

高分子材料烧结成型研究进展

柏栋予,白红伟,傅 强*

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

摘要:高分子材料烧结成型是借鉴粉末冶金技术而形成的一种特殊的成型加工方法,特别适合熔体粘度极大、高温易分解的高分子材料的成型加工。传统高分子材料的烧结成型温度在熔点以上,通过粉末的熔融和界面扩散将粉末烧结在一起。本文首先对聚四氟乙烯和超高分子量聚乙烯这两种常用于烧结成型的高分子材料的烧结成型工艺条件、成型机理及其多功能材料的制备等方面进行了系统的介绍;最后,重点分析了我们组最近针对立构复合型聚乳酸熔融稳定性差、熔融加工易降解的问题而提出的一种低温(低于立构复合晶体熔点)烧结成型新方法,即通过在粉末表面形成新立构复合晶体将粉末烧结在一起,并对其研究进展进行了综述。

关键词:烧结成型;聚乳酸;立构复合;聚四氟乙烯;超高分子量聚乙烯

引言

高分子材料与金属材料、无机非金属材料并称为人类使用的三大基础材料,而由其衍生的高性能、多功能、智能化的先进材料为国民经济发展和科学技术进步提供了有力的支撑。高分子材料作为其中的重要组成部分,在人类生产和生活的各个领域都有着广泛的应用。高分子加工是将高分子原料转变成实用制品的必经过程,对于高分子材料的应用至关重要,传统的高分子熔融加工方法,如挤出、注射、压制、压延、吹塑等,已经在工业界被广泛地应用于加工各种尺寸、形状的高分子制品。然而,对于高温易分解和熔体粘度大、流动性差的高分子材料,采用传统的熔融加工方法就难以成型,需要采用其它的方法。于是,从粉末冶金得到启发及借鉴的烧结成型加工成型方法也就应运而生,高分子材料烧结成型方法是借鉴粉末冶金技术而形成的一种特殊的高分子材料加工方法。

粉末冶金是一项历史悠久而在 20 世纪初开始迅速发展的金属粉末或金属粉末与非金属混合物成型工艺技术。粉末冶金技术能加工难熔或不熔金属材料;能加工成型普通熔炼法无法加工的具有特殊性能的材料;基本无需后期机加工,节约能耗,节省原材料。而粉末冶金制品由于其精度高且稳定性好、性能优异等一系列优点,广泛地应用在机械制造、船舶汽车、电子电气、石油化工、医疗器械、航空航天等领域中。而在上世纪四五十年代,聚四氟乙烯(PTFE)和超高分子量聚乙烯(UHMWPE)相继被研发出来,两者原料在熔融时都难以流动,因此难以采用传统的高分子加工方法对其成型。于是,借鉴粉末冶金技术而形成的烧结成型方法被用来加工成型这两种高分子材料。

随着国家可持续发展战略的提出以及石油资源的日益枯竭,生物基可降解高分子材料得到了快速的发展。聚乳酸(PLA)作为其中的典型代表,其合成原料来源于玉米等可再生的植物资源,使用后又可降解为二氧化碳和水,是一种极具发展潜力的环境友好型高分子材料。PLA 还具有优异的机械性能、可加工性、无毒等优点,在生物医疗、包装行业已有大量的应用,但 PLA 结晶速度慢、耐热性差等缺点严重地限制了其作为工程塑料的应用。通常所说的 PLA 为左旋聚乳酸(PLLA),而当 PLLA 和右旋聚乳酸(PDLA)等比例共混时会形成立构复合型聚乳酸(SC-PLA)。SC-PLA 相比于 PLLA 或者 PDLA,具有更高的力学性能、耐水解性能、耐热性,尤其是具有更高的熔融温度(约 50℃),由于其优异的性能近年来受到了国内外学者的广泛关注^[1,2]。诚然,较高的熔融温度提高了 SC-PLA 的耐热性等性能,但也给 SC-

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.002

收稿:2017-07-12;修回:2017-07-24;

基金项目:国家自然科学基金(51673133);

* 通讯联系人,E-mail:qiangfu@scu.edu.cn.

PLA 的成型加工带来了挑战。采用传统的高分子熔融加工方法加工 SC-PLA 时,已经形成的立构复合(SC)晶体会熔融,冷却降温过程中分子链并不全是再形成 SC 晶体,而是伴有大量的 PLLA 或 PDLA 的均质(HC)晶体形成,HC 晶体的存在会大幅降低 SC-PLA 的性能;此外,高于 230℃ 的熔融加工温度会引起分子链的降解,严重影响制品的外观和性能。基于此,本课题组也是借鉴粉末冶金加工难熔金属的方法,提出了一种全新的低温烧结成型方法制备 SC-PLA 制品,有望作为可降解工程塑料使用^[3]。区别于传统的烧结成型,该方法是通过粉末颗粒间新形成 SC 晶体,在 SC-PLA 熔融温度以下烧结成型的。本文首先对 PTFE 和 UHMWPE 的烧结成型工艺条件、成型机理及其多功能材料的制备等方面进行了系统的介绍,之后对本课题组提出的低温烧结成型 SC-PLA 的研究进展进行了综述。

1 PTFE 和 UHMWPE 的烧结成型

PTFE 是一种结构简单的线性热塑性高分子,其分子链结构与聚乙烯(PE)相似,只是其中的氢原子被氟原子取代。PTFE 被誉为“塑料王”,具有诸多优异的性能,如优异的化学稳定性、宽广的使用温度、良好的介电性、优良的自润滑性、突出的不粘性等,已广泛应用于建筑、机械、电子、医疗、航空航天等领域^[4, 5]。UHMWPE 是分子量为上百万以上的线性聚乙烯,是一种综合性能优异的工程塑料。UHMWPE 巨大的分子量赋予了特有的优异性能,如良好的化学稳定性、极佳的耐磨性和自润滑性、优异的低温性能、高抗冲击性能、无毒、低密度、不粘性,已广泛应用于机械、化工、建筑、纺织、食品、医疗等领域^[6]。

