

模板浸润法制备非极性聚合物 纳米管和纳米线

余希林, 宋国君, 李建江, 韩 萍

(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 的多孔阳极氧化铝(AAO)为模板,采用聚合物溶液或熔体浸润模板的物理方法,以非极性通用聚合物为原料,首次制备了非极性聚合物纳米管、纳米线及其阵列结构。对纳米管和纳米线的形貌和结构进行了表征,结果表明对非极性聚合物而言,温度是影响一维纳米结构的主要因素,在较低温度下只能制得纳米线;较高温度下才能得到纳米管。还指出 AAO 膜纳米孔的高表面效应与熔体的作用能是形成聚合物一维纳米结构的主要驱动力。

关键词:非极性聚合物;纳米管;多孔阳极氧化铝;模板浸润法

中图分类号:TQ316.345

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)04-0037-03

Non-polar polymer nanotubes and nanorods fabricated by wetting of anodic aluminium oxide template

SHE Xi-lin, SONG Guo-jun, LI Jian-jiang, HAN Ping

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

Abstract: With AAO as a template via physical wetting of the polymer solution and melt, the non-polar polyethylene nanotube and nanowire or their array were synthesized from common non-polar polymer, which had been never reported before. The surface and structure of the nanotube and nanowire was characterized. The results showed the temperature had the major influence on one dimension nanostructure. At a low temperature only nanowire can be prepared, or the nanotube at a high temperature. It was also suggested that the high surface effects of nanometric pores in AAO membrane and the energy of melting matters were the main driving forces to the formation of one-dimensional polymers.

Key words: non-polar polymer; nanotubes; anodic aluminium oxide; wetting template method

近年来聚合物一维纳米结构的研究引起世界各国科学家的极大关注^[1-7],聚合物溶液和熔体浸润多孔阳极氧化铝(AAO)模板是制备聚合物一维纳米结构有效的方法之一和研究热点^[8-12]。资料表明 AAO 模板纳米孔内壁呈极性,用 AAO 膜作为模板来制备极性聚合物纳米管是完全可行的,而现有的用 AAO 模板法制备聚合物纳米管的研究报道,都是有关极性聚合物纳米管的制备^[2-4,13]。一直以来,研究者认为非极性聚合物与极性的模板孔壁之间亲和性差,两者之间存在一个能量势垒,采用 AAO 模板法难以制备非极性聚合物纳米管^[10]。笔者则以孔径为 200 nm 的 AAO 为模板,采用聚合物溶液和熔体浸润模板的技术,进行了非极性聚合物纳米管制备的创新性尝试,成功地制备了聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)典型的非极性聚合物纳米线和纳米管,对所

得一维纳米材料的亚微观结构与表面形貌进行了表征,并提出了非极性聚合物在 AAO 模板中制备纳米管的新解释。

1 实验部分

1.1 主要实验原料和仪器

聚丙烯;低密度聚乙烯(LDPE);阳极氧化铝膜,模板直径 13 mm,膜厚 60 μm ,孔径 200 nm,Whatman 公司。扫描电镜(SEM),FESEM-6700F 型和 JSM-5600 型,日本电子(Japan Electronics)公司;透射电镜(TEM),JEM-2000EX(JEOL)型,日本电子公司;热重分析(TGA),DTG-50 型,日本岛津(SHIMADZU)公司。

1.2 纳米管和纳米线的制备

将 PP 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 时溶于十氢化萘中,配制成质量分数为 5.0% 的溶液备用。阳极氧化铝的改性是将

收稿日期:2006-01-14

基金项目:国家自然科学基金资助(50473012)项目

作者简介:余希林(1974-),男,博士,讲师,主要从事一维纳米材料方面的研究工作;宋国君(1957-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事聚合物共混、聚合物纳米复合材料、一维纳米材料等研究,通讯联系人,0532-85953260, songguojun@qdenc.com。

