

·研究简报·

高真空强静电场下聚合物薄膜微晶生长形态转变研究*

肖学山^{1,2} 董远达¹ 乔秀颖² 莫志深² 王献红² 王庆¹ 徐晖¹

(¹上海大学材料研究所 上海 200072)

(²中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

关键词 静电场, 聚合物薄膜微晶, 形态

聚合物是一种软物质,而软物质最典型的特征就是易于对外场的变化作出响应,通过控制外场类型和强度可以调控软物质的结构形成,从而改变聚合物在不同外部环境下的效能. Serpico 和 Venugopal 等人^[1,2]在静电场下浇注 PS 与 PEO 共混物,结果发生相分离,并沿静电场方向呈柱状排列.而在强静电场下聚合物薄膜微晶体生长研究尚鲜见报道,本文研究了高真空不同强度静电场下聚合物薄膜微晶体生长的显微形态.

1 实验部分

0.5wt% 的等规聚丙烯(iPP)、0.5wt% 的十二烷基取代聚噻吩(P3DDT)、0.5wt% 的等规聚丙烯与 0.5wt% 的十二烷基取代聚噻吩分别加热溶于二甲苯中,之后分别将它们用滴管直接滴在置于平台的洁净云母片上,待二甲苯挥发后制成供研究用的薄膜.实验装置由作者自行研制,它由主体系统、真空系统、加热温控系统、冷却和高压发生系统组成,通过调节两平板电极间的距离达到不同的电场强度,样品放于下电极上,通过电炉对下电极加热,从而实现对样品加热控制,如图 1. 详细情况见文献[3].实验时先将聚合物薄膜样品沿静电场方向置于下电极上,抽真空至 10^{-3} Pa 以上,再以一定的加热速度加热样品至指定温度使薄膜样品充分加热均匀,同时加上高电压,保温一定时间,随后自然冷却到室温,最后关闭高压发生器和真空系统.等规聚丙烯、等规聚丙烯与十二烷基取代聚噻吩共混物薄膜微晶生长工艺:在高真空和不同电压下,将薄膜样品加热到 220℃ 保温 0.5h,之后降温到 140℃ 保温 2h,最后冷却到室温并关闭电压.十二烷基取代聚噻吩薄膜微晶生长工艺:在高真空和不同电压下,将薄膜样品加

热到 160℃ 保温 0.5h,之后降温到 100℃ 保温 2h,最后冷却到室温并关闭电压.生长的聚合物薄膜微晶样品表面喷金,使用 S-500 型 SEM 观察形态,观察时 SEM 的加速电压为 20kV.

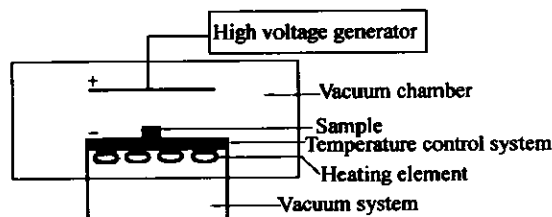


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

2 实验结果及讨论

图 2 为等规聚丙烯薄膜在不同强度静电场下生长的微晶形态,由图可知,在 $E = 0\text{kV/cm}$ 时,等规聚丙烯一旦形核就向四方均匀生长成树枝形的球晶,当 $E \neq 0\text{kV/cm}$ 时,等规聚丙烯一旦形核主径就沿电场方向优先生长成树枝状.图 3 为等规聚丙烯与十二烷基取代聚噻吩共混物薄膜在不同强度静电场下生长的微晶形态,由图可知,当 $E = 0\text{kV/cm}$ 时,共混物薄膜仍然生长成树枝形的球晶,当 $E \neq 0\text{kV/cm}$ 时,共混物薄膜生长成沿电场方向压偏的树枝形球晶,且树枝有部分断裂现象发生.图 4 为十二烷基取代聚噻吩薄膜在不同强度静电场下生长的微晶形态,当 $E = 0\text{kV/cm}$ 时,十二烷基取代聚噻吩无树枝断裂,当 $E \neq 0\text{kV/cm}$ 时,且随静电场强度的增加,十二烷基取代聚噻吩树枝断裂增强,尤其当 $E > 6\text{kV/cm}$ 时,十二烷基取代聚噻吩树枝几乎完全断裂,原因可能是十二烷基取代聚噻吩在强静电场作用发生了断链和碎裂反应.

