



独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得西南科技大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名: 周明如

日期: 2010年12月5日

关于论文使用和授权的说明

本人完全了解西南科技大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文的复印件，允许该论文被查阅和借阅；学校可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。(保密的学位论文在解密后应遵守此规定)

签名: 周明如

导师签名:

日期: 2010年12月5日

摘 要

本文以热致液晶细菌纤维素苯甲酸酯(以下简称 BBC)为原料制备出其不同形貌的(微米、纳米)结构材料,研究了制备条件,并表征了其形貌与光学特性的关系。主要研究内容如下:

1. 采用再沉淀法制备出细菌纤维素苯甲酸酯的纳米片、纳米管和纳米颗粒。不同形貌的纳米结构形成的最佳工艺条件为: 纳米片: BBC/四氢呋喃(以下简称 THF)浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{g/mL}$, 静置温度为 16°C , 静置时间为 6h; 纳米管: BBC/THF 浓度为 $0.75 \times 10^{-3} \text{g/mL}$, 静置温度为 16°C , 静置时间为 6h; 纳米颗粒: BBC/THF 浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{g/mL}$, 静置温度为 16°C , 静置时间为 6h。制备出的不同形貌的纳米结构材料, 其荧光性质比原材料 BBC 荧光性提高 30-60 倍。并且其相对荧光强度的增加顺序是不同的, 纳米管 > 纳米颗粒 > 纳米片。

2. 采用微乳液法制备出细菌纤维素苯甲酸酯的微米线、微米颗粒和微米颗粒和线的混合物。不同类型的表面活性剂对 BBC 的形貌影响不同。其制备的工艺条件为: BBC/THF 溶液浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 时, 加入 $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 的 SDS, 静置时间 6h, 温度 16°C , 形成微米线; 加入 $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 的 1631, 静置时间 6 h, 温度 16°C , 形成微米颗粒; 加入 $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 的甜菜碱, 静置时间 6h, 温度 16°C , 则形成微米颗粒加微米线。这些不同形貌的 BBC 结构导致其荧光性质不同。它们的发光强度顺序为微米线 > 微米颗粒 + 微米线 > 微米颗粒。

本研究所采用的两种制备工艺较为简单、可控, 为耐高温的有机微纳米结构材料应用奠定了一定的基础。

关键词: 细菌纤维素 热致液晶 纳米材料 荧光

Abstract

Different micro or nano structures were prepared for benzoylated bacterial cellulose (BBC), which was a kind of thermotropic liquid crystalline. The optimum processed conditions were obtained, and the relationship between the morphologies and the properties were studied. The main contents are as follows:

1. BBC nanostructures with different morphologies (including nanoplatelets, nanotubes, and nanoparticles) were prepared by reprecipitation method. The optimum process conditions were as follows: the nanoplatelets were formed, when BBC was $0.5 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ in THF solution, the standing time is 6h, the temperature at 16°C ; the nanotubes were formed, when BBC was $0.75 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ in THF solution, the standing time is 6h, the temperature at 16°C ; the nanoparticles were formed, when BBC was $2 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ in THF solution, the standing time is 6h, the temperature at 16°C . The fluorescence intensity of the nanostructures for BBC enhanced up to 30-60 times compared with initial of BBC in THF dilute solution. The order of the intensity increase is nanotubes > nanoparticles > nanoplatelets.

2. BBC microstructures were prepared by microemulsion method with different morphologies (including microparticles, microwires, and the blending of microparticles and microwires). The optimum process conditions were: when the concentration of BBC was $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ in THF solution, the standing time is 6h, the temperature at 16°C , the concentration of surface active agents solution is $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$, the morphologies of BBC were different for the types of agents: 1631 for microparticles; SDS for microwires; Betaine for the blending of microparticles and microwires. The fluorescence intensity was changed

with different morphologies. The order of the increasing intensity is microwires>the blending of microparticles and microwires>microparticles.

The processes are very simple and controlled for preparing different morphologies of BBC. It will play a great role to research the organic micro-nanostructures materials used in high temperature.

Keywords: Bacterial cellulose (BC); Thermotropic liquid crystalline; Nanomaterial; Fluorescence

目 录

1 绪论.....	1
1.1 纳米材料概述.....	1
1.2 有机纳米材料分类及研究现状.....	2
1.2.1 有机纳米材料分类.....	2
1.2.2 有机纳米材料研究现状.....	3
1.3 论文选题的目的、意义及主要内容.....	9
1.3.1 研究目的、意义.....	9
1.3.2 研究内容.....	10
2 再沉淀法制备细菌纤维素苯甲酸酯液晶纳米材料.....	11
2.1 引言.....	11
2.1.1 液晶的定义.....	11
2.1.2 液晶的研究现状.....	11
2.1.3 热致液晶——细菌纤维素苯甲酸酯.....	12
2.2 实验.....	13
2.2.1 实验原料.....	13
2.2.2 实验试剂.....	15
2.2.3 实验器材.....	15
2.2.4 再沉淀法制备细菌纤维素苯甲酸酯有机纳米结构材料.....	16
2.2.5 细菌纤维素苯甲酸酯有机纳米结构表征方法.....	17
2.3 结果与讨论.....	21
2.3.1 制备条件对形貌的影响.....	21
2.3.2 产物性能表征测试结果及机理分析.....	31
2.3.3 取代度对产物形貌及性能的影响.....	35
2.4 本章小结.....	37
3 微乳液法制备细菌纤维素苯甲酸酯液晶微米材料.....	38
3.1 引言.....	38
3.2 实验.....	39
3.2.1 实验原料.....	39
3.2.2 实验试剂.....	39
3.2.3 实验器材.....	39
3.2.4 表征方法.....	39
3.2.5 微乳液法制备细菌纤维素苯甲酸酯微米结构.....	40
3.3 结果与讨论.....	41
3.3.1 不同类型的表面活性剂对形貌的影响.....	41
3.3.2 产物性能表征测试结果及机理分析.....	45
3.3.3 不同取代度对产物形貌及特性的影响.....	48

3.4 本章小结	49
结 论	50
致 谢	51
参考文献	52
攻读硕士学位期间发表的论文及研究成果	59

1 绪论

1.1 纳米材料概述

纳米科学技术研究的是物质在尺度上至少有一维处在1~100nm间的相关规律的学科。纳米材料作为纳米科学技术重要组成部分的获得了巨大的发展,并且广泛应用于陶瓷、生物、医学、化工、电子学和光电等领域,为此世界各国对其产生了广泛的兴趣^[1,2]。主要研究包括纳米材料制备、纳米检测、纳米效应、纳米器件及应用四部分^[3-6]。它涉及物理、化学、生物、电子、机械等学科内容,是一门新的交叉综合学科。

广义地,纳米材料(*nano material*),是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料^[7]。纳米材料由于它的尺寸已经接近电子的相干长度,它的性质因为强相干所带来的自组织使得性质发生很大变化^[8-11]。从通常的微观和宏观的观点看,这样的系统既非典型的微观系统亦非典型的宏观系统,而是一种典型的介观系统,它具有量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应^[12,13]。在纳米尺度上,这些材料将显示出许多奇异的特性,即它的光学、热学、电学、磁学、力学以及化学方面的性质往往不同于该物质在整体状态时所表现出的性质^[14-16]。

近年来,由于纳米材料的分类是从不同的学科角度进行,主要可以从维数、应用和化学组成进行分类。按维数分,纳米材料的基本单元可以分为三类:零维,指在空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米尺度颗粒,原子团簇等;一维,指在空间有两维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米棒、纳米管等^[17];二维,指在三维空间中有一维在纳米尺度,如超薄膜,多层膜,超晶格等。按应用可分为纳米电子材料、纳米光电子材料、纳米生物医用材料、纳米敏感材料、纳米储能材料等。按化学组成可分为:金属纳米材料、无机纳米材料(纳米晶体、纳米陶瓷、纳米玻璃等)、有机纳米材料(纳米高分子)和纳米复合材料^[18]。按材料物性可分为:纳米半导体、纳米磁性材料、纳米非线性光学材料、纳米铁电体、纳米超导材料、纳米热电材料等^[19]。纳米材

