Y 651885 要 摘

本文采用有机小分子气相诱导聚合物结晶技术,研究了丙酮气相诱导双酚A 聚碳酸酯(Bisphenol-A polycarbonate, BAPC)薄膜材料的结晶、结构和形态。采 用差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry, DSC)分别研究了 3~30 µm 不同厚度的 BAPC 薄膜在不同丙酮气相压力条件下的结晶行为。用广角 X 射线 衍射(Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)进行了 BAPC 晶体的结构测试。采 用 偏 光 显 微 镜 (Polarized Optical Microscopy, POM)、原子力显 微 镜 (Actomic-Force Microscopy, AFM)、扫描电镜(Scan Electron Microscopy, SEM) 等技术观察了晶体的形态。

实验发现,丙酮的气相压力对 BAPC 的结晶行为有显著影响。在 25℃时, 当丙酮气相压力为 25kPa 时,诱导 240h 的 BAPC 膜仍为非晶态结构:当丙酮气 相压力升高到 26.5kPa 时,仅需约 1h 的诱导结晶时间,样品即发生结晶。DSC 测试呈熔融双峰。且随着诱导结晶时间的延长,低温熔融峰规律性的向高温方向 移动,低温熔点 (T_m^{-1}) 逐渐升高,高温峰的位置不变,高温熔点 (T_m^{-2}) 保持在 211℃不变。这是因为诱导结晶过程中生成了两种不同厚度的片晶,对应于低温 区的较薄的片晶随着诱导时间的延长不断的增厚,而对应于高温区的片晶的厚度 不变。此外,诱导结晶 BAPC 样品的结晶度也随着时间的延长逐渐增加,诱导 结晶 6h 以后,结晶度达到最大值。当丙酮压力升高到 28kPa 时,仅需 10 分钟的 诱导时间,BAPC 样品就开始结晶,诱导 1h 以后就已经达到最大结晶度。相同 诱导时间时,样品的 T_m^{-1} 比 26.5kPa 提高了约 12℃, T_m^{-2} 升高了约 2℃。WAXD 测试显示丙酮气相诱导 BAPC 的结晶样品生成单斜晶系的晶体。

由于气相丙酮在 BAPC 膜表面的吸附归属于非 Fick 吸附过程,最大吸附饱 和度是随着薄膜厚度的增加而增加。3、10 和 30µm 不同厚度的 BAPC 膜样品在 26.5kPa 的丙酮压力下诱导结晶相同时间,DSC 测试它们的熔点相同;但是结晶 度却随着厚度的增加而增加。在本论文实验范围内,BAPC 膜愈厚,则丙酮吸附 的速度愈快、单位面积的吸附量愈大,所以结晶速度也愈大。

采用 POM、AFM 和 SEM 观察了样品的晶体形态。在 25℃, 26.5kPa 的丙酮气相压力下,诱导结晶 1h 时,球晶黑十字消光尺寸为 2μm, 3h 长到 5μm, 56h

ì



復三大學 硕士学位给文

达到 15µm。POM、AFM 和 SEM 均观察到球晶锥状突起的生长中心。SEM 观察 发现了球晶从生长初期不规则的形态随着时间延长逐渐长成形状规整,边界分明 的球晶。

采用真空蒸涂技术制备了表面覆盖 1~3 nm 厚的贵金属金(Au) 层的 BAPC 薄膜材料。经过丙酮气相诱导结晶过程以后,采用 X 射线能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)研究了薄膜表面 Au 的扩散行为,采用透射电镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)观察了不同诱导结晶时间的真空蒸涂 Au 的 BAPC 膜 的断面结构。

XPS 研究了表明, BAPC 膜表面 Au 的浓度随着 BAPC 诱导结晶时间的延长 而降低。在丙酮气相诱导 BAPC 结晶的过程中, Au 粒子簇由 BAPC 的表面自动 向其本体扩散。并随着诱导时间的延长,扩散的深度不断增加。TEM 观察也证 明了 Au 以 4~5 nm 的 Au 簇由 BAPC 的表面自动向本体相扩散,随着诱导结晶 的进行, Au 粒子簇向 BAPC 本体扩散的深度不断加深,形成 Au / BAPC 纳米复 合膜材料。

关键词: 双酚 A 聚碳酸酯(BAPC), 气相诱导结晶, 形态, 金(Au)粒子簇, 扩散

-

ABSTRACT

Bisphenol-A polycarbonate (BAPC) films varying in thickness from 3µm to 30µm were exposed to acetone vapor at various pressures. The vapor-induced crystallization behavior of BAPC was thoroughly investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and the crystal structure was detected by wide angle X-ray diffraction (WAXD). The crystallization morphologies were observed by polarized optical microscopy (POM), actomic-force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM).

The investigation showed that the acetone vapor pressure effected significantly on the crystallization behavior of BAPC. The BAPC films maintained amorphous state after 240-hours acetone vapor-induction at 25kPa and 25°C. The samples began to crystallize for one-hour exposure at 26.5kPa. The crystallized samples by vapor-induced exhibited a double melting endothermic peak regardless of crystallization time. The lower-temperature melting peak shifted to higher position as the crystallization time increased, but the position of the higher-temperature melting peak did not move with the crystallization time considered in this study. The shift of

the low-temperature melting peak to higher temperature indicated that the crystals melting at lower temperature were thickened, contrary to those melting at higher temperature that did not seem to change in thickness as the crystallization advanced. The crystallinity enhanced with increasing of the exposure time to acetone vapor. There was a rapid increase in crystallinity during the first 6 hours. On further, even 56 hours exposure, the crystallinity was independent of time. If the acetone vapor pressure increased to 28kPa, the crystallization induced time decreased to about ten minutes and the crystallinity had reached the maximum value after about 1 hour crystallization. Compared with 26.5kPa, there was about 12°C and 2°C increase of the lower-melting temperature and the higher-one, respectively. The detection of WAXD implied that the BAPC crystallized samples induced by acetone vapor crystallized in the monoclinic system.

The acetone uptake in the thinner films below some value was non-Fickian

復 旦 大 学 硕士学位给文

diffusion and the saturation levels increase with increasing thickness. The BAPC films with thickness of 3, 10 and 30 μ m showed different crystallinity as they were exposed for the same time to acetone vapor at 26.5kPa and 25°C. With respect to the thicker film, the rate of the acetone uptake was much quicker. Consequently the crystallization rate of the 30 μ m film was more quickly than that of the 3 μ m film.

Various Spherulites morphologies of the vapor-induced samples were observed by POM, AFM and SEM. The observations of POM showed the average diameters of spherulites were 2µm for 1 hour exposure, 5µm for 3 hours exposure and 15µm for 56 hours exposure at 25°C and 26.5kPa. The 'spiky' like centers were observed. The irregular morphologies forming in the initial period of the crystallization process turned to regular with the induced time increasing.

The vacuum evaporation technique was adopted to form a coating of noble metal gold films with 1~3nm thickness on the BAPC thin films. The BAPC thin films covered with gold were exposed to acetone vapor. The dispersion behavior of gold clusters was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The cross-section of the samples were observed by transmission electron microscopy (TEM).

The variations of the gold concentration on the surface of BAPC thin films were investigated by XPS. The experiment results indicated that the gold concentration on surface of the samples decreased with the induced crystallization time increasing, which implied that the automatic dispersion of gold clusters occurred in the period of the samples exposed to acetone vapor and the depth of the dispersion was promoted with the increasing of the vapor-induced time. The observation of TEM showed the automatic dispersion of gold clusters, the size of 4~5nm, taken place in the crystallization process of BAPC thin films with gold exposed to acetone vapor. A type of the metal-polymer nanocomposite was formed.

Keywords: bisphenol-A polycarbonate, vapor-induced crystallization, morphology, gold clusters, dispersion.

iv

.....

儀 旦 大學 硕士学位给文

第一章 前言

1.1 高聚物结晶的发展历史

在高分子科学中,高聚物结晶学是一个发展相对较晚的研究领域,但却是 最吸引人、最具挑战性的研究领域之一。

根据 X 射线衍射的研究,很早人们就知道高聚物结晶不可能是 100%的,于 是,有人提出缨状微束两相模型来解释。1938 年,Storks^[1]用电镜观察挥发掉溶 剂的胶木薄膜,发现其由尺寸较大的晶粒组成,且分子链垂直于膜的表面,厚度 约为 270Å,所以其分子链可能是在晶体侧表面上来回折叠。然而这一发现并没 有引起聚合物研究工作者的重视。

随后,人们从氯仿一乙醇溶液中沉淀得到三甲基纤维素的球晶,从此对球晶的研究成为高聚物结晶学的热点。球晶是高聚物结晶中一种最常见的形态,当结晶性高聚物从浓溶液中析出或从熔体冷却结晶时,在不存在应力或流动的情况下,一般都倾向于生成球晶。上世纪四十年代,Bunn^[2]与Bryant^[3]最早对聚乙烯球晶作了定量研究,结果表明球晶中分子链排列与球晶径向相垂直,这一结果直接有悖于缨状微束模型,后者认为晶体应沿着分子链方向生长,而在侧表面方向

上受到限制。

1953 年, Schlesinger 最早报道了在稀的苯溶液中结晶得到的反式聚异戊二 烯的单晶,接着 Jaccodine 从二甲苯溶液中得到螺旋生长的聚乙烯单晶。较深入 的研究则是在 1957 年由 Keller^[4]、Till^[5]、Fisher^[6]三人各自独立报道了聚合物单 晶的存在。他们不仅用电镜观察到了聚乙烯菱形或截顶菱形的单晶形态,还利用 电子衍射证明单晶内部分子链的三维有序排列,分子链取向与片晶的表面相垂 直,晶片厚度远远小于聚合物链的长度。这一发现清楚地表明高聚物结晶中链折 叠的存在,成为整个高聚物结晶理论的基石,具有特别重要的地位和特殊意义。 随后人们也发现所谓球晶、轴晶等聚合物晶体的超结构的基本单元仍是片晶。所 以,可以说对聚合物片晶的研究是高聚物结晶学的中心和主要内容。

溶液生长的片晶被发现后,片晶中的扇区化现象又被许多实验所证实,聚 合物片晶中的这种扇区化特征被认为是单晶生长面上近邻规则折叠的结果^[7-10]。 然而这种规则折叠模型受到 Flory 的批评,他从无规线团分子链空间排列的基本

復三大學 硕士学供给女

要求出发,提出了插线板模型(Switch-board model),完全否定规则折叠的存在 [11.12]。利用中子小角散射技术, Schelten 和 Ballard 发现聚乙烯和聚丙烯结晶的回 转半径和熔体试样的回转半径相同,其结果支持插线板模型。另一方面,Spells、 Keller 和 Sadler 在 1984 年用红外证明从溶液中生长的单晶 75%的折叠将导致邻 近再进入且沿(110)方向折叠^[13]。有人因此提出超折叠模型,一些中子散射实 验^[14-16]和 Monte Carlo 的计算机模拟实验都支持这个结论^[17]。

1958 年, Bunn^[18]等人又重新提出了伸直链晶体的概念。他们用电镜观察聚 四氟乙烯熔体慢速冷却得到的晶体,发现其断面有带状条纹,分子链平行于条纹 方向,条纹长度为10000Å。据此,Bunn认为这是一种完全伸直链晶体。其实, 在这种情况下片晶厚度要小于分子链长度,因此在片晶的端表面仍不可避免地存 在大量的链折叠。1962年, Wunderlich 等人^[19]使聚乙烯熔体在约 500 兆帕斯卡 压力下结晶,结果形成 3 µ m 厚的晶片。这一尺寸同典型的分子链长度相当,且 其密度超过 0.99g/cm³, 接近理想晶体的数值, 说明这是一种完全伸直链晶体。 伸直链晶体的厚度一般不再随热处理而发生改变,其熔点高于其他结晶形态,与 厚度无穷大时的晶片熔点相接近,因而被认为是热力学上最稳定的一种高聚物聚 集态结构。

此外,当高聚物从溶液中结晶时,结晶温度较低、溶液浓度较大或分子量

较大的情况下高聚物不再形成单晶,这时结晶过程将变得十分复杂,最后形成树 枝状晶。 当溶液或熔体中存在流动场时, 高分子链构象发生形变, 链会伸展成与 流动方向平行,在适当条件下可以成核结晶,形成纤维状晶或串晶。

由于高聚物本身结构的特性,其晶体形态及结构是十分复杂多样的。有很 多因素对高聚物结晶产生影响,主要的有结晶温度、溶剂和溶液浓度、是否存在 外力场等。这些因素的综合作用给研究高聚物结晶带来很多困难,也使结果复杂 化,以致于到今天,在某些重大问题上仍然存在这相当激烈的争鸣,如聚合物片 晶模型的确立、结晶过程、片晶增厚机理以及分子分凝现象等,都未取得统一的 意见。并且,至今发展起来的所有聚合物结晶理论都不十分完善。但是随着科学 技术的发展, 电子显微镜、偏光显微镜、原子力显微镜等一系列新的研究手段的 加入,也许在不久的将来高聚物结晶学会有突破性的发展。

2

1.2 高聚物的结晶生长理论

1949 年 Turnbull 和 Fisher 借用小分子结晶中的成核概念提出了针对高聚物的成核生长模型^[20]。1960 年 Lauritzen 和 Hoffman 发表了聚合物结晶动力学的LH 理论^[21],几十年来聚合物科学界对此学说进行了大量的讨论,Hoffman 本人也对其进行很多的修补工作以迎合最新的实验结果。虽然 LH 理论充满了补丁,但它屹立数十年,已获得相当大的成功并被广泛接受,是研究高聚物结晶生长的经典理论。

在任何动力学理论中,结晶时总存在两种相反的作用,一是结晶驱动力, 二是结晶位垒。结晶驱动力正比于过冷度AT和(l-lmin)。这里 lmin 的意义是晶体临 界核的大小,即任何一个稳定晶体的存在必须使自身的尺寸达到一个临界值,使 得晶体的本体自由能超过晶体表面自由能。如果只有结晶驱动力存在的话,最快 的结晶速率将是那些具有无限大尺寸的晶体,但实际情况片晶厚度总是一个有限 值, 这是因为有一结晶"位垒"的存在阻碍了厚晶体的生长。对这一位垒的理解 是不同动力学理论的根本分歧点。在 Hoffman 的"次级成核理论"中,这一位垒 是能位垒,其值远大于 kT 且随片晶厚度的增加而增加。在 Sadler 提出的粗糙生 长面理论中,这个位垒是熵位垒。在结晶过程中,一个分子会去试探很多种构象 形式, 其中只有少部分是生长"允许"的, 晶体生长往往会遇到某些"禁阻"的 构象而终止。显然,这些"禁阻"构象的数目随晶体厚度的增加而增加。 LH 理论预言高聚物结晶的生长可按过冷度的不同划分为三个区域, Regime 1, Regime II, Regime III. 在 Regime I 区域, 过冷度低, 成核速率较小, 是生长过程中的速控步骤。 每一个层面的生长仅由一个核引发。在 Regime II 区域,过冷度稍大,成核速率 较快,每铺展一个层面由几个核引发,晶体的生长面也变得粗糙。在 Regime III 区域,过冷度已经很高,成核速率很快,每一个层面的铺展几乎完全是由成核完 成, 核之间的距离已接近到链段间距 b 的数量级^[10], 此时成核后的侧向生长已 经不重要了。经过众多科学家的努力,LH 次级成核理论已能定量的解释一些实 验现象和结果,如聚合物片晶厚度、线生长速率和过冷度的关系等。但是因为高 分子结晶行为十分复杂,影响因素相当多,LH 理论并不能合理解释所有的实验 现象,比如凝胶结晶^[21-23],特殊形状的晶体^[24-27]等。后来,高分子结晶在实验和 復旦大學 硕士学位给文

理论方面又有很多新发展,如蛇行概念的引入、Regime III 的发现和讨论、近邻 折叠下限与链刚性的关系,表面自出能o的物理起源和计算等。另一方面,一些 学者也尝试着发展新的高聚物结晶理论,希望能更好地与实际情况相符。

1.3 聚合物结晶学的新动向

● 亚稳态的概念

Rastogin 和 Ungar 研究发现,反式聚 1,4-丁二烯在常压、高温下退火,晶 体由单斜相转变为六方相,随着退火时间的延长,晶体又转变为单斜相^[28]。其 原因是,反式聚 1,4-丁二烯的单斜相在常温常压下是稳定的,而六方相处于亚 稳态,后者只在高温或很薄片晶中才是稳定的。样品经等温处理后发生增厚,导 致了六方相向单斜相的回复。聚乙烯在高压下结晶时也能够以六方相存在,在该 相中分子链纵向运动能力极强,使晶体得以快速增厚形成伸直链晶体^[29-31]。

据此,Keller等人推测在常压下聚乙烯熔体结晶也是通过一个亚稳的、高活性的六方相进行的^[32,33]。它允许晶体快速增厚,最后形成在热力学上稳定的正交相晶体。但是至今没有人发现这个六方相的任何踪迹,仍然是一种理论上的推测。