* 2000-03-24 收稿,2000-07-25 修稿;国家高技术航天领域 863-2 项目资助(基金号 863-2-7-3-12)

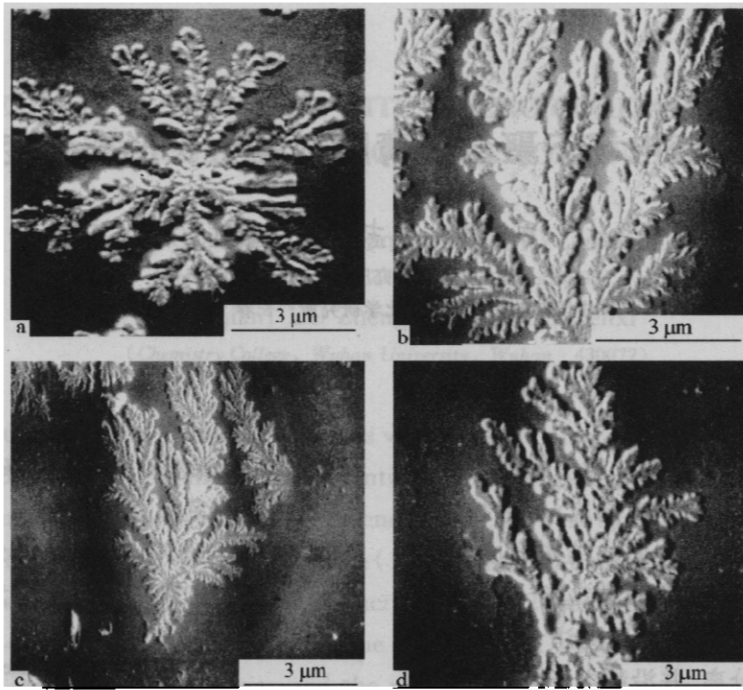


Fig. 2 Micro-crystal SEM photographs of *i*PP films grew in various electrostatic intensity
a) $E = 0 \text{ kV/cm}$; b) $E = 4 \text{ kV/cm}$; c) $E = 6 \text{ kV/cm}$; d) $E = 8 \text{ kV/cm}$

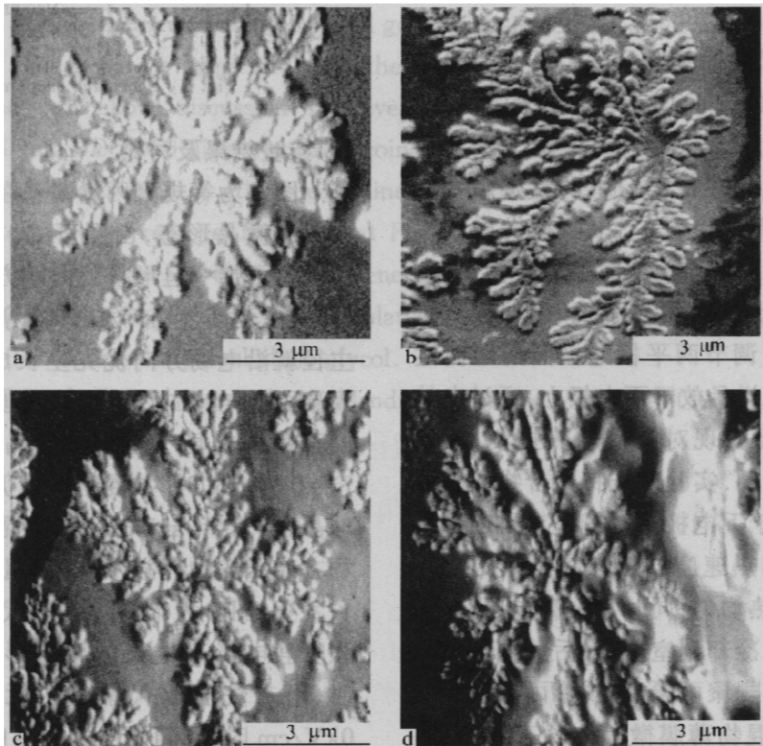


Fig. 3 Micro-crystal SEM photographs of *i*PP/P3DDT blend films grew in various electrostatic intensity
a) $E = 0 \text{ kV/cm}$; b) $E = 4 \text{ kV/cm}$; c) $E = 6 \text{ kV/cm}$; d) $E = 8 \text{ kV/cm}$

