

聚合物微纳米管的制备技术

李 麒^{1,2}, 唐黎明^{1*}, 曹腊梅²

(1. 清华大学化工系, 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084;
2. 北京航空材料研究院, 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘要: 由于聚合物微纳米管独特的一维中空结构和性能多样性, 在分离、电子器件、催化剂负载、药物释放等方面具有广泛的应用前景, 本文结合最新的研究进展, 总结了聚合物微纳米管的制备方法, 并重点介绍了硬模板法、软模板法和无模板法的特点。

关键词: 聚合物; 微纳米管; 模板; 制备

引言

聚合物管是指具有管状结构的一维聚合物材料, 根据截面直径的不同, 可将其分为聚合物纳米管和聚合物微米管, 两者合称为聚合物微纳米管。自 Martin 于 1990 年首次报道聚合物微米管^[1]以来, 聚合物微纳米管凭借其独特的结构和优异的性能而受到广泛关注。聚合物微纳米管具有组成多样性、多功能性及一维中空结构, 在分离^[2]、微纳米电子器件^[3]、催化剂负载^[4]、药物可控缓释^[5]等领域具有重要的应用价值。近些年, 有关聚合物微纳米管的报道日益增多, 新的制备方法不断涌现。

聚合物微纳米管的制备方法可分为三类: 模板法、无模板法和其它方法。其中, 模板法包括硬模板法和软模板法, 无模板法包括自组装法、自卷曲法等, 静电纺丝法、溶胀-蒸发等则可归类于其它方法。Wendorff 等系统介绍了浸润硬模板法^[6]。Hamley^[7]、刘国军等^[8]总结了嵌段共聚物自组装制备聚合物微纳米管。宋国君^[9]、范丽珍等^[10]综述了聚合物一维纳米材料的进展。本文系统总结了聚合物微纳米管的制备, 讨论了各种制备方法的原理及优缺点。

1 模板法

1.1 硬模板法

硬模板法, 是最早用来制备聚合物微纳米管的方法。1990 年, Martin 首次报道以多孔聚碳酸酯膜为模板制得的聚吡咯微米管, 并提出了“模板法”的概念^[1]。该方法通常以多孔氧化铝膜(AAO)或聚碳酸酯膜(PC)为模板, 将聚合物沉积到其圆柱形孔结构中, 固化后除去模板从而得到聚合物管(线)。

该方法具有诸多优点: 多孔膜易制备, 合成简单; 孔径大小一致, 可控制聚合物微纳米管的尺寸; 产物容易从模板中脱离。该方法也存在一定的局限性: 聚合物与模板的相容性会影响产物的结构与形貌; 后处理较为麻烦, 通常需要以强酸、强碱或者有机溶剂去除多孔膜, 容易破坏产物结构。

近年来, 虽然在模板的种类方面无明显进展, 但在制备方法的控制上、聚合物微纳米管的功能和种类上得到了许多进展。Faulques 等以 PC 多孔膜为模板, 采用不同浓度的聚对苯撑乙炔(PPV)前体溶液浸渍, 固化后去除模板得到 PPV 纳米纤维或纳米管(如图 1 所示)^[11]。当 PPV 浓度较低时, 可以得到聚合物纳米线; 当 PPV 浓度较高时, 则得到聚合物纳米管, 并且浓度越高, 纳米管的管壁越厚, PPV 纳米管的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.07.003

收稿: 2015-10-08; 修回: 2015-11-27;

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21574074, 21174079)、国家“973”计划(批准号: 2014CB932202)和清华大学本科生教育教学改革项目经费资助;

* 通讯联系人: 唐黎明, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子化学方面的研究。E-mail: tanglm@tsinghua.edu.cn.

光学性能比 PPV 薄膜有所提升。Jang 等以 AAO 为硬模板、自组装嵌段共聚物胶束为软模板的双模板途径,采用气相沉积法(VDP)制备了含有纳米颗粒的聚吡咯纳米管(PPy-NPNT),进一步通过羧基化吡咯和氨基化吡咯的反应,可以实现管内部的功能化(如图 2 所示)^[12]。

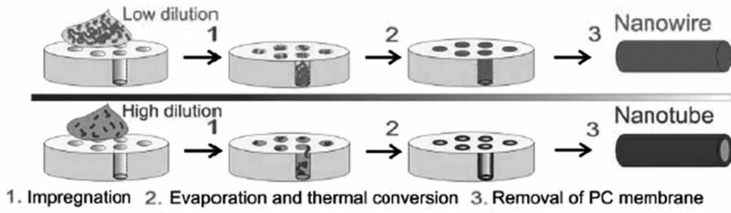


图 1 浸渍模板法制得 PPV 纳米线和纳米管^[11]