AAO 模板在相应的溶剂中超声波振荡,以除去孔内表面污渍,并使模板内孔壁疏水化以备用。分别用下述两种方法制备聚合物纳米管。

方法 1:将 0.1 mL 的溶液滴在载玻片上,再分别将改性后的 AAO 模板平放在液滴上,30 s 后溶液渗透至模板上表面时终止实验(以上实验在 60℃ 以上的烘箱中进行,以免温度过低,溶液失去流动性能,导致实验失败)。用双面胶固定在载玻片上;再用摩尔浓度 3.0 mol/L 的 NaOH 水溶液浸泡以除去 AAO 模板,即得聚合物纳米管阵列。

方法 2:将 PP 切片置于可控温加热平台上,分别升温至 200、250℃,恒温 1~2 min,使颗粒完全融化,将 AAO 模板平放在熔滴上,熔体 5 min 后渗透至模板上表面后终止实验,用双面胶固定在载玻片上;再用摩尔浓度 3.0 mol/L 的 NaOH 水溶液浸泡以除去 AAO 模板,即得 PP 纳米管阵列。另外,分别在 160℃ 和 200℃ 下制备了 LDPE 一维纳米结构。

1.3 聚合物纳米管的表征

将带有纳米管的 AAO 模板固定在载玻片上,多次滴加 3.0 mol/L 的 NaOH 溶液清洗或将模板浸泡其中以除去氧化铝模板,表面真空镀金,制得样品在扫描电镜(FESEM)下观察。

将带有纳米管的 AAO 模板置于摩尔浓度 3.0 mol/L 的 NaOH 溶液中,静置 48 h 使 AAO 模板完全溶解。将此溶液超声波振荡 5~10 min 使纳米管分离,再离心旋转 30 min 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,以至于析出后不影响观察)^[2,5]。将此溶液滴在附有有机薄膜的铜网上,在透射电镜(TEM)下观察。

2 结果与讨论

2.1 PP 纳米管的形貌与结构

图 1 所示为溶液法制备的 PP 纳米管的 FESEM 照片。可以看出 PP 溶液浸润 AAO 模板能制得具有良好阵列结构的纳米管,并且纳米管管径均匀,约为 300 nm;管口整齐;管壁厚度一致,约为 100 nm。如图 1(b)所示,PP 纳米管的管壁厚度明显大于同浓度的 PA66 溶液法制备的纳米管(后者管壁厚度约为 60 nm)。

PP 纳米管的壁厚明显大于相同浓度溶液制得的 PA66 纳米管,可能有以下几点原因:一是因为 PP 的十氢萘溶液是在 120℃ 的高温下制成的,并且为了保证 PP 分子不从溶液中析出,实验操作在 60~80℃

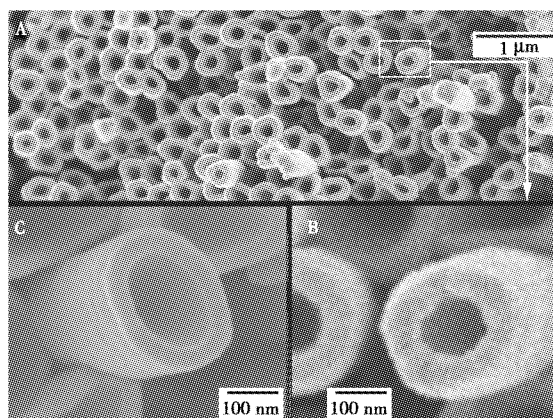
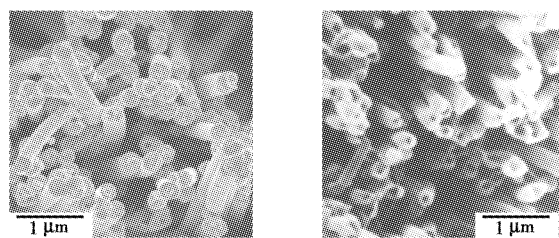


图 1 溶液法制备的 PP 纳米管 FESEM 照片
(PP 质量分数 5%, 60℃)