然而,PTFE 和 UHMWPE 的加工成型却存在诸多问题:(1)熔体粘度极高,在熔融温度以上仍难以流动,呈高弹态而非粘流态;(2)加工温度范围窄,成型温度接近聚合物的分解温度,容易出现氧化降解现象;(3)临界剪切速率低,加工时表现出剪切敏感性,容易出现熔体破碎现象;(4)摩擦系数低,两者均具有优异的自润滑性,采用螺杆挤出时容易与螺杆打滑。因此,两者均难以采用挤出、注塑等常规的熔融加工方法进行成型加工,只能采用烧结成型的方法。烧结成型一般分为三个步骤:首先是制粉,通过粉末制备方法或者工艺条件的改变来调控粉末的基本性质,如粉末形状、粒径大小和分布、密度、结晶度、比表面积、流动性等;其次是成形,一般采用压制成形,即将原料置于模具中冷压成形,得到压实样品(如图 1 所示);最后是烧结,将压实样品放入烧结炉中进行高温烧结,最后冷却得到制品。PTFE 粉末的制备可以通过悬浮聚合或者乳液聚合的方法,悬浮聚合粉末颗粒平均直径为 20~600mm,其烧结温度通常为 370~380℃;乳液聚合粉末颗粒平均直径为 300~800mm,其烧结温度通常为 360~370℃。UHMWPE 粉末的制备一般通过低压聚合,其烧结温度通常为 150~250℃。

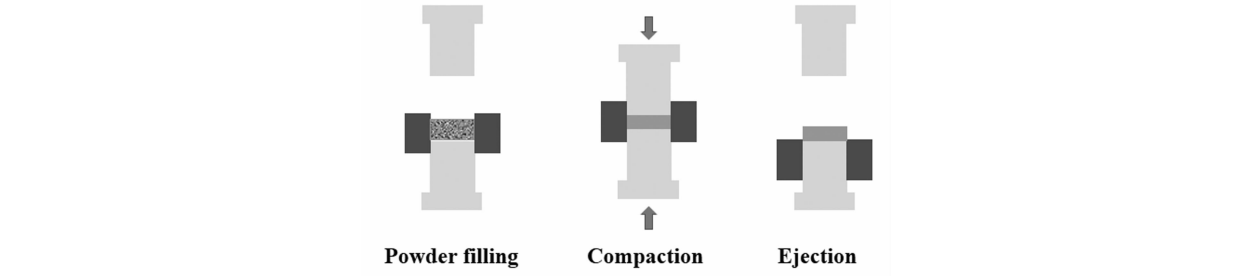


图 1 压制成型过程示意图

Figure 1 Schematic representation of the three key steps involved during densification processing

成形,作为烧结成型的基本工序,是烧结前的准备步骤,压实样品质量的好坏直接影响着后续的烧结过程以及最终制品的性能,是非常重要的工艺程序。Chen 等^[7]研究了压实压力对 PTFE 制品压缩性能的影响。PTFE 材料的致密度随着压制压力的增加不断增大,在 27.5MPa 前增长迅速,压力继续增大后

材料的致密度增长缓慢。PTFE 材料的压缩强度随压制压力的增加而减小,压缩模量随压力的增加而增大。Airawan 等^[8]研究了单向压力条件下,从沿纵向方向不同距离的密度测试结果可得出沿纵向方向上压力逐渐减小,这是由于阻力的增加引起了压力的逐渐减小。为了得到质地均匀的压实样品,需要延长保压时间或者加入润滑剂减小流体阻力。Canto 等^[9]通过用 DSC 测量冷却速度对 PTFE 烧结后制品结晶度的影响,PTFE 粉末颗粒通过单向和者双向压力条件下压实样品,得到的样品具有不同的孔隙度值,用膨胀法测量其在后续的烧结过程中升温、降温过程的孔隙度值。热膨胀、空隙闭合、晶体融化、结晶、冷却固化。与单向压力相比,双向压力更有利于粉末的压实,压力越大越容易压实,当双向压力为 140MPa 时,压实的样品基本没有空隙存在。对于双向压力压实的样品,即各向同性的样品,其烧结形变机理是一个可逆的过程,升温热膨胀,晶体熔融,空隙闭合,晶核生长结晶,降温收缩。对于单向压力压实的样品,其烧结形变机理是一个不可逆的过程,这是由于单向压力使压实样品各向异性造成的。

压制成形是最早使用也是应用最多的成形方法,除此之外,还有多种成形方法陆续被研发使用。例如,高速压制成形,该方法是对粉末颗粒施加高速的冲击而形成预成品,与常规的压制成形相比,能够缩短整个烧结成型的时间,且最终制品的性能也得到了提升;柱塞式挤出成形,该方法是通过柱塞施加高压使压实的粉料移动,可以看作是连续化的压制成形,可以成形管材、棒材等;粉末注射成形,该方法通过改善粉末流动性,使其能够注射成各种复杂形状。

烧结过程是烧结成型中最关键的步骤,直接决定了最终制品的性能。Wang^[10]研究了烧结温度对 PTFE 制品性能的影响。烧结温度一般不超过 380℃,因为过高的烧结温度会引起 PTFE 的分解使得其聚合度降低。而针对不同的 PTFE 制品大小,其烧结时间也不同。由于 PTFE 的导热性比较差、传热慢,对于较大较厚的制品需要延长烧结时间,同时降低升、降温速率以防止制品皮芯层温差过大引起制品变形或开裂。Yu 等^[11]研究了烧结工艺对 PTFE-铜粉-钢背复合材料摩擦性能的影响。在烧结温度为 360~380℃时,复合材料摩擦系数没有明显变化,但磨损量在 372℃时最小,复合材料综合摩擦磨损性能最佳烧结温度为 372℃。Tan^[12]研究了烧结过程中升温、降温速度和晶型转变点附近的保温对 PTFE 制品的影响。结果表明,根据制品厚度不同,烧结时升温速度一般选择在 15~100℃/h,制品越厚升温速度应越慢。为了防止制品变形或开裂,在 PTFE 晶型转变点附近应减小升温速度或保温一段时间。根据制品的形状和使用情况选择合适的降温速度,快速冷却得到的制品韧性好但硬度下降,缓慢降温可以提高制品的结晶度。