Figure 1 Preparation of PPV nanowires and nanotubes by wetting template method^[11]

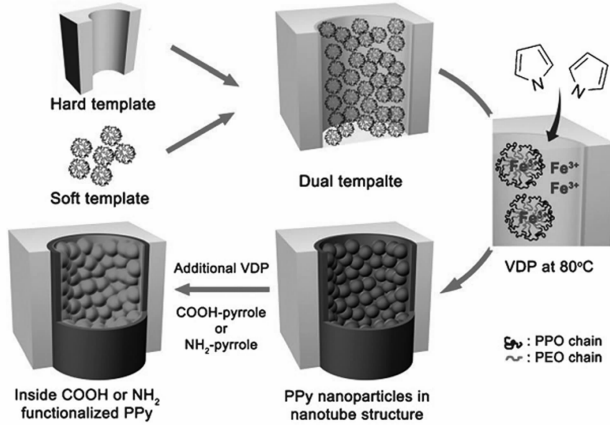


图 2 AAO 膜孔中形成 PPy NPNT 结构及内部功能化的总合成过程^[12]

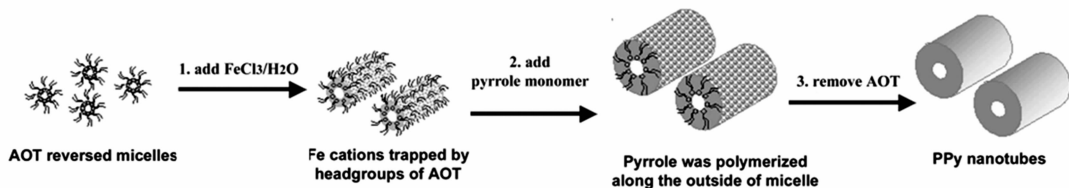
Figure 2 Overall synthetic procedure to fabricate PPy NPNT structure in the pore of AAO and inside functionalization^[12]

1.2 软模板法

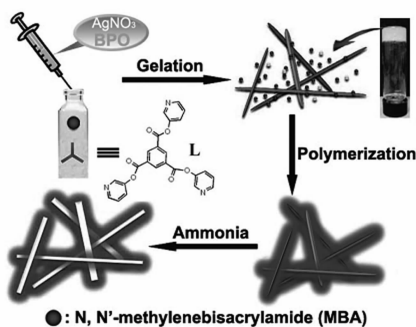
软模板法是以可降解或可溶性的纳米线、胶束、凝胶等为模板,聚合物以一定的物理或化学作用包覆于其外层,除去模板后得到聚合物微纳米管的方法。根据所用模板的不同,又可分为线模板、胶束模板、凝胶模板等。软模板法在制备聚合物微纳米管方面具有可采用的模板范围广泛、制备简单、可制备多种聚合物微纳米管等优点。但与硬模板法的局限性相似,制备聚合物微纳米管过程中需要去除模板,操作过程复杂、浪费原料,并且会对管状结构造成一定的破坏。

线模板法是以可降解、可溶性的聚合物线为模板,在其表面附着一层聚合物溶液,固化后除去模板的制备方法。通常可选用在涂覆聚合物层时稳定、特定条件下又易被溶解或分解的尼龙 4/6、聚乳酸(PLA)等作为聚合物线模板。Greiner 等以静电纺丝得到的 PLA 纤维为模板,通过化学沉积法将聚合物前体包覆到模板上,去除模板后,得到聚对二甲苯(PPX)聚合物微米管^[13]。

胶束模板法一般是以嵌段共聚物自组装胶束为模板,在其表面进行化学修饰得到不同形貌的纳米结构,包括聚合物微纳米管。例如,刘国军等以三嵌段共聚物聚异戊二烯-*b*-聚(2-肉桂酸乙酯-甲基丙烯酸酯)-*b*-聚丙烯酸叔丁酯(PI-*b*-PCEMA-*b*-PtBA)自组装胶束为模板,将其中的 PI 链段降解后得到 PCEMA-*b*-PtBA 纳米管^[5]。Jang 以反相微乳液聚合(reverse microemulsion polymerization)制备了聚吡咯纳米管,在正己烷中,双(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(AOT)与 FeCl₃ 形成棒状胶束,以棒状胶束外围的 Fe³⁺ 催化吡咯的聚合反应,在胶束外围形成聚吡咯层,以乙醇洗去 AOT 后,得到聚吡咯纳米管(如图 3 所示)^[14]。

