

聚酰亚胺纳米线阵列的制备及浸润机理研究

许云, 李林斌, 辜萍

(中国科学技术大学近代力学系, 中国科学院材料力学行为与设计重点实验室, 安徽合肥 230027)

摘要: 采用聚合物溶液浸润模板的物理方法, 以聚酰胺酸溶液为前驱体, 氧化铝膜为模板, 制备了聚酰亚胺纳米线阵列, 并用扫描电镜对纳米线阵列形貌进行表征. 通过测量纳米线阵列的高度来表征聚合物溶液在纳米管中的流动距离, 结果表明聚合物溶液在纳米尺度上的流动行为符合 Lucas-Washburn 方程. 并探讨了聚合物溶液浓度对浸润机理及纳米结构形成的影响, 有助于更好地控制模板中形成的纳米阵列结构.

关键词: 模板浸润法; 聚酰亚胺; 纳米线阵列; 浸润机理

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2010.10.002

Fabrication of polyimide nanowires array and research on the wetting mechanism

XU Yun, LI Linbin, GU Ping

(Key Laboratory of Material Mechanical Behavior and Design of the Chinese Academy of Sciences,
Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: Polyimide nanowire array was fabricated by wetting alumina templates using polyamic acid solution. SEM was employed to characterize the morphology of nanowires. The flow distance of polymer solution in nanochannels was investigated by measuring the length of generated polymer nanowires, which demonstrates that the flow behaviour of polymer solution on nanoscale is in accordance with Lucas-Washburn equation. The influence of polymer solution concentration on the wetting mechanism and formed structures was discussed to help better control the nanostructure in the template.

Key words: template wetting method; polyimide; nanowires array; wetting mechanism

0 引言

聚合物纳米线由于其在通信、能源、生物、医学等领域的广阔应用前景, 受到越来越多的关注. 目前制备纳米线的方法有电纺丝法、热压印、光刻蚀等等^[1-4], 但这些方法不但耗时、成本高, 且不适合制备高长径比的纳米线^[5]. 阳极氧化铝模板具有制备容易、成本低、孔道分布均匀等特点, 是制备形状高度

均匀、一维有序纳米材料的理想模板. 大部分聚合物溶液都具有相对较低的表面能(低于 $100 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), 氧化铝模板具有几百到几千 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 的表面能, 聚合物前驱体溶液在表面力的驱动下能很快浸润氧化铝模板, 因此模板浸润法是一种简单易行, 且成本较低的方法. 尽管已有不少关于模板浸润法制备聚合物纳米材料的工作, 但是关于聚合物溶液在纳米孔洞中的流动以及溶液浸润原理的研究工作

收稿日期: 2010-05-07; 修回日期: 2010-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(10302026)资助.

作者简介: 许云, 女, 1986年生, 硕士. 研究方向: 纳米材料及其力学性能. E-mail: xuimp@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 辜萍, 博士/副教授. E-mail: guping@ustc.edu.cn

却很少^[6-9]. 本文通过模板浸润法制备出聚酰亚胺纳米线阵列, 研究了聚合物溶液在纳米管中的流动行为, 并探讨了聚合物溶液的浸润机理.

1 实验

氧化铝模板的制备采用二步阳极氧化法. 将纯度为 99.999% 的铝片用丙酮溶液脱脂, 再在高氯酸与乙醇体积比为 1:4 的混合抛光液中抛光 30 s, 以消除试样表面的机械损伤和提高表面光洁度. 以 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液为电解液, 进行阳极氧化. 第一次氧化电压为 70 V, 为防止高压下电极击穿, 采用搅拌和冷却等措施, 氧化时间为 1 h. 将经过一次阳极氧化的铝片浸在磷酸(质量分数 6%)和铬酸(质量分数 1.8%)的混合液中, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 化学腐蚀 6 h 除去表面生成的氧化铝膜. 然后在与一次阳极氧化相同的条件下进行二次阳极氧化, 即可形成有序性高的氧化铝模板. 阳极氧化后, 先用 CuCl_2 溶液除去铝基底, 然后用质量分数 5% 的磷酸溶液通孔并扩孔.

