

模板浸润法制备 ABS 纳米管阵列结构

余希林, 宋国君, 彭 智, 李建江, 王树龙, 韩 萍
(青岛大学高分子材料研究所, 山东 青岛 266071)

摘要:采用简单的、聚合物溶液或熔体浸润多孔阳极氧化铝(AAO)模板的方法,制备了不同结构的 ABS 纳米管及其阵列。对于溶液法,溶液的浓度会影响纳米管完整性:2.5%溶液制得的 ABS 纳米管管壁具有微孔缺陷;而 5.0%溶液可以制得完整的纳米管。对于熔融法,熔体的温度影响了纳米管的结构:240℃和 270℃都可以制得 ABS 纳米管,但其管壁和管长都不同。ABS 纳米管的分解温度比本体 ABS 低 100℃左右。

关键词:聚合物纳米管;ABS;多孔阳极氧化铝;模板浸润法

中图分类号:TB383

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)03-0037-04

Preparation of ABS nanotubes and their array by wetting of anodic aluminium oxide (AAO) membrane

SHE Xi-lin, SONG Guo-jun, PENG Zhi, LI Jian-jiang, WANG Shu-long, HAN Ping
(Institute of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The preparation of ABS nanotubes by using nanoporous AAO template through the physical wetting of polymer solution and melt is reported in this paper. The products with various structure are prepared. For the solution wetting method, the integrality of ABS nanotubes depends on the concentration of polymer solution. The concentration of 2.5% makes ABS nanotubes have microporous walls; but 5% can bring perfect walls. For the melt wetting method, the structure of products depends on temperature of polymer melting. The nanotubes can be prepared at 240℃ or 270℃, respectively with different length and wall thickness. The ABS nanotubes have a lower thermal decomposition temperature 100℃ lower than its bulk polymer.

Key words: polymer nanotubes; ABS; anodic aluminium oxide; wetting template

聚合物纳米管是纳米管研究领域一个新的分支^[1]。多孔阳极氧化铝(AAO)模板法制备聚合物纳米管,操作简单、模板易除、所制备的纳米管尺寸一致、排列均匀、易形成纳米管阵列,是制备聚合物一维材料的首选;而模板浸润法(物理方法)制备聚合物纳米管有适用性强、工艺特别简单、易于控制等优点,被认为是制备聚合物纳米管的最有效的方法之一。笔者所在课题组采用模板浸润法制备了一系列聚合物纳米管及其阵列结构^[2-5],并对纳米管的应用进行了初步探索^[6]。ABS是一种力学性能优良的聚合物,而对ABS纳米管的研究未见报道。ABS纳米材料有望用于填充或组装微型器件,结合纳米材料独特的性能,使这种新材料在更多领域得到充分应用。笔者以常规易得的、已商品化的、孔径为200 nm的AAO(Whatman)为模板,采用聚合物溶液和熔体浸润模板的物理技术,制备了ABS纳米管,并通过调整制备方法和工艺条件的调整控制,制备了不同

结构的纳米管,并分析了不同方法制备的聚合物纳米管的差异。

1 实验部分

1.1 ABS 纳米管的制备

用三氯甲烷(CHCl_3)作溶剂,分别配制质量分数为5%的ABS溶液(配制质量分数10%的ABS/ CHCl_3 需要在60℃水浴中加热)。将AAO模板在相应的溶剂中超声波振荡1 min,以除去孔内表面污渍,并使模板内孔壁疏水化,备用。然后采用下面2种方法制备ABS纳米管:

(1)聚合物溶液浸润法。用精益移液器取1~2 μL 一定浓度的聚合物溶液滴于载玻片上,迅速将AAO模板平放在液滴上,待溶液浸润于模板孔洞时(约为10 s)终止实验,用双面胶将模板固定于载玻片上,置入3 mol/L NaOH溶液中除去AAO模板(约为20 min),取出用蒸馏水反复洗涤以除去残留在聚

收稿日期:2006-12-17

基金项目:国家自然科学基金资助课题(50473012)

作者简介:余希林(1974-),男,博士,副教授,主要研究领域为纳米材料及聚合物纳米复合材料;宋国君(1957-),男,教授,博士生导师,主要从事一维纳米结构材料、橡塑共混材料及聚合物基纳米复合材料等方面的研究,通讯联系人, songguojun@qdcnc.com。