图 3 采用反相微乳液聚合制备聚吡咯纳米管^[14]Figure 3 PPy nanotube fabrication using reverse microemulsion polymerization^[14]

Shinkai 首次提出以有机凝胶为模板制备微纳米管的技术,以有机小分子自组装得到的棒状纤维为模板,前驱体吸附或扩散到纤维表面并固化后,去除模板纤维得到无机微纳米管^[15]。最近,我们报道了以银配位金属凝胶为模板,进行各种烯类单体的自由基聚合,形成的聚合物通过配位作用包覆在模板纤维表面,利用氨水除去模板后,得到功能化的聚合物纳米管或纳米线(见图 4)^[16~20]。

图 4 制备聚合物纳米管三维网络的过程^[17]Figure 4 Procedure for fabricating 3D networks of polymer nanotubes^[17]

2 无模板法

无模板法是指不借助于模板,通过聚合物分子自组装、聚合物层状物卷曲或者其它无模板的制备过程得到聚合物微纳米管的方法。

2.1 自组装法

自组装法通常是指大分子的基本结构单元之间通过非共价键相互作用(如氢键、配位键等),自发形成有序、稳定的聚合物微纳米管的方法。自组装法具有从分子角度出发设计、组装及功能化的优点,但对分子本身依赖性很大。

Schlaad 等通过叔酰胺与葡萄糖单元之间($\text{NC}=\text{O}\cdots\text{HO}$)的分子间氢键作用使糖基化聚噁唑啉在水中自组装形成二维层状结构,继而在线张力作用下闭合形成纳米管(见图 5)^[21],线张力是由于层状结构边缘疏水链段暴露在水中而产生的。

Jolliffe 等通过铜催化叠氮-炔点击反应制备了环肽与聚合物的缀合物,利用环肽形成 β -折叠片的作用,缀合物在溶液中自组装成纳米管,通过改变聚合物链的长度或混合不同分子量的缀合物,可以调节纳米管的长度^[22]。van der Boom 等通过多齿配体和钯前体的配位络合作用自组装得到了高分子纳米管(CPNTs)^[23]。

2.2 卷曲法

2001 年,Schmidt 等以两种途径实现卷曲法制备微纳米管^[24]。一种是通过材料自身卷曲折叠得到的,基底层被刻蚀后,材料层向上卷起并折叠到未卷起部分上,在卷曲处可得到微纳米管;另一种是通过

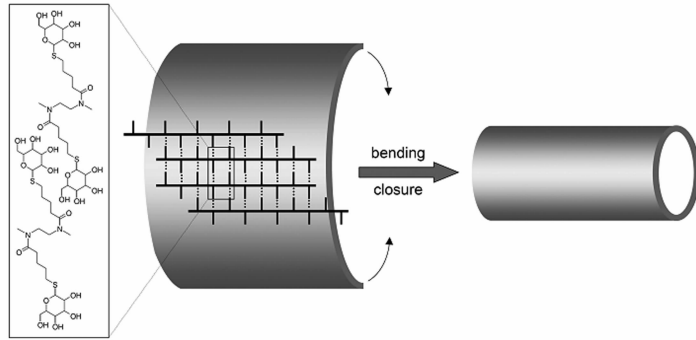


图 5 氢键糖基化聚噁唑啉层的可能的理想结构式(氢键以点线表示)及其进一步弯曲并闭合成纳米管^[21]

Figure 5 Tentative idealized structure of the hydrogen-bonded glycosylated polyoxazoline layer (hydrogen bonds are indicated as dotted lines) and subsequent bending and closing into a nanotube^[21]

不同材料层的晶格常数不同实现的,基底层被刻蚀后,由不同材料形成的多分子层由于不同的固有晶格常数而发生卷曲从而得到微纳米管。卷曲法制备聚合物微纳米管由于操作简单、可批量化制备、在包覆负载方面有很大优势。但是卷曲法一般需要预先制备多层聚合物薄膜,且依赖于材料本身的性质。