将通孔的氧化铝模板超声清洗、烘干, 然后平放在聚酰胺酸 PAA 溶液表面, PAA 是以均苯四甲酸二酐与二氨基二苯基醚合成得到的预聚物. 表面能低的 PAA 溶液很快地在氧化铝模板表面铺展开来, 并在毛细管力的虹吸作用下进入模板孔洞. 浸润一段时间后, 将氧化铝模板移入烘箱中, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 1 h, 待溶剂挥发后, 升温到 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 固化 3 h. 固化后, 用 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液将氧化铝模板去除, 得到的纳米线阵列用场发射扫描电镜(型号-Sirion 200)表征.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 是氧化铝模板的扫描电镜照片, 从图中可看出, 模板的孔洞成规则的六边形结构, 且孔径均匀, 约为 100 nm. 图 2 为质量分数 20% 的聚酰胺酸溶液浸润 9, 7, 5 h 得到的纳米线阵列图, 相应纳米线长度为 88, 77, 62 μm . 聚酰亚胺纳米线的端部由于自身重力且长径比过大而倒伏在一起. 图 3 所示的是采用质量分数 10% 的聚酰胺酸溶液浸润 4 h 后得到的聚合物纳米颗粒附着在氧化铝模板上. 结果表明, 聚酰亚胺纳米线阵列在不需要任何加压装置驱动下, 可以通过控制模板的浸润时间得到不同高度的纳米线阵列. 聚合物溶液的浓度也对

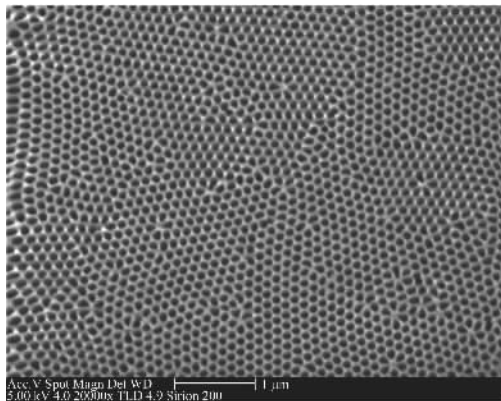


图 1 氧化铝模板的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of alumina template fabricated by two-step anodization

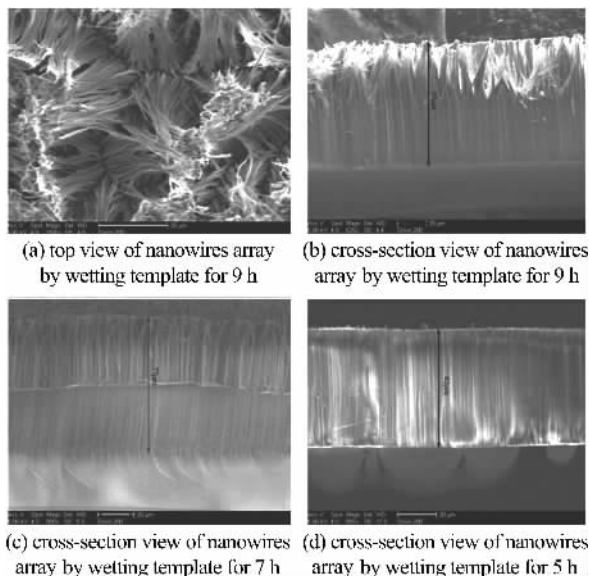


图 2 质量分数 20% 的聚酰胺酸溶液浸润得到的聚酰亚胺纳米线的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of polyimide nanowires by wetting template with 20% (mass fraction) polyamic acid solution

纳米孔洞中形成的结构产生影响, 浓度过低得到的聚合物不能形成纳米线, 而是以颗粒状或其他结构出现.