也有学者对其烧结成型机理进行了研究,并用实验数据与理论模型进行了对比。Muller^[13]通过研究了两液滴的烧结成型动力学过程(如图 2 所示),烧结速率受液滴粘度、界面张力、弹性影响。粘度和弹性越大,越不利于液滴的结合。界面张力的影响更加复杂,当粘度低于一个临界值时,界面张力的影响很小;当粘度高于该临界值时,界面张力起主要的影响。最后,将实验结果和 Bellehumeur 模型进行对比,发现对于牛顿流体来说,实验结果和理论模型相一致;对于 Boger 流体来说,实验结果比理论模型的值要低。Gamboni 等^[14]研究了 PTFE 粉末烧结成型过程中残留空气引起粉末颗粒间缺陷的形成机理。通过一步施压和多步施压的方法制备了不同残留空气含量的压实样品。结果表明,粉末颗粒之间残留空气不仅会导致压实样品中颗粒间空隙的形成,还是烧结后制品颗粒间断裂的主要因素,减小最终制品的机械性能。作者提出了空心球壳模型进行机理分析,在松装粉末中存在大量空气,在压力作用下残留空气存在粉末颗粒之间,残留空气形成的内部压力阻碍了颗粒之间的粘接,从而成为制品的缺陷。

Rezaei 等^[15]对比纯的 UHMWPE 和加入 10% PET 纤维的 UHMWPE 烧结成型过程,研究了其成型机理(如图 3 所示)。通过实验分别得出了其非等温结晶动力学和等温结晶动力学曲线并与用 Carreau-Yasuda 模型模拟的曲线进行对比,发现实验结果和理论模拟结果相一致。加入 10% PET 纤维的 UHMWPE 结晶速率更慢,但最终的结晶度却更高。之后又通过实验得到了非等温烧结和等温烧结的曲线并与用 Eshelby-Frenkel 模型模拟的曲线进行对比,实验结果与模型模拟结果相差较大。加入 10% PET 纤维的 UHMWPE 由于纤维的存在起始烧结的时间更长,但烧结结束的时间和纯的

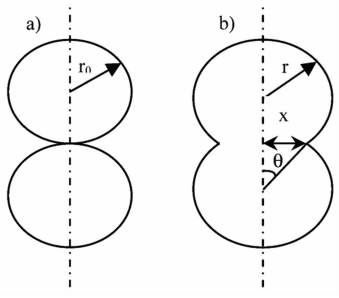


图 2 两液滴烧结过程几何示意图

其中, r , x , 和 q 分别表示液滴直径、细颈直径和烧结角。

Figure 2 Geometrical illustration of the sintering process of two drops at (a) $t=0\text{s}$ and (b) $t>0\text{s}$.

The parameters r , x , and q represent the radius, the neck radius, and the sintering angle, respectively.

(Reprinted with permission from Ref. [13]; Copyright (2008) American Chemical Society).

UHMWPE 相差无几,因此其烧结速率反而更快。至于,实验结果与理论模型之间的差距是因为理论模型中认为是体系粘流动性促使颗粒之间聚集,而作者实验结果认为是颗粒的表面积的增大以及其它内部结构起了很大的作用。

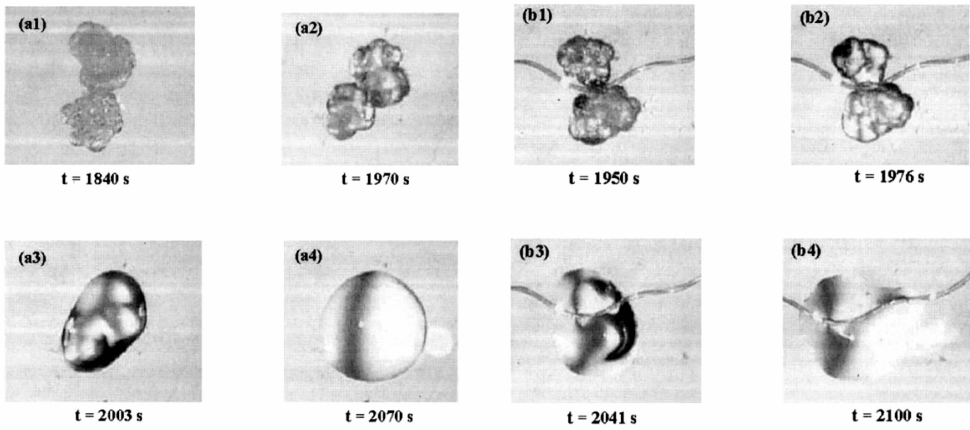


图 3 UHMWPE(a1-a4)和 UHMWPE/10% PET (b1-b4) 非等温烧结过程光学照片

Figure 3 Optical photographs depicting the non-isothermal sintering sequence for UHMWPE (a1-a4) and

UHMWPE/10% PET (b1-b4)(Reprinted with permission from Ref. [15]; Copyright (2005) John Wiley and Sons).