料中涉及的许多未知过程和现象,很难用目前所具备的传统物理化学理论进行解释^[20]。从某种意义上来说,纳米材料研究的进展势必把物理和化学领域的许多学科推向一个新的和更高的层次,也会给21世纪物理化学研究带来新的机遇。

对这些纳米材料物性的测量和研究,极大拓宽和加深了人们对其基本物理规律的认识和理解,而基础研究的进展往往又可以推动实际应用的飞速发展。目前无机纳米材料研究的很多,也逐渐系统化,而对于有机纳米材料的研究很少,但其特殊的光电性质使得对有机纳米材料的研究变得相当重要,下面对有机纳米材料进行简要介绍。

1.2 有机纳米材料分类及研究现状

有机纳米材料是纳米材料中相当重要的部分,是通过自组装的办法来获得各类纳米尺寸分子聚集体(如大环)制备的有机分子为有机纳米材料^[21]。有机纳米材料系处于其分子(微观状态)和体相材料(宏观状态)间的介观状态,具有独特的量子效应,表面效应及局域场效应三大结构特性,表现出一系列与普通多晶体和非晶体物质不同的光、电、力、磁等性能,同时有机分子常可通过不同功能团的引入而呈现独特的光物理行为,鉴于有机纳米材料在纳米电子器件等方面具有应用前景,已经成为材料科学研究的新热点。

有机纳米材料不但可以制备和表征,还能人工操纵,然而纳米材料的制备方法与手段直接影响纳米材料的结构、性能及应用,开发出高效纳米材料制备技术十分重要。以下主要从其分类和研究现状两部分进行表述。

1.2.1 有机纳米材料分类

有机纳米材料主要可以分为有机高分子纳米材料和有机小分子纳米材料^[22],有机小分子纳米材料和有机高分子材料同样具有独特的光电性质,二者各有优点。有机高分子纳米材料是纳米材料的重要组成部分,它具有稳定的形态结构,可通过选择聚合方式和聚合单体从分子水平上来设计合成和制备,且易控制其尺寸大小和形貌的均一性,使之在具有小尺寸效应、表面效

应和量子隧道效应的同时,还具有其他特定功能,如温度、pH、电场和磁场等响应性^[23]。由于高分子纳米材料分子结构的可设计性正日益受到科学工作者的关注,进而也更加快了其开发应用的步伐^[24]。

1.2.2 有机纳米材料研究现状

在纳米材料的研究中,金属和半导体纳米材料的研究一直占具着主导地位^[25],并取得了巨大的成功。然而,由于有机分子种类繁多,性质各异,有机纳米材料的相关研究则相当缺乏并面临种种困难。目前,已有很多纳米颗粒的研究已经从金属半导体拓展到了有机领域,其电学和光学性质与无机金属和半导体显示出显著不同。有机分子的相互作用为弱范德华键,导致其电子传输以及光学机理不同于无机材料,从而对于有机分子纳米材料的特性研究是基础的,也是迫在眉睫的^[26]。

有机纳米材料以其独特的光学、电学性质倍受关注,结构决定性质,有机纳米材料由于结构的多样性,可设计性以及材料合成及制备方法上的灵活性都使得有机纳米结构的研究尤为重要^[27]。通过分子设计和分子间弱相互作用的控制,制备有机纳米/亚微米结构,研究这些纳米/亚微米结构的光物理和光化学性能,并在此基础之上开展一些应用和性能的基础研究是有机纳米材料研究的方向。而大量文献已经报道,有机纳米材料的形貌及尺寸对材料的性质起到可调控的作用^[28-31]。基于合理的分子设计来调控分子聚集过程,从而对有机纳米材料的结构和形貌进行有效地控制,通过比较分子之间簇集过程的差别,揭示分子结构与低维结构形貌之间的内在关联性,为从分子设计出发实现低维结构的可控性提供研究基础^[32,33]。

目前,已经有文献报道出用多种不同的方法制备出有机纳米结构,比如微乳液法^[34]、激光烧蚀法^[35]、再沉淀法^[36]等。主要集中在对小分子或生物大分子的研究,而对普通有机高分子纳米结构的制备及其性质研究则报道较少^[37,38]。受分子间作用方式的限制,有机小分子材料熔沸点较低且易升华,多数无机纳米材料的制备方法并不适用于有机纳米材料。因此有机纳米材

料, 尤其有机纳米晶体材料的制备方法受到限制。探索出有机纳米晶体材料新的、普适性的制备方法以及研究结晶性对有机纳米材料光电性能的影响, 实现廉价、便捷、大规模高分子纳米结构的生长, 并且对其生长的图形、密度、长度实现控制。如: 这些可控高分子纳米线可用于柔性电子器件, 有机发光二极管(OLED), 有机太阳能电池, 生物传感器, 以及合成肌肉等^[39,40], 从而对高分子材料的进一步发展和应用产生重要影响, 是目前有机纳米材料的研究重点。

有机纳米材料作为一个新的研究领域, 其研究还处于起步阶段, 理论还不成熟, 制备技术还有待完善, 对有机纳米材料的新的制备方法、性能的改进以及结构与性能的关系还有待进一步探索。下面主要从有机纳米材料的制备方法和应用来阐述其研究现状。

1.2.2.1 有机纳米材料的制备方法

(1) 硬模板法

Zhao L.等^[41]利用氧化铝模板法制备出二萘嵌苯的纳米阵列。通过将多孔的 Al_2O_3 模板多次浸入到饱和的二萘嵌苯溶液中, 溶剂挥发后脱去模板得到二萘嵌苯的有机纳米阵列, 并通过紫外光谱和荧光光谱来表征纳米阵列的形成过程。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种具有良好性能的水溶性聚合物, 其生物相容性及可降解性使得 PVP 水凝胶纳米颗粒在输送药物的载体材料方面引起了人们的重视^[42]。故乔俊娟等^[43]也采用模板法制备出了定向排列的 PVP 纳米管簇。

(2) 微乳液法

微乳液是两种互不相容的液体形成的热力学稳定、各相同性、外观透明或不透明的分散体系; 是由水溶液, 有机溶剂, 表面活性剂以及助表面活性剂构成, 一般有水包油型和油包水型以及近年来发展的连续双包型。

Debuigne等^[44]报道了用微乳液法制备胆固醇和聚酰胺纤维等纳米材料。微乳液法制备胆固醇和聚酰胺纤维等纳米材料是在连续超声作用下, 在有机

相中加入一种表面活性剂,接着根据水与表面活性剂的比例向有机相中加入相应数量的水,得到的乳液透明并且很稳定,然后将有机分子溶液逐滴加入到上述乳液中,在超声和磁力搅拌作用下保持一定的时间就完成了胆固醇和聚酰胺纤维等有机纳米材料的制备。

Hu F. Q.等^[45]利用微乳法成功地制备出含有缩氨酸的固体油脂纳米材料,并研究了这种有机纳米材料的性质以及在控制药物释放方面的应用,发现固体油脂纳米材料具有更好的耐药量、生物降解能力、较高的生物药效率,对大脑具有较好的靶向作用,同时这种含有缩氨酸的固体油脂纳米材料使药物的释放时间延长超过20d。

(3) 再沉淀法

Li S.等^[46]报道了采用再沉淀法制备有机纳米材料N,N-2-邻羟苯亚甲基对苯二胺(p-BSP),将适量的p-BSP^[47]的四氢呋喃液体快速注入水中,同时恒温搅拌,就得到了含有p-BSP 纳米材料的溶液,再进一步将溶剂挥发就得到了p-BSP 有机纳米材料。Fu H.等^[48]使用该方法合成了PDDP(1-苯基-3-((二甲氨基)苯乙烯基)-5-(二甲氨基)苯基-2-吡啶啉)有机纳米材料。

Kim H.Y.等^[49]利用再沉淀法合成了并四苯有机纳米材料。由于再沉淀法使用的装置简单,操作方便,效益上经济实惠,所以在有机纳米材料的制备中被广泛应用。

张晓宏等^[50-53]发明了一种高纯度、低结构和形貌分散度的、普适的制备一维和准一维有机纳米结构的新方法,成功地制备了内电荷迁移分子、芳香共轭分子、金属配合物等多种系列、多种形貌(包括有机纳米线、纳米管、纳米带等)的单晶纳米结构。通过改变生长条件,实现了同一种发光分子结构不同纳米结构形貌的制备(纳米点、纳米线、纳米管和纳米带),如图 1-1 所示。并发现纳米结构形貌和尺寸对于发光分子聚集体发光行为的调制,揭示了其发光性能调制的机制。

