

• 四川大学建校 130 周年特刊约稿 •

DOI:10.12454/j.jsuese.202600452



本刊网刊

塑料先进制造加工——王琪团队研究工作进展

陈 宁, 张楚虹, 刘 渊, 陈英红, 李 莉, 白时兵, 聂 敏, 李怡俊,
杨双桥, 徐大伟, 王 琪*

(先进高分子材料全国重点实验室(四川大学) 四川大学高分子研究所, 四川 成都 610065)

摘 要:塑料是重要的基础材料和新材料, 综合性能优良, 被广泛应用于国民经济各领域。中国塑料工业快速发展, 涉及的合成树脂工业、塑料机械工业和塑料加工工业, 均是国民经济重要支柱产业。塑料加工不是简单的成型技术, 而是高分子材料结构与性能设计和实现的科学。塑料加工是重要的制造业, 其科学前沿和面临的国家重大需求是: 1) 研究高性能化、功能化的塑料制品, 解决塑料高端制造问题; 2) 高值高效回收利用废弃塑料, 解决环境污染问题; 3) 发展非石油路线塑料, 解决原材料来源问题; 4) 高效利用自然界生物质材料, 解决资源利用问题; 5) 研究无卤阻燃塑料, 解决防火安全问题等, 亟需发展塑料先进制造加工新理论新技术新装备。本文综述了四川大学王琪团队在塑料先进制造加工方面的部分研究工作, 如固相力化学加工、3D 打印加工、微型注塑加工、塑料管旋转挤出加工、泡沫塑料加工、聚乙烯醇热塑加工、无卤阻燃塑料制备加工等, 团队研究新原理, 发展新技术, 研制新设备, 在加工外场作用下调控高分子材料结构, 实现塑料制品高性能和多功能, 实现工程化应用, 推动中国塑料加工行业科技进步和产业创新发展。

关键词:塑料先进制造加工技术; 固相力化学加工; 3D 打印; 微型注塑加工; 旋转挤出加工; 先进发泡技术; 聚乙烯醇热塑加工; 无卤阻燃塑料加工

中图分类号: TQ320.66

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2026)05-0045-18

新材料和先进制造是国家发展的关键基石与战略引擎, 不仅是推动产业升级、保障国家安全的核心要素, 也是培育新质生产力、抢占未来国际竞争制高点的重要支柱。塑料作为重要的高分子材料, 质轻、易加工、易实现高性能多功能, 综合性能优良, 被广泛应用于航空航天、现代交通、新能源、电子电气、建筑、农业、医疗等领域, 是重要的基础材料和新材料。2025 年, 中国塑料制品产量达 7 919.9 万 t (世界第一), 涉及的合成树脂工业、塑料机械工业和塑料加工工业均是国民经济重要支柱产业。

塑料需要经过加工形成制品。高分子材料的共价键、多层次结构、黏弹性及软物质特性, 使得塑料制品的最终结构和性能比其他材料更依赖于加工过程。在加工应力场、温度场作用下, 塑料大分子运动松弛再组织, 多层次多尺度结构形成、演变、定构, 决定制品的性能。因此, 塑料加工不是简单的成型技术, 而是高

分子材料结构与性能设计和实现的科学。

随着现代科技和国民经济的高速发展, 塑料先进制造加工作为中国制造的重要组成部分, 面向新的科学前沿和国家重大需求, 如: 研究高性能化、功能化的塑料制品, 解决塑料高端制造问题; 高值高效回收利用废弃塑料, 解决环境污染与资源循环利用问题; 发展非石油路线塑料, 解决原材料来源问题; 高效利用自然界生物质材料, 解决资源利用问题; 塑料无卤阻燃, 解决防火安全问题, 这些都迫切需要发展塑料先进制造加工新理论新技术新装备。

自 1953 年“中国塑料之父”徐僊院士创建四川大学高分子学科以来, 学科长期坚持高分子材料成型加工特色研究方向, 成长为以高分子材料高性能化和加工为特色的国内外高分子材料领域学科方向最全、规模最大的科技创新和人才培养基地之一, 也是四川大学长期重点支持发展的优势学科之一。

收稿日期: 2026-05-28 修回日期: 2026-07-14 网络出版日期: 2026-07-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(U24A20207; U21A2091; 52573042; 51933007; 51433006; 51127003; 51010004)

作者简介: 陈 宁(1979—), 男, 研究员. 研究方向: 塑料加工新原理新技术. E-mail: ningchen@scu.edu.cn

* 通信作者: 王 琪, 教授, 中国工程院院士, E-mail: qiwang@scu.edu.cn

本文总结了四川大学王琪研究团队在塑料先进制造加工研究方面的重要成果。团队始终坚持科学研究面向学科前沿、面向国民经济主战场、面向国家重大需求的观点,致力于塑料加工新理论新技术新装备的研究及工程化应用,针对塑料加工制品高性能、多功能、轻量化、精密化和生态化的学科研究前沿和国民经济的关键需求,历时数十年系统深入的研究,创造性地解决了塑料加工领域多个世界难题:1)发明了固相力化学加工新理论新技术新装备,突破了黏弹性高分子材料室温超细粉碎、快速微纳分散及交联型塑料部分解交联等关键技术瓶颈,规模化制备了系列聚合物基微纳米功能复合材料^[1];2)建立了聚合物微纳米功能复合材料3D打印^[2]、微型注塑^[3]和发泡加工^[4]等技术,制备了常规加工方法不能制备的高性能、多功能、复杂、微型和轻量化器件;3)固相力化学高效高值回收利用废弃塑料产业化成套装备和技术^[5],突破了废弃塑料环境污染治理难题;4)建立了旋转挤出加工理论^[6],发明了旋转挤出加工装备,制备了系列高性能塑料管^[7],推动了中国塑料管生产装备和技术的产业升级;5)创造性利用分子间氢键复合超分子方法,攻克聚乙烯醇(PVA)不能热塑加工的世界难题,首次全面实现了PVA热塑加工,制备了系列高性能多功能制品^[8];6)发明了基于分子复合方法的三嗪阻燃剂清洁制备及阻燃塑料加工关键技术^[9],建成万吨级生产线,制备了多种高性能无卤阻燃塑料。多项成果实现工程化应用,取得显著的经济和社会效益。

1 固相力化学加工

传统塑料加工装备实施熔体(液相)加工,不能加工交联型塑料;传统粉碎装备主要基于冲击力,不能室温粉碎黏弹性塑料,难以解决的世界难题有:规模化制备高分子基微纳米功能复合材料,有效回收利用废旧塑料,规模化固相高值化利用天然生物质材料。本团队基于高分子力化学基本原理,发明了以剪切力为主的固相力化学加工装备攻克上述难题,实现产业化应用。

1.1 固相力化学加工原理及装备

图1为固相剪切碾磨加工装备及高质高值回收废弃塑料案例。固相剪切碾磨加工装备核心部件为镶嵌式磨面,上下磨盘盘面平行排布上窄下宽的直角梯形磨齿,磨盘上下槽间交叠形成三维立体碾磨腔(图1(a)、(b))。磨面在一个周期转动中,二面夹角逐渐减小到0,类似三维剪,提供强大剪切力,使物料在强烈的剪切、挤压作用下被粉碎。三维剪切力场具有粉碎、分散、混合、力化学反应等多重功能。建成固相剪切碾磨加工工业化装备,单线处理量达500 kg/h^[5]。

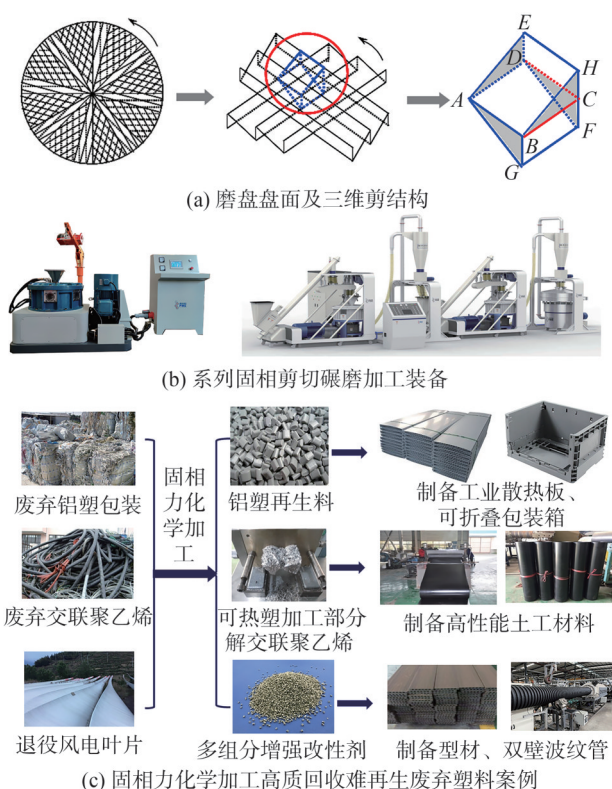


图1 固相剪切碾磨加工装备及高质高值回收废弃塑料案例
Fig. 1 Solid-state shear milling equipment and cases of high-quality recycling waste plastic

1.2 固相力化学加工装备的主要功能

1.2.1 室温超细粉碎黏弹性高分子材料

高分子多为韧性材料,破碎过程经历弹性变形、塑性变形和断裂3个阶段,以冲击力和挤压力为主的传统粉碎装备适用于脆性材料破碎,难以实现黏弹性高分子材料的室温超细粉碎。固相剪切碾磨加工装备具有独特三维剪切力场,可突破传统粉碎设备局限,实现韧性高分子材料(如:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、橡胶弹性体)、天然高分子材料的室温超细粉碎,粉体粒径可达微纳米级^[10]。高分子材料在挤压-剪切复合力场下发生分子链断裂、结晶重排、结晶度下降等力化学效应,赋予高分子材料新的物理化学性质和成型加工性。

1.2.2 固相调控高分子共混物的相畴结构

固相剪切加工技术可室温制备超细复合粉体,宏观上复合粉体在碾磨过程中沿轴向和径向做螺旋线运动,微观上粉体间相互挤压,运动轨迹有一定随机性,实现复合粉体的微纳米均匀混合^[11]。复合粉体经热成型后制备塑料制品,其相畴尺寸由粉体的粒度和粒度分布决定,解决了聚合物共混复合体系熔融加工需组分相容和黏度匹配,因而需预分类分离的难题,为多组分废弃高分子回收利用提供新途径。

1.2.3 力化学解交联和力活化

交联高分子材料具有三维网状交联结构,不具有

二次热塑加工性,其回收利用的关键是破坏三维网状交联结构。固相剪切碾磨加工强大的三维剪切力场可破坏分子间交联键,实现交联高分子的力化学部分解交联,如通过室温可控力降解选择性断裂橡胶轮胎中S—S键和C—S键,使其具有热塑加工性。对于高交联热固性塑料,固相剪切碾磨加工可部分破坏交联结构,生成羟基、氨基等活性基团,实现惰性热固性树脂粉体的力活化,有利于粉体功能化改性,或作为部分原料再次参与固化反应,制备高性能再生制品^[12]。

1.3 固相剪切碾磨制备高分子微纳米功能复合材料

高分子材料易加工,力学性能好,但缺乏功能。无机纳米材料虽有功能,但加工性差,需通过有机/无机纳米复合,制备兼具目标功能、加工性和力学性能的材料,实现优势互补。传统共混、复合、插层等方法制备的复合材料,其微纳米功能填料难分散,有机/无机界面相容性差,加工性和功能性难以满足需求。利用固相剪切碾磨加工装备的粉碎、分散、混合和力化学反应等多重功能,规模化制备了6类20余种微纳米复合材料,包括介电/压电微纳米复合材料(尼龙11(PA11)/钛酸钡(BaTiO_3)/聚偏氟乙烯(PVDF)/ BaTiO_3)、导电微纳米复合材料(尼龙12(PA12)/纳米管(CNTs)、聚甲醛(POM)/CNTs)、导热复合材料(PA12/氮化硼(BN)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)/石墨烯纳米片(GNPs))、电磁屏蔽复合材料(聚乳酸(PLA)/GNPs)、生物医用复合材料(PVA/羟基磷灰石(HA)、PVA/ β -磷酸三钙(β -TCP)、PLA/HA)、自润滑复合材料(POM/ MoS_2 、POM/聚氧化乙烯(PEO)/ SiO_2)等,解决了高端制造微型加工和3D打印加工缺乏功能材料的难题。如,固相剪切碾磨加工方法可有效改善PA11、PVDF等高分子材料与压电陶瓷的界面相容性,实现了质量分数为80%的压电陶瓷高填充和良好分散,PA11/ BaTiO_3 复合材料的压电电压常数比PA11提高了8倍^[13]。