Deplancke 等^[16, 17]对 UHMWPE 烧结过程的机理进行了研究。在烧结过程中,结晶的 UHMWPE 粉末颗粒熔融,分子链相互扩散到相邻的粉末颗粒中,并与其中的分子链发生缠结作用和共结晶作用,使颗粒界面形成强烈的粘接(如图 4 所示)。不同于经典的爬行模型扩散理论,该体系的扩散在较短的烧结时间内就可以完成,作者认为是“melting explosion”现象增加了分子链的扩散速度。“melting explosion”现象指的是由热力学上熵驱动的力使分子链回转半径发生的突变(从 r_g 到 R_g)。该作者还研究了分子量对 UHMWPE 烧结过程中分子链的扩散的影响。分子量越高,“melting explosion”现象效率越高,使得颗粒之间的相互缠结以及共结晶作用越强。

在实际应用过程中,PTFE 和 UHMWPE 的烧结成型工艺和制品仍存在一些缺点,有研究报道可以通过向 PTFE 中加入润滑剂、无机填料、聚合物等方法来改善其成型工艺和增强烧结制品性能。Ochoa 等^[18]将一系列润滑剂加入 PTFE 中,润滑剂的粘度以及表面张力影响着 PTFE 的性能。压实压力以及保压时间决定了压实样品的质量,压力过小会导致样品内部不均匀,存在空隙。润滑剂的加入和延长保压时间有利于提高压实样品质量。随着润滑剂粘度的增加,PTFE 的润湿性增大,从而使压实样品的质

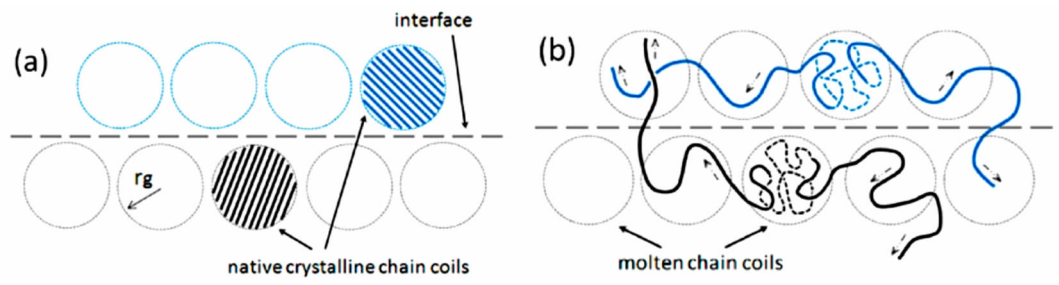


图 4 通过链末端分子链界面扩散原理图

(a)已压实的粉末中聚合物链以高度结晶的形式紧密地沿粉末颗粒界面排列;(b)烧结过程中熔融的分子链以类似蠕动的方式缓慢地扩散到相邻的线圈中,其中部分链末端的扩散穿过了界面。

Figure 4 Schematic of the interfacial chain diffusion via chains ends: (a) after precompaction polymer chains are densely packed along the particle interface in the form of highly crystalline entities (native crystals) with a characteristic $r_g \ll R_g$ (random coil); (b) during sintering the molten chain coils undergo a slow reptation-like diffusion that allows intertwining with the neighboring coils; some of the chain ends may experience migration through the interface.

(Reprinted with permission from Ref. [16]; Copyright (2014) American Chemical Society).

量有所提高。Zhao 等^[19]将 PTFE 纤维加入 PTFE 粉末中通过烧结成型的方法制备了 PTFE 自增强复合材料。通过正交实验得出了在 60min 烧结时间、5% PTFE 纤维含量、40 μ m 纤维直径时,PTFE 自增强材料具有最佳的拉伸强度,在 30min 烧结时间、5% PTFE 纤维含量、30 μ m 纤维直径时,PTFE 自增强材料具有最佳的柔韧性。本课题组也提出了一种通过静电自组装的方法来制备 PTFE/石墨烯纳米复合材料^[20]。采用聚乙烯亚胺改性 PTFE 乳胶使其颗粒表面带上正电荷,然后与表面带负电荷的石墨烯纳米片在水溶液中进行静电自组装,接着直接进行化学还原,将得到的粉末烘干后进行烧结成型(如图 5 所示)。静电作用促进了石墨烯填料在 PTFE 基体中的分散,有利于填料网络的形成,得到的纳米复合材料机械性能和耐磨性都有所提升,导电性能有大幅度提高,其渗透阈值降低至 0.5%(wt)。

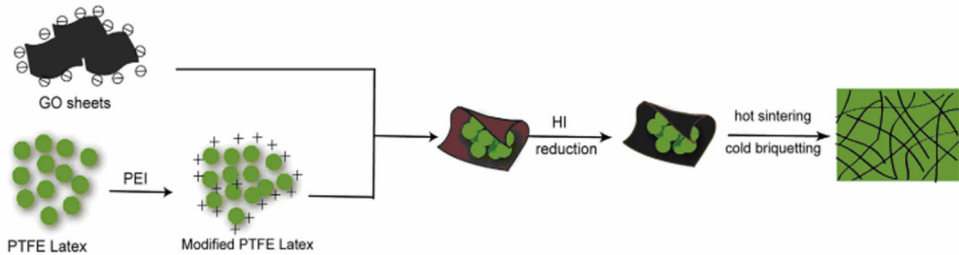


图 5 PTFE/GN 复合材料制备示意图:通过 PEI 对 PTFE 乳液进行改性使 PTFE 颗粒表面带正电,再与带负电的 GO 进行静电自组装,然后用 HI 化学还原 GO,最后通过冷压烧结成型得到 PTFE/GN 纳米复合材料。

Figure 5 Schematic illustration of the fabrication of PTFE-graphene composites, including (1) modification of the PTFE latex by PEI to render the surface of PTFE particles positively charged; (2) electrostatic self-assembly between positively charged PTFE and negatively charged GO; (3) chemical reduction of GO by hydriodic acid solution; (4) cold-briquetting and hot-sintering of hybrids to make PTFE/GNs nanocomposites (Reprinted with permission from Ref. [20]; Copyright (2014) Elsevier).

