

模板表面对间规聚苯乙烯在纳米模板中结晶取向的影响

李萌 吴慧 黄燕 苏朝晖*

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘要 以偏振显微红外光谱方法研究间规聚苯乙烯(sPS)在阳极氧化铝(AAO)模板孔洞内的结晶取向行为。以正己基三甲氧基硅烷修饰AAO模板孔洞表面,使其烷基化,探索表面性质对不同尺寸孔洞内sPS结晶取向的影响。结果表明,sPS在255℃温度下结晶,而且随孔洞尺寸的减小,纳米孔洞内sPS分子链的垂直取向程度均降低,并且相同孔径尺寸下在表面烷基化的孔洞内sPS晶区分子链的垂直取向程度更低。这些现象可归因于分子链与孔壁间相互作用的不同导致孔壁表面对晶核取向的诱导。

关键词 纳米孔洞,表面性质,结晶,取向

中图分类号:O631.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)12-1406-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.20449

近年来,纳米结构(如纳米棒、纳米管和纳米线等)由于在微电子、机械、光学和生物医药等领域的应用前景引起了人们的兴趣。在这些纳米结构中分子的排列方式决定其力学性能、电传输性能、热传导性能以及光学性能等^[1-5],而对于半晶性聚合物而言,晶区的结构对其物理性质有重要影响,因此研究聚合物分子在纳米结构中结晶的取向行为尤为重要^[6-7]。纳米圆柱已经成为研究聚合物受限结晶的经典例子^[8-11],其中多孔阳极氧化铝(AAO)模板拥有刚性、尺寸单分散、具有良好热稳定性的柱状孔洞,孔洞内聚合物分子链的两端均可自由运动,是研究聚合物在受限环境下结晶取向行为的理想模板,并被广泛使用^[12]。

研究表明,高分子链在受限空间内的结晶取向与其成核方式、成核能力和结晶过程密切相关^[9,13-15]。在异相成核主导的晶体生长过程中,只有生长方向和AAO模板管壁平行的晶体才能长大结晶,而生长方向与AAO模板管壁垂直的其生长过程很快被抑制,导致大部分晶体中分子链和AAO模板垂直取向。例如,在AAO模板中聚偏氟乙烯(PVDF)结晶时,与其相连的本体膜中的球晶在膜与孔洞界面处呈放射状生长,只有其最快增长方向与孔洞方向一致的片晶才能顺利进入纳米棒并继续长大,因此产生高度取向的晶体^[8,13]。而在较大过冷度下,由于均相成核,纳米孔洞中与本体内同时产生大量无规取向的晶体,高分子链并没有明显的取向^[9]。近期计算机模拟高分子链在二维受限空间下的取向结果表明,高温下,当高分子与受限管壁间存在较为中性的排斥相互作用时,高分子链的取向倾向于平行排列^[16]。

在我们前期的研究中发现,除了结晶温度外,AAO模板的孔径与管壁表面能对高分子的结晶成核方式、成核能力和结晶过程有重大影响^[9,17-18],但这些因素如何影响高分子链在孔洞内的取向行为尚不清楚。因此,本文用烷基修饰AAO模板表面,并用显微FTIR的偏振模式研究间规聚苯乙烯(sPS)在孔洞内结晶后分子链的取向,探索了表面性质及AAO模板的孔径对受限结晶的sPS分子链取向行为的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Model 200型液滴形状分析仪(美国Ramè-Hart公司);ESCALAB 250型X射线光电子能谱仪(英国

2012-10-07 收稿,2012-10-15 修回

国家自然科学基金资助项目(20774097)

通讯联系人:苏朝晖,研究员;Tel:0431-85262854; Fax:0431-85262126; E-mail:zhisu@ciac.jl.cn; 研究方向:高分子表面与界面,高分子谱学

ThermoVG 公司); FEL XL30 ESEM 型场发射扫描电子显微镜(荷兰 Philips 公司);配有 Hyperion 3000 显微镜的 IFS 66V/S 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司);200 型线偏振器(英国 Specac 公司)。