的烘箱中进行,在此过程中,可能由于挥发损失部分溶剂,使得实际的 PP 溶液浓度增加。而 PA66 在常温下溶于甲酸,溶剂几乎不挥发。根据该研究对 PS 的研究结果,浓度越大,形成的纳米管管壁越厚^[14-15]。其次由于 PA66 的密度(约 1.15 g/cm³)显著大于 PP 的密度(约 0.91 g/cm³),对于相同质量分数的溶液,PP 的体积分数显著大于 PA66,也就是说在相同容积溶液中所含 PP 分子的总体积显著大于 PA66。上述原因的总和导致 PP 纳米管壁厚明显大于相同浓度溶液制得的 PA66 纳米管。

图 2 为熔体法制备的 PP 纳米线和纳米管的 SEM 照片。



(a) 200℃ 下熔体法

(b) 250℃ 下熔体法

图 2 熔体法制备的 PP 纳米线和纳米管的 SEM 照片

其中图 2(a)所示为 200℃ 下熔体法所制得一维纳米结构的形貌,可以看出在 200℃ 下,PP 熔体浸润模板不能得到纳米管,而只能得到纳米线,纳米线具有较好的阵列结构,但每个纳米线的顶端都有一个小凹坑,有形成纳米管的趋势。

笔者认为,200℃ 时 PP 熔体黏度较大,由浸润力所带动上升的熔体相对较多,熔体在模板孔内壁形成了较厚的浸润层,该浸润层厚度基本等于纳米孔半径,所以形成纳米线。又由于浸润力所带动的熔体层可能略小于 AAO 膜纳米孔的半径,所以在纳米线顶端产生了凹陷结构。这也同时说明该温度可能

正是 PP 形成纳米线和纳米管的“临界温度”。

图 2(b)为 250℃下制备纳米管的照片。可以看出,此温度下熔体法制得了 PP 纳米管,纳米管外径约为 300 nm,管壁厚度约为 70~80 nm。比溶液法制得的 PP 纳米管的管壁薄,阵列结构也不如溶液法制得的纳米管。并且管口不齐整,管径不均匀。

由于 200℃升到 250℃时,PP 熔体黏度显著减小,由浸润力所带动上升的熔体也显著减少,熔体在模板孔内壁形成的浸润层显著变薄,该浸润层厚度远小于纳米孔的半径,所以形成纳米管,并形成较薄的管壁。又因为其管壁较薄,刚度较低,所以形成的纳米管阵列有一定的倒伏现象。

2.2 LDPE 一维纳米结构的形貌

图 3 所示是熔体法制备的 LDPE 一维纳米结构的 SEM 照片。和 PP 相似,LDPE 在较低温度下(160℃)制得纳米线,如图 3(a)所示(溢出模板的聚合物没有孔);而在较高温度下(200℃)可制得纳米管,如图 3(b)所示,所制得的纳米管的壁厚较薄,约 70 nm。

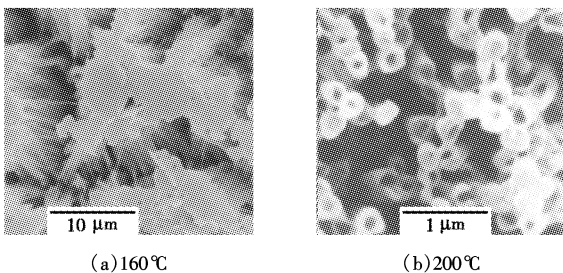


图 3 熔体法制备的 LDPE 一维纳米结构的 SEM 照片

Moon 等采用熔融法在 200 nm 孔径的 AAO 模板中只能制得 PP 纳米线,并未得到纳米管。但是通过上述实验结果可知,通过控制条件,非极性聚合物溶液和熔体也能浸润 AAO 模板而形成聚合物纳米管和纳米线。

