

浸润 AAO 模板组装一维聚合物纳米阵列

余希林, 宋国君, 彭智, 王树龙, 李建江, 马永为, 周迪

(青岛大学高分子材料研究所, 山东 青岛 266071)

摘要:以孔径为 200 nm 的多孔氧化铝膜(AAO)为模板,采用聚合物溶液或熔体浸润模板纳米孔的物理技术,进行了多种一维聚合物纳米阵列的制备研究。结果表明 PA66、PP、ABS、TPU、PVDF、PA11 等多种聚合物纳米管都能形成规整的阵列。探讨了聚合物性质、制备工艺与一维纳米管结构的关系和机理。

关键词:聚合物纳米管;AAO;机理

中图分类号:TB383

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)11-0034-03

Preparation of one dimensional polymer nanometer array with polymers solution and melt by wetting AAO template

SHE Xi-lin, SONG Guo-jun, PENG Zhi, WANG Shu-long, LI Jian-jiang, MA Yong-wei, ZHOU Di

(Institutes of Polymer Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Many of one dimensional nanostructures and their array of polyamide66 (PA66), polypropylene (PP), acrylonitril-butadiene-styrene copolymer (ABS), thermoplastic polyurethane (TPU) are prepared by depositing a solution or melt of polymers into anodic aluminum oxide (AAO) template with a smaller pore of about 200 nm. Their submicrostructure and morphology are investigated by SEM and TEM. The relationship among the properties of polymers, the preparation methods, the submicrostructure of the polymer nanotubes were analyzed. The formation mechanism of polymer nanotubes is also discussed.

Key words: polymer nanotubes; anodic aluminum oxide; mechanism

一维纳米材料由于其特有的结构和性质,受到了极大的关注^[1-3]。聚合物纳米管是一维纳米材料研究的一个崭新的重要分支^[4-5],这类材料将在微电子学、纳米电子器件、传感器、医药学、可控缓释等领域展现出广泛的应用前景^[1,6-9]。多孔阳极氧化铝(AAO)模板法是制备聚合物纳米管最有效的方法之一。不但操作简单、容易实现,而且模板易除、孔径一致、孔分布均匀等优点,尤其是容易形成纳米管阵列,已成为制备聚合物纳米管的首选。但 AAO 模板法制备方法存在以下不足之处:所采用的模板多是采用的是孔径较大的(400~1 000 nm)特制 AAO 膜^[10];用物理方法制备聚合物纳米管的报道很少,并且其中多数还是采用力学强度低、热稳定性差的低分子量聚合物,得到的聚合物纳米管的强度差,也不易制得阵列结构^[11];所选用聚合物多数是特殊品种的聚合物,如聚高分子电解质、导电高分子、嵌段共聚物等^[12-15]。这些因素阻碍了普通聚合物纳米管的深入研究与应用。本研究组选用常规分子量的通用聚合物,以孔径为 200 nm 的 AAO 为模板,采

用简单并易于控制的聚合物溶液和熔体浸润方法,进行了聚合物纳米管制备的系列工作,成功地制备出了聚酰胺(PA66、PA6、PA11)、聚丙烯(PP)、低密度聚乙烯(LDPE)、丁二烯-苯乙烯-丙烯腈共聚物(ABS)、丁烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)等一系列纳米管阵列。笔者从微观结构与表面形貌的角度分析了不同制备工艺和不同聚合物品种所制备的聚合物纳米管的差异,并探索了多孔模板法制备聚合物纳米管的机理。

1 实验部分

1.1 实验原材料及仪器

多孔氧化铝模板(AAO 模板),Whatman 公司,模板直径 13 mm、膜厚 60 μm 、孔径 200 nm。聚合物原料均为市售通用聚合物。JSM-840(JEOL)型扫描电子显微镜;JEM-2000EX 透射电子显微镜。

1.2 聚合物纳米管的制备

将 AAO 模板用超声波清洗以除去表面污渍后,分别用下述 3 种方法制备聚合物纳米管。

收稿日期:2007-07-24

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。

(1) 聚合物溶液抽滤浸润法。用凡士林将 AAO 膜密封在玻璃管(外径 15 mm, 内径 10 mm) 端口, 另一端接球形抽气管。通水开始抽滤, 将一定浓度的聚合物溶液滴在 AAO 模板上, 待溶液全部渗入模板后, 放置待用。将模板用液氮冷冻, 然后用氧化铝粉打磨除去表面高分子层, 再用 3 mol/L 的 NaOH 溶液清洗除去氧化铝模板, 即得聚合物纳米管。

(2) 聚合物溶液自然浸润法。将一定浓度的聚合物溶液滴在载玻片上, 再将 AAO 模板平放在液滴上, 溶液渗透至模板上表面时终止实验, 后处理同方法(1)。

(3) 聚合物熔体自然渗入法。将 PS 切片置于可控温加热平台上, 升温至融融状态, 将 AAO 模板平放在熔滴上, 熔体渗透至模板上表面后终止实验, 后处理同方法(1)。