200 nm AAO 模板(英国 Whatman 公司),80 和 32 nm AAO 模板(自制);正己基三甲氧基硅烷(美国 Gelest 公司);间规聚苯乙烯(sPS,美国 Dow 公司), M_w 约为 260000; Milli-Q 超纯水(电导率 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$);甲苯、四氢呋喃、四氯化碳、乙醇和氢氧化钠均为分析纯试剂。

1.2 AAO 模板的修饰

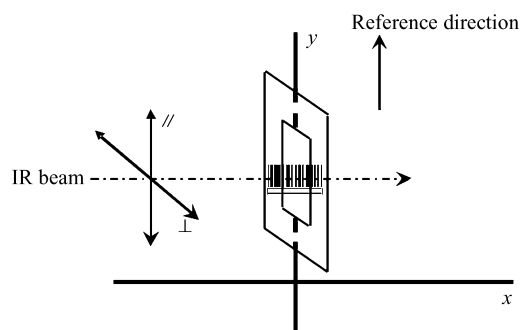
将 AAO 模板分别置于四氢呋喃和四氯化碳中超声 2 min,干燥后转移到自制反应器内,在反应器底部注入少量的正己基三甲氧基硅烷, N_2 气保护下在 120 $^\circ\text{C}$ 使硅烷蒸气与模板表面的铝羟基反应 72 h^[19],得到表面烷基化的 AAO 模板。而后,依次在甲苯、乙醇、 $V(\text{水}):V(\text{乙醇})=1:1$ 的混合液和水中各超声 2 min,除去模板表面物理吸附的硅烷。

1.3 sPS 纳米棒的制备

将上述修饰过的模板与未修饰模板置于 sPS 热压膜上,在 N_2 气保护下 300 $^\circ\text{C}$ 加热 1 h,sPS 熔体进入模板孔洞生长形成纳米棒,然后在 255 $^\circ\text{C}$ 退火 2 h,再将样品淬冷得到结晶的 sPS 纳米棒-本体复合膜。将此膜浸泡于氢氧化钠溶液(1 mol/L)中除去 AAO 模板,得到底部有本体膜支撑的纳米棒阵列。

1.4 结构表征

选择体积为 3 μL 的水滴在 25 $^\circ\text{C}$ 下测量 AAO 模板表面水接触角,报道的接触角数值为 5 个测试值的平均。将获得的纳米棒阵列纵向切片,进行偏振红外测试,以纳米棒的长轴方向为参考方向^[20],确定红外光的偏振方向,如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Polarized IR measurement

偏振红外测试区间为 4000 ~ 600 cm^{-1} ,分辨率 2 cm^{-1} ,每个谱图为 256 次扫描累加获得。样品中聚合物分子链的取向程度可由取向函数 F (式(1))计算获得,其中二向色性比 $R = A_{//}/A_{\perp}$,式中, $A_{//}$ 和 A_{\perp} 分别为平行偏振和垂直偏振条件下的吸收峰面积。

$$F = \frac{3\langle \cos^2\theta \rangle - 1}{2} = \frac{R - 1}{R + 2} \times \frac{R_0 + 2}{R_0 - 1} \quad (1)$$

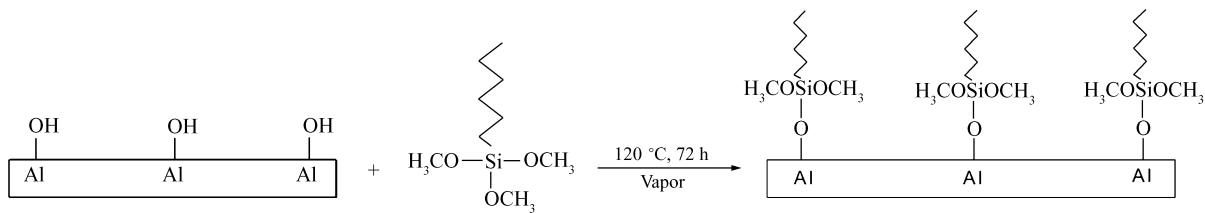
θ 为聚合物分子链与参考方向间的夹角(即取向度); $R_0 = 2\cot^2\alpha$, α 为谱峰对应的基团振动跃迁偶极矩与分子链轴的夹角^[21]。选择由 CH_2 、 CH 基团和 CC 骨架伸缩振动产生的全反式构象特征峰 1224 cm^{-1} ,计算晶区 sPS 的取向,该峰的振动跃迁偶极矩平行于 sPS 分子链主轴(即 $\alpha = 0^\circ$)。取向度数值为 3 次重复制样的平均结果,而各样品的取向度数值又为任意切取 7 条阵列的平均。