1.4 固相力化学加工高质回收废弃塑料

1.4.1 共混型废弃塑料高质回收再制造利用

塑料通过共混复合实现高性能多功能,如人造草坪、多层铝塑包装等,但共混复合型塑料废弃物难分类难分离、组分相容性差、熔体黏度不匹配、再生制品相畴尺寸大、性能差、无实际应用价值。针对共混型塑料废弃物超细分散和相容性难匹配的问题,采用固相剪切碾磨,通过粉体粒径及粒径分布调控相畴尺寸,结合固态拉伸和3D打印等先进制造技术,提高再生塑料制品性能,攻克了共混复合型塑料废弃物回收利用的世界性难题。

以铝塑复合包装回收为例。铝塑复合包装具有极高阻隔、阻光和耐穿刺性能,在食品医药领域长期无菌

防护中不可或缺,中国产能达2.8亿 m^2/a 。但铝塑包装废弃物极难处理、不可降解、不能填埋、无法焚烧,界面结合强度高达120 MPa以上,传统回收方法难以分离和利用。固相剪切碾磨加工可实现废弃铝塑包装超微粉碎,制备的超细铝塑粉体具有良好加工性。粉体初级粒子最小粒径为10 μm ,熔融指数达2.0 g/10 min,将铝塑制品力学性能由14.0 MPa提升至22.0 MPa,与通用低密度聚乙烯(LDPE)相接近,无须特殊设备改造,满足挤出、注塑、模压等各种传统熔融加工方式及材料力学性能要求。采用熔融沉积成型3D打印加工技术,可实现铝片在丝条挤出过程沿挤出方向剪切取向,制备了形状复杂的高性能散热器制品,其导热系数达2.7 W/($\text{m}\cdot\text{K}$),较传统热压加工方法提升了60%,可用于热管理领域^[14](图1(c))。

1.4.2 交联型废弃塑料高质回收再制造利用

塑料通过交联改性提高力学性能、耐热性和尺寸稳定性,如交联聚乙烯(XLPE)电缆、风电叶片等,但交联型塑料废弃物不溶不熔,无法通过传统熔融加工回收利用,也不能填埋或焚烧处理。结合固相剪切碾磨力化学解交联和旋转挤出、界面共交联、高填充等先进制造技术,攻克了交联型塑料废弃物回收利用世界性难题。

以XLPE电缆回收利用为例。XLPE电缆要求高绝缘、耐高温、高强度,含XLPE、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、炭黑、润滑剂、阻燃剂等10余种组分,而交联结构赋予其优良力学、耐热性能,但废弃后不熔融、不溶解,难分离、难再加工,其回收利用是世界难题。固相剪切碾磨加工可实现废弃XLPE力化学部分解交联,制备可热塑加工的综合性能优良的XLPE部分解交联超细粉体。保留部分交联结构赋予再生制品优良的力学性能、耐热性能和结晶成核性能^[15]。通过近熔点固相拉伸加工,实现聚乙烯高度取向和结晶,部分稳定的化学交联结构可促进晶核生长,形成大量取向串晶结构,制备的PE土工膜力学性能由22.8 MPa增加到59.8 MPa,优于全新料土工膜制品(图1(c))。

以退役风电叶片回收利用为例。风力发电是“双碳”目标下发展最快的绿色能源之一。风电叶片寿命约20 a,预计2025年后大规模退役,2030年将达百万吨级。退役风电叶片中90%以上为热固性复合材料,主要由60%~70%的玻璃纤维和30%~40%的热固性环氧树脂组成,高度交联,废弃后不熔不溶,回收利用是世界难题。固相剪切碾磨加工可实现退役风电叶片粉体超细粉碎,力化学作用可破坏环氧分子结构,形成氨基、羟基等活性基体,再结合偶联剂、超支化小分子等包覆实现粉体表面功能化改性,改善其在聚乙烯基体中的分散和界面结合^[5],实现质量分数75%以上的

高填充,增强母粒可替代晶须、滑石粉等,成本降低 30%,用于制备市政用的高密度聚乙烯(HDPE)埋地波纹管制品,达到国家标准 GB/T19472.1—2004《埋地用聚乙烯(PE)结构壁管道系统 第1部分:聚乙烯双壁波纹管》要求,实现退役风电叶片高质高效回收(图 1(c))。

1.5 高值化固相利用天然生物质材料

生物质材料具有可再生、可降解、储量丰富的特点,是自然界最宝贵的资源之一。木质素、纤维素作为植物基生物质的主要组分,每年以约 1 640 亿 t 的速率再生;对这类资源开展材料化与能源化利用,是缓解中国资源与能源短缺问题的重要途径。但负碳属性的纤维素类生物质材料不熔化、难溶解、难高值化利用。采用固相剪切碾磨加工装备和技术,实现了木粉、废弃秸秆等的室温超细粉碎和均匀分散,更多的纤维素从包覆层中被释放出来,使木粉的可及度增加,暴露和释放出更多活性官能团,改善了纤维素与 PVA、PLA 等环境友好塑料的相容性,制备了新型环保塑木复合材料。如木粉填充量为 70% 的 PVA/木粉复合材料,其拉伸强度为 23.6 MPa,断裂伸长率达 85%^[16]。

2 高分子材料 3D 打印加工

3D 打印(增材制造)是基于三维计算机辅助设计(CAD)模型数据,通过增加材料逐层制造的非传统的先进制造技术,形成数字制造、降维制造、快速原型制造和个性化制造的特点,可制备常规加工方法不能制备的复杂形状的高难度制品,这是近年来快速发展的塑料先进制造加工技术。在柔性传感、自供能电子和可穿戴设备等领域有重要应用。但现有 3D 打印原料种类少、结构功能单一、价格昂贵且依赖进口,难以制备形状复杂的高分子功能器件。

2.1 3D 打印高性能多功能聚合物基微纳米复合材料规模化制备

建立了先进的高分子材料 3D 打印加工平台^[2],通过有机/无机杂化、固相剪切碾磨、超声辐照等规模化制备了 10 余种适合于选择性激光烧结(SLS)、熔融沉积成型(FDM)和连续液相提拉快速打印加工(CLIP)的聚合物基微纳米功能复合材料,如 PA11/BaTiO₃、PVDF/四苯基氯化磷(TPPC)^[17]、PVDF/十六烷基二甲基苄基氯化铵(HDBAC)^[18]压电粉体、聚氨酯(TPU)/CNTs 导电粉体、PVA/ β -TCP 生物医用丝条^[19]、PE/GNPs 导热丝条等,解决了目前高分子材料 3D 打印原料种类少、结构功能单一的难题。

粉体球形化是决定 SLS 3D 打印制件成型精度和力学性能的关键。团队发展了液相辅助球形化加工新装备,建立了聚合物基功能复合粉体球形化新技术。

一是,通过设计长路径的螺旋管循环油浴系统,利用二元不相容体系的表面张力作用,实现了不规则复合粉体向球形化复合粉体的转变;二是,提出了低温等离子体辅助固相力化学球形化加工新技术,借助低温等离子体实现高速传热,使不规则聚合物粉体形成液态熔滴,并在表面张力作用下完成球形化转变^[20]。研究了粉体在 SLS 加工中的流动特性、与激光的相互作用,以及 3D 打印制品多层次结构的形成、调控机理和方法,为 SLS 3D 打印提供了原料基础。发明了直接熔融挤出的新型 FDM 打印机,直接将高分子粒料或粉料熔融挤出沉积成型,实现了弹性体材料、聚合物共混体系 FDM 加工的突破。

2.2 复杂结构功能高分子器件的结构功能一体化设计及 3D 打印加工

结构功能一体化通过在复杂几何构型中协同调控力学与物理性能,突破传统器件设计瓶颈,是实现多功能集成的关键路径。团队创新融合先进 3D 打印与多材料体系,构建压电、电磁屏蔽等多功能协同的新型器件,为智能化、轻量化系统提供了全新的设计范式。

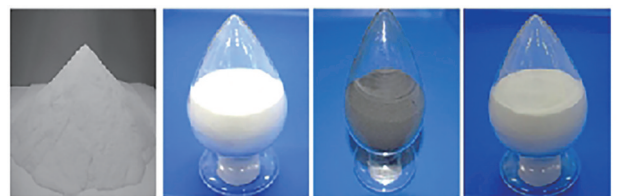
针对传统压电薄膜器件结构单一、变形能力有限且环境适应性差等问题,通过 3D 打印制备了常规方法难以得到的复杂结构,如多孔支架^[17]、负泊松比超材料^[18]、仿生鱼鳞结构^[21]和交替层状结构^[22]等。结果表明:多孔结构可在相同载荷下产生更高的局部应变,压电电压提高 46.7%;仿生鱼鳞 Kirigami 结构通过面外屈曲有效释放了局部应力,显著提高了器件的柔性和曲面适应性;而蛇形负泊松比超材料在拉伸过程中实现了横纵向的协同扩张,使器件能够匹配人体皮肤的多向变形。

针对传统电磁屏蔽材料结构-性能关系不明确、可设计方法缺乏等问题,利用超声分散-非溶剂诱导相分离(NIPS)法,结合 FDM 3D 打印技术制备了聚合物基纳米复合材料以及周期多孔结构,对其结构与电磁屏蔽性能关系进行了探索^[23]。通过优化材料的孔隙几何形状、尺寸、位错结构和材料厚度,在结构参数和屏蔽性能之间建立了明确的相关性。实验和仿真结果都验证了六边形衍生蜂窝结构优于其他设计的屏蔽性能,并提出了临界屏蔽失效尺寸 $D_f \approx \lambda/8 \sim \lambda/5$ (λ 为电磁波的波长)和临界倾斜角度 $\theta_f \approx 43^\circ \sim 48^\circ$,可作为可调电磁屏蔽的新基准^[24]。此外,适当调节材料厚度可以显著提高最大屏蔽能力(电磁波屏蔽效能 85~95 dB)和吸收系数 A (超过 0.83)。多孔屏蔽箱的最终创新设计在较宽的频率范围(超过 2.4 GHz)内也表现出良好的屏蔽效果,为个性化和多样化的屏蔽解决方案开辟了新的途径。

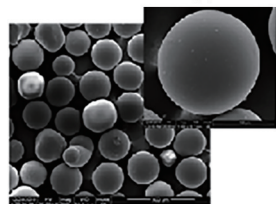
针对传统多孔材料在低中频吸声效率和力学可靠性方面存在本征局限性,难以适应严苛工况的难

题,通过3D打印构筑兼具仿生鳞片形态和孔隙梯度的超材料,在单一结构中实现宽频高效吸声、优异隔热与能量耗散特性^[25],最大降噪幅度可达19 dB,能量吸收效率可达0.28,为发展轻质、多功能集成的工程防护材料提供了新的设计思路。

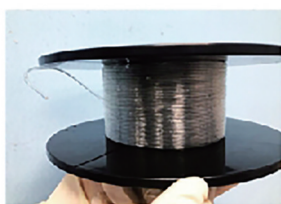
通过3D打印加工,制备了数种传统加工难以制备的形状复杂的高分子功能器件(图2),如柔性传感器、骨组织工程支架等,开拓了3D打印应用新领域。



(a) SLS导电TPU、PP粉体



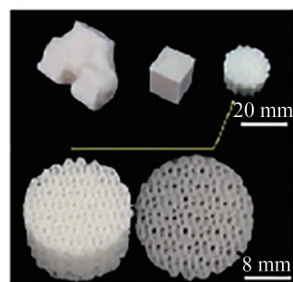
(b) 球形化PP粉体



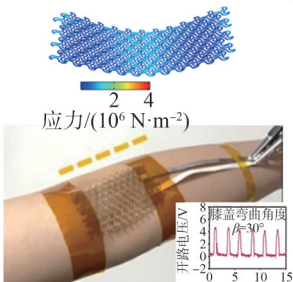
(c) PVA/离子液体(IL) FDM打印丝条



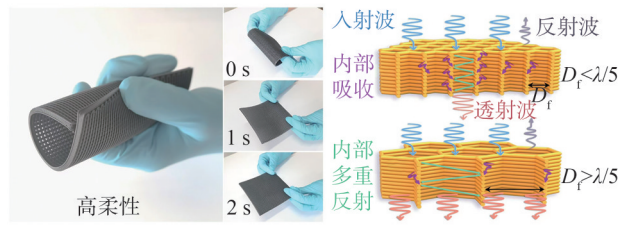
(d) PVA/IL/CNT FDM打印丝条



(e) 软骨组织工程支架



(f) 压电人体皮肤



(f) 电磁屏蔽密封衬垫

图2 聚合物基微纳米功能复合材料及其3D打印加工制备形状复杂功能器件

Fig. 2 Polymer-based micro/nano functional composites and their 3D printing for fabrication of complex-shaped functional devices

