

聚乙烯在氧化铝模板中的结晶与取向行为*

吴 慧 王 巍 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中国科学院研究生院 长春 130022)

摘 要 用多孔阳极氧化铝(AAO)模板制备了直径为 200 nm 的聚乙烯(PE)纳米纤维,并用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、偏光显微镜(PLM)和 X-射线衍射(XRD)方法研究了 PE 在二维圆柱状受限条件下的结晶与取向行为。FTIR 研究表明,由于模板的限制作用,PE 纳米纤维的结晶度低于本体。同时,PE 纳米纤维晶体的 *b* 轴平行于模板孔洞的方向取向,而 *a* 轴垂直于孔洞的方向取向。XRD 结果进一步证明,在纳米孔洞中 PE 晶体的 *b* 轴平行于纳米孔洞方向。PLM 结果表明,在结晶过程中,晶体主要是在模板与本体的界面处成核,然后晶体呈发散状向本体和纳米纤维中竞争生长。由于 PE 晶体的 *b* 轴是其生长速率最快的方向,在本体中形成典型的环带球晶形貌;而在二维圆柱受限条件下,只有沿孔洞方向生长的晶体才能增长,而其它生长方向则受到抑制,造成 PE 晶体的 *b* 轴沿孔洞方向优先取向。

关键词 取向, 结晶, 阳极氧化铝模板, 聚乙烯纳米纤维

近年来,聚合物在受限条件下的结晶与取向行为引起了人们的广泛关注^[1~20],很多研究者利用有机^[2~9]或无机^[10~16]材料作为模板研究了聚合物在纳米柱状二维受限条件下的形态。在有机模板中,由于嵌段共聚物体系发生强相分离,非晶嵌段生成连续相,而半结晶性的聚合物嵌段形成纳米圆柱,用此可以研究聚合物在非晶基体中的结晶与取向行为。例如,在聚苯乙烯-*b*-聚环氧乙烷(PS-*b*-PEO)二嵌段共聚物中,PEO 晶体在纳米圆柱中的取向行为依赖于结晶温度,随着结晶温度的升高,其分子链(晶体的 *c* 轴方向)逐渐向垂直于纳米柱的方向偏转^[4,8]。在 PS 基质中,聚-ε-戊内酯(poly(ε-valerolactone))晶体在纳米柱中主要在界面处成核,微区界面能显著加快聚合物的结晶速率^[9]。除了利用嵌段共聚物的非晶组分作为限制基质以外,无机的多孔阳极氧化铝(AAO)模板也是一种绝好的研究聚合物受限行为的模板。AAO 模板具有紧密六方排列的纳米孔洞,其孔径可以通过氧化的条件加以控制,可以用来研究聚合物在从微米到纳米尺度下的受限行为。相对于有机模板而言,AAO 模板中无机氧化铝的刚性和热稳定性提供了很好的二维受限环境。Steinhart 等^[10,11]和 Shin 等^[13,14]用 XRD 和 DSC 分别研究了聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚乙烯(PE)在 AAO 模板中的取向行为,发现晶体的 *b* 轴平行于纳米孔洞

方向取向,并且结晶过程主要由成核所控制。另外,计算机模拟也常用来研究聚合物在柱状相中的取向行为^[21,22]。

FTIR 对分子链的构象和排列方式非常敏感,被广泛用来研究聚合物的结晶和取向。在以前的工作中,我们研究了间规聚苯乙烯(*s*-PS)在 AAO 模板中的形态^[12]。为了能够对聚合物在二维柱状条件下受限行为有一个更深入的认识,在本文中我们用 PE 熔体润湿 AAO 模板,制备了直径为 200 nm 的 PE 纳米纤维,并用 FTIR、PLM 和 XRD 等方法研究了 PE 在 AAO 模板中的结晶与取向行为。

1 实验部分

1.1 材料

多孔阳极氧化铝模板(AAO,孔径 200 nm,厚约 60 μm)购自 Whatman 公司;高密度聚乙烯购自 Aldrich 公司(熔融指数为 36 g/10 min)。

