

聚合物在受限层空间中的形态结构演变及相关性能研究进展

方文祥, 沈佳斌, 李 姜, 吴 宏, 张先龙, 陈 蓉, 郭少云*

(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要:自然界中的层状有序结构如强韧的贝壳、树木等, 往往带来优异的性能或特殊的功能。作为仿生材料学在聚合物加工成型技术中的应用, 聚合物微纳层共挤出技术是通过特殊的流道设计对聚合物熔体进行多次强制分割叠加, 来制备高性能交替多层聚合物材料的新方法。层倍增单元对熔体的多重力场作用, 为多相多组分体系形态的原位调控提供了可能。而通过两相交替层状排布形成的受限层空间和丰富的层界面不仅赋予了材料独特的力学、光电、阻隔等性能, 还为聚合物结晶调控提供了理想的研究模型。本文简要综述了近年来在层倍增过程中聚合物的形态结构演变及其对相关性能影响方面的研究进展。

关键词:微纳层共挤出; 多重力场; 受限结晶; 结构演变; 物理性能

聚合物微纳层共挤出技术最早于上世纪 70 年代由美国陶氏(DOW)化学公司开发^[1~4], 随后美国 Case Western Reserve 大学的 Anne Hiltner 和 Eric Baer 教授团队在微纳多层复合材料领域进行了广泛而深入的研究, 其中有两项成果发表在 *Science* 上, 主要涉及力学^[5]和阻隔性能^[6]。近几年来, 随着对微纳层共挤出技术的深入研究, 交替多层复合材料的应用领域逐步从力学^[5, 7]、光学^[8]、阻隔等向导电^[9]、介电^[10]、阻尼^[11]、隔声^[12]、形状记忆^[13]等方向发展, 展现出微纳层状复合材料在聚合物高性能化和功能化领域的巨大潜力和应用前景。

作者所在课题组从 2005 年开始研发微纳层共挤出技术, 基于交替多层材料的微观结构特点, 对填料和聚合物在受限空间中的形态结构演变以及多层复合材料结构与性能关系等开展了深入研究。本文将对作者以及国内外相关团队近年来在该领域取得的最新进展进行综述。

1 微纳层共挤出技术简介

图 1(a)为微纳层共挤出系统示意图^[14], 主要由两台挤出机、连接器、共挤模块、层倍增单元(LMEs)和牵引定型装置组成。首先, A、B 两种组分的熔体分别由两台挤出机挤出, 经连接器在共挤模块汇流成两层熔体之后, 进入 LMEs, 每个 LME 将熔体沿垂直方向分割, 再沿水平方向扩展, 最后再次叠加, 在总厚度不变的情况上, 层数变为原来的两倍, 单层厚度减薄二分之一。层倍增单元这一特殊的流道设计, 使得经过 n 个层倍增单元的熔体, 冷却定型后可以得到 $2^{(n+1)}$ 层 ABAB 交替多层复合材料。近年来, 作者所在团队基于流道模拟结果对熔体在层倍增单元中的流动稳定性、层倍增效率等不断进行改善, 已可制备得到最高层数达 32768 层的交替多层复合材料。

2 层倍增单元的复合力场作用对聚合物相形态及无机粒子分散取向的原位调控

通过流道分析发现, 熔体在层倍增单元中进行反复切割、叠加时将受到多重力场作用, 这为在挤出过程中原位调控聚合物的形态结构以及无机填料的分散取向提供了可能。

图 2(a-d)为聚丙烯(PP)/尼龙 6(PA6)(95/5, %(wt)/%(wt))共混物经过 0、1、3、9 个层倍增单元挤

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.003

收稿:2017-06-30;修回:2017-08-07;

基金项目:国家自然科学基金(51420105004, 51227802, 51673136, 51421061);

* 通讯联系人, E-mail: nic7702@scu.edu.cn.

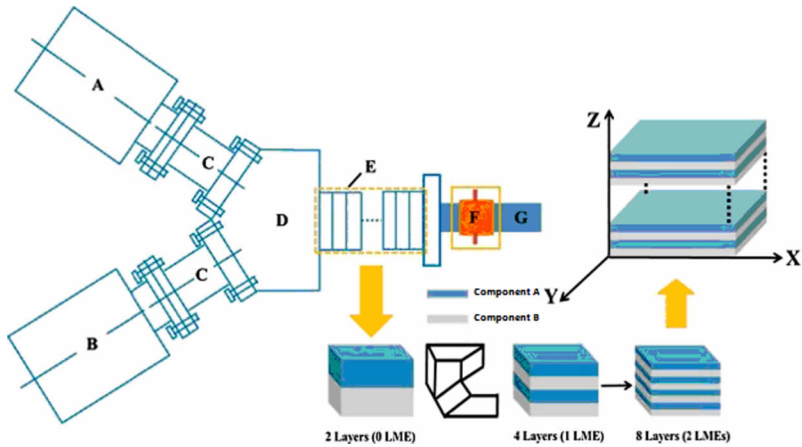


图 1 微纳层共挤出系统示意图

A、B 为单螺杆挤出机；C 为连接器；D 为共挤模块；E 为层倍增单元；F 为牵引和冷却模块；G 为挤出样^[14]

Figure 1 Schematic of microlayer coextrusion system

(A and B) single screw extruder; (C) connector; (D) coextrusion block; (E) layer-multiplying elements (LMEs);
(F)rolling and cooling block; (G) extrudate^[14]