• 短链分子链的结晶

因为高聚物自身结构的特性,使其结晶结构和行为相当复杂。利用短链分 子可以很方便地得到单分散级分的样品,避免分级和杂质的影响,是研究聚合物 结晶的理想模型化合物。石蜡级聚乙烯和低分子量的聚氧乙烯(PEO)是被研究 的最多的二种短链分子。

Kovacs 对低分子量的聚氧乙烯的晶体形态和热力学性质作了大量的工作。 他提出,短链 PEO 可以形成 0 次和整数次折叠(Integral Folding, IF)晶体^[34-38]。 随着单分散高级正烷烃的合成,人们还在熔体中发现了作为中介相存在的非整数 次折叠(Non-integral Folding, NIF)晶体^[39-47]。Cheng 的研究表明,低分子量 PEO 结晶时首先形成 NIF 晶体,它在热力学上是亚稳的,最终会向 IF 晶体转化。转 化过程中,既可以发生晶体增厚,也可以发生晶体减薄。对 NIF 晶体的研究引 起了高分子物理学家们的极大兴趣,它代表了聚合物本体结晶的模型。当链长增 加到足够大时,NIF 晶体能够保留下来形成折叠链晶体^[48,49]。

復旦大学硕士等位论文

● 实时 SAXS 和 WAXD 对结晶初期的观察

因为高聚物的成核速率很快,由于技术上的原因,过去很难对成核过程进行研究分析。近年来,随着同步 X 射线的发展和应用,使得对聚合物成核阶段的研究变为可能。其具体做法是用 SAXS 和 WAXD 实时对高速挤出的高聚物条带进行测定。这种条带结晶时间随纺丝距离增大而变长。实验采用挤出速率高达3000m/min,在十分短的时间内收集足够的结晶数据。

实验结果表明^[50-52],在 WAXD 谱图出现变化之前 SAXS 就先出峰了。这说 明在结晶发生之前,体系中就有了一定的密度涨落,产生一定的长程有序。其过 程类似于旋节线分离^[53],是一种无序到部分有序的连续相变过程。一旦到 WAXD 观察到变化,结晶就变为传统的成核机理控制了。

1.4 聚碳酸酯简介

聚碳酸酯(polycarbonate, PC)是分子链中含有碳酸酯基团的高分子化合物的 总称,包括脂肪族、脂环族、芳香族及脂肪族-芳香族类聚碳酸酯。其中只有双 酚A型芳香族聚碳酸酯(bisphenol-A polycarbonate, BAPC)获得了工业化生产^[54]。

1953年,聚碳酸酯由德国Bayer AG 的H. Schnell博士和美国GE公司的D. W. Fox 分别独立合成。其主要的制造工艺方法是熔融酯交换法和界面缩聚光气法^[55]。 二十世纪五十年代后期,聚碳酸酯开始用于商业。1958年首先由德国的拜 耳公司(Bayer)实现工业化生产,两年后美国的通用电器公司(GE)也建成了一 条 PC 生产线,此后 PC 工业得到了很大的发展。聚碳酸酯生产高度集中。目前 世界上共有 6 个国家和地区生产聚碳酸酯:美国、西欧、日本、韩国、巴西和我 国,共11家厂商,1996年总生产能力约130万t/a。其中,GE 塑料公司(GE Plastics)是最大的生产厂商,1996年生产能力占世界总生产能力的45%;Bayer 居第2位,占25%;Dow 排第3,占12%。这3家公司在美国、西欧和亚洲均 建有生产装置。2000年世界最大的4家聚碳酸酯生产公司通用电气、拜耳、陶 氏化学和日本帝人,其装置能力分别占世界总生产能力的35%、31%、9%和9%, 4家公司产能占世界总产能的85%。除日本帝人外,亚洲企业年产能力均在6.2 万t/a 以下。

5

· · · · · ·

像 旦 大學 硕士学位给女

聚碳酸酯是一种综合性能优异的热塑性工程塑料。由于结构上的特殊性, 聚碳酸酯具有优异的光学性能、较高的玻璃化温度、良好的冲击韧性、抗蠕变性、 电绝缘性、耐候性、生理惰性、理想的可化学修饰性以及易于物理改性等一系列 独特性能,并有较高的耐热性和耐寒性,可在-100~140℃温度范围内使用,电性 能优良, 吸水率低, 透光性好, 可见光的透过率 90%左右^[56,57]。近年来聚碳酸酯 需求增长迅速, 2001 年世界需求量超过 200 万 t, 居五大通用工程塑料首位。 其在国民经济各领域中有广泛的用途,已进入到汽车、电子电气、建筑、办公设 备、包装、运动器械、医疗保健、家庭用品等领域。目前,聚碳酸酯正迅速地扩 展到航空、航天、电子计算机。 尤其是在光学材料领域, 随着人们对一些重要的 光学元件如光学透镜、光纤、光盘、发光二极管等的综合性能要求越来越高,传 统的无机玻璃材料已不能满足工业上质轻、高强、高韧性、易加工的要求。聚碳 酸酯以其在工程塑料中独特的高透光率、高折射率、高抗冲性、优良尺寸稳定性 及易加工成型等特点,在该领域内占有日趋重要的位置。采用光学级聚碳酸酯制 作的各种光学透镜,无论是抗冲击性能还是成型加工性能都是传统的无机玻璃所 无法比拟的。由聚碳酸酯的高抗冲击性能带来的安全性,在眼镜片市场中得到了 人们的极大关注。 随着信息产业的崛起,光学级聚碳酸酯最令人瞩目的应用亮点 在于近年来迅猛发展的光盘制造业,由光学级聚碳酸酯制成的光盘,作为新一代 音像信息载体取代传统的音像存储介质,如密纹唱片、音像磁带、计算机磁盘等 已是大势所趋。 聚碳酸酯还可与其它树脂共混或形成合金, 改善其抗溶剂性及耐 磨性较差的缺点,性能更加完善,适应多种特定应用领域对成本和性能的要求 [58]

1.5 聚碳酸酯的结晶

1.5.1 热结晶

上世纪五十年代人们开始研究聚碳酸酯的结晶性能。1958 年 Prietzschk^[59] 首先报道了聚碳酸酯的晶体结构。在 X 射线研究的基础上,他发现了聚碳酸酯 结晶的菱形晶体,并确定了晶胞参数,它们分别是 11.9 Å,10.1 Å 和 21.5 Å。后 来 Bonart^[60]分别研究了三种不同的聚碳酸酯,他报道第一种聚碳酸酯 (4,4' – 双羟基一双酚-2,2 丙烷) 是以单斜晶系结晶的,晶胞参数分别为 a=12.3 Å, $b=10.1 \text{ Å}, c=20.8 \text{ Å}, \gamma=84^{\circ}$.

聚碳酸酯可以在玻璃化转变温度与熔融温度之间一个合适的温度退火热结 晶。热结晶已经被广泛研究,最佳退火温度为 190℃^[61],此时聚碳酸酯具有最大 的结晶速率。Schnell^[62]报道,在最佳结晶温度聚碳酸酯需要 7-8 天初始结晶。 Turska^[63]等人以柱形梯度技术研究聚碳酸酯热结晶动力学,也证明了 7-8 天的 初始结晶期。分子量为 30000 和 68000 的 Makrolon 样品在 190℃等温处理,200 -230 小时以后才结晶。Neki 和 Geil^[64]研究聚碳酸酯膜结晶时发现同样长度的诱 导期。和其它聚合物相比较,在最大球晶生长速率的温度结晶,聚碳酸酯比 PET 慢一千倍,比 PE 慢 5×10⁵ 倍^[65]。它的半结晶时间大约 12 天^[66]。很显然,聚碳 酸酯热结晶非常困难。

众所周知,高聚物都不能100%结晶,而且结晶能力各不相同,通常结构对称性、规整性、柔顺性好的结晶能力强。如聚乙烯结晶度可达到95%,而聚碳酸酯的结晶度通常比较低,一般低于25%^[67,68]。那么究竟是什么原因使得聚碳酸酯热结晶如此困难呢?我们可以从以下几个方面进行分析。首先,我们可以从聚碳酸酯的分子结构来分析。双酚A聚碳酸酯的重复单元是:



其结构比较规整,但是由于它是主链中含有苯环密度比较大的半刚性链,链段运动比较困难。聚碳酸酯主链上苯环密度非常大,造成很大的空间阻碍,限制了链段的运动,要克服这种空间阻力,需要长时间等温,不断的为分子的运动补充能量,当能量增加到足以克服运动单元以一定方式运动所需要的位垒时,才能形成有序的分子排列,形成晶区,这个过程需要 7-8 天。根据 Williams 和 Flory^[69]的研究聚碳酸酯分子存在顺式和反式两种构象。在非晶态 BAPC 中,顺式构象大量存在,而在晶区分子只能采取高度有序的反式构象,在等温处理过程中,提供的能量用来使一定数目的顺式构象转变为反式构象,使分子构象更有序。而这一过程在 190°C 时需要一天才能开始^[70]。一周甚至更长时间才能得到完善的球晶结构^[71]。另一方面,我们知道聚合物等温结晶的驱动力是过冷度,即平衡熔点与结晶温度的差值,过冷度不仅是结晶的热驱动力,也是链段从无规取向转变为晶态的活动性的动力阻碍。文献报道聚碳酸酯玻璃化转变温度(*T_g*)在144-155

復旦大学硕士学位给文

℃之间,平衡熔点(T_m^0)265℃,玻璃化转变温度与平衡熔点之间温度范围较小, 这大大限制了聚碳酸酯的结晶速度^[72]。

综上所述,由于聚碳酸酯本身的特性决定了它热结晶速度很慢,而且结晶 度比较低。

1.5.2 溶剂诱导结晶

研究发现,一些聚合物在某种溶剂存在时会发生诱导结晶。采用适当的溶 剂诱导结晶,可大大加快结晶速度。采用溶剂诱导结晶,可以将聚合物浸于溶剂 中进行诱导,这种方法称之为溶剂诱导。但是使用这种方法应该谨慎,因为低分 子量的物质可能被溶剂溶解,使得材料组成发生变化。另一种方法是将样品暴露 在溶剂气氛中,这种方法能防止样品溶解,称之为气相诱导。

无论是溶剂诱导结晶还是气相诱导结晶,必然都涉及有机小分子在聚合物 表面的吸附,有机小分子在聚合物中的扩散及高聚物的结晶等过程。不同的聚合 物/溶剂体系,有机小分子的吸附扩散遵循不同的扩散定律。BAPC/丙酮体系的 吸附扩散行为已被广泛研究,研究工作者发表了大量的数据,但是却没有统一的 结果。有研究认为丙酮在 BAPC 中的扩散遵循 Fick 定律^[73-75],不同的研究却发

现这个扩散过程遵循第二扩散定律^[76],然而另有研究认为这个扩散过程是非 Fick^[77,78]的。那么在这种高聚物/溶剂体系中,究竟是边扩散边结晶,还是先扩散 再结晶的呢? Bencki^[79]等人研究发现扩散前沿和结晶前沿是分离的,也就是说, 结晶过程是滞后于扩散过程的。

为什么溶剂诱导结晶可以大大加快聚合物的结晶速度呢?一般认为,溶剂 分子是作为增塑剂或是作为结晶核参与结晶过程。根据经典成核理论,高聚物结 晶要先成核,成核可自成核,对于不易成核的高聚物,可加入成核剂,从而加强 其结晶能力。这种技术在高聚物结晶中广泛应用。熟知,聚合物成核要克服一定 的位垒,如果丙酮分子作为结晶核,那么必然导致结晶速度的提高。对 PET^[80] 溶剂诱导结晶的研究认为,溶剂使高聚物溶胀以后,会大大降低聚合物的玻璃化 转变温度,从而增强了链段的活动性。而研究尼龙-6I的溶剂诱导结晶,结果发 现只有能和聚合物形成氢键的溶剂才可以诱导它结晶^[81]。总之,对于不同的诱 导结晶体系,其结晶机理可能有所不同。

8

.

復旦大学硕士等位给文

因为聚碳酸酯热结晶非常耗费时间,所以利用溶剂诱导来加快其结晶速度 是非常有效的,因此聚碳酸酯的溶剂诱导结晶也不断的得到研究工作者的关注。 研究发现,对于 BAPC 来说,苯、丙酮、二氯乙烷等都可以诱导其结晶。Mercier^[82] 研究认为丙酮诱导聚碳结晶效果比二氯甲烷好。丙酮对环境和人体的危害很小, 因此采用丙酮作为有机介质诱导聚碳酸酯结晶是一种安全而有效的方法。而且结 晶可以很方便的在室温下进行^[82]。BAPC 的刚性链活动性很差,在丙酮诱导BAPC 的结晶的过程中,丙酮小分子被 BAPC 的表面所吸附,然后遵循某一规律进行 扩散,在聚合物内形成一定的自由体积,增加了 BAPC 链段的活动性,从而使 BAPC 分子构象改变变得更容易,从低有序的顺式构象转变为高度有序的反式构 象, 进而结晶。

1.6 金属/高聚物复合材料

近年来人们发现,将金属分散到高聚物内部,可形成一种新型的纳米复合 材料。这种复合材料具有有趣的光学的、电学的、催化的以及其它一些性质。这 些性质依赖于金属体积分数和基材的结构以及它们之间的化学作用(或化学键)。 基体表面含有金属小粒子的体系热力学是不稳定的, 在高温甚至中等温度时, 粒 子趋向于增加尺寸减少自由能达到热力学平衡,粒子依靠在基底表面的传输而生 长。室温下,贵重金属分散到聚合物的过程呈现 Volmer-Weber 型生长,它们不 是散布于聚合物表面而是形成三维球体束,它的密度及尺寸取决于扩散参数和金 属/聚合物的特殊结合。在扩散初期必须考虑不同的竞争过程,如图 1.1 所示。孤 立的金属原子撞击聚合物表面,金属原子可能在聚合物表面无规行走或扩散到聚 合物本体。只有活性金属能与聚合物在反应位置形成强结合达到迅速固定。金属 原子在扩散途中相遇,可能在表面及聚合物本体中聚集,如果尺寸超过临界核尺 寸聚集便达到稳定。在玻璃化转变温度以上,金属原子重新发射到真空中。在较 高的金属覆盖下金属原子更易撞击金属束,最后聚集系数达到统一,这便是文献 对中等温度金属的聚集的典型描述^[83]。由 Kiel 研究小组^[83,84]发展的灵敏的放射 追踪的方法可测定聚集系数 C8,例如,室温下金(Au)扩散到 TMC-PC 中聚集 系数 C ~ 0.3, 意味着撞击聚合物表面的金属原子有十分之三吸附在其表面上。

9

· · ·

因为聚碳酸酯热结晶非常耗费时间,所以利用溶剂诱导来加快其结晶速度 是非常有效的,因此聚碳酸酯的溶剂诱导结晶也不断的得到研究工作者的关注。 研究发现,对于 BAPC 来说,苯、丙酮、二氯乙烷等都可以诱导其结晶。Mercier^[82] 研究认为丙酮诱导聚碳结晶效果比二氯甲烷好。丙酮对环境和人体的危害很小, 因此采用丙酮作为有机介质诱导聚碳酸酯结晶是一种安全而有效的方法。而且结 晶可以很方便的在室温下进行^[82]。BAPC 的刚性链活动性很差,在丙酮诱导 BAPC 的结晶的过程中,丙酮小分子被 BAPC 的表面所吸附,然后遵循某一规律进行 扩散,在聚合物内形成一定的自由体积,增加了 BAPC 链段的活动性,从而使 BAPC 分子构象改变变得更容易,从低有序的顺式构象转变为高度有序的反式构 象, 进而结晶。

1.6 金属/高聚物复合材料

近年来人们发现,将金属分散到高聚物内部,可形成一种新型的纳米复合 材料。这种复合材料具有有趣的光学的、电学的、催化的以及其它一些性质。这 些性质依赖于金属体积分数和基材的结构以及它们之间的化学作用(或化学键)。 基体表面含有金属小粒子的体系热力学是不稳定的,在高温甚至中等温度时,粒 子趋向于增加尺寸减少自由能达到热力学平衡,粒子依靠在基底表面的传输而生 长。室温下,贵重金属分散到聚合物的过程呈现 Volmer-Weber 型生长,它们不 是散布于聚合物表面而是形成三维球体束,它的密度及尺寸取决于扩散参数和金 属/聚合物的特殊结合。在扩散初期必须考虑不同的竞争过程,如图 1.1 所示。孤 立的金属原子撞击聚合物表面,金属原子可能在聚合物表面无规行走或扩散到聚 合物本体。只有活性金属能与聚合物在反应位置形成强结合达到迅速固定。金属 原子在扩散途中相遇,可能在表面及聚合物本体中聚集,如果尺寸超过临界核尺 寸聚集便达到稳定。在玻璃化转变温度以上,金属原子重新发射到真空中。在较 高的金属覆盖下金属原子更易撞击金属束,最后聚集系数达到统一,这便是文献 对中等温度金属的聚集的典型描述^[83]。由 Kiel 研究小组^[83,84]发展的灵敏的放射 追踪的方法可测定聚集系数 C8,例如,室温下金(Au)扩散到 TMC-PC 中聚集 系数 C ~ 0.3, 意味着撞击聚合物表面的金属原子有十分之三吸附在其表面上。



a 金属原子的吸收,b 被吸收的原子 在聚合物表面的扩散,c 极限粒子束 的形成与生长,d 被吸收的原子的解 吸附,e 原子扩散到本体中,f 在本 体中形成粒子束,g 粒子束的嵌入