2.2 聚合物溶液在纳米孔洞中的流动速度预测

由于流体在纳米级孔径的流动会存在纳米尺度效应和表面效应, 传统的宏观状态下建立的流体力学方程不能准确地描述其流动行为, 因此研究人员通常采用分子动力学方法对流体在纳米孔内的流动进行模拟^[11-12]. 本文将纳米管中聚合物溶液的流动模型进行简化, 并推导了纳米管中流体运动速度. 假设聚合物在均匀的纳米管中流动, 聚合物无限供应,

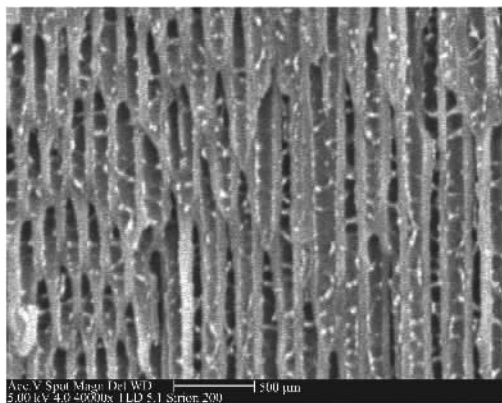


图 3 质量分数 10% 的聚酰胺酸溶液浸润 4 h 得到的氧化铝模板侧面 SEM 照片

Fig. 3 SEM image of alumina template obtained by wetting with 10% (mass fraction) dilute polyamic acid solution for 4 hours

管中无气泡,忽略末端效应及管壁的摩擦效应. 在纳米尺度下雷诺数,即惯性力与粘性力的比值 $(\rho uL/\eta)$ 非常小,惯性力作用相对于粘性作用可以忽略掉,式(1)中的非线性项 $\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}$ 便可忽略,得到式(2). 另外毛细管系数,即粘性力与表面张力的比值 $\eta u_0/\gamma$,也主导着纳米尺度的流动,对于毛细管系数小于 10^{-5} 的情况下,多孔介质中的流动是由毛细力主导驱动的. 纳米管的尺度远小于毛细管长度 (capillary length)

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

因此重力的影响便可以忽略^[15]. 在纳米尺度上各种力的大小关系如下:惯性力 \approx 重力 $<$ 粘性力 \ll 界面力^[16]. 综上所述,考虑沿着管轴方向的流动速率 u_z , 纳米管中的流速稳定且关于轴心对称,则式(3)可以简化成式(4),将 Young-Laplace 公式得到的毛细压力代入式中的总压力,积分得截面平均流速为式(5),与 Washburn^[17] 描述毛细驱动的流体的 Lucas-Washburn 公式(6)一致.

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right] = \nabla \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f} \quad (1)$$

$$\nabla p = \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f} \quad (2)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_z}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right] + \rho g_z \quad (3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \eta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \quad (4)$$

$$u_z = \frac{dL}{dt} = \frac{\gamma R \cos \theta}{4\eta L} \quad (5)$$

$$L \sim \left(\frac{\gamma R \cos \theta}{\eta} t \right)^{1/2} \quad (6)$$

式中, t 是浸润时间; L 为聚合物溶液在纳米管中的流动距离; R 为纳米管的管径; η 是聚合物溶液的粘度; θ 为溶液浸润纳米管时的接触角; γ 为溶液表面张力. 实验测得质量分数 20% 的聚酰胺酸溶液的剪切粘度为 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 表面张力为 48 mJ/m^2 , 而溶液在纳米管中的浸润角则无法原位观察到, 因此本文通过扫描电镜测量生成的纳米线的长度来间接表征聚合物溶液的流动距离, 并采用数据统计的方法得出纳米线长度与时间的关系. 聚酰亚胺在亚胺化过程中的收缩率很小, 所以这种近似是合理的. 图 4 描述的是纳米线的长度与浸润时间的关系, 从图中可知, 纳米线的长度与浸润时间基本满足 Lucas-Washburn 公式

$$dL/dt = R\gamma \cos \theta / (4\eta L)$$

即纳米线的长度与时间的平方根成正比关系. Yung 等也分别通过模拟和实验证明聚合物熔体或溶液在纳米尺度上的流动行为基本符合 Lucas-Washburn 方程^[11-14].