出后用热二甲苯萃取产物的 SEM 形貌图^[15]。可以看出,尼龙 6 分散相在层倍增单元作用下逐渐被拉伸、细化。当层倍增单元数达到 9 个时,得到大量具有高长径比的 PA6 微纤,平均直径约 $1.1\mu\text{m}$ 。由此说明,层倍增单元流道尺寸变化带来的收敛作用使聚合物熔体在流动过程中受到拉伸剪切作用,从而迫使分散相在基体中“原位”成纤,如图 2(e)所示。此外,分散相的形态演变也对共混体系力学性能产生了显著影响。图 2(f)和(g)的拉伸数据显示,随着层倍增单元个数的增加,尼龙相的微纤化对共混物屈服强度影响不大,但拉伸强度和断裂伸长率分别提高了近 50%和 110%。这主要是由于分散相的细化和取向使相界面逐渐平行于拉伸方向,从而有效改善了体系的拉伸变形能力。随着应变硬化的增强,体系的拉伸强度也显著提高。

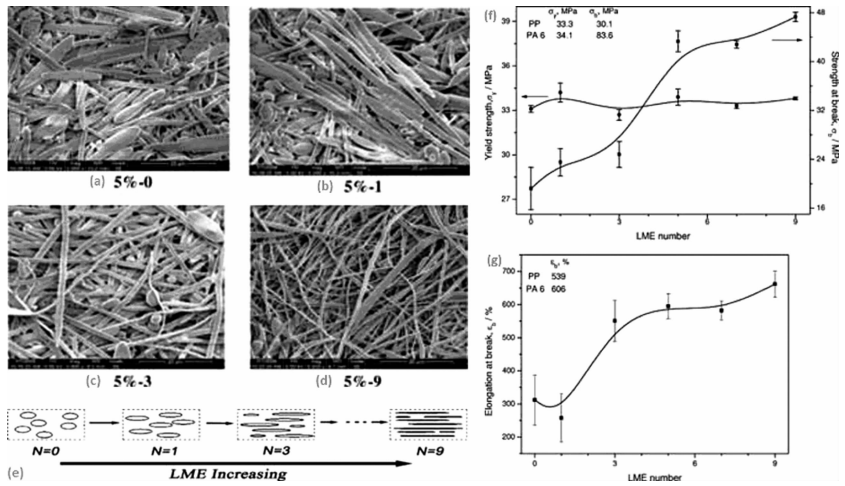


图 2 (a-d)含 5%(wt)PA6 的 PP/PA6 共混物经 0、1、3、9 个层倍增器后的 SEM 图;(e)分散相随着层倍增器个数增加的形态演变示意图;(f-g)LMEs 数对 PP/PA6 共混物拉伸性能的影响^[15]

Figure 2 (a-d)SEM images of PP/PA6 blends with 5%(wt) PA6 prepared with 0, 1, 3 and 9 LMEs;

(e) Schematic of the morphological development of the dispersed particles with increasing LME numbers;

(f-g)Effect of the number of LMEs on the tensile properties of PA6/PP blends^[15]

层倍增单元对聚合物熔体的多重力场作用甚至还能对单种聚合物微观结构进行调控。聚乳酸 (PLA) 因其具有优良的生物可降解性和相容性, 在生物医药和食品包装等领域拥有良好的应用前景。然而, 在实际使用中也存在低韧性、不耐热等问题。传统的加工方法通常需要引入第二组分^[16], 这又可能对其加工性以及生物可降解性和相容性产生负面影响。Yi 等^[17] 利用层倍增单元对聚合物熔体特殊的拉伸层叠效应, 使分子链高度取向, 制备得到了特殊的交替多层 shish-kebab 结构 (如图 3(a) 所示)。结晶机理的研究表明, 在反复的“分层-叠加”过程中形成的沿流动方向平行排布的高取向结晶体 (shish) 可进一步作为附生成核点诱导垂直排列的 kebab 片晶的生成 (如图 3(b) 所示)。图 3(c) 表明, 这种交替多层 shish-kebab 结构的生成使 PLA 的拉伸强度和断裂伸长率均得到大幅提高, 层界面处出现的分层和滑移现象以及细化的晶粒尺寸是其韧性提升的主要原因。