3 高分子材料微型注塑加工

高分子材料微型加工是指将高分子材料转移至具有微纳结构特征模具并成型为微型制品的过程,制品重量<100 mg,至少一维尺寸<100 μm ,公差<5 μm ,科技含量高,是小器件、大产业。微型注塑加工因具有成型周期短、尺寸精度高、自动化程度高、适合精密结构批量化制造等优势,在生物医用、柔性电子、微机电系统等领域得到广泛应用。但通常采用单一高分子材料,难以满足微型器件对力学性能、尺寸稳定性、生物相容性及功能化的综合要求,发展方向是采用多功能聚合物基纳米复合材料,需解决纳米填料改性分散、界面相容以及微尺度加工中的结构调控等关键问题。

3.1 建立先进的高分子材料微型加工平台

与英国布拉德福德大学(Bradford)Phil Coates院士团队合作,建成了四川大学-Bradford大学国际聚合物微型加工中心,拥有一批先进的高分子材料微型加工装备,如微型注塑机、微型双螺杆挤出机、微型加工高速摄像可视化系统等,自主设计了可更换型芯、特殊抽真空系统、双控温系统等微型加工专用模具。规模化制备了适合于微型加工的系列高性能多功能聚合物基微纳米复合材料,在国际上率先开展其微型注塑先进加工研究,发展了高分子材料微型加工的理论和技术;研制了专用微成型注塑模具,制备了微型血管夹、微型绝缘子、微型齿轮、微型骨螺钉、微型压电传感器等微型功能器件。

3.2 聚合物基微纳米与共混功能复合材料的制备与微型注塑加工

采用有机/无机杂化、固相剪切碾磨、熔融共混、纳米复合等方法规模化制备了适合于微型加工的高性能多功能聚合物基微纳米复合材料^[3],解决了微纳米功能填料在聚合物基体中的分散和稳定的难题,为制备高性能多功能高分子微型器件提供系列新材料。

图3为适于微型注塑加工的聚合物微纳米复合与共混材料制备及其微型功能器件的结构表征^[26-29]。以POM/MoS₂体系为例(图3(a)),基于固相剪切碾磨(S³M)技术规模化制备的POM/MoS₂纳米复合材料兼具优异的力学性能、自润滑和摩擦磨损性能^[26-27],摩擦系数低至0.236,为制备高性能微型齿轮等微型传动件提供了新材料。微型注塑POM/MoS₂制品中的剪切层为高度取向的shish-kebab(shish为纤状晶体,kebab为垂直附生于shish上的片晶)结晶结构,而非常规制品的椭球形球晶,赋予其更高的拉伸强度和断裂伸长率。在优化的微型注塑加工条件下制备了模数分别

为 0.4 和 0.1 的 POM/MoS₂ 微型齿轮, 相应质量分别为 35.0 和 2.2 mg, 尺寸小、重量轻, 可用于精密机械仪器

的制造。超景深显微分析照片证实微型齿轮各部位充填完整, 表面光滑平整, 复型良好(图 3(a))^[26-27]。

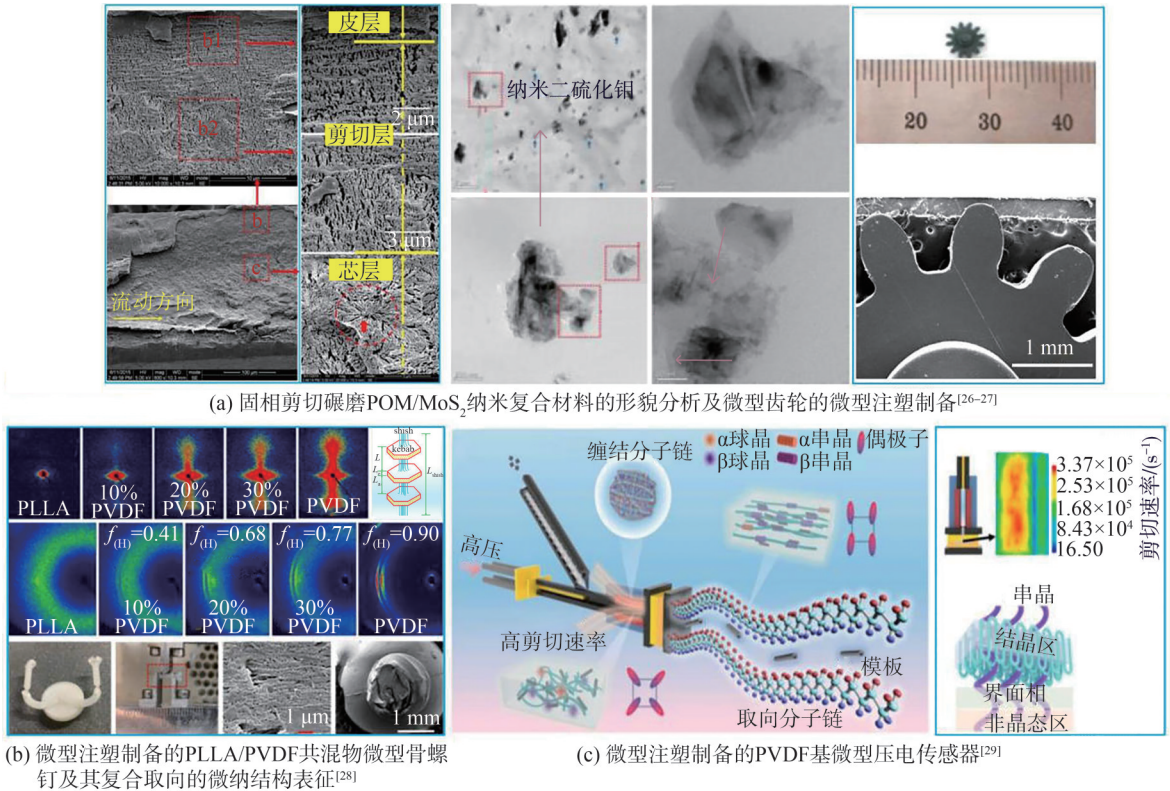


图3 适于微型注塑加工的聚合物微纳米复合与共混材料制备及其微型功能器件的结构表征^[26-29]

Fig. 3 Preparation of polymer micro/nano composites and blends suitable for microinjection molding processing and structure characterization of their functional microdevices^[26-29]

在可生物降解 PLA/聚己内酯(PCL)共混物体系中^[30-31], 微型注塑强剪切场使 PCL 分散相尺寸显著减小, 平均约 110 nm, 粒径分布更窄, 且均匀分散于 PLA 基体中, 界面相容性显著改善。微型注塑强剪切场还诱导 PCL 分散相原位形成纳米纤维, 有利于改善微型器件的力学性能, 是制备高性能微型血管夹和微型骨钉的结构基础。纯 PLA 脆性较大、耐热性不足、结晶速率慢, 使其在医用微型植入器件中应用受限, 结合共混改性及微型注塑技术制备的生物医用微器件, 如左旋聚乳酸(PLLA)/PVDF 共混物微型骨螺钉(图 3(b))^[28], 其中, $f_{(H)}$ 为取向度, L_{shish} 为 shish 的长度, L 为相邻晶片上表面之间距离, L_c 为晶片厚度, L_a 为相邻晶片下表面与上表面之间距离^[28], 生物相容性和促骨修复能力优。在微注塑强剪切场作用下, 体系中原位形成了由沿流动方向高度取向的 PVDF 微纳米纤维和串晶 shish-kebab 组成的复合取向微纳结构(图 3(b))^[28], 显著改善了微型骨螺钉的强度、断裂韧性、抗蠕变性能、尺寸稳定性以及成型复型性。

PVDF 基微型压电传感器器件被广泛应用于柔性电子、生物医学传感、自供能器件等领域^[17], 形成极性 β 相是产生压电响应的关键。通过协同调控离子-偶极

相互作用与微型注塑强剪切场, 制备了高性能 PVDF 基柔性微针式压电传感器器件^[29]。利用微型注塑强剪切场抑制分子链松弛, 发展了“反链松弛”策略, 实现了高含量、高取向 β 相结构的形成, 所得 PVDF 基微型压电传感器器件具有显著提高的压电输出性能、良好的柔性与自供能响应能力(图 3(c))^[29], 可用于人体运动监测及生物信号检测等领域。

4 塑料管旋转挤出加工

塑料管具有质轻、耐腐蚀、易安装等优点, 被广泛应用于给排水、供气供热、石油天然气输送等国民经济重要领域, 是构建遍布城乡管网系统、促进经济发展的重要基础部件, 发展迅速。2025 年, 中国塑料管产量超 1 600 万 t, 世界第一。传统塑料管挤出拉伸制备、分子轴向取向、外壁喷淋冷却, 导致管内应力大、环向强度低、易开裂。国内外石化企业通过改进聚合工艺, 优化大分子链结构, 提高塑料管专用料性能, 但工艺复杂、成本高、改性效果不理想。

团队建立了国际领先的塑料管旋转挤出加工新理论, 发明了新型塑料管旋转挤出装备, 在挤出加工中引入旋转运动, 形成偏离轴向的增强相, 大幅提高

了塑料管性能,建成了全球首套旋转挤出塑料管工业化生产线,为高性能多功能塑料管的制备提供了新理论新技术新装备。

4.1 高性能塑料管旋转挤出加工新理论

借鉴竹子纵向破裂易、横向破裂难的结构特点,建立了在挤管加工过程中“构建环向应力场和温度场,形成和定构偏离轴向的增强相结构”的塑料管旋

转挤出新理论,阐明了芯棒与口模单独旋转和组合(同时同向或同时反向)旋转等4种不同旋转挤出模式下聚合物熔体的流动行为,确立了增强相偏离轴向排列的数学模型和快速定构的内外壁双冷作用机制,为旋转挤出调控增强相偏离轴向排列提供了理论基础^[7]。

环向速率 $v_{\theta c}$:

$$v_{\theta c} = \left[\frac{\pi n_1 r}{30 \left(r_i^{-\frac{2}{n}} - r_o^{-\frac{2}{n}} \right)} \cdot \left(r^{-\frac{2}{n}} - r_o^{-\frac{2}{n}} \right) \pm \frac{\pi n_2 r}{30 \left(r_i^{-\frac{2}{n}} - r_o^{-\frac{2}{n}} \right)} \cdot \left(r_i^{-\frac{2}{n}} - r^{-\frac{2}{n}} \right) \right] e \quad (1)$$

合速率 v 大小:

$$|v| = \sqrt{|v_z|^2 + |v_{\theta c}|^2} = \sqrt{a^2 + \left[\frac{\pi n_1 r}{30 \left(r_i^{-\frac{2}{n}} - r_o^{-\frac{2}{n}} \right)} \cdot \left(r^{-\frac{2}{n}} - r_o^{-\frac{2}{n}} \right) \pm \frac{\pi n_2 r}{30 \left(r_i^{-\frac{2}{n}} - r_o^{-\frac{2}{n}} \right)} \cdot \left(r_i^{-\frac{2}{n}} - r^{-\frac{2}{n}} \right) \right]^2} \quad (2)$$

合速率 v 方向(偏离轴向的角度 φ):

$$\varphi = \arctan \frac{|v_{\theta c}|}{|v_z|} = \arctan \frac{\frac{\pi n_1 r}{30 \left(r_i^{-\frac{2}{n}} - r_o^{-\frac{2}{n}} \right)} \cdot \left(r^{-\frac{2}{n}} - r_o^{-\frac{2}{n}} \right) \pm \frac{\pi n_2 r}{30 \left(r_i^{-\frac{2}{n}} - r_o^{-\frac{2}{n}} \right)} \cdot \left(r_i^{-\frac{2}{n}} - r^{-\frac{2}{n}} \right)}{a} \quad (3)$$

式(1)~(3)中, n 为非牛顿流体指数, v_z 、 $v_{\theta c}$ 分别为轴向和环向速率, e 为单位向量, a 为塑料管轴向挤出速度, r 为聚合物熔体在环向口模中的位置, r_i 和 r_o 为塑料管的内径和外径, n_1 和 n_2 为芯棒和口模的转速。

4.2 新型塑料管旋转挤出装置

传统挤管装置轴向挤出、外壁喷淋冷却,应力场与温度场可控性较差,难以实现增强相的偏离和定构。针对上述问题,发明了新型塑料管旋转挤出装置^[7](图4^[6,32-33])。通过芯棒和口模独立可调的旋转驱动方式实现包括芯棒旋转挤出、口模旋转挤出、芯棒和口模同向旋转挤出,以及芯棒和口模反向旋转挤出等4种运动模式,与轴向可调的挤出/牵引运动组合,实施多种运动模式。调控沿管壁厚度方向不同的速度分布和应力分布,形成偏离轴向的增强相,阻止塑料管“竹子劈裂式”破坏。通过中空芯棒和分流支架通气孔设计,向塑料管内通入种类、压力和温度可调的冷却介质,与外壁喷淋冷却结合,实现管内外壁双冷,调节管壁内的温度梯度,消除内应力,施加传统挤管装置不能实施的特殊外场,形成和定构不同层次偏离轴向的增强相结构,大幅提升塑料管性能。