2.3 模板法制备非极性聚合物纳米管的机理分析

笔者认为,运用 AAO 膜通过熔体法制备一维聚合物纳米材料(纳米管或者纳米线)的机理是:AAO 膜纳米孔内壁具有很高的表面能,当聚合物熔体与孔壁接触时,绝大部分表面能转变为两者的结合能,驱动熔体迅速沿孔壁上升,并带动一定厚度的熔体一起上升,最终形成纳米管或者纳米线。资料表明 AAO 膜的纳米孔内壁呈现较强的极性,极性聚合物熔体与纳米孔的润湿能力强,有足够的驱动力沿孔壁上升,容易形成一维纳米结构。然而,非极性聚合物熔体和极性模板之间润湿能力差,存在一定的润湿能量势垒,只有克服了这一势垒才能使聚合物熔

体和模板相互浸润,最终生成一维纳米结构。

笔者利用典型的强非极性的 PP 和 PE 成功地制备出了纳米管和纳米线,说明 AAO 膜纳米孔极高的表面能,它与熔体的润湿能已经远超过常规的极性差异而形成的润湿能量势垒,该能量之差驱动非极性聚合物熔体沿孔壁上升,最终形成纳米管或者纳米线。非极性聚合物完全可以用物理浸润方法通过 AAO 膜形成一维纳米结构,对于这一过程而言,聚合物的极性已经不足以影响一维纳米结构的形成,这一结论可能具有普适性。同时通过本研究也进一步证实了纳米孔材料具有极高表面效应的重要特征。

运用 AAO 膜通过溶液法制备一维聚合物纳米材料的润湿机理与熔体法类似,只是在溶液润湿的同时,溶剂不断挥发,最后剩下聚合物而形成一维纳米结构。所以上述分析和结论同时也适于溶液法 AAO 膜制备一维聚合物纳米材料的过程。

3 结论

采用聚合物溶液和熔体浸润模板的方法可制备 PP 纳米管和纳米线;熔体法也可以制得 LDPE 纳米管和纳米线。由此可以推断,在一定的模板孔径下,非极性聚合物溶液和熔体能浸润 AAO 极性孔内壁形成纳米管和纳米线。在聚合物一维纳米材料的形成过程中,AAO 膜孔壁的高表面效应与聚合物熔体或溶液的作用能,是形成一维纳米材料的决定性推动力,聚合物与纳米孔的极性相近原则在这里已经不再适用。该研究结果对模板法制备非极性聚合物纳米管有指导意义,有利于模板浸润法的发展。

参考文献

- [1] Martin C R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach[J]. *Science*, 1994, 266(23): 1961 - 1966.
- [2] Stewart S, Liu G J. Block copolymer nanotubes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(2): 340 - 344.
- [3] Steinhart M, Wendorff J H, Greiner A. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous template[J]. *Science*, 2002, 296(14): 1997 - 1997.
- [4] Martin S, Stephan S, Ralf B W. Curvature-directed crystallization of poly(vinylidene difluoride) in nanotube walls[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 3646 - 3652.
- [5] Zhang Z M, Wan M X. Composite films of nanostructured polyaniline with poly(vinyl alcohol)[J]. *Synthetic Metals*, 2002, 128: 83 - 89.
- [6] Cao H Q, Sheng D, Xu Z. Template synthesis and magnetic behavior of an array of cobalt nanowires encapsulated in polyaniline nanotubules[J]. *Adv Mater*, 2001, 13(2): 121 - 123.

(下转第 41 页)

1 实验部分

1.1 样品和主要试剂

小诺霉素发酵液,江西制药有限责任公司小诺霉素发酵车间;絮凝剂阳离子型聚丙烯酰胺,相对分子质量 9×10^7 ,山东淄博至胜化工厂。

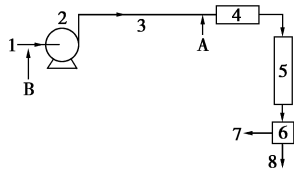
1.2 主要实验仪器

电脑恒流泵,DHL-A型,上海沪西分析仪器厂;管道离心泵,FQ-60C型,2 850 r/min,浙江丰球泵业有限公司;高效液相色谱仪,Waters 510,美国 Waters 公司;蒸发光散射检测器,Alltima 500ELSD型,美国 Alltech 公司;高速离心机,Anke TGL-16G,上海安亭科学仪器厂;数显恒速搅拌机,Senco S312,上海申生科技有限公司;紫外/可见光分光光度计,Unico UV2000型,上海尤尼柯仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 组合连续絮凝法