图 1.1 金属原子在聚合物表面的扩散初期

1.7 课题的提出

虽然早在上世纪 60 年代人们就发现了溶剂诱导 BAPC 结晶这一现象,对于 丙酮溶剂(气相)诱导 BAPC 的结晶也曾一度成为高分子结晶研究的热点之一, 但是长期以来,机理性研究一直未获突破性进展。丙酮溶剂(气相)诱导 BAPC 结晶只是被作为加快结晶速度的一种手段。对这一问题的研究的主要集中在溶剂 的吸附扩散行为上,或是作为材料耐溶剂性的研究。

近年来,金属/聚合物纳米复合材料的研究成为材料科学研究一大热点。但 是不同的材料适用不同的复合技术。Akamatsu^[85]等人发现尼龙 11 表面的金(Au) 在温度诱导结晶时可以扩散到尼龙 11 内部。受到这一成果的启发,考虑到 BAPC 具有一系列优良的性质,所以,以 BAPC 作为基材,期望在丙酮气相诱导 BAPC 结晶的过程中,丙酮在 BAPC 中的扩散和诱导结晶能作为一种驱动力,使 BAPC 表面的 Au 自动扩散到基体内部。

本文采用有机小分子气相诱导聚合物结晶技术,研究了丙酮气相诱导双酚A 聚碳酸酯 (Bisphenol-A polycarbonate, BAPC) 薄膜材料的结晶、结构和形态。采 用差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)分别研究了 3~30 µm 不同厚度的 BAPC 薄膜在不同丙酮气相压力条件下的结晶行为。用广角 X 射线 衍射 (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)进行了 BAPC 晶体的结构测试。采



a 金属原子的吸收,b 被吸收的原子 在聚合物表面的扩散,c 极限粒子束 的形成与生长,d 被吸收的原子的解 吸附,e 原子扩散到本体中,f 在本 体中形成粒子束,g 粒子束的嵌入

图 1.1 金属原子在聚合物表面的扩散初期

1.7 课题的提出

虽然早在上世纪 60 年代人们就发现了溶剂诱导 BAPC 结晶这一现象,对于 丙酮溶剂(气相)诱导 BAPC 的结晶也曾一度成为高分子结晶研究的热点之一, 但是长期以来,机理性研究一直未获突破性进展。丙酮溶剂(气相)诱导 BAPC 结晶只是被作为加快结晶速度的一种手段。对这一问题的研究的主要集中在溶剂 的吸附扩散行为上,或是作为材料耐溶剂性的研究。

近年来,金属/聚合物纳米复合材料的研究成为材料科学研究一大热点。但 是不同的材料适用不同的复合技术。Akamatsu^[85]等人发现尼龙 11 表面的金(Au) 在温度诱导结晶时可以扩散到尼龙 11 内部。受到这一成果的启发,考虑到 BAPC 具有一系列优良的性质,所以,以 BAPC 作为基材,期望在丙酮气相诱导 BAPC 结晶的过程中,丙酮在 BAPC 中的扩散和诱导结晶能作为一种驱动力,使 BAPC 表面的 Au 自动扩散到基体内部。

本文采用有机小分子气相诱导聚合物结晶技术,研究了丙酮气相诱导双酚A 聚碳酸酯 (Bisphenol-A polycarbonate, BAPC) 薄膜材料的结晶、结构和形态。采 用差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)分别研究了 3~30 µm 不同厚度的 BAPC 薄膜在不同丙酮气相压力条件下的结晶行为。用广角 X 射线 衍射 (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)进行了 BAPC 晶体的结构测试。采 用 偏 光 显 微 镜 (Polarized Optical Microscopy, POM)、 原 子 力 显 微 镜 (Actomic-Force Microscopy, AFM)、扫描电镜 (Scan Electron Microscopy, SEM) 等技术观察了晶体的形态。采用真空蒸涂技术制备了表面覆盖 1~3 nm 厚的贵金 属金 (Au) 层的 BAPC 薄膜材料。经过丙酮气相诱导结晶过程后,采用 X 射线 能谱仪 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)研究了薄膜表面 Au 的扩散行为,采 用透射电镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM)观察了不同诱导结晶时间 的真空蒸涂 Au 的 BAPC 膜的断面结构。分析了形成 Au / BAPC 纳米复合膜材料 的机制。

復旦大学 硕士学位给文

第二章 丙酮气相诱导 BAPC 的结晶行为

高聚物由于其本身的结构特点,其结晶比小分子材料的结晶复杂的多。结 晶高聚物的熔点受自身结构和结晶条件的影响非常明显。而平衡熔点 *T_m⁰*只与聚 合物的结构有关,其数值也随着研究人员不断改进实验而逐渐接近真实值。聚碳 酸酯平衡熔点一般认为是 295℃,但是目前有文献报道称,实验得到的平衡熔点 升高到了 335℃^[86]。聚合物的熔点对应于不同厚度的片晶,晶体的熔点随着片晶 的厚度增加而增加。丙酮气相诱导 BAPC 结晶,诱导时间和诱导压力等结晶条 件的改变必然会影响到结晶样品的熔点。那么样品膜的厚度会影响结晶样品的熔 点吗? 这些因素又是如何影响 BAPC 熔点的呢?在这一章里我们将研究这一问 题。

BAPC 难于热结晶,在190℃等温结晶,具有最快结晶速度^[61]。它的半结晶 期是 12 天^[66]。比 PET 慢一千倍,比 PE 慢 5×10⁵ 倍^[65]。我们知道,高聚物的结 晶过程与小分子类似,也包括晶核的形成和晶粒的生长两个步骤,因此结晶速度 应包括成核速度,结晶速度和由它们共同决定的结晶总速度。在有机小分子气相 诱导结晶时,问题变得更复杂。高聚物表面对有机小分子的吸附、有机小分子在

聚合物本体内的扩散过程必然要影响到结晶速度。为什么溶剂诱导 BAPC 结晶 可以大大加快其结晶速度呢?一般认为,溶剂分子是作为增塑剂或是作为结晶核 参与结晶过程。根据经典成核理论,高聚物结晶要先成核,成核可自成核,对于 不易成核的高聚物,可加入成核剂,从而加强其结晶能力。这种技术在高聚物结 晶中广泛应用。如果丙酮作为增塑剂则可以增加 BAPC 链段的活动性,从而使 BAPC 分子构象发生改变,从低有序的顺式构象转变为高度有序的反式构象,进 而结晶。熟知,聚合物成核要克服一定的位垒,如果丙酮分子作为结晶核,那么 必然导致结晶速度的提高。另外,有研究认为,溶剂使高聚物溶胀以后,会大大 降低聚合物的玻璃化转变温度,使得 BAPC 在室温便可以结晶^[66]。

我们利用差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry, DSC)详细地 研究了经过丙酮气相诱导的 BAPC 样品的结晶行为,讨论了诱导时间、诱导压 力和样品膜厚度对 BAPC 样品结晶行为的影响。并和等温结晶样品作了比较。 另外,对诱导结晶过的样品进行等温处理,分析讨论了双重熔融峰的问题。根据

福兰大学 硕士学位给文

DSC 测得的熔点计算了片晶的厚度。利用广角 X 射线衍射(Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)分析了晶体结构。

2.1 实验部分

2.1.1 样品制备

2.1.1.1 BAPC 薄膜的制备

本实验使用的 BAPC 是德国拜耳公司的光学级工业产品,为透明颗粒。样 品的重均分子量为17928,分散系数为1.1343。用二氯甲烷作为溶剂,采用溶液 铸膜法制备 BAPC 薄膜。具体方法为: 首先配置浓度为 1%(w/w)的 BAPC 二 氯甲烷溶液,在超声波雾化器内振荡溶液约30min,使BAPC完全溶解在溶剂中, 然后将溶液稀释成 0.5%和 0.25% (w/w) 的稀溶液备用。用洁净的注射器吸取 适量溶液,通过滤器滴加在放于调节水平的加热台上的硅片表面,溶液的量取决 于硅片的大小以及所需制备膜的厚度。将加热台升温至 45℃左右,并保持在这 一温度附近。约20分钟后可以得到制备好的膜,将制得的 BAPC 膜在 80℃的真 空烘箱中干燥 48h 以上,除去残留的溶剂^[82],取出后放在干燥器中备用。

本文中制备及使用的 BAPC 膜的厚度分别为 3µm, 10µm 和 30µm。

2.1.1.2 诱导结晶样品的制备

丙酮气相诱导 BAPC 的结晶反应在图 2.1 所示的装置中进行。将装有丙酮 的圆底烧瓶放在 CSB01 型超级恒温水浴槽(1) 中,温度计 T1 监测水浴温度, 以产生一个恒定的蒸汽压。由于诱导结晶温度通常高于室温,为了防止丙酮蒸汽 在进入诱导结晶容器前冷凝,将其通过带有与恒温水浴(1)相连的冷凝管(2) 进入诱导结晶容器。诱导结晶容器是一个自制的容器,容器上盖有四个磨口接口, 一个连接冷凝管,一个接真空表以控制丙酮的分压,一个连接真空泵,另一个用 于插入温度计 T2 监测诱导结晶温度。整个容器浸没在另一恒温水浴(3)中以 维持温度恒定。覆有 BAPC 薄膜的硅片置于容器内的培养皿中。容器盖及各接 口处用真空脂和真空泥密封以保证装置密闭。





.

(3)

图 2.1 诱导结晶实验装置

实验前先调整恒温水浴(3)的温度,使容器内的温度(T2)至所需的诱导结晶温度,再调整水浴(1)的温度,使丙酮蒸汽温度(T1)略低于T2,防止丙酮在样品表面冷凝。实验时先打开S2,S3阀门,接上真空泵抽出干燥器中的空气,然后关闭S3阀,打开S1阀,缓缓放入丙酮蒸汽至接近于诱导结晶所需的压力,关闭S1阀,打开S3阀,抽出丙酮,重复几次除去整个系统中的残余空气后,关闭S3阀,打开S1阀,放入丙酮气体至诱导所需压力,关闭S1,S2,S3阀。开始诱导结晶。在整个通入丙酮过程中必须保持T1温度略低于T2以防止丙酮气体在BAPC 膜表面发生冷凝。

到达预定结晶时间后,打开 S3 阀,抽出容器中的丙酮,连续抽 15min 左右,防止通空气时残余的丙酮在样品表面凝结。将 S3 阀通向大气,缓缓放入空气至常压。拆除装置,取出样品放入 80℃真空烘箱内干燥 48h,去处残余的丙酮。干

復旦大学硕士等位给文

燥好的样品放入于燥器内保存,备用。

按以上方法,在25℃的温度下制备了不同丙酮压力,不同诱导时间的 BAPC 膜结晶样品。

2.1.1.3 热结晶样品的制备

取 2.5mg 左右纯化过的 BAPC 样品置于铝坩埚中,用压片机压实,得到原 始样品备用。将原始样品在氮气气氛保护下,于 295℃的等温炉中等温 3min 后, 迅速取出放入液氮中淬冷,得到淬火样品。将淬火样品放入 185℃的等温炉中, 同时通氮气保护,等温不同时间,得到热结晶样品。

BAPC 样品在 295℃的等温炉中等温 3min 后,迅速放入 185℃等温炉中, 同时通氮气保护,等温 720h,取出样品放入液氮中淬冷,制得熔体结晶样品。

2.1.1.4 诱导结晶样品的等温处理

诱导结晶 6h 的样品放入 210℃的等温炉中熔融 2min, 室温淬冷后放入 185 ℃的等温炉中等温处理不同时间,每个等温处理时间的样品取出后立即用液氮淬 冷。

诱导结晶 6h 的样品直接放入 185℃的等温炉中等温处理不同时间,每个等 温处理时间的样品取出后立即用液氮淬冷。

2.1.2 实验方法

2.1.2.1 分子量的测定

使用 Water Breeze 1515 型 GPC,以四氢呋喃为溶剂测定溶液铸膜法制备的 BAPC 薄膜的分子量。

2.1.2.2 热分析 (DSC)

DSC 测试使用杜邦 (Du Pont) 公司 910 型差示扫描量热仪,用金属铟校正, 样品在流量为 30ml/min 的氮气保护下,以 10℃/min 升温速率分别对不同的样品 进行扫描,得到 DSC 测试曲线。

· · ·

2.1.2.3 广角 X 射线分析(WAXD)

广角 X 射线衍射采用日本理学电机生产的 D/max-rB 12kw 旋转阳极靶 X 射 线多晶衍射仪。主单色器为 CuK α 辐射,扫描范围为 3-45deg。样品分析前,首 先将经过 25℃,26.5kpa 的丙酮气相诱导结晶 6h 和 56h 的 30µm 厚的 BAPC 薄 膜分别制成 5 层叠放的样品。然后对 5 层叠放的样品以及熔体结晶 720h 的样品 进行 WAXD 分析。得到样品的 WAXD 曲线利用数学软件进行分峰处理,得到样 品的晶粒大小等结晶结构参数。

2.2 实验结果与讨论

2.2.1 BAPC 非晶样品热结晶

在研究丙酮气相诱导 BAPC 结晶的同时,我们进行了 BAPC 等温热结晶的 对比实验。双酚 A 聚碳酸酯热结晶的最大结晶速度温度是 190℃^[61],我们选择在 185℃等温结晶,是考虑到诱导结晶出现的双重熔融峰中的低温峰是在 185℃结 束。按 2.1.1.3 中方法制备的热结晶样品利用 DSC 进行程序升温扫描,得到样品 的 DSC 谱图。

图 2.2 是经过不同时间热结晶的样品的 DSC 测试曲线。曲线 a 为 295℃熔融 后液氮淬冷样品的 DSC 测试结果。曲线 a 显示等温结晶原始样品为 *Tg*=150℃非 晶态。实验选用的 BAPC 样品在 185℃等温结晶 10 天以后才出现 DSC 可测得的 结晶熔融峰(曲线 c),而出现明显熔融峰在 11 天以后(曲线 d),其后随着等温时 间的增加熔融峰的面积逐渐增大。实验结果说明 BAPC 在 185℃等温结晶非常困 难,需要长达十几天的诱导期以后才能结晶。另外,我们注意到结晶样品熔限较 宽,说明生成的晶体规整性比较差。但熔融的温度范围保持不变,只是较高温度 的位置峰形逐渐变得尖锐。这是因为等温过程,样品不断的吸收能量,片晶不断 增厚,晶体越来越完善。文献^[61-63]报道,聚碳酸酯很难热结晶,在最佳结晶温度 190 ℃仍需要 7-8 天完成初始结晶。由于本实验的结晶温度低于其最佳结晶温 度,因而需要更长的时间完成结晶。验证了聚碳酸酯的热结晶是极为困难的。



图 2.2 非晶态 BAPC 样品在 185℃等温不同时间的 DSC 谱图 (a) 295℃熔融淬冷样品; (b) 9d; (c) 10d; (d) 11d;

(e) 12d; (f) 13d; (g) 19d; (h) 29d.

2.2.2 丙酮气相诱导 BAPC 结晶

因为聚合物结晶性能具有分子量依赖性,所以我们首先利用 Water Breeze 1515型 GPC 测试了溶液铸膜法制备的 BAPC 膜样品的分子量,及其分散系数,测试的数据结果列于表 2.1 中。可见 BAPC 膜样品的分子量分布比较窄,分子量 比较均一,可以认为在溶液铸膜的过程中没有发生分子降解。

Mn	Mw	M_{η}	Mz	M _{z+1}	d	M_z/M_w	M_{z+1}/M_w
15805	17928	17537	20645	24153	1.1343	1.1515	1.3473

表 2.1 BAPC 膜样品的分子量

復旦大学 硕士学位论文

2.2.2.1 诱导时间对 BAPC 结晶的影响

● 熔点的变化

在 25℃时 BAPC 样品在图 2.1 所示的结晶装置中进行诱导结晶,所得样品 按照 2.1.2.2 的方法进行热分析,得到不同样品的 DSC 测试谱图。图 2.3、图 2.4 和图 2.5 分别显示了 3µm、10µm 和 30µm 厚的 BAPC 样品在 25 ℃,26.5 KPa 的 丙酮气氛中诱导不同时间的 DSC 扫描曲线。由图可见,三种厚度的 BAPC 样品 在丙酮诱导前均只有 150℃左右的玻璃化转变,未出现熔融吸热峰,说明溶液铸 膜法制备的 BAPC 膜为非晶态样品。经过一定时间的丙酮气相诱导后,三种厚 度的 BAPC 样品 DSC 曲线均呈双重熔融吸热峰,随着诱导时间的延长,低温区



图 2.3 25℃, 3µm 厚 BAPC 样品在 26kpa 的 丙酮气氛中诱导不同时间的 DSC 曲线

(a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 3 h; (e) 6 h; (f) 16 h; (g) 29 h; (h) 56 h.