合物纳米管阵列上的无机物,将带有纳米管阵列的载玻片置于干燥无尘的玻璃箱中自然晾干。

(2) 聚合物熔体浸润法。将聚合物切片置于可控温加热平台上(分别在 200、240、270℃下),升温至对应聚合物的熔融温度,待聚合物完全熔融后迅速用镊子夹取一片 AAO 模板平放在聚合物熔体上,待熔体渗润于模板孔洞后终止实验(10~20 min,温度有一定影响),后处理同过程(1)。

1.2 测试与表征

扫描电镜(SEM):将带有纳米管阵列的载玻片置于小型离子溅射仪中,在样品表面真空蒸镀金膜,蒸镀条件为电流 8~10 mA,真空度 4~6 Pa,然后使用扫描电镜进行观察。

透射电镜(TEM):将带有纳米管的 AAO 模板置于 3 mol/L 的 NaOH 溶液中,静置 24 h 使 AAO 模板完全溶解。将此溶液超声波振荡 5~10 min 使纳米管分散,再离心处理使纳米管沉淀,移去上部不含纳米管的溶液,稀释后再离心分液,反复 3 次(尽量降低残留液中无机盐浓度,以便析出后的观察),将此溶液滴在附有薄膜的铜网上,在透射电镜下观察^[7]。

热失重分析(TGA):分别将本体 ABS 和 ABS 纳米管在 Meltelar-TGA822 进行测试,测试温度为 50~800℃,升温速率 5℃/min。

2 结果与讨论

2.1 溶液法制备的 ABS 纳米管

模板浸润法制备纳米管的过程中起主要作用的是毛细管作用力。多孔氧化铝模板的纳米孔具有较高的长径比(约 300),纳米孔的毛细作用力很强,当高分子溶液接触模板表面时,由于受到较大的毛细

管驱动力,迅速浸润模板孔内壁,当高分子层达到一定厚度时,会沿整个孔的内壁形成一层膜,形成聚合物纳米管。

图 1 显示溶液浸润 AAO 模板能够制备出结构优异的纳米管及其阵列结构。图 1(a)中纳米管管口清晰、管壁光滑整洁,管径为 250~300 nm。图 1(b)显示通过溶液浸润 AAO 模板,能够得到大面积的纳米管阵列结构,而且纳米管阵列整齐,管密度较高,这种大面积整齐阵列结构的纳米管为纳米管阵列在众多领域的应用提供了基础,例如可以在纳米管内部填充各种材料制备成同轴纳米电缆,这种同轴纳米电缆在微电子、器件微型化、痕量检测、传感器等方面都具有潜在的应用价值^[8]。

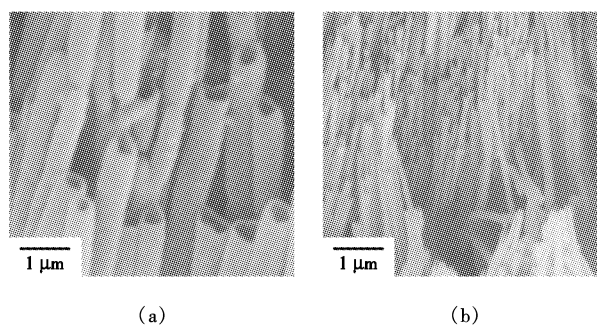


图 1 ABS 高分子(质量分数 5.0%)溶液浸润 AAO 模板制备的纳米管 SEM 照片

实验中制备的纳米管管径大于 AAO 模板的标称孔径(200 nm),这是因为所用的 AAO 模板的实际孔径跟标称孔径有所差异。图 2 是 AAO 模板的 SEM 图,可以看出大部分 AAO 模板的实际孔径在 250~300 nm,而且只有很少孔洞的形状是规则的正六边形,模板孔径不够均匀(200~300 nm)。这也从侧面印证了纳米管“复制”了孔洞的形貌。

(上接第 36 页)

- [4] Matsuyama H, Okafuji H, Maki T, *et al.* Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation[J]. *J Membr Sci*, 2003, 223:119-126.
- [5] Matsuyama H, Kim M, Lloyd D R. Effect of extraction and drying on the structure of microporous polyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation[J]. *J Membr Sci*, 2002, 204:413-419.
- [6] Wang X L, Huang J, Chen X Z, *et al.* Graft polymerization of *N*-isopropylacrylamide into amicroporous polyethylene membrane by the plasma method: Technique and morphology[J]. *Desalination*, 2002, 146:337-343.
- [7] Tishchenko G, Rosova E, Elyashevich G K, *et al.* Porosity of icroporous

polyethylene membranes modified with polypyrrole and their diffusion permeability to low-molecular weight substances[J]. *Chem Eng J*, 2000, 79:211-217.

