高分子材料科学与工程

POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

聚合物成型过程中取向结构的在线介电测量方法及其应用研究进展

沈关成[1,3]，李茂源[2,3*]，呼骏宇[3]，余文劼[3]，王旭康[1,3]，张逸[4]，张云[3]，周华民[3]

（1. 西安近代化学研究所，陕西 西安 710065；2. 厦门大学 航空航天学院，福建 厦门 361102；3. 华中科技大学 材料成形及模具技术全国重点实验室 材料科学与工程学院，湖北 武汉 430074；4. 江汉大学 智能制造学院，湖北 武汉 430074）

摘要：聚合物取向结构对材料的力学、热学、光学及电学性能具有决定性影响，精确测量成形中取向结构演化是实现产品性能精准调控的关键。介电测量方法具有无损检测、响应速度快、可靠性高等优势，且能在高温、高压等成形工况中进行在线测量，在聚合物成形取向结构演化测量中具有广泛的应用前景。本文首先综述了双折射法、偏振拉曼光谱等传统聚合物取向测量技术的基本原理及适用性分析，重点阐述介电测量方法的理论基础、关联测量模型、传感器结构设计，以及其在成形过程取向演化在线测量方面的最新研究进展，并对介电测量技术的未来发展趋势进行了展望。本文旨在为聚合物成形中微结构演化的在线测量与产品性能精准调控提供技术参考。

关键词：聚合物成形过程；分子链取向；在线测量；介电方法

聚合物材料具有密度低、柔韧性好、功能性强等突出优点[1-3]，是实现轻量化、抗冲击、结构功能一体化不可或缺的关键材料。在机械电子、交通运输、化工能源等国家支柱产业以及国防、航空航天等战略领域中[4, 5]，聚合物产品占有十分重要的地位，以电子、航空领域为例，聚合物产品分别占比 40%、22%。

聚合物是由大量重复的结构单元通过共价键连接而成的高分子化合物，分子量一般高达 10^4~10^6，重复排列的分子结构相互连接形成复杂的长链结构[6]。聚合物的长链结构导致它无法像小分子一样在流动过程中发生整个分子的迁移，聚合物的宏观流动（整链运动）只能通过分子链的最小运动单元（链段）发生相继迁移来实现。在流动过程中，聚合物的长链结构在流场作用下对齐排列形成规整的取向结构，即分子取向。分子取向是指无定形聚合物的分子链段或整个高分子链，结晶型聚合物的晶带、晶片、晶粒等或纤维状填料在成形力场作用下沿外力方向有序排列的现象。聚合物成形过程中形成、演化并冻结在产品内部的取向结构显著影响其力、光、热、电学性能[7-9]。例如，Gantenbein 等[10]研究发现：在熔融挤出中自组装形成的高度取向区域能使聚合物材料的刚度、强度和韧性提高

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0144
收稿日期：2025-10-12
基金项目：国家自然科学基金面上项目（52575459）；福建省自然科学基金资助项目（2025J01052）；厦门市自然科学基金资助项目（3502Z202571001）
通讯联系人：李茂源，主要从事数字化智能化成形制造研究，E-mail: limaoyuan@xmu.edu.cn

一个数量级；陈刚等[11]研究表明：通过剪切、拉伸挤出等方式得到高度取向的聚乙烯薄膜，其热导率可提高两个数量级；同时，取向行为也会引起产品性能各向异性并呈空间分布，影响光/力学性能（相差 2-5 倍），导致双折射、光学畸变等光学性能劣化[12]。因此，准确测量成形中聚合物取向结构演变过程是指导成形工艺优化，实现产品性能精准调控的关键。

聚合物取向结构的测量方法一直是高分子物理领域的重要研究方向。现有双折射、红外二向色性、广角/小角 X 射线衍射等方法经过数十年发展，在聚合物取向结构测量方面研究已经趋于成熟，极大地丰富了高分子物理内容[13]。然而，上述方法一般用于离线测量产品最终的取向结构，难以对成形过程取向结构形成、演化过程实时监测。源于同步辐射光源的进步，一些学者借助同步 X 射线在线研究了成形过程聚合物的动态取向、结晶等行为，如李良彬团队[14, 15]采用同步辐射 X 射线在线测量了拉伸诱导、剪切作用下聚合物的取向、结晶等行为；李忠明团队[16, 17]搭建了聚合物注射成形中结晶的同步辐射 X 射线在线测量装置，实现强流动、高压与冷却梯度下聚合物层状晶体的生长、取向等微结构演化的高通量在线测量。此外，赵朋团队[18-20]也长期致力于聚合物成形过程的超声在线测量研究，最新研究中利用超声传播速度沿分子主链与垂直于链方向各向异性的原理，实现了聚合物注射成形过程取向结构的超声纵波在线测量。上述研究推动了注射成形在线测量技术的进步，也对在线监控、优化和控制工艺参数以保证最佳产品质量至关重要。

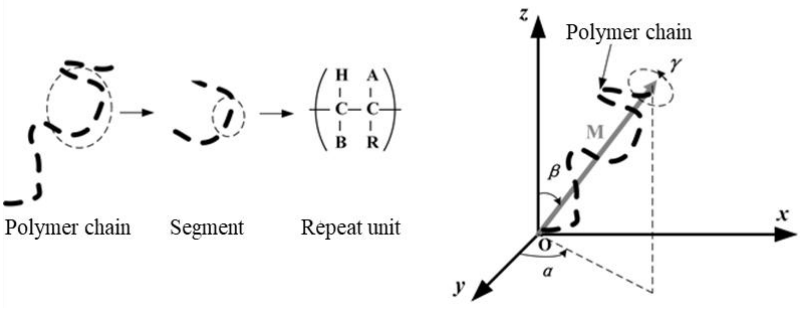
近年来，笔者团队在国家自然科学基金重点、青年等项目资助下，利用聚合物取向后引起介电响应各向异性的特性，提出聚合物分子链取向的介电测量新方法，并实现从简单剪切流场到实际注射成形中聚合物取向演化的在线测量。本文重点介绍介电测量方法原理、关联模型、传感器结构及其在成形中取向演化在线测量的相关研究进展，并对介电测量技术的未来发展趋势进行了展望。本文旨在为聚合物成形中微结构演化的在线测量与产品性能精准调控提供技术参考。

1 聚合物分子链取向的定义与描述

由于聚合物分子链运动单元的多重性，聚合物分子链取向在外力作用下，会使高分子链不同尺度结构发生有序排列，形成整链取向，链段取向抑或次级转变引发的取向，如 Fig.1(a)。这些不同取向单元响应时间不同，次级转变引发的取向在链段中发生，它们取向之和形成单个链段取向；单个链段取向则通过单键的内旋转来改变，单链上所有链段取向之和形成了单分子链取向；最终所有单分子链的取向之和即整体的聚合物分子链取向。

