

·学科进展与展望·

# 加工过程中高分子材料形态控制的研究进展

李忠明<sup>1</sup> 马劲<sup>2</sup>

(1 四川大学高分子材料学院, 成都 610000; 2 国家自然科学基金委员会工程与材料科学部, 北京 100085)

**[摘要]** 高分子材料的性能不仅依赖于大分子的化学结构和链结构, 而且在很大程度上依赖于结晶、取向形态及多相体系的相形态。开展高分子材料在加工过程中的热、应力场作用下形态形成、演化、调控及“定构”研究对发展高分子成型加工基础理论、开发高性能化、复合化、多功能化、低成本化及清洁化高分子材料有重要意义。本文简述了加工过程中高分子材料形态控制的研究进展, 包括国内外研究现状、存在的问题和我国的差距及未来研究的重要科学问题。

**[关键词]** 高分子材料, 加工, 形态, 控制

高分子材料的性能不仅依赖于大分子的化学和链结构, 而且在很大程度上依赖于材料的形态<sup>[1]</sup>。聚合物形态主要包括结晶、取向等, 多相聚合物还包括相形态(如球、片、棒、纤维及共连续相等)。聚合物制品形态主要是在加工过程中复杂的温度场与外力场作用下原位形成的。因此, 研究高分子材料在加工过程中外力场作用下形态形成、演化、调控及最终“定构”(structuring)对发展高分子成型加工基础理论、开发高性能化、复合化、多功能化、低成本化及清洁化高分子材料有重要意义。

## 1 国内外研究现状

欧美等主要发达国家对聚合物在加工中形态控制研究自 20 世纪 60 年代以来一直给予了高度重视。60—70 年代主要重视单一聚合物在通常加工过程中的形态; 70—80 年代以通常聚合物共混物相形态形成规律以及单一聚合物在特殊加工条件下形态形成为主要研究对象; 90 年代以来, 主要从控制聚合物形态规律出发, 研究新型聚合物、新型加工过程中聚合物形态形成、发展及调控, 通过新型形态及特殊形态的形成, 获得性能独特的单一或多相高分子材料。

我国自 20 世纪 80 年代以来, 对聚合物及其共混物在加工中形态发展和控制给予了高度重视。方向上大体是与国际同步的。从 1990—2003 年, 国家

自然科学基金委员会在“加工过程中高分子材料形态控制”领域资助了多项重点和面上项目, 主要研究内容涉及高分子材料加工过程中形态控制的科学问题, 包括高分子在复杂温度、外力等各种外场作用下聚合物形态结构演化、形成规律以及在温度、压力等各种极端状态下高分子聚集态结构的特点。在已取得理论成果指导下, 开发了多种新型高分子材料, 有的产生了良好经济效益。

在极端加工条件下聚合物的结晶、形态、结构变化研究方面, 黄锐等<sup>[2]</sup>较系统研究了高压下多种结晶聚合物以及聚合物合金的结晶结构、晶型、相形态等, 合成了大尺寸聚合物片晶; 探讨了高压下在少量液晶高分子存在下对 PE 形成伸直链晶体的诱导作用, 发现了在大于 2 万个大气压结晶, PP 可形成新的晶型或空间构象群; 讨论了其他聚合物存在下 PET 高压结晶形成大尺寸晶体的条件等, 为进一步深入工作奠定了理论和实践基础。

聚合物的理论强度一般都非常高, 但通常聚合物制品实际强度很低, 为了解决这一矛盾, 申开智等<sup>[3,4]</sup>较系统研究了加工中复合应力场对聚合物形态和结构的影响, 通过动态保压挤出和动态保压注塑使聚合物大分子链高度取向, 实现聚合物自增强, 并首次用动态保压实现了单方向应力场中制品双向性能增强, 应用全贯穿式振动注射工艺改善了聚合物成型性能, 实现了 PP 串晶互锁结构自增强、自增

本文于 2004 年 3 月 26 日收到。

韧,突破了自增强的同时韧性丧失的禁区。

傅强等<sup>[5,6]</sup>通过剪切作用下诱导形成附生结晶、横晶、晶体互串、取向、插层、剥离,或通过氢键作用形成凝胶网络等方法实现聚烯烃在成型加工中的分子自组装与形态控制。通过动态保压成型技术控制聚烯烃共混物的取向与结晶结构、相容性与相分离、分散相形态与相反转等,研究在成型加工条件下分子自组装与形态控制的影响因素和机理,以及相关的高分子形态学、结晶学、共混热力学与动力学等基本理论问题,为通过成型加工制备高性能的高分子工程结构材料提供了理论基础。