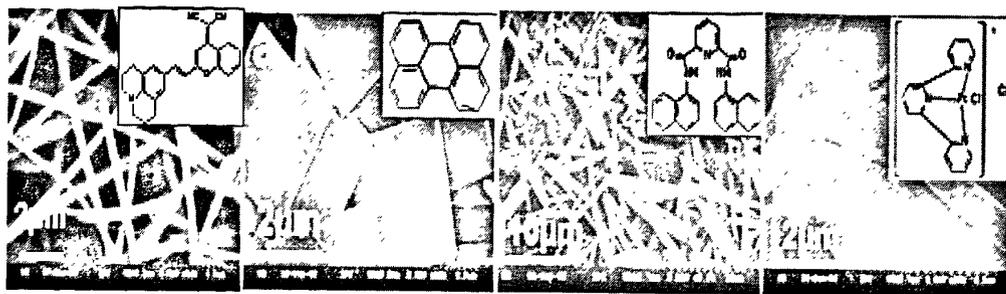


图 1-1 多种系列有机分子, 多种形貌(包括有机纳米线、纳米管、纳米带等)的单晶纳米结构SEM图

Fig. 1-1 Scan Electron microscopy images of the different nanostructures with different organic single crystal molecules (including organic nanowires, nanotubes and nanobelts etc.)

1. 2. 2. 2 有机纳米材料的特性及应用

(1) 有机纳米材料的特性

有机纳米结构的特异光物理和光化学性能研究使得有机纳米结构呈现出分子间电荷转移激子的限域效应、尺寸可调的荧光发射、激子手性的尺寸依赖性以及同分异构体组成的尺寸依赖性等。

在有机纳米材料的众多特性中, 荧光特性显得尤为突出。很多有机纳米材料具有荧光放射特性, Li S.等^[46]研究了N,N-2-邻羟苯亚甲基对苯二胺(p-BSP)有机纳米材料的发光机理, 并发现p-BSP 有机纳米颗粒的荧光强度比其在溶液中增强了60倍以上。这些荧光有机纳米材料大部分都含有二苯乙烯官能团或者是二苯乙烯的衍生物。这种荧光放射现象是由荧光团聚合体分子内和分子间作用形成的。分子内作用包括构象的旋转和生色团的旋转^[54]。

荧光有机纳米材料在纳米光电器件独特的应用, An B.等^[55]通过分子的自组装合成和制备出纳米颗粒(CNMBE), 并研究发现该有机纳米颗粒的荧光性显著提高, 并随颗粒的大小在变化, 荧光特性显著的变化。而 Fu H.^[48]等研究了有机纳米颗粒的大小对物质本身的光学性质的影响。通过控制 1-苯基-3-((二甲基胺)苯乙烯)-5-((二甲基胺)苯乙基)-2-吡啶啉的纳米颗粒的大小来控制其荧光性的强弱。同时, Nakanish 等^[56-60]研究了荧光有机纳米颗粒二萘嵌苯和苯二甲蓝的合成与制备, 并进一步证实了这些有机纳米颗粒的大

小决定了其荧光性的大小。与有机分子本身相比,有机纳米颗粒有较长荧光寿命,纳米材料具有很强的荧光性,较长的荧光寿命,较低的光致漂白性,在许多生物环境中能保持胶体的稳定性以及较低的非特异吸收,不需要优化就能直接用作荧光探针来测定核酸的含量。

(2) 有机纳米材料的应用

① 光电领域

与受到广泛重视的无机半导体纳米材料相对应,一维有机单晶纳米半导体材料所呈现的新颖性质和在光电领域的重要应用前景,也受到极大重视。化学所在有机纳米结构用于微尺度光波导及紫外激光器方面取得新进展,纳米导线对于微电子器件集成是必不可少的,与电子器件相对应,光子器件也在向着小型化和集成化方向发展,因此微型光导材料的研究就成为集成光路的关键。

姚建年等^[61-63]开发了一种吸附剂辅助的物理气相沉积技术,将色谱用的吸附剂引入气相沉积体系,从而显著改善了有机纳米材料的尺寸均匀性和结晶性。这种方法已经被证明是一种制备尺寸均匀的有机小分子单晶纳米线的普适性的方法。利用该方法,他们制备出了一系列有机一维纳米材料,并研究了这些有机纳米材料所表现出的光学特异性。结果表明,所制备的单晶纳米线表现出了与块体材料显著不同的光学性质,纳米线在室温下就明显出现了发射光谱的窄化,为研究纳米线的受激发射行为提供了可能性。

王坚等^[64]利用原位自组装的方法在发光聚合物中生长有机纳米线,制备出高效的有机发光二极管,受到广泛关注,曾被 Nature China 作为重点文章进行评论。利用原位自组装的方法生长有机纳米线,纳米线的尺度可以得到很好的控制,比无机纳米线的生长简单,共混的时候不存在相分离等不利因素的制约,从而使发光二极管的效率提高了一倍。

② 光波领域

一维纳米光波导材料在过去几年成为研究热点,这些纳米级的光波导可以在亚波长尺度下对光进行传导和操纵,并且纳米材料与周围环境之间折光率的差异可以形成一个很好的亚波长尺度的谐振腔,用于光泵浦及电泵浦激

光器。然而到目前为止，此类工作绝大多数都集中在无机半导体材料方面。

近几年，有机纳米材料得到了快速的发展。有机分子结构可设计性强，发光效率高，而且有着良好的有序自组装性能，因此有机纳米材料有望成为下一代微型光电器件的组成单元。

江雷等^[65]研究了有机单晶纳米线的光波导与受激发射行为，他们采用吸附剂辅助的气相沉积技术，首先以一种功能有机小分子 2,4,5-三苯基咪唑(TPI)为前驱体，制备了矩形截面的单晶纳米线。将制备出的 TPI 纳米线可以作为亚波长尺度的光波导材料，在一定功率的光激发下，这些纳米线在紫外波段表现出受激发射的行为，根据纳米线直径的不同，可以分别得到单模式和多模式的受激发射，有望进一步发展成为微型近紫外激光器，用于纳米级的光电子器件中。进一步，他们又用一种化学发光材料 9,10-二苯乙炔基蒽(BPEA)为前驱体，制备了单晶微米管和微米线，用于光波导材料的研究，如图 1-2。受中间的空气介质的影响，管结构表现出与实心的线不同的光波导行为。对比研究表明，微米管光波导具有更低的光学损耗，是由于中空结构显著降低了材料与周围介质的光耦合^[66]。这一重要而有趣的发现表明将中空的有机管状结构用作光波导材料是非常有前景的。

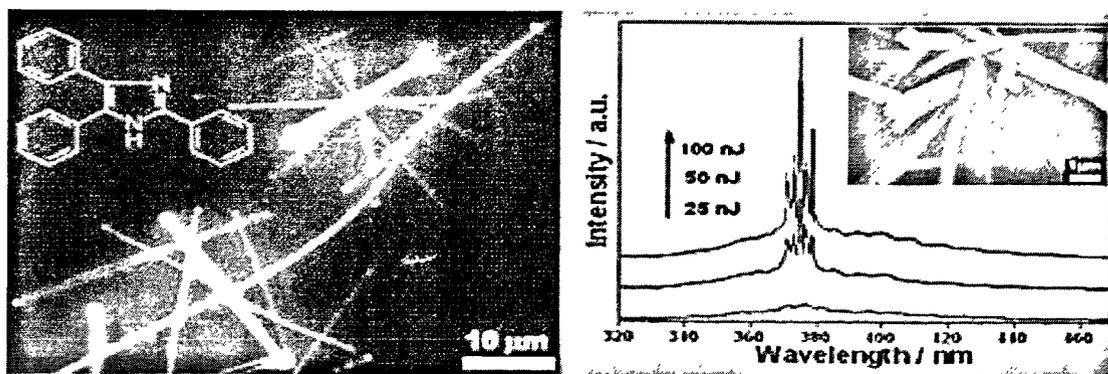


图 1-2 左图：TPI 纳米线光波导的荧光显微照片；右图：TPI 纳米线及其受激发射谱

Fig. 1-2 Left: of fluorescence microscopy of TPI optical waveguide nanowires; right: TPI nanowires and stimulated emission specttorum (同样要在文中提及此图)

