 4056

- 16 Yan B, Wu H, Jiang G, Guo S, Huang J. ACS Appl Mater Interf, 2010, 2: 3023 ~ 3036
- 17 Wang G, Chen Y, Wang Q. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2008, 46: 807 ~ 817
- 18 Zhong G, Li L, Mendes E, Byelov D, Fu Q, Li Z. Macromolecules, 2006, 39: 6771 ~ 6775
- 19 Fu Qiang(傅强), Zhang Qin(张琴), Wang Yong(王勇). Injection-Molding of Polyolefins— Controls of Morphology and Performance(聚烯烃注射成型—形态控制与性能). 1st ed (第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2007
- 20 Luo F, Geng C, Wang K, Deng H, Chen F, Fu Q. Macromolecules, 2009, 42: 9325 ~ 9331
- 21 Wang K, Guo M, Zhao D, Zhang Q, Du R, Fu Q, Dong X, Han C. C. Polymer, 2006, 47: 8374 ~ 8379
- 22 Yang J, Wang C, Wang K, Zhang Q, Chen F, Du R, Fu Q. Macromolecules, 2009, 42: 7016 ~ 7023
- 23 Ning N, Luo F, Pan B, Zhang Q, Wang K, Fu Q. Macromolecules, 2007, 40: 8533 ~ 8536
- 24 Ning N, Luo F, Wang K, Du R, Zhang Q, Chen F, Fu Q. Polymer, 2009, 50: 3851 ~ 3856
- 25 Ning N, Luo F, Wang K, Zhang Q, Chen F, Du R, An C, Pan B, Fu Q. J Phys Chem B, 2008, 112: 14140 ~ 14148
- 26 Mai F, Wang K, Yao M, Deng H, Chen F, Fu Q. J Phys Chem B, 2010, 114: 10693 ~ 10702
- 27 Deng H, Skipa T, Bilotti E, Zhang R, Lellinger D, Mezzo L, Fu Q, Alig I, Peijs T. Adv Funct Mater, 2010, 20: 1424 ~ 1432
- 28 Chen Y, Zhong G, Wang Y, Li Z, Li L. Macromolecules, 2009, 42: 4343 ~ 4348
- 29 Su R, Zhang Z, Gao X, Ge Y, Wang K, Fu Q. J Phys Chem B, 2010, 114: 9994 ~ 10001
- 30 Zhao Y, Ning N, Hu X, Li Y, Chen F, Fu Q. Polymer, 2012, 53: 4310 ~ 4317
- 31 Akagi Y, Katashima T, Katsumoto Y, Fujii K, Matsunaga T, Chung U. Macromolecules, 2011, 44: 5817 ~ 5821

CONTROL OF HIERARCHICAL STRUCTURE IN POLYMER ARTICLES VIA NOVEL PROCESSING METHODOLOGY ——FROM TRADITIONAL TOWARD STRUCTURING PROCESSING

Ke Wang, Qin Zhang, Qiang Fu

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract From a structure-dominated performance point of view, the ultimate physical properties of polymer articles are directly related to their internal multiscale (hierarchical) structures, ranging from molecular, nanometer, submicrometer, to micrometer and mesoscale level. Since the features of hierarchical structure are strongly dependent on the external fields imposed during processing, many structural items can be well or precisely controlled, resulting in significant variables in hierarchical structure. Thanks to the fast developments of mechanical technique, various external fields, such as thermal, shear, extension, ultrasonic, electronic, magnetic, super-critical fluid fields, *etc.*, can be nicely introduced into polymer processing, leading to the significantly improved ability of tailoring the microstructure/morphology *via* processing. It is characteristic as “externally applied field determined hierarchical structure”, *i. e.* “structuring” processing, which represents the advance trend in the modern polymer processing area, and is of the topic of this contribution.

Keywords Processing of polymer materials, Structuring, Hierarchical structure, Control of morphology/structure