復旦大學 硕士学位给文



图 2.4 25℃, 10µm 厚 BAPC 样品在 26kpa 的

丙酮气氛中诱导不同时间的 DSC 曲线

(a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 3 h; (e) 6 h; (f) 16 h; (g) 29 h; (h)56 h.



图 2.5 25℃, 30µm 厚 BAPC 样品在 26kpa 的 丙酮气氛中诱导不同时间的 DSC 曲线 (a) 0 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 3 h; (e) 6 h; (f) 16 h; (g) 29 h; (h) 56 h.

19

. . . .



图 2.6 3µm 厚 BAPC 样品低温熔点随时间变化图



图 2.7 10µm 厚 BAPC 样品低温熔点随时间变化图

復旦大學 硕士学位给文



图 2.8 30µm 厚 BAPC 样品低温熔点随时间变化图

的熔融峰规律性的向高温方向移动。相应的低温区的熔点(T_m^1)随着时间的延 长逐渐升高。3µm 厚的样品由诱导 1h 的 171.4℃升高到 56h 的 178.4℃;10µm 厚 的样品从 171.4℃升高到 178.9℃;30 µm 厚的 BAPC 膜从 171.5℃上升到 179.0℃。 从图 2.6、2.7 和 2.8 明显可见,在丙酮气相诱导的最初 6h 内,低温熔点升高比 较快, T_m^1 升高约 4℃左右。而 6h 以后低温熔点随时间的变化比较平缓,经过 50h 的诱导 T_m^1 仅升高约 3℃。另外随着诱导时间的延长,低温熔融峰面积逐渐增大、 峰形变窄。以上实验结果说明,对应于低温熔点的片晶随着诱导时间的延长在不 断完善、增厚。我们注意到,高温区熔融吸热峰的位置基本保持不变,相应的高 温区的熔点(T_m^2)一直保持在 211℃左右。

21

.

: 10,0

復三大學 硕士学位论文

● 熔融焓的变化

图 2.9、2.10 和 2.11 分别显示了三种厚度的诱导结晶样品熔融焓随时间的变化。我们根据 DSC 测试的结果,将样品的熔融焓分为低温熔融焓 (ΔH_m^{low}),高温熔融焓 (ΔH_m^{high})和总熔融焓 (ΔH_m^{total})三部分。由图可见,随着诱导时间的延长,三种厚度的 BAPC 样品各自的熔融焓均规律性的增加。例如 3µm 厚的样品诱导 1h 低温熔融焓只有 2.38 J/g, 2h 增加到 8.32 J/g, 56h 时达到 9.47 J/g;高温熔融焓 1h 时只有 1.85 J/g, 2h 增加到 5.29 J/g, 56h 时达到 8.13 J/g;总熔融 焓从 1h 的 4.23 J/g 增加到 56h 的 17.6 J/g。我们可明显观察到,诱导结晶的最初 2h,熔融焓增加非常快, 2h 以后熔融焓的变化越来越平缓。3µm、10µm 和 30µm 厚的 BAPC 样品诱导结晶的熔点和熔融焓数据分别列于表 2.2、2.3 和 2.4 中。





復旦大学硕士学位给文



图 2.10 10µm 厚 BAPC 膜熔融焓随时间变化

 $\blacksquare \ \triangle H_m^{high} \ \bigcirc \ \triangle H_m^{low} \ \blacktriangle \ \triangle H_m^{total}$





23

. . . ·

復旦大学 硕士学位给文

T:	$ riangle H^{total}$	$ riangle H^{low}$	$ riangle H^{high}$	T_m^{l}	T_m^2
Time(n)	<i>(J/g)</i>	(J/g)	(J/g)	(°C)	(°C)
1	4.23	2.38	1.85	171.4	210.5
2	13.61	8.32	5.29	172.8	210.5
3	14.58	8.98	5.60	174.6	211.2
6	16.27	9.13	7.14	174.6	210.7
16	16.34	9.17	7.17	175.5	211.2
29	17.16	9.35	7.81	176.5	211.6
56	17.60	9.47	8.13	178.4	210.3

表 2.2 3µm 厚 BAPC 样品熔融焓和熔点数据

Time(h)	$\triangle H^{total}$	$\triangle H^{low}$	$ riangle H^{high}$	T_m^{-1}	T_m^2
	(J/g)	(J/g)	(J/g)	(°C)	(°C)
1	6.23	3.21	3.02	171.4	211.0
2	15.62	8.89	6.73	173.6	211.0
3	16.59	9.44	7.15	175.0	211.6
6	17.75	10.10	7.65	175.5	211.4
16	18.86	10.73	8.13	176.9	211.4
29	19.75	11.24	8.51	177.7	211.6
56	19.86	11.30	8.56	178.9	211.6

表 2.3 10μm 厚 BAPC 样品熔融焓和熔点数据

復旦大学 硕士学位给文

Time(h)	$ riangle H_m^{total}$	$\bigtriangleup H_m^{low}$	$ riangle H_m^{high}$	T_m^{I}	T_m^2
	(J/g)	(J/g)	(J/g)	(°C)	(°C)
1	12.67	7.11	5.56	171.5	211.6
2	17.92	9.73	8.19	174.48	210.7
3	19.03	10.54	8.49	174.8	212.0
6	19.54	11.03	8.51	176.3	211.4
16	20.07	11.19	8.88	177.3	211.8
29	20.40	11.35	9.05	177.9	211.4
56	21.64	12.57	9.07	179.0	211.6

表 2.4 30µm 厚 BAPC 样品熔融焓和熔点数据



结晶度随时间的变化

根据结晶度的计算公式

$$f_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \tag{2.1}$$

式中 f_c 样品 t 时刻的结晶度, ΔH_m^0 是样品的平衡熔融焓, ΔH_m 是结晶样品在 t 时 刻的熔融焓。我们根据 DSC 测得样品的熔融焓,可以求出样品经过不同诱导时 间的结晶度 (f_c) 。在此 ΔH_m 是由相应的 DSC 曲线中熔融峰面积计算出的样品的 熔融焓, BAPC 的 AH_m⁰ 值为 26.8cal/g^[87]。3µm、10µm 和 30µm 厚的 BAPC 样品 在 25 ℃, 26.5 KPa 诱导不同时间的结晶度数据分别列于表 2.5、2.6 和 2.7 中。 图 2.12、图 2.13 和图 2.14 分别显示了 3µm、10µm 和 30µm 厚的 BAPC 样品在 25 ℃, 26.5 KPa 诱导结晶的结晶度随时间的变化关系。



图 2.12 3µm 厚的 BAPC 样品结晶度一时间图 ■ $f_c^{low} \cap f_c^{high} \triangleq f_c^{total}$



图 2.13 10µm 厚的 BAPC 样品结晶度一时间图 ■ $f_c^{low} \cap f_c^{high} \blacktriangle f_c^{total}$

26

.

-

復旦大學 硕士学位论文



图 2.14 30µm 厚的 BAPC 样品结晶度一时间图 ■ $f_c^{low} \cap f_c^{high} \blacktriangle f_c^{total}$

Time (h)	f_c^{low} (%)	f_c^{high} (%)	f_c^{total} (%)
1	2.12	1.64	3.76
2	7.39	4.97	12.09
3	7.98	4.97	12.95
6	8.11	6.34	14.45
16	8.15	6.37	14.52
29	8.31	6.94	15.25
56	8.41	7.23	15.64

表 2.5 3μm 厚的 BAPC 样品不同诱导时间的结晶度数据

Time (h)	f_c^{low} (%)	f_c^{high} (%)	f_c^{total} (%)
1	2.85	2.68	5.53
2	7.90	5.98	13.88
3	8.39	6.35	14.74
6	8.97	6.80	15.77
16	9.53	7.23	16.70
29	9.99	7.56	17.55
56	10.04	7.60	17.64

表 2.6 10µm 厚的 BAPC 样品不同诱导时间的结晶度数据

.

Time (h)	fc ^{low} (%)	f_c^{high} (%)	f_c^{total} (%)
1	6.32	4.94	11.26
2	8.65	7.27	15.92
3	9.36	7.55	16.91
6	9.80	7.56	17.36
16	9.94	7.89	17.83
29	10.08	8.04	18.12
56	11.17	8.06	19.23

表 2.7 30μm 厚的 BAPC 样品不同诱导时间的结晶度数据

.

復三大學 硕士学位给文

在这里,我们将结晶度分成三部分讨论,分别是对应于 T_m^{-1} 的晶体的结晶度 f_c^{low} ,对应于 T_m^{-2} 的晶体的结晶度 f_c^{high} 以及总结晶度 f_c^{total} 。由图中可以看出,在 丙酮气相诱导结晶的最初 6h, BAPC 膜的结晶度快速增加。尤其是最初的 2h 结 晶度增加特别快,例如 3µm 样品的 f_c^{low} 由 1 h 的 2.12%迅速增加到 2h 的 7.39%; f_c^{high} 由 1 h 的 1.64%增加到 2h 的 4.97%; f_c^{total} 由 1 h 的 3.76%增加到 2h 的 12.09 %。而 6h 以后结晶度的变化趋于平缓,6h 时的三种结晶度 (f_c^{low} 为 8.11%, f_c^{high} 为 6.34%, f_c^{total} 为 14.45%)与 56h 的最大结晶度 (f_c^{low} 为 8.41%, f_c^{high} 为 7.23%, f_c^{total} 为 15.64%)已经很接近。

实验结果说明,丙酮气相诱导 BAPC 的结晶样品的热力学行为具有很强的 时间依赖性。在非晶态 BAPC 中存在两种不同构象形式的结构有序,其中具有 低度有序的顺式构象不易形成晶区, 而 BAPC 链段在晶区必须采取高度有序的 反式一反式构象^[69]。尽管 BAPC 分子链结构规整,但在结晶时需要发生构象转 变和大分子重排的要求,使其在 190 ℃热结晶时需要 7-8 天的诱导期才能开始 ^[59-61]。在溶剂气相诱导结晶的情况下,丙酮气体分子首先吸附在 BAPC 膜表面, 随后通过扩散渗透入 BAPC 分子网络内部,产生的溶胀应力引起 BAPC 分子链 的松弛运动, 使顺式构象与反式一反式构象之间的转变容易发生, 大尺寸的结构 重排成为可能,因此在室温下 BAPC 分子链能够发生从无规线团到折叠结晶, 从而形成结晶有序区。由于 BAPC 结晶度与分子链中反式一反式构象的相对含 量有关,丙酮分子在 BAPC 膜中的溶解度及 BAPC 膜的溶胀度必将影响其结晶 度和生成的晶体尺寸,因此在气相诱导结晶的初期存在一诱导期^[88],在这一时 期内主要是丙酮分子吸附和向膜内部扩散的过程,当 BAPC 膜内部达到一定溶 胀度时,大分子链段的运动开始发生,链段不断运动形成初始的小晶粒,小晶粒 在最初的 6h 生长迅速。同时由于气相诱导结晶是在固体膜中进行, 刚性的 BAPC 分子链只能在局部溶胀的区域内发生运动,取向和结晶,非晶 BAPC 中已存在 的反式一反式构象链段,在溶剂小分子的增塑作用下,不需要发生进一步的构象 转变,就能产生大尺寸的分子运动,发生结晶,因此易形成高熔点的较完善的晶 体,这些晶体由于受到周围非晶链段的限制,不会再发生进一步增厚,因此图 2.3, 2.4, 2.5 中高温熔融峰面积和熔点不随时间的延长而变化。另一方面, 初始 为顺式构象的链段在溶剂小分子的作用下发生构象转变和分子运动,受到溶胀区

復旦大學硕士学位给文

域的限制,较易形成低熔点的小的不完善晶体,随着诱导时间的延长,这些晶体 发生增厚,逐渐完善,在图 2.3, 2.4, 2.5 中表现为对应的低温熔融峰向高温区 移动,同时峰形变得规整尖锐。随着晶粒的长大,晶区的大量存在增加了 BAPC 样品的致密性,使得丙酮的吸附量迅速减少,因而结晶度增长变得比较缓慢。

实验中出现的双重熔融峰的现象,PET^[89],PEEK^[90,91],iPS^[92,93]等其它聚 合物结晶时也出现类似的现象。尽管文献中已经有大量数据记载,并且有各种不 同的概念提出,但是,对于这一现象的实质,人们的认识还是存在着分歧。对于 这一行为的解释一直存在着较大的争论。一种观点认为双峰是两种稳定性不同 的晶体同时存在引起的^[94,97]。Muller等人经过小角X射线衍射和部分熔融实验 研究认为是存在不同厚度的片晶引起的。也就是说,双重熔融峰是在结晶过程中 形成了两种不同厚度的片晶,在DSC测试时,这两种片晶呈现不同的熔点而形 成双重熔融峰现象。然而,另一种观点则认为这是熔融-再结晶-再熔融的二次结 品行为^[90,98-100]。结晶只生成一种厚度的片晶,其熔融对应的是DSC 曲线中的低 温峰,但在DSC 测试的升温过程中,未完全熔融的小晶粒诱发二次结晶,生成 的晶体再熔融对应于高温区的熔融吸热峰。我们的实验分析认为双重熔融吸热峰 是对应着两种不同厚度的片晶。具体实验,将在2.2.4中详细介绍。

2.2.2.2 样品厚度对 BAPC 结晶的影响

● 不同厚度样品的熔点

在 25℃,当丙酮气相诱导压力为 26.5kpa 时,我们分别比较了 3µm、10µm 和 30µm 厚的 BAPC 样品膜,经相同的诱导时间,结晶样品的熔融行为。考察了 厚度对诱导结晶样品的热行为的影响。从表 2.8 和表 2.9 可见,三种厚度的样品 经相同时间的丙酮诱导,熔点比较接近。因此我们认为,当诱导结晶条件相同时, 即诱导温度、诱导压力和诱导时间相同时,样品厚度对熔点无影响。我们知道, 熔点反映了片晶的厚度,由以上实验结果可知,经相同条件的丙酮气相诱导, 3µm、10µm 和 30µm 厚的 BAPC 样品膜生成的片晶厚度相同。片晶尺寸我们将 在 2.2.3 中具体讨论。
復旦大学 硕士学位给文

表 2.8 不同厚度样品低温熔点对照表

T _m ' Time 度 (C) (h) (µm)	1	2	3	6	16	29	56
3	171.4	172.8	174.6	174.6	175.5	176.5	178.4
10	171.4	713.6	175.0	175.5	176.9	177.7	178.9
30	171.5	174.48	174.8	176.3	177.3	177.9	179.04

表 2.9 不同厚度样品高温熔点对照表

T_m^2 Time 膜厚 (化) (h)	1	2	3	6	16	29	56
3	210.5	210.5	211.2	210.7	211.2	211.6	210.3
10	211.0	211.0	211.6	211.4	211.4	211.6	211.6
30	211.6	210.7	212.0	211.4	211.8	211.4	211.6

● 不同厚度样品的熔融焓

.

我们注意到,不同厚度的样品经过相同时间的诱导结晶,虽然熔点相同, 但时熔融焓却不同。如图 2.15、2.16 和 2.17 所示,一方面,经相同的诱导时间, 样品厚度增加其低温熔融焓、高温熔融焓及总熔融焓均有所增加。这可能由于不 同厚度的样品对丙酮的吸附扩散有所不同,造成结晶速度不同,而引起的。另一 方面,不同厚度的样品熔融焓的变化趋势相同。均经过一个快速增加阶段,然后 进入长时间的平缓发展阶段。

31

· ·



图 2.15 不同厚度 BAPC 样品低温熔融焓随时间变化图

■ 3µm ⊖ 10µm 🔺 30µm



图 2.16 不同厚度 BAPC 样品高温熔融焓随时间变化图

■ 3μm ⊖ 10μm 🔺 30μm

32

.

. . .