定义一个聚合物分子链取向单元 M，聚合物分子链中的不同分子单元通常不会有相同的取向：存在一个取向的分布，即单元取向在(α,β,γ)与$(\alpha+d\alpha,\beta+d\alpha,\gamma+d\alpha)$之间的概率称为取向概率分布或者取向分布函数（ODF, Orientational distribution funtion）$f(\alpha,\beta,\gamma)$，定义取向的欧拉角描述为$\Omega=(\alpha,\beta,\gamma)$，如 Fig.1(b)所示，其中$\alpha$为为取向单元在 *xy* 平面投影与 *x* 轴夹角，β为取向单元与 *z* 轴的夹角，γ为以取向单元为轴其逆时针旋转角度。一般 ODF 可以基于形变模型可得，但通常该函数的形式是未知的。但可以规定 ODF 均为不小于 0 的数值，且是归一函数[22]：

$$f(\Omega)\geq 0 \text{ 对所有}\Omega$$
$$\int_{\Omega} f(\Omega)d\Omega=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f(\alpha,\beta,\gamma)\sin\beta d\alpha d\beta d\gamma=1 \tag{1}$$



(a) (b)

Fig. 1 Description of the orientation of polymer molecular chains[21]

(a): the multiple motion components of molecular chain, in the figure, C represents carbon atom, and A, B, R, and H represent atom groups; (b) the orientation of molecular chain

当分子链可视为轴对称分布时，假设 ODF 为一维函数只与极化角度β相关，单轴对称分布，有 $f(\Omega)=f(\beta)$。为了满足上面对于 ODF 函数的非负归一化约束，引入序参数 P_i，有

$$f(\beta,\ i)=\sum_i \frac{2i+1}{2}\left\langle P_i(\cos\beta)\right\rangle P_i(\cos\beta) \tag{2}$$

式中，$P_i(\cos\beta)$ 为拉格朗日多项式。进一步，若采用弹性哑铃模型的弹簧连接矢量 **Q** 描述分子链[23]，可得分子链的取向张量描述为：

$$\mathbf{O}=\frac{b}{Q_0^2}\langle\mathbf{QQ}\rangle=\frac{b}{Q_0^2}\int \mathbf{QQ}f(\mathbf{Q})d\mathbf{Q}=\begin{bmatrix} O_{xx} & O_{xy} & O_{xz} \\ O_{xy} & O_{yy} & O_{yz} \\ O_{xz} & O_{yz} & O_{zz} \end{bmatrix} \tag{3}$$

式中，b 为单个链段无量纲伸长长度，Q_0 是弹簧最大伸长量，**Q** 为弹簧伸长量，$\langle\mathbf{QQ}\rangle$ 表示分子链构象张量，其他不同描述分子链的模型也会得到类似形式的方程。

2 聚合物分子链取向测量方法及适用性

聚合物材料的物理性能在沿着取向方向与垂直于取向方向表现出明显各向异性，因此，可通过聚合物材料物理性能各向异性来间接测量取向度。通常，用测量的各向异性（A）与聚合物完全取向时的各向异性（T）的比值来计算取向度：

$$f_H=\frac{A}{T} \tag{4}$$

式中，T为聚合物完全取向时的各向异性。需要注意的是，由于聚合物具有不同的取向单元，如分子链、链段、晶粒及晶片的取向等，因此用不同的方法表征的是不同的取向单元，所测得的取向度含义不同，取向度数值之间不能直接比较。

（1）双折射法（Birefringence）是利用聚合物材料在平行与垂直于取向方向上的折射率差来测量取向度：

$$f_H=\frac{n_{\parallel}-n_{\perp}}{n_1-n_2} \tag{5}$$

式中，$n_{\parallel}-n_{\perp}$表示测量的双折射，n_1-n_2为待测聚合物的固有双折射。该方法是测量聚合物分子链取向的最主要方法，可以与旋转流变仪联用，用于在线测量聚合物溶液在流动过程中的取向演化。但双折射方法需要搭建精密的测量光路，仅适用于透明制件，且要求样品透光性良好。

（2）偏振拉曼光谱（Polarized Raman spectroscopy）是利用拉曼效应来测量聚合物内部结构。拉曼效应源于样品对光的非弹性散射，散射光的波长与入射光波长不同，散射强度仅为总散射强度的 10^{-6}～10^{-10}。Tanaka 等[24]研究表明，拉曼散射强度I随二阶拉曼张量参数$\left\langle \alpha'^2 \right\rangle$近似线性变化，通过测量聚合物分子链的去极化因子$\rho = I_{\perp} / I_{\parallel}$可以计算出分子取向：

$$f = 1 - \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = 1 - \frac{\left\langle \alpha'^2 \right\rangle_{\perp}}{\left\langle \alpha'^2 \right\rangle_{\parallel}} \approx 1 - \left\langle \sin^2\theta \right\rangle = \left\langle \cos^2\theta \right\rangle \tag{6}$$

其中，$I_{\perp}$和$I_{\parallel}$分别为垂直于取向方向和沿取向方向的拉曼散射强度。由于取向函数f与赫尔曼取向因子f_{H}之间呈线性关系，通过测量偏振拉曼光谱可以计算出聚合物的取向度：

$$f_H = 1 - \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \tag{7}$$

根据所涉及振动带的来源，拉曼方法可以评估整体分子取向或单独评估结晶相或非晶相的取向。Sun 等[25]采用偏振拉曼方法测量了单根纤维中 PPTA 分子的晶链取向和无定形链取向。同时，拉曼光谱测量技术用于测量聚合物取向度的前提条件是待测聚合物分子链具有拉曼活性。如偏振拉曼光谱无法测量 Vectra A910 型液晶高分子的取向，因为该分子缺乏对称中心，没有拉曼活性[26]。拉曼散射强度很弱，导致拉曼光谱信噪比和灵敏度都很低，穿透深度也有限（≤1μm）[27]。拉曼散射强度弱导致偏振拉曼光谱在测量聚合物取向时，通常需要进行多次扫描来提高信噪比。上述扫描过程通常使得单个拉曼光谱的测量时间达到分钟级，限制了偏振拉曼光谱在聚合物成形过程中的应用。

（3）傅里叶变换红外光谱（Polarized fourier transform infrared spectroscopy，偏振 FTIR）是利用聚合物材料的红外二向色性来测量取向[28]。对于未取向的聚合物，通过测量其对特定波长红外光的吸收能力，就能得到该材料的红外光谱。对于取向状态的聚合物，分子链上的某些基团具有一定的方向性，沿着分子链方向与垂直于分子链方向对红外光的吸收强度不同[29]：

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \tag{8}$$

$$f_H = \langle P_2 \rangle = \frac{3\left\langle \cos^2\theta \right\rangle - 1}{2} = \frac{D-1}{D+2} \tag{9}$$

其中，D是二向色比。$A_{\parallel}$和$A_{\perp}$分别是平行于和垂直于分子链取向方向的红外吸收强度。θ是分子链取向与外力场方向的角度。FTIR 技术具有非破坏性、高可靠性、高灵敏度、高准确性以及波段宽等特点[30]，在测量循环变形、宽应变率和宽温度范围内的取向演化方面取得了重大进步。但 FTIR 在测量过程中对试样的平整度有很高的要求，当试样的平整度有波动时，通常会引起干涉效应，导致测量精度降低[31]。最为重要的是，FTIR 和拉曼光谱测量方法一样，在测量过程中也需要多次扫描来提高信噪比，导致测量时间会比较长，难以测量成形过程中的快速取向过程。