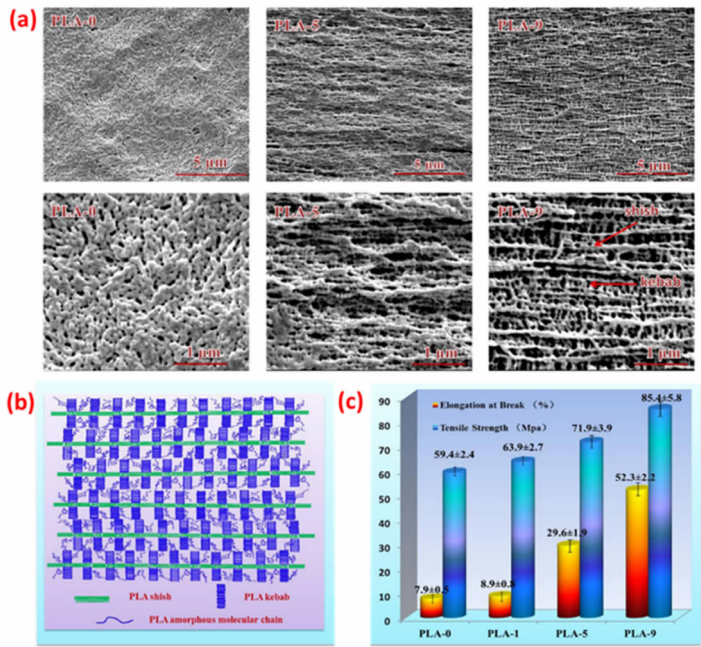


图 3 (a)挤出的 PLA-0、PLA-5、PLA-9 (0、5、9 代表 LMEs 的数目) 的结晶结构在不同分辨率 (20000 $\times$) 和 (80000 $\times$) 下的 SEM 照片; (b) 纯 PLA 多层组装 shish-kebab 结构示意图; (c) 经过 0、1、5、9 个 LMEs 的样品的拉伸强度和断裂伸长率的对比图^[17]

Figure 3 (a) SEM images of the crystalline structure in as-extruded PLA-0, PLA-5, and PLA-9; (b) Structural schematic of the multilayer-assembled shish-kebab structure in neat PLA; (c) Comparison of tensile strength and elongation at break among PLA-0, PLA-1, PLA-5, and PLA-9^[17]

层倍增器的收敛拉伸作用不仅可调控聚合物的相形态, 也可调节无机粒子在聚合物中的取向分布。He 等^[18] 研究了一维短玻纤在层倍增单元的剪切力场下的取向变化及其对高密度聚乙烯 (HDPE) 基复合材料断裂行为的影响。如图 4(a-c) 所示, 根据 SEM 结果, 随着层倍增器的增多, 短玻纤沿着挤出方向的取向程度越来越高。在 8 个层倍增单元的作用下, 流道内强烈的拉伸和剪切力场作用使大部分短玻纤几乎沿挤出方向平行排列。玻纤取向对复合体系沿流动 (MD) 和垂直流动 (TD) 方向的断裂行为的影响可以通过基本断裂功进行表征。由图 4(d) 可以看到, 对于同一试样, MD 方向的比基本断裂功 w_c 均高于 TD, 而随着玻纤取向度提高, MD 方向的 w_c 逐渐提高, 而 TD 方向则逐渐降低。这主要是由于沿纤维取向方向的断裂方式为纤维的断裂和拔出, 而垂直于纤维取向方向则主要为基体与纤维间的脱粘。由于基体与纤维的界面粘接强度较低, 因而 MD 方向比 TD 方向的断裂需要更多的能量。

有机改性的蒙脱土 (OMMT) 层间距虽然较大, 但由于 PP 与其极性的不同, 通常需要加入相容剂改

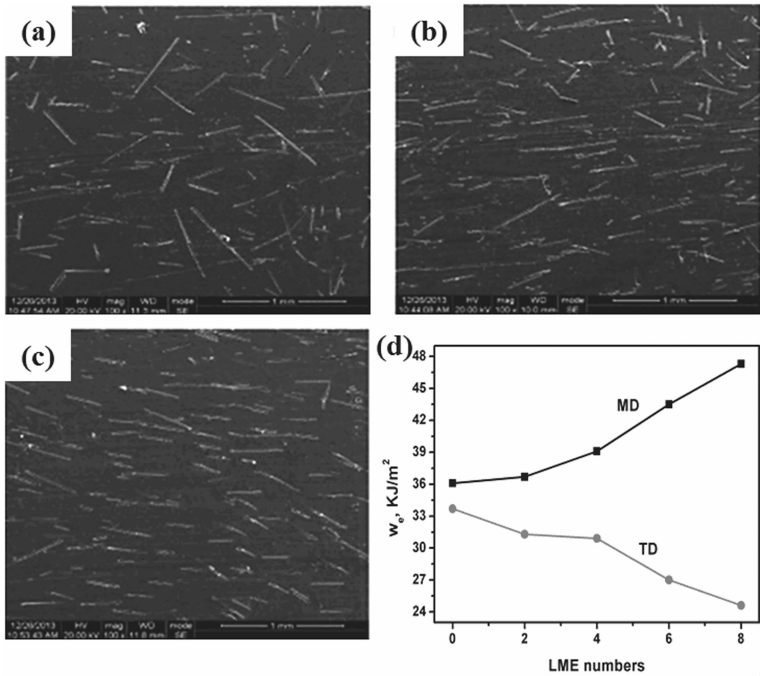


图 4 (a-c)分别经过 0、4、8 个 LMEs 的 HDPE/短玻纤复合材料沿挤出方向的玻纤取向 SEM 图；

(d)HDPE/短玻纤复合材料沿 MD 和 TD 方向的基本断裂功^[18]

Figure 4 (a-c)SEM images and the fiber orientation distributions of HDPE/SGF composites along MD；

(d)EWF parameters of HDPE/SGF composites along MD and TD^[18]