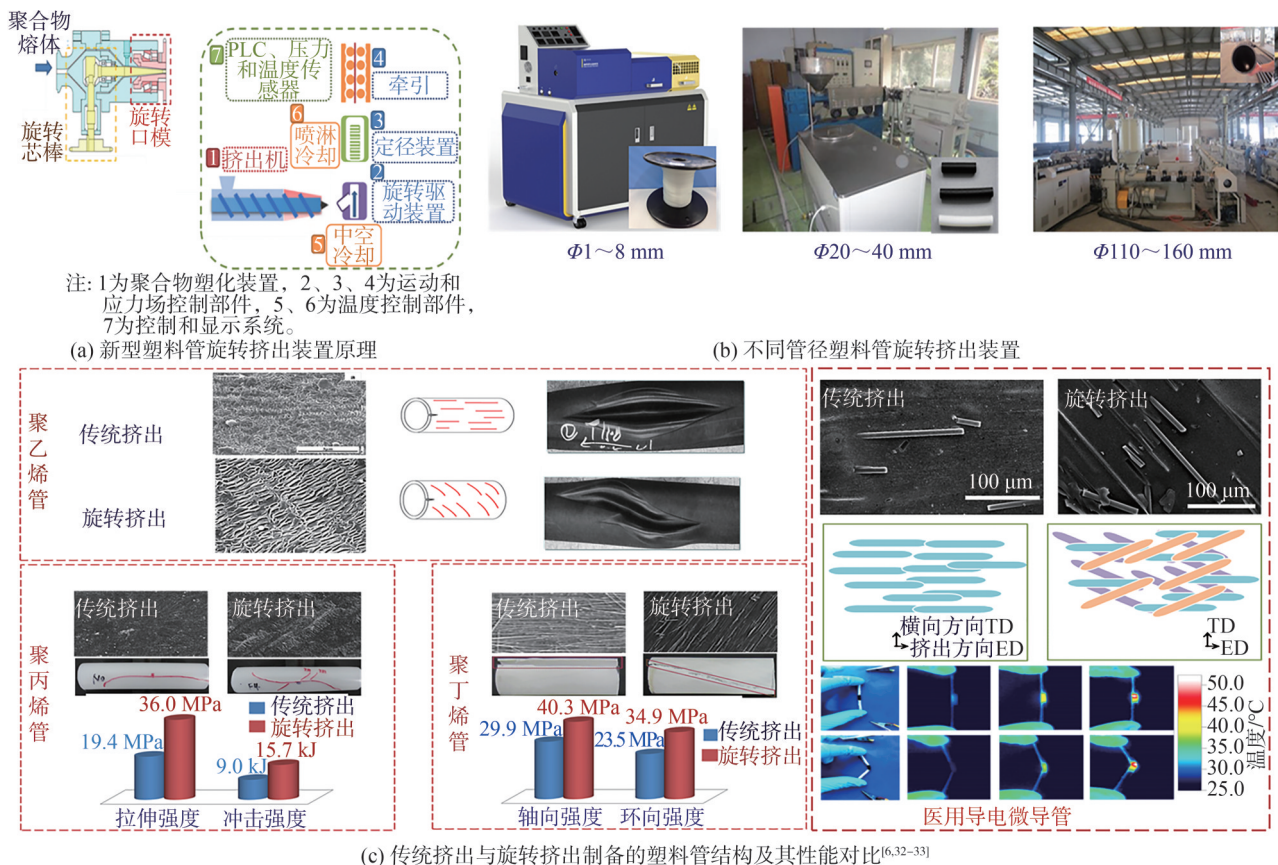
4.3 高性能塑料管旋转挤出加工新技术

创造性地结合流动诱导结晶、自组装、原位成纤等

加工新技术,发明了系列高性能塑料管旋转挤出加工新技术,形成和定构不同层次的偏离轴向排列的增强相结构(如串晶、原位成纤诱导形成串晶、外加纤维,等),制备了常规挤出加工不能得到的高性能PE^[34]、PP^[35]、聚丁烯(PB)^[36]、PLA^[37]、PA11^[38]等塑料管。如,基于流动诱导结晶技术,将结晶模板法、内外壁双冷技术与旋转挤出相结合,形成和定构偏离轴向排列的串晶,改变PE管破裂方式,其环向强度和裂纹引发时间较常规挤出PE管分别提高78%和544%,改性效果优于PE100对于PE80甚至PE63的改性效果(从PE63发展到PE100,经历50 a,强度仅提高59%)^[7]。所制备的PE100管在常温和80℃时,其静液压强度分别达14.9、6.6 MPa,是目前世界上耐压等级最高的PE管。

4.4 新型旋转挤出流变仪

针对现有流变测定仪大都只能施加单一压力或旋转运动、与实际加工条件不相符、难以施加和调节复杂的应力场与温度场的局限,发明了旋转挤出流变仪,不仅实现挤出/拉伸/旋转的9种不同组合以匹配复杂加工条件,还通过安装在线检测和数据采集处理系统,实时控制、测量聚合物熔体在旋转挤出过程中的温度、流速、压力、转速及转矩等多个物理量,实现一机多用^[6]:1)通过自行建立的流变模型,得到剪切速度-

图 4 新型塑料管旋转挤出装置及其应用^[6,32-33]Fig. 4 Novel rotation extrusion equipment for plastic tubes and its application^[6,32-33]

黏度曲线,突破了常规流变仪只能测定单一的压力流动或旋转流动的局限,可研究复杂加工条件下聚合物加工流变行为;2)通过旋转挤出制备了聚合物微型导管,实现功能相的形态调控,实现高性能和多功能,如耐环向扭矩应力的PP生物医用微型导管^[32]、具有高导电率的PE/CF^[33]复合微管等。

5 高性能多功能高分子泡沫材料和制品先进制造加工

国民经济和高新技术的高速发展迫切需要轻质、高强、耐高温、多功能的高分子泡沫材料和制品。但常规发泡技术仅能制备通用高分子泡沫材料和制品,存在力学性能、耐热性能较差、组分单一、功能性缺乏、易燃烧、难阻燃等问题,且传统加压水蒸气熔接温度仅为120~180℃,不适用于高熔点、高玻璃化转变温度的工程塑料,高性能多功能高分子泡沫材料和制品的制备仍是世界难题。团队与加拿大多伦多大学Chul B. Park院士团队合作,共建了四川大学-多伦多大学国际聚合物发泡研究中心,建立和发展了高性能多功能高分子泡沫材料和制品的先进制造装备、技术和理论,制备了常规发泡技术不能制备的系列高性能多功能高分子泡沫材料和制品,为国民经济发展提供关键材料。

5.1 先进聚合物发泡新装备

常规发泡装备存在高温下超临界流体难注入、溶解性差、均相体系难形成等问题,传统加压水蒸气加热不适用于耐高温或水溶性高分子珠粒的熔接成型。针对上述问题,自主研发了数种先进的聚合物发泡设备^[4],建成了先进的聚合物发泡加工平台,其中包括:1)先进的超临界流体高温挤出发泡装置,通过设计与制造耐450℃高温的双阶式螺杆,实现高温下超临界二氧化碳(scCO₂)的稳定注入及与聚合物熔体的均匀混合,设计多种构型且间隙可调的口模,构建可控压力差,为耐高温(特种)工程塑料、难热塑加工PVA的连续稳定挤出发泡提供新装备;2)创新scCO₂辅助高温挤出/水下切粒装备,构建特殊结构传质传动装置,通过锥形流道一体化与多孔结构设计,联用水下切粒系统与超临界流体挤出发泡装置,有效调控聚合物黏弹性和发泡程度,实现可发/已发聚合物泡沫珠粒的稳定规模化制备;3)自主创新、世界领先的微波选择性加热熔接珠粒发泡装置,构建大体积下均匀微波场,设计微波专用成型模具,构建微波用应力传感系统,结合红外热成像技术,阐明微波选择性加热特性和聚合物珠粒发泡熔接机制,实现常规加压水蒸气熔接无法制备的高性能多功能聚合物珠粒泡沫的高效制备。

5.2 先进聚合物发泡新技术和新理论

针对传统发泡技术高温适配性差、难以实现泡孔有效调控及结构功能匹配的关键瓶颈问题,建立和发展了系列高性能多功能聚合物发泡新技术和新理论。通过共溶剂、异相成核、可逆交联、共混复合等策略有效调控聚合物熔体强度和发泡行为,实现泡孔结构的可控可调。如,针对 scCO_2 为单一发泡剂时存在高温发泡剂逃逸、膨胀倍率有限和发泡温区窄等问题,引入极性溶剂组成共发泡剂^[39],提高发泡剂溶解度,降低发泡温度,有效改善发泡行为和泡孔结构,实现耐高温难发泡(特种)工程塑料的可控发泡。针对传统聚合物泡沫制品组分单一、缺乏功能性等问题,通过固相剪切碾磨技术实现无机功能填料与聚合物材料的室温超细粉碎、均匀分散和良好

复合,均匀分散的功能填料可作为异相成核剂和增强组分,增多成核位点,提高泡孔密度,增强泡孔壁强度,防止泡孔坍塌,获得尺寸更小且均匀的泡孔结构。利用微波加热的快速、高效、选择性等特性,基于材料对微波的不同响应行为,通过在聚合物珠粒表面喷涂或包覆高微波吸收介质,实现珠粒表面选择性快速升温^[40],促使聚合物分子链在界面处发生扩散、缠绕,突破传统水蒸气熔接技术的局限,制备耐高温(特种)工程塑料、水溶性聚合物珠粒泡沫等^[41]。

5.3 高性能多功能聚合物泡沫材料和制品

基于先进聚合物发泡新装备、新技术和新理论,制备了系列高性能多功能的聚合物泡沫材料和制品(图5^[4,39,42-46])。

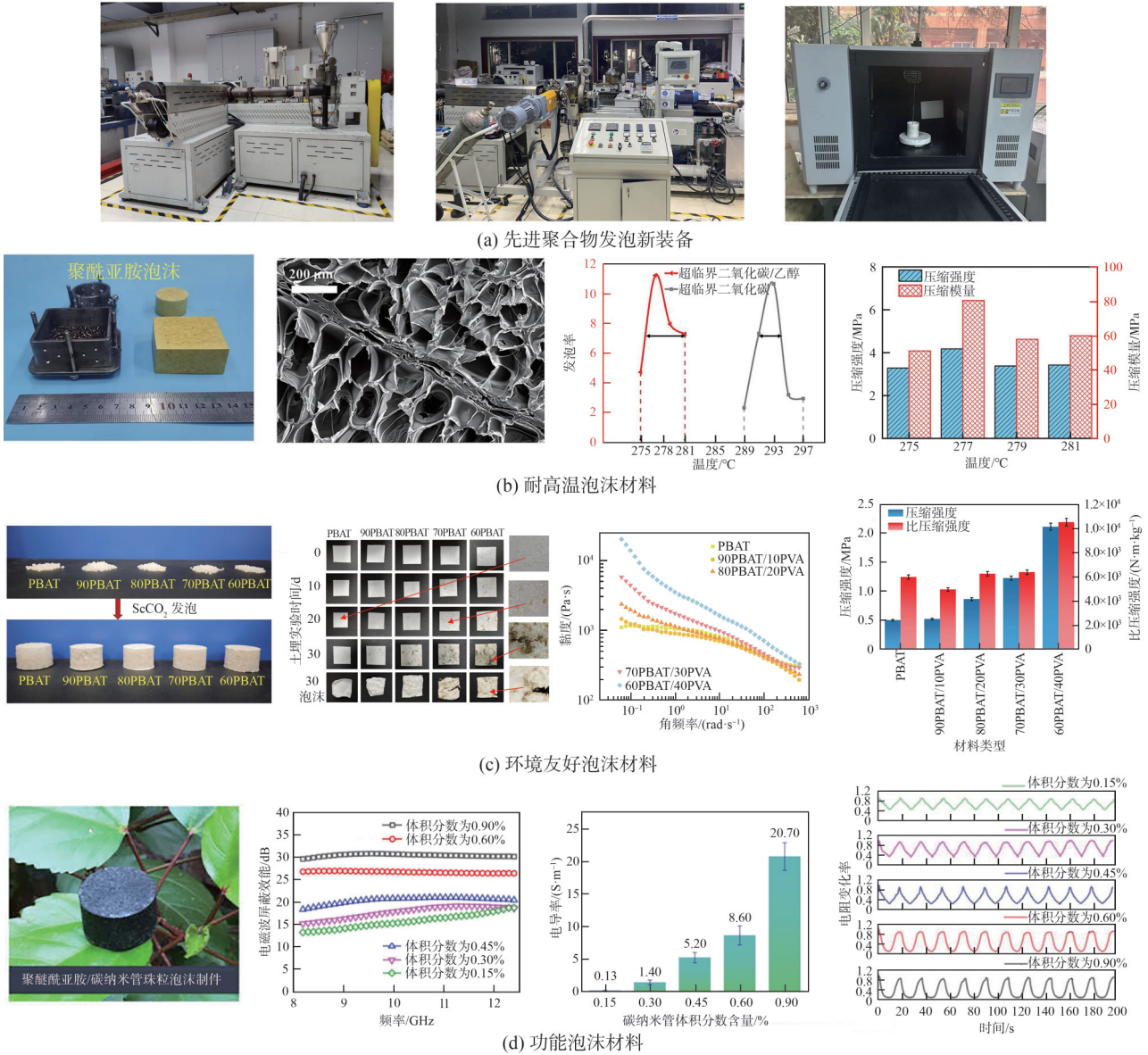


图5 先进聚合物发泡新装备及高性能多功能高分子泡沫材料和制品^[4,39,42-46]