2 结果与讨论

2.1 模板表面接触角的测试

AAO 模板表面所带的铝羟基($\text{Al}-\text{OH}$)可与正己基三甲氧基硅烷的甲氧基($-\text{OCH}_3$)反应,获得表面带有己基链的修饰模板,其反应过程如 Scheme 2 所示。 Al_2O_3 为高表面能材料,水滴较易在其上铺展,修饰后烷基链的存在会降低模板表面能,相应地表面水接触角就会增加。实验观察到未经修饰的 3 种孔径 AAO 模板表面接触角均小于 65 $^\circ$,而经过修饰后的模板接触角增大至 100 $^\circ$ 以上。以 200 nm 模板为

例(图 1),未修饰的模板表面接触角为 $(16.8 \pm 1.1)^\circ$,修饰后的接触角增加至 $(133.8 \pm 1.6)^\circ$ 。所测 5 个区域接触角数值偏差在 2° 以内,说明己基链在模板表面分布较为均匀。



Scheme 2 Reaction of AAO template surface with *n*-hexyltrimethoxysilane

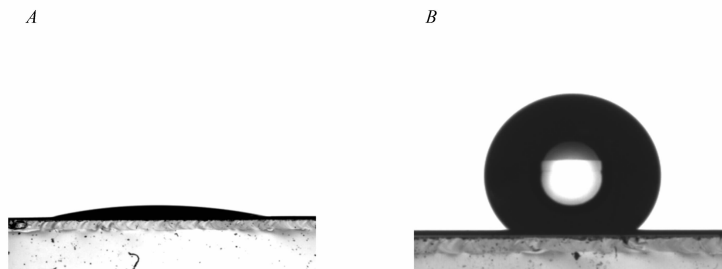


图 1 200 nm AAO 模板修饰前(A)和修饰后(B)的静态接触角照片

Fig. 1 Images of water static contact angle on pristine(A) and modified(B) 200 nm AAO surface

2.2 模板表面元素含量的表征

为了确定烷基化反应是否同时在 AAO 模板孔洞内部发生,本文用 XPS 对 AAO 模板截面进行了元素分析。图 2 为修饰前后 200 nm AAO 模板截面的能谱图,其中位于 540、284.6、128 和 74 eV 的峰分别为 O1s、C1s、Al2s 与 Al2p 峰,而修饰后模板的谱图中在 102 eV 出现了一个强度较弱的 Si2p 峰(图 2 谱线 b,插图为放大后更为清晰的 Si2p 峰),表明模板孔洞表面已被烷基链修饰。修饰模板表面与截面元素含量归纳于表 1。XPS 和水接触角的数据表明,在模板表面和内部均发生了烷基化反应,修饰与未修饰的 AAO 模板可为聚合物在纳米孔洞中的受限结晶提供差异表面环境。

表 1 修饰的 AAO 模板表面与截面 Si 元素含量

Table 1 Si content in the surface and cross section of the modified AAO template

Pore diameter/nm	<i>w</i> (Si)/%	
	Surface	Cross section
200	4.8 ± 0.2	2.1 ± 0.1
80	3.9 ± 0.9	1.9 ± 0.1
32	3.2 ± 0.3	1.9 ± 0.1