1.2 样品制备方法

用热压法将 PE 颗粒在 185 °C 下压制厚约 180 μm 的薄膜。

在 THMS-600 型热台(Linkam 公司)上处理样品,样品热处理程序如下。将 AAO 模板置于 PE 薄膜上,在氮气保护下,升温至 185 °C 并熔融 30 min,然后降至 120 °C 并等温结晶 2 h,再降至室温,过程中的升降温速率均为 120 K/min。

*2008-08-05 收稿,2008-09-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 20774097,20423003,50621302)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目编号 2005CB623806)资助项目; **通讯联系人, E-mail: zhsu@ciac.jl.cn

FTIR 样品,将制得的复合膜用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液浸泡 12 h 除去 AAO 模板,然后用去离子水将其反复清洗,再用刀片将其切片。

XRD 样品,用刀片将模板下面的 PE 本体刮去,再用等离子清洗器(PDC-M 型,成都铭恒科技发展有限公司)在 100 W 功率下将其刻蚀 20 min,

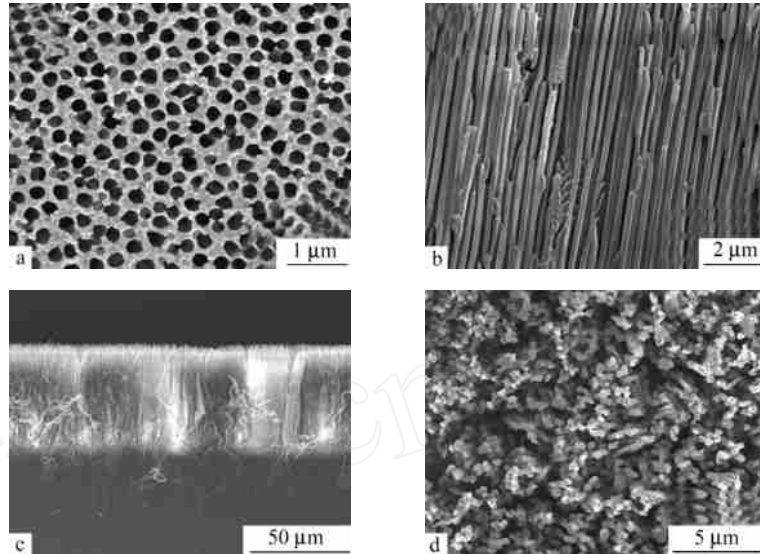


Fig. 1 FE-SEM images of AAO templates and the prepared nanofibers

a, d) The top view of the AAO templates and the prepared nanofibers; b, c) The cross section of the AAO templates and the nanofibers

1.3.2 FTIR 所用仪器为 Bruker IFS 66V/S 型红外光谱仪,配有 Bruker Hyperion 3000 红外显微镜,用液氮冷却的 MCT 作为检测器.扫描次数为 512 次,分辨率为 2 cm^{-1} .在偏振测量中,定义纳米纤维的方向为偏振的基准方向(如图 2 所示).

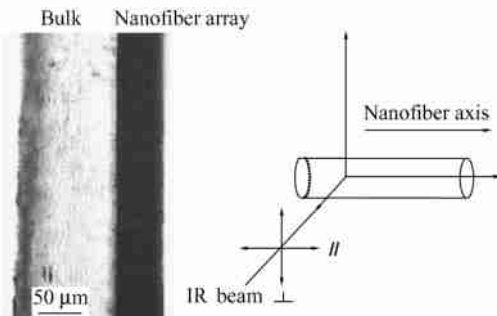


Fig. 2 Optical micrograph of a thin slice of the PE film with nanofibers for infrared analysis with the reference coordinate depicted. The darker section is the nanofiber array.

1.3.3 PLM 偏光显微镜为卡尔·蔡司(Carl Zeiss)公司 A1m 型显微镜,配有加拿大 Lumenera 公司的 Infinity 4-11 型数码相机.在透射模式下进行样品观察,放大倍数为 200 倍。

以除去残留在模板下面的 PE 本体。

1.3 结构与性能表征

1.3.1 场发射电镜 用 FEL XL30 型场发射电镜(FESEM)表征模板和纳米纤维的形貌.样品在表征前进行了喷金处理.图 1 为模板和纳米纤维的场发射电镜图。

1.3.4 XRD X-射线衍射仪(Bruker D8 Discover),管电压 40 kV,管电流 40 mA,测定波长为 0.154 nm.采用对称耦合式扫描方式,扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 45^\circ$,扫描速度为 0.06 ($^\circ$)/min.