笔者提出的絮凝分离新技术,如图 1 所示。



1—发酵液;2—泵;3—管道;4—混合器;5—连续絮凝柱;
6—过滤器;7—滤液;8—滤渣
A—A法絮凝剂或酸入口;B—B法絮凝剂或酸入口

图 1 组合连续絮凝分离技术过程示意图

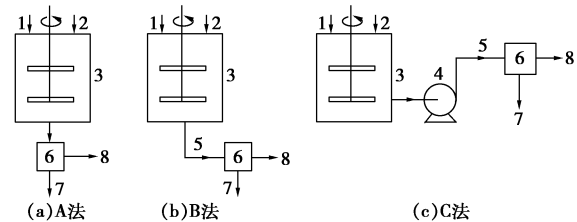
该研究的实验路线为:离心泵及管道输送发酵液→混合器混合→絮凝柱连续絮凝(取样测絮体沉降速率)→过滤(测过滤速率),絮凝剂和盐酸分别用恒流泵从混合器进口加入。混合器为文丘里管加静态混合器,絮凝柱为列管式结构(每根管的高径比在

3~3 000 选择),采用常压滤纸过滤,絮凝柱内流体体积流量为 1 L/min,柱内流体平均停留时间 10 min,絮凝剂阳离子型聚丙烯酰胺在絮凝柱内质量浓度为 70 mg/L,柱内流体 pH 为 3、温度 20℃。在该研究中,絮凝剂从混合器进口加入的操作方式称为“组合连续絮凝法 A”,絮凝剂从泵进口加入的操作方式称为“组合连续絮凝法 B”。

该方法用以考察絮凝剂在不同剪切力作用下的絮凝分离效果。絮凝剂在组合连续絮凝法 B 过程中所受剪切力比在组合连续絮凝法 A 中的大。

1.3.2 容器实验法

为了考察容器实验法中絮体在不同剪切力作用下其沉降、过滤速率的变化,设计如下 3 个实验过程,以便与组合连续絮凝法进行比较(见图 2)。



1—发酵液;2—絮凝剂或酸入口;3—间歇絮凝器(或兼高位槽);
4—泵;5—管道;6—过滤器;7—滤液出口;8—滤渣出口

图 2 容器实验法过程示意图

容器实验法 A:发酵液搅拌加入盐酸、絮凝剂→发酵液间歇絮凝(取样测絮体沉降速率)→过滤(测过滤速率)。

容器实验法 B:发酵液搅拌加入盐酸、絮凝剂→发酵液间歇絮凝→高位槽、管道输送(取样测絮体沉降速率)→过滤(测过滤速率)。

容器实验法 C:发酵液搅拌加入盐酸、絮凝剂→发酵液间歇絮凝→离心泵、管道输送(取样测絮体沉降速率)→过滤(测过滤速率)。

(上接第 39 页)

[7] 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.
[8] 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: 938 - 942.
[9] Huang K, Wan M X. Self-assembled polyaniline nanostructures with photoisomerization function[J]. Chem Mater, 2002, 14: 3486 - 3492.
[10] Moon S I, McCarthy T J. Template synthesis and self-assembly of nanoscopic polymer “pencils”[J]. Macromolecules, 2003, 36: 4253 - 4255.
[11] Ai S F, Lu G, He Q, *et al.* Highly flexible polyelectrolyte nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2003, 125: 11140 - 11141.

[12] Kim K K, Jin L L. Preparation of PPV nanotubes and nanorods and carbonized products derived therefrom[J]. Nano Letters, 2001, 1(11): 631 - 636.
[13] 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.
[14] Song G J, She X L, Fu Z F, *et al.* Preparation of hood 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.
[15] 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. ■