Fig. 5 Advanced and novel polymer foaming equipment and high-performance and multi-functional polymer foam materials and products^[4,39,42-46]

1) 耐高温、高玻璃化转变温度或高熔点的(特种)工程塑料泡沫的制备。以 scCO_2 和乙醇为共发泡剂, 显著提高发泡剂溶解度(质量分数由 0.62% 提升至 3.08%), 发泡温度从 290 °C 降至 270 °C, 拓宽发泡区间, 提高膨胀倍率, 制备了泡孔结构均匀、力学性能优异的聚酰亚胺(PI) 珠粒泡沫制品, 压缩强度达 4.14 MPa^[39]。将 CNT 包覆于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 珠粒表面, 通过 scCO_2 发泡和微波选择性加热实现珠粒间快速高效熔接, 有效提升界面强度, 制备了轻质高强的 PET 基珠粒泡沫材料^[44]。

2) 环境友好高分子泡沫材料的制备。以植酸和木质素组成生物质基阻燃体系, 通过热塑加工和 scCO_2 发泡制备了无卤阻燃 PVA 基复合泡沫材料, 垂直燃烧测试可达 V0 级, 极限氧指数达 30.6%^[45]。将 PVA 引入生物降解塑料聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯基(PBAT) 中, 调控共混体系的熔体强度和发泡性能, 通过 scCO_2 发泡制备了抗收缩、机械性能优异、土壤消纳性良好的 PBAT 基共混泡沫材料^[46]。

3) 高分子功能泡沫材料的制备。通过共溶剂发泡和微波选择性加热技术, 制备了具有隔离网络结构的聚醚酰亚胺(PEI)/CNT 复合泡沫制品, 该泡沫具有高的电导率(20.7 S/m)、良好的电磁屏蔽性能和灵敏的压阻性能^[42]。通过选择性激光烧结和 scCO_2 发泡技术制备了具有微孔结构的聚偏氟乙烯基压电制件, 多孔结构可有效提升制件的压电输出能力, 输出电压可达 19 V^[43]。

6 环境友好聚乙烯醇热塑加工

PVA 环境友好、清洁无毒, 具有优良力学性能、耐热性、优异氧气阻隔性; 可由非石油路线大规模制备、原料成本低; 具有水溶性, 且水溶液呈中性, 对土壤无害, 可实现安全填埋, 是最有希望规模化替代目前难降解聚烯烃类塑料制品的新型环境友好塑料。但其熔点(226 °C)与分解温度(200~250 °C)接近, 难以热塑加工, 目前应用均基于溶液法, 工艺复杂、成本高, 且只能制备纤维、薄膜等低维制品, 或用作辅助材料, 极大制约了 PVA 的工业发展。

基于分子复合超分子科学原理, 通过选择与 PVA 有互补结构的含氮化合物和水组成分子复合改性剂, 有效破坏 PVA 自身分子内和分子间氢键, 形成新的分子间复合; 调控 PVA 超分子结构, 抑制其结晶, 降低其熔点, 提高其热分解温度, 获得了 120 °C 以上热塑加工窗口, 全面实现 PVA 的热塑加工; 制备了高强高模熔纺 PVA 纤维、湿法纺丝难以制备的粗旦纤维、复合纤维和异形截面纤维、高强高阻隔 PVA 吹塑薄膜和熔融

流延-双向拉伸薄膜、烃类等有机溶剂用中空容器, 以及模量可调的极性泡沫和具本征阻燃特性的无卤阻燃泡沫等; 并与企业合作建成了产能为 50 t/a 的 PVA 熔纺生产装置和 500 t/a 可热塑加工 PVA 专用料生产装置, 解决了 PVA 热塑加工世界难题^[8], 开拓了其作为新型塑料的应用新领域。

6.1 熔融纺丝制备高性能 PVA 纤维

传统 PVA 纤维制备基于湿法纺丝, 其独特的凝固浴双向传质过程使纤维截面呈腰子形, 难以制备高强高模纤维、功能纤维和异形纤维等。在分子复合实现 PVA 热塑加工的基础上, 利用 PVA 和含氮化合物与水分子间氢键作用, 控制体系中水状态, 避免加工中水剧烈蒸发产生气泡, 实现 PVA 的连续稳定熔融纺丝, 通过高倍拉伸诱导 PVA 分子链取向、结晶, 制备了拉伸强度达 1.9 GPa、模量为 39.5 GPa 的高强高模纤维; 结合有机无机复合制备了熔纺 PVA/Mg(OH)₂ 复合纤维、PVA/CNTs 复合纤维以及可代替石棉增强水泥的粗旦 PVA 纤维^[8]; 通过异形喷丝孔法制备了目标形状为三角形、三叶形、四叶形和扁平波浪形等的 PVA 异形纤维^[47], 异形截面纤维大的比表面积有利于提高纤维与基体间界面结合, 成功用于增强增韧水泥基材料^[48]和环氧树脂^[49]等。如: 当纤维体积掺量为 2% 时, 三角形 PVA 纤维改性水泥试件的初裂强度比圆形纤维改性试件提升了 148.6%。

6.2 热塑加工制备 PVA 基包装薄膜

图 6 为环境友好聚乙烯醇热塑加工体系相互作用示意图和热塑加工制品^[16,50-51]。治理不可降解塑料包装废弃物造成的环境污染是国家重大战略, 迫切需要大量可降解的替代产品。以环境友好的 PVA 为原材料, 利用 PVA 多羟基强氢键特性, 通过优选环保型改性剂, 构建其与 PVA 间三维氢键、交联多层次网络(图 6(a)), 有效平衡改性 PVA 加工稳定性与熔体流变性间矛盾^[50], 获得了具有优异加工性能的热塑性 PVA, 建立了相关熔融挤出吹塑成膜、熔融挤出流延-双向拉伸成膜等方法, 有效改善结晶, 提升综合性能。如: 同步双向拉伸 PVA 薄膜结晶度提高到 55.0%, 晶粒尺寸为 6.75 nm, 拉伸强度(纵向(MD)/TD)为 140.6/146.4 MPa, 穿刺强度高达 357.9 N/mm, 综合性能优异^[52]。

进一步实现热塑性改性 PVA 与生物可降解塑料的规模化高质高效熔融共混, 制备了 PVA/PLA^[53]、PVA/PBAT^[54]、PVA/聚碳酸亚丙酯(PPC)^[55]等高性能共混材料, 解决了 PBAT 吹膜过程中因熔体强度低导致的膜泡稳定性差等问题, 获得水接触角为 100.1°、抗拉强度为 44.0 MPa、杨氏模量为 1.3 GPa、穿刺强度为 125.0 N/mm 的高性能薄膜, 具有优异印刷性^[54]; 通过热塑吹膜获

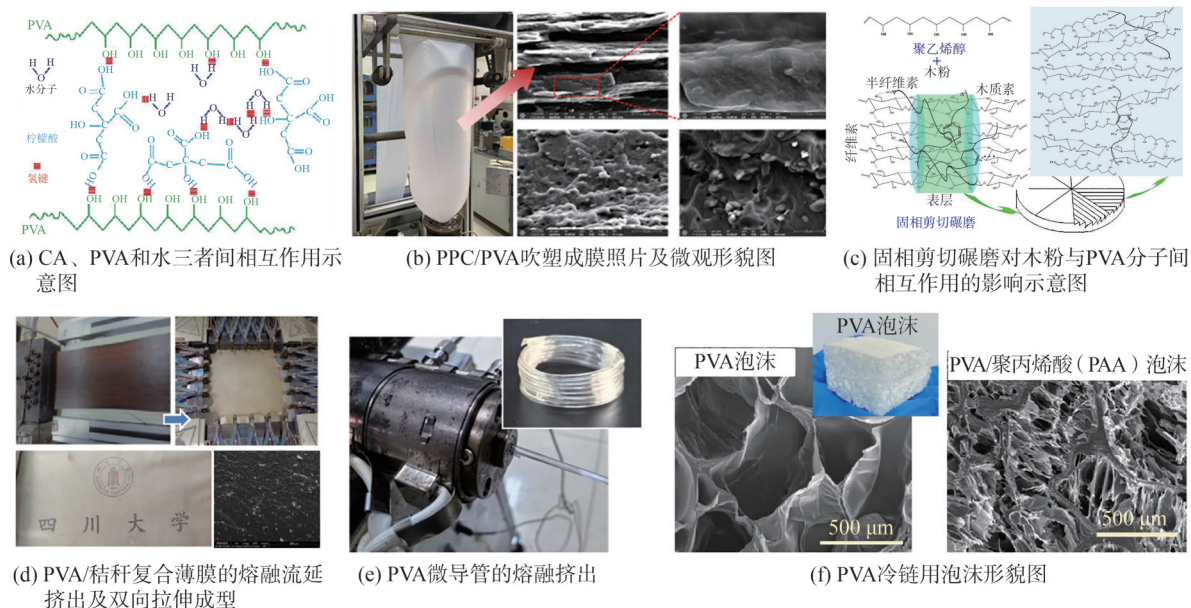


图6 环境友好聚乙烯醇热塑加工体系相互作用示意图和热塑加工制品^[16,50-51]

Fig. 6 Schematic diagrams of the interactions in environmentally friendly PVA thermal systems and the thermal processing products^[16,49-50]

得拉伸强度为32 MPa、断裂伸长率为270%，且具有优异多重记忆性能及自修复能力的PPC/PVA共混薄膜(图6(b))，有效改善了PPC玻璃化转变温度低、热力学稳定性差等应用问题，实现60℃下不黏连、不变形，可应用于热收缩包装领域^[55]。

结合自主创新的固相剪切碾磨技术、微波场蒸汽爆破技术，有效破坏了农林废弃物(如木、竹等)生物质材料的细胞壁复杂结构，增加了其可及度，促进了生物质材料与PVA间相互作用和界面相容(图6(c))，制备了PVA/木粉^[16]、PVA/竹粉^[56]、PVA/秸秆^[57]、PVA/棉籽壳^[58]等具有优异力学和水溶性的复合材料，实现生物质材料的固相高值化清洁利用。通过热塑吹膜或熔融挤出流延-双向拉伸技术，获得高性能PVA/秸秆粉^[57](图6(d))、PVA/淀粉^[59]等复合薄膜，可应用于需填埋处置的低成本阻隔包装领域。

6.3 热塑加工制备PVA基功能管

PVA对烃类溶剂阻隔性优异，通过分子复合改性剂优化、可逆交联，有效提高了PVA在管道热塑挤出成型过程中的稳定性，实现PVA管在160℃下的连续稳定挤出，获得表面光滑、透明，外径 Φ 为3~20 mm的PVA管(图6(e))，汽油渗透率低至0.97 g·mm/(m²·d)^[60]，可应用于输油管。进一步地，通过管表面接枝改性，构建5 μ m厚疏水涂层，将表面水接触角从30.6°提高到110.2°，管的拉伸强度从17.5 MPa提高到23.9 MPa，汽油阻隔性提高1.8倍^[61]，促进了PVA在高阻隔管领域的长期应用。

针对现有医疗用介入式PE、PU、硅橡胶等导管润

滑性不足、易对人体组织造成机械损伤的难题，利用PVA水溶特性，通过熔融挤出开发了具有自润滑功能、良好生物相容性的PVA微导管；结合多巴胺(DA)辅助沉积策略以及低醇解度PVA润滑性补偿，在PVA微导管表面进行后修饰，赋予微导管优异润滑性和抗菌性，模拟体液环境下48 h后的摩擦系数维持在0.03，拉伸强度为12.5 MPa，对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌效率分别达100%和97%^[62]，为新型多功能介入式导管的设计与制备提供了可行方案。

