复合材料学报 第31卷 第6期 12月 2014年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 31 No. 6 December 2014

文章编号：1000-3851(2014)06-1409-07

基于非平衡现象的聚乳酸-聚氧化乙烯复合材料梯度结构的自组织制备

李亚楠，阎新萍，曹新鑫，杨 佳，李继功，戴亚辉*
（河南理工大学 材料科学与工程学院，焦作 454000）

摘 要： 基于热力学非平衡现象，将聚乳酸(PLA)-聚氧化乙烯(PEO)-$CHCl_3$溶液置于远离热力学平衡状态的开放系中干燥，自组织构筑了PLA-PEO复合体系内部的梯度相分离结构。通过偏光显微镜(POM)和衰减全反射傅里叶变换红外(ATR-FTIR)光谱对复合材料共混膜试样内部的梯度结构进行了表征。结果表明：在热力学非平衡状态下，复合体系内部形成了梯度结构；随着体系远离平衡状态，PLA富集在能量流出的空气侧，PEO则富集在能量流入的底部，膜的组成在能量流动方向上形成梯度分布，并随体系远离平衡状态呈增大的趋势，而热力学平衡状态是影响梯度结构形成的主要因素。

关键词： 非平衡现象；梯度结构；相分离；自组织；聚合物共混
中图分类号： TB324 **文献标志码：** A

Self-organization preparation of poly (lactic acid) - poly (ethylene oxide) composites with compositional gradient structure based on non-equilibrium phenomenon

LI Ya'nan, YAN Xinping, CAO Xinxin, YANG Jia, LI Jigong, DAI Yahui*
(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Based on thermodynamic non-equilibrium phenomenon, by setting the blend solution poly(lactic acid) (PLA)-poly(ethylene oxide)(PEO)-$CHCl_3$ in the open system at non-equilibrium conditions to be dried, the compositional gradient phase-separation structures of internal PLA-PEO composites were successfully self-organized. The compositional gradient structure in the composite blend films was characterized by polarized optic microscopy (POM) and the attenuated total reflectance Fourier transformed infrared (ATR-FTIR) spectrum. It is found that the compositional gradient structure is formed in composite at thermodynamic non-equilibrium state. PLA concentrates at the air-side where the energy flows out while PEO at the bottom where the energy flows in, as the system is away from the equilibrium state. The composition of the resulted films distributes gradually along with energy movement direction and presents the tendency of increase with the system away from the equilibrium state. And thermodynamic equilibrium state is the major factor that affects the formation of compositional gradient structure.

Keywords: non-equilibrium phenomenon; gradient structure; phase separation; self-organization; polymer blend

近年来，梯度功能材料(Functionally Graded Materials，FGMs)因其特有的非均质结构所具备的特殊性能引起了广泛的关注[1]。所谓FGMs是指在时间或空间上，由一种功能(组成)向其他功能(组成)连续地变化的一体化材料[2]。FGMs因材料内部无明显的界面，可避免界面带来的应力集中现

收稿日期： 2013-10-10；**录用日期：** 2013-12-14；**网络出版时间：** 2013-12-30 13:59
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131230.1359.008.html
基金项目： 河南省教育厅科学技术研究重点项目(13B430002)；河南省高等学校矿业工程材料重点学科开放实验室开放基金(KLEM201215)；河南理工大学博士基金(B2012-088)
通讯作者： 戴亚辉，博士，副教授，研究方向为聚合物共混改性、聚合物阶层材料的自组织与应用。 E-mail：daiyahuixp@hpu.edu.cn

引用格式： *李亚楠，阎新萍，曹新鑫，等. 基于非平衡现象的聚乳酸-聚氧化乙烯复合材料梯度结构的自组织制备[J]. 复合材料学报，2014，31(6)：1409-1415. Li Ya'nan, Yan Xinping, Cao Xinxin, et al. Self-organization preparation of poly (lactic acid) -poly (ethylene oxide) composites with compositional gradient structure based on non-equilibrium phenomenon [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(6): 1409-1415.*

象，力学性能等可望得到有效控制[3]。虽然 FGMs 这一全新的概念是在陶瓷及金属领域内首次提出[4]且最初的研究也仅限于该领域[5]，但是这一概念已被引入到高分子材料领域[6]。而高分子基复合材料的复合方式与内部形态结构对其性能的影响至关重要。