善复合材料相容性,或者是通过强烈的加工手段以及延长熔体的停留时间等方法来实现 OMMT 的插层或剥离,得到纳米级分散的复合材料。Lei 等^[19]研究发现,利用层倍增单元强烈的力场作用同样可能达到相似的效果。如图 5 所示,对于未使用层倍增单元的体系,OMMT 大量团聚;而使用 6 个层倍增单元后,可以清晰地看到单片层的 OMMT 分散在基体中。OMMT 分散剥离程度的增加对复合材料力学性能也产生了显著影响。与未使用层倍增单元的体系相比,使用 6 个层倍增单元后,不仅未影响试样的断裂伸长率,而且使拉伸强度从 24MPa 提高到了 29MPa,拉伸模量的提高幅度更是达到了 83%。分析认为,OMMT 的良好分散有利于应力在填料与基体间的传递,从而使复合材料抵抗外力的能力大幅提高。

类似地,利用层倍增单元的复合力场作用还可以对碳纳米管^[20]、氮化硼^[21]、云母^[12]等粒子的分散取向进行调控,从而构筑更为完善、密集的功能网络,使复合材料具有更为优异的导电、导热、隔音等性能。

3 层状受限空间对聚合物结晶结构及分散相形态的调控

利用微纳层共挤出技术制备的交替多层材料,因其层数可调控,单层厚度可以从几微米低至几十纳米,因而为聚合物在受限空间中的结晶行为研究提供了理想模型。

Luo 等^[14]制备了 PP/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)交替多层材料。层数从 2 层增加到 128 层,PP 层的单层厚度从 557 μm 降至 12 μm 。图 6(a-c)是 8、32 及 128 层材料的偏光照片($\times 500$)。从图中可以清楚地看到,大量双折射球晶无规分布在 8 层样品的 PP 层中,其晶体形态与纯 PP 中的一致。当层数增加至 32 层,这些球晶倾向于沿着层界面方向挨个排列,具有一定的有序性。继续增加层数至 128 层,球晶表现出与低层数样品不一样的形貌。为此,将 8 层和 128 层样品沿挤出方向的断面用刻蚀液刻掉非晶区,在 SEM 下进一步比较了二者晶体形貌的差异。在 8 层样品的 SEM 照片中(如图 6(a₁~a₃)所示),球晶无规分布在 PP 层中,其平均直径在 50 μm 左右,远远小于此时 PP 层的层厚(150 μm)。而在 128 层样品的 PP 层中则形成了变形的球晶(如图 6(c₁~c₃)所示)。这种变形球晶在厚度方向上的尺寸等同于 PP

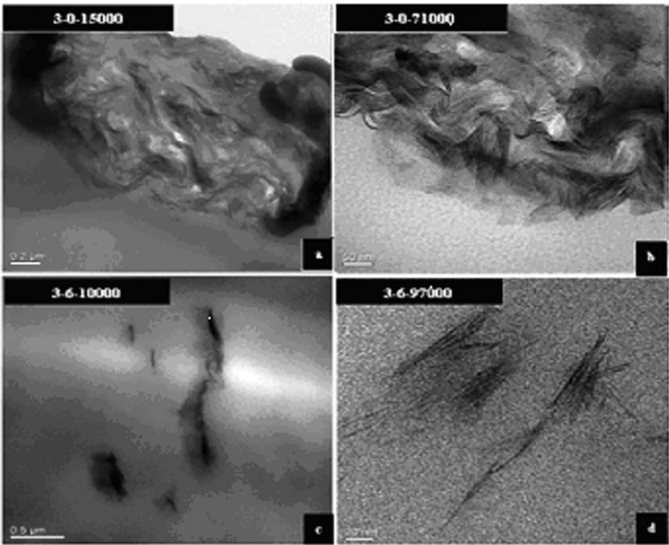


图 5 经(a,b)0 个和(c,d)6 个 LMEs 挤出得到的 PP/OMMT 复合材料的 TEM 图^[19]

Figure 5 TEM micrographs of PP/OMMT composites prepared by applying (a, b) 0 LMEs, (c, d) 6 LMEs^[19]

层的厚度($12\mu\text{m}$),而在平行界面方向的尺寸超过了 $62\mu\text{m}$ 。采用同样方法对 128 层样品沿垂直挤出方向的断面进行观察也可以得到类似的形貌,说明微米级的受限层空间即可以使完整球晶变形成碟状球晶。