2 结果与讨论

一般来说聚合物具有较低的表面能,而无机材料如 AAO 模板,具有较高的表面能.因此聚合物在熔融状态下,很容易通过毛细作用进入模板的纳米孔洞中,润湿 AAO 孔洞形成聚合物纳米纤维.图 1(c),(d)是用模板法制得的纳米纤维的截面和顶面图.从图中可以看出,已经制备了直径为 200 nm,长度约 50 μm 的 PE 纳米纤维。

首先用显微红外方法表征纳米纤维的结晶度和取向结构,如图 2 所示.在红外显微镜下,由于纳米纤维对光的散射作用,使纳米纤维相对本体而言,呈现黑色.分别将红外光聚焦在纳米纤维和本体上,对其进行测试,得到相应的纳米纤维和本体的红外光谱图.在 $750 \sim 690\text{ cm}^{-1}$ 波段处的谱图如图 3 所示. PE 的结晶度可以用公式 (1) 来计算^[23]:

$$x_c = \frac{I_{731} + I_{719}}{I_{731} + I_{723} + I_{719}} \quad (1)$$

式中 I 表示所测谱带的峰面积,采用分峰拟合的方法分析出重叠的谱峰并求得各谱峰的峰面积.对于正交晶系的 PE 而言,位于 731 cm^{-1} 和 719 cm^{-1} 的谱带属于结晶谱带,它们是由晶胞中两条分子链间的相互作用, CH_2 基团面内摇摆振动分裂而成.而 723 cm^{-1} 属于非晶谱带^[24].系数 x_c 为本征的 719 cm^{-1} 和 731 cm^{-1} 的峰强度与 723 cm^{-1} 的比值,我们采用文献值 1.2^[23].用 OPUS 软件进行分峰拟合(最小二乘法, levenberg maquardt least squares algorithm),可以得到各谱带的峰面积.将分峰拟合得到的数值代入公式(1)中,得到纳米纤维和本体的结晶度分别为 64.5%, 80.6%.由此可以看出,聚合物在二维受限条件下,其结晶度相对于本体有所降低,与文献报道一致^[12,13].

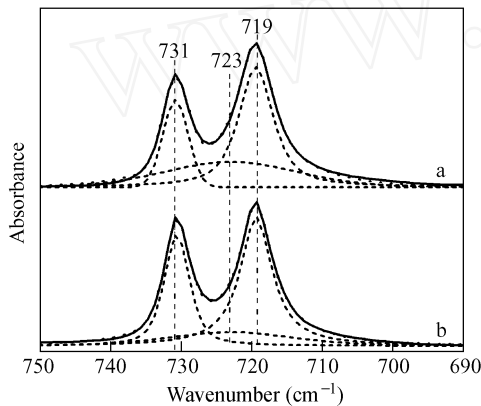


Fig. 3 Infrared spectra of the PE in the region of $750 \sim 690 \text{ cm}^{-1}$
a) Nanofibers of 200 nm diameter; b) Bulk film; The dash lines are the deconvoluted peaks, and the dotted lines are the fitted curves.

纳米纤维的取向可以通过偏振红外光谱来表征.在实验过程中,将纳米纤维的方向定义为基准方向(平行偏振光的方向与纳米纤维的方向一致).图 4(a) 是 PE 纳米纤维的偏振红外光谱图.从图中可以看出,纳米纤维 719 cm^{-1} 处的谱峰在平行偏振方向的强度明显大于垂直偏振方向的强度,而 731 cm^{-1} 处的谱峰则刚好相反.由文献[25, 26]可知, 719 cm^{-1} 峰的偏振方向平行于晶体的 b 轴方向,而 731 cm^{-1} 峰则平行于 a 轴方向.因此,在 PE 纳米纤维中,晶体的 b 轴方向平行于纳米纤维方向.另外,由于 PE 属于正交晶系,可以推断出晶体的 c 轴垂直于纳米纤维方向.晶体的取向函数值可以通过公式(2)计算^[25]:

$$f_a = \frac{R_{731} - 1}{R_{731} + 2}, R_{731} = \frac{I(731)}{I(719)} \quad (2)$$