2 结果与讨论

2.1 溶液法制备聚合物纳米管及其形貌分析

本研究通过溶液浸润法成功地制备出了 PA66、PP、PVK、EVA 等多种聚合物纳米管阵列, 如图 1 所示。图 1(a) 为用溶液抽滤法制备的聚丙烯纳米管, 溶液浓度为 2.5% (质量分数), 管外径也在 300 nm 以上, 管口清晰可见。目前国内没有物理模板制备非极性聚合物纳米管的报道, 这一结果表明极性的模板孔内表面可以被非极性聚合物溶液浸润而制得纳米管。

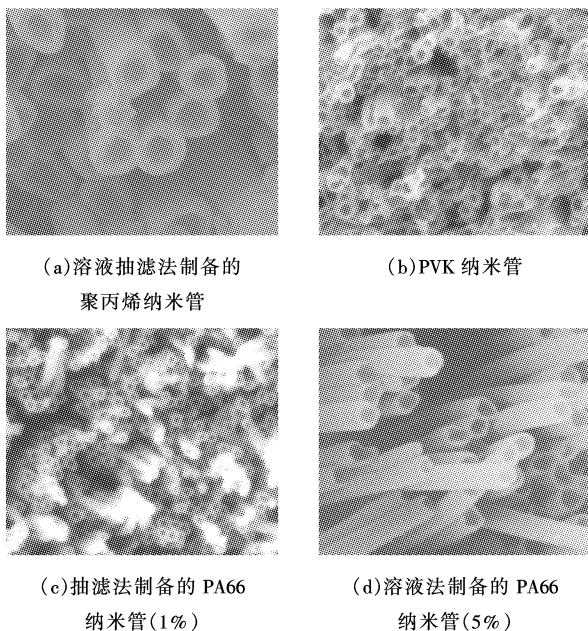


图 1 溶液法制备的不同种类的聚合物制备纳米管的 SEM 照片

图 1(b) 中可以清晰地看到排列紧密的 PVK 纳米管阵列结构, AAO 模板孔道填充率较高, 几乎达到 100%。除去模板后纳米管仍能保持一定的阵列结构, 表明所制得的 PVK 纳米管具有一定的力学强度。

图 1(c) 为质量分数 1% 的溶液用抽滤法制备的 PA66 纳米管。可以看出, 纳米管也能形成阵列结构, 但管壁较薄, 为 50 nm 左右, 这也证实了溶液浓度对纳米管结构会有影响。另外, 有些纳米管高于阵列平面而弯曲, 这可能是纳米管的管壁厚度和 PA66 较好的柔性共同作用的结果。

图 1(d) 为质量分数 5% 的溶液法制备的 PA66 纳米管。可以看到纳米管管口清晰, 管壁光滑, 没有缺陷, 阵列结构规整, 管径均匀一致, 大约为 300 nm, 管壁厚度较薄, 约为 40 nm。

可知溶液法可以制备任何可以溶解聚合物纳米管。

2.2 熔融法制备聚合物纳米管及其形貌分析

通过熔融法也成功地制备出了 PVDF、PA6、ABS、TPU 等多种聚合物纳米管阵列, 如图 2 所示。

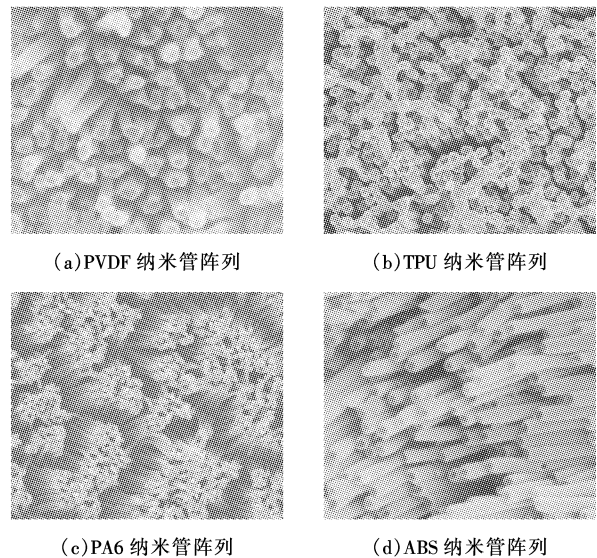


图 2 熔融法制备的不同种类的聚合物纳米管的 SEM 照片

图 2(a) 为在 230℃ 下熔体法制备的 PVDF 纳米管。管壁较薄, 单根纳米管能够独自站立而不倒伏, 说明其力学性能较好; 此外 PVDF 也是一种压电聚合物, 这一研究有望使聚合物纳米管功能化。

图 2(b) 为在 220℃ 下用熔体自然渗入法制备的热塑性聚氨酯纳米管。热塑性聚氨酯纳米管管径较厚, 约 100 nm, 刚性较好排列整齐。并且温度对其熔体的流动性影响较为缓慢, 容易控制温度而制得