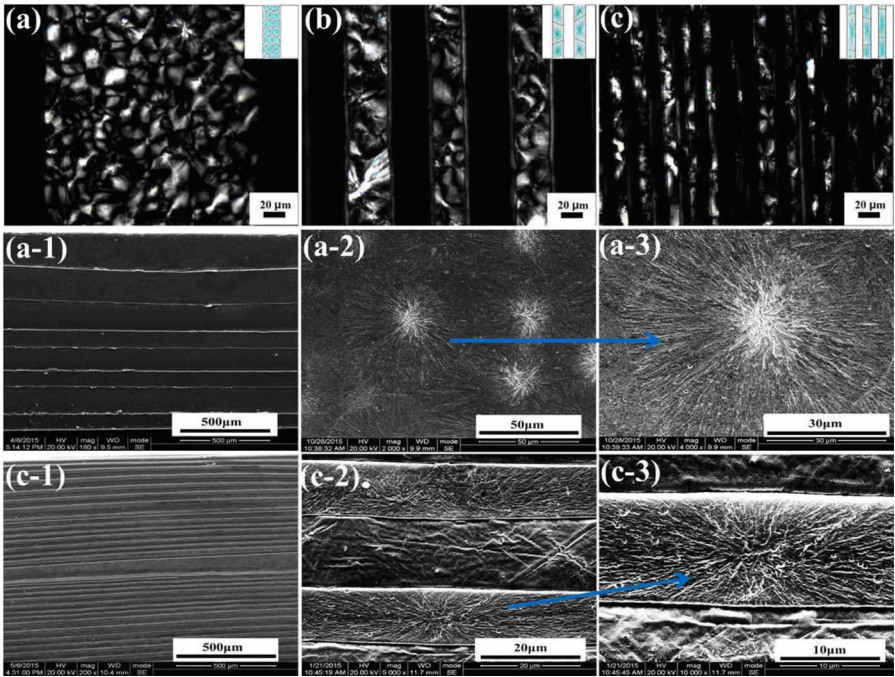


图 6 (a-c)8、32 和 128 层 PP/EVA 材料的 POM 照片($\times 500$);(a1-a3)8 层 PP/EVA 样品沿挤出方向的 SEM 照片;
(c1-c3)128 层 PP/EVA 样品沿挤出方向的 SEM 照片^[14]

Figure 6 (a-c)POM images ($\times 500$) of 8-, 32-and 128-layer PP/EVA materials; SEM images of (a1-a3) 8-and
(c1-c3) 128-layer PP/EVA materials along extrusion direction^[14]

对于半结晶性聚合物,晶区与非晶区密度的差异,容易引起光线在材料内部发生折射与散射现象。

为了提高制品的透明性,常用的方法是通过加入成核剂降低晶粒尺寸^[22, 23]。通过对上述三个层数试样的透光率进行测试发现(如图 7(a,b)所示),随着层数的增加,总透光率(T_{total})保持不变,但直射透光率(T_{trans})逐渐提高,散射透光率(T_{def})逐渐降低,材料透明性逐渐改善。这是由于高层数样品中的“碟状”球晶平行于层界面取向排列(与入射光方向垂直)更有利于减弱光散射,导致更多的光线可以直接穿过样品,因而在宏观上表现出更高的透明性(如图 7(c)所示),这为高透明 PP 材料的制备提供一条新的思路。

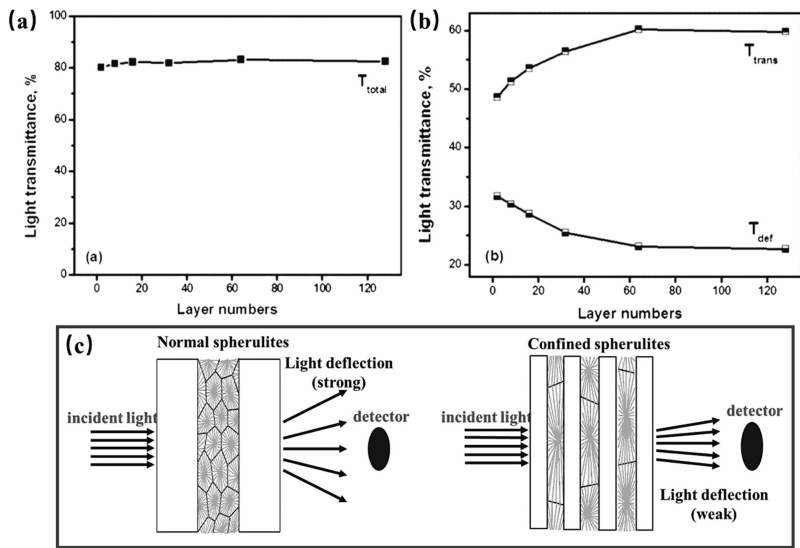


图 7 (a,b) 层数对 PP/EVA 多层样品 T_{total} 、 T_{trans} 和 T_{def} 的影响;(c) 光线在低层数和高层数试样中的传输机理示意图^[14]

Figure 7 (a, b) T_{total} , T_{trans} and T_{def} of PP/EVA multilayer specimens as a function of layer numbers; (c) Schematic of the light transmittance in the specimens with low and high layer numbers^[14]

Wang 等^[6]利用微纳层共挤出技术制备了聚氧化乙烯(PEO)/乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)交替多层材料,并借助原子力显微镜(AFM)对纳米尺度受限空间中 PEO 的结晶结构进行了分析。结果表明(如图 8(a-d)所示),通过调控层数和层厚比,PEO 单层的厚度从 $2\mu\text{m}$ 降至 20nm ,PEO 在纳米空间中的结晶成核和生长过程受到极大影响,结晶形态从三维球晶转变为平行界面排布的二维单层片晶。气体阻隔测试结果显示,氧气渗透系数降低近两个数量级(如图 8(e)所示)。分析认为,二维单层片晶的生成,有利于增加小分子在多层膜厚度方向的传输路径,从而使材料的阻隔性能显著改善。

近年来,关于微纳层结构中的受限结晶行为研究已经涵盖了大部分主要的半结晶聚合物,包括 PE^[24]、聚己内酯^[25]、聚偏氟乙烯及其共聚物^[26,27]等。研究结果均显示,球晶的生长将在微纳受限层空间中受到限制,从而形成大量面内(in-plane)取向晶体。实际上,受限层空间同样可以对尺度更大的分散相形态进行调控。例如,Gupta 等^[28]将一种低玻璃化温度的磷酸盐玻璃(Pglass)与马来酸酐接枝的 PP (PPMAH)共混后与纯 PPMAH 进行微(纳)层共挤出,制备了 17 层和 129 层的交替层状复合材料。如图 9 中的 SEM 图所示,由于 Pglass 本身尺度较小,层数变化对其形态影响并不明显,两种材料的氧气渗透系数几乎相同。但在 155°C 下被双向拉伸至 3×3 后,Pglass 沿拉伸平面发生了变形,由球状变为片状结构,而且层数越高,Pglass 在受限层空间中的变形越大,大量高长宽比的片状结构有利于延长气体分子的扩散路径。气体阻隔性能测试结果显示,拉伸使两种材料的氧气渗透系数均发生了下降,但 129 层样比 17 层样多降低了近 1 个数量级。