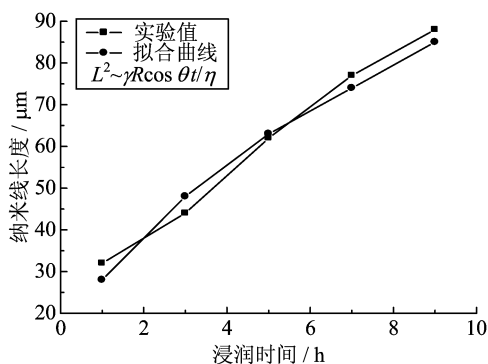


图 4 质量分数 20% 的聚酰胺酸溶液在孔径为 100 nm 的模板中浸润距离与时间的关系

Fig. 4 Relationship between the displacement of polyamic acid solution of 20% (mass fraction) in nanopores with diameter of 100 nm and wetting time

2.3 浸润机理

尽管目前通过溶液或熔体浸润法已制备出多种纳米线、纳米管^[18-22], 但对于模板浸润机理的研究还不透彻. 对于聚合物熔体浸润法, Zhang 等^[19] 提出了毛细浸润 (capillary wetting) 和前驱膜浸润 (precursor wetting) 两种机理, 分别得到纳米线和纳米管结构. 而聚合物溶液的浸润是个很复杂的问

题,其中聚合物溶液的浓度是一个最主要的因素.对于聚合物溶液,一般浓度越高,粘度越高.高浓度的聚合物溶液一般都表现出与熔融聚合物一样的流变性能,因此固化后去模板得到的聚合物纳米阵列形貌结构可能和由聚合物熔融物得到的纳米阵列相似.另外,高浓度的聚合物溶液中的高分子链相互缠绕,溶剂则填充了高分子链间的空隙,充当了增塑剂的作用,因此也有单个分子从溶液中脱离出来形成前驱膜的可能.对于聚合物溶液,毛细浸润只有在溶液粘度足够高使单个分子不能脱离基体时才发生.对于低浓度聚合物溶液, Li 等^[20]提出了多次浸润的机理,他们认为质量分数 2.5% 的聚苯乙烯溶液首先以前驱膜浸润的方式在管壁形成一层膜,但是这种状态只是动力学稳定,而不是热力学稳定^[21],所以浸润过程仍然继续进行,直到溶剂挥发完才停止.同样 She 等^[22]也根据制备出的纳米管端部梯度形状得出多次浸润的机理.

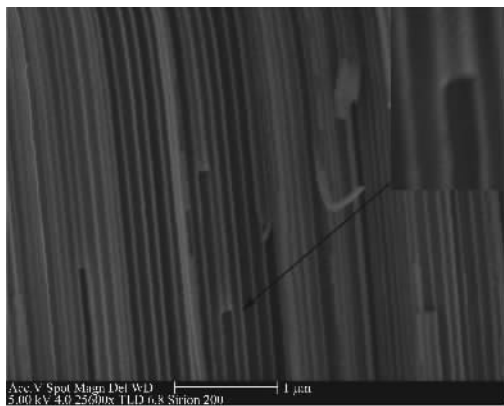


图 5 质量分数 20% 的聚合物溶液浸润的氧化铝模板的横截面

Fig. 5 SEM image of cross section of nanopores with 20% (mass fraction) polymer solution filled in

本实验结果证明了两种浸润机理的存在,如图 5 和图 3 所示.图 5 所示的结果为质量分数 20% 的溶液浸润后得到的氧化铝模板横截面.从图中箭头所指部分可以看出,溶液是以端部为月牙状的柱体在纳米管中前行的,这可能是毛细浸润的结果,也可能是雷利不稳定(Rayleigh instabilities)^[23]的结果,固化后得到的纳米线阵列如图 2(a)所示.而对于质量分数 10% 的聚酰胺酸溶液浸润 4 h 后得到的如图 3 所示的纳米粒子,是由于稀溶液以前驱膜方式浸润,固化后形成的聚合物分子不足以填充整个纳米孔,因此得到的结构为纳米粒子.

3 结论

本工作采用聚合物溶液浸润模板法得到了聚酰亚胺纳米线阵列. PAA 溶液在毛细力的驱动下进入模板孔洞,固化后得到纳米线阵列. 聚合物溶液在纳米孔洞中的流动行为可以用 Stokes 流动来简化描述,推导出的平均流速与 Lucas-Washburn 公式描述的一致. 模板中形成的聚合物纳米结构由聚合物溶液的浓度决定:当聚合物溶液以毛细浸润法浸润,且固化后的聚合物分子足以填充纳米管时,则得到纳米线;反之,低浓度的聚合物溶液浸润后,由于固化得到的聚合物分子不足以填充纳米管而形成纳米粒子或其他结构.对聚合物溶液流速的预测与浸润机理的探讨有助于更好地控制形成的纳米结构,为下一步测试聚合物纳米线阵列的力学性能奠定基础.