聚合物梯度材料(Polymeric Gradient Materials，PGMs)可使得聚合物的化学、物理及生物医学等方面的性能得到很好地改善，从而提高其综合性能[7]，在光学工程材料[8-10]、生物医学材料[11-13]、阻尼材料[14]、光电转换材料与器件[15-16]等诸多技术领域拥有广阔的应用前景。然而，人工制作聚合物梯度结构极其困难，还不足以实现其广阔的应用前景[17-18]。为此，Kano 等[19-20]、孔祥明等[21-22]、Takano 等[23]、Hu 等[24-25]及 Hexig 等[26]研究了热力学平衡状态下相分离聚合物溶液(乳液)体系在干燥固化过程中的自组织现象，发现梯度相分离现象的自组织源于介于基板、溶液、空气三相界面之间的聚合物表面自由能量，各成分聚合物的相容性，组分对基材的选择性润湿和沉积等相分离驱动力的共同作用。而溶液的浓度、蒸发的温度、溶媒的蒸发速度、聚合物的表面能、基材的表面能、聚合物组分间差的表面张力、组分在共溶剂中的相对溶解度及聚合物的相容性等众多因素都会对梯度相分离结构的形态及表面结构产生强烈影响。热力学平衡状态下，共混溶液开放体系与环境偶合的外因引起的熵流 $d_eS=0$，体系熵变 $dS=d_eS+d_iS$(内因引起的熵产生)$=d_iS\geqslant 0$，此时相分离聚合物体系有序结构的出现必然依赖于聚合物的相分离驱动力，而在聚合物相容体系中，熵产生则自发形成最无序的均相结构。因此，对于相容性聚合物体系，Agari 等[17]、Ikejima 和 Inoue[27]、Saito 等[28]通过溶解-扩散法来构筑梯度相分离结构，其梯度结构的形态与聚合物的溶解扩散速度、溶液量、溶媒种类与蒸发速度、成膜温度、分子量、两聚合物的混合比等制备条件密切相关。显然，对于聚合物溶液共混体系，需根据其相容性考虑不同的制备方法，但其制备过程复杂、影响和调控的因素众多，且难以实现对形态的精密而有效的调控。

笔者注意到在非平衡开放系[29-31]中，虽然熵产生 $d_iS\geqslant 0$，但若熵流 $d_eS<0$，且满足 $|d_eS|>|d_iS|$，则 $dS=d_eS+d_iS<0$，即若共混溶液不断地通过与外界交换物质和(或)能量，并维持从环境引入一个足够的负熵流以抵消自身不可逆过程的熵产生，使系统总熵逐步减小，并维持在某种比平衡态低熵的非平衡定态，不可逆过程必然导致系统从无序向有序演化，这就造成远离平衡态时出现时空有序的耗散结构的可能性。因此，本文基于热力学非平衡现象，研究适用性广泛、调控因素单一且断面形态可控的聚合物梯度相分离结构的自组织制备技术。

1　实验材料及方法

1.1　实验药品和试剂

采用的实验药品和试剂为：聚乳酸(PLA)，牌号 2002D，数均分子量 $M_n=1.05\times10^5$，重均分子量 $M_w=2.08\times10^5$，玻璃化转变温度 $T_g=49$ ℃，熔点 $T_m=150$ ℃，密度 $\rho=1.2\times10^3$ kg/m^3，美国 Nature Works 公司；聚氧化乙烯(PEO)，$M_n=2.5\times10^6$，$T_g=-57$ ℃，$T_m=68$ ℃，$\rho=1.2\times10^3$ kg/m^3，上海联胜化工有限公司；三氯甲烷($CHCl_3$)，分析纯，沸点为 61.3 ℃，洛阳化学试剂厂。

1.2　主要仪器

采用的主要仪器为：Axioskop 40 型偏光显微镜(POM，德国 ZEISS)，观测前样品膜的横截面用蒸馏水处理以破坏 PEO 的结晶结构，使其转换为非晶结构[32]来观测断面的相分离状态；衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析仪(ATR-FTIR，VERTEX 70，德国 BRUKER)，分辨率为 4 cm^{-1}，谱图范围为 4 500～700 cm^{-1}，选用的附件为单次反射 ATR 附件。

1.3　样品的制备

溶液的制备方式为：分别配制 PLA 质量分数为 1% 的 $CHCl_3$ 溶液和 PEO 质量分数为 1% 的 $CHCl_3$ 溶液，在 60 ℃下搅拌 3 h 至聚合物充分溶解，然后过滤备用。取部分滤后的两种溶液按体积比 1∶1 混合，进一步搅拌 24 h，制得 PLA-PEO 共混溶液。

试样的制备方式为：将上述的 PLA、PEO 和 PLA-PEO 溶液分别注入到直径为 60 mm 的玻璃培养皿中，然后在室温下进行干燥制备得到 PLA 膜、PEO 膜和 PLA-PEO 均质混合膜(文中用 HPP 来表示)。另外，将上述 PLA-PEO 共混溶液注入直径为 60 mm 的玻璃培养皿后，通过图 1 所示的开放系热力学非平衡装置，可实现能量不断自培养皿底部流入至液面然后流出。将底部和液面温度分别控制在 T_b 和 T_s，且满足 $T_b>T_s$，使共混溶