综上所述,有机纳米材料由于结构独特、性能优异,因而展现出诱人的应用前景,已成为材料科学中的研究热点,制备出不同的形貌纳米结构是决定其性能的关键步骤。目前的研究主要集中在有机小分子发光性质的可调性上和光电纳米器件上,但存在的两个主要缺陷是柔韧性不好和熔沸点较低且易升华,不如有机高分子,筛选出能制备出具有良好光电特性的有机高分子纳米材料的方法是迫在眉睫的。所以寻找新型的有机高分子,并制备成光电性能优越且耐高温的有机纳米材料,同时筛选出其普适性的制备方法具有重要意义。热致液晶高分子就是一类能耐高温的有机高分子,但目前未见具有光电性能的热致液晶微纳米结构材料的报道。本文在课题组前期研究的基础上发现细菌纤维素苯甲酸酯(一种热致液晶材料,简写为BBC,下同)具有荧光特性,拟将其制备成微纳米结构材料,研究其制备方法,以及形貌与光学性能之间的关系,为其在光电器件上的应用奠定基础。

1.3 论文选题的目的、意义及主要内容

1.3.1 研究目的、意义

细菌纤维素苯甲酸酯是一种热致液晶高分子(热致液晶是指由单一化合物或由少数化合物的均匀混合物形成的液晶,通常在一定温度范围内才显现液晶相的物质)。其在 $281.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $356.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间可以形成近晶型液晶相,表明这种分子耐高温,可以克服一般有机小分子熔沸点较低且易升华的缺点。从分子结构上看,由于细菌纤维素经过酯化反应后得到的细菌纤维素苯甲酸酯,由于苯环的介入改变了细菌纤维素本身的电学特性和光学特性,使得这种高聚物分子的电学及光电特性发生了较大的变化,其除了具有液晶特性以外,应该存在荧光特性。经过初期的探索实验发现它确实是一种有机高分子发光材料,具有荧光特性。前述文献已表明,形貌对有机纳米材料的光电特性影响是很大的,所以,通过对 BBC 的微纳米材料制备方法的探索 and 不同形貌的微纳米结构与其光电性质的研究是具有深远的意义。

同形貌的有机微纳米结构，调控各种参数，使得其制备出的形貌达到可控状态并研究其性质与纳米结构的关系。主要分为以下三个部分：

(1) 细菌纤维素苯甲酸酯为原材料制备有机微纳米结构材料

选用简单、便捷并具有普适性的制备方法是制备有机纳米材料的中心思想，与其他的制备方法相比，本课题拟采用较为简单的再沉淀法或是微乳液法制备出不同形貌的微米、纳米结构。完成工艺条件的探索，通过控制各种条件达到控制纳米结构的形貌。

(2) 对细菌纤维素苯甲酸酯有机纳米结构进行表征

对有机纳米结构进行荧光、SEM、TEM 等表征。

(3) 研究细菌纤维素苯甲酸酯纳米结构的形貌与光学性质的关系

研究不同形貌的纳米材料与其光学性质的关系。

2 再沉淀法制备细菌纤维素苯甲酸酯液晶纳米材料

2.1 引言

高分子液晶是近年来迅速兴起的一类新型高分子材料,它具有高强度、高模量、耐高温、低膨胀系数、低成型收缩率、低密度、阻燃性和耐化学腐蚀性等一系列优异的综合性能。液晶具有自增强塑料、高性能纤维、板材、薄膜及光导纤维包覆层的特性,被广泛应用于电子电器、航天航空、国防军工、光通讯等高新技术领域以及汽车、机械、化工等国民经济各工业部门^[67]。正是由于其优异的性能和广阔的应用前景,使得高分子液晶成为当前高分子科学中颇有吸引力的一个研究领域。

2.1.1 液晶的定义

液晶现象是在 1888 年,奥地利的植物学家 Reinitzer,首先提出。1889 年德国物理学家 Lehmann 也观察到同样现象,把这种具有光学各相异性、流动性的液体称之为液晶^[68]。在上世纪 50 年代之前,液晶没能引起科技界的广泛重视。然而 60 年代以后,以 RCA 公司进行液晶显示和光阀方面的工作作为标志,液晶得到了实际的应用^[69]。

2.1.2 液晶的研究现状

液晶有固态的晶格,液态的流动性。当液晶刚发现时,因为种类很多,所以不同研究领域对液晶会有不同的分类方法。按照液晶的来源可以分为天然液晶和合成液晶;从液晶态的形成条件可分为热致液晶和溶致液晶;根据分子量的大小可以分为小分子液晶和高分子液晶;按照液晶基元在分子中所处的位置可分为主链型、侧链型及主、侧链结合型高分子液晶;而根据液晶分子在空间排列的有序性不同,可分为近晶型、向列型、胆甾型^[70]。

我国的液晶高分子研究始于 20 世纪 80 年代,至今在理论研究方面已取得

显著成绩,某些方面已具有世界先进水平。如“刚性链侧链液晶高分子”概念的提出及其证实等。然而在液晶高分子的工业化进程上,与美、日、德等发达国家相比差距甚大。

高分子液晶材料能够迅速地发展与其优异的性能密切相关。(1)取向方向的高拉伸强度和高模量;(2)极小的热膨胀系数;(3)优异的阻燃性;(4)优异的电性能和成型加工性;(5)突出的耐热性。此外,高分子液晶材料具有高抗冲性和抗弯模量,并且具有很低的蠕变性能,其致密的结构使其在很宽的温度范围内不溶于一般的有机溶剂和酸、碱,具有突出的耐化学腐蚀性。

2.1.3 热致液晶——细菌纤维素苯甲酸酯

基于以上的高分子液晶的优越性能,本课题组已经合成出一种新型的液晶材料——细菌纤维素苯甲酸酯。

细菌纤维素具有天然的网状结构^[71],是由吡喃型葡萄糖残基通过 β -1,4-键连接而成的一种大分子高聚物。早在 1940 年,人们就用电镜观察到细菌纤维素由独特的束状纤维组成,这种束状纤维的宽度大约为 100nm,厚度 3~8nm,每一束由许多微纤维组成。静置生成的纤维素中亚纤维的宽度接近 1.5nm,是一种天然生成的最细的纤维,由亚纤维组成的纤维丝带宽度为 40~100nm,是普通植物纤维的百分之一。

本课题组已经利用具有高拉伸强度、高弹性及韧性等优点的细菌纤维素为基础材料,在硝基苯中与苯甲酰氯反应,用吡啶作酸吸收剂,合成了新型的热致性液晶材料——细菌纤维素苯甲酸酯。并证实了在 281.7 °C-356.3 °C 之间可以形成近晶型液晶相^[72]。

细菌纤维素苯甲酸酯是由吡喃型葡萄糖残基通过 β -1,4-键连接而成的一种大分子高聚物经过苯甲酸酯的取代反应生成的物质,所以也是一种有机大分子高聚物。

由于细菌纤维素经过酯化反应后得到的细菌纤维素苯甲酸酯,大量引入了杂环基团,由于苯环的介入改变了细菌纤维素本身的电学特性和光学特性,使得这种高聚物分子的电学及光电特性发生了较大的变化,其除了具有

液晶特性以外,还可能成为一种在有机电子器件和光电器件领域中极具应用潜力的新型高分子材料,具有很高的科研价值。

本章采用再沉淀法,考察了不同取代度的细菌纤维素苯甲酸酯制备有机纳米结构材料的工艺条件,研究其形貌与光学特性的关系。考察制备工艺对产物形貌、性质的影响,优选出最佳的制备工艺参数。利用综合热分析法(TG-DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅立叶转换红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、荧光光谱分析和紫外可见近红外光谱(UV-Vis)分析对产物进行形貌和结构进行表征和分析。