式中 f_a 是晶体沿 a 轴方向的取向函数值, R_{731} 为 731 cm^{-1} 谱带二向色性比, $I(731)$ 和 $I(719)$ 分别为 731 cm^{-1} 的平行和垂直谱峰面积.通过计算,得到本体与纳米纤维的 f_a 值分别为 -0.076 , -0.377 .实验结果表明在本体薄膜中,晶体 a 轴沿纤维方向有微弱的取向(可能是由于本体环带球晶在红外显微镜选区造成的微弱的各向异性);而在纳米纤维中,晶体的 a 轴垂直于纤维方向高度取向.

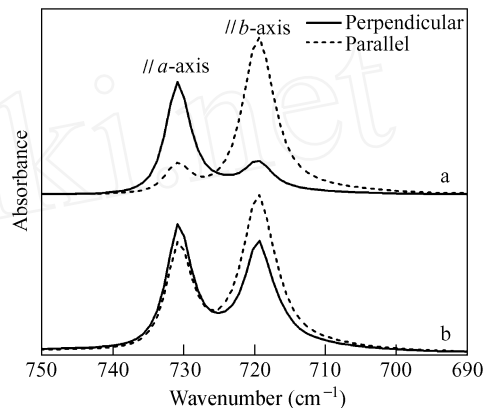


Fig. 4 Polarized infrared spectra of the PE
a) Nanofibers; b) Bulk film

图 5(a) 为纳米纤维与本体在自然透射光下的显微镜图片.在偏振条件下(如图 5b 所示),纳米纤维呈现与背景一样的黑色,而本体上侧呈现两瓣消光的典型环带球晶^[27]的形貌;下侧出现几个并排的环带,由纳米纤维与本体的界面处向本体中竞争生长.这表明在结晶过程中,晶核主要出现在模板与本体的界面处,然后晶体呈发散状分别向本体和纳米纤维中增长.在 PE 的环带球晶中,其 b 轴方向为球晶的半径方向^[27],并且 (020) 晶面 (b 轴方向) 为最快增长速率的晶面^[26,28].因此在显微偏振红外光谱测量中,由于选区的限制,本体也呈现微弱的取向.而纳米纤维由于氧化铝模板纳米孔洞的限制作用,只有 b 轴沿着孔洞方向生长的晶体才能长大,从而生成具有高度晶体取向的纳米纤维.

为了进一步证实纳米纤维中晶体的取向,我们做了 XRD 测试.图 6 是本体的 XRD 图,其中 2θ 角位于 $21.5^\circ, 23.9^\circ, 36.2^\circ$ 处的峰分别对应于 PE 晶体的 (110), (200) 和 (020) 晶面峰.为了更好地比较各晶面所占的权重,将 (110) 峰归一化.在本