液体系在与系外有能量和物质交换的热力学非平衡开放系中干燥，制备了不同温度梯度（$\Delta T = T_b - T_s$）条件下的 PLA－PEO 复合膜，并用 GPP 来表示。

制得的所有试样在 40 ℃的干燥箱中干燥 2 d，以去除残留溶剂，并促使结晶完全，然后进行表征。

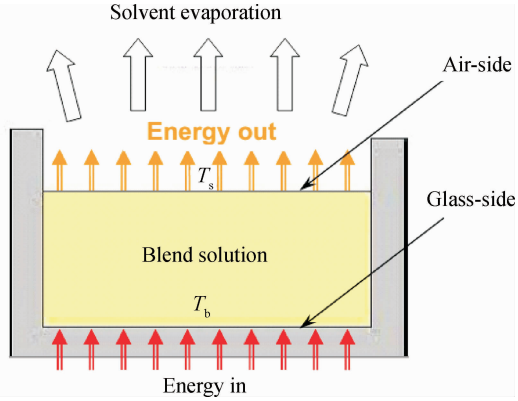

图 1　开放系热力学非平衡装置

Fig. 1　Thermodynamic non-equilibrium device of opening system

2　结果与讨论

2.1　共混膜试样的 POM 分析

图 2 为不同温度梯度条件下制备的 PLA－PEO 共混膜 HPP 和 GPP 的 POM 照片，膜的厚度约为 100 μm。在试样的能量流出侧（空气侧）显示的亮域为 PLA 的结晶相，而在试样的能量流入侧（玻璃基板侧）呈现的暗域则为含水后转化为非晶相的 PEO。从 POM 照片中还可以看出，显示亮域的 PLA 晶相沿着 GPP 膜断面的能量流出侧（空气侧）向能量流入侧（玻璃基板侧）逐渐减弱，相反暗域的 PEO相则逐渐增强。从这一结果可以推断，结晶的

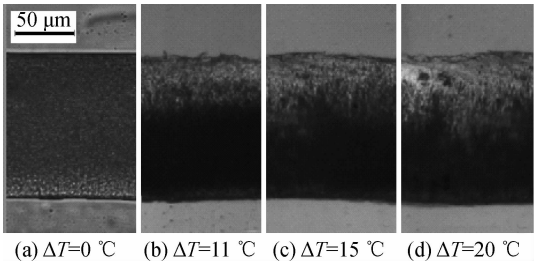

图 2　不同温度梯度条件下制备的聚乳酸（PLA）-聚氧化乙烯（PEO）共混膜 HPP 和 GPP 的偏光显微镜（POM）照片

Fig. 2　Polarized optical microscopy (POM) photographs of poly (lactic acid) (PLA)- poly (ethylene oxide) (PEO) bend films HPP and GPP prepared at different temperature gradient conditions

PLA 相从能量流出侧（空气侧）向能量流入侧（玻璃基板侧）平滑地减少，非晶相的 PEO 则呈相反的趋势相对平滑地增加，即沿着试样断面的厚度（能量流）方向自组织形成了 PLA 晶相富集在能量流出的空气侧，非晶相的 PEO 富集在能量流入的基板侧的梯度相分离结构，组成的梯度变化率追随系统远离平衡态的幅度。相反的，由图 2(a)可以看出，在热力学平衡状态下（$T_b = T_s = 25$ ℃，$\Delta T = 0$ ℃）干燥的 PLA－PEO 共混膜为明暗域均匀的均相结构。

2.2　共混膜试样的 ATR－FTIR 分析

由于 PLA 结晶度小，POM 照片中的暗域并不完全为 PEO 相，故通过 ATR－FTIR 分析进一步确认 POM 的结果。图 3 为纯 PLA、纯 PEO 和 PLA－PEO 均相膜 HPP 的 ATR－FTIR 谱图。已知纯 PLA 谱图中，1 754 cm^{-1}附近、1 454 cm^{-1}附近、1 185 cm^{-1}附近及 1 090 cm^{-1}附近分别为羰