6.4 热塑加工制备PVA基新型冷链材料

针对冷链运输常用蓄冷相变材料冰融化成水后易流淌、易泄露、易污染被冷物的问题，基于自主创新的PVA热塑加工水发泡技术，通过工艺调控，制备了具有多孔结构、较大比表面积 of PVA泡沫。利用PVA水合作用，吸收束缚水并调控水在泡孔中的状态，使水在冷冻后发生相转变时不流淌，不会污染被冷物。

进一步地，在PVA泡孔中引入PVA凝胶^[63]，形成多层次致密孔结构，提高泡沫吸水量并锁定吸收的水分，实现-2.5℃、16 h的长时间保冷。通过原位聚合引入聚丙烯酸(PAA)凝胶^[51]，形成大孔包小孔的新型双网络结构(图6(f))，大幅提高PVA泡沫的吸水保水能力，获得高相变潜热(309.6 J/g)，且50次循环压缩后仅降低7.75%，避免了水分泄漏，延长了保冷时间，实现无须额外封装即可多次直接循环使用，为高性能冷链储冷材料的开发提供新思路。

7 无卤阻燃塑料先进加工

塑料易燃,引发的火灾给社会和人民生命财产带来巨大损失。因此,塑料阻燃极为重要。中国 80% 阻燃塑料仍使用有毒有害的卤系阻燃剂,存在极大安全性问题,且传统阻燃塑料加工法存在阻燃剂与塑料相容性差、严重劣化塑料加工和力学性能等问题,亟需发展环保型阻燃剂清洁制备及阻燃塑料加工关键技术。

针对国民经济对绿色安全阻燃塑料制备加工技术的关键需求,发明了三嗪阻燃剂分子复合制备方法与规模化清洁生产技术(图 7^[64-65]),以及阻燃塑料反应性加工一体化技术、界面阻燃技术、功能性阻燃高分子材料制备技术、泡沫塑料阻燃技术等,形成系列化高性能无卤阻燃剂及阻燃塑料产品,相关技术成果在多家企业得到推广应用,取得显著经济社会效益,推动了中国环保型阻燃塑料产业技术进步。

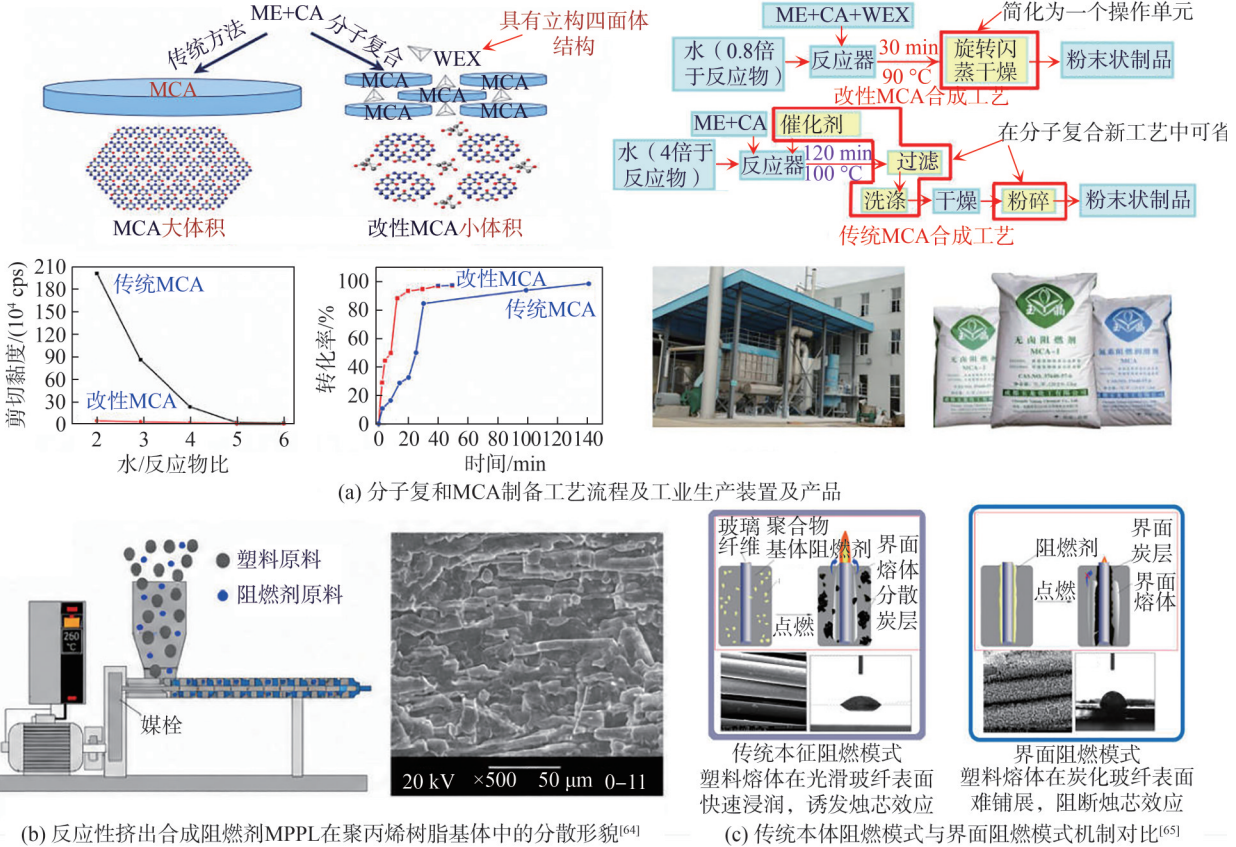


图 7 三嗪阻燃剂制备技术及阻燃高分子材料^[64-65]

Fig. 7 Triazine flame retardant preparation technologies and flame-retardant polymer materials^[64-65]

7.1 超分子复合方法制备阻燃剂和阻燃塑料

氢键复合是超分子科学的重要内容,以分子作为构筑材料的基本单元,通过分子间氢键作用构筑独特的超分子结构,赋予材料新性能。王琪等^[9]采用超分子设计方法控制三嗪阻燃剂三聚氰胺脲酸(MCA)的自组装过程,通过在三聚氰胺(ME)和脲酸(CA)氢键自组装氢键复合反应体系中引入分子复合改性剂WEX,使其参与CA与ME氢键复合,在保持MCA基本分子结构基础上调控其超分子结构,在超分子层次上破坏其平面规整性,使平面氢键网络尺寸减小,从而使反应体系黏度下降两个数量级,用水量减少80%,提高了反应速率,反应时间缩短75%,大幅提高阻燃剂的阻燃效率,实现其万吨级规模化生产(图 7(a))。团队还建立了以氢键复合手段构筑阻燃聚合物材料的新模式:基于

超分子主客体化学设计原理,通过阻燃剂分子与目标阻燃聚合物的主客体配位络合,在均相溶液中通过分子间非共价键作用力(氢键)构筑阻燃剂-聚合物的复合组装体。该模式为溶液共混复合,工艺简单,阻燃剂分子与聚合物链段氢键配位络合,结构有序、稳定性好、热力学相容。采用磷酸胍(GP)^[66]、含磷酰胺结构的水溶性氮磷复合阻燃剂N、N'、N''-三(2-氨基乙基)磷酸三酰胺(TE)^[67],利用其分子中胺基N、磷酰基O和PVA羟基,与TE分子中胺基H形成多重氢键,构筑GP-PVA和TE-PVA氢键复合组装体,通过溶液流延法制备高透明阻燃PVA薄膜,拉伸强度提升47%,极限氧指数LOI值达31.2%,垂直燃烧等级均提升至UL94 V-0级。

7.2 反应性挤出加工制备无卤阻燃塑料

传统阻燃剂合成与塑料加工孤立进行,难以合成

高温高黏阻燃剂。反应性加工以挤出机为反应器,将塑料加工与化学反应为一体。设计的特殊结构螺杆,具有强剪切、高温准确控温的特点,一步法实现无卤阻燃剂原位合成、成纤以及无卤阻燃塑料制备(图7(b))^[64]。利用反应性挤出加工剪切力强、温度可控及易于传质传热的特点实现了常规方法难以合成的高黏阻燃剂三聚氰胺磷酸盐季戊四醇酯(MPP)和MCA的高效合成,制备了综合性能优良的PP/MPP、尼龙6/MCA等无卤阻燃塑料^[9]。如,当MPP质量分数为25%时,MPP阻燃PP塑料的LOI达到32%,可通过UL94 V-0级(厚度为1.6 mm),大幅改善耐水性,在70℃热水处理168 h后仍能保持UL94 V-0级,且具有优良的力学性能^[64]。该方法具有传质传热效率高、无溶剂或低溶剂含量、可连续化合成等优点,为塑料无卤阻燃提供了高效、经济、环保和易于工业化的新技术,并拓宽了聚合物反应性加工的应用领域。

7.3 界面阻燃方法制备高性能阻燃塑料

玻纤增强能显著提高塑料的力学性能和耐热性能,但会产生“烛芯效应”(图7(c))^[65],使塑料更易燃烧、更难阻燃。因此,团队提出新的界面阻燃模式。传统的本体阻燃模式阻燃剂的添加量较高且均匀地分布在复合材料基体中。而界面阻燃模式则将低含量的阻燃剂集中分布在“烛芯效应”最显著的玻纤和树脂界面,高温下形成粗糙惰性碳层,阻断塑料熔体在玻纤表面浸润流动的“烛芯”效应,实现阻燃剂小剂量化、阻燃高效化,强化界面阻燃性能。Han等^[65]的研究表明,采用磷杂菲衍生物阻燃剂界面接枝玻纤来增强尼龙6的水平燃烧速率与采用普通玻纤增强尼龙6的水平燃烧速率相比降低了52%,垂直燃烧等级提高到UL94 V-2级,热释放速率峰值(pHRR)和热释放速率(HRC)值分别下降了84.1 W/g和88 J/(g·k)。研究显示,涂覆了PA6的改性玻纤表面在燃烧过程中形成了连续炭层包裹,玻纤表面粗糙度增加、表面能下降,阻碍了PA6熔体在玻纤表面的流动、润湿和铺展,有效抑制了“烛芯效应”。同时,阻燃剂接枝也使玻纤表面有机化、复合材料相容性得到改善,提高了力学性能。另外,采用三聚氰胺聚磷酸盐阻燃剂在玻纤表面物理富集方法,也可获得高阻燃效率的玻纤增强尼龙材料^[68]。对于热固性复合材料,玻纤布表面接枝的含磷阻燃剂可催化环氧树脂在其玻纤布表面附生成炭,生成的炭迅速堵塞和封闭玻纤网格间的空隙,最终形成连续、致密、高强度、高阻隔性能的以玻纤布为骨架的惰性炭层,从而有效提高材料阻燃性能^[69]。

8 结 论

团队始终坚持科学研究面向学科前沿、面向国民经济主战场、面向国家重大需求,致力于塑料加工新理论新技术新装备的研究及工程化应用。针对塑料加工制品高性能、多功能、轻量化、精密化和生态化的学科前沿与国民经济关键需求,历时数十年系统深入的研究,创造性地解决了塑料加工领域多个世界难题:发明了固相力化学加工新理论新技术新装备,突破了黏弹性高分子材料室温超细粉碎、快速微纳分散以及交联型塑料部分解交联等关键技术瓶颈,规模化制备了系列聚合物基微纳米功能复合材料;建立了聚合物微纳米功能复合材料3D打印、微型注塑和发泡加工等技术,制备了常规加工方法不能制备的高性能、多功能、复杂、微型和轻量化器件;创制固相力化学高效高值回收利用废弃塑料产业化成套装备和技术,突破了废弃塑料环境污染治理难题。建立了旋转挤出加工理论,发明了旋转挤出加工装备,制备了系列高性能塑料管,推动了中国塑料管生产装备和技术的产业升级。创造性利用分子间氢键复合超分子方法,攻克PVA不能热塑加工的世界难题,首次全面实现了PVA热塑加工,制备了系列高性能多功能制品。发明了基于分子复合方法的三嗪阻燃剂清洁制备和阻燃塑料加工关键技术,建成万吨级生产线,制备了多种高性能无卤阻燃塑料,取得了重要的科技成果。三十余年来,团队发表学术论文950余篇,获授权发明专利170余项,多项技术实现产业化应用,建成工业生产线,取得显著的经济和社会效益。获国家技术发明奖二等奖2项(固相力化学反应器及其在高分子材料制备和加工中的应用,新型三嗪阻燃剂清洁制备及阻燃塑料加工关键技术),国家科技进步奖二等奖1项(难再生废弃高分子材料高效高值回收利用加工集成化关键新技术),中国专利金奖1项(分子复合三聚氰胺氰尿酸盐阻燃剂及其制备方法和用途)、优秀奖1项,省部级特等奖1项、一等奖5项、二等奖3项等,获光华工程科技奖,何梁何利科学与技术创新奖,四川省科学技术杰出贡献奖,第十七届中国青年女科学家奖团队奖,国际聚合物加工学会Morand Lambla Award,英国“Alan Glanvill”奖等,培养博硕士研究生340余人,为中国塑料加工学科和行业科技进步与创新做出重要贡献。这些成绩的取得离不开四川大学长期的指导支持和帮助,谨以此文向四川大学建校130周年献礼、致敬、致谢。