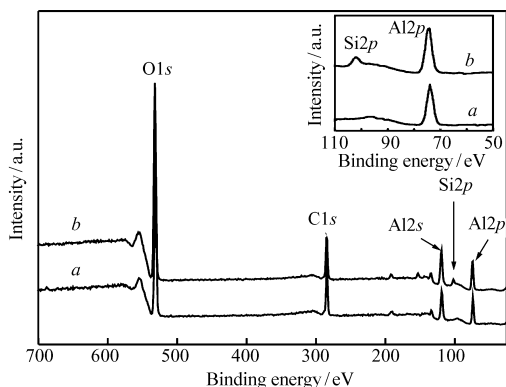


图 2 未修饰(a)与修饰(b)的 200 nm 模板截面的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS survey spectra of the cross-section of pristine(a) and modified(b) templates with pore size of 200 nm

2.3 模板与纳米棒形貌的表征

图 3 为 200 nm 模板及其制备的 sPS 纳米棒阵列形貌图。从模板侧面看(图 3A 和图 3C),修饰前后孔洞尺寸与内部结构均无明显变化。在外观形貌无差别的修饰与未经修饰模板内,sPS 熔体润湿孔洞并开始生长,一段时间后到达孔洞顶端获得长度一致的纳米棒。由 2 种模板所得纳米棒形貌无差别(图 3B 和图 3D),尺寸均一,并且纳米棒间的平行排列可保证由偏振红外计算分子链取向度的准确性。

2.4 纳米棒内晶区分子链的取向

200 nm 的 sPS 纳米棒和底部本体膜的偏振红外谱图如图 4 所示。由图 4 可见,sPS 本体的垂直与平

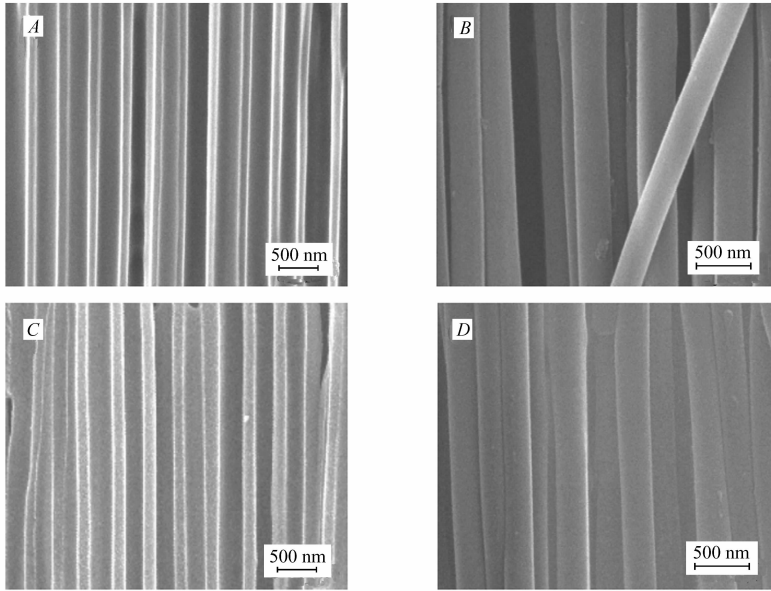


图 3 200 nm 未修饰(A)与修饰模板(C)及由二者制备的 sPS 纳米棒(B,D)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of pristine(A) and modified(C) templates with pore size of 200 nm and sPS nanorods(B, D) prepared from the two templates respectively

行谱图几乎完全重合(图 4 谱线 a),说明膜内分子链无优先取向。在 sPS 纳米棒的偏振谱图(图 4 谱线 b 和 c)中,发现垂直谱带 1334 、 1028 和 1004 cm^{-1} 在平行谱图中的吸收强于其在垂直谱图中的吸收,而平行谱带 1224 、 911 和 858 cm^{-1} 在垂直谱图中的吸收则较强^[22-23],这意味着 sPS 分子链垂直于参考方向(即纳米棒长轴方向)。源自未修饰孔洞的 sPS 纳米棒其 1224 cm^{-1} 谱峰在垂直与平行谱图中的强度差异明显大于修饰孔洞内的纳米棒,表明未修饰孔洞内晶区分子链的垂直取向程度更大。