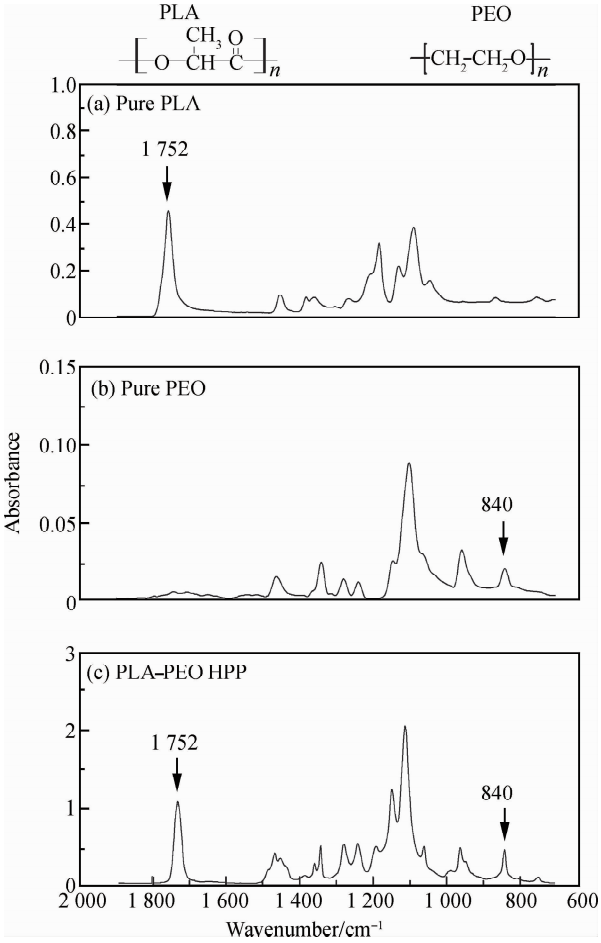

图 3　纯 PLA、纯 PEO 和 PLA－PEO 均相膜 HPP 的衰减全反射傅里叶变换红外（ATR－FTIR）谱图

Fig. 3　Attenuated total reflectance Fourier transformed infrared (ATR－FTIR) spectra of pure PLA, pure PEO, and PLA－PEO homogeneous films HPP

基的振动峰、甲基的振动峰、C－O 的对称伸缩振动吸收峰和 C－O－C 逆对称伸缩振动吸收峰[33]。故以 1 752 cm^{-1} 附近的羰基的伸缩振动峰作为 PLA 的特征峰。同样，以 844 cm^{-1} 附近的 C－O 伸缩振动峰[34-35]作为 PEO 的特征峰。用这些特征峰来表征试样中 PLA 与 PEO 沿膜厚度方向的组成变化。

图 4(a)为热力学非平衡开放系(ΔT＝15 ℃)中干燥的 PLA－PEO 共混膜 GPP 试样空气侧和玻璃基板侧的 ATR－FTIR 测试结果。可见，在 GPP 试样空气侧，PLA 的特征峰羰基(1 752 cm^{-1})的强度明显大于玻璃基板侧的，而作为 PEO 特征峰的 840.47 cm^{-1} 处的 C－O 伸缩振动峰的强度呈现相反的结果，表明 PLA 主要富集在空气侧，而 PEO 则主要富集在基板侧，这与 POM 的观测结果一致，从分光学上确认了 PLA－PEO－$CHCl_3$ 体系在远离热力学平衡状态下干燥时，自组织形成了 PLA 自能量流出的表面向能量流入的基板侧逐渐减少，而 PEO 则逐渐增加的梯度相分离结构。图 4(b)则是在热力学平衡状态下(ΔT＝0 ℃)干燥时制备的

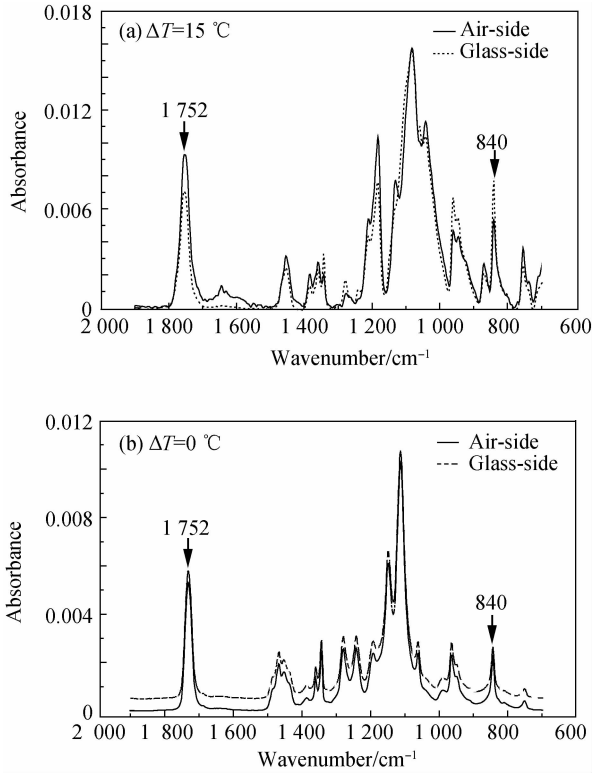

图 4　不同热力学状态下自组织制备的 PLA－PEO 共混膜 GPP 和 HPP 两表面的 ATR－FTIR 谱图

Fig. 4　ATR－FTIR spectra on both surfaces of PLA－PEO blend films GPP and HPP self-organization prepared at different thermodynamic states