4 层界面对聚合物结晶形态及其性能的影响

交替多层材料的另一结构特点是界面丰富,因此可以通过在其中一层中加入成核剂对相邻层聚合物

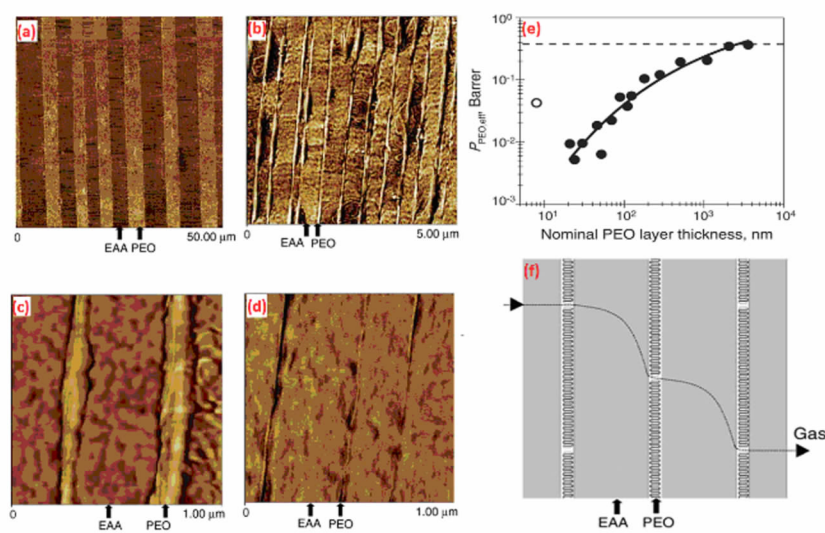


图 8 EAA/PEO 多层薄膜截面的 AFM 相图

(a)33 层 EAA/PEO 膜(50/50),单层 PEO 厚度为 3.6 μm ; (b-c)1025 层 EAA/PEO 膜(70/30),单层 PEO 厚度为 110nm;
(d)1025 层 EAA/PEO 膜(90/10),单层 PEO 厚度为 20nm; (e) PEO 层厚对氧气渗透系数的影响;
(f)PEO 层厚度为 20nm 时的 EAA/PEO 多层薄膜气体渗透路径示意图^[6]

Figure 8 AFM phase images of the cross sections of layered EAA/PEO films

(a)EAA/PEO film with 50/50 composition, 33 alternating layers, and nominal PEO layer thickness of 3.6 μm ;
(b-c) EAA/PEO film with 70/30 composition, 1025 alternating layers and nominal PEO layer thickness of 110nm;
(d)EAA/PEO film with 90/10 composition, 1025 alternating layers, and nominal PEO layer thickness of 20nm;
(e) The effect of layer thickness on oxygen permeability; (f) A schematic showing the gas diffusion pathway through the layered assembly with 20-nm-thick PEO layers^[6]

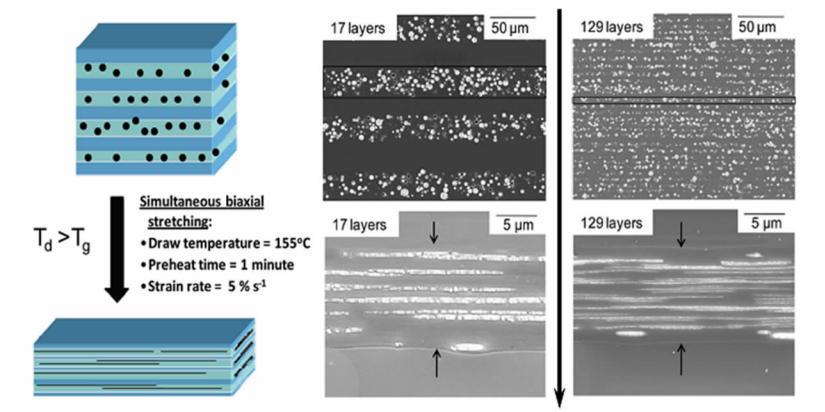


图 9 17 和 129 层 Pglass/PP 多层膜拉伸前后试样断面的 SEM 图^[28]

Figure 9 SEM images of the cross sections of 17-and 129-layer Pglass/PP films with 10%(vol) Pglass before and after biaxially stretched to 3 $\times$ 3^[28]

的结晶行为进行调控。例如,Yang 等^[29]将 β 成核剂与 PP 熔融造粒形成的 β -PP 与 PP 进行微纳层共挤出,实现了 β 成核剂在 PP 中的多层分布,并研究了层结构对 PP 结晶行为的影响。如图 10 所示,由于 β 成核剂的异相成核作用,在 PP 层靠近层界面附近得到了 β 横晶结构。当层数从 2 层增加至 64 层,界面数随之增多,单层厚度减薄, β 横晶几乎充满整个 PP 层,通过 XRD 计算得到的 β 晶含量从 49.6% 增至 83.4%。