根据取向函数(式(1))计算,得到在 200、80 和 32 nm 孔洞内晶区分子链的平均取向度(表 2)。在 $255 \text{ }^\circ\text{C}$ 下异相成核占主导,孔洞内的晶体为长入的晶体和孔壁表面形成的晶核生长的贡献^[9,18]。本体长入的晶体贡献占主导,因受到孔洞尺寸的限制其主要生长为垂直取向的晶体^[13],分子链垂直于纳米棒长轴取向,表现为表 2 中的取向度均大于 54.7° (分子链完全无规时取向度为 54.7°)。在相同尺寸的修饰孔洞内晶区分子链的垂直取向程度明显低于未修饰孔洞(表 2)。根据计算机模拟的结果^[24],聚合物在高温下异相成核结晶,在光滑表面产生与受限程度无关的侧立(edge-on)片晶,片晶内分子链与基底表面平行;因黏性表面对聚合物的自由运动有强烈限制,侧立片晶的生长受到抑制,此时分子链与基底表面垂直的平躺(flat-on)片晶对结晶起了主要的贡献,但当受限尺度超出聚合物线团尺寸时,平躺片晶则不再占主导,侧壁可产生多种取向的片晶。联系我们的实验体系,修饰后的低表面能孔壁与 sPS 分子链相互作用较弱,相当于计算机模拟中的中性光滑侧壁^[24],在结晶过程中,表面诱导产生的晶核最终生长为侧立片晶(Scheme 3B);而未修饰孔壁具有较高的表面能,与 sPS 分子链的相互作用较强,相当于计算机模拟中的黏性侧壁,实验所选 sPS(M_w 约为 260000)的回转半径 R_g 为 12.8 nm ^[25],

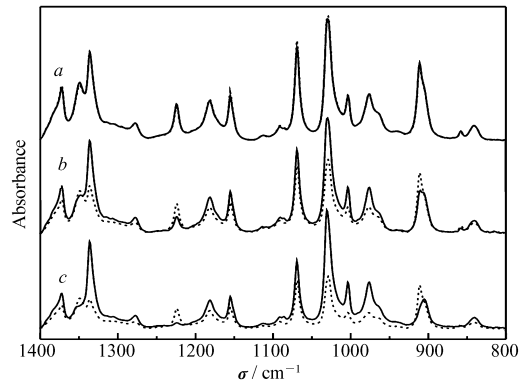


图 4 sPS 本体膜(a)与源自修饰模板(b)、未修饰模板(c)的 200 nm 纳米棒在 $1400 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 区域的偏振红外谱图

Fig. 4 Polarized IR spectra of sPS bulk film(a) and 200 nm nanorods from modified(b) and pristine(c) templates in the range of $1400 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$

(solid lines are parallel spectra, and dotted lines represent perpendicular spectra)

即使最小的 32 nm AAO 模板其孔径已超过该聚合物的线团尺寸,因此,在未修饰的孔洞内结晶没有特定取向。修饰孔洞表面生长的侧立片晶(分子链平行于纳米棒长轴)降低了总体的垂直取向,而未修饰的孔壁上无优势取向的片晶只略微减弱了此类晶体对垂直取向的贡献。正是由于表面对形成晶核方向的诱导作用导致了修饰孔洞内晶区分子链的垂直取向程度明显低于未修饰孔洞。

随孔洞尺寸减小,sPS 晶区分子链的垂直取向度逐渐降低(表 2),这种降低在未修饰孔洞中表现得更为明显。这是由于孔洞尺寸减小,其比表面增大,表面诱导晶核的贡献比例增大,使得 2 种孔洞内晶区分子链的垂直取向程度均降低。在孔洞尺寸减小的过程中,修饰孔洞表面产生的侧立片晶在垂直于孔壁方向上的生长更易受到孔壁的阻滞^[16],因此晶区分子链垂直取向度降低的幅度要小。

表 2 修饰模板与未修饰模板孔洞内 sPS 晶区分子链取向度

Table 2 Orientation degree of sPS chains of crystalline region in the nanopores of pristine and modified templates