PLA－PEO 共混膜 HPP 试样空气侧和玻璃基板侧的 ATR－FTIR 测试结果。可以看出，在 HPP 膜的表面和底面，PLA 的特征峰羰基的强度以及 PEO 的特征峰 C－O 伸缩振动峰的强度几乎完全相同，表明在热力学平衡状态下干燥时自组织形成了表面与底部的组成完全相同的均相结构。

图 5 为不同热力学状态下自组织制备的 PLA－PEO 共混膜 GPP 两表面的 ATR－FTIR 谱图。结合图 4(a)可以看出，在 GPP 膜的空气侧，PLA 的特征峰羰基的强度随 ΔT 的增大而增大，而 PEO 的特征峰 C－O 伸缩振动峰的强度呈相反趋势；在基板侧，其特征峰强度变化趋势与空气侧的相反。这一结果表明，GPP 膜的梯度相分离结构与共混溶液两侧的温度梯度 ΔT 成正相关关系。

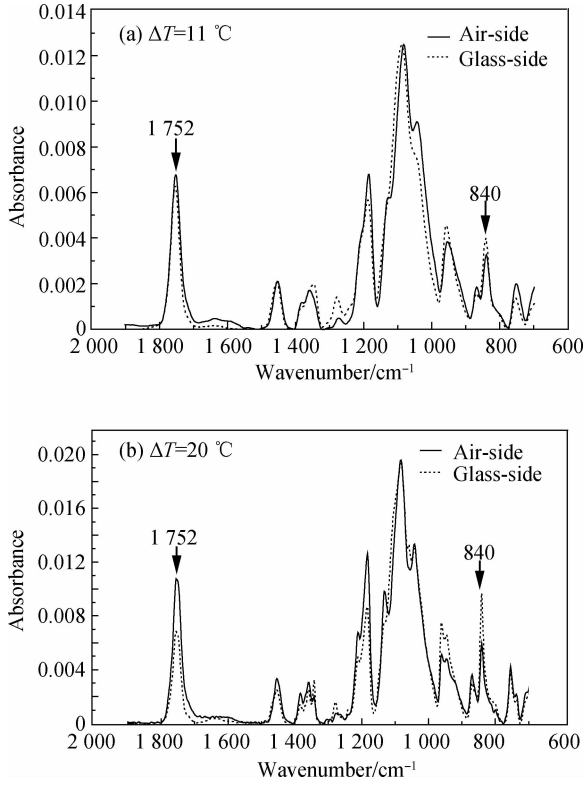

图 5　不同热力学状态下自组织制备的 PLA－PEO 共混膜 GPP 两表面的 ATR－FTIR 谱图

Fig. 5　ATR－FTIR spectra on both surfaces of PLA－PEO blend films GPP self-organization prepared at different thermodynamic states

2.3　非平衡状态对共混膜断面形态的影响

共混溶液体系干燥时溶液基板侧和液面(即空气侧)间的温度梯度与自底部流入的能量和自液面流出的能量差成正比，表征了体系离开热力学平衡状态的程度。而 2.1～2.2 节 POM 和 ATR－FTIR 分析

结果表明，在 $\Delta T=0$ ℃的热力学平衡状态下干燥的试样断面形态为均相结构，而在 $\Delta T=11$、15 和20 ℃的热力学非平衡状态下干燥的试样则呈现为梯度相分离结构。这一结果说明共混溶液体系干燥过程中的热力学状态是影响断面相分离形态的重要因素。

表 1 为 PLA－PEO 共混膜 HPP 和 GPP 空气侧和玻璃基板侧特征峰的相对强度。其中，A_{1752A} 和 A_{1752G} 分别是 1 752 cm^{-1} 附近的 PLA 特征峰（$\upsilon_{C=O}$）在试样空气侧和基板侧的吸光度，而 A_{840A} 和 A_{840G} 则是 840 cm^{-1} 附近的 PEO 特征峰（δ_{C-O}）在试样空气侧和基板侧的吸光度。表 1 显示热力学平衡状态下干燥的试样 HPP 的 $(A_{1752A}/A_{840A})/(A_{1752G}/A_{840G})$ 的值约为 1，结合图 4(b)，表明其断面微观形态为空气侧和基板侧的组成相同的均相结构。图 4 和图 5 的 ATR－FTIR谱图与表 1 的统计结果表明：(1)不同的热力学非平衡条件下制备的 GPP 试样的 $(A_{1752A}/A_{840A})/(A_{1752G}/A_{840G})$ 值均远大于 1，而 A_{1752A}/A_{1752G} 和 A_{840A}/A_{840G} 的值都偏离了 1，说明 GPP 试样断面形成了梯度结构；(2)GPP 试样的 A_{1752A}/A_{1752G} 的值均大于 1，而 A_{840A}/A_{840G} 均小于 1，说明 PLA 富集在能量流出的空气侧而 PEO 则富集在能量流入的基板侧；(3)GPP 试样的 A_{1752A}/A_{1752G} 值由 $\Delta T=0$ ℃时约为 1，后随 ΔT 的增大逐渐增大，而 A_{840A}/A_{840G} 的值则由 $\Delta T=0$ ℃时约为 1，后随 ΔT 的增大逐渐减小，说明 PLA 成分随体系远离平衡状态更多地富集在能量流出的空气侧，PEO 成分则更多地富集在能量流入的基板侧，其组成的梯度分布的强度(变化率)依存并正比于干燥时的非平衡状态。