一般而言,聚合物在无外场干扰的情况下,晶体成核后,其向四方生长的几率相等,往往长成树

枝形的球晶如图 2(a)和 3(a),而在强静电场下,聚合物无论是极性还是非极性分子,都会发生电

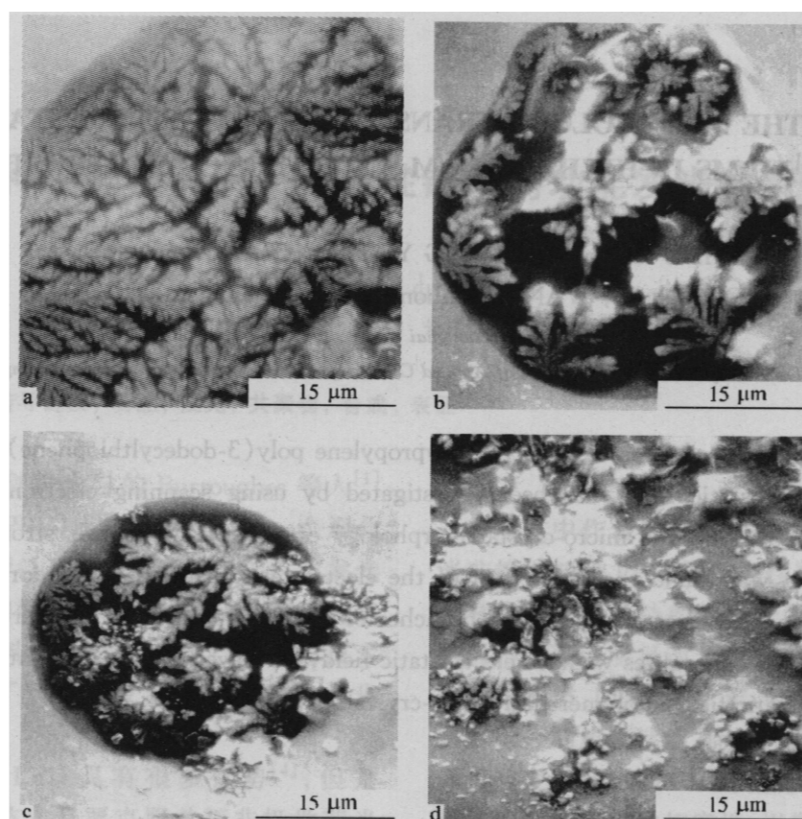


Fig. 4 Micro-crystal SEM photographs of P3DDT films grew in various electrostatic intensity
a) $E = 0 \text{ kV/cm}$; b) $E = 4 \text{ kV/cm}$; c) $E = 6 \text{ kV/cm}$; d) $E = 8 \text{ kV/cm}$

荷分离,产生诱导偶极,诱导偶极与电场相互作用,改变了分子的自由能,导致分子链沿电场方向的极化取向,这些因电场作用极化取向的分子链与未经电场作用的分子链有不同的构象,有更伸展的分子链,随着温度的升高,聚合物链段及侧基的运动活性逐渐增强,使得聚合物的偶极矩更易沿着极化电场方向取向,在结晶温度维持一定时间,使取向处理能够充分进行,在这种情况下,聚

合物一旦成核,主径就沿电场方向生长成典型的树枝状枝晶如图 2(b)~(d)。

综上所述,聚合物薄膜在静电场作用下等温结晶,其晶体形态为沿静电场方向取向的树枝状晶体,部分聚合物薄膜在强静电场作用下会发生分子链断裂,静电场会改变软物质聚合物薄膜的形态结构,从而改变软物质聚合物的性能。

REFERENCES

- 1 Serpico J M, Wnek G E, Krause S, Smith T W, Luca D J, Laeken A V. *Macromolecules*, 1991, 24(26): 6879~6881
- 2 Venugopal G, Krause S, Wnek G E. *Polym Prepr*, 1990, 31(1): 377~378
- 3 Xiao Xueshan, Dong Yuanda, Mo Zhishen, Wang Xianhong. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2000, 21(1): 75~77

STUDIES ON THE MORPHOLOGY TRANSITION OF MICRO-CRYSTAL GROWTH IN POLYMER FILMS IN HIGH VACUUM AND STRONG ELECTROSTATIC FIELD

XIAO Xueshan^{1,2}, DONG Yuanda¹, QIAO Xiuying²,
MO Zhishen², WANG Xianhong², WANG Qing¹, XU Hui¹

(¹*Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200072*)

(²*Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022*)

Abstract The morphology of films of isotactic polypropylene poly(3-dodecylthiophene) and *i*PP/P3DDT blend formed in electrostatic fields has been investigated by using scanning electron microscope. The experiment results show that the micro-crystal morphology of polymer films was strongly dependent on electrostatic fields. It was found that the effect of the electrostatic field led to the formation of dendrite crystals aligned in the field direction, and some branches of P3DDT ruptured. However, the micro-crystals in these films grew into spherulites without electrostatic field, and have no crystal orientation.

Key words Electrostatic field, Polymer film micro-crystals, Morphology