利用烧结成型方法的特点,也可以制备具有特殊结构和性能的材料。Song 等^[21]以氯化钠为成孔剂,采用烧结成型的方法制备了具有阻水透气的 PTFE 材料。结果表明,预成型压力为 10MPa,烧结温度为 360℃,成孔剂用量为 30%时,材料具有最佳的疏水透气性,在负压器件防污染领域有着良好的应用前景。Li 等^[22]利用烧结成型方法制备了 UHMWPE 多孔材料。将 UHMWPE 在 12.5MPa 下保压 5min,再置于烧结箱内烧结成型。UHMWPE 原料的熔融温度范围为 128~153℃,要制备多孔材料,在烧结过

程中只需要原料颗粒外表面融化,使相邻颗粒接触面熔融连接在一起,材料内部仍存在大量微通道,从而形成多孔材料。通过不同烧结温度下材料的力学性能比较,得出了最佳烧结温度范围为 143~149℃。多孔材料内部存在大量空间分布且相互贯通的微通道,其大小与原料粒径大小和分布相关。张华鹏等^[23]通过 PTFE 树脂糊料挤出拉伸烧结成型的方法,制备了 PTFE 中空纤维膜。烧结工艺是增强纤维膜尺寸和结构稳定性的重要工序。烧结前,已形成的纤维可以发生回缩,而烧结后未成纤的部分会发生融合形成结点,从而提高其稳定性。最佳烧结工艺条件为 380℃ 烧结 10s。Glaris 等^[24]将已经烧结成型的 PTFE 片材再次升温进行热处理,通过不同热处理时间和降温速度得到了表面纳米和微米级的纹理。作者认为是表面晶体的生长和应力松弛导致的纹理。该纹理可使 PTFE 表面水接触角达到 160°,有望作为超疏水材料使用。Huang 等^[25]通过将 PTFE/PVA 乳液和 PAN 溶液共同进行静电纺丝,其中 PAN 纳米纤维作为增强材料。PTFE/PVA 静电纺丝的纤维在烧结前只是简单地搭接,经高温烧结之后,PVA 被除去,PTFE 纤维之间形成良好的粘接,在 PTFE/PVA 质量比为 6:1、烧结温度为 380℃ 的最佳条件下,最终得到性能优异的超疏水纳米纤维膜,在海水淡化实验中表现优异,具有很好的应用前景。Deplancke 等^[26]采用溶液法将多壁碳纳米管(CNTs)包覆在 UHMWPE 粉末表面,再经过烧结成型制备了 UHMWPE 复合材料。CNTs 在粉末颗粒之间界面形成隔离结构,可以大幅降低复合材料的导电渗透阈值,低至 0.04%(wt)。此外,CNTs 具有很好的成核作用,有利于基体在界面处的结晶,使得复合材料的结晶度和力学性能也有提升。

2 SC-PLA 的低温烧结成型

1987 年,Ikada 等^[27]发现将左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA)等量共混后可以形成 SC-PLA,PLLA/PDLA 共混体系中由于两种构型相反的分子链并排紧密堆砌以及分子链基团之间强烈的相互作用促使了 SC-PLA 的形成。其熔点高达 230℃,与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚苯乙烯(PS)等工程塑料相当,比 PLLA 或 PDLA 各自形成的单组分(HC)晶体的熔点高约 50℃^[28]。目前,PLLA 是作为一种通用塑料来使用,而相比于 PLLA,SC-PLA 具有更加优异的机械性能、耐热性、耐水解性和耐溶剂性(见图 6)有望作为工程塑料来使用,具有重要的工业应用价值。工业上对商业化产品的生产通常采用熔融加工方法,而 SC-PLA 的熔融加工却面临着巨大的瓶颈和困难。一方面,虽然较高的分子量是实现聚合物高性能化的前提,但高分子量 SC-PLA(重均分子量大于 1×10^4)的熔融稳定性很差,SC-PLA 中已配对的 PLLA/PDLA 分子链在熔融加工时容易分离,且分离后难以全部在熔体冷却过程中再次配对,部分 PLLA 或 PDLA 分子链各自折叠结晶形成 HC 晶体,从而在最终的制品中同时含有 SC 晶体和 HC 晶体,而 HC 晶体的存在会大幅度降低 SC 晶体对制品性能的增强效果^[29~32];另一方面,SC-PLA 的高熔点使其在熔融加工时,聚乳酸分子链会发生强烈的热降解,使得制品性能变差且外观发黄。因此,本课题组借鉴粉末冶金加工难熔金属的方法,首次采用低温烧结成型的方法制备了具有良好透明性的高性能 SC-PLA 制品。该方法不同于 PTFE 和 UHMWPE 的烧结成型,三者的成型条件及机理如表 1 所示。

表 1 PTFE、UHMWPE 和 SC-PLA 烧结条件和成型机理对比			
Table 1 The sintering condition and mechanism of PTFE, UHMWPE and SC-PLA			
	PTFE	UHMWPE	SC-PLA
制粉方法	悬浮聚合;乳液聚合	低压聚合	低温熔融 ^[33] ;喷雾干燥 ^[34] ;溶液共沉淀 ^[35] ;超临界流体 ^[36]
压制压力	较低	较低	较高
压制温度	室温	室温	150℃
烧结温度	熔融温度之上(360~380℃)	熔融温度之上(150~250℃)	熔融温度以下(180~210℃)
成型机理	通过熔融、分子链扩散、链缠结以及重结晶而粘接在一起的	通过熔融、分子链扩散、链缠结以及重结晶而粘接在一起的	粉末颗粒之间的分子链相互扩散在界面处再结晶形成新的 SC 晶体,从而使粉末颗粒之间粘接在一起

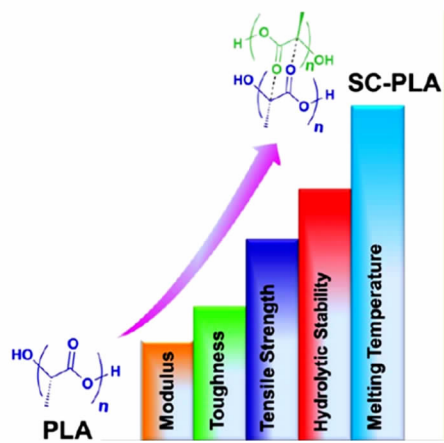


图 6 SC-PLA 提供了一种高效的途径极大地提高了 PLA 的性能

Figure 6 SC-PLA providing an effective route to significantly enhance the property of PLA (Reprinted with permission from Ref. [1]; Copyright (2016) American Chemical Society).