参考文献:

- [1] Wang Qi, Lu Canhui, Xia Hesheng. Research progress in polymer mechanochemistry[J]. Polymer Bulletin, 2013, 26(9):35–49. [王琪, 卢灿辉, 夏和生. 高分子力学研究进展[J]. 高分子通报, 2013, 26(9):35–49.]
- [2] Chen Ning, Xia Hesheng, Zhang Jie, et al. Studies on 3D printing of polymer-based micro/nano functional composites[J]. Polymer Bulletin, 2017, 30(10):41–51. [陈宁, 夏和生, 张杰, 等. 聚合物基微纳功能复合材料 3D 打印加工的研究[J]. 高分子通报, 2017, 30(10):41–51.]
- [3] Wang Qi, Xia Hesheng, Chen Yinghong, et al. Preparation and micro injection molding processing of polymer based micro/nanocomposites[J]. Materials China, 2014, 33(4):224–231. [王琪, 夏和生, 陈英红, 等. 聚合物基微纳复合材料的制备及微型注塑加工研究[J]. 中国材料进展, 2014, 33(4):224–231.]
- [4] Li Li, Xu Dawei, Bai Shibing, et al. Progress in preparation of high-performance and multi-functional polymer foams[J]. Journal of Polymer Science, 2024, 62(14):3122–3136.
- [5] Yang Shuangqiao, Wang Fujie, Pu Zhilong, et al. High-quality recycling and remanufacturing of decommissioned wind turbine blades[J]. Scientia Sinica(Chimica), 2026, 56(3):619–628. [杨双桥, 王福杰, 蒲志龙, 等. 退役风电叶片高质回收再制造利用[J]. 中国科学:化学, 2026, 56(3):619–628.]
- [6] Li Yijun, Nie Min, Pi Lin, et al. A novel rotation-extrusion rheometer[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(12):1547–1558. [李怡俊, 聂敏, 皮林, 等. 新型旋转挤出流变仪[J]. 高分子学报, 2021, 52(12):1547–1558.]
- [7] Wang Qi, Nie Min, Bai Shibing, et al. Rotation extrusion processing for polymer pipes with high performances[J]. Polymer Bulletin, 2014, 27(2):1–9. [王琪, 聂敏, 白时兵, 等. 旋转挤出加工制备高性能聚合物管[J]. 高分子通报, 2014, 27(2):1–9.]
- [8] Wang Qi, Li Li, Chen Ning, et al. Thermal processing of poly(vinyl alcohol)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(2):192–197. [王琪, 李莉, 陈宁, 等. 聚乙烯醇热塑加工的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2):192–197.]
- [9] Wang Qi, Li Li, Chen Ning, et al. Preparation of high performance polymer materials through intermolecular complexation[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011, 42(9):932–938. [王琪, 李莉, 陈宁, 等. 通过分子复合超分子方法制备高性能高分子材料[J]. 高分子学报, 2011, 42(9):932–938.]
- [10] Yang Shuangqiao, Bai Shibing, Wang Qi. Sustainable packaging biocomposites from polylactic acid and wheat straw: Enhanced physical performance by solid state shear milling process[J]. Composites Science and Technology, 2018, 158:34–42.
- [11] Yang Shuangqiao, Zhong Feng, Wang Meng, et al. Recycling of automotive shredder residue by solid state shear milling technology[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 57:143–153.
- [12] Kang Peiling, Yang Shuangqiao, Bai Shibing, et al. Novel application of mechanochemistry in waste epoxy recycling *via* solid-state shear milling[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(35):11778–11789.
- [13] Qi Fangwei, Chen Ning, Wang Qi. Preparation of PA11/BaTiO₃ nanocomposite powders with improved processability, dielectric and piezoelectric properties for use in selective laser sintering[J]. Materials & Design, 2017, 131:135–143.
- [14] Yang Shuangqiao, Wei Baojie, Xu Dawei, et al. Application of aluminum-plastic packaging and new recycling technology of the waste[J]. CIESC Journal, 2022, 73(8):3326–3337. [杨双桥, 韦宝杰, 徐大伟, 等. 铝塑复合包装的应用及废弃物回收利用新技术[J]. 化工学报, 2022, 73(8):3326–3337.]
- [15] Sun Fasen, Yang Shuangqiao, Bai Shibing, et al. Reuse of Panmilled P-XLPE cable powder as additive for asphalt to improve thermal stability and decrease processing viscosity[J]. Construction and Building Materials, 2021, 281:122593.
- [16] He Pan, Bai Shibing, Wang Qi. Structure and performance of poly(vinyl alcohol)/wood powder composite prepared by thermal processing and solid state shear milling technology[J]. Composites Part B:Engineering, 2016, 99:373–380.
- [17] Pei Haoran, Xie Yeping, Xiong Yu, et al. A novel polarization-free 3D printing strategy for fabrication of poly(Vinylidene fluoride) based nanocomposite piezoelectric energy harvester[J]. Composites Part B:Engineering, 2021, 225:109312.
- [18] Pei Haoran, Jing Jingjing, Chen Yinghong, et al. 3D printing of PVDF-based piezoelectric nanogenerator from programmable metamaterial design: Promising strategy for flexible electronic skin[J]. Nano Energy, 2023, 109:108303.
- [19] Chen Gang, Chen Ning, Wang Qi. Fabrication and properties of poly(vinyl alcohol)/ β -tricalcium phosphate composite scaffolds *via* fused deposition modeling for bone tissue engineering[J]. Composites Science and Technology, 2019, 172:17–28.
- [20] Song Shiping, Li Yijun, Bai Shibing, et al. Production of spherical polymeric composite powder for selective laser sintering *via* plasma assisted solid state shear milling: From theory to piezoelectric application[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415:129035.
- [21] Pei Haoran, Shi Shaohong, Chen Yinghong, et al. Combining solid-state shear milling and FFF 3D-printing strategy to fabricate high-performance biomimetic wearable fish-scale PVDF-based piezoelectric energy harvesters[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(13):15346–15359.

- [22] Pei Haoran, Chen Yinghong, Lv Qinniu, et al. A novel microwave assisted multi-material 3D printing strategy to architect lamellar piezoelectric generators for intelligent sensing [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 280: 111529.
- [23] Lv Qinniu, Tao Xingyu, Shi Shaohong, et al. From materials to components: 3D-printed architected honeycombs toward high-performance and tunable electromagnetic interference shielding [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 230: 109500.
- [24] Lv Qinniu, Peng Zilin, Pei Haoran, et al. 3D printing of periodic porous metamaterials for tunable electromagnetic shielding across broad frequencies [J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 279.
- [25] Pei Haoran, Yang Hang, Zhang Ning, et al. Moth-wing-inspired multifunctional metamaterials [J]. *Advanced Materials*, 2026, 38(9): e15350.
- [26] Yang Sen, Chen Yinghong, Yang Chaonan, et al. The morphology evolution and crystallization behavior of microinjection molded polyoxymethylene/molybdenum disulfide nanocomposite [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(12): app.44625.
- [27] Feng Shuo, Zhou Xinwen, Yang Sen, et al. Preparation of polyoxymethylene/exfoliated molybdenum disulfide nanocomposite through solid-state shear milling [J]. *Polymers*, 2024, 16(10): 1334.
- [28] Tan Jiayu, Li Tao, Xie Yeping, et al. Fabricating high-performance biomedical PLLA/PVDF blend micro bone screws through *in situ* structuring of oriented PVDF submicron fibers in microinjection molding [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 281: 111567.
- [29] Pei H, Tan J, Peng Z, et al. Ultra-precise sensing in PVDF piezoelectric nanogenerator with self-oriented nanocrystals via multi-level counter-chain relaxation strategy [J]. *Nano Energy*, 2025, 138: 110847.
- [30] Ding Weiwei, Chen Yinghong, Liu Zhuo, et al. *In situ* nanofibrillation of microinjection molded poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) blends and comparison with conventional injection molding [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(113): 92905–92917.
- [31] Wang Meng, Ding Weiwei, Xie Yeping, et al. Effect of micro-mold cavity dimension on structure and property of polylactic acid/polycaprolactone blend under microinjection molding conditions [J]. *Polymers*, 2021, 13(6): 887.
- [32] Zhang Kailin, Li Xiao, Nie Min, et al. Helical flow-driven alignment of off-axial silver-functionalized titanium dioxide fibers in polypropylene tube suitable for medical applications [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 158: 121–127.
- [33] Li Yijun, Nie Min, Wang Qi. Facile fabrication of electrically conductive low-density polyethylene/carbon fiber tubes for novel smart materials *via* multi-axial orientation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 1005–1016.
- [34] Nie Min, Bai Shibing, Wang Qi. High-density polyethylene pipe with high resistance to slow crack growth prepared *via* rotation extrusion [J]. *Polymer Bulletin*, 2010, 65(6): 609–621.
- [35] Han R, Nie M, Bai S B, et al. Effect of the mandrel rotation speed and inner wall cooling rate on the performance and structure of polypropylene block-copolymer pipe [J]. *International Polymer Processing*, 2013, 28(5): 496–505.
- [36] Liu Wei, Wang Qi, Nie Min. Structure and performance of polybutene-1 pipes produced *via* mandrel rotation extrusion [J]. *polyeng*, 2014, 34(1): 15–22.
- [37] Xie Yeling, Liang Wen, Nie Min. Boosting circumferential mechanical strength of polylactic acid microtube through cooperative effects of orientation and conformation regulation [J]. *Polymer*, 2026, 344: 129562.
- [38] Yang Changhua, Shi Shaohong, Nie Min, et al. Boosted mechanical properties of polyamide 11 tube originated from the hierarchical architecture manipulation by helical flow field [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(6): 2564–2573.
- [39] Wang Long, Xu Dawei, Wang Qi. Fabrication of polyimide bead foams *via* utilizing supercritical CO₂ and ethanol as the co-foaming agents [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2026, 143(19): e70621.
- [40] Feng Dong, Liu Pengju, Wang Qi. Carbon nanotubes in microwave-assisted foaming and sinter molding of high performance polyetherimide bead foam products [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2020, 262: 114727.
- [41] Xu Dawei, Liu Pengju, Wang Qi. An ultrafast and clean method to manufacture poly(vinyl alcohol) bead foam products [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(1): 210–219.
- [42] Feng Dong, Liu Pengju, Wang Qi. Selective microwave sintering to prepare multifunctional poly(ether imide) bead foams based on segregated carbon nanotube conductive network [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(13): 5838–5847.
- [43] Yang Cheng, Song Shiping, Chen Fang, et al. Fabrication of PVDF/BaTiO₃/CNT piezoelectric energy harvesters with bionic balsa wood structures through 3D printing and supercritical carbon dioxide foaming [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(35): 41723–41734.
- [44] Ma Wenjie, Liu Pengju, Xu Dawei, et al. High-strength and antistatic PET/CNTs bead foams prepared by scCO₂ foaming and microwave sintering [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2022, 33(7): 2211–2220.