图 2.17 不同厚度 BAPC 样品总熔融焓随时间变化图

🔳 3μm 🔿 10μm 🛦 30μm

• 不同厚度样品的结晶度

在 25 ℃, 26.5 KPa 时, 我们采用了 3µm, 10µm 和 30µm 厚的 BAPC 膜考 察厚度对结晶速度的影响, 在实验的最初 1h, 我们观察到, 三种厚度的 BAPC 膜并非同时变白, 而是 30µm 厚的样品最先变白, 3µm 相对滞后, 也就是说, 样 品膜越厚结晶速度越快。图 2.18、2.9 和 2.20 分别显示了三种厚度的样品的 fc^{low}、 fc^{high} 和 fc^{lotal} 随时间的变化。由图可见, 3µm, 10µm 和 30µm 厚的 BAPC 样品结 晶度随时间的变化趋势是相同的, 但是在相同的诱导时间内, 随着样品厚度增加 相应的结晶度略有升高, 诱导 1h 时 30µm 厚的 BAPC 样品的 fc^{lotal} 比 3µm 厚的和 10µm 厚的样品分别高了约 8% 和 6%, 长时间诱导以后, 30µm 厚的 BAPC 样品 的 fc^{lotal} 比 3µm 厚的和 10µm 厚的样品分别高了约 3%和 2%。可见在我们实验范 国内, 样品结晶速度是随着厚度增加而加快的,特别是在诱导结晶的最初 1h 之 内, 结晶速度的差别比较大。





图 2.18 不同厚度的 BAPC 样品 f_c^{low} 随时间的变化

🔳 3 μm, 🔿 10 μm, 🔺 30 μm



图 2.19 不同厚度的 BAPC 样品 f_c^{high} 随时间的变化

🔳 3 μm, 🔿 10 μm, 🔺 30 μm



图 2.20 不同厚度的 BAPC 样品 fc^{total} 随时间的变化

📕 3 μm, 🔿 10 μm, 🗥 30 μm

溶剂诱导结晶,必然涉及有机小分子在聚合物表面的吸附,扩散及高聚物的结晶等过程。不同的聚合物在不同的溶剂中,遵循不同的扩散定律。BAPC/ 丙酮体系的吸附扩散行为已被广泛研究,大量数据被发表,但是却没有统一的结 果。有研究认为丙酮在 BAPC 中的扩散遵循 Fick 定律^[73-75],不同的研究却发现 这个扩散过程遵循第二扩散定律^[97],然而另有研究认为这个扩散过程是非 Fick^[77,78]的。文献报道^[78],对于一定薄度的膜,丙酮的吸附扩散是非 Fick 的, 饱和吸附量是与厚度成正比的,也就是说,膜越厚最大饱和吸附量越大,吸附越 快。那么将很好的解释我们的实验结果。前一节我们讨论了诱导期的存在,丙酮 吸附越快,诱导期就会越短。因为 30µm 厚的 BAPC 膜吸附丙酮最快,所以最先

復旦大学硕士学位论文

经过诱导期,开始结晶。同时 30μm 厚的样品吸附丙酮量最多,使得样品能获得 更多的自由体积,所以结晶速度更快。但是随着诱导结晶的不断进行,生成的晶 体增加了样品的致密性,丙酮的扩散变得困难,这时厚度对结晶的影响力被消弱。 因此长时间诱导以后不同厚度的 BAPC 样品的结晶度差别变小。

2.2.2.3 诱导压力对 BAPC 结晶的影响

● 熔点的变化

在 25℃,丙酮气相诱导压力分别为 25kpa、26.5kpa 和 28kpa 时,研究诱导 压力对 BAPC 样品热行为的影响。BAPC 样品在 25kpa 的丙酮气相压力下诱导十 几天,没有观察到结晶现象,只呈现溶胀的状态。对样品进行热分析发现,DSC 曲线只有 150℃的玻璃化转变,而无熔融吸热峰,说明样品在 25℃,25kpa 时不 能诱导结晶,或结晶非常慢超出我们的实验时间范围。当压力升高到 26.5kpa 时, 样品结晶,其热行为前面以详细讨论,这里不再重复。图 2.21 显示了 25℃,28kpa 时 10µm 样品的 DSC 测试曲线。由图可见,样品仍然呈现双重熔融峰。低温熔 点也是呈规律性的向高温方向移动,诱导 1h 的 184.05℃升高到 16h 的 188℃; 而高温熔融峰的位置不变,约为 213℃。

图 2.22、2.23、2.24 分别比较了 10µm 的样品在 26.5kpa 和诱导 1h、6h、16h 的 DSC 测试结果。由图可见,经相同的诱导时间,28kpa 时结晶样品的低温熔 点明显升高。诱导 1h,28kpa 的样品低温熔点比 26.5kpa 时升高了约 12℃。高温 熔点也略有升高,约为 2℃。另外一个明显变化时 28kpa 的样品两个峰的位置更 加靠近,并且高温峰更加尖锐。实验结果说明,升高压力更容易生成较高熔点的 晶体。

復旦大学硕士学位给文



图 2.21 25℃时 10µm BAPC 样品在 28kpa 的 丙酮气氛中诱导不同时间的 DSC 曲线 (a) 1 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 16 h.



图 2.22 25℃时 10µm BAPC 样品在丙酮 气氛中诱导 1h 时间的 DSC 曲线

(a) 26.5 kpa (b) 28 kpa



图 2.23 25℃时 10µm BAPC 样品在丙酮 气氛中诱导 3h 时间的 DSC 曲线

(a) 26.5 kpa (b) 28 kpa



图 2.24 25℃时 10µm BAPC 样品在丙酮 气氛中诱导 16h 时间的 DSC 曲线 (a) 26.5 kpa (b) 28 kpa

復旦大学 硕士学位论文

Time	T=25 (℃), P=	=26.5 (KPa)	T=25 (°C), P=28 (KPa)			
(h)	T_m^{l} (°C)	T_m^2 (°C)	T_m^{-1} (°C)	T_m^2 (°C)		
1	171.4	211.0	184.05	213		
3	175	211.6	187.07	213		
6	175.5	211.4	187.47	213		
16	176.9	211.4	188.0	214		

表 2.10 不同诱导压力结晶样品的熔点对比

● 结品度的变化

在 25℃ 时,我们对比了 10µm 厚的 BAPC 样品结晶与诱导压力的关系。实 验发现,若丙酮压力低于 26.5kpa,样品在丙酮气氛中放置十几天都不结晶,只 发生溶胀现象。如果丙酮气相压力升高到 26.5kpa,BAPC 样品很快溶胀,1h 便 可观察到样品透明度降低,并且随着样品在丙酮气氛中放置时间的增加而降低, DSC 测试结果显示样品已经结晶,呈熔融双峰。当压力升高到 28kpa 时,样品

迅速溶胀,并且在十分钟之内就观察到样品变白,DSC 测试显示样品结晶了。 1h 以后结晶度 15.59%,已经接近饱和值 16.67%,2h 以后继续在丙酮气氛中诱导, 结晶度儿乎不再变化。表 2.11 显示了 25℃,10µm BAPC 样品分别在 26.5kap 和 28kpa 诱导结晶的总结晶度随时间的变化。

T=25 (°C), P=28 (kpa) T=25 (°C), P=26.5 (kpa) Time f_c^{total} (%) f_c^{total} (%) (h) 15.59 5.53 1 16.35 14.74 3 16.47 15.77 6 16.67 16.70 16

表 2.11 不同诱导压力结晶样品的结晶度对比

39

德兰大学 硕士学位给文

实验结果显示,只有当丙酮气相压力达到一定值才能诱导样品结晶。在结晶之前, 先经过一个溶胀阶段。BAPC 在晶区只有反式-反式构象,反式-反式构象数是随 着溶胀度的增加而增加的^[101]。只有反式构象数达到一定比值,才会发生结晶。 那么,在样品结晶之前必然存在着一个诱导期^[88],来完成分子链构象的转变。 诱导期的长短将直接影响样品的结晶速度。实验结果表明诱导期是随着压力的升 高而迅速缩短的。文献^[102]报道在诱导结晶过程中扩散前沿和结晶前沿是分离的, 也就是说,结晶过程是滞后于扩散过程的。这种分离正是由于诱导期存在的原因。 溶液诱导结晶的研究发现,扩散前沿是随着溶液的浓度的突然增加而形成的^[103]。 那么相似的在气相诱导结晶的体系中,必然也需要气体分子的浓度达到一定值, 才可形成扩散前沿,继而产生结晶前沿。很显然,当体系的体积和温度都不变时, 压力越高,气体的浓度越高,气体分子碰撞聚合物表面的几率就越大。BAPC 膜 表面吸附的丙酮分子浓度正比于丙酮气相压力,随着样品表面丙酮分子浓度的升 丙酮分子由 BAPC 表面向本体相扩散,这样丙酮在样品表面和本体之间生 Ê, 成一个浓度梯度,而这个浓度梯度是与表面的吸附浓度成正比,与吸附分子在膜 本体相内部的扩散深度成反比。由于吸附分子在 BAPC 中分布不均匀, 在链段 密度较大处形成高浓度区,促使链段运动形成晶核,结晶容易,速度快。因此诱 导压力越大结晶速度越快。

2.2.3 晶体的结构研究

众所周知,聚合物熔点是由结晶时生成的片晶的厚度(侧向尺寸1)决定的, 即从聚合物结晶理论可知,熔融温度 T_m和片晶厚度 l 的关系如下式^[104,105]:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta h_f}\right) \tag{2.2}$$

式中 T_m^o 为平衡熔点, σ_a 为端表面自由能, Δh_f 为晶体的熔融热焓。对BAPC, 这些参数分别采用^[106]: $T_m^0 = 318$ ℃, $\Delta h_f = 1.1 \times 10^9 \text{ erg/cm}^3$, $\sigma_e = 94 \text{ erg/cm}^2$ 。据 此可计算出对应于两个不同熔融峰温度的片晶平均厚度1。计算结果表明随着丙 酮气相诱导时间的延长, T_m^{I} 对应的片晶逐渐增厚。在 25℃, 26.5kpa 时由 1h 的 69 Å 增大到 56h 的 73 Å;而 T_m² 对应的片晶厚度则基本不变,约为 94 Å。25℃, 28kpa 时片晶厚度由 1h 的 75Å 增加到 16h 的 77Å。而 T_m²对应的片晶厚度则基

復旦大学 硕士学位论文

本不变,约为96Å。这个结果与文献中相关的报道符合得很好^[106,107]。

X 射线在物质上的衍射是利用其进行研究的基础。晶体 X 射线的现象是由 散射过程引起的。在这样一个过程中, X 射线被原子内部的电子散射, 但波长不 变,由于晶体结构的有序性, 使只有在满足一定几何定量条件下, 才能由这种散 射产生衍射。衍射花样、衍射强度和位置都完全决定于物质的基本物理性质, 因 此它不仅能够做物质的快速鉴定, 也可用来对物质的结构作完全解析。对衍射位 置进行分析能直接导出有关晶胞大小、形状和取向的信息。现在, X 射线衍射已 经成为最有效的固体结构分析工具之一。广角 X 射线衍射(Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)的衍射角度范围一般从 5°到 180°, 其反映的信息是晶胞 尺寸以上尺度晶体结构的有序性。自从 1953 年高分子单晶被发现以来, 科学家 们已经利用 WAXD 成功测定了很多高聚物各种晶型的晶胞参数, 为揭示高分子 链在晶体中的构象提供了大量数据。



图 2.25 BAPC 样品的 WAXD 曲线 (a) 原始膜样品,(b) 25℃,26.5kpa 丙酮诱导 6h, (c) 25℃,26.5kpa 丙酮诱导 56h,





图 2.26 BAPC 样品在 185℃熔体结晶 720h 的 WAXD 曲线



图 2.27 诱导结晶 6h 的 BAPC 样品的 WAXD 的分峰图



图 2.28 BAPC 在 185℃熔体结晶 720h 的 WAXD 的分峰图

图 2.25 显示了 BAPC 原始膜(a)、诱导结晶 6h(b) 和诱导结晶 56 h(c)

的 BAPC 样品 WAXD 曲线。为了进行结晶结构的比较,我们将 BAPC 膜熔融后 的熔体在 185℃等温 720 h,得到熔体热结晶样品的 WAXD 曲线如图 2.26 所示。 将图 2.25 中的曲线 b 和图 2.26 的熔体结晶的 WAXD 曲线分别分峰,分峰结 果分别显示于图 2.27 和 2.28。从图 2.27 和图 2.28 可知诱导结晶样品和熔体热结 晶样品在 20为 17.1°、21.4°和 25.7°位置附近样品都出现不同强度衍射峰,说明 BAPC 诱导结晶和热结晶得到的晶体结构都属于单斜晶系,与文献^[108]报道的结 果一致。

43

气相诱导结晶样品					廖休娃县崔县				
	6h 56h		がは、「おおち」目目が十日日			hkl			
2 0	ß	L	2 0	ß	L	2θ	β	L	L
17.4	3.84	20.9	17.1	2.96	27.2	17.1	1.38	58.3	020, 201
21.8	5.26	15.4	21.4	5.05	16.0	21.1	3.84	21.1	213
26.1	4.13	19.8	25.7	3.72	21.9	25.3	1.20	67.9	-222,303,223

表 2.12 不同结晶样品的晶粒平均尺寸及晶面归属

气相诱导结晶的 BAPC 样品随着诱导时间的延长,峰强增大,半峰宽变窄, 说明样品结晶度随诱导时间的延长而增加,同时晶体趋于完善。X 射线衍射峰宽 与样品晶体晶粒大小的关系由 Scherrer^[109]方程导出

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{2\pi m^2}$$
(2.2)

 $\beta \cos \theta$

式中 L_{hkl}系垂直于 (hkl) 晶面的晶粒尺寸。λ为入射 X 射线的波长,θ为布 拉格角, β为纯衍射线增宽。常数 K 称为晶体形状因子。当β_{1/2} 定义为衍射峰 最大值的半高宽时,K取 0.9^[110]。由 Scherrer 方程可计算各衍射峰对应的晶面处 的晶粒尺寸结果列于表 2.12 中。可见最强衍射峰 17.1°即 (020) 晶面处的晶粒尺 寸。诱导结晶过程中 (020) 晶面处的晶粒尺寸由 6h 的 20.9 Å 增大到 56h 的 27.2 Å。185℃熔体结晶 720h 的 BAPC 样晶的晶粒尺寸为 58.3 Å。由于诱导结晶样品 和热结晶样品的衍射峰位置相同,说明诱导结晶样品和热结晶样品得到的晶体结 构相同,诱导结晶后样品的热分析曲线上的低温和高温熔融峰是由完善程度不 同,晶型相同的晶体熔融吸热产生的,在气相诱导结晶过程中并没有生成不同晶 型的晶体。

2.2.4 诱导结晶样品的等温处理

復旦大學 硕士等位给文

诱导结晶 6h 的样品放入 210℃的等温炉中熔融 2min,此时虽然 DSC 测试显示样品为非晶态,只有玻璃化转变温度,熔融吸热峰消失,如图 2.29 所示。等温处理 5h,样品 DSC 测试谱图已经出现明显的吸热熔融峰,峰形与诱导结晶样品的相似,但熔点却升高很多。但在此温度下熔融,仍然有小晶粒没有被熔掉,这些小晶粒作为结晶核,说明 BAPC 样品结晶过程成核比较难,一旦有晶核形成结晶生长速度还是比较快的。



120 140 160 180 200 220 240 260 280

Temperature (°C)

图 2.29 诱导结晶样品在 210℃熔融后在
185℃等温处理不同时间的 DSC 曲线
(a) 诱导样品; (b) 1h; (c) 5h; (d) 16h;
(e) 24h; (f) 40h; (g) 65h; (h) 88h; (i) 240h.

復旦大學 硕士学位给文



图 2.30 诱导结晶样品在 185℃等温处理不同时间的 DSC 曲线 (a) 诱导样品;(b) 1min; (c) 2min; (d) 3min; (e) 5min; (f) 0min; (g) 15min; (h) 30min; (i) 1h; (j) 2h; (k) 5h; (l) 10h; (m) 24h; (n) 192h; (o) 240h.