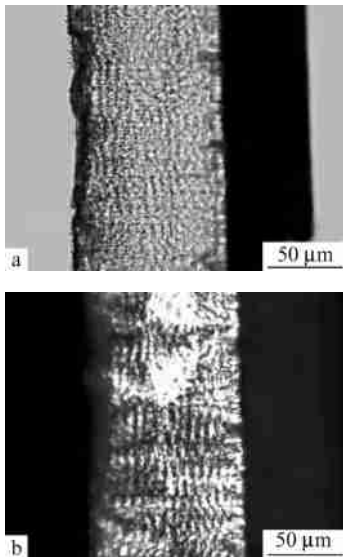


Fig. 5 Optical micrographs of the PE nanofibers connected with the bulk

a) Transmitted light micrograph; b) The same sample under crossed polarizers

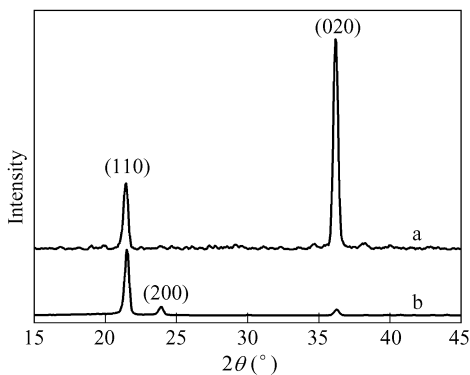


Fig. 6 X-ray diffraction patterns for the PE

a) Nanofibers; b) Bulk film

体中,最强的峰为(110)峰,(020)很弱;而在纳米纤维中,最强的峰则变为(020)峰,而且峰的相对强度明显比(110)峰大很多,并且(200)峰基本上消失.这说明在纳米纤维中,晶体的 b 轴主要是沿着纤维方向取向,与显微偏振红外光谱结果一致.

纳米纤维中晶体的生长机理可用经典的成核与增长理论来解释.据报道,在200 nm的孔洞中,纳米纤维的结晶温度比本体的明显要低,更加倾向于均相成核^[11,14].偏光结果说明体系中晶体主要在模板与本体的界面处成核,然后呈发射状往本体和纳米纤维中生长.当晶体最快增长速率晶面的生长方向与孔洞相一致时,晶体才能在孔洞内长大;而其它方向晶体的增长则由于氧化铝壁圆柱状的限制作用,使其受到抑制.在PE晶体中,其增长速率最快的晶轴为 b 轴,因此PE晶体的 b 轴沿着孔洞方向优先增长,形成了具有特定优先取向结构的纳米纤维.

3 结论

采用聚合物熔体润湿AAO模板制备了直径200 nm的PE纳米纤维,并用FTIR、PLM和XRD等方法研究了PE在纳米圆柱受限条件下的结晶与取向行为.在结晶过程中,晶体主要在模板与本体的界面处成核,然后呈发散状往本体和纳米纤维中竞争生长.由于模板的限制作用,PE在纳米纤维中的结晶度低于本体.纳米纤维中的PE晶体具有高度取向,其 b 轴沿平行于模板孔洞的方向取向,而 a 轴垂直于孔洞的方向取向.造成纳米纤维内晶体优先取向的原因是,PE晶体最快生长速率的 b 轴只有沿孔洞方向生长才能增长,而在其它方向的生长由于模板的限制受到了抑制.

REFERENCES

- Zhu L, Cheng S Z D, Calhoun B H, Ge Q, Quirk R P, Thomas E L, Hsiao B S, Yeh F J, Lotz B. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5957 ~ 5967
- Quiram D J, Register R A, Marchand G R. *Macromolecules*, 1997, 30: 4551 ~ 4558
- Quiram D J, Register R A, Marchand G R, Adamson D H. *Macromolecules*, 1998, 31: 4891 ~ 4898
- Huang P, Zhu L, Cheng S Z D, Ge Q, Quirk R P, Thomas E L, Lotz B, Hsiao B S, Liu L Z, Yeh F J. *Macromolecules*, 2001, 34: 6649 ~ 6657
- Loo Y L, Register R A, Ryan A J, Dee G T. *Macromolecules*, 2001, 34: 8968 ~ 8977
- Zhu L, Minnaugh B R, Ge Q, Quirk R P, Cheng S Z D, Thomas E L, Lotz B, Hsiao B S, Yeh F J, Liu L Z. *Polymer*, 2001, 42: 9121 ~ 9131
- Sun L, Zhu L, Ge Q, Quirk R P, Xue C C, Cheng S Z D, Hsiao B S, Avilar-Orta C A, Sics I, Cantino M E. *Polymer*, 2004, 45: 2931 ~ 2939
- Huang P, Guo Y, Quirk R P, Ruan J J, Lotz B, Thomas E L, Hsiao B S, Avilar-Orta C A, Sics I, Cheng S Z D. *Polymer*, 2006, 47: 5457 ~ 5466
- Nojima S, Ohguma Y, Namiki S, Ishizone T, Yamaguchi K. *Macromolecules*, 2008, 41: 1915 ~ 1918
- Steinhart M, Senz S, Wehrspohn R B, Gösele U, Wendoff J H. *Macromolecules*, 2003, 36: 3646 ~ 3651
- Steinhart M, Göring P, Dernaika H, Prabhakaran M, Gösele U, Hempel E, Thurn-Albrecht T. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 027801