多数聚合物多相体系不相溶,给共混物加工中形态控制和稳定带来困难。通常是加入第三组分改善体系的相容性。但这会引起其他问题,如选择增容剂没有完善的理论指导、合成合适的增容剂通常很困难、增容剂添加量很大。为了克服这些不足,李光宪等<sup>[7,8]</sup>较系统研究了分子内链段排斥作用导致的相容体系,及其相行为与计算机模拟,多相聚合物体系在剪切应力场下的相行为及流变学等。

聚合物加工中制品处于非等温场中,制品温度对其形态及性能有很大影响。但在通常聚合物加工中制品温度控制非常盲目,原因是很难知道不同制品位置温度随时间的变化关系。杨鸣波等研究了聚合物及其共混物在非等温场作用下制品温度随时间变化关系。根据经典的传热学方程,引入热焓  $E$  ( $\frac{dE}{dT} = c$ ,  $c$  为比热)和参数  $T^*$  ( $T^* = \int_{T_{melt}}^T k(\eta) d\eta$ ,  $k$  为热传导系数)可将带耦合条件的偏微分方程转变为非线性的抛物线方程,从而可实现传热问题的数值解。根据控制容积法将方程按合适的时间空间步长离散,编程计算获得了制品实际冷却温度曲线。杨鸣波等<sup>[9]</sup>还研究了 BOPP 和 CPP 挤出厚片热拉伸过程中形态结构的演化,结果表明,挤出厚片热拉伸过程中晶型、晶体尺寸等形态结构的演化与控制对薄膜制品的强度、刚性、热封性能等均有显著影响。

李忠明等<sup>[10,11]</sup>研究了聚合物共混物在非等温、剪切和拉伸外场作用下形态发展、形成和演变,制备了基于通用聚合物的原位微纤化共混物,从而显著提高共混材料的力学性能,进一步研究了微纤对基体聚合物结晶形态、结构的影响,发现不仅拉伸流动行式成核和纤维成核,而且发现纤维在拉伸流动场作用下辅助成核。将导电粒子组装到微纤中,使微纤在体系中形成导电三维网络结构,从而显著降低

体系的导电逾渗值和独特的 PTC(电阻正温度效应)和 NTC(电阻负温度效应)效应。

黄锐等<sup>[12]</sup>在聚合物填充、共混研究工作基础上,从 20 世纪 90 年代初与国外同步,在国内最早开展了聚合物与纳米无机粒子熔融共混复合的研究,研究了纳米粒子在聚合物中的分散、表面钝化、团聚等问题,提出了无机纳米粒子的表面有限钝化机理,让无机粒子在聚合物中成团聚体分散,且团聚体表面覆盖柔性聚合物层,从而大幅度提高材料性能、降低成本的“沙袋结构”理论。

## 2 当前存在的问题和我国的差距

如前述,高分子材料的形态与物理力学性能之间有着密不可分的关系,这是高分子材料研究中的一个永恒课题。与其他材料相比,高分子材料的形态表现出特有的复杂性<sup>[13]</sup>:(1)高分子链有复杂的拓扑结构(topological structure)、共聚构型(copolymer configuration)和刚柔性(rigidity),可以通过现有的合成方法进行分子设计和结构调整;(2)高分子长链结构使得其熔体有粘弹性;(3)高分子的弛豫时间很宽,并在很小的应变作用下出现强烈的非线性行为。

在成型过程中,聚合物受到非等温场、不同强度的剪切和拉伸场作用,在分子尺度上,大分子链会发生降解、交联、支化等化学反应;在纳米和亚微米尺度上,大分子会发生结晶及取向,形成超分子结构,如晶体生长方式、晶体形态等;在亚微米和微米尺度上多相聚合物形成各种相形态,甚至各种缺陷,如裂纹、银纹等。这些形态与加工中外场强弱、作用方式、作用次数、时间长度等有关。但是,目前尽管对这些问题进行了广泛而深入研究,但尚未形成成熟的、普适的理论体系。此外,新的聚合物不断开发出来,新的成型加工方法不断应用,使得聚合物加工中形态控制是一个值得长期研究、不断丰富和发展的科学问题,也是整个高分子物理领域的重要组成部分。

我国新材料的研究多从跟踪模仿起步,拥有知识产权和创新的理论和技术不多,而且在基础研究和技术推广上尚不通畅。对传统材料的升级改造重视不够,高性能材料品种依靠进口。对材料成型与加工设备的重视不够。我国的材料研究和整体发展水平与工业发达国家相比存在相当大的差别,难以适应国民经济和社会的需要,难以适应经济转型和知识经济时代的挑战。