诱导结晶 6h 的样品放入 185℃等温炉中等温处理不同时间,并用液氮淬冷, DSC 扫描曲线如图 2.30 所示。值得注意的是,185℃等温过程中,在实验时间范 围内 210℃熔融峰并没有消失,也就是此温度的晶体没有被熔融。而诱导结晶的 低温熔融结晶峰在 1min 之内很快熔融,但由于会有一些小晶粒未被完全熔掉, 这些小晶粒可作为晶核,很快由未熔融的小晶粒作为晶核二次结晶。并且随着等 温处理时间的增加,片晶不断增厚,熔融峰不断向高温方向移动,等温至 192h 时较低的熔融峰几乎掩盖了高温熔融峰。与非晶态样品等温结晶相比较,诱导样 品结晶速度明显加快,DSC 熔融峰变得更窄而且尖锐。

2.3 结论

BAPC 样品在 185℃热结晶,结晶诱导期约 240h,结晶速度非常慢。丙酮 气相诱导 BAPC 薄膜,样品的结晶能力大为提高。

丙酮的气相压力对 BAPC 的结晶行为有很大影响。一定温度下,只有丙酮 气相压力超过某一临界值,BAPC 才会发生结晶。升高丙酮气相诱导压力,可以

復旦大學 硕士学位论文

提高 BAPC 的结晶速度。经过相同时间的诱导结晶,诱导压力越高,结晶样品 的熔点越高,结晶度越大。

在丙酮气相诱导压力下, BAPC 结晶样品的 DSC 测试呈熔融双峰。随着诱导结晶时间的延长, 低温熔融峰向高温方向移动、熔点逐渐升高, 说明片晶随着诱导时间的延长不断的增厚。高温峰的位置不变, 熔点不变。

实验发现,膜的厚度对结晶也有一定的影响。这是由于 BAPC 膜对丙酮分 子的吸附扩散是非 Fick 行为,最大饱和吸附度是随着薄膜厚度的增加而增大。 BAPC 膜愈厚,则丙酮吸附的速度愈快、单位面积的吸附量愈大,使得 BAPC 膜 的结晶速度也加快。因此,相同的丙酮气相诱导结晶时间,3、10 和 30μm 不同 厚度的 BAPC 膜样品的结晶度依膜厚度的增大而增加。

WAXD 测试表明丙酮气相诱导的 BAPC 结晶样品和熔体结晶样品均生成单 斜晶系的晶体结构。

復旦大學 硕士学位给女

第三章 晶体形态

晶体形态是聚合物结晶学的重要研究内容。我们知道,关于高分子单晶的最 早报道是 1953 年 W. Schlesinger 和 H. M. Leeper 提出的。而较深入的研究是 A. Keller、P. H. Till 和 E. W. Fisher 于 1957 年分别独立提出的。正是 A. Keller 看到 了 PE 的单晶并提出规则折叠的概念才导致三年之后 Hoffman 次级成核理论的发 表; 基于 Keith 等人对 PE 单晶圆形化的观察, Sadler 提出了聚合物结晶的动力 学粗化理论。从某种意义讲,晶体形态学既是众多结晶学理论的发端也是检验它 们是否正确的标准。

聚合物晶体形态千百万化,不同的结晶条件会形成形状各异的晶体。当结晶 性高聚物从浓溶液中析出或从熔体冷却结晶时,在不存在应力或流动的情况下, 一般都倾向于生成球晶。高聚物从溶液中结晶时,结晶温度较低、溶液浓度较大 或分子量较大的情况下高聚物不再形成单晶,这时结晶过程将变得十分复杂,最 后形成树枝状晶。当溶液或熔体中存在流动场时,高分子链构象发生形变,链会 伸展成与流动方向平行,在适当条件下可以成核结晶,形成纤维状晶或串晶。毫 不夸张地讲,对聚合物结晶形态的研究既是科学也是艺术。

丙酮气相诱导 BAPC 结晶的样品晶体形态如何?晶体又是如何生长的呢? 在这一章我们利用偏光显微镜(Polarized Optical Microscopy, POM)、原子力显微 镜(Actomic-Force Microscopy, AFM)和扫描电镜(Scan Electron Microscopy, SEM)对丙酮气相诱导不同时间的 BAPC 样品的形态进行了观察,研究了结晶 形态的时间依赖性。

3.1 实验部分

3.1.1 试样

按照第二章中的方法制备的 BAPC 原始薄膜和丙酮气相诱导的 BAPC 结晶 样品。

3.1.2 样品分析

復三大学 硕士学位给文

3.1.2.1 POM 观察

将 3µm 厚的 BAPC 样品在 25℃, 26.5kPa 的丙酮气氛中诱导结晶不同时间 的 BAPC 样品小心地从硅片上剪下一小块,夹在两片洁净的玻片当中,分别使 用 BH-2 型和 BX60 型两种日本奥林巴斯公司的偏光显微镜,观察诱导结晶样品 中晶体的形态,并得到晶体照片。

3.1.2.2 AFM 分析

经过丙酮气相诱导结晶的 BAPC 膜样品不要从硅片上剥离,直接连同硅片 裁成小于 15mm 的小块,并小心不要破坏样品表面。然后利用原子力显微境对样 品进行观察并拍照。

3.1.2.3 SEM 分析

将原始膜和经过丙酮气相诱导结晶的 BAPC 膜样品固定在金属样品台上, 用高真空镀膜机对样品表面喷涂,在电压 1.2KV 下喷射 2.5min,最后利用 Philips XL30 D6716 仪器型扫描电镜观察样品表面并拍照。

3.2 结果与讨论

3.2.1 POM 观察

偏光显微镜是利用光的偏振特性对晶体、矿物、纤维等有双折射的物质进 行观察研究的仪器。使用 POM 研究高聚物的结晶形态是较为简便而有效的方法。 球晶是高聚物结晶的一种常见的特征形式,当结晶性高聚物从浓溶液中析 出或从熔体冷却结晶时,在不存在应力或流动的情况下,一般都倾向于生成球晶。 其直径通常在 0.5-100μm 之间,大的甚至可以达到厘米数量级。较大球晶很容 易在光学显微镜下观察到。在 POM 两正交偏振器之间,球晶呈现特有的黑十字 消光图像。我们利用 POM 观察到了丙酮气相诱导 BAPC 薄膜的结晶样品的球晶 形态。

3µm 厚的 BAPC 样品在 25℃, 26.5kPa 的丙酮气氛中诱导结晶不同时间。 利用 BH-2 型的奥林巴斯偏光显镜微观察并拍得照片。暗场观察发现明显的黑十

3.1.2.1 POM 观察

将 3µm 厚的 BAPC 样品在 25℃, 26.5kPa 的丙酮气氛中诱导结晶不同时间 的 BAPC 样品小心地从硅片上剪下一小块,夹在两片洁净的玻片当中,分别使 用 BH-2 型和 BX60 型两种日本奥林巴斯公司的偏光显微镜,观察诱导结晶样品 中晶体的形态,并得到晶体照片。

3.1.2.2 AFM 分析

经过丙酮气相诱导结晶的 BAPC 膜样品不要从硅片上剥离,直接连同硅片 裁成小于 15mm 的小块,并小心不要破坏样品表面。然后利用原子力显微境对样 品进行观察并拍照。

3.1.2.3 SEM 分析

将原始膜和经过丙酮气相诱导结晶的 BAPC 膜样品固定在金属样品台上, 用高真空镀膜机对样品表面喷涂,在电压 1.2KV 下喷射 2.5min,最后利用 Philips XL30 D6716 仪器型扫描电镜观察样品表面并拍照。

3.2 结果与讨论

3.2.1 POM 观察

偏光显微镜是利用光的偏振特性对晶体、矿物、纤维等有双折射的物质进行观察研究的仪器。使用 POM 研究高聚物的结晶形态是较为简便而有效的方法。

球晶是高聚物结晶的一种常见的特征形式,当结晶性高聚物从浓溶液中析 出或从熔体冷却结晶时,在不存在应力或流动的情况下,一般都倾向于生成球晶。 其直径通常在 0.5-100μm 之间,大的甚至可以达到厘米数量级。较大球晶很容 易在光学显微镜下观察到。在 POM 两正交偏振器之间,球晶呈现特有的黑十字 消光图像。我们利用 POM 观察到了丙酮气相诱导 BAPC 薄膜的结晶样品的球晶 形态。

3μm 厚的 BAPC 样品在 25℃, 26.5kPa 的丙酮气氛中诱导结晶不同时间。 利用 BH-2 型的奥林巴斯偏光显镜微观察并拍得照片。暗场观察发现明显的黑十



图 3.1 3µm 厚的 BAPC 膜在 25℃, 26.5kPa 丙酮气相诱导结晶 1h 的 POM 照片 400×(加偏光)



图 3.2 3µm 厚的 BAPC 膜在 25℃, 26.5kPa 丙酮气相诱导结晶 3h 的 POM 照片

400×(加偏光)



图 3.3 3µm 厚的 BAPC 膜在 25℃, 26.5kPa 丙酮气相诱导结晶 56h 的 POM 照片

400×(加偏光)



图 3.4 3µm 厚的 BAPC 膜在 25℃, 26.5kPa 丙酮气相诱导结晶 56h 的 POM 照片

400×(未加偏光)

字消光图像,说明丙酮气相诱导 BAPC 结晶生成了球晶。随着诱导时间的延长 POM 下呈现的球晶黑十字消光尺寸逐渐变大。诱导 1h 时的黑十字消光尺寸为 2µm 左右 (如图 3.1 所示),3h 增大到 5µm 左右 (如图 3.2 所示),当诱导时间 增加到 56h 时 (如图 3.3 所示),视野中的黑十字消光尺寸约为 15µm,最大的已 经达到 17µm。POM 观察到黑十字消光图案随诱导时间延长变得越来越清晰。这 也进一步验证了第三章中提到的低温熔点随着诱导时间的延长而逐渐升高是晶 体逐渐长大、完善的过程。另外,我们注意到,在每个诱导时间段,同一聚焦平 面上的球晶的尺寸比较平均,说明这些球晶的成核是在诱导初期一次形成的,在 球晶的生长过程中不再有新的结晶核生成。图 3.4 为未加偏光时诱导结晶样晶的 形态。由图可见球晶之间边界分明,大多呈现多面体的形状。这是由于球晶的生 长受到周围相邻的球晶的生长的限制,不能长成标准的球体结构。



图 3.5 3µm 厚的 BAPC 膜在 25℃, 26.5kPa 丙酮气相诱导结晶 3h 的 POM 照片 1000× (未加偏光)



图 3.6 3µm 厚的 BAPC 膜在 25℃, 26.5kPa 丙酮气相诱导结晶 3h 的 POM 照片 1000× (加偏光)

图 3.5 是利用 BX60 型奥林巴斯显微镜拍的 3µm 厚的 BAPC 膜在 25℃, 26.5kPa 丙酮气相诱导结晶 3h 的照片,没有加偏光。由图可见球晶为不规则多面 体形状,且球晶之间明显的边界,每个球晶都显示从中心向四面辐射生长的纤维 结构,此结构应为组成球晶的片晶。众所周知,由于高聚物特殊的结构特点,高 聚物不能如同无机物那样 100%结晶,即使在球晶的内部仍然有晶区和非晶区之 分。图 3.5 很好的显示了球晶内部晶区与非晶区共存的现象。图 3.6 是 BX60 型 奥林巴斯显微镜加上偏光后拍到的 3µm 厚的 BAPC 膜在 25℃, 26.5kPa 丙酮气 相诱导结晶 3h 的照片。由图可见球晶明显的突起的锥状生长中心,以及从中心 向四周辐射生长的纹路。

3.2.2 AFM 分析

1986 年在扫描隧道电镜(STM)的基础上发明了原子力显微镜。它是材料 表面分析的一种有效方法。其优点在于使用方便,制样简单,不用表面导电处理, 这对不导电的高聚物来说更是凸显其优势。原子力显微镜的另一优势在于可产生 固体表面的三维图像。本文采用 AFM 研究诱导结晶后 BAPC 表面形态。

图 3.7 为 3µm 厚的 BAPC 样品在 25℃, 26.5kPa 的丙酮气氛中诱导结晶 3h 后, AFM 观察到球晶形态,图(b) - (f) 是图(a)的局部放大。图(g) 是 图(c)的三维图像。由图可见球晶的尺寸在 5µm 左右,球晶的形状各异,如图 (e)为较规整的球体,而图(d)显示球晶形状非圆球体。由于样品材料尺寸的 限制,球晶的生长受到限制。另一方面,球晶生长直到彼此相遇,形成明显的边 界,可见球晶的尺寸取决于聚合物材料的数量及其周围球晶的生长。球晶的形状 也因此而变化,不会形成理想的圆球体。另外我们注意到一些球晶的中心呈锥状 突起。



0

50µm

(a)







0



(c)





(e)





(g)

图 3.7 诱导结晶的 BAPC 样品的 AFM 照片

3.2.3 SEM 观察

扫描电子显微镜是一种多功能的电子显微分析仪器。它能够接受和分析电 子和样品相互作用后产生的大部分信息,如背散射电子、二次电子发射、衍射电 子、俄歇电子等。因此,它不仅能用于物体形貌的观察,还可以进行微区成分分 析。SEM 具有分辨率高、制样方便、成象立体感强和视场大等优点,在各个领 域得到了广泛的应用。在高聚物形态的研究中 SEM 是一种有力的手段,其主要 运用于研究高聚物的自由表面、断面结构、观察高聚物晶体形态,分析材料中各 种组分的分布和黏结情况。



图 3.8 BAPC 原始膜的 SEM 照片



(a)



(b)

图 3.9 25℃, 26.5kPa 丙酮气相诱导结晶 15min 的 30µm 厚 BAPC 样品 SEM 照片 (b) 1000×

(a) 600×



(a)



图 3.10 25℃, 26.5kPa 丙酮气相诱导结晶 0.5h 的 30µm 厚 BAPC 样品 SEM 照片 (a) 600× (b) 1000×

(b)



(a)



(b)



(c)



(d)

图 3.11 25℃, 26.5kPa 丙酮气相诱导结晶 3h 的 30μm 厚 BAPC 样品 SEM 照片 (a) 1000× (b) 2000× (c)4000× (d)10000×

25℃时,30µm 厚的 BAPC 样品在 26.5kPa 的丙酮气氛中放置不同时间, 利用扫描电镜来研究诱导各阶段样品的表面形态。图 3.8 显示了诱导结晶之前 BAPC 原始膜的的表面形态,可见溶液注膜法制备的 BAPC 膜为典型的非晶态样 貌,这与 DSC 测试结果只显示玻璃化转变温度是一致的。诱导初期,如图 3.9 所示,经过 15min 的丙酮气相诱导,SEM 观察可见分散的突起,此结构应为球 品生长的初态。随着样品在丙酮气氛中放置时间的延长,突起变大,如图 3.10 所示,形成了从中心向四周生长如章鱼爪子状的特殊结构,形状很不规整,最大 尺寸在 20µm 左右,这应为球晶生长的中间状态。当 BAPC 样品在丙酮气氛中放 置时间达到 3h 以后,可观察到边界分明的球晶结构如图 3.11 所示,球晶尺寸在 5µm 左右。与 AFM 观察到的结果相似,部分球晶可见中心突起的锥状生长中心。 可能是表面的非晶态结构的存在,有些球晶的锥状生长中心并不明显。



(A)

(B)

图 3.12 球晶生长的两种模式

(A) 球晶的 'spawning' 生长机理 (B. C. Edwards and R. J. Phillips, 1974);
(B) 球晶的 'branching' 生长机理 (H. D. Keith and F. J. Padden, 1973)

在丙酮气相诱导 BAPC 结晶的条件下,丙酮在样品表面吸附,进而扩散到 样品内部,这些扩散到内部小分子物质,不仅起到增塑作用,而且可作为异相核, 加快结晶速度。在丙酮诱导初期,由于丙酮的增塑作用,链段运动变得活跃起来, 在局部形成链段有序,形成球晶生长的初态。球晶生长过程中出现中间态,随时 间的延长球晶逐步完善,边缘形状规整、清晰。丙酮增塑作用下,链段运动增强, 更容易形成折叠,片晶更加完善,厚度增加。

图 3.12 (A) 给出了球晶生长的'spawning'模式^[111]。该模式认为,主片晶 首先形成球晶的整个框架,主片晶之间的空隙则出次级片晶去填充,这个模型否 认片晶的分枝。图 3.12 (B) 给出了球晶生长的'branching'模式^[112,113]。该模式 中,从一个主片晶出发,不断发生分枝-生长-分枝过程,直至片晶充满整个空间 为止。我们认为本文中 SEM 照片显示的正是捆束状球晶初态和较完整的球晶, 对这一球晶生长机理也给予了支持。然而聚合物球晶生长是复杂的,有很强的时 温和分子量依赖性,因此生长机理可能并不唯一。

3.3 结论

在 25℃, 26. 5kPa 的丙酮气相压力下,诱导结晶 1h 时, POM 观察到 BAPC 样品生成径向尺寸为 2μm 的球晶, 3h 长到 5μm, 56h 达到 15μm。

POM、AFM 和 SEM 均观察到球晶锥状突起的生长中心。

SEM 观察发现了球晶从生长初期不规则的形态随着时间延长逐渐长成形状 规整,边界分明的球晶形态。

SEM 照片显示的捆束状球晶初态和较完整的球晶,是对球晶生长的 'branching' 模式生长机理的支持。

復旦大学硕士学位给文

在丙酮气相诱导 BAPC 结晶的条件下,丙酮在样品表面吸附,进而扩散到 样品内部,这些扩散到内部小分子物质,不仅起到增塑作用,而且可作为异相核, 加快结晶速度。在丙酮诱导初期,由于丙酮的增塑作用,链段运动变得活跃起来, 在局部形成链段有序,形成球晶生长的初态。球晶生长过程中出现中间态,随时 间的延长球晶逐步完善,边缘形状规整、清晰。丙酮增塑作用下,链段运动增强, 更容易形成折叠,片晶更加完善,厚度增加。

图 3.12 (A) 给出了球晶生长的'spawning'模式^[111]。该模式认为,主片晶 首先形成球晶的整个框架,主片晶之间的空隙则由次级片晶去填充,这个模型否 认片晶的分枝。图 3.12 (B) 给出了球晶生长的'branching'模式^[112,13]。该模式 中,从一个主片晶出发,不断发生分枝-生长-分枝过程,直至片晶充满整个空间 为止。我们认为本文中 SEM 照片显示的正是捆束状球晶初态和较完整的球晶, 对这一球晶生长机理也给予了支持。然而聚合物球晶生长是复杂的,有很强的时 温和分子量依赖性,因此生长机理可能并不唯一。