2.2 实验

2.2.1 实验原料

2.2.1.1 细菌纤维素

实验室自制,培养方法参照文献^[73]。

菌种:木醋杆菌(*Acetobacter xylinum*),海南大学提供,本实验室分离保存。

制备:细菌纤维素是本实验室自制。取环活化好的斜面种子接入盛液体培养基的试管中,30℃静置培养36h,作为液体种子。以接种量为5%的液体种子接种到装有150mL生产培养基的400mL烧杯中,并充分振荡,以使菌液均匀,30℃恒温静置培养7天。得到细菌纤维素凝胶,将其用蒸馏水连续冲洗24h,除去表面吸附的培养基,之后在0.1mol·L⁻¹的NaOH溶液中,煮沸2h。再用蒸馏水连续冲洗24h,除去NaOH和残留的菌体,将洗净的细菌纤维素放置于70℃的烘箱中干燥,以除去凝胶中的水分。干燥后的细菌纤维素呈白色片状膜。最后,将干燥好的细菌纤维素粉碎到40目以下,备用。

2.2.1.2 细菌纤维素苯甲酸酯

实验中所用细菌纤维素苯甲酸酯为本实验室合成,其合成条件和取代度的测定等工作参照参考文献^[73]。

本实验所采用的的细菌纤维素苯甲酸酯的取代度(DS)为0.8, 1.5, 1.8, 并且首先利用取代度为1.5时的细菌纤维素苯甲酸酯寻找出其制备的最佳工艺条件, 再在此工艺条件下考虑不同取代度对其产物的形貌及特性的影响。其合成、表征及取代度测定步骤如下:

将粉碎后的细菌纤维素放入一定量的硝基苯溶液中(硝基苯与细菌纤维素的质量比为 14mL/g), 再加入苯甲酰氯和吡啶(苯甲酰氯与细菌纤维素的质量比为 10mL/g, 吡啶与细菌纤维素的质量比为 10mL/g), 在三个不同温度 110℃, 120℃, 130℃, 反应 19h。将反应后得到的混合物溶液倒入乙醇中, 有沉淀产生, 然后过滤得到滤渣, 滤渣在抽滤条件下用乙醇、丙酮反复洗涤, 60℃干燥得到淡黄色固体, 即为目标产物细菌纤维素苯甲酸酯。

通过红外(IR)、热重(DSC-TG)、X-射线衍射(XRD)及偏光显微镜(POM)等分析确定所得产物为细菌纤维素, 并确定产物的取代度。

采用皂化法测定产物的取代度, 具体方法如下:

准确称取干燥至恒重的细菌纤维素苯甲酸酯样品 100mg(精确到 0.0002g), 置于 250mL 的锥形瓶中, 加入 40mL 75%乙醇水溶液, 在 50℃~60℃水浴中保持 30min, 再加入 40mL 0.1mol·L⁻¹ NaOH 溶液于 50℃~60℃水浴中继续加热 15min 后, 在室温下放置 72h。以酚酞为指示剂, 用 0.1mol·L⁻¹ HCl 标准溶液滴定至终点(浅粉红色, 且 15~30s 不褪色)。采用同样的方法, 进行空白实验。

按下列公式计算细菌纤维素苯甲酸酯的取代度:

$$n = V_1 \times C_{(NaOH)} - V_2 \times C_{(HCl)} - (V_{0(NaOH)} \times C_{(NaOH)} - V_{0(HCl)} \times C_{(HCl)})$$

$$DS = \frac{162.1424n}{m - 104.10816n}$$

式中: V_1 ——加入的NaOH的体积, L;

V_2 ——滴定过程中消耗的盐酸的体积, L;

$V_{0(NaOH)}$ ——空白实验消耗的NaOH的体积, L;

$V_{0(\text{HCl})}$ ——空白实验消耗的HCl的体积, L;

m ——样品质量, g;

104.10816——每个苯甲酰氯取代羟基后, 脱水葡萄糖单元增加的摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

DS——取代度。

经计算, 本实验所合成并采用的BBC的取代度DS分别为0.8, 1.5, 1.8。并且寻找最佳工艺条件时所采用的是取代度为1.5的BBC, 随后再考虑不同取代度对其形貌及特性的影响。

2.2.2 实验试剂

实验所用的各种化学试剂列于表2-1。

表2-1 主要实验药品

Tab. 2-1 Main chemical reagents

药品名称	类型	生产厂家
硝基苯	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
吡啶	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
苯甲酰氯	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
无水乙醇	分析纯	成都市联合化工试剂研究所
丙酮	分析纯	成都市联合化工试剂研究所
氢氧化钠	分析纯	成都市联合化工试剂研究所
邻苯二甲酸氢钾	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
盐酸	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
酚酞	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
碳酸钠	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
甲基红	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
溴甲基酚绿	分析纯	成都市科龙化工试剂厂

四氢呋喃（缩写为 分析纯 成都市科龙化工试剂厂
THF, 下同）

2.2.3 实验器材

实验所用的主要设备列于表2-2。

表 2-2 主要仪器及设备

Tab.2-2 Main apparatus and experimental equipments

设备名称	型号	生产厂家
集热式磁力搅拌器	78HW-1	杭州仪表电机有限公司
数显鼓风干燥箱	GZX-9140MBE	上海博讯实业有限公司医疗设备厂
扫描电子显微镜	TM-1000	日本 Hitachi 公司
扫描电子显微镜	Cambridge LTD	英国 Leica
X-射线衍射仪	D/max-RB	日本理学电机公司
FT-IR 红外光谱仪	G988	美国立高立仪器公司
综合热分析仪	STA 449C 型	德国耐驰仪器公司
透射电子显微镜	JEM2010	日本电子株式会社
电子天平 $d=0.1\text{mg}$	AL104	梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司
循环水式真空泵	SHZ-D(III)	巩义市予华仪器有限责任公司
带热台的偏光显微镜	OlympusBX51	OLYMPUS OPTICSL CO.LTD(JAP.)
荧光光谱仪	PE LS55	美国PE仪器公司
紫外可见近红外光谱仪	UV-3150	日本岛津公司

2.2.4 再沉淀法制备细菌纤维素苯甲酸酯有机纳米结构材料

再沉淀法是快速地将含有目标物的溶液注入到另外一种溶解性较差的溶剂中，由于环境的突变使有机分子产生沉淀生成有机纳米结构^[74]。这种方法的优点在于其操作简单、灵活，成为制备有机纳米材料的首选方法之一。一定温度下，将不同质量的BBC溶解于THF中，得到不同浓度的BBC四氢呋

喃溶液，然后将不同浓度的BBC四氢呋喃溶液，在剧烈的电磁搅拌下，逐滴加入到一定量的去离子水中，搅拌5min，静止放置一定时间，制备得到样品并对样品进行表征。其制备工艺路线，如图2-1：

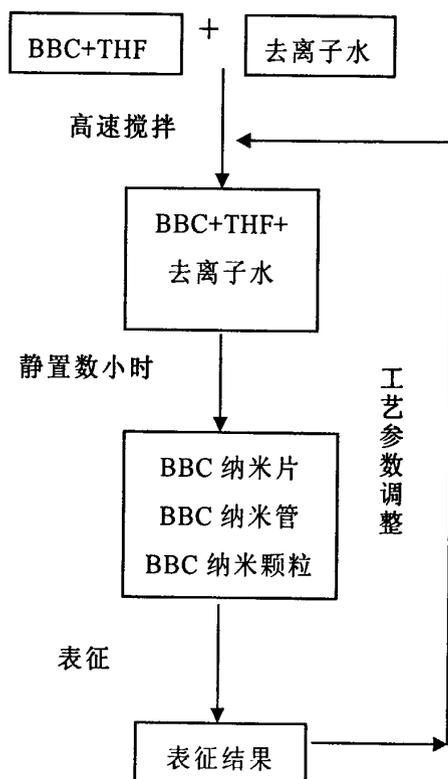


图 2-1 再沉淀法制备工艺路线图

Fig. 2-1 Schematic diagram of preparation process of reprecipitation method

2.2.5 细菌纤维素苯甲酸酯有机纳米结构表征方法

2.2.5.1 扫描电子显微分析

电子显微镜(*Electron Microscope, EM*)经过五十多年的发展已成为现代科学技术中不可缺少的重要工具。电子与物质相互作用会产生透射电子，弹性散射电子，能量损失电子，二次电子，背反射电子，吸收电子，X射线，俄歇电子，动力等等。电子显微镜就是利用这些信息来对试样进行形貌观察、成分分析和结构测定的^[75]。