近些年,关于卷曲法的研究也朝着聚合物微纳米管的多样化、可控性和功能化方面发展。Kumar 等以光刻法得到排列规整的聚合物双层膜,以盐酸刻蚀掉二氧化硅基片,将聚合物双层膜释放出来,利用两种聚合物在酸性水中的不均匀溶胀作用,即 P4VP 层可溶胀,而 BrPS 层不能溶胀,使双层膜产生弯曲力矩离开基体并卷曲(见图 6)。通过对聚合物双层膜进行两次曝光(一次以正常入射角,一次以一定的倾斜角),并控制各层的厚度,可以得到均匀且高质量的聚合物微米管^[25]。

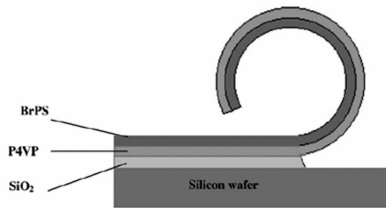


图 6 P4VP/BrPS 双分子层的自卷曲^[25]

Figure 6 Self rolling of P4VP/BrPS bilayers^[25]

Ionov 等制备了聚己内酯(PCL)和聚(*N*-异丙基丙烯酰胺-4-丙烯酰氧基二苯甲酮)poly(NIPAM-ABP)的双层膜,由于 PCL 不溶于水,而 poly(NIPAM-ABP)具有温敏性,在温度低于其最低临界溶解温度时,双层膜卷曲并成管,在成管的同时,可以将溶液中分散的 SiO₂ 粒子封装在管里,当再次升温超过最低临界溶解温度,就可以将封装的粒子释放出来。如果在 poly(NIPAM-ABP)层中埋入 Fe₃O₄ 磁性纳米粒子,可通过外加磁场实现对聚合物管的调控(如图 7 所示)^[26]。

3 其它方法

其它制备方法包括静电纺丝法、溶胀-蒸发法等。

静电纺丝法制备聚合物微纳米管可通过两种途径实现。一种是由静电纺丝法先制备得到纤维,以纤维为模板采用其它方法在其表面涂饰一层聚合物层后去除纤维模板,得到聚合物微纳米管,实质上它属于软模板法中的线模板法;另一种是同轴共纺方法:用同轴双层纳米喷丝头,外层装有成管的聚合物溶液,内层装有不相容的液体,经喷出后可形成内核是液体的纳米纤维,液体蒸发后即得到中空聚合物纳米管(如图 8 所示)^[27]。

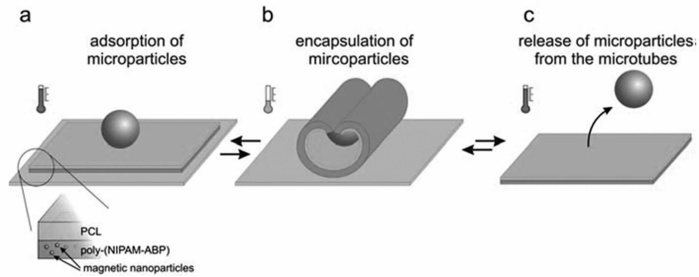


图 7 通过 Poly(NIPAM-ABP) 双分子层自卷曲捕获及释放微米粒子^[26]

Figure 7 Capture and release of microparticles by self-rolling poly(NIPAM-ABP) bilayers^[26]

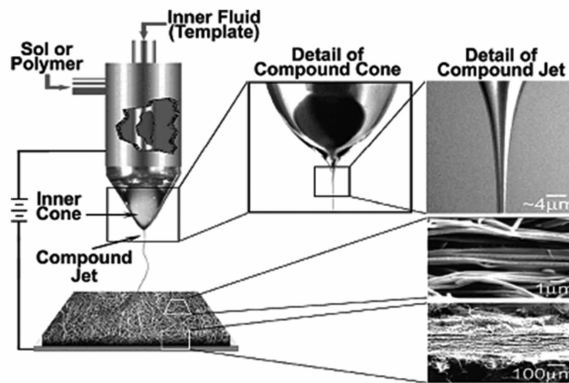


图 8 通过同轴双液体纳米喷丝头制备纳米管^[27]

Figure 8 Nanotubes produced by coaxial two-liquid nanofibers^[27]

同轴双层纳米喷丝头是 2002 年由 Loscertales 首次提出的,最初是用来制备单分散封装胶囊结构的,后来被扩展应用到制备空心聚合物纳米管。同轴纺丝方法还可用来制备聚合物复合纺丝,通过溶解或者热解的方法除去内层材料,即可得到外层材料的中空纳米管。静电纺丝法在制备聚合物微纳米管方面有许多优势,例如,可以批量化制备聚合物微纳米管,得到具有任意长度的微纳米管,同时还可以在在一定范围内随意调整聚合物微纳米管的直径,因此在制备聚合物微纳米管上具有广阔的应用前景。