（4）广角/小角 X 射线散射法（Wide/Small angle X-ray scattering，WAXS/SAXS）是基于 X 射

线在聚合物材料中发生的散射现象对聚合物结构进行测量。当聚合物材料中有纳米尺度（0.1～200 nm）的电子密度不均匀区时，X 射线与之相互作用后在入射方向附近发生散射现象。一般将小于 5°的散射称为小角 X 射线散射（Small angle X-ray scattering，SAXS），将大于 5°的散射称为广角 X 射线散射（Wide angle X-ray scattering，WAXS）。利用 WAXS/SAXS 方法测量聚合物材料时，取向结构会导致 X 射线散射强度分布由各向同性圆环变为各向异性圆弧。通过计算散射强度$I(\theta)$的分布，可计算出取向度[32]：

$$f_H = \frac{3\langle \cos^2\theta \rangle - 1}{2} \tag{10}$$

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta)\cos^2\theta \sin\theta \, \mathrm{d}\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\theta)\sin\theta \, \mathrm{d}\theta} \tag{11}$$

其中，θ是取向方向与待测区域法向之间的角度，$I(\theta)$是扣除背景后的一维强度分布。WAXS/SAXS 技术可以全面地反映样品的纳米级结构信息，广泛用于离线测量聚合物制件的取向度和结晶度。X 射线对于非晶区的分子链不敏感[33]，而聚合物成形主要是在流动态下完成的，因此，WAXS/SAXS 难以在线测量成形过程中的取向度。

（5）中子散射法（SANS）测量聚合物分子链取向的原理与 X 射线散射法类似，当入射中子束穿过聚合物样品时，样品中电子或原子核的散射波发生相干或非相干叠加，其干涉效应在探测器上形成特定散射图样。无取向时，各向同性结构导致散射强度均匀分布；而存在取向时，聚合物分子链、晶面或微晶沿特定方向优先排列，使散射波在对应方位角上的干涉增强，从而破坏对称性形成弧形或斑点图案。其取向计算过程与广角/小角 X 射线散射法相同，采用公式（10）和（11）就能计算出聚合物分子链取向。中子可以无损穿透硅衬底，因此中子散射法在研究聚合物取向（尤其是含氢体系）时具有独特优势[34]，如掠入射小角中子散射（GISANS）成功表征了 BCP 薄膜中聚合物-空气和聚合物-衬底界面处的聚合物取向[35]。但该方法也存在一些明显的局限性：1）氢原子的强非相干散射会产生高背景噪声，显著降低信噪比，通常需要昂贵的氘代处理来抑制；2）中子源通量低导致数据采集时间长（数小时），难以进行动态过程实时监测[36]；3）数据处理复杂，需校正非相干背景和多次散射，且取向模型依赖性强[37]；4）中子设备稀缺、实验成本高，氘代样品制备可能改变材料本征性质。这些限制使得该方法在常规聚合物取向分析中通常作为 X 射线散射的补充手段，特别适用于含氢/氘体系的特殊研究场景。

3　聚合物分子链取向的介电测量原理、模型及传感器

3.1　取向-介电测量原理

介电测量具有灵敏度高、响应快速和非侵入性等特性，广泛应用于产品成形过程监控、违禁品检测、军事探测等领域。聚合物的介电性质可以非常灵敏地反映内部结构变化和分子运动状态，是确定聚合物分子链结构与运动单元的“指纹”。采用交变电场（频率为ω）测量聚合物复介电常数：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega) \tag{12}$$

式中$\varepsilon'(\omega)$、$\varepsilon''(\omega)$分别为介电常数实部与虚部。不同频率的极化机制不同，导致聚合物的介电性能随频率变化。在电场中，聚合物的极化类型包含界面极化、取向极化、原子极化以及电子极化[38]。

其中取向极化是聚合物最重要的极化，与聚合物中的永久偶极矩相关，通常偶极矩有序程度越高，介电常数越大，偶极矩有序程度越低，介电常数越小[39]。基于取向极化的介电测量可以准确反映极性聚合物的分子结构与分子运动。近年来，研究人员用介电测量技术对聚合物的构象、构型、玻璃化转变及固化过程等进行了大量研究。如 Lionetto 等[40]利用极性侧链浓度增大导致聚合物介电常数增大的规律，实现了聚合度与组分进行了实时测量。Li 等[41]利用宽带介电谱研究了聚合物可逆网络在等温/非等温条件下的动力学行为，测量出其动态玻璃化转变温度。Tarani 等[42]采用介电测量技术成功区分出聚甲基苯基硅氧烷（PMPS）和苯甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物（PMPS-PDMS）的α'、α和β弛豫转变。

上述研究都是基于取向极化的介电测量方法，利用固化、松弛等过程导致聚合物分子链偶极矩的大小和位置变化进行测量[43]。聚合物分子链处于无定形态时，其分子链上偶极矩随机分布，各个方向的偶极矩相等，整体处于各向同性状态。当聚合物分子链有序排列形成取向结构时，其分子链上偶极矩分布也随着分子链的运动而发生改变，导致偶极矩也有序排列。以聚合物分子 PVDF 取向过程为例，在 PVDF 分子的主链上有两种碳原子，其中与氟原子（F）相连的碳原子（C1）呈现正电性，电荷量为 0.5e，与氢原子（H）相连的碳原子（C2）呈现负电性，电荷量为-0.106e。无定形态 PVDF 分子在取向前，分子链上的原子随机分布，整体表现为各向同性。当 PVDF 分子链有序排列形成取向结构时，分子链上的偶极矩随着分子链被拉伸而有序排列，整体表现为各向异性。分子链取向导致偶极矩分布呈现出各向异性之后，在宏观上表现为介电各向异性，如 Fig.2 所示。因此，通过取向引起的介电响应各向异性，可以用于测量聚合物分子链取向。

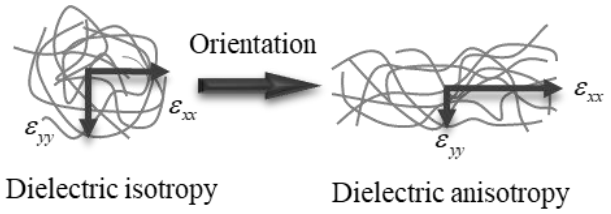


Fig. 2　Dielectric anisotropy caused by polymer orientation[44]

3.2　取向-介电测量关联模型

聚合物取向会导致分子链上的偶极矩分布发生改变，从而影响其极化性质。分子极化率和介电常数分别从微观和宏观上反映了聚合物的极化性质。因此，通过测量宏观介电常数，就能根据测量出来的极化性质推导出聚合物的取向状态。以极化率为桥梁，建立聚合物分子链取向与介电响应各向异性之间的关联数学模型。以聚合物在简单剪切流场中的取向为例分析，聚合物分子链的极化率张量$\boldsymbol{\alpha}$可以描述为：

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \tag{13}$$

聚合物的介电张量$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{r}}$可以表示为：

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{r}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \tag{14}$$