扫描电子显微镜(*Scanning Electron Microscope, SEM*)一般用于表征样品表面形貌结构。SEM 主要是利用二次电子信号成像来观察样品的表面形态,即用极狭窄的电子束去扫描样品,通过电子束与样品的相互作用产生各种效应,其中主要是样品的二次电子发射。二次电子能够产生样品表面放大的形貌像,这个像是在样品被扫描时按时序建立起来的,即使用逐点成像的方法获得放大像这样获得的衬度与所接收信号强度相对应的扫描电子像,这种图象反映了样品表面的形貌特征^[76]。

将 BBC 纳米结构样品转移到硅片上,待干燥后喷镀一层很薄的金以增强样品的导电性,采用日本 Hitachi 公司的 TM-1000 和英国 Leica Cambridge LTD 型(样品须镀金,加速电压为 25 kV)扫描电子显微镜进行形貌观察。

2.2.5.2 TEM 测试

透射电子显微镜(*Transmission electron microscopy, TEM*),简称透射电镜,利用电子,一般是利用电子透镜聚焦的电子束,形成放大倍数很高的物体图像的设备。是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上,电子与样品中的原子碰撞而改变方向,从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关,因此可以形成明暗不同的影像。通常,透射电子显微镜的分辨率为 0.1~0.2nm,放大倍数为几万~百万倍,用于观察超微结构,即小于 0.2 μm 、光学显微镜下无法看清的结构,又称“亚显微结构^[77]”。

透射电子显微镜增加附件后,其功能可以从原来的样品内部组织形貌观察(TEM)、原位的电子衍射分析(Diff),发展到还可以进行原位的成分分析(能谱仪 EDS、特征能量损失谱 EELS)、表面形貌观察(二次电子像 SED、背散射电子像 BED)和透射扫描像(STEM)^[78]。结合样品台设计成高温台、低温台和拉伸台,透射电子显微镜还可以在加热状态、低温冷却状态和拉伸状态下观察样品动态的组织结构、成分的变化,使得透射电子显微镜的功能进一步的拓宽。透射电子显微镜功能的拓宽意味着一台仪器在不更换样品的情况下可以进行多种分析,尤其是可以针对同一微区位置进行形貌、晶体结构、成分(价态)的全面分析。

本文中 BBC 的纳米结构 TEM 测试是属于液体样品, 对于液体样品, 通常是挂预处理过的铜网上进行观察。所以就直接将样品转移到喷碳铜网上, 待溶剂挥发干燥后再采用日本电子公司的 JEOL 型透射电镜进行形貌观察。

2.2.5.3 紫外-可见近红外光谱 (UV-Vis) 分析

紫外-可见分光光度法是利用物质的分子对紫外-可见光谱区 (一般认为是 200-800nm) 的辐射的吸收来进行的一种仪器分析方法^[79]。这种分子吸收光谱产生于价电子和分子轨道上的电子在电子能级间的跃迁, 它广泛用于无机和有机物质的定性和定量分析。

紫外光谱的产生是由于有机分子在入射光的作用下, 发生了价电子的跃迁, 使分子中的价电子有基态 E_0 跃迁到 $E^{[80]}_1$ 。分子结构的不同, 跃迁电子的能级差不同, 从而分子的 UV 吸收的 λ_{\max} 不同; 另外, 发生各种电子跃迁的几率也不同, 反映在紫外吸收上为 ϵ_{\max} 不同。因而根据 λ_{\max} 和 ϵ_{\max} 了解一些分子结构的信息。当电子发生跃迁时, 不可避免地要伴随着分子振、转能级的改变, 加之溶剂的作用, 一般 UV 图不会呈现尖锐的吸收峰, 而是一些胖胖的平滑的峰包^[81]。在识别谱图时, 以峰顶对应的最大吸收波长 λ_{\max} 和最大摩尔吸收系数 ϵ_{\max} 为准。有机化合物 UV 吸收的 λ_{\max} 和 ϵ_{\max} 在不同溶剂中略有差异, 因此, 有机物的 UV 吸收谱应标明所使用的溶剂。

紫外光谱分析 UV 与 IR、NMR 不同, 不能用来鉴别具体的官能团, 而主要是通过考察孤对电子及 π 电子的跃迁来提示分子中是否存在共轭体系。也可以判断分子间的相互作用力和纳米结构的形成情况, 本文中 BBC 的纳米结构的形成是通过日本岛津公司 UV-3150 紫外-可见近红外光谱仪来表征的。

2.2.5.4 荧光光谱分析

荧光分析法是测定物质吸收了一定频率的光以后, 物质本身所发射的光的强度^[82]。物质吸收的光, 称为激发光; 物质受激后所发射的光, 称为发射光或荧光。如果将激发光用单色器分光后, 连续测定相应的荧光的强度所得到的曲线, 称为该荧光物质的激发光谱 (*Excitation spectrum*)。实际上荧光物

质的激发光谱就是它的吸收光谱。在激发光谱中最大吸收处的波长处, 固定波长和强度, 检测物质所发射的荧光的波长和强度, 所得到的曲线称为该物质的荧光发射光谱, 简称荧光光谱(*Fluorescence spectrum*)。在建立荧光分析法时, 需根据荧光光谱来选择适当的测定波长。激发光谱和荧光光谱是荧光物质定性的依据。对于某一荧光物质的稀溶液, 在一定波长和一定强度的入射光照射下, 当液层的厚度不变时, 所发生的荧光强度和该溶液的浓度成正比, 这是荧光定量分的基础。

强荧光的有机化合物具备下特征: 具有大的共轭 π 键结构; 具有刚性的平面结构; 具有最低的单重电子激发态为 S_1 为 $\pi^* \rightarrow \pi$ 型; 取代基团为给电子取代基。物质能否产生荧光以及荧光的大小, 主要和物质本身的结构及周围介质环境(如溶剂极性、pH 值、温度等)有关。

文中所涉及到的细菌纤维素苯甲酸酯不仅是一种热致液晶材料, 物质本身还具有一定的荧光性, 通过荧光光谱表征来判断纳米结构形成前后荧光性能的变化。将样品形成纳米结构前后的溶液, 和溶剂挥发后的 BBC 纳米结构的荧光性能在美国 PE 仪器公司 PE-LS55 进行测试。

2.3 结果与讨论

本章采用再沉淀法制备不同形貌的细菌纤维素苯甲酸酯纳米材料, 利用溶剂交换、溶剂挥发等方法获得溶液体系的超饱和环境, 得到晶核, 然后在有机分子方向性超分子相互作用(偶极-偶极、 π - π 、氢键等)下实现异质方向生长^[83]。利用该方法, 实现分子间超分子作用力的强度、方向等的调制, 成功地制备了多种形貌(包括有机纳米线、纳米管、纳米带等)的细菌纤维素苯甲酸酯纳米结构; 并且通过改变生长条件: BBC 的浓度、静置的温度、静置时间对同一种分子结构不同纳米结构形貌的制备(纳米颗粒、纳米片、纳米管)的影响, 并发现纳米结构形貌对于分子聚集体发光行为的调制, 揭示了其发光性能调制的机制。