3.3 结论

在 25℃, 26.5kPa 的丙酮气相压力下, 诱导结晶 1h 时, POM 观察到 BAPC

样品生成径向尺寸为 2μm 的球晶, 3h 长到 5μm, 56h 达到 15μm。

POM、AFM 和 SEM 均观察到球晶锥状突起的生长中心。

SEM 观察发现了球晶从生长初期不规则的形态随着时间延长逐渐长成形状规整,边界分明的球晶形态。

SEM 照片显示的捆束状球晶初态和较完整的球晶,是对球晶生长的 'branching' 模式生长机理的支持。
第四章 金纳米簇由 BAPC 表面 向本体相自动扩散

近年来人们发现,将金属分散到高聚物内部,可形成一种新型的纳米复合材料。这种复合材料具有有趣的光学的、电学的、催化的以及其它一些性质^[114-118]。目前已经发展了各种不同的技术来把金属复合到有机基质中,例如,在聚合物溶液中还原金属盐^[119],将金属蒸发到等离子聚合物上^[120],以及同时蒸发^[121]和同时溅射有机物和金属的复合物^[122]。Akamatsu^[85]等人发现在低分子量的非晶态尼龙 11 表面蒸发一层薄薄的贵金属,在高于玻璃化转变温度热结晶时,聚合物表面的贵金属可以自动扩散到尼龙 11 内部。在这个散过程中结晶是非常重要的。 聚合物在结晶过程中链段的运动是否就是其表面贵金属扩散的驱动力呢?目前还没有明确的答案。

虽然目前已经发展了多种不同的技术来形成金属/聚合物的复合材料,但是不同的材料适用不同的方法。Akamatsu 等人利用热结晶来使贵金属自动扩散的方法就不适用于 Au/BAPC 的复合,但是我们却可以从这种方法得到一定的启示,



图 4.1 丙酮气相诱导结晶过程形成 Au/BAPC 复合物示意图

那就是金属的扩散是与聚合物的结晶过程密切相关的。前面我们已经广泛研究了 闪酮气相诱导聚碳酸酯的结晶行为,希望丙酮在 BAPC 中的扩散和诱导结晶能 作为一种驱动力,以 BAPC 作为基材,使 BAPC 表面蒸涂的贵金属金(Au)扩 散到本体中,来制备 Au/BAPC 新型纳米复合材料,如图 4.1 所演示的金属扩散 过程。这将是一种制备金属/聚合物复合材料的全新方法。

本章我们将简单介绍真空蒸涂贵金属 Au 的 BAPC 膜样品经过丙酮气相诱导 结晶后,利用 AFM 观察样品的表面形态,并用利用 X 射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)研究了 BAPC 膜表面 Au 的浓度变化,采用透 射电镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)观察了不同诱导结晶时间的真 空蒸涂 Au 的 BAPC 膜的断面结构。

4.1 实验部分

4.1.1 试样



图 4.2 蒸金样品的固定

那就是金属的扩散是与聚合物的结晶过程密切相关的。前面我们已经广泛研究了 闪酮气相诱导聚碳酸酯的结晶行为,希望丙酮在 BAPC 中的扩散和诱导结晶能 作为一种驱动力,以 BAPC 作为基材,使 BAPC 表面蒸涂的贵金属金(Au)扩 散到本体中,来制备 Au/BAPC 新型纳米复合材料,如图 4.1 所演示的金属扩散 过程。这将是一种制备金属/聚合物复合材料的全新方法。

本章我们将简单介绍真空蒸涂贵金属 Au 的 BAPC 膜样品经过丙酮气相诱导 结晶后,利用 AFM 观察样品的表面形态,并用利用 X 射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)研究了 BAPC 膜表面 Au 的浓度变化,采用透 射电镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)观察了不同诱导结晶时间的真 空蒸涂 Au 的 BAPC 膜的断面结构。

4.1 实验部分

4.1.1 试样



图 4.2 蒸金样品的固定

那就是金属的扩散是与聚合物的结晶过程密切相关的。前面我们已经广泛研究了 闪酮气相诱导聚碳酸酯的结晶行为,希望丙酮在 BAPC 中的扩散和诱导结晶能 作为一种驱动力,以 BAPC 作为基材,使 BAPC 表面蒸涂的贵金属金(Au)扩 散到本体中,来制备 Au/BAPC 新型纳米复合材料,如图 4.1 所演示的金属扩散 过程。这将是一种制备金属/聚合物复合材料的全新方法。

本章我们将简单介绍真空蒸涂贵金属 Au 的 BAPC 膜样品经过丙酮气相诱导 结晶后,利用 AFM 观察样品的表面形态,并用利用 X 射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)研究了 BAPC 膜表面 Au 的浓度变化,采用透 射电镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)观察了不同诱导结晶时间的真 空蒸涂 Au 的 BAPC 膜的断面结构。

4.1 实验部分

4.1.1 试样



图 4.2 蒸金样品的固定

按照第二章溶液铸膜法制备的 BAPC 薄膜经过干燥以后, 将覆有 BAPC 膜的 硅片固定在样品支架上, 如图 4.2 所示, 然后将样品支架固定到真空蒸镀室中, 并抽真空到 2×10⁻³pa 以下, 最后以 0.1nm/min 的速度蒸 Au, 得到表面蒸涂有 1~3μm Au 的 BAPC 膜样品。得到蒸涂过 Au 的 BAPC 样品再按照第二章中丙酮 诱导结晶的方法制备结晶样品。

4.1.2 实验方法

4.1.2.1 AFM 分析

表面蒸涂Au的BAPC样品经过丙酮气相诱导结晶后利用原子力显微镜观察 表面形态。

4.1.2.2 XPS 分析

将样品放入 XPS 的超高真空样品室,首先在低真空区抽真空至 1-0.1Pa 后, 再移至高真空区内,抽真空至 10⁻⁶Pa 以下。以 MgK。为激发源,得到测试样品 的光电子能谱数据,并以未经诱导的蒸涂 Au 的样品的能谱为标准计算 BAPC 样 品不同深度的 Au 的相对含量,作图。

4.1.2.3 TEM 分析

首先将经过丙酮诱导结晶的蒸涂 Au 的 BAPC 薄膜小心的从硅片上剥离,然 后以环氧树脂包埋,固化 4-7 天,在超薄薄片切片机上用特殊的钻石刀将样品 垂直薄膜表面纵向切片,找到表面具有金色或银色的 50-100nm 的超薄样品, 置于铜网上,在样品表面喷 10nm 的碳层后,利用 Philips CM30 透射电镜观察 Au 的扩散情况,并得到样品的 TEM 图像。

4.2 结果与讨论

4.2.1 AFM 研究

復旦大学硕士等位给文

按照第二章溶液铸膜法制备的 BAPC 薄膜经过干燥以后, 将覆有 BAPC 膜的 硅片固定在样品支架上, 如图 4.2 所示, 然后将样品支架固定到真空蒸镀室中, 并抽真空到 2×10⁻³pa 以下, 最后以 0.1nm/min 的速度蒸 Au, 得到表面蒸涂有 1~3μm Au 的 BAPC 膜样品。得到蒸涂过 Au 的 BAPC 样品再按照第二章中丙酮 诱导结晶的方法制备结晶样品。

4.1.2 实验方法

4.1.2.1 AFM 分析

表面蒸涂Au的BAPC样品经过丙酮气相诱导结晶后利用原子力显微镜观察 表面形态。

4.1.2.2 XPS 分析

将样品放入 XPS 的超高真空样品室,首先在低真空区抽真空至 1-0.1Pa 后, 再移至高真空区内,抽真空至 10⁻⁶Pa 以下。以 MgK。为激发源,得到测试样品 的光电子能谱数据,并以未经诱导的蒸涂 Au 的样品的能谱为标准计算 BAPC 样

品不同深度的 Au 的相对含量,作图。

4.1.2.3 TEM 分析

首先将经过丙酮诱导结晶的蒸涂 Au 的 BAPC 薄膜小心的从硅片上剥离,然 后以环氧树脂包埋,固化 4-7 天,在超薄薄片切片机上用特殊的钻石刀将样品 垂直薄膜表面纵向切片,找到表面具有金色或银色的 50-100nm 的超薄样品, 置于铜网上,在样品表面喷 10nm 的碳层后,利用 Philips CM30 透射电镜观察 Au 的扩散情况,并得到样品的 TEM 图像。

4.2 结果与讨论

4.2.1 AFM 研究

按照第二章溶液铸膜法制备的 BAPC 薄膜经过干燥以后, 将覆有 BAPC 膜的 硅片固定在样品支架上, 如图 4.2 所示, 然后将样品支架固定到真空蒸镀室中, 并抽真空到 2×10⁻³pa 以下, 最后以 0.1nm/min 的速度蒸 Au, 得到表面蒸涂有 1~3μm Au 的 BAPC 膜样品。得到蒸涂过 Au 的 BAPC 样品再按照第二章中丙酮 诱导结晶的方法制备结晶样品。

4.1.2 实验方法

4.1.2.1 AFM 分析

表面蒸涂Au的BAPC样品经过丙酮气相诱导结晶后利用原子力显微镜观察 表面形态。

4.1.2.2 XPS 分析

将样品放入 XPS 的超高真空样品室,首先在低真空区抽真空至 1-0.1Pa 后, 再移至高真空区内,抽真空至 10⁻⁶Pa 以下。以 MgK。为激发源,得到测试样品 的光电子能谱数据,并以未经诱导的蒸涂 Au 的样品的能谱为标准计算 BAPC 样 品不同深度的 Au 的相对含量,作图。

4.1.2.3 TEM 分析

首先将经过丙酮诱导结晶的蒸涂 Au 的 BAPC 薄膜小心的从硅片上剥离,然 后以环氧树脂包埋,固化 4-7 天,在超薄薄片切片机上用特殊的钻石刀将样品 垂直薄膜表面纵向切片,找到表面具有金色或银色的 50-100nm 的超薄样品, 置于铜网上,在样品表面喷 10nm 的碳层后,利用 Philips CM30 透射电镜观察 Au 的扩散情况,并得到样品的 TEM 图像。

4.2 结果与讨论

4.2.1 AFM 研究



(a)





(c)

(d)

图 4.3 表面蒸涂 1.5nm Au 的 BAPC 经过 12h 的丙酮气相诱导结晶的 AFM 图像 图 4.3 是表面蒸涂 Au 的 BAPC 样品经过 12h 的丙酮气相诱导结晶后的放 大不同倍数的 AFM 图像。由图可见明显的球晶形态,但是与没有蒸涂 Au 的样 品相比较,没有发现球晶锥状突起的生长中心,球晶表面比较平坦,如图 b、图 c 所示。更近距离的观察发现球晶表面生长着许多微小的球体,如图 d 所示,这 也许是金粒子诱导结晶生成的小球晶,但是这只是我们的猜想,还待于进一步研 究。

4.2.2 XPS 研究



图 4.4 不同诱导时间 Au 的扩散深度 △ 0h ○ 2.5h ■ 35.5h

图 4.4 显示了经过不同时间的丙酮气相诱导结晶, BAPC 样品中不同深度处 Au 的相对浓度。由图可见诱导结晶之前, Au 粒子大部分集中在 BAPC 的表面,

图 4.3 是表面蒸涂 Au 的 BAPC 样品经过 12h 的丙酮气相诱导结晶后的放 大不同倍数的 AFM 图像。由图可见明显的球晶形态,但是与没有蒸涂 Au 的样 品相比较,没有发现球晶锥状突起的生长中心,球晶表面比较平坦,如图 b、图 c 所示。更近距离的观察发现球晶表面生长着许多微小的球体,如图 d 所示,这 也许是金粒子诱导结晶生成的小球晶,但是这只是我们的猜想,还待于进一步研 究。

4.2.2 XPS 研究



图 4.4 不同诱导时间 Au 的扩散深度 △ 0h ○ 2.5h ■ 35.5h

图 4.4 显示了经过不同时间的丙酮气相诱导结晶, BAPC 样品中不同深度处 Au 的相对浓度。由图可见诱导结晶之前, Au 粒子大部分集中在 BAPC 的表面,

随着诱导结晶时间的延长,样品表面 Au 的相对浓度越来越小,而本体中 Au 的相对浓度越来越大。说明随着丙酮气相诱导 BAPC 结晶的不断进行,蒸涂在样 品表面的 Au 确实发生了向 BAPC 本体的扩散过程。

4.2.3 TEM 研究

图 4.5 显示了经过丙酮气相诱导 2h 的样品中 Au 的扩散情况。可见经过 2h 的丙酮气相诱导结晶,在 BAPC 膜表面的某些位置,Au 已经开始向本体扩散,但大部分还是在表面保持聚集状态。图 4.6 显示了经过丙酮气相诱导 12h 的样品 Au 的扩散情况。可见 Au 的扩散已经有很大的进展,平均扩散深度达到 50nm 左 右,表面 Au 的浓度也在变小。图 4.7 显示了经过丙酮气相诱导 24h 的 BAPC 样



图 4.5 丙酮气相诱导 2h 的蒸涂 Au 的 BAPC 膜的 TEM 照片

随着诱导结晶时间的延长,样品表面 Au 的相对浓度越来越小,而本体中 Au 的相对浓度越来越大。说明随着丙酮气相诱导 BAPC 结晶的不断进行,蒸涂在样 品表面的 Au 确实发生了向 BAPC 本体的扩散过程。

4.2.3 TEM 研究

图 4.5 显示了经过丙酮气相诱导 2h 的样品中 Au 的扩散情况。可见经过 2h 的丙酮气相诱导结晶,在 BAPC 膜表面的某些位置,Au 已经开始向本体扩散,但大部分还是在表面保持聚集状态。图 4.6 显示了经过丙酮气相诱导 12h 的样品 Au 的扩散情况。可见 Au 的扩散已经有很大的进展,平均扩散深度达到 50nm 左 右,表面 Au 的浓度也在变小。图 4.7 显示了经过丙酮气相诱导 24h 的 BAPC 样



图 4.5 丙酮气相诱导 2h 的蒸涂 Au 的 BAPC 膜的 TEM 照片



图 4.6 丙酮气相诱导 12h 的蒸涂 Au 的 BAPC 膜的 TEM 照片



图 4.7 丙酮气相诱导 24h 的蒸涂 Au 的 BAPC 膜的 TEM 照片

品 Au 的扩散情况。很显然,表面蒸涂 Au 的 BAPC 膜材料 Au 以 4~5 nm 的 Au 簇由 BAPC 的表面自动向本体相均匀扩散,深度达到 100nm 左右。形成了 Au / BAPC 纳米复合材料。

很明显,金属粒子束(簇)嵌入到聚合物的过程与通常的溶解(如:气体 分子溶解到聚合物中)不同,存在一个驱动力驱动金属粒子的嵌入,如:聚合物 内部的金属粒子比表面的金属粒子的吉布斯自由能低,这是由于金属的高内聚能 引起的金属粒子高表面自由能。如果金属粒子的表面张力超过界面张力与聚合物 表面张力的和,那么金属粒子可以通过嵌入来降低表面吉布斯自由能。当金属粒 子被聚合物覆盖后,仍然有净范德华力驱动其向聚合物本体更深处运动,同时金 属粒子附近的聚合物链的构象熵又会迫使其回到表面。这将有赖于表面下能嵌入 的最小粒子的尺寸。10nm 或更小的粒子束可以通过热激发来克服位垒^[123]。

我们利用 XPS 和 TEM 已经证实,丙酮气相诱导 BAPC 结晶过程,样品表面的 Au 粒子束(簇)可以不断的向聚合物本体扩散。在这个过程中诱导结晶似 乎起到了决定性的作用,诱导结晶是 Au 扩散的先决条件。诱导结晶加剧了聚合物的链段运动^[124],Au 粒子是否是随着聚合物链段的不断运动而协同扩散到本体的呢?关于 Au 的扩散的机理问题还有待于进一步研究。

4.3 结论

XPS 研究发现,在丙酮气相诱导结晶过程中,BAPC 膜表面 Au 的浓度随着 BAPC 诱导结晶时间的延长而降低。诱导 35.5h 时,在 BAPC 本体 100nm 处出 现 Au 的高浓度峰。在 375nm 附近仍然可探测到 Au 的存在。实验结果表明 Au 粒子簇由 BAPC 的表面自动向其本体扩散。

采用 TEM 观察了不同诱导结晶时间的真空蒸涂 Au 的 BAPC 膜的断面结构, 也证明了 Au 以 4~5 nm 的 Au 簇由 BAPC 的表面自动向本体相扩散,并且随着 诱导结晶的进行 Au 粒子簇向 BAPC 本体相扩散的生度不断加深,形成了 Au / BAPC 纳米复合材料。

72

復旦大学硕士学位给文

品 Au 的扩散情况。很显然,表面蒸涂 Au 的 BAPC 膜材料 Au 以 4~5 nm 的 Au 簇由 BAPC 的表面自动向本体相均匀扩散,深度达到 100nm 左右。形成了 Au / BAPC 纳米复合材料。