聚合物的取向张量**O**可以定义为：

$$\mathbf{O}=\begin{bmatrix} O_{xx} & O_{xy} & O_{xy} \\ O_{yx} & O_{yy} & O_{yz} \\ O_{zx} & O_{zy} & O_{zz} \end{bmatrix} \tag{15}$$

在介电张量与分子极化率张量之间的关系可用广义克劳修斯-莫索蒂（Clausius-Mossotti，C-M）张量公式描述[38]：

$$\boldsymbol{\alpha}=\frac{3\bar{\varepsilon}_0}{\widetilde{N}}(\boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{r}+2\mathbf{I})^{-1}\cdot(\boldsymbol{\varepsilon}_\mathbf{r}-\mathbf{I}) \tag{16}$$

式中$\bar{\varepsilon}_0$是真空中的介电常数，$\widetilde{N}$是单位体积的单体数量（1/cm^3），**I**是单位张量。根据上述，即可得到聚合物取向度O_f与介电各向异性$\Delta\varepsilon$之间的关系：

$$O_f=\frac{15M\bar{\varepsilon}_0}{\rho N_A(\bar{\alpha}_1-\bar{\alpha}_2)(\bar{\varepsilon}_r+2)^2}\Delta\varepsilon \tag{17}$$

式中$\bar{\alpha}_1$是沿着聚合物分子主链方向上的极化率，$\bar{\alpha}_2$是垂直于聚合物分子主链方向上的极化率。基于上述模型，聚合物分子链的取向程度可以通过介电响应各向异性参数进行定量表征。

3.3 取向-介电测量传感器

平行板电容传感器是一种最为常用的介电测量电极结构，它主要由互平行电极板及器件敏感介质组成，如 Fig.3(a)所示，图中两个二维电极构成的电场线所在平面成为电场线面，平行平板电容形成一个电场方向单向的电场线面。平行平板电容 C_p 的变化ΔC_p：

$$\frac{\Delta C_{\mathrm{PP}}}{C_{\mathrm{PP}}}=\frac{\Delta\varepsilon_x}{\varepsilon_x}-\frac{\Delta d_{\mathrm{PP}}}{d_{\mathrm{PP}}}+\frac{\Delta A_{\mathrm{PP}}}{A_{\mathrm{PP}}} \tag{18}$$

式中，ε_x 为材料 x 方向上的初始介电常数，d_{PP} 与 A_{PP} 为平行板电容的初始间距与正对面积。该结构只能提供介电张量中沿 x 方向的介电性能ε_x，若其他方向发生改变则不会有响应。该测量结构对于材料的形状以及与电极板贴合程度均有要求，适用于被测材料双面布置电极板的场景。平行板传感器的测量电场需要穿透样品才能测量出介电常数，无法在样品单侧完成测量。此外，平行板电容器的边缘场效应往往导致测量结果偏大，使其难以应用于精密测量领域。

叉指电容传感器（Interdigital capacitor sensor）可设计为周期性叉指电极（Interdigital electrode）结构，其金属电极位于同一平面内，解决了在测量时平板电容必须浸入到被测介质中才能构造正交两个方向弱电场的难题，可在被测介质的一侧布置传感器，实现无损检测的目的。此外，该结构能够改善电场分布，增大电容值。随着研究不断深入，叉指电容传感器已经广泛用作化学、生物、食品、压力以及位移传感器。在生物传感领域，叉指电容传感器尺寸越来越小型化（如电极宽度为 25 μm），可用于小体积（微升级）血液样品的生物阻抗分析[45]。通过控制光刻胶热分解过程，制备出电极宽度为 1.25 μm 的微型叉指电容传感器，实现氧化还原反应过程的高分辨率测量，测量的最低浓度为 10^{-5} mol/L，响应时间达到亚毫秒级[46]。叉指电容传感器不仅可以小型化设计，还可以进行大面积阵列。集成 32×32 个叉指电容传感器的压力传感器具有高灵敏度（365 kPa）、超宽范围（1.7 Pa~1000 kPa）和优良可重复性（10000 次循环）的测量性能[47]。基于以上分析，叉指电容传感器的设计很灵活，不仅可以小型化设计，还能大面积阵列，具有单边可及性，可以测量不同应用场景和不同方向上的介电常数。

叉指电容传感器最主要的性能指标是穿透深度 h_{depth} 和灵敏度 S。一般将叉指电容传感器电容值的 97%处所对应的厚度定义为 h_{depth}，该指标代表了传感器电场能穿透并探测待测材料的有效厚度。将单位介电常数变化引起的电容响应定义为灵敏度 S。在实际测量中，需根据待测材料的厚度和介电常数来设计叉指电容传感器，确保其穿透深度和灵敏度与待测材料相匹配，从而提高测量精度和范围。叉指电容传感器的几何结构如 Fig.3(b)所示。叉指电容传感器的结构不仅包括几何结构参数如电极的宽度（W）、空间间隙（G）、电极数量（N）、电极长度（L）、金属化比（η）、空间波长（λ）和待测材料相对厚度（r）等，还包括基底材料的厚度、介电常数等。

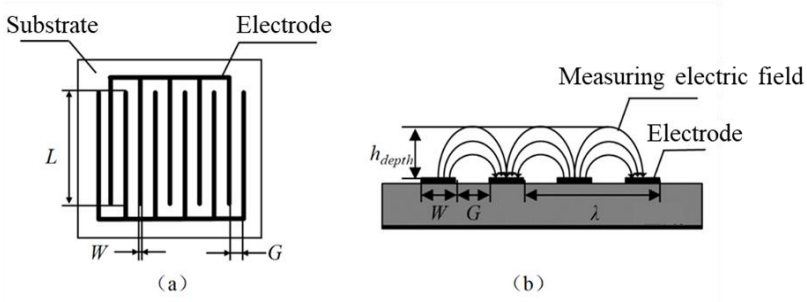


Fig. 3 Geometric structural parameters and measurement electric field of interdigital capacitor sensor: (a) geometric structure parameters; (b) measurement electric field[21]

4 聚合物分子链取向的在线介电测量研究进展

4.1 聚合物单轴拉伸过程分子取向的介电测量

在聚合物固体的小形变条件下，其变形主要依赖于分子链键长与键角的微小变化，分子链会由原始蜷曲态逐渐向单轴取向态转变，其取向行为可通过应力–应变响应加以表征。为此，笔者团队首先搭建了单轴拉伸取向在线介电测量系统(Fig.4(a))，系统研究了小变形下聚合物分子链取向度、介电响应各向异性的变化规律。应力-应变曲线(Fig.4(b))表明，PVDF 在 0.8%应变范围内呈现典型线弹性行为，且相同应变下的应力响应随拉伸速率提升而显著增强，表明更高的拉伸速率会引起更显著的分子链取向。介电在线测量结果(Fig.4(c))表明，在弹性阶段介电响应各向异性与应变呈良好的线性关系，其演化过程可划分为三个特征阶段：初始线性增长阶段（应变<0.8%）、非线性过渡阶段和最终稳定阶段。其中，稳定状态的介电各向异性值随拉伸速率增加从 0.19 提升至 0.34，与单轴拉伸中聚合物取向结构的演化趋势一致，拉伸速率增大导致聚合物取向度增加[48]。分子动力学模拟结果(Fig.4(d))与实验结果高度吻合，均表现出先线性增长后趋于稳定的变化规律，从微观尺度上验证了介电各向异性的演化源于聚合物分子链的取向行为。进一步，偏振拉曼光谱测试(Fig.4(e)和 Fig.4(f))表明：未拉伸样品在平行和垂直方向的拉曼峰强度相等(Fig.4(e))，而拉伸后呈现显著各向异性（图 4f），证实了分子链会沿拉伸方向的择优取向。