聚合物形态决定其性能,因此聚合物形态与性

能关系一直是高分子材料科学与工程领域的重要研究课题。尽管聚合物形态与性能研究受到了广泛重视,但跟实际加工过程紧密结合的研究较少,例如:

(1)在极低剪切速率(几个  $s^{-1}$ )和剪切应力条件下聚合物共混物相形态的演化进行了深入、系统研究,取得了一些重要研究成果。但实际挤出、注塑等主要聚合物成型加工过程中剪切速率在  $10^3 \sim 10^4 s^{-1}$ ,显然,建立在低剪切速率作用获得的研究结果对实际生产指导作用非常有限;

(2)重在不同特性聚合物在不同条件(剪切速率、剪切应力、温度等)下,共混物形态发展和演化研究,但缺乏对形态与性能关系的关注;

(3)加工中一些特殊外场(如高压、电场、磁场、超声波等)作用下,聚合物凝聚态结构和相形态结构研究较少。

因此,研究聚合物及其共混物在通常挤出和注塑过程中,即在高剪切场、拉伸流动场及非等温场作用下形态发展和演化过程,以及所获得形态对聚合物及其共混物最终性能的影响对指导聚合物成型加工、丰富高分子材料成纤加工理论具有重要的意义。

然而,迄今为止,人们对聚合物及其复合物在成型加工过程中,即使在常规的成型设备及工艺条件下,所受到的外场作用并由此而带来的对结构形态的影响还不是完全清楚。知道的只是一些粗略的定性的关系,甚至包括一些可能错误的推断。例如双螺杆挤出过程,人们只知道不同的螺杆元件组合会有不同的外力场作用也导致温度场的改变,使产品(如共混料、管材、型材)会有不同的产量、外观及内在性能,但究竟是如何影响的至今不清楚,科学界也拿不出定量的指导方案。管材生产一会儿落锤冲击不过关,一会儿纵向收缩波动,原因何在,如何改进,还主要靠经验。因此目前的成型设备(包括各类挤出机、注塑机等)和工艺控制(配方、工艺条件等)是否是真正最优化条件还难以科学判断,企业的科技工作者有实际定性经验,理论工作者对实际问题无法作出定量分析,许多时候甚至定性的正确分析也难作出。国外发达国家如此,国内则更甚。

长期以来,很少有从事基础工作的研究人员深入去研究一下生产中的实际问题,才会出现上述局面。更深一步如何去研究、改进、开发新的成型设备和工艺技术则缺少系统的规划。目前我国每年仅塑料制品产量即在 2200 万吨以上,塑料机械工业发展也极快,例如宁波海天公司已成为世界产量最大的注塑机生产企业,南京科亚公司已成为世界销量最

大的同向双螺杆挤出机生产企业。但企业中生产率低下、质量低劣、能耗极高的厂家则不少。因此,在 高分子材料领域急需将科学研究的重点放到高分子材料成型加工上来,让大量的高分子材料制品(这里特别强调制品而不是材料,因为只有制品才真正有使用价值)都能按人们预先的设想去“定构”,为国家和人民作出好的高分子材料制品,争取达到世界一流水平。

### 3 未来研究中的重要科学问题<sup>[14]</sup>

(1)聚合物及其复合物典型制品成型或型材生产时在成型加工过程中在常用成型设备条件下,随设备(如螺杆结构、组合、模具形状、流道)及工艺条件变化下所形成的不同外场(复杂温度场、力场)导致塑化、流动、赋型及结晶等变化对制品形态、结构影响及性能改变;

(2)在极端加工条件下(如动、静高压及由此引起的温度场变化)聚合物及其复合物的形态结构变化规律,包括结晶结构的改变、晶体大小的改变,并争取在这类条件下探索制备大尺寸高分子晶体的可能性(如能得到突破,则真正有可能来研究结晶高聚物的性能,改写高分子物理的相关部分,而现在所研究的结晶高分子的性能,实际上是高聚物纳米晶与无定型混合物的性能,也有可能探索高分子晶体实际应用的可能性,突破迄今为止只有无机晶体应用的局限);

(3)研究经过分析、推断、设定的新外场条件下(如特殊条件下的振动、超声、电、磁作用等)下,对聚合物及其复合物结构形态和性能的影响,由此探索可能发现新的成型方法或制备特殊性能的高分子材料,在节能、降耗、低成本或制备极高或特殊功能高分子材料的方法上有原创性突破;

(4)在剪切、拉伸流动场作用下,获得有利于提高力学性能或赋予新的功能的聚合物共混物形态,如从形状上,形成片、带、纤维,从尺度上达到纳米水平,从功能上同时具有导电、导磁、导热等,从而达到通用塑料甚至回收塑料的高性能化、功能化,生产的清洁化、绿色化。

### 参 考 文 献

- [1] 程正迪. 21世纪高分子科学与工程的发展方向. 中国科学基金, 2001, 15(4): 199—202.
- [2] Li L B, Hong S M, Huang R. Effect of pressure on the crystallization behaviour of polyethylene terephthalate. J Phys Condensed Matter, 2002, 14(44): 11 195—11 198.