参考文献(References)

- [1] Geim A K, Dubonos S V, Grigorieva I V, et al. Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair [J]. *Nature Materials*, 2003, 2 (7): 461-463.
- [2] Zhang F L, Tobias N, Olle I. Conducting polymer nanowires and nanodots made with soft lithography [J]. *Nano Letters*, 2002, 2 (12): 1 373-1 377.
- [3] Elfström N, Karlström A E, Linnros J. Silicon nanoribbons for electrical detection of biomolecules [J]. *Nano Letters*, 2008, 8 (3): 945-949.
- [4] Shui J, Li J C M. Platinum nanowires produced by electrospinning [J]. *Nano Letters*, 2009, 9 (4): 1 307-1 314.
- [5] Cao G, Liu D. Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 136 (1/2): 45-64.
- [6] Song Guojun, She Xilin, Fu Zhifeng, 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): 3 324-3 328.
- [7] She Xilin, Song Guojun, Li Jianjiang, et al. Non-polar polymer nanotubes and nanowires fabricated by wetting anodic aluminium oxide template [J]. *Polymer Journal*, 2006, 38(7): 639-642.
- [8] She Xilin, Song Guojun, Li Jianjiang, 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(5): 1 209-1 214.
- [9] Steinhart M. Supramolecular organization of polymeric materials in nanoporous hard templates [J]. Advances in Polymer Science, 2008, 220: 123-187.
- [10] Dimitrov D I, Milchev A, Binder K. Capillary rise in nanopores; molecular dynamics evidence for the Lucas-Washburn equation. [J]. Physical Review Letters, 2007, 99 (5): 054501, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.054501.
- [11] Ahadian S, Kawazoe Y. A molecular dynamics approach to examine the kinetics of the capillary imbibition of a polymer at nanoscale [J]. Colloid & Polymer Science, 2009, 287: 961-967.
- [12] Yung K L, Kong J, Xu Y. Studies on flow behaviors of polymer melts in nanochannels by wetting actions [J]. Polymer, 2007, 48: 7 645-7 652.
- [13] Knorr K, Huber P, Wallacher D. Thermodynamic and structural investigations of condensates of small molecules in mesopores [J]. International Journal of Research in physical Chemistry & Chemical Physics, 2008, 222: 257-285.
- [14] Swickrath M J, Mann J A, Wnek G E. Surface-directed Capillary flow systems [M] //Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics. Springer, 2008: 1 922-1 932.
- [15] Shui L, Eijkel J C T, van den Berg A. Multiphase flow in micro-and nanochannels [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 121: 263-276.
- [16] Rauscher M, Dietrich S. Wetting phenomena in nanofluidics [J]. Annual Review of Materials Research, 2008, 38:143-172.
- [17] Washburn E W. The dynamics of capillary flow [J]. Physical Review, 1921, 17(3): 273-283.
- [18] 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): 37-39.
- [19] Zhang M, Priyanka D, Chen J T, et al. Wetting transition in cylindrical alumina nanopores with polymer melts [J]. Nano Letters, 2006, 6(5): 1 075-1 079.
- [20] Li Xiaoru, Wang Yiqian, Song Guojun, et al. Fabrication of patterned polystyrene nanotube arrays in an anodic aluminum oxide template by photolithography and the multiwetting mechanism [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113 (36): 12 227-12 230.
- [21] Steinhart M, Wendorff J H, Wehrspohn R B. Nanotubes la carte; Wetting of porous templates [J]. ChemPhysChem, 2003, 4(11): 1 171-1 176.
- [22] She Xilin, Song Guojun, Feng Jiang, et al. Preparation of ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer nanotubes by wetting of anodic alumina oxide (AAO) method[J]. Journal of Porous Materials, 2009, 16(3): 267-271.
- [23] Chen J T, Zhang M, Russell T P. Instabilities in nanoporous media [J]. Nano Letters, 2007, 7 (1): 183-187.