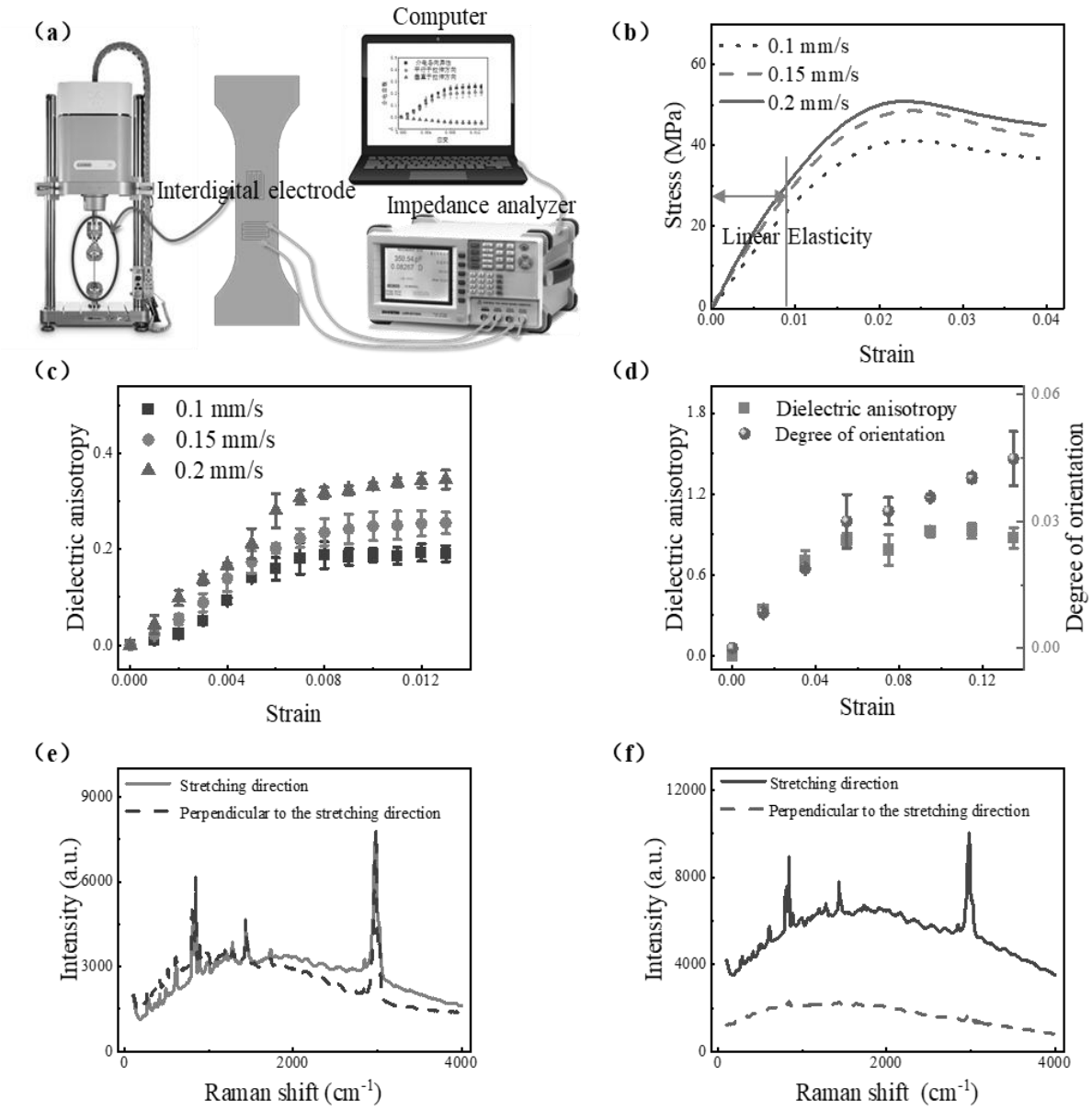


Fig. 4 Dielectric anisotropy of PVDF films during the stretching process: (a) uniaxial stretching dielectric measurement setup; (b) stress-strain curve during stretching; (c) dielectric anisotropy at different stretching rates (0.1 mm/s, 0.15 mm/s, 0.2 mm/s); (d) molecular dynamics calculations of polymer orientation degree and dielectric anisotropy curves at different strains; (e) polarized Raman spectroscopy of PVDF films before stretching; (f) polarized Raman spectroscopy of PVDF films after stretching[44]

4.2 聚合物成形过程中分子取向的在线介电测量

4.2.1 剪切流场中分子取向的在线测量：笔者团队搭建了基于同轴圆筒的 Couette 流剪切流场**(Fig.5(a))**，实现了聚合物溶液在剪切作用下分子取向演化的在线测量(Fig.5(b))。实验结果表明，当剪切速率为零时，PVDF 分子链呈无序分布，电容各向异性（ΔC）接近零；施加剪切后，偶极矩沿流场方向取向，导致平行方向电容值（$\tilde{C}_{xx}$）增加而垂直方向（$\tilde{C}_{yy}$）减小，在 174.4 s^{-1} 时达到取向饱和态。基于介电各向异性与取向度的理论模型（公式 17）换算结果显示(Fig.5(c))：低剪切速率（<29.1 s^{-1}）时热运动主导解取向；中剪切速率（29.1-174.4 s^{-1}）时剪切驱动取向占优；高剪切速率（>174.4 s^{-1}）则形成取向-解取向动态平衡，与弹性哑铃模型预测结果吻合（最大误差 10.28%）。对比 PVDF、

PVC 和 PS 三种极性聚合物稀溶液(Fig.5(d))发现，尽管 PVDF 介电响应最强，但其稳态取向度（PVC>PS>PVDF）表明分子链结构是决定取向行为的关键因素。特别地，PVC 溶液在低剪切速率下的异常取向衰减可能与工业原料杂质有关，该现象与流动双折射文献报道一致[49]。值得注意的是，对于不透明的 1 wt% PS/DMF 溶液(因添加弹性体所致，Fig.5(e))，介电方法依然能够准确捕捉其取向演化规律，突破了传统光学方法对样品透明度的限制，彰显了该方法的独特优势与应用潜力。