万梅香等提出了一种以掺杂剂和单体通过自组装形成的超分子结构作为“软模板”制备导电聚合物微纳米管的方法,结合了软模板法和自组装法两种方法的特点,具有操作简单、成本低等优点。研究表明,掺杂剂自身结构对于管状结构的形成具有影响作用^[28]。

郭荣等利用溶胀-蒸发法可以简单、有效、可控地将导电聚合物纳米纤维聚甲苯胺(POT)转换为纳米管(见图 9)^[29],并且通过控制溶胀度,可控制 POT 纤维的表面形貌、得到不同内径的纳米管。当 POT 纳米纤维溶胀不完全时,溶剂挥发后,形成 POT 纳米纤维;当 POT 纳米纤维溶胀完全时,溶剂分子可以进入纳米纤维的内部,溶剂挥发时,聚合物链与内部溶剂分子一起向外扩散,形成了中空结构,即形成 POT 纳米管。

杨振忠等利用不溶性三氟化硼乙醚络合物引发剂纳米液滴引发二乙烯基苯的阳离子聚合,快速、大量形成了聚二乙烯基苯(PVDB)竹子状纳米管^[30],交联聚合物外层对引发剂纳米液滴的拉伸、压缩作用,导致中空结构的形成。

最近,我们采用一步 RAFT 聚合将 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)凝胶纤维转化为聚合物微米管,凝胶纤维同时作为模板和反应物(见图 10)^[31~34]。由于 RAFT 聚合反应速率较慢且具有活性特征,使得单体可以形成均匀的网络结构包覆于管状骨架上,从而得到聚合物微米管;而普通自由基聚合只能

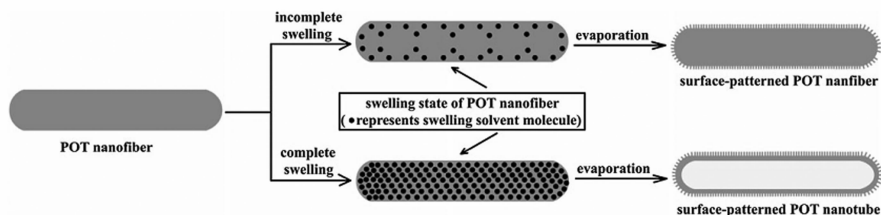


图 9 通过溶胀-蒸发技术形成表面图案化及内部中空 POT 纳米纤维示意图^[29]

Figure 9 Illustration for the formation of surface-patterned and interior-hollowed POT nanofibers by swelling- evaporation strategy^[29]

产生不均匀的交联网络微凝胶,从而得到聚合物颗粒^[31]。如在反应溶剂中加入少量乙醇,则可得到表面具有纳米线网络的聚合物微米管^[35]。

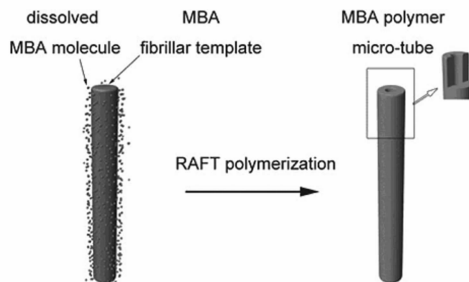


图 10 通过 MBA 凝胶纤维的 RAFT 聚合制备聚合物微米管^[31]

Figure 10 Polymer microtubes fabricated by RAFT polymerization of MBA gel fibers^[31]

4 结束语

经过二十多年的研究,聚合物微纳米管的制备方法得到了迅速的发展,在制备方法和种类上都有许多重要进展,并且在聚合物微纳米管的功能化和应用方面也探索出了多种途径。目前来看,模板法制备聚合物微纳米管为研究较为广泛和完善的,也是最利于工业化生产的方法;无模板制备聚合物微纳米管的研究近些年来逐步增多,但非常依赖材料本身性能,因此还有待进一步发展;其它制备方法的报道日渐增多,这些方法为聚合物微纳米管的多样化和功能化提供了更多的可能性。总之,关于聚合物微纳米管的制备研究日益增加,正在朝着更加多样化和功能化的方向不断发展,仍然需要研究者们更加深入的研究。

参考文献:

[1] Martin C R, Van Dyke L S, Cai Z, Liang W. J Am Chem Soc. 1990, 112(24): 8976.
 [2] Savariar E N, Krishnamoorthy K, Thayumanavan S. Nat Nanotechnol, 2008, 3(2): 112.
 [3] Cho S I, Lee S B. Acc Chem Res, 2008, 41(6): 699.
 [4] Ko S, Jang J. ChemInform, 2007, 38(10): 7564.
 [5] Stewart S, Liu G. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(2): 340.
 [6] Steinhart M, Wehrspohn R B, Gösele U, Wendorff J H. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(11): 1334.
 [7] Hamley I W. Soft Matter, 2005, 1(1): 36.
 [8] Liu G. Adv Polym Sci, 2008, 220: 29.
 [9] 宋国君, 李建江, 余希林. 高分子通报, 2004, 631.
 [10] 关慧, 范丽珍, 张红昌, 曲选辉. 化工进展, 2010, 29(8): 1502.

- [11] Massuyeau F, Duvail J L, Athalin H, Lorcy J M, Lefrant S, Wery J, Faulques E. *Nanotechnology*, 2009, 20(15): 155701.
- [12] Lee K J, Min S H, Oh H, Jang J. *Chem Commun*, 2011, 47: 9447.
- [13] Bogwitzki M, Hou H, Ishaque M, Frese T, Hellwig M, Schwarte C, Schaper A, Wendorff J, Greiner A. *Adv Mater*, 2000, 12(9): 637.
- [14] Jang J, Yoon H. *Chem Commun*, 2003: 720.
- [15] Jung J H, Shinkai S. *Templates in Chemistry I*. Verlag berlin heidelberg: Springer, 2004: 223.
- [16] Chen K, Tang L, Xia Y, Wang Y. *Langmuir*, 2008, 24(24): 13838.
- [17] Li B, Tang L, Qiang L, Chen K. *Soft Matter*, 2011, 7(3): 963.
- [18] Qiang L, Tang L, Li B, Chen K. *Chin J Polym Sci*, 2012, 30(5): 613.
- [19] Wen X, Tang L, Qiang L. *Soft Matter*, 2014, 10(22): 3960.
- [20] Wen X, Tang L, Li B. *Chem Asian J*, 2014, 9(10): 2975.
- [21] Gress A, Heilig A, Smarsly B M, Heydenreich M, Schlaad H. *Macromolecules*, 2009, 42(12): 4244.
- [22] Chapman R, Jolliffe K A, Perrier S. *Polymer Chemistry*, 2011, 2(9): 1956.
- [23] Kaminker R, Popovitz-Biro R, van der Boom M E. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(14): 3224.
- [24] Schmidt O G, Eberl K. *Nature*, 2001, 410(6825): 168.
- [25] Kumar K, Luchnikov V, Nandan B, Senkovskyy V, Stamm M. *Eur Polym J*, 2008, 44(12): 4115.
- [26] Zakharchenko S, Pureskiy N, Stoychev G, Stamm M, Ionov L. *Soft Matter*, 2010, 6(12): 2633.
- [27] Loscertales I G, Barrero A, Márquez M, Spretz R, Velarde-Ortiz R, Larsen G. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(17): 5376.
- [28] Huang J, Wan M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37(9): 1277.
- [29] Han J, Wang L, Guo R. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32(9/10): 729.
- [30] Ni W, Liang F X, Liu J G, Qu X Z, Zhang C L, Li J L, Wang Q A, Yang Z Z. *Chem Commun*, 2011, 47: 4727.
- [31] Li Q, Tang L, Xia Y, Li B. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34(2): 185.
- [32] Qi Li, Yi Wang, Liming Tang, *Chemistry-An Asian J*, 2015, 10: 1363.
- [33] 李麒, 唐黎明, 梁勇. *高等学校化学学报*, 2013, 34(6): 1542.
- [34] 李麒, 唐黎明, 焦阳. *高分子学报*, 2014, (8): 1135.
- [35] Li Q, Tang L. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2014, 52(13): 1862.

Preparation of Polymer Micro/Nano Tubes

LI Qi^{1, 2}, TANG Li-ming^{1*}, CAO La-mei²

(1. *Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education of China, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*; 2. *Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China*)

Abstract: Because of the one-dimensional hollow structure and functionality, polymer micro/nano tubes have demonstrated extensively application prospects in separations, electronic devices, catalyst carrier, drug delivery and so forth. In this article, the preparation technologies of polymer micro/nano tubes were described systematically on the basis of recent research advances. The features of hard template, soft template and non-template methods were mainly discussed.

Key words: Polymer; Micro/nano tube; Template; Preparation