- [3] Chen L M, Shen K Z. Biaxial self-reinforcement of isotactic polypropylene prepared in uniaxial oscillating stress field by injection molding. I. Processing conditions and mechanical properties. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78(11): 1906—1910.
- [4] Chen L M, Shen K Z. Biaxial self-reinforcement of isotactic polypropylene prepared in uniaxial oscillating stress field by injection molding. II. Morphology. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 1911—1917.
- [5] Wang Y, Na B, Fu Q. Shear induced shish-kebab structure in PP and its blend with LLDPE. *Polymer*, 2004, 45, 207—215.
- [6] Wang Y, Zhang Q, Na B et al. Dependence of impact strength on the fracture propagation direction in dynamic packing injection molded PP/EPDM blends. *Polymer*, 2003, 44(15): 4261—4271.
- [7] Li G X, Cowie J M G, Arrighi V. Miscibility of polymer blends of poly(styrene-co-4-hydroxystyrene) with bisphenol-A polycarbonate. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(3): 639—646.
- [8] Lei C H, Li G X, Yang Q et al. Effect of shear flow on the phase-separation behavior in a blend of polystyrene and polyvinyl methyl ether. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2003, 41(7): 661—669.
- [9] Yang W, Li Z M, Yang M B. Stress induced crystallization of biaxial oriented polypropylene. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89(3), 686—690.
- [10] Li Z M, Yang W, Huang R et al. Morphology - tensile behavior relationship in injection molded poly(ethylene terephthalate)/polyethylene and polycarbonate/polyethylene blends (1): Skin-core Structure. *J Mater Sci*, 2004, 39: 413—431.
- [11] Li Z M, Yang M B, Xie B H. In-situ microfiber reinforced composite based on PET and PE via slit die extrusion and hot stretching: Influences of hot stretching ratio on morphology and tensile properties at a fixed composition. *Polym Eng Sci*, 2003, 43: 338—351.
- [12] 黄锐, 王旭, 李忠明. 纳米塑料. 中国轻工出版社, 北京, 2002.
- [13] 卢红斌, 杨玉良. 支化聚合物的熔体流变特性. *高分子通报*, 2002, (1): 16—22.
- [14] 科学技术部, 国家自然科学基金委员会编. 中国基础学科发展报告-材料科学部分, 2001, 217—227.

## ADVANCE IN CONTROLLING OF POLYMER MATERIALS' MORPHOLOGY DURING PROCESSING

Li Zhongming<sup>1</sup> Ma Jin<sup>2</sup>

(1 College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610000;

2 Department of Engineering and Materials Science, NSFC, Beijing 100085)

**Abstract** The properties of polymer materials is dependent not only on macromolecular chemical and chain structures, but also, in a great degree, on morphology including crystallization, orientation as well as phase morphology for multi-phase system. It is crucial to study formation, evolution, controlling and especially structuring of polymer materials' morphology under the influences of the complicated thermal and stress fields during processing. This is of high benefit to developing polymer processing theory, improving properties, compounding polymers with various fillers, developing cheap and environmental protection polymer materials. The present article reviews the advance in controlling of polymer materials' morphology during processing, including national and international recent research, problems and differences, and future major work.

**Key words** polymer materials, processing, morphology, controlling

·资料·信息·

### 科技论文写作高级研修班即将举行

由国家自然科学基金委员会科学基金杂志社主办,中国科学院上海生命信息科学中心协办的“第二期科技论文写作高级研修班”定于2004年7月12—17日在北京和上海分别举行。

本次研修班邀请了来自英国牛津、剑桥等著名学府的3位华人教授系统讲授科技论文写作的理

论与实践;还邀请了 *Nature* 期刊的高级编辑将有针对性地介绍投稿注意事项和编辑技巧。

详细内容敬请查询相关网站: [www.nsf.gov.cn](http://www.nsf.gov.cn) 或 [pub.nsf.gov.cn](http://pub.nsf.gov.cn)。

咨询电话: 010--62326893

(科学基金杂志社 供稿)