表 1　PLA－PEO 共混膜 HPP 和 GPP 空气侧和玻璃基板侧特征峰的相对强度

Table 1　Relative intensity of characteristic peaks of air-side and glass-side in PLA－PEO blend films HPP and GPP

Temperature gradient ΔT/℃	Characteristic peak of PLA A_{1752A}/A_{1752G}	Characteristic peak of PEO A_{840A}/A_{840G}	$\frac{A_{1752A}/A_{840A}}{A_{1752G}/A_{840G}}$
0	0.985	0.970	1.015
11±1	1.020	0.776	1.324
15±1	1.289	0.688	1.870
20±1	1.547	0.610	2.536

2.4　梯度相分离结构形成机制

当共混溶液体系在 $\Delta T=0$ ℃的状态下干燥时，体系仅从外界获取蒸发潜热所需能量而处于近平衡状态，此时体系的熵随时间增大并达到极大值，系统内 PLA 和 PEO 达到最无序的平衡态，随着溶剂的蒸发，PLA－PEO 体系的无序状态被固定下来，最终形成无序的均相结构。但当体系逐渐远离平衡状态时，随着系统内的熵产生[29-30, 36]，在系统内通过 Rayleigh-Benard 对流[30, 37-38]形成并保持热流和物质流[29, 39-40]。通过热流和物质流的持续作用，在溶液内部的热流方向(温度梯度场方向)由于 Ludwig-Soret 效应[41-42]形成浓度梯度[43]，同时在液面形成高浓度域。在溶剂蒸发过程中随着高浓度化过程的发育，高浓度域溶液的流动性逐渐丧失[44]。而这一高浓度共混溶液内的 PLA 和 PEO 两聚合物成分中，熔点高的 PLA 被输送至能量流出的低温侧(液面)后分子的运动能力(玻璃化温度 $T_g=49$ ℃)下降，使得再次返回能量流入的高温侧(基板侧)的分子减少；相反，熔点低的 PEO 则相对较能保持分子本身的运动能力($T_g=-57$ ℃)并能再次返回到能量流入的高温侧(基板侧)，这一过程在溶剂蒸发过程中不断地重复进行，使得原有的无序平衡被打破，PLA 逐渐富集在能量流出的低温侧，PEO 则富集在能量流入的高温侧。随着溶剂蒸发，这一新的有序平衡结构被固化，在共混溶液干燥过程中自组织形成梯度相分离的耗散结构[31, 41, 45]。

3　结　论

(1) 聚乳酸-聚氧化乙烯(PLA－PEO)共混溶液体系在干燥制膜时，能够通过调控共混溶液体系的热力学状态，选择性地自组织制备均相结构或梯度相分离结构。

(2) 在远离热力学平衡状态下，PLA－PEO 共混体系中高熔点成分富集在能量流出侧，低熔点成分则富集在能量流入侧，在能量移动方向自组织形成梯度相分离结构。

(3) 热力学非平衡现象是形成共混膜断面梯度相分离形态的关键因素，而断面的梯度化程度随共混溶液体系远离平衡状态而增大。

(4) 在热力学非平衡状态下，形成有序的梯度形态结构的自组织是源于体系内的热流和物质流，而聚合物自身的热运动能力的差异导致其在热流方向形成浓度梯度，并在溶剂蒸发过程中被固化。

参考文献：

[1] Akiyama S, Kanoh Y. Gradient structures formed in polymer

materials [J]. Kobunshi Ronbunshu, 2000, 49(1): 32-37.

[2] Uchino K. New actuator manual for precision control [M]. Tokyo: Fujitec Corporation, 1994: 401-402.

[3] Neubrand A, Rödel J. Gradient materials: an overview of a novel concept [J]. Zeitschrift Für Metallkunde, 1997, 88(5): 358-371.

[4] Niino M, Maeda S. Recent development status of functionally gradient materials [J]. ISIJ International, 1990, 30(9): 699-703.

[5] Watanabe R. Functionally gradient materials [M]// Tokyo: Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd, 1993: 310-356.