- 12 Wu H, Wang W, Yang H, Su Z. *Macromolecules*, 2007, 40: 4244 ~ 4249
- 13 Shin K, Woo E, Jeong Y G, Kim C, Huh J, Kim K W. *Macromolecules*, 2007, 40: 6617 ~ 6623
- 14 Woo E, Huh J, Jeong Y G, Shin K. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 136103-1 ~ 4
- 15 Martin C R. *Acc Chem Res*, 1995, 28: 61 ~ 68
- 16 Hu Z J, Baralia G, Bayot V, Gohy J F, Jonas A M. *Nano Lett*, 2005, 5: 1738 ~ 1743
- 17 Jiang S C, Ji X L, An L J, Jiang B Z. *Polymer*, 2001, 42: 3901 ~ 3907
- 18 Jiang Shichun (蒋世春), Ji Xiangling (姬相玲), An Lijia (安立佳), Jiang Bingzheng (姜炳政). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2000, (4): 452 ~ 456
- 19 Massa M V, Dalnoki-Veress K. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 255509-1 ~ 4
- 20 Qiao Congde (乔从德), Jiang Shichun (蒋世春), Ji Xiangling (姬相玲), An Lijia (安立佳), Jiang Bingzheng (姜炳政). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2006, (8): 964 ~ 969
- 21 Wang M X, Hu W B, Ma Y, Ma Y Q. *J Chem Phys*, 2006, 124: 244901-1 ~ 6
- 22 Ma Y, Hu W B, Hobbs J, Reiter G. *Soft Matter*, 2008, 4: 540 ~ 543
- 23 Hagemann H, Snyder R G, Peacock A J, Mandelkern L. *Macromolecules*, 1989, 22: 3600 ~ 3606
- 24 Stein R S, Sutherland G B B M. *J Chem Phys*, 1954, 22: 1993 ~ 1999
- 25 Read B E, Stein R S. *Macromolecules*, 1968, 1: 116 ~ 126
- 26 Yan C, Zhang J M, Shen D Y, Yan S K. *Chin Sci Bull*, 2006, 51: 2844 ~ 2850
- 27 Fujiwara Y. *J Appl Polym Sci*, 1960, 4: 10 ~ 15
- 28 Yang D C, Thomas E. *J Mater Sci*, 1984, 19: 2098 ~ 2110

CRYSTALLIZATION AND ORIENTATION OF POLYETHYLENE IN ANODIC ALUMINUM OXIDE TEMPLATES

WU Hui, WANG Wei, SU Zhaohui

(State key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, and Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Recently structure and morphology of polymers under nanoscale confinements have attracted much attention. For semicrystalline polymer materials, the degree of crystallinity and the orientation of the crystalline domains are important factors in controlling their physical properties, and many efforts have been devoted to the understanding of crystallization and orientation of polymers in nano-cylindrical confinements. In this paper, polyethylene nanofibers of 200 nm diameter were prepared by infiltrating porous anodic aluminum oxide (AAO) templates with polymer melt, and the crystallinity and orientation of polyethylene crystals in the nanofibers were studied by FTIR spectroscopy, polarized light microscopy (PLM), and X-ray diffraction (XRD). FTIR results showed that the degree of crystallinity in the nanofibers was lower than that in the bulk due to the confinement of the nanopores, and the crystals formed in the nanofibers oriented preferentially with the *b* axis aligning parallel to the axial direction of the nanofibers, while the *a* axis was perpendicular to the nanofiber direction. XRD data further confirmed that the *b* axis of the crystals was parallel to the fiber direction. It was found that the nuclei located mainly at the interface between the nanotemplate and the polymer bulk and radially grew with the fastest crystallographic growth direction (*b* axis) toward the bulk and the nanofibers. The crystals formed in the bulk were typical banded spherulites, while in the nanofibers, only the crystals with the growth directions compatible with the cylindrical confinement imposed by the pore geometry can grow bigger, and other growth directions were suppressed, leading to the preferred orientation of the crystals with the *b* axis aligning along the nanofiber direction.

Keywords Orientation, Crystallization, AAO templates, PE nanofibers