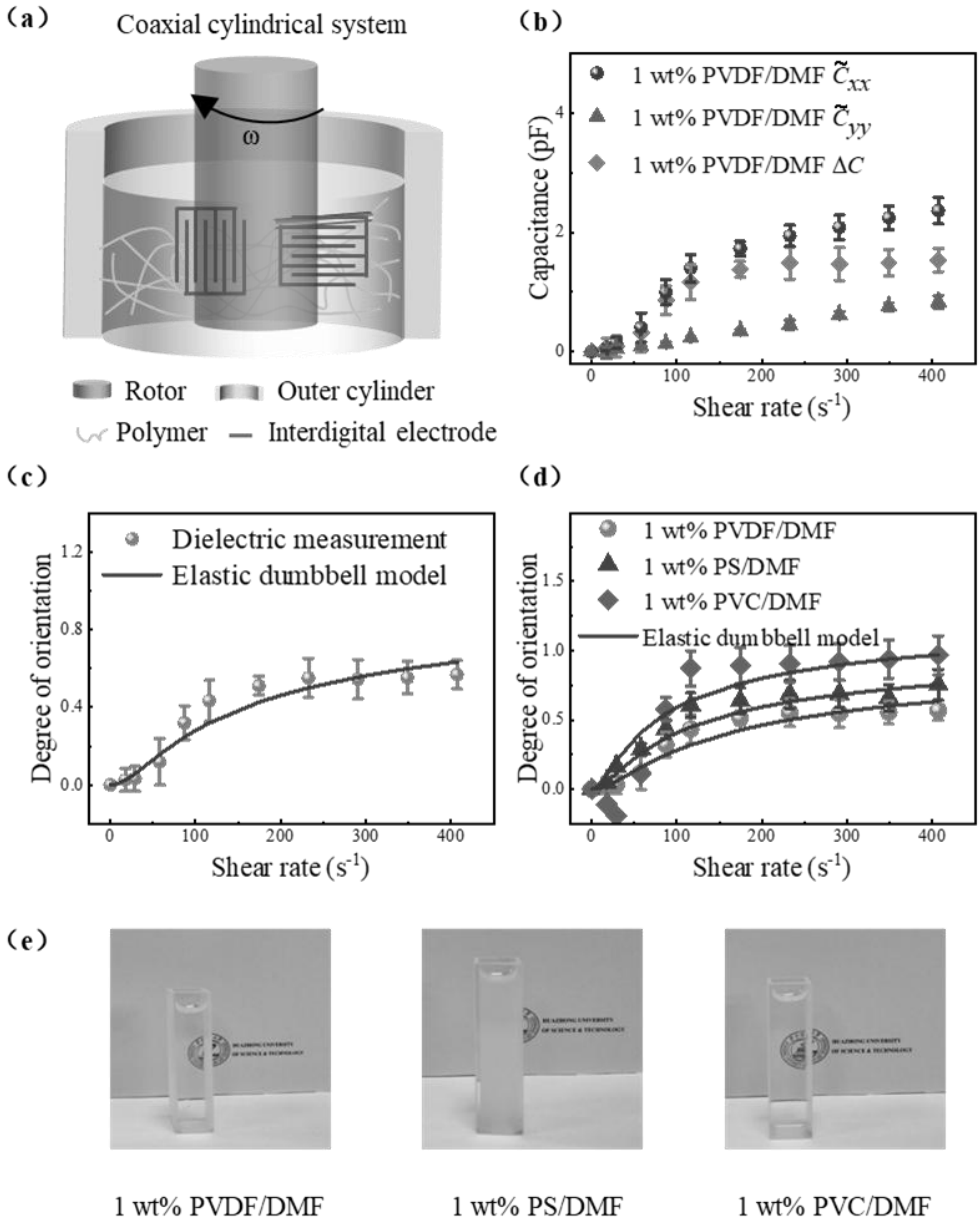


Fig. 5 In-situ dielectric measurement of polymer orientation in solution: (a) schematic diagram of the measurement setup; (b) dielectric responses along different directions during polymer orientation; (c) comparison between dielectric measurement results and predictions from the classical elastic dumbbell model; (d) orientation degrees of different polar polymer materials measured by the dielectric method; (e) optical transparency observations of different solutions[44]

4.2.2 注射成形中分子链取向的在线测量：聚合物注射成形过程中取向介电在线测量装置如 Fig.6(a)所示。该装置通过将工作频率为 1 MHz、电压为 1 V 的叉指电容传感器嵌入平板模具（140×60×2 mm^3）中，实现了对 LLDPE 在注射成形全过程中的取向度实时监测(Fig.6(b))。实验结果表明，在注射速率为 6.28–24.04 mm/s 范围内，聚合物取向度由 0.377 线性增加至 0.523，与偏振拉曼光谱离线测量结果的最大误差仅为 2.6%(Fig.6(c))，从而验证了该方法的准确性[50]。进一步结合电容–时间曲线特征分析，揭示了填充阶段的快速取向行为以及保压阶段的取向弛豫规律。

为进一步验证该方法的普适性，研究团队将其应用于碳纤维增强复合材料（CFRPs）的取向表征。通过介电常数混合法则，实现了复合材料中聚合物基体与碳纤维增强相取向行为的有效解耦测量。特别是通过 X 射线计算机断层扫描（XCT）对碳纤维取向度进行了独立验证(Fig.6(d))，结果显示介电法解耦所得取向度与 XCT 测量高度一致(Fig.6(e))，最大相对误差仅为 1.7%。这一结果不仅进一步证明了介电方法在复杂多相体系中的适用性，也为注射成形过程中多组分材料取向行为的同步表征提供了新的有效途径。