一定高度、大面积的纳米管阵列,为纳米管阵列的应用研究提供了前提条件。

图 2(c)为在 200℃下用熔体自然渗入法制备的 PA6 纳米结构,除去模板后纳米结构仍然能“站立”在基体上,没有倒伏,只是有一些裂缝。因为除去模板后每根纳米线周围都会产生一些空间,导致它们容易团聚在一起。总体来说,熔融法制得的一维纳米结构能够形成较好的阵列结构。

图 2(d)为用熔体自然渗入法制备的 ABS 纳米管的侧面照片。纳米管管径均匀、管口清晰,并且其刚性较好、不宜变形,这与本体 ABS 树脂的性能相似。

综上所述,通过模板浸润技术,选用适当的浸润方式可以制得不同品种的聚合物纳米管的阵列结构。

2.3 纳米管形成机理探索

根据上述分析结果,并结合 Greiner 和 McCarthy 等的研究成果,笔者推测纳米管形成的机理是:在 AAO 膜的微孔内表面有很强的表面能,聚合物溶液或熔体与纳米孔壁的浸润结合力远大于其自身的内聚力。当聚合物溶液或熔体进入纳米孔后,在这种浸润结合力的驱动下,聚合物溶液或熔体首先浸润管壁,形成浸润层沿着管壁浸润前进,直至浸润整个纳米孔。如果这种浸润层厚度小于纳米孔的半径,则形成聚合物纳米管。

对于聚合物溶液,在浸润的同时溶剂很快挥发,剩余聚合物附在纳米孔壁上,形成聚合物纳米管。同时由于溶液的黏度很低,内聚力较小,形成的浸润层较薄,所以容易形成纳米管而不是纳米线。^[16]同时如果改变溶液的浓度,在滴加总量不变的情况下,可形成不同管壁厚度的纳米管。同时,溶液浓度越高,液体黏度越大,内聚力越大,浸润层厚度越大,形成的纳米管管壁越厚。对于聚合物熔体而言,由于黏度和内聚力较大,浸润时形成的浸润层较厚,一般制得的纳米管管壁较厚,当聚合物熔体的浸润层厚度大于纳米孔的半径时,则形成聚合物纳米线。因此,能否用熔融法制得聚合物纳米管,决定因素有 2 个,一是聚合物本身的熔体内聚力,二是模板纳米孔的大小。而对于某一特定的聚合物而言,可能存在

一个临界的模板孔径临界值,大于此值可形成纳米管,反之则形成纳米线。

参考文献

- [1] Martin C R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach[J]. *Science*, 1994, 266(23): 1961 - 1966.
- [2] Yang Y S, Liu J, Wan M X. Self-assembled conducting polypyrrole micro/nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 2002, 13, 771 - 776.
- [3] Joo J, Park K T, Kim B H, *et al.* Conducting polymer nanotube and nanowire synthesized by using nanoporous template: Synthesis, characteristics, and applications[J]. *Synthetic Metals*, 2003, 135(4): 7 - 9.
- [4] Zhang Zhiming, Deng Junying, Sui Jing. Hollow microstructured polyaniline prepared using cuprous oxide crystals as templates[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, 207(4): 763 - 766.
- [5] Cepak V M, Martin C R. Preparation of polymeric micro-and nanostructures using a template-based deposition method[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(5): 1363 - 1367.
- [6] Steinhart M, Wendorff J H, Greiner A. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous template[J]. *Science*, 2002, 296(14): 1997.
- [7] Aleshin A N. Polymer nanofibers and nanotubes: Charge transport and device applications[J]. *Adv Mater*, 2006, 18(1): 17 - 27.
- [8] Andzelm J, Govind N, Maiti A. DFT study of methanol conversion to hydrocarbons in a zeolite catalyst[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2003 91(3): 467 - 473.
- [9] Andzelm J, Govind N, Maiti A. Nanotube-based gas sensors-Role of structural defects[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 421(1): 58 - 62.
- [10] Long Y Z, Zhang L Q. Electrical conductivity of an individual polyaniline nanotube synthesized by a self-assembly method[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2003, 24(16): 938 - 942.
- [11] Zhang L J, Wan M X. Synthesis and characterization of self-assembled polyaniline nanotubes doped with D-10-camphorsulfonic acid [J]. *Nanotechnology*, 2002, 13, 750 - 756.
- [12] Zhang Z M, Wan M X. Composite films of nanostructured polyaniline with poly(vinyl alcohol)[J]. *Synthetic Metals*, 2002, 128(1): 83 - 86.
- [13] Yu S F, Li N C, Wharton J, *et al.* Nano wheat fields prepared by plasma-etching gold nanowire-containing membranes [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(6): 815 - 818.
- [14] Zhang Mingfu, Dobriyal P, Chen Jiun-Tai. Wetting transition in cylindrical alumina nanopores with polymer melts[J]. *Nano letters*, 2006, 6(6): 1075 - 1079.
- [15] Martin S, Stephan S, Ralf B W. Curvature-directed crystallization of poly(vinylidene difluoride) in nanotube walls [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(10): 3646 - 3650.
- [16] 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, 26(4): 37 - 42. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室