很明显,金属粒子束(簇)嵌入到聚合物的过程与通常的溶解(如:气体 分子溶解到聚合物中)不同,存在一个驱动力驱动金属粒子的嵌入,如:聚合物 内部的金属粒子比表面的金属粒子的吉布斯自由能低,这是由于金属的高内聚能 引起的金属粒子高表面自由能。如果金属粒子的表面张力超过界面张力与聚合物 表面张力的和,那么金属粒子可以通过嵌入来降低表面吉布斯自由能。当金属粒 子被聚合物覆盖后,仍然有净范德华力驱动其向聚合物本体更深处运动,同时金 属粒子附近的聚合物链的构象熵又会迫使其回到表面。这将有赖于表面下能嵌入 的最小粒子的尺寸。10nm 或更小的粒子束可以通过热激发来克服位垒^[123]。

我们利用 XPS 和 TEM 已经证实,丙酮气相诱导 BAPC 结晶过程,样品表面的 Au 粒子束(簇)可以不断的向聚合物本体扩散。在这个过程中诱导结晶似 乎起到了决定性的作用,诱导结晶是 Au 扩散的先决条件。诱导结晶加剧了聚合物的链段运动^[124], Au 粒子是否是随着聚合物链段的不断运动而协同扩散到本体的呢?关于 Au 的扩散的机理问题还有待于进一步研究。

4.3 结论

XPS 研究发现,在丙酮气相诱导结晶过程中,BAPC 膜表面 Au 的浓度随着 BAPC 诱导结晶时间的延长而降低。诱导 35.5h 时,在 BAPC 本体 100nm 处出 现 Au 的高浓度峰。在 375nm 附近仍然可探测到 Au 的存在。实验结果表明 Au 粒子簇由 BAPC 的表面自动向其本体扩散。

采用 TEM 观察了不同诱导结晶时间的真空蒸涂 Au 的 BAPC 膜的断面结构, 也证明了 Au 以 4~5 nm 的 Au 簇由 BAPC 的表面自动向本体相扩散,并且随着 诱导结晶的进行 Au 粒子簇向 BAPC 本体相扩散的生度不断加深,形成了 Au/ BAPC 纳米复合材料。

- 1. K. H. Storks, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60: 1753
- 2. C. W. Bunn, A. J. Cobbold, et al, Trans. Faraday Soc. 1945, 41: 317
- 3. W. M. Bryant, J. Polym. Sci., 1947, 2: 547
- 4. A. Keller, *Phil. Mag.* 1957, **2**: 1171
- 5. P. H. Till, J. Polym. Sci., 1957, 24:30
- 6. E. W. Fischer, Z. Naturf., 1957, **12a**: 753
- 7. A. Keller, *Rep. Prog. Phys.*, 1968, **31**:623
- 8. F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, 1958, **25**: 205
- 9. F. C. Frank, Disc. Faraday Soc., 1979, 68: 7
- 10. J. D. Hoffman, *Polymer*, 1983, 24: 3
- 11. D. Y. Yoon, P. J. Flory, *Polymer*, 1977, 18: 509
- 12. D. Y. Yoon, P. J. Flory, *Nature*, 1978, **272,16**: 226
- 13. S. J. Spells, A. Keller, D. M. Sadler, *Polymer*, 1984, 25:749
- 14. D. M. Sadler, R. Harris, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1982, 20:561
- 15. S. J. Spells, D. M. Sadler, *Polymer*, 1984, 25: 739
- 16. D. M. Sadler, Structure of crystalline polymers, I, Hall(ed.) Elsevier, Barking, 1984, p125
- 17. M. L. Mansfield Macromolecules, 1983, 16: 914
- 18. C. W. Bunn, et al, J. Polym. Sci., 1958, 28: 365
- 19. B. Wunderlich, E. A. James, et al, J. Polym. Sci., Part A, 1964, 2: 2759
- 20. D. Turnbull, J. C. Fisher, J. Chem. Phys. 1949, 17: 71
- 21. M. Girolamo, A. Keller, K. Miyasaka, N. Overberch, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1976, 14: 39
- 22. E. D. T. Atkins, D. H. Isaac, A. Keller, K. Miyasaka, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977, 15: 211
- E. D. T. Atkins, D. H. Isaac, A. Keller, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, 18: 71

復旦大学 硕士学位给女

- 24 S. J. Organ, A. Keller, J. Mater. Sci., 1985, 20:1571
- 25 D. C. Bassett, R. H. Olley, I. A. M. Al Reheil, Polymer, 1988, 29: 1539
- 26 A. Toda, Faraday Discuss Chem. Soc., 1993, 95: 129
- 27 R. L. Miller, J. D. Hoffman, Polymer, 1991, 32: 963
- S. Rastogi, G. Ungar, Macromolecules, 1992, 25: 1445 28.
- 29 B. Wunderlich, Macromolecular Physics, Vol 1: Crystal Structure, Morphology, Defects. Academic Press, New York and London, 1973
- 30 P. H. Geil, Polymer Single Crystals, Wiley, New York, 1963
- 31 D. C. Bassett, S. Block, G. J. Piermarini, J. Appl. Phys., 1974, 45: 4146
- A. Keller, M. Hikosaka, S. Rastogi, A. Toda, P. J. Barham, G. Goldbeck-Wood, 32 J. Mater. Sci., 1994, 29: 2579
- A. Keller, S. Z. D. Cheng, unpublished work 33
- A. J. Kovacs, A. Gonthier, Colloid Polym. Sci., 1972, 250: 530 34
- A. J. Kovacs, A. Gonthier, C. Straupe, J. Polym. Sci., Poym. Symp., 1975, 50: 35 283
- A. J. Kovacs, C. Straupe, A. Gonthier, J. Polym. Sci., Poym. Symp., 1977, 59: 31 36
- A. J. Kovacs, C. Straupe, J. Cryst. Growth, 1980, 48: 210
- 37
- A. J. Kovacs, C. Straupe, Disc. Faraday Soc., 1979, 68: 225 38
- G. Ungar, J. Stejny, A. Keller, I. Bidd, M. C. Whiting, Science, 1985, 229: 386 39
- G. Ungar, A. Keller, Polymer, 1986, 27: 1835 40
- G. Ungar, A. Keller, Polymer, 1987, 28: 1899 41
- G. Ungar, S. Organ, A. Keller, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1988, 26: 2595 42
- G. Ungar, X. Zeng, G. M. Brooke, S. Mohammed, Macromolecules, 1984, 17: 43 321
- G. M. Stack, L. Mandelkern, I. G. Voigt-Martin, Macromolecules, 1998, 31: 1875 44
- D. C. Bassett, R. H. Olley, S. J. Sutton, A. S. Vaughan, Macromolecules, 1996, 45 **29**: 1852
- J. J. Point, Macromolecules, 1997, 30: 1375 46.
- L. Mandelkern, R. G. Alamo, J. A. Haigh, Macromolecules, 1998, 31: 765 47

- S. Z. D. Cheng, J. Chen, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1991, 29: 311 48
- 49 S. Z. D. Cheng, A. Zhang, J. Chen, D. P. Heberer, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1991, 29: 987
- M. Imai, K. Kaji, T. Kanaya, Y. Sakai, Phys. Rev. B Condensed Matter, 1995, 50 **52**: 12696
- B. S. Hsiao, B. B. Sauer, R. A. Leach, B. Chu, P. Harney, H. G. Zachman, S. 51 Seifert, Polym. Prepr., 1995, 36(1): 342
- N. J. Terrill, P. A. Fairclough, E. Towns-Andrews, B. U. Komanschek, R. J. 52 Young, A. J. Ryan, Polymer, 1998, 39: 2381
- G. Strobl, The Physics of Polymers, Springer, Berlin, 1996 53
- 曹文鑫,上海化工,2001, **15:** 23 54
- 李复生,殷金柱,魏东炜,崔金华,宋光复,化工进展,2002,21(6):395 55
- H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Wiley, New York, 1964, 56 pp.99-200
- L. Burkishaw and D. Caird, in The Science and Technology of Polymer Films, 57 Vol. 2, J. A. Sweeting, (ed.), Wiley-Interscince, New York, 1971, chap 2, pp. 459-485
- 孙欲晓, 化工科技, 2000, 10 (2): 63 58
- A. Prietzschk, Kolloid-Z. 1958, 156(1): 8 59
- R. Bonart, Makromol. Chem. 1966, 92: 149 60
- M. Dettenmaier, H. H. Kausch, Colloid & Polymer Sci. 1981, 259: 209 61
- H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Wiley Intersci., New 62 York, 1964
- E. Turska, W. Przygocki, K. Maslowski, J. Polym. Sci. (C), 1968, 16: 3373 62
- K. Neki, P. H. Geil, J. Macromol. Sci. (B), 1973, 8(1-2): 295 64
- E. Turska, W. Przygocki, M. Maslowski, J. Ploym. Sci. 1968, C16: 3373 65
- F. Gallez, R. Legras, J. P. Mercier, Polym. Eng. Sci. 1976, 16(4): 276 66
- T. Nose, Polym. J. 1971, 2:124, 427, 437 67
- G. E. Wissler, B. J. Crist, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn 1980, 18: 1257 **68**

75

復旦大學 硕士学位给女

- 69 A. D. Williams, P. J. Flory, J. Polym. Sci. (A-2), 1945, 6: 1668
- B. Von Falkai, W. Rellensmann, Makromol. Chem. 1964, 75: 112 70
- 71 G. Peilstocker, Br. Plastics 1962(July), 365
- 72 A. Conix, L. Jeurissen, in Plasticizers and Plasticization processes, Adv. In Chem. Ser., 1964, 48: 172
- 73 F. E. Karasz, R. P. Kambour, J. Polym. Sci., 1966, (A2), 4: 327
- 74 R. A. Grinsted, J. L. Koening, Macromolecules, 1992, 25: 1229
- 75 Monique Ercken, Peter Adriaensens, Dick Vanderzande, Jan Gelan, Macromolecules, 1995, 28: 8541
- 76 W. Qin, Y. M. Shen, L. Fei, Chinese J. Polym. Sci., 1993, 11(4): 358
- 77 R. A. Ware, S. Tirtowidjojo, C. Cohen, J. Appl. Polym. Sci., 1981, 26: 2975
- 78 A. J. Müller, E. Paredes, LatinAmerican J. Mater, 1995, 5: 30
- 79 W. Benecki, E. Turska, J. Appl. Polym. Sci., 1980, 25: 2658
- 80 Y. L. Hsieh, D. A. Timm, D. Goritz, W. Reichert, Makromol. Chem., 1989, 190: 2639
- 81 W. Liu, B. Breault, J. Brisson, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., 1995, 33: 619
- 82 J. P. Mercier, G. Groeninckx, M. Lesne, J. Polym. Sci., Part C:1967, 16: 2059
- 83 A. Thran, M. Kiene, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, Phys. Rev. Lett. 1999, 82: 1903
- V. Zaporojtchenko, K. Behnke, A. Thran, T. Strunskus, F. Faupel, Appl. Surf. 84 Sci., 1999, 144-145:355
- 85 K. Akamatsu, S. Deki, J. Mater. Chem., 1998, 8(3): 637
- 86 J. M. Jonza, R. S. Porter, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1986, 24: 2459
- 87 E. Turska, H. Janeczek, Polym., 1979, 20: 855
- E.Turska, W.Benecki, J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23: 3489 88
- 89 R. C. Roberts, J. Polym. Sci. B, 1970, 8: 381
- 90 D. J. Blundell, B. N. Osborm, Polymer, 1983, 24: 953
- 91 H. Marand, A. Prasad, Macromolecules, 1992, 25: 1731

- 92 P. J. Lemstra, T. Koistra, G. Challa, J. Polym. Sci., A-2, 1972, 10: 823
- P. J. Lemstra, A.J. Schouten, G. Challa, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1974,
 12: 1565
- 94 H. Marand, A. Alizadeh, R. Farmer, R. Desai, V. Velikov, Macromolecules, 2000, 33(9): 3392
- 95 A. Alizadeh, L. Richardson, J. Xu, H. Marand, W. Cheung, S. Chum, Macromolecules, 1999, **32**: 6221
- 96 T. S. Chung, P. Cebe, Polymer, 1992, **33 (11)**: 2312
- A. J. Müller, E. Paredes, LatinAmerican J. Metall. Mater., 1985, 5: 130
- 98 Y. Lee, R. S. Porter, Macromolecules, 1989, 22:1756
- 99 P. B. Rm, J. P. Runt, Macromolecules, 1984, 17: 1520
- 100 S. Sohn, A. Alizadeh, H. Marand, Polymer, 2000, 4: 8879
- 101 P. Tekely, E. Turska, J.Makromol. Chem., 1979, 180: 211
- 102 E. Turska, J. Hurek, L. Źmudziński, Polymer, 1979, 20: 321
- 103 J. Crank, Mathematics of Diffusion, Oxford U. P., Lodon, 1976
- 104 Hoffman J D, Weeks J J. J. res. Nat. Bur. Stand., 1962, 66-A: 13
- 105 Hoffman J D. SPE Trans., 1964, 4: 315
- 106 Legras R, Mercier J P. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. ED., 1979, 17: 1171
- 107 Kämpf V G, Kolloid Z Z. Polym., 1960, 172: 50
- 108 L. Bottenbruch, A. G. Farbenfabriken Bayer, Encyclopedia of Polumer Science and Technology, Interscience, New York, 1969, **10**:710
- 109 胡家璁(HU Jia-cong). 高分子 X 射线衍射学 (X-Ray Diffraction by Macromolecules), 北京: 科学出版社 (Beijing: Science Press), 2003, pp.150
- 110 吴人洁,《现代分析技术-在高聚物中的应用》,上海科学技术出版社
- 111 B.C. Edwards; P. J. Phillips Polymer 1974, 15: 351
- 112 H. D. Keith; F. J. Jr Padden J. Appl. Phys. 1963, 24: 2409
- 113 H. D. Keith; F. J. Jr Padden J. Appl. Phys. 1964, 35: 1270
- A. Heilmann, Polymer Films With Embedded, Matal Nano-particles, Springer:
 Berlin, 2003, pp 149-193

復旦大学硕士学位给文

- 115 G. Schmid, Adv. Eng. Mater., 2001, 3: 737
- Y. Volokitin, J. Sinzing, L. J. de Jongh, G. Schmid, M. N. Vargaftik, I. I.Moiseev, Nature, 1996, 384: 621
- 117 T. Teranishi, K. Nakata, M. Iwamoto, M. Miyake, N. Toshima, React. Funct. Polym. 1998, **37**: 111
- 118 S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. moser, Science, 2000, 272: 1989
- 119 T. Teranishi, I. Kiyokawa, M. Miyake, Adv. Mater. 1998, 8: 597
- 120 L. Martinu, H. Biedermann, J. Zemek, J. Vacuum., 1985, 35: 171
- A. Biswas, Z. Marton, J. Kanzow, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, F. Faupel, T.
 Strunskus, Nano Lett., 2003, 3: 69
- 122 R. Roy, R. Messier, J. W. Cowley, Thin Solid Film, 1981, 79: 207
- 123 F. Faupel, A. Thran, Mater. Sci. Eng. R., 1998, 22: 1

.

124 K. Akamatsu, S. Deki, NanoStructured Materials, 1997, 8(8): 1121

78

復 旦 大学硕士学位给文

致 谢

本论文从选题到具体实施,都是在范仲勇副教授的悉心指导下完成的。在 跟随范老师学习的三年时间里,他随和的为人,广博的理论知识,丰富的实验经 验,敏锐的科学思维,严谨的治学态度,忘我的工作作风,给我留下了深刻的印 象,使我受益匪浅。是范老师把我引入了高分子科学的殿堂。在三年的研究生学 习过程中,他总是在我遇到困难的时候给予鼓励和指导。论文的完成与范老师的 关心是分不开的,在此我谨向他表示忠心的感谢。

在三年的学习生活中,于瀛老师给予我许多无私的关心和帮助,使我能够 顺利的完成学业,在此表示忠心的感谢。

三年来我一直是在一个和睦融洽的集体中学习和工作的。在研究工作及论 文工作中得到了许多人的帮助。他们是卜海山教授、付海涛、辛燕、乐征宇、徐 亮、程丹、杨帆以及何勇等同学,在此谨向他们一并表示感谢。

最后要特别感谢我的家人,他们的支持永远是我前进的动力。

论文独创性声明

•

本论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。论文中除 了特别加以标注和致谢的地方外,不包含其他人或其他机构已经发表或撰写过的 研究成果。其他同志对本研究的启发和所做的贡献均已在论文中做了明确的声明 并表示了谢意。

作者签名:_____ 日期:

论文使用授权声明

•

本人完全了解复旦大学有关保留、使用学位论文的规定,即:学校有权保留 送交论文的复印件,允许论文被查阅和借阅;学校可以公布论文的全部或部分内 容,可以采用影印、缩印或其它复制手段保存论文。保密的论文在解密后遵守此 规定。