2.3.1 制备条件对形貌的影响

2.3.1.1 BBC 在 THF 中的浓度影响

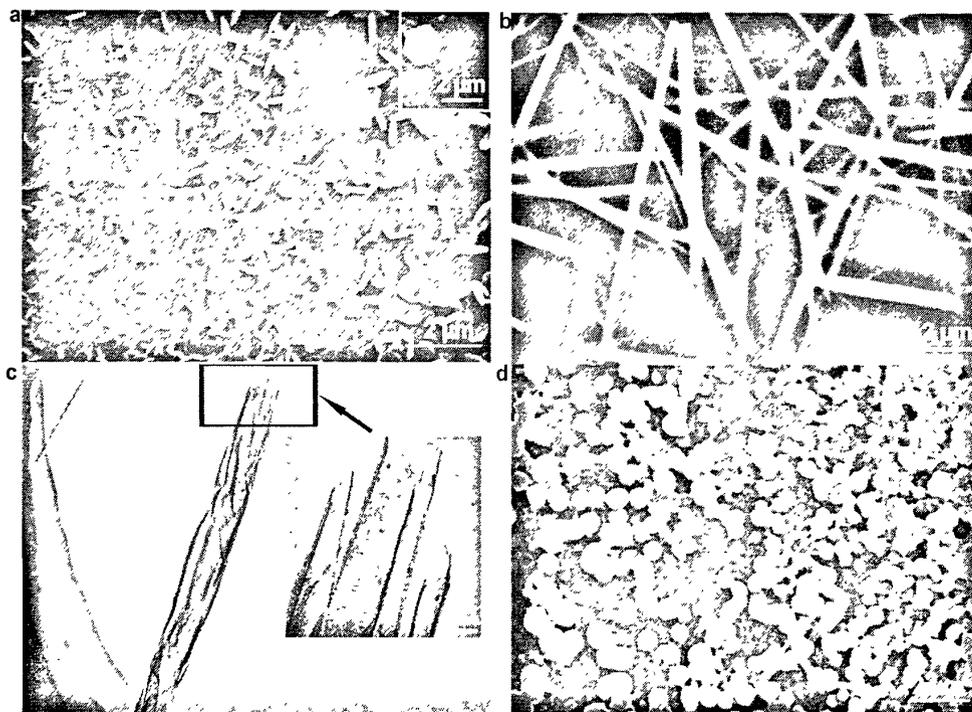


图 2-2 不同形貌 BBC 纳米结构电子显微镜图

Fig.2-2 Electron microscopy images of BBC. (a) SEM image of edge-shaped nanoplatelet (inset a flat hexagonal platelet, supporting information); (b) SEM image of nanotubes; (c) TEM image of the nanotubes (inset the magnifying one of the selected tip section); and (d) SEM image of round nanoparticles.

图2-2为BBC在THF中不同浓度时的扫描电子显微镜图。其它固定条件为：静置温度分别为16℃，静置时间为6h。研究了BBC在THF中浓度对产物形貌的影响。在浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 、 $0.75 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 和 $2 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 时，分别取0.2 mL的BBC的THF溶液逐滴加入5mL的去离子水中并高速搅拌5min后静置6h后观察其形貌的变化。

图2-2中图a可以观察到几百纳米的六方状纳米片的形成，随着BBC浓度的增加到 $0.75 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 时观察到纳米管的形成如2-2b。其中2-2c图是纳米管的TEM测试结果，结果显示该微米管是由多壁管，有很多文献已经报道纳米

片卷曲形成纳米管的理论^[84-86]，可以推测是由纳米片卷曲形成。随着BBC浓度的继续增加到 $2 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ 纳米颗粒形成。

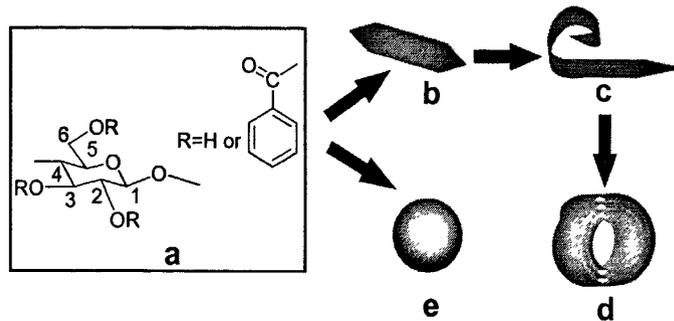


图 2-3 再沉淀法制备 BBC 纳米结构形成示意图

Fig. 2-3 The typical schematic illustration of the fabrication processes of BBC nanostructures with different morphologies: (a) the molecular structure of BBC; (b) the hexagonal nanoplatelet; (c) a nanoscroll extension of hexagonal nanoplatelet; (d) nanotube formation through rolling hexagonal nanoplatelet; (e) the nanoparticle.

图 2-3 是 BBC 形成各种不同形貌的纳米结构的示意图。由于 BBC 分子结构里面存在大量的-OH(Fig. 2-3a)，所以，BBC 分子间定存在氢键和范德华力的相互作用，并且这些分子间的相互作用是形成不同形貌的主要驱动力。大量的理论已经证明纳米管是通过很薄的片层结构在一种驱动力的作用下卷曲而成^[87]。所以我们推断 BBC 的纳米管是由六方的纳米片卷曲而成的如图所示(Fig. 2-3c)。

2.3.1.2 静置温度对形貌的影响

众所周知，温度对纳米结构形貌的影响颇大^[88,89]，经过长期的探索发现：在一定浓度和静置时间下，温度对形貌的影响是在一定范围内的。本文考虑了不同浓度下的BBC/THF溶液在不同静置温度：0℃，10℃，16℃，20℃，30℃的形貌变化情况。静置时间都是6h。

(1) BBC/THF浓度为 0.5×10^{-3} g/mL, 静置时间6h:

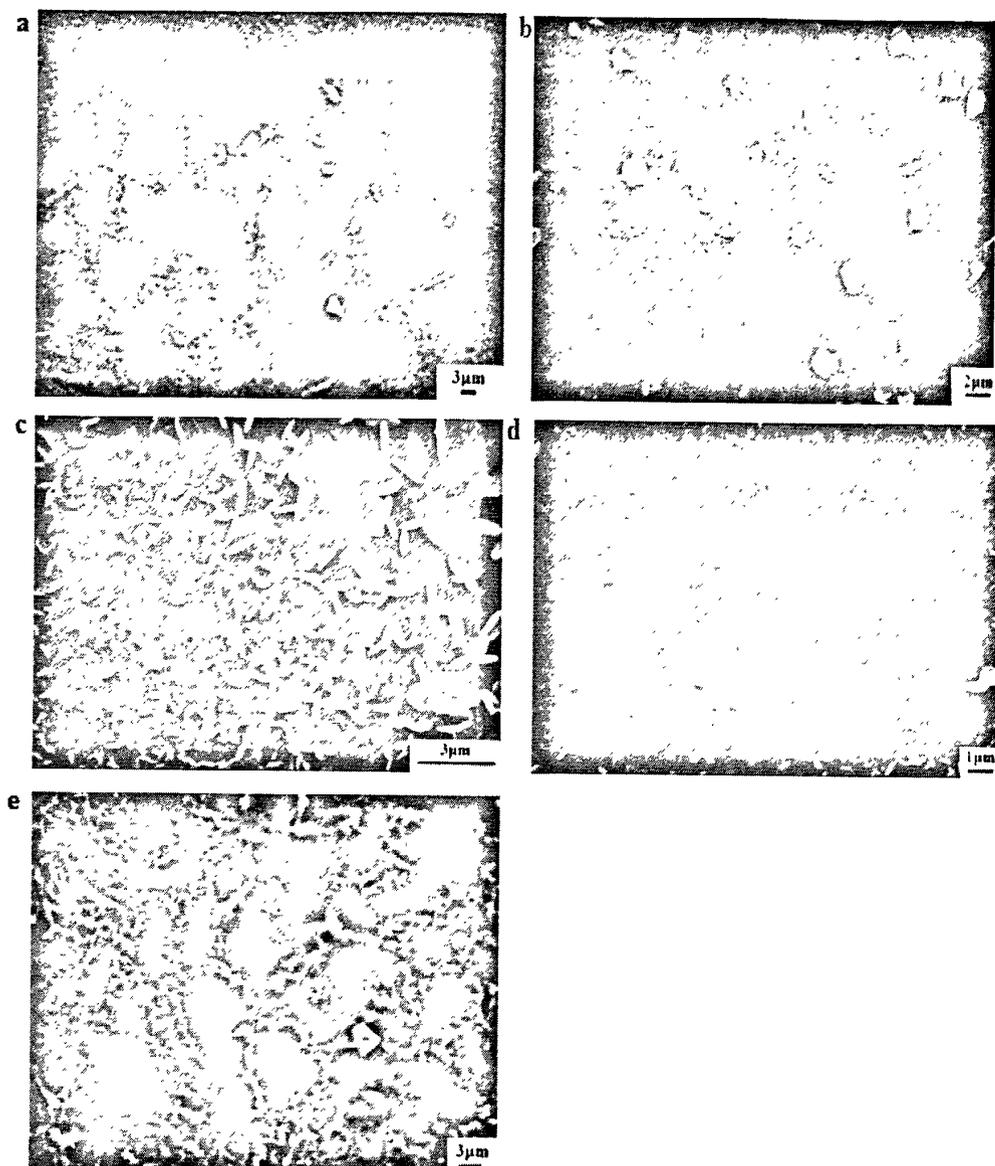


图 2-4 BBC/THF 为 0.5×10^{-3} g/mL, 静置时间 6h, 再沉淀后不同温度下 BBC SEM
图 (a) 0°C; (b) 10°C; (c) 16°C; (d) 20°C; (e) 30°C