[6] 朱永彬，宁南英，孙　阳，等. 聚合物功能梯度材料的研究现状与展望 [J]. 高分子通报，2007(6): 24-31.
Zhu Yongbin, Ning Nanying, Sun Yang, et al. Polymeric gradient material: current status and future directions [J]. Polymer Bulletin, 2007(6): 24-31.

[7] Akovali G, Biliyar K, Shen M. Gradient polymers by diffusion polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1976, 20(9): 2419-2427.

[8] 葛炳恒，周馨我. 梯度折射率高分子材料 [J]. 高分子材料科学与工程，1991, 7(4): 1-6.
Ge Bingheng, Zhou Xinwo. Gradient refractive index polymer materials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1991, 7(4): 1-6.

[9] 朱信华，孟中岩. 梯度材料的研究现状与展望 [J]. 功能材料，1998, 29(2): 122-123.
Zhu Xinhua, Meng Zhongyan. Current research status and prospect of functionally gradient materials [J]. Journal of Functional Materials, 1998, 29(2): 122-123.

[10] Asai M, Mukawa Y, Takahashi S, et al. Methodological approach to control the refractive index profile of graded-index polymer optical fiber [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(7): 3895-3899.

[11] Honma T, Zhao L, Asakawa N, et al. Poly (ε-caprolactone)/chitin and poly (ε-caprolactone)/chitosan blend films with compositional gradients: fabrication and their biodegradability [J]. Macromolecular Bioscience, 2006, 6(3): 241-249.

[12] Osugi N, Dong T, Hexig B, et al. Generation and characterization of compositional gradient structure in the biodegradable chitosan/poly (ethylene oxide) blend [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(5): 2939-2946.

[13] Koide S, Yazawa K, Asakawa N, et al. Fabrication of functionally graded bulk materials of organic polymer blends by uniaxial thermal gradient [J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(6): 582-590.

[14] Lipatov Y S, Karabanova L V, Gorbach L A, et al. Temperature transitions and compatibility in gradient interpenetrating polymer networks [J]. Polymer International, 1992, 28(2): 99-103.

[15] 吉野勝美，小野田光宣. 高分子エレクトロニクス[M]. 東京：コロナ社，1996: 282-289.
Yoshino K, Konoda M. Polymer electronics [M]. Tokyo: Corona, 1996: 282-289.

[16] Wang D H, Choi D G, Park O O, et al. Solution-processable polymer based photovoltaic devices with concentration graded bilayers made via composition control of a poly (3-hexylthiophene)/[6, 6]-phenyl C61-butyric acidmethyl ester [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(23): 4910-4915.

[17] Agari Y, Shimada M, Ueda A, et al. Preparation, characterization and properties of gradient polymer blends: discussion of poly (vinyl chloride)/poly (methyl methacrylate) blend films containing a wide compositional gradient phase [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1996, 197(6): 2017-2033.

[18] Ikejima T, Inoue Y. Experimental approaches to generate compositional gradients in the fully biodegradable polymer blend system based on poly (3-hydroxybutyric acid) [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, 201(14): 1598-1604.

[19] Kano Y, Akiyama S. Segregation behavior of blends of fluoro-copolymer with acrylate copolymer [J]. Kobunshi Ronbunshu, 1992, 41(11): 774-777.

[20] Kano Y, Akiyama S, Sano H, et al. Sectional morphology of gradient structure found in acrylate copolymer/fluoro-copolymer blends [J]. Kobunshi Ronbunshu, 1997, 54(5): 325-332.

[21] 孔祥明，谢续明. 基板界面对 PS/PMMA 溶液共混物溶剂挥发成膜相结构的影响 [J]. 高分子学报，2003(1): 124-128.
Kong Xiangming, Xie Xuming. Morphology of solution cast PS/PMMA blend films [J]. Acta Polymerica Sinica, 2003(1): 124-128.

[22] 孔祥明，谢续明，张增民. 通过自组织方法在高分子合金中形成特殊结构的研究 [J]. 材料导报，2000, 14(1): 55-57.
Kong Xiangming, Xie Xuming, Zhang Zengming. Study on formation of gradient structure in polymer blends by self-organization [J]. Materials Review, 2000, 14(1): 55-57.

[23] Takano S, Orihara K, Okamoto M, et al. Appearance of various macroscopic phase separation structures from polymer blend solution [J]. Kobunshi Ronbunshu, 2002, 59(3): 120-126.

[24] Hu Y Y, Zhang C C, Chen Y J, et al. Preparation and structure of fluorinated/non-fluorinated polyacrylate gradient emulsion blend film [J]. Materials Letters, 2010, 64(19): 2091-2093.

[25] 胡园园，张超灿，陈艳军，等. 氟含量对含氟丙烯酸酯共混乳胶膜梯度结构和表面性能的影响 [J]. 高分子学报，2011(8): 838-844.
Hu Yuanyuan, Zhang Chaocan, Chen Yanjun, et al. Effect of fluorinated polyacrylate content on the gradient structure

and surface property of fluorinated/non-fluorinated polyacrylate latex blend films [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011 (8): 838-844.