SC-PLA 的低温烧结成型也主要分为三个关键步骤。第一步是 SC-PLA 粉末的制备,可以通过低温熔融共混^[33]、喷雾干燥^[34]、溶液共沉淀^[35]、超临界流体^[36]的方法制备 SC-PLA 粉末(见图 7)。低温熔融共混法是制备 SC-PLA 粉末最为简单高效的方法,将等量的 PLLA 和 PDLA 在低于 SC 晶体的熔融温度之下(160~220℃,该温度也是 SC 晶体的结晶温度)熔融共混,即可得到 SC-PLA 粉末,通过该方法制得的粉末颗粒,形状呈不规则形状,比表面积较小,粉末颗粒松装密度较大,结晶度随成型温度而有所变化;溶液共沉淀的方法适用于实验室少量制备 SC-PLA 粉末,首先将 PLLA 和 PDLA 分别溶于二氯甲烷中,再将两者均匀混合制备成 PLLA/PDLA 混合溶液,在搅拌的作用下加入沉淀剂,再通过抽滤、干燥、研磨得到 SC-PLA 粉末,通过该方法制得的粉末颗粒,形状呈中空多孔的类球形,比表面积较大,粉末颗粒松装密度较小,结晶度较小;喷雾干燥的方法也是一种溶液法,将 PLLA/PDLA 混合溶液通过喷雾装置形成大量的小液滴,小液滴中的溶剂在热气流的作用下迅速挥发,SC-PLA 粉末析出,相比于溶液共沉淀法,该方法的工艺流程更为简单,但 PLLA/PDLA 混合溶液的浓度很低,浓度过高会堵塞喷嘴,因此该方法需要大量的有毒溶剂且生产效率较低;超临界流体的方法本质上也是溶液法,但其选择的溶剂为超临界流体,是环保无毒可循环使用的,其工艺流程与喷雾干燥法类似,是一种比较简单高效低制备 SC-PLA 粉末的方法。第二、三步是将制备好的 SC-PLA 粉末再进行压制和烧结(工艺流程如图 8 所示)。首先是压制过程,SC-PLA 粉末原料在低于 HC 晶体熔点的温度(150℃)下施加 1GPa 的高压,由于 SC-PLA 粉末原料不具备像 PTFE 和 UHMWPE 粉末那样的超高的自润滑性和压缩形变性,因此采用常规的冷压压制不能使 SC-PLA 粉末颗粒紧密地堆积在一起,必须采用更高的温度和压力;最后是烧结过程,不同于 PTFE 和 UHMWPE 粉末的熔融烧结过程,为了避免 SC-PLA 熔融加工所带来的问题,烧结温度选择介于 HC 晶体熔点和 SC 晶体熔点之间的温度(180~210℃),在烧结过程中粉末颗粒之间的 PLLA 和 PDLA 分子链相互扩散在界面处再结晶形成新的 SC 晶体,从而使粉末颗粒之间粘接在一起。

通过 DSC 和 XRD 表征烧结前后 SC-PLA 样品中 SC 晶体结晶度的变化,SC-PLA 烧结后 SC 晶体结晶度提高,表明烧结过程中有新的 SC 晶体形成;再将烧结前后 SC-PLA 片状样品置于氯仿溶剂中,烧结前的 SC-PLA 片状样品会散成粉末状,而烧结后的 SC-PLA 片状样品仍能保持形状,表明烧结过程在粉末界面处有新的 SC 晶体形成且粉末颗粒之间粘接强度由界面处新形成的 SC 晶体的多少决定。研究发现,随着烧结温度的增加,粉末颗粒之间的扩散以及再结晶能力增加,烧结过程中新形成更多的 SC 晶体,从而使粉末颗粒之间的粘接强度增加,烧结成型后制品的力学性能、耐热性、耐水解性能都有所提升。此外,由于 SC-PLA 粉末颗粒是由纳米尺度的 SC 晶粒(200~300nm)所组成的,在低温烧结过程中,SC