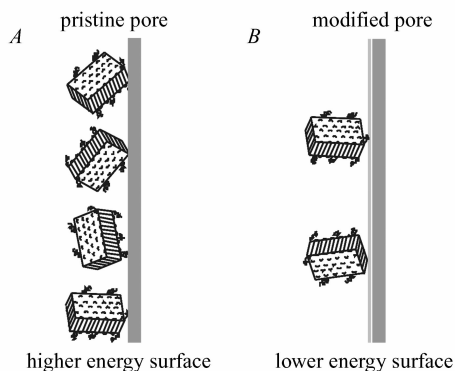
Pore diameter/nm	Pristine AAO/(°)	Modified AAO/(°)
200	75.1 ± 0.8	65.7 ± 2.0
80	73.3 ± 2.6	65.5 ± 2.0
32	66.3 ± 2.0	63.8 ± 3.1

3 结 论

利用烷基化反应成功修饰了不同孔径的 AAO 模板,获得了表面性质不同的孔洞。偏振显微红外光谱法研究孔洞内 sPS 晶区的分子链取向发现,分子链垂直于孔洞内所形成纳米棒的长轴取向,在表面烷基化的孔洞内晶区分子链的垂直取向度始终低于未修饰孔洞,并且在 2 种性质的孔洞中该垂直取向度均随着孔洞的减小而降低,说明孔壁的表面性质对产生晶核的方向有重要影响。这些结果可能对理解聚合物在受限下的结晶行为和设计新型聚合物纳米器件提供指导。

参 考 文 献

- [1] Cuenot S, Demoustier-Champagne S, Nysten B. Elastic Modulus of Polypyrrole Nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, **85**(8): 1690-1693.
- [2] Martin C R. Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures[J]. *Acc Chem Res*, 1995, **28**(2): 61-68.
- [3] Du F, Scogna R C, Zhou W, et al. Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity [J]. *Macromolecules*, 2004, **37**(24): 9048-9055.
- [4] Cao B Y, Li Y W, Kong J, et al. High Thermal Conductivity of Polyethylene Nanowire Arrays Fabricated by an Improved Nanoporous Template Wetting Technique[J]. *Polymer*, 2011, **52**(8): 1711-1715.
- [5] Rodd C M, Agarwal R. Enhancement of Interfacial Polymer Crystallinity Using Chromism in Single Inorganic Nanowire-Polymer Nanohybrids for Photovoltaic Applications[J]. *Nano Lett*, 2011, **11**(8): 3460-3467.
- [6] Skedros J G, Dayton M R, Sybrowsky C L, et al. The Influence of Collagen Fiber Orientation and Other Histocompositional Characteristics on the Mechanical Properties of Equine Cortical Bone[J]. *J Exp Biol*, 2006, **209**(15): 3025-3042.
- [7] Chan K H K, Wong S Y, Li X, et al. Effect of Molecular Orientation on Mechanical Property of Single Electrospun Fiber of Poly [(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] [J]. *J Phys Chem B*, 2009, **113**(40): 13179-13185.
- [8] Steinhart M, Senz S, Wehrspohn R B, et al. Curvature-Directed Crystallization of Poly(vinylidene difluoride) in Nanotube Walls[J]. *Macromolecules*, 2003, **36**(10): 3646-3651.
- [9] Wu H, Wang W, Yang H X, et al. Crystallization and Orientation of Syndiotactic Polystyrene in Nanorods [J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(12): 4244-4249.