[26] Hexig B, Isama K, Haishima Y, et al. Self-organization of the compositional gradient structure in hyaluronic acid and poly (N-isopropylacrylamide) blend film [J]. Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition, 2010, 21(14): 1957-1970.

[27] Ikejima T, Inoue Y. Experimental approaches to generate compositional gradients in the fully biodegradable polymer blend system based on poly (3-hydroxybutyric acid) [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, 201(14): 1598-1604.

[28] Saito T, Tanuma H, Pan P, et al. Gelatin/poly (ethylene oxide) blend films with compositional gradient: fabrication and characterization [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(3): 256-262.

[29] 颜泽贤. 耗散结构与系统演化 [M]. 福州：福建人民出版社，1987：67-80.
Yan Zexian. The dissipative structure and system evolution [M]. Fuzhou: Fujian People's Publishing House, 1987: 67-80.

[30] De Groot S R, Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics [M]. New York: Dover, 1984: 20-29.

[31] Nicolis G, Prigogine I. Self-organization in non-equilibrium systems [M]. New York: Wiley, 1977: 31-62.

[32] 戴亚辉，折原胜男，仓本宪幸，等. 利用挤出成型法制备具有夹芯结构的三层特殊梯度材料 [J]. 中国塑料，2005，19(8)：56-62.
Dai Yahui, Orihara Katsuo, Kuramato Noriyuki, et al. Fabrication of polymer blend with three-layer special gradient sandwich structure by extrusion [J]. Journal of China Plastics, 2005, 19(8): 56-62.

[33] 冯 涛，张青松，闫玉华，等. 导电聚乳酸/聚苯胺复合膜的制备及表征 [J]. 武汉理工大学学报，2010，32(7)：14-17.
Fen Tao, Zhang Qingsong, Yan Yuhua, et al. Preparation and characterization of conducting polyaniline/polylacticacid composite film [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2010, 32(7): 14-17.

[34] 陈 宙，王 震，杨 睿，等. 聚氧乙烯超薄膜中构象变化的红外光谱研究 [J]. 高等学校化学学报，2004，25(2)：385-387.
Chen Zhou, Wang Zhen, Yang Rui, et al. IR studies on conformation changes of poly (ethylene oxide) thin films [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(2): 385-387.

[35] Osugi N, Dong T, Hexig B, et al. Generation and characterization of compositional gradient structure in the biodegradable chitosan/poly (ethylene oxide) blend [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(5): 2939-2946.

[36] 沢田康次. 非平衡系の秩序と乱れ [M]. 東京：朝倉書店，1995：35-40.
Sawata Y. Orderly and chaos of non-equilibrium [M]. Tokyo: Asakura, 1995: 35-40.

[37] Kinoshita T, Tsukada T, Hozawa M, et al. Phase separation behavior in a binary mixture fluid layer subjected to vertical temperature and concentration gradients [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(24): 6939-6946.

[38] Sakurai S, Furukawa C, Okutsu A, et al. Control of mesh pattern of surface corrugation via rate of solvent evaporation in solution casting of polymer film in the presence of convection [J]. Polymer, 2002, 43(11): 3359-3364.

[39] Cross M C, Hohenberg P C. Pattern formation outside of equilibrium [J]. Reviews of Modern Physics, 1993, 65(3): 851-1114.

[40] Atkins P W. The second law: energy, chaos, and form [M]. New York: W H Freeman and Company, 1994: 230.

[41] Dai Y, Orihara K, Kuramoto N, et al. Self-Assembly molding and conductivity of functional graded plastics containing polyaniline and polystyrene [J]. Seikei-Kakou, 2003, 15(6): 429-436.

[42] Nambu T, Yamauchi Y, Kushiro T, et al. Micro-convection, dissipative structure and pattern formation in polymer blend solutions under temperature gradients [J]. Faraday Discussions, 2005, 128: 285-298.

[43] Yasuda A, Yamane M, Yamanishi H, et al. Development of a horizontal temperature gradient cell for the optical microscopic observation and its application for research works on non-equilibrium transient phenomena [J]. Journal of the Society of Materials Science, Japan, 2011, 60(1): 57-62.

[44] 櫻井伸一. 高分子膜表面における非線形マクロパターン形成 [J]. 表面科学，1997，18(9)：549-556.
Sakurai S. Non-linear macroscopic pattern formation on polymer film surface [J]. Journal of the Surface Science Society of Japan, 1997, 18(9): 549-556.

[45] Prigogine I, Kondepudi D K. Thermodynamique: des moteurs thermiques aux structures dissipatives [M]. Paris: Odile Jacob, 1999: 302-330.