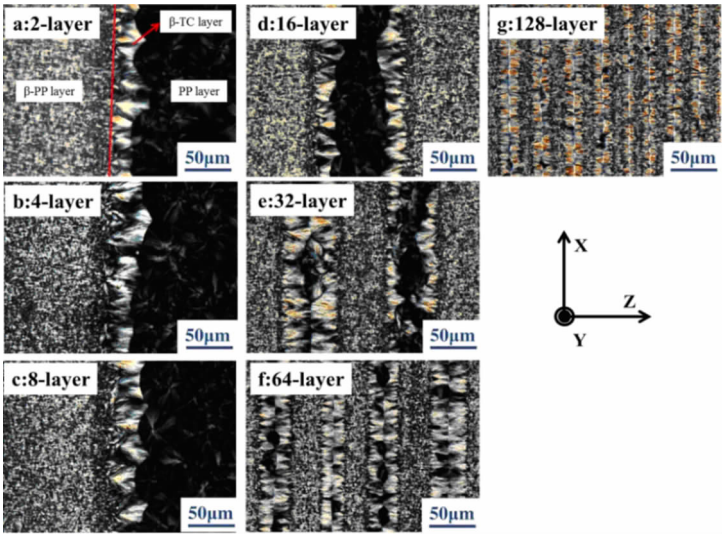


图 10 不同层数下 PP/β-PP 多层材料沿挤出方向断面的偏光照片^[29]
Figure 10 POM photographs of PP/β-PP multilayer samples with different layer numbers^[29]

表 1 列出了 β-PP 单层和 PP/β-PP 多层材料的力学性能测试结果。与含有相同含量成核剂的单层材料相比,128 层试样的断裂伸长率提高了 578%,弯曲模量提高了 21%,冲击强度提高了 91%。由此说明,高取向横晶结构和高含量 β 晶的形成使材料的强度及韧性均显著改善。Yang 等^[33]通过研究发现(如图 11 所示),β 横晶在单轴拉伸过程中,首先将发生晶片的分离、破碎,然后逐渐向 α 晶转变,这一过程将吸收大量的能量,从而使材料的拉伸变形能力得以大幅提高。

表 1 经 130℃ 退火 2h 后 β-PP 单层和 PP/β-PP 多层材料的力学性能^[29]

Table 1 Mechanical properties of unstratified and layered samples after thermally treated at 130℃ for 2h ^[29]					
样品	屈服强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	冲击强度/(kJ•m ⁻²)
非层状	32.4±0.7	90.1±7.3	37.0±1.7	1256.8±60.4	2.44±0.28
2 层	36.3±1.5	29.2±6.0	39.4±1.2	1322.5±39.7	2.14±0.27
4 层	35.0±0.7	91.8±14.2	40.0±1.1	1283.1±34.3	2.55±0.19
8 层	34.6±0.8	166.4±26.1	39.6±0.7	1383.5±25.3	2.92±0.42
16 层	34.3±0.8	237.6±24.0	41.6±0.8	1446.4±48.1	3.58±0.36
32 层	34.0±0.8	343.6±35.2	42.4±1.1	1460.9±24.7	3.66±0.34
64 层	33.3±0.4	667.3±44.7	42.7±1.1	1519.7±28.3	4.30±0.36
128 层	33.4±0.3	610.6±45.1	43.1±0.7	1525.3±38.4	4.65±0.45

5 结论与展望

微纳层共挤出技术不仅仅将物理或化学性质截然不同的两种聚合物交替层叠为成千上万层的复合材料,更为重要的是,其创造的尺度从微米到纳米的受限层空间,为调控填料分散,聚合物相形态以及受限结晶形态演变和界面结晶的研究提供了便捷而高效的手段。研究表明,层倍增单元内特殊的复合力场有利于填料的分散或取向,有利于分散相形态的演变,半结晶聚合物的结晶形态随受限层空间的尺度发生变化,大量的二维层界面也拓宽了界面诱导结晶的研究领域。形态结构演变的研究带来的是微纳多层复合材料力学、光学、导热、导电、阻隔等性能的极大提高。相信,随着对微纳层共挤出技术理解的进

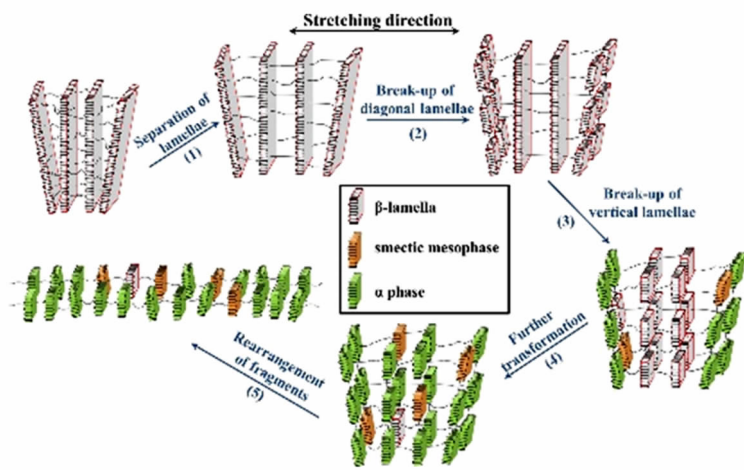


图 11 β -横晶在单轴拉伸过程中的结构演变示意图^[30]