Scheme 3 Illustration of the orientation of surface-induced crystals in pristine (A) and modified (B) nanopores

- [10] Shin K, Woo E, Jeong Y G, *et al.* Crystalline Structures, Melting, and Crystallization of Linear Polyethylene in Cylindrical Nanopores[J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(18):6617-6623.
- [11] Liu Y, Cui L, Guan F, *et al.* Crystalline Morphology and Polymorphic Phase Transitions in Electrospun Nylon-6 Nanofibers [J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(17):6283-6290.
- [12] Li A, Müller F, Birner A, *et al.* Hexagonal Pore Arrays with a 50 ~ 420 nm Interpore Distance Formed by Self-Organization in Anodic Alumina[J]. *J Appl Phys*, 1998, **84**(11):6023-6026.
- [13] Steinhart M, Göring P, Dernaika H, *et al.* Coherent Kinetic Control over Crystal Orientation in Macroscopic Ensembles of Polymer Nanorods and Nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, **97**(2):027801.
- [14] Huang P, Zhu L, Cheng S Z D, *et al.* Crystal Orientation Changes in Two-Dimensionally Confined Nanocylinders in a Poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene/Polystyrene Blend[J]. *Macromolecules*, 2001, **34**(19):6649-6657.
- [15] Nojima S, Ohguma Y, Kadena K I, *et al.* Crystal Orientation of Poly(ϵ -caprolactone) Homopolymers Confined in Cylindrical Nanodomains[J]. *Macromolecules*, 2010, **43**(8):3916-3923.
- [16] Ma Y, Hu W, Hobbs J, *et al.* Understanding Crystal Orientation in Quasi-One-Dimensional Polymer Systems [J]. *Soft Matter*, 2008, **4**(3):540-543.
- [17] Wu H, Wang W, Huang Y, *et al.* Polymorphic Behavior of Syndiotactic Polystyrene Crystallized in Cylindrical Nanopores [J]. *Macromolecules*, 2008, **41**(20):7755-7758.
- [18] Li M, Wu H, Huang Y, *et al.* Effects of Temperature and Template Surface on Crystallization of Syndiotactic Polystyrene in Cylindrical Nanopores[J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(12):5196-5200.
- [19] Stafford C M, Fadeev A Y, Russell T P, *et al.* Controlled Adsorption of End-Functionalized Polystyrene to Silicon-Supported Tris(trimethylsiloxy)silyl Monolayers[J]. *Langmuir*, 2001, **17**(21):6547-6552.
- [20] Wu H, Wang W, Huang Y, *et al.* Orientation of Syndiotactic Polystyrene Crystallized in Cylindrical Nanopores [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2009, **30**(3):194-198.
- [21] Koenig J L. Spectroscopy of Polymers [M]. New York: Elsevier Science, 1999:53-68.
- [22] Reynolds N M, Hsu S L. A Normal Vibrational Analysis of Syndiotactic Polystyrene[J]. *Macromolecules*, 1990, **23**(14):3463-3472.
- [23] Torres F J, Civalleri B, Pisani C, *et al.* Normal Vibrational Analysis of a *trans*-Planar Syndiotactic Polystyrene Chain[J]. *J Phys Chem B*, 2007, **111**(23):6327-6335.
- [24] Ma Y, Hu W, Reiter G. Lamellar Crystal Orientations Biased by Crystallization Kinetics in Polymer Thin Films [J]. *Macromolecules*, 2006, **39**(15):5159-5164.
- [25] Benoit H. Determination of Polymer Chain Conformation in Amorphous Polymers[J]. *J Macromol Sci B*, 1976, **12**(1):27-40.

Effect of Template Surface Property on Crystal Orientation of Syndiotactic Polystyrene in Nano Template

LI Meng, WU Hui, HUANG Yan, SU Zhaohui*

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Crystallization and orientation behaviors of syndiotactic polystyrene (sPS) were investigated by polarized micro-FTIR. Surface of anodized aluminum oxide (AAO) templates was modified *via* a vapor phase reaction using *n*-hexyltrimethoxysilane to yield an *n*-alkane template surface, and effect of template surface property on crystal orientation of sPS in the nanopores of various diameters was studied. After isothermally crystallized at 255 °C, sPS chains in the crystals adopted a perpendicular orientation with respect to the pore direction of nanopores. The degree of orientation was found to decrease with the pore diameter, and was lower in the modified nanopores than in the pristine ones of the same pore diameter. This could be attributed to the surface induced nucleation, the orientation of which affected by interactions between sPS chains and the pore surface of different properties.

Keywords nanopores, surface property, crystallization, orientation