- [8] Greene G, Radhakrishna H, Tannenbaum R. Protein binding properties of surface-modified porous polyethylene membranes[J]. *Biomaterials*, 2005, 26:5972-5982.
- [9] Inderjeet K, Ghanshyam S, Chauhan B N, *et al.* Synthesis and characterization of grafted polyethylenes for use as membranes in water desalination[J]. *Desalination*, 1997, 110:129-142.
- [10] 陈小泉,刘焕彬.陶瓷基纳米二氧化钛膜的制备与性能研究[J]. *现代化工*, 2005, 25(3):34-36.
- [11] 周武艺,曹庆云,唐绍裘.提高纳米二氧化钛可见光光催化活性研究的进展[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(7):861-867. ■

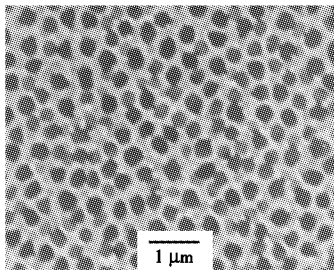


图2 AAO模板表面的SEM照片

从图3可看出,质量分数为2.5%、5.0%的ABS溶液都能浸润AAO模板后制得纳米管结构,而且纳米管管口清晰,管径均匀,管壁直立;但图3(a)中的纳米管管壁具有微孔的缺陷,图3(b)中管壁光滑致密。图3(c)是(b)中纳米管管口的俯视图。从图3(c)可以看到,通过溶液浸润模板的方法,能够制得大面积的纳米管阵列结构,而且纳米管阵列规整,纳米管堆积紧密。而10%的高分子溶液浸润模板时不能制得纳米管,只能得到纳米线阵列结构,见图3(d)。

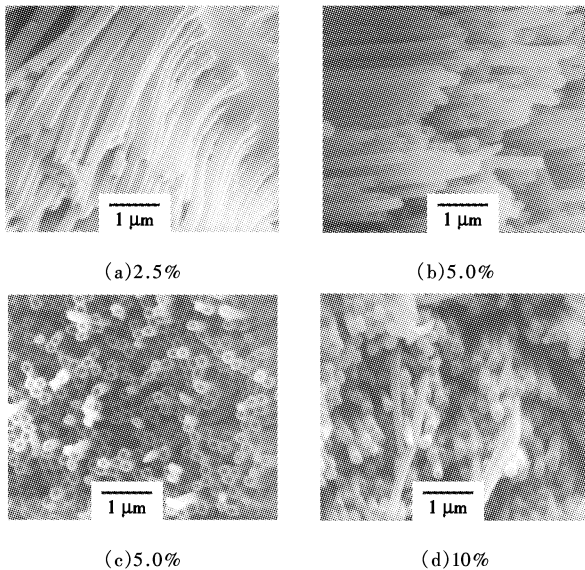


图3 不同浓度溶液(质量分数)制备的ABS纳米管的SEM照片

低浓度溶液浸润模板制得的纳米管管壁具有微孔缺陷[图3(a)],而较高浓度溶液可以制得聚合物纳米管[图3(b)、(c)],当浓度更高时只能得到纳米线结构[图3(d)]。这一实验结果是聚合物“优先积聚”的作用。根据宋国君等^[9]的多次浸润机理,聚合物溶液浸润模板的过程是连续的、高分子溶液多次浸润模板而形成纳米管。当高分子溶液浓度较低时,等量的高分子溶液中含有的高分子数量较少,溶液第一次浸润模板时,所含有的高分子的数量不足

以覆盖整个模板孔内壁,当高分子溶液第2次浸润“模板”时,由于高分子聚合物具有优先在自身积聚而不是优先吸附在模板孔内壁的特性^[10],高分子优先积聚到已经积聚到模板的高分子上,而不是去覆盖先前没有积聚高分子的模板孔内壁,最终积聚高分子层会越来越厚,而第1次没有沉积高分子的部分就是纳米管管壁上的微孔。当高分子溶液的浓度增高时,溶液中溶质高分子链数量较多,当溶液第1次浸润AAO模板时,溶质分子足以覆盖模板孔内壁,在以后的浸润过程中,高分子在原有的高分子上继续沉积以增加纳米管的厚度,所以形成的纳米管管壁光滑,没有缺陷。当溶液中高分子浓度很高时多次浸润模板使纳米管的厚度不断增加,直至纳米管变成纳米线。