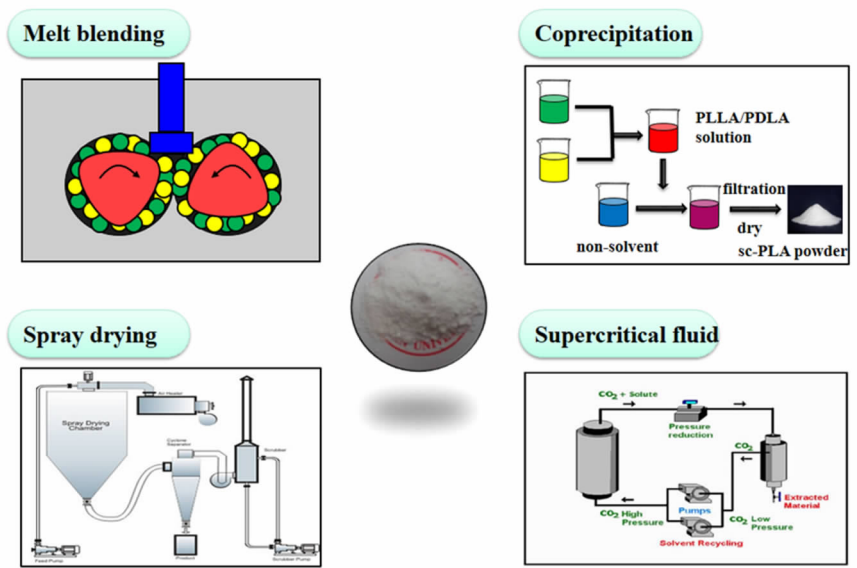


图 7 SC-PLA 粉末制备方法

Figure 7 The methods for preparing SC-PLA powder

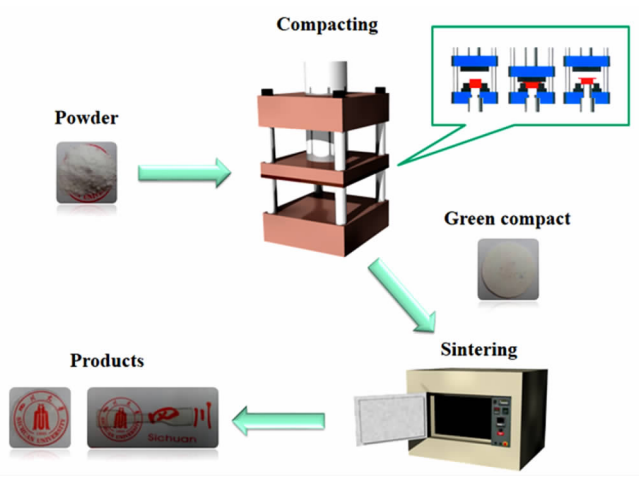


图 8 SC-PLA 粉末低温烧结成型过程示意图

Figure 8 Schematic illustration showing low-temperature sintering of SC-PLA powder

晶粒的纳米结构能够很好地保持并且在界面处新形成的 SC 晶粒仍为纳米尺度,因而最终获得的 SC-PLA 制品具有良好的透明性且 SC 晶体含量为 100%。采用传统熔融加工(如注射、热压成型)时,一方面,熔融的 SC-PLA 粉末在冷却过程中会形成的微米级 SC 晶体和 HC 晶体^[29],另一方面,高温熔融加工引起分子链的降解使制品发黄性能下降。图 9 为传统热压成型和低温烧结成型 SC-PLA 结构与性能对比图,采用传统热压成型方法制得的 SC-PLA 制品外观发黄且不透明,其微观结构显示 SC 晶体尺寸大小为微米级,DSC 和 XRD 结果也表明制品晶体组成同时含有 SC 晶体和 HC 晶体,其储能模量在 164.7℃时为 80MPa;而采用低温烧结方法制得的 SC-PLA 制品呈透明状,DSC 和 XRD 结果表明制品晶体组成为 100%的 SC 晶体,其储能模量在 204.9℃时仍保持在 80MPa,具有更加优异的耐热性。这种低温成型加工方法将为多功能、高性能 SC-PLA 的制备开辟一种新的途径,如可以用于制备孔径可控的 SC-PLA 多孔膜,也可以将碳纳米管等功能性无机纳米粒子引入到 SC-PLA 制品中。但该工作仍存在许多问题有待研究,如 SC-PLA 粉末性能对烧结工艺及制品性能的影响、等温烧结的动力学过程、建立烧结

机理模型等。

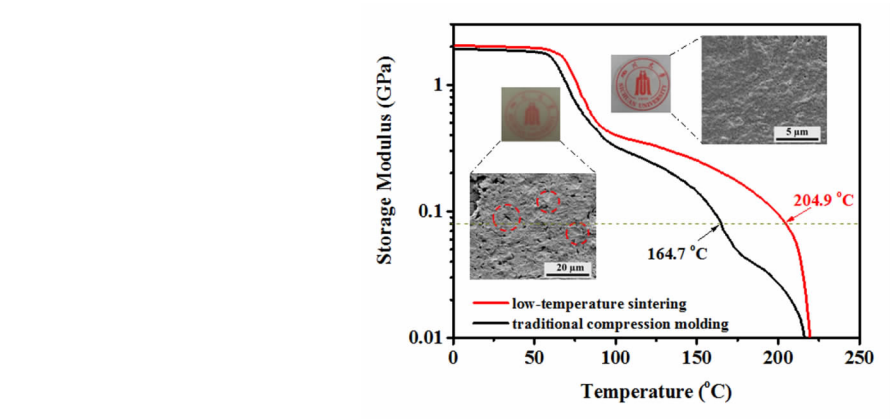


图 9 传统热压成型和低温烧结合成 SC-PLA 结构与性能对比图

Figure 9 Properties of SC-PLA sheet processed by traditional compression molding at 240℃ and low-temperature sintering at 210℃

3 结论与展望

综上所述,随着新材料的不断涌现,高分子材料加工成型方法也需要随之不断发展和创新。针对采用传统加工方法难以加工成型的高分子材料,可以采用借鉴粉末冶金技术的烧结成型方法来加工成型。本文以 PTFE、UHMWPE 和 SC-PLA 的加工成型方法,综述了烧结成型加工方法在 高分子材料中的应用。PTFE 和 UHMWPE 的烧结成型技术相类似,都是为了克服粉末原料在熔融状态下粘度极高、流动性差的缺点,经过 70 年左右的发展,其烧结工艺发展已经比较成熟,烧结成型机理也有较多研究,其烧结温度高于粉末原料熔点,原始粉末是通过熔融、分子链扩散、链缠结以及重结晶而粘接在一起的。而 SC-PLA 是最近三十年发展起来的极具潜力的生物基可降解型高分子材料,为了克服 SC 晶体熔融稳定性差、在高温加工易降解的缺点,我们提出了一种全新的低温烧结合成型方法。其烧结温度低于 SC 晶体的熔融温度,在烧结过程中,粉末颗粒之间的 PLLA 和 PDLA 分子链相互扩散,在界面处再结晶,形成新的 SC 晶体,从而使粉末颗粒之间粘接在一起。通过该方法制备的 SC-PLA 不仅具有高的结晶度(55%)和 SC 晶体含量(100%),而且 PLA 分子链的降解被有效地抑制,所得制品具有良好的透明性、耐热性、耐水解性、优异的力学性能。但目前 SC-PLA 烧结合成型尚处于探索阶段,还存在诸多待解决的问题,如工艺条件、影响因素、理论模型等。随着研究的深入,该方法今后有望在制备多功能、高性能 SC-PLA 材料及其复合材料方面发挥巨大的作用,具有重要的应用前景。

参考文献:

[1] Tan B H, Muiruri J K, Li Z, He C. ACS Sustainable Chem Eng, 2016, 4(10): 5370~5391.