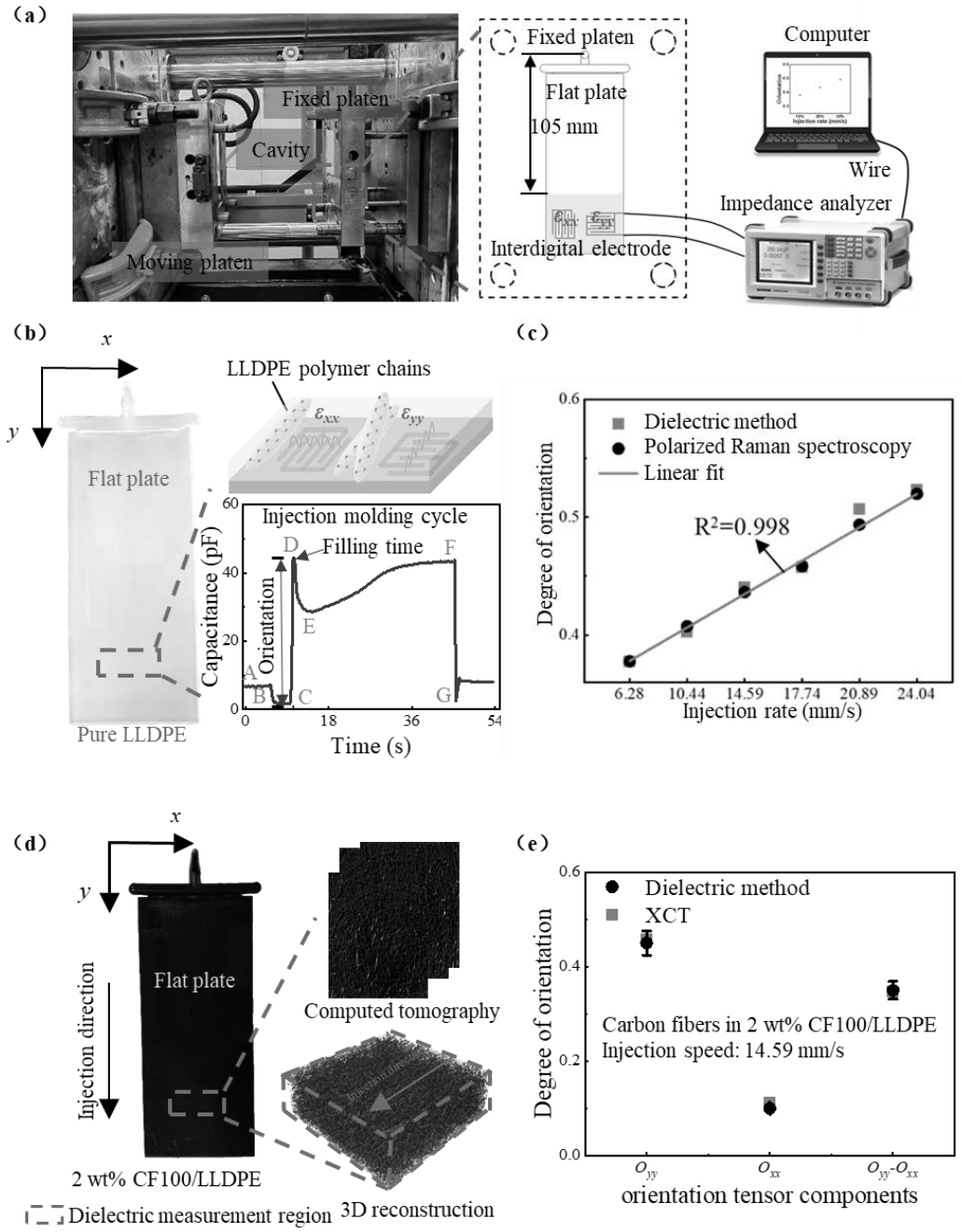


Fig. 6 In-situ measurement of LLDPE orientation during injection molding: (a) dielectric measurement setup for orientation monitoring during injection molding; (b) capacitance-time curves of polymer during the injection molding process; (c) comparison between dielectric method and polarized Raman spectroscopy measurements; (d) carbon fiber orientation in 2% CF100/LLDPE flat plate measured by XCT; (e) orientation degree of carbon fibers measured by the dielectric method and XCT[50]

5 总结与展望

本文系统综述了聚合物成形过程中取向结构的在线介电测量方法及其应用研究进展。首先从分子链取向的定义出发，对现有取向测量方法的技术特点及适用性进行了比较与分析；随后重点阐述了取向介电测量方法的基本原理、关联测量模型、测量传感器设计，以及其在成形过程取向结构在

线测量中的最新应用成果。与传统方法相比，介电测量在响应时间、材料适用性及环境适应性等方面展现出显著优势，能够在溶液单轴拉伸、剪切流场以及注射成型等动态过程中，实现取向结构演变的高精度、实时捕捉。尤其值得关注的是，该技术体系有效突破了传统方法在实时监测上的瓶颈，为聚合物成形过程的在线精准调控提供了重要的科学依据和技术支撑。展望未来，相关研究应着力提升介电测量方法的空间分辨率，并拓展其在多相复杂体系中的应用场景，从而推动聚合物成形工艺由经验驱动向精准控制的转变。

参考文献：

[1] Sajan S, Philip Selvaraj D. A review on polymer matrix composite materials and their applications[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 47: 5493-5498.

[2] Zhu L. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5: 3677-3687.

[3] Alhanish A, Abu Ghalia M. Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review[J]. Biotechnology Progress, 2021, 37: e3210.

[4] Gong C, Kong Z, Wang X. The effect of agarose on 3D bioprinting[J]. Polymers, 2021, 13: 4028.

[5] Tan N Y J, Zhang X, Neo D W K, *et al*. A review of recent advances in fabrication of optical Fresnel lenses[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 71: 113-133.

[6] Wang X, Zhang H, Zhou W, *et al*. A 3D phase-field model for simulating the crystal growth of semi-crystalline polymers[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 115: 194-205.

[7] Shi Y, Zheng C, Ren M, *et al*. Evaluation of principal residual stress and its relationship with crystal orientation and mechanical properties of polypropylene films[J]. Polymer, 2017, 123: 137-143.

[8] Zhai F, Feng Y, Zhou K, *et al*. Graphene-based chiral liquid crystal materials for optical applications[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7: 2146-2171.

[9] Koziol K, Vilatela J, Moisala A, *et al*. High-performance carbon nanotube fiber[J]. Science, 2007, 318: 1892-1895.

[10] Gantenbein S, Masania K, Woigk W, *et al*. Three-dimensional printing of hierarchical liquid-crystal-polymer structures[J]. Nature, 2018, 561: 226-230.

[11] Xu Y, Kraemer D, Song B, *et al*. Nanostructured polymer films with metal-like thermal conductivity[J]. Nature Communications, 2019, 10: 1771.

[12] Shafiee H, Tagaya A, Koike Y. Design and synthesis of a zero-photoelastic birefringence polymer with a high glass-transition temperature by a random copolymerization method[J]. Polymer Journal, 2011, 43: 306-312.

[13] 安立佳, 陈尔强, 崔树勋, 等. 中国改革开放以来的高分子物理和表征研究[J]. 高分子学报, 2019, 50(10): 1047-67.

An L J, Chen E Q, Cui S X, *et al*. The development of polymer physics and characterization in mainland China since reform and opening-up[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(10): 1047-1067.

[14] Chen X, Lv F, Su F, *et al*. Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: an in-situ synchrotron radiation SAXS/WAXS study[J]. Polymer, 2017, 118: 12-21.

[15] Ju J, Wang Z, Su F, *et al*. Extensional flow-induced dynamic phase transitions in isotactic polypropylene[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37: 1441-1445.

[16] Zhong G J, Yang S G, Lei J, *et al*. Flow-induced polymer crystallization under pressure and its engineering application in “structuring” polymer processing[J]. Macromolecules, 2024, 57: 789-809.

[17] Yin J, Deng L F, Ma G Q, *et al*. High-throughput in situ characterization of polymer crystallization under an intense flow, high pressure, and cooling gradient during injection molding[J]. Macromolecules, 2023, 56: 4111-4122.

[18] Zhao P, Wang S, Ying J, *et al*. Non-destructive measurement of cavity pressure during injection molding process based on ultrasonic technology and Gaussian process[J]. Polymer Testing, 2013, 32: 1436-1444.

[19] Zhao P, Zhao Y, Kharbas H, *et a*l. In-situ ultrasonic characterization of microcellular injection molding[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 270: 254-264.

[20] Zhao P, Ji K, Zhang J, *et al*. In-situ ultrasonic measurement of molten polymers during injection molding[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 293: 117081.

[21] 张逸. 聚合物分子链与碳纤维增强相取向结构演化的介电表征方法[D]. 武汉:华中科技大学, 2020.
Zhang Y. Dielectric characterization of orientation structure evolution of polymer molecular chains and carbon fiber-reinforced phase[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020.