Figure 11 Schematic representation of the structural evolution of β -TC during uniaxial stretching^[30]

一步加深,其在航空航天、国防军事、电子信息等高科技领域的应用将越来越广泛。

参考文献:

- [1] Schrenk W. USP 3773882. 1973.
- [2] Schrenk W J. USP 3884606. 1975.
- [3] Wang H, Keum J K, Hiltner A, Baer E. Macromol Rapid Commun, 2010, 31(4): 356~361.
- [4] Schrenk W J, Alfrey Jr T. Polymer Blends. New York: Academic Press, 1978, 129~165.
- [5] Baer E, Hiltner A, Keith H. Science, 1987, 235: 1015~1023.
- [6] Wang H, Keum J K, Hiltner A, Baer E, Freeman B, Rozanski A, Galeski A. Science, 2009, 323(5915): 757~760.
- [7] Gregory B, Hiltner A, Baer E, Im J. Polym Eng Sci, 1987, 27(8): 568~572.
- [8] Weber M F, Stover C A, Gilbert L R, Nevitt T J, Ouderkirk A J. Science, 2000, 287(5462): 2451~2456.
- [9] Gao W, Zheng Y, Shen J, Guo S. ACS Appl Mat Interfaces, 2015, 7(3): 1541~1549.
- [10] Zhu J, Shen J, Guo S, Sue H-J. Carbon, 2015, 84: 355~364.
- [11] Zhang F, Guo M, Xu K, He G, Wu H, Guo S. Compos Sci Technol, 2014, 101: 167~172.
- [12] Xia L, Wu H, Guo S, Sun X, Liang W. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2016, 81: 225~233.
- [13] Zheng Y, Dong R, Shen J, Guo S. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(2): 1371~1380.
- [14] Luo S, Yi L, Zheng Y, Shen J, Guo S. Eur Polym J, 2017, 89: 138~149.
- [15] Shen J, Wang M, Li J, Guo S. Polym Adv Technol, 2011, 22(2): 237~245.
- [16] Zhou S Y, Niu B, Xie X L, Ji X, Zhong G J, Hsiao B S, Li Z M. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(11): 10148~10159.
- [17] Yi L, Luo S, Shen J, Guo S, Sue H-J. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(4): 3063~3073.
- [18] He G, Li J, Zhang F, Wang C, Guo S. Compos Sci Technol, 2014, 100: 1~9.
- [19] Lei F, Yang S, Yang M, Li J, Guo S. Polym Bull, 2014, 71(12): 3261~3273.
- [20] Wen M, Sun X, Su L, Shen J, Li J, Guo S. Polymer, 2012, 53(7): 1602~1610.
- [21] Zhang X, Shen L, Wu H, Guo S. Compos Sci Technol, 2013, 89: 24~28.
- [22] Kristiansen P M, Gress A, Smith P, Hanft D, Schmidt H-W. Polymer, 2006, 47(1): 249~253.
- [23] Kristiansen M, Werner M, Tervoort T, Smith P, Blomenhofer M, Schmidt H-W. Macromolecules, 2003, 36(14): 5150~5156.
- [24] Zhang G, Lee P C, Jenkins S, Dooley J, Baer E. Polymer, 2014, 55(2): 663~672.
- [25] Zhang C, Chen X, Liu G, Wu H, Li J, Chen R, Guo S. RSC Adv, 2015, 5(120): 98999~99007.
- [26] Jordan A M, Lenart W R, Carr J M, Baer E, Korley L T. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(6): 3987~3994.
- [27] Mackey M, Flandin L, Hiltner A, Baer E. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2011, 49(24): 1750~1761.
- [28] Gupta M, Lin Y, Deans T, Baer E, Hiltner A, Schiraldi D A. Macromolecules, 2010, 43(9): 4230~4239.
- [29] Yang S, Yu H, Lei F, Li J, Guo S, Wu H, Shen J, Xiong Y, Chen R. Macromolecules, 2015, 48(12): 3965~3973.

[30] Yang S, Yu H, Li J, Guo S, Wu H, Shen J, Xiong Y, Chen R. ACS Omega, 2017, 2(3): 814~827.

Recent Progress of Structural Development and Related Properties of Polymer Materials in Confined Layer Spaces

FANG Wen-xiang, SHEN Jia-bin, LI Jiang, WU Hong, ZHANG Xian-long,
CHEN Rong, GUO Shao-yun*

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The layered structures widely existing in natural world such as shells or trees, often bring excellent performances or special features. As the application of biomimetic science in polymer processing field, micro/nanolayer coextrusion technology offers a new method to fabricate alternating multilayer polymers with good physical properties. By virtue of the special design of the flow channels, the polymeric melt would experience an iterative layer-multiplying process and be imposed by multiple stresses, which provides an opportunity to tailor the morphology and microstructure of polymer materials. Additionally, the confined layer spaces generated by the alternating multilayer structure not only endows excellent mechanical, optical, electrical and barrier properties, but also supplies an ideal model for researching polymer crystallization. This paper presents a review of the recent progress of structural development and related properties of polymer materials in confined layer spaces.

Key words: Micro/nanolayer coextrusion; Multiple stress; Confined crystallization; Structural development; Physical properties