分析得出,在溶液浸润模板制备纳米管的方法中,溶液的浓度是影响纳米管阵列结构的一个重要因素,浓度过低和过高都得不到较好结构的纳米管阵列,ABS质量分数5%的溶液浸润制备纳米管较好。

2.2 熔体法制备的ABS纳米管

为了研究温度对熔体法制备聚合物纳米管的影响规律,选择不同温度下熔体法制备ABS纳米管,结果见图4的SEM照片。

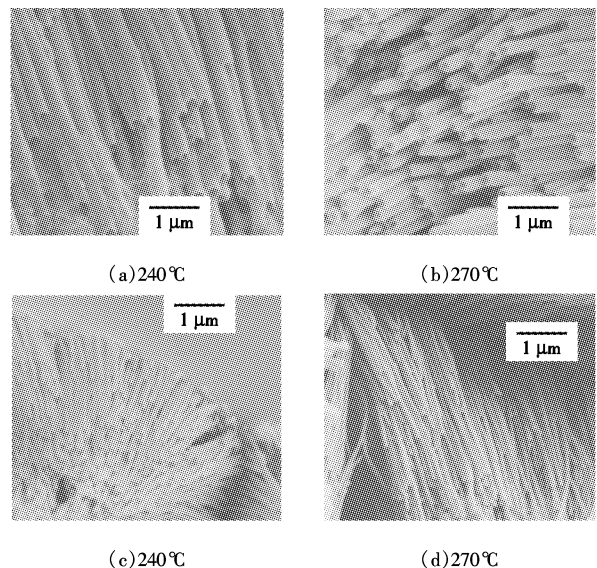


图4 不同温度下熔体法制备的ABS纳米管和纳米线

图4(a)和(b)中2种温度下熔体浸润AAO模板都能得到纳米管,大部分纳米管其直径为300 nm左右、纳米管管口清晰,管壁光滑,并且容易形成阵列结构。图4(c)和(d)中很明显可以看出2种温度下制备的纳米管长度不一样,240°C制备的纳米管最短为1 μm左右,最长为5~6 μm,而270°C制备的纳米

管最短为 3 μm , 大部分长度为十几微米。可见, 温度越高制备的纳米管越长, 反之亦然。这一结果对分析熔体法制备聚合物纳米管的机理研究具有重要意义。

通过以上实验结果可以得出: 熔体浸润模板制得的纳米结构跟熔体的温度有关。在熔体浸润模板的过程中, 受到 2 个力的作用, 一个是熔体中的高分子链之间的相互作用力, 即高分子的内聚力; 另一个是高分子与模板纳米孔的毛细管作用力, 前者使得高分子之间紧密结合, 不利于高分子浸润模板, 而后者使得高分子浸润模板, 并且沿着纳米孔洞上升, 最终形成纳米管。在温度较低时, 聚合物的黏度较大, 流动性很差, 当熔体浸润模板孔内壁时, 由于内聚力大于毛细管作用力, 熔体以圆柱形沿模板孔壁上升, 最终可能形成纳米线。而当温度较高时, 虽然内聚力减小, 熔体的流动性能很好, 熔体浸润模板孔内壁时以圆筒形浸润模板孔壁而形成聚合物纳米管。

为了更为深入地讨论温度对纳米结构形貌的影响, 对 240 $^{\circ}\text{C}$ 、270 $^{\circ}\text{C}$ 2 种温度下制得的纳米管的微观结构进行测试。从图 5 可以看出在 2 种温度下制备的纳米管的管壁厚度是不一样的: 240 $^{\circ}\text{C}$ 时制得的纳米管管壁厚度约为 80 nm, 而 270 $^{\circ}\text{C}$ 时纳米管的厚度约为 50 nm。这与之前的推论一致。