[22] Van Gurp M. The use of rotation matrices in the mathematical description of molecular orientations in polymers[J]. Colloid and Polymer Science, 1995, 273: 607-625.

[23] Peterlin A. Streaming birefringence of soft linear macromolecules with finite chain length[J]. Polymer, 1961, 2: 257-264.

[24] Tanaka M, Young R J. Review polarised Raman spectroscopy for the study of molecular orientation distributions in polymers[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41: 963-991.

[25] Sun H, Jia T, Qian Y, *et al*. Quantifying molecular orientation in poly(p-phenylene terephthalamide) fibers by polarized Raman spectroscopy[J]. Polymer, 2025, 325: 128310.

[26] Lukacs S J. Temperature-dependent photophysical properties of a liquid-crystalline random copolyester[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105: 3372-3377.

[27] Yang F, Guo M, Wang H. Evaluating in vivo penetration of yeast rice ferment filtrate into skin using confocal Raman microspectroscopy: a pilot study[J]. Skin Research and Technology, 2025, 31: E70166.

[28] Yang Z, Zeng J, Yang Z, *et al*. Rotational blow molding of thermotropic liquid crystal polymers and resulting orientational structure and mechanical properties[J]. Polymer, 2022, 255: 125144.

[29] Gassner C, Dodla A, Mclean A, *et al*. Effects of polarizer–analyzer configurations for FTIR spectroscopy: implications for multiple polarization algorithms[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2024, 128:4123-4138.

[30] Yang G, Guo Z X, Bao Z Q, *et al*. Review of anti-counterfeiting of prints based on infrared spectroscopy[C]// Advances in graphic communication, printing and packaging. Jinan: 2018 9th China Academic Conference on Printing and Packaging, 2018.

[31] Liu Q, Qin Z, Wang Y, *et al*. Progress in the applications of atomic force microscope (AFM) for mineralogical research[J]. Micron, 2023, 170: 103460.

[32] Xue X, Song G, Chang C. Tough all-polysaccharide hydrogels with uniaxially/planarly oriented structure[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 288: 119376.

[33] Li Y, Keum K, Wang J, *et al*. Multiscale structural characterization of a smectic liquid crystalline elastomer upon mechanical deformation using neutron scattering[J]. Macromolecules, 2021, 54: 10574-10582.

[34] Schwaighofer B, Gonzalea M A, Johnson M R, *et al*. Ionic mobility in energy materials: through the lens of quasielastic neutron scattering[J]. Chemistry of Materials, 2025, 37: 3575-3593.

[35] Hu M, Li X, Heller W T, *et al*. Using grazing-incidence small-angle neutron scattering to study the orientation of block copolymer morphologies in thin films[J]. Macromolecules, 2023, 56: 2418-2428.

[36] Fernandez-Alonso F, Price D L. Neutron scattering[M]. New York: Academic Press, 2013.

[37] Mentlen J-M, Gungor A, Demuth T, *et al*. Unraveling multiphase conversion pathways in lithium-sulfur batteries through cryo transmission electron microscopy and machine learning-assisted operando neutron scattering[J]. ACS Nano, 2025, 19:16626-16638.

[38] Baig C, Edwards B J, Keffer D J. A molecular dynamics study of the stress–optical behavior of a linear short-chain polyethylene melt under shear[J]. Rheologica Acta, 2007, 46: 1171-1186.

[39] Ahmad Z. Polymer dielectric materials[M]// Silaghi M A. Dielectric material. Croatia: InTech, 2012.

[40] Perusich S, Mcbrearty M. Dielectric spectroscopy for polymer melt composition measurements[J]. Polymer Engineering & Science, 2000, 40: 214-226.

[41] Mangialetto J, Van Den Brande N, Van Mele B, *et al*. Real-time determination of the glass transition temperature during reversible network formation based on furan-maleimide Diels-Alder cycloadditions using dielectric spectroscopy[J]. Macromolecules, 2023, 56: 4727-4737.

[42] Tu W, Ngai K, Paluch M, *et al*. Dielectric study on the well-resolved sub-rouse and JG β-relaxations of poly (methylphenylsiloxane) at ambient and elevated pressures[J]. Macromolecules, 2020, 53: 1706-1715.

[43] Wu C, Li Z, Treich G M, *et al*. Dipole-relaxation dynamics in a modified polythiourea with high dielectric constant for energy storage applications[J]. Applied Physics Letters, 2019, 115: 163901.

[44] 沈关成. 聚合物取向度/结晶度的介电测量方法[D]. 武汉:华中科技大学, 2024.
Shen G C. Dielectric measurement method for polymer orientation/crystallinity[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2024.

[45] Claudel J, Ngo T T, Kourtiche D, et al. Interdigitated sensor optimization for blood sample analysis[J]. Biosensors, 2020, 10(12): 208.

[46] Liu F, Kolesov G, Parkinson B A. Preparation, applications, and digital simulation of carbon interdigitated array electrodes[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86: 7391-7398.

[47] Li P, Xie L, Su M, *et al*. Skin-inspired large area iontronic pressure sensor with ultra-broad range and high sensitivity[J]. Nano Energy, 2022, 101: 107571.

[48] Deng L, Chen G. Recent progress in tuning polymer oriented microstructures for enhanced thermoelectric performance[J]. Nano Energy, 2021, 80: 105448.

[49] Schmidt G, Nakatani A I, Han C C. Rheology and flow-birefringence from viscoelastic polymer-clay solutions[J].

Rheologica Acta, 2002, 41: 45-54.

[50] Shen G C, Ye R H, Li M Y, *et al*. Decoupling polymer molecular chains and carbon fibres orientation by their dielectric anisotropy[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 175: 107768.

Progress on Research of In-Situ Dielectric Measurement Methods for Orientation Structure and Their Applications in Polymer Processing

Guancheng Shen [1,3], Maoyuan Li [2,3*], Junyu Hu[3], Wenjie Yu [3], Xukang Wang[1,3], Yi Zhang[4], Yun Zhang[3], Huamin Zhou[3]

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. School of Aerospace Engineering, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 3. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 4. School of Intelligent Manufacturing, Jianghan University, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: The orientation structure of polymers plays a decisive role in determining the mechanical, thermal, optical, and electrical properties of materials. Accurately measuring the evolution of orientation structure during forming is crucial for achieving precise control over product performance. Dielectric measurement methods offer advantages such as non-destructive testing, fast response, high reliability, and the capability for in-situ measurement under forming conditions such as high temperature and high pressure. These methods show broad application prospects in measuring the evolution of orientation structure during polymer forming. This paper first reviewed the fundamental principles and applicability of traditional polymer orientation measurement techniques, such as birefringence and polarized Raman spectroscopy. It then elaborated on the theoretical foundation, correlation measurement models, and sensor structure design of dielectric measurement methods, as well as the latest research progress in their application for in-situ measurement of orientation evolution during forming processes. Finally, the future development trends of dielectric measurement technology were discussed. This paper aims to provide technical references for the in-situ measurement of microstructure evolution and the precise control of product performance in polymer forming.

Keywords: polymer forming process; molecular chain orientation; in-situ measurement; dielectric method