- [45] Wen Chengzhen, Xu Dawei, Wang Qi. Preparation of bio-based flame-retardant poly(vinyl alcohol) foams with improved cell structure and mechanical performance[J]. *European Polymer Journal*, 2025, 223: 113670.
- [46] Ye Xin, Xu Dawei, et al. Enhancing the antishrinkage and mechanical performances of the PBAT/PVA foam for environment-friendly packaging[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(44): 18997–19006.
- [47] Qin Qiange, Zhou Ting, Wang Meng, et al. Structure evolution and performance of poly(vinyl alcohol) fibers with controllable cross-section fabricated using a combination of melt-spinning and stretching[J]. *Polymer Testing*, 2023, 117: 107867.
- [48] Wang Meng, Chen Ning. Preparation of trilobal poly(vinyl alcohol) fiber and its reinforcement for cement-based composite materials[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(6): 102–109. [王萌, 陈宁. 熔纺三叶形聚乙烯醇纤维的制备及增强水泥基材料[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(6): 102–109.]
- [49] Zhou Ting, Wang Meng, Chen Ning. Study on preparation of triangular melt-spinning poly(vinyl alcohol) fibers and its fabric strengthening and toughening epoxy[J]. *Polymers*, 2021, 13(13): 2204.
- [50] Zhang Jiayu, Liu Enhui, Wang Xuan, et al. Fabrication of poly(vinyl alcohol) film for antimicrobial food packaging *via* thermal processing: Synergistic effect of plasticization and crosslinking of citric acid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2026, 143(17): e70585.
- [51] Wang Qingqing, Xu Dawei, Wang Qi. Novel PVA-based foams for cold chain logistics with high efficiency[J]. *Polymer*, 2024, 302: 127092.
- [52] Zeng Shulong, Zhao Chongtao, Li Li. Biaxially stretched poly(vinyl alcohol) barrier packaging film[J]. *Packaging Engineering*, 2025, 46(15): 37–45. [曾书龙, 赵崇滔, 李莉. 双向拉伸聚乙烯醇阻隔包装薄膜的研究[J]. *包装工程*, 2025, 46(15): 37–45.]
- [53] Liu Zhaogang, Lu Hongchao, Zhang Huili, et al. Poly(vinyl alcohol)/polylactic acid blend film with enhanced processability, compatibility, and mechanical property fabricated *via* melt processing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(41): 51204.
- [54] Zeng Shulong, Deng Siwen, Li Li. Interface-compatible poly(vinyl alcohol)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blown films for soil-friendly disposable packaging[J]. *Polymer*, 2026, 343: 129483.
- [55] Wang Xuan, Zhang Jiayu, Li Li. A novel polypropylene carbonate/poly(vinyl alcohol) blend with multiple-shape memory functions and self-healing behavior fabricated *via* phase structure regulation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(21): 10485–10495.
- [56] Zhang Jiayu, Liu Enhui, Wang Xuan, et al. Bamboo-derived lignocellulose prepared *via* one-step method with the assistance of microwave and its impact on poly(vinyl alcohol) film[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2026, 66(7): 5167–5180.
- [57] Liu Enhui, Zhang Huili, Li Li. Fabrication of high performance poly(vinyl alcohol)/straw composite film used for package *via* melt casting and biaxial stretching[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 278: 134675.
- [58] Tian Guoliang, Li Li, Li Yijun, et al. Water-soluble poly(vinyl alcohol)/biomass waste composites: A new route toward ecofriendly materials[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(46): 42515–42523.
- [59] Zhu Longji, Xu Dawei, Wang Qi. Fabrication of poly(vinyl alcohol)/sulfonated itaconic starch blend film with enhanced antibacterial performance and soil absorption capacity for environment-friendly packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2025, 357: 123489.
- [60] Chen Zhaohui, Pu Lian, Li Li. Fabrication of high-performance poly(vinyl alcohol) tubes *via* stable melt extrusion by reversible crosslinking of boric acid[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2024, 35: e6229.
- [61] Chen Zhaohui, Pu Lian, Li Li. Boosted gasoline transport performance of poly(vinyl alcohol) tubes by constructing wear-resistant and hydrophobic coatings on the surface[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(35): 15534–15545.
- [62] Chen Zhaohui, Wang Xuan, Li Li. Dual-functional PVA based microtubes: Leveraging natural lubrication and surface modification for antibacterial interventions[J]. *Polymer*, 2026, 344: 129508.
- [63] Zhang Limei, Xie Yeping, Li Li. Fabrication of poly(vinyl alcohol) foam/gel composite used for cold storage by combining molding foaming and freeze-thawing technologies[J]. *Polymer Testing*, 2024, 131: 108350.
- [64] Liu Yuan, Wang Qi. Catalytic action of phospho-tungstic acid in the synthesis of melamine salts of pentaerythritol phosphate and their synergistic effects in flame retarded polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(10): 2513–2519.
- [65] Han Yi, Xu Yi, Liu Yuan, et al. An efficient interfacial flame-

resistance mode to prepare glass fiber reinforced and flame retarded polyamide 6 with high performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35): 10228.

- [66] Xie Wang, Han Zhongqiang, Zhang Zhaodi, et al. Hydrogen bond complexation to prepare guanidine phosphate flame retardant poly(vinyl alcohol) membrane with high transparency [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 176: 107265.
- [67] Xie Wang, Bao Qiuru, Liu Yuan, et al. Hydrogen bond association to prepare flame retardant polyvinyl alcohol film with high performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(4): 5508–5517.
- [68] Chen Wenhua, Liu Pengju, Liu Yuan, et al. Interfacial carbonation for efficient flame retardance of glass fiber-reinforced polyamide 6[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(24): 4409–4414.
- [69] Jiang Jun, Cheng Yanbo, Liu Yuan, et al. Intergrowth charring for flame-retardant glass fabric-reinforced epoxy resin composites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8): 4284–4290.

【校友简介】



王琪, 四川大学高分子研究所、先进高分子材料全国重点实验室(四川大学)教授, 中国工程院院士, 期刊 *SusMat*、《高分子材料科学与工程》主编, 四川大学塑料先进制造加工超前部署学科首席科学家。曾任高分子材料工程国家重点实验室(四川大学)主任, 国际聚合物加工学会国际(中国)代表等。

长期致力于塑料加工新原理新技术新装备的研究和工程化应用。获授权发明专利 100 余件, 发表学术期刊论文 560 余篇。获国家技术发明奖二等奖 2 项, 国家科学技术进步奖二等奖 1 项, 中国专利金奖 1 项、优秀奖 1 项, 省部级特等奖 1 项、一等奖 5 项、二等奖 3 项等。获光华工程科技奖、何梁何利基金科学技术创新奖、四川省科学技术杰出贡献奖、中国塑料行业杰出人物、全国三八红旗手等。

Advanced Manufacturing and Processing Technologies for Plastics: Research Progress of Wang Qi's Team

CHEN Ning, ZHANG Chuhong, LIU Yuan, CHEN Yinhong, LI Li, BAI Shibing, NIE Min, LI Yijun, YANG Shuangqiao, XU Dawei, WANG Qi*

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

Abstract:

Significance Plastics, characterized by their excellent overall properties, are widely used in aerospace, transportation, new energy, electronics and electrical engineering, construction, agriculture, and medical care. They serve as essential foundational materials as well as advanced engineering materials. China's plastic product output reached 79.2 million tons in 2025, ranking first globally. Plastics require processing before they are formed into final products. Due to the covalent bonds, multilevel structures, viscoelasticity, and soft matter characteristics of polymeric materials, the final structure and properties of plastic products depend much more significantly on processing conditions than those of other materials. Plastic processing is not merely a shaping technology; rather, it represents a scientific discipline dedicated to designing and achieving the desired structures and properties of polymeric materials. With the rapid advancement of modern science, technology, and the national economy, advanced plastic manufacturing and processing, as a critical component of China's manufacturing industry, face new scientific frontiers and major national demands. These challenges include the high-performance and functional upgrading of plastic products to meet the requirements of high-end manufacturing, the high-value and efficient recycling of waste plastics to reduce environmental pollution and raise resource recycling, the development of non-petroleum-based plastics to ensure raw material security, the efficient utilization of natural biomass to optimize resource utilization, and the development of halogen-free flame-retardant plastics to enhance fire safety. Addressing these challenges requires the urgent development of new theories, technologies, and equipment for advanced plastic manufacturing and processing.

Progress For decades, the team led by Academician Wang Qi at Sichuan University conducted systematic and in-depth research that addressed academic frontiers and key national economic demands in plastic processing, with a focus on high performance, multifunctionality, lightweight design, precision, and ecological sustainability. The team creatively solved several world-class challenges in the field of plastic processing: Solid-state mechanochemical processing—Based on the principles of polymer mechanochemistry, a novel solid-state shear milling (S^3M) system with a unique three-dimensional shear structure was invented, enabling room-temperature ultrafine grinding of polymers, uniform nanofiller dispersion, and partial de-crosslinking of waste cross-linked plastics. In addition, a series of novel technologies for the solid-state mechanochemical preparation and processing of polymeric materials was established and successfully applied in engineering. 1) More than 20 types of polymer-based micro/nano functional composites were prepared on a large scale, including PA11/BaTiO₃ (piezoelectric voltage constant 8 times higher than neat PA11), PA12/CNTs, and POM/MoS₂. 2) High-quality recycling of blended and cross-linked waste plastics was achieved. Representative examples

included the high-value utilization of aluminum-plastic packaging, cross-linked polyethylene (XLPE) cables, and decommissioned wind turbine blades, which were successfully reprocessed into high-performance recycled products such as polyethylene geomembranes and corrugated pipes.

3) The large-scale, high-value solid-state utilization of natural biomass materials, such as shells and cellulose, was achieved, providing an important pathway for addressing resource scarcity. 3D printing of polymer materials—A series of polymer-based micro/nano functional composites suitable for selective laser sintering (SLS) and fused deposition modeling (FDM) was successfully prepared. A liquid-assisted spheroidization technique and a plasma-assisted solid-state mechanochemical spheroidization method were developed for SLS powders. Numerous polymer components with complex geometries and functional characteristics, such as piezoelectric devices, flexible sensors, and bone tissue engineering scaffolds, were successfully fabricated by optimizing the 3D printing process. Micro-injection molding of polymer materials—The Sichuan University-University of Bradford International Polymer Micro-processing Center was established and equipped with a range of advanced micro-processing equipment for polymeric materials. High-performance, multifunctional polymer-based micro/nano composites suitable for micro-processing were prepared on a large scale using methods such as organic/inorganic hybridization, solid-state shear milling, melt blending, and nanocomposite compounding. A series of advanced molds with replaceable cores, vacuum systems, and dual-temperature control systems was designed. Micro-gears (as small as 0.1 modulus, 2.2 mg), micro-bone screws, and high-performance PVDF-based piezoelectric micro-sensors were produced, achieving a sensitivity of 85 mV/kPa. Rotation extrusion of plastic pipes—The team created axially deviated reinforced structures within the pipes by introducing a rotating flow field during extrusion. This approach increased the hoop strength and crack resistance by more than 70%, producing PE100 pipes with the highest-pressure rating globally (14.9 MPa at 25 °C and 6.6 MPa at 80 °C). A novel rotation extrusion rheometer capable of nine different flow modes and online monitoring of temperature, pressure, and flow rate was also invented. In addition, rotation-extruded polypropylene medical microcatheters and PE/carbon fiber conductive microtubes were prepared. Advanced foaming of plastics—Innovative equipment was developed, including a high-temperature twin-screw extruder capable of operating up to 450 °C for supercritical CO₂ foaming and a microwave selective heating system for bead fusion. Polyimide bead foams with a uniform cellular structure and a compressive strength of 4.14 MPa were produced using co-foaming agents (scCO₂ and ethanol). Microwave-assisted fusion of carbon nanotube-coated PET beads enabled the production of lightweight, high-strength foams. Conductive PEI/CNT bead foams achieved an electrical conductivity of 20.7 S/m and excellent electromagnetic shielding performance. Thermoplastic processing of poly(vinyl alcohol) (PVA)—The team established a thermoplastic processing window above 120 °C, solving the long-standing problem of PVA thermal degradation near its melting point by disrupting the hydrogen-bond network using molecular complex agents. High-strength PVA fibers with a tensile strength of 1.9 GPa and a modulus of 39.5 GPa were produced through melt spinning. Blown PVA films and biaxially stretched films achieved tensile strengths of 140.6/146.4 MPa (MD/TD) and a puncture strength of 357.9 N/mm. PVA pipes exhibited a gasoline permeability as low as 0.97 g·mm/(m²·d). Self-lubricating PVA microcatheters with antimicrobial properties and PVA foams for cold-chain applications with a latent heat of 309.6 J/g were also developed. A supramolecular composite method was utilized to synthesize modified melamine cyanurate, reducing water consumption by 80% and reaction time by 75%, while enabling industrial-scale production (10 000 t/a). Reactive extrusion was employed to synthesize high-viscosity flame retardants in situ within the polymer matrix. An interfacial flame-retardancy strategy was proposed to concentrate low-content flame retardants at the glass fiber/polymer interface. This strategy reduced the horizontal burning rate of glass fiber-reinforced nylon 6 by 52% and achieved a UL94 V-0 rating while maintaining the mechanical properties.

Conclusions and Prospects Several advanced manufacturing and processing technologies have been successfully industrialized, and commercial production lines have been established. This has enabled the fabrication of high-performance, multifunctional, complex, miniaturized, and lightweight components, as well as high-value recycled plastic products that cannot be produced using conventional processing methods. These innovations have been widely applied in fields such as new energy vehicles, electronics, and construction, delivering substantial economic and social benefits.

Key words: advanced manufacturing and processing technologies for plastics; solid-state mechanochemical processing; 3D printing; micro-injection molding; rotational extrusion processing; advanced foaming technology; thermoplastic processing of polyvinyl alcohol; processing of halogen-free flame retardant plastics

(编辑 周璇)

引用格式: Chen Ning, Zhang Chuhong, Liu Yuan, et al. Advanced manufacturing and processing technologies for plastics: Research progress of Wang Qi's team[J]. Advanced Engineering Sciences, 2026, 58(5): 45–62. [陈宁, 张楚虹, 刘渊, 等. 塑料先进制造加工——王琪团队研究工作进展[J]. 工程科学与技术, 2026, 58(5): 45–62.]