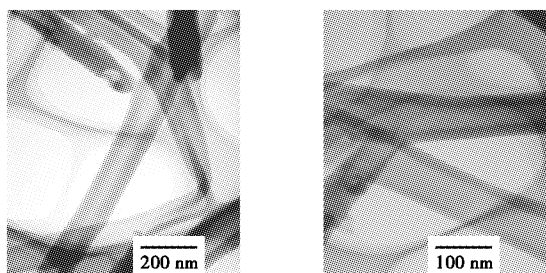
(a) 240 $^{\circ}\text{C}$ (b) 270 $^{\circ}\text{C}$

图 5 ABS 熔体浸润 AAO 模板 TEM 照片

2.3 ABS 纳米管热性能表征

纳米材料由于本身具有的小尺寸效应而具有特殊的热性能。通过 TGA 对 ABS 纳米管热性能进行了分析和讨论, 结果显示本体 ABS 的分解温度在 300 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$, 最高分解率的温度是 420 $^{\circ}\text{C}$, 而大部分纳米管的分解温度在 250 ~ 420 $^{\circ}\text{C}$, 最大分解率的温度为 380 $^{\circ}\text{C}$ 。可能是 ABS 纳米结构材料具有较大的比表面积的缘故。

参考文献

- [1] Steinhart M, Wendorff J H, Greiner A. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous template[J]. *Science*, 2002, 296(14): 1997 - 1997.
- [2] Song G J, She X L, Fu Z F, *et al.* Preparation of good mechanical property polystyrene nanotubes with array structure in anodic aluminum oxide template using simple physical techniques[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(11): 3324 - 3328.
- [3] She X L, Song G J, Li J J, *et al.* Non-polar polymer nanotubes and nanowires fabricated by wetting anodic aluminium oxide template[J]. *Polymer Journal*, 2006, 38(7): 639 - 642.
- [4] 余希林, 宋国君, 李建江, 等. 模板浸润法制备非极性聚合物纳米管和纳米线[J]. *现代化工*, 2006, 29(4): 37.
- [5] She X L, Song G J, Li J J, *et al.* Preparation and characterization of polyamide 66 nanotubes and nanowires in anodic aluminum oxide (AAO) template by a physical wetting method[J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(4): 1209 - 1214.
- [6] 余希林, 宋国君, 李建江, 等. 模板法组装尼龙-66/铂同轴纳米电缆的研究[J]. *现代化工*, 2006, 29(11): 37 - 40.
- [7] Huang K, Wan M X. Self-assembled polyaniline nanostructures with photoisomerization function[J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 3486 - 3492.
- [8] Mor G K, Shankar K, Paulose M, *et al.* Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays[J]. *Nano Letters*, 2005, 5(1): 191 - 196.
- [9] Song G J, She X L, Li J J, *et al.* Preparation of polystyrene nanotubes with array structures in anodic aluminum oxide using a simple template method[J]. *Journal of Qingdao University*, 2004, 19(3): 25 - 29.
- [10] Cepak V M, Martin C R. Preparation of polymeric micro- and nanostructures using a template-based deposition method[J]. *Chem Mater*, 1999, 11: 1363 - 1367. ■

阿特拉斯·科普柯并购戴纳派克公司, 扩展其在建筑市场的业务

2007 年 2 月 5 日, 阿特拉斯·科普柯公司已同阿尔特 2003 基金公司达成一项协议, 并购世界顶级路桥建筑设备公司——瑞典戴纳派克公司。此项并购将加强该公司在全球市场的地位, 并为其遍布全球的客户提供更多的产品。此次收购总价约为 63 亿瑞典克朗(7 亿欧元), 包括约 21 亿瑞典克朗的债务。

戴纳派克总部位于瑞典的马尔默, 年营业额约 46 亿瑞典克朗(5.05 亿欧元), 拥有 2 100 名员工。2006 年, 公司营业毛利率为 11.3%。戴纳派克在全球 6 个国家设有工厂,

并在 115 个国家进行销售。详情请见 www.dynapac.com。

新增业务是阿特拉斯·科普柯在原有业务范围基础上的合理延伸。公司在建筑行业声誉卓著, 目前此项业务占其总收入的 22%。由于中国、印度等许多国家都在兴建道路, 这项并购将帮助阿特拉斯·科普柯公司在日益增长的路桥建筑市场中进一步拓展产品线和销售渠道。

戴纳派克将会成为阿特拉斯·科普柯建筑和矿山技术业务领域的一部分。具体并购完成日期将取决于相关各方的审批程序。(周心怡)