[2] Slager J, Domb A J. Adv Drug Deliver Rev, 2003, 55(4): 549~583.

[3] Bai D Y, Liu H L, Bai H W, Zhang Q, Fu Q. Sci Rep, 2016, 6: 20260.

[4] Rae P J, Dattelbaum D M. Polymer, 2004, 45(22): 7615~7625.

[5] Zhang X, Wang X, Cao G, Pan D, Xia Z. Appl Phys A, 2009, 97(4): 859~862.

[6] Jauffrès D, Lame O, Vigier G, Doré F. Polymer, 2007, 48(21): 6374~6383.

[7] 陈旭, 回素彩. 塑料工业, 2005, 33(10): 38~40.

[8] Ariawan A B, Ebnesajjad S, Hatzikiriakos S G. Powder Technol, 2001, 121(2/3): 249~258.

[9] Canto R B, Schmitt N, De Carvalho J, Billardon R. Polym Eng Sci, 2011, 51(11): 2220~2235.

[10] 汪萍. 工程塑料应用, 2001, 29(3): 19~21.

- [11] 俞建卫,李卫荣,焦明华,马少波,刘焜. 轴承, 2007, (8): 24~27.
- [12] 谭清明. 润滑与密封, 2009, 34(7): 121~123.
- [13] Muller J D, Bousmina M, Maazouz A. Macromolecules, 2008, 41(6): 2096~2103.
- [14] Gamboni O C, Riul C, Billardon R, Bose F W W, Schmitt N, Canto R B. Polymer, 2016, 82: 75~86.
- [15] Rezaei M, Ebrahimi N G, Kontopoulou M. Polym Eng Sci, 2005, 45(5): 678~686.
- [16] Deplancke T, Lame O, Rousset F, Aguilu I, Seguela R, Vigier G. Macromolecules, 2014, 47(1): 197~207.
- [17] Deplancke T, Lame O, Rousset F, Seguela R, Vigier G. Macromolecules, 2015, 48(15): 5328~5338.
- [18] Ochoa I, Hatzikiriakos S G. Powder Technol, 2004, 146(1/2): 73~83.
- [19] Zhao Z H, Chen J N. Compos Part B-Eng, 2011, 42(5): 1306~1310.
- [20] Jiang H, Chen L, Chai S, Yao X, Chen F, Fu Q. Compos Sci Technol, 2014, 103: 28~35.
- [21] 宋晓聪,邹素华,王华山. 塑料科技, 2016, 44(5): 28~31.
- [22] 李常峰,蒋炳炎,侯文潭,刘小超. 塑料工业, 2011, 39(1): 88~90.
- [23] 张华鹏,朱海霖,王峰,郭玉海. 膜科学与技术, 2013, 33(1): 17~21.
- [24] Glaris P, Coulon J F, Dorget M, Poncin E F. Polymer, 2013, 54(21): 5858~5864.
- [25] Huang Y, Huang Q L, Liu H, Zhang C X, You Y W, Li N N, Xiao C F. J Membrane Sci, 2017, 523: 317~326.
- [26] Deplancke T, Lame O, Barrau S, Ravi K, Dalmas F. Polymer, 2017, 111: 204~213.
- [27] Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, Hyon S. Macromolecules, 1987, 20(4): 904~906.
- [28] 柏栋予,王柯,白红伟,张琴,傅强. 高分子学报, 2016, (7): 843~849.
- [29] Tsuji H. Macromol Biosci, 2005, 5(7): 569~597.
- [30] He Y, Xu Y, Wei J, Fan Z, Li S. Polymer, 2008, 49(26): 5670~5675.
- [31] Bai H, Liu H, Bai D, Zhang Q, Wang K, Deng H, Chen F, Fu Q. Polym Chem, 2014, 5(20): 5985~5993.
- [32] Fukushima K, Kimura Y. Polym Int, 2006, 55(6): 626~642.
- [33] Bao R Y, Yang W, Jiang W R, Liu Z Y, Xie B H, Yang M B, Fu Q. Polymer, 2012, 53(24): 5449~5454.
- [34] Arias V, Odelius K, Albertsson A C. Macromol Rapid Commun, 2014, 35(22): 1949~1953.
- [35] Na B, Zhu J, Lv R, Ju Y, Tian R, Chen B. Macromolecules, 2014, 47(1): 347~352.
- [36] Purnama P, Kim S H. Macromolecules, 2010, 43(2): 1137~1142.

Recent Progress on Sintering Molding of Polymers

BAI Dong-yu, BAI Hong-wei, FU Qiang*

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

Abstract: Inspired by powder metallurgy, sintering molding method has been developed to processing polymers with extremetly high melt viscosity and low degradation temperature. The polymer sintering is generally carried out by powder melting and chain diffusion, and the sintering temperature is above the melting temperature of the polymers. In this review, sintering conditions and sintering mechanism involved in the sintering of polytetrafluoroethylene (PTFE) and ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) are systematically introduced. Moreover, the application of the sintering technology in the fabrication of multifunctional materials are also discussed. Most importantly, in order to overcome the poor melt stability as well as serious degradation of stereocomplexed polylactide (SC-PLA) after complete melting, our research group proposed a novel low-temperature (lower than the melting temperature stereocomplex (SC) crystallite) sintering technology for SC-PLA. During the sintering process, the powdery SC-PLA particles are welded by the formation of new SC crystallite at the interface. The research progress are also highlighted.

Key words: Sintering; Polylactide; Stereocomplex; Polytetrafluoroethylene; Ultra high molecular weight polyethylene