Fig.2-4 Scan Electron microscopy images of BBC after reprecipitation at different temperature, when BBC/THF at 0.5×10^{-3} , standing for 6h. (a) 0°C; (b) 10°C; (c) 16°C; (d) 20°C; (e) 30°C

(2) BBC/THF浓度为 0.75×10^{-3} g/mL, 静置时间6h:

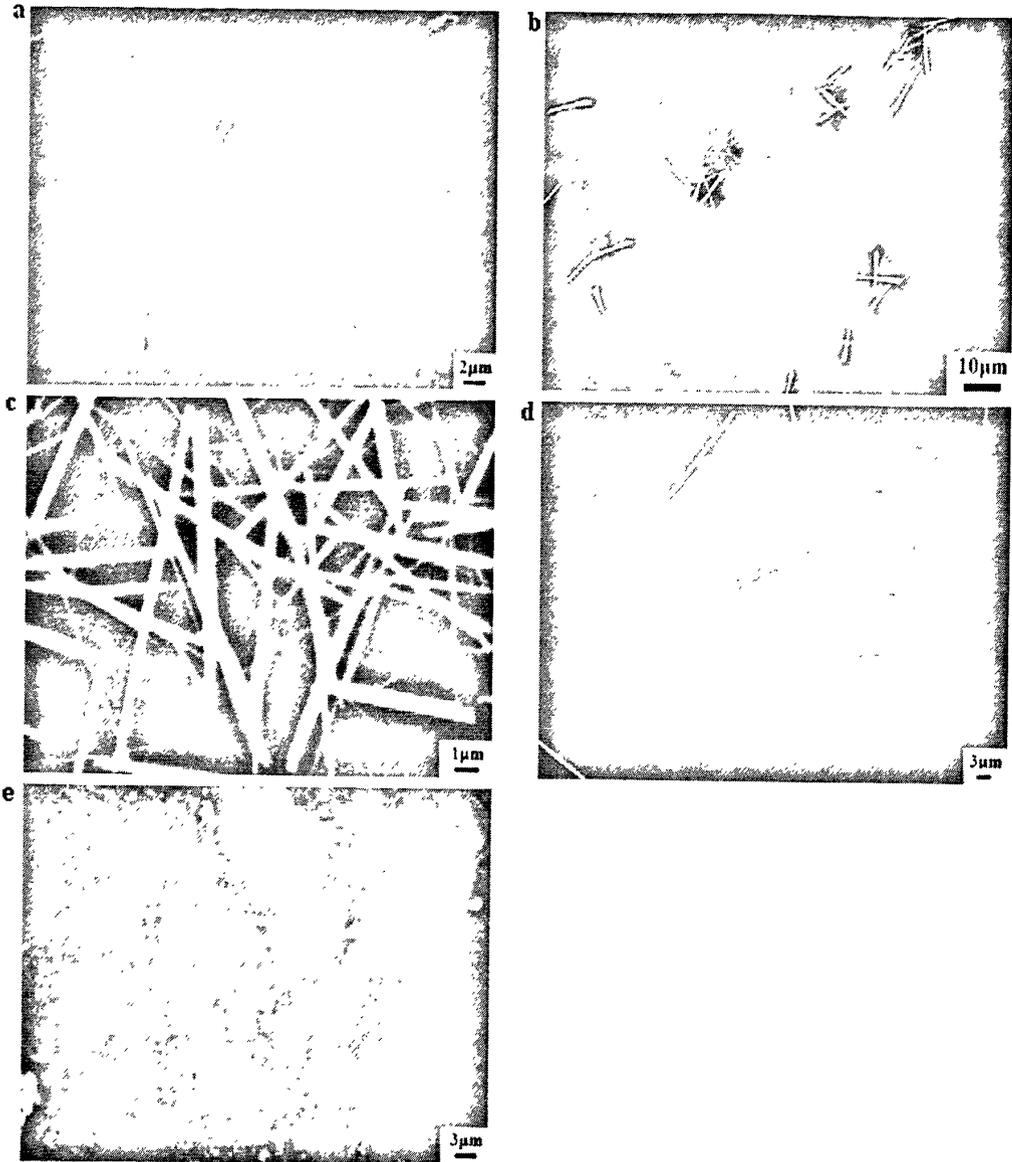


图2-5 BBC/THF 0.75×10^{-3} 为g/mL, 静置时间6h, 再沉淀后不同温度下BBC SEM和TEM图 (a) 0°C; (b) 10°C; (c) 16°C; (d) 20°C; (e) 30°C.

Fig. 2-5 Scan Electron microscopy images of BBC after reprecipitation at different temperature, when BBC/THF at 0.75×10^{-3} , standing for 6h, (a) 0°C; (b) 10°C; (c) 16°C; (d) 20°C; (e) 30°C.

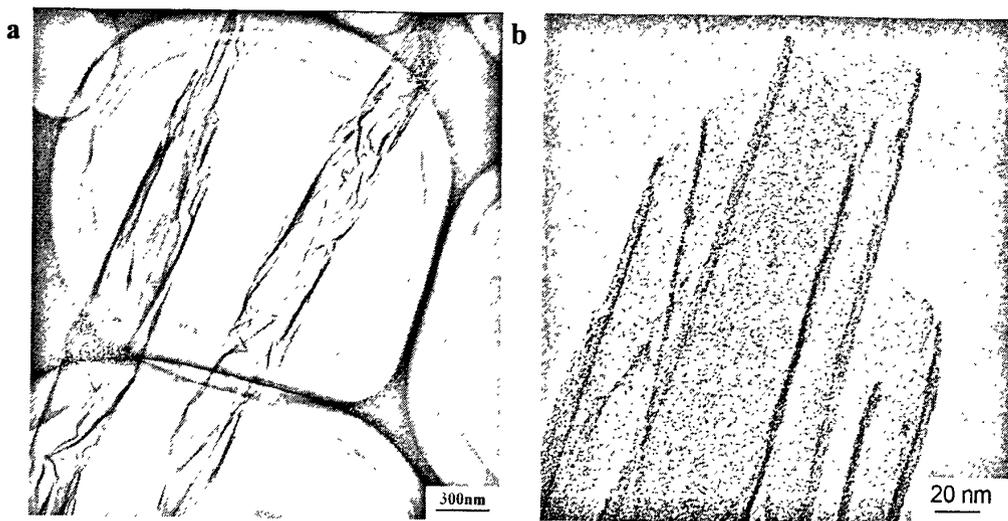


图 2-6 (a) 图 2-5(c) 图的 TEM 图; (b) 纳米管端部 TEM 图

Fig. 2-6 (a) TEM of Fig. 2-5 (c); (b) TEM of the tube's tip

从图2-5中可以看出,浓度为BBC/THF 0.75×10^{-3} g/mL的溶液经过再沉淀后,静置6h的条件下在 0°C ,几乎没有特殊形貌,随着温度的升高到 10°C ,能观察到一些线状的结构出现,温度继续升高到 16°C ,可以观察到大面积的线的结构出现,到达 20°C 时从图中仔细观察可以发现这些线状的结构开始减少,随后温度到达 30°C 时这些线状的结构消失了。同时将这些线状的结构进行TEM表征(见图2-6)发现BBC这种线状的纳米结构是多壁管,可以看出是由片状卷曲而成的管状结构。

(3) BBC/THF浓度为 2×10^{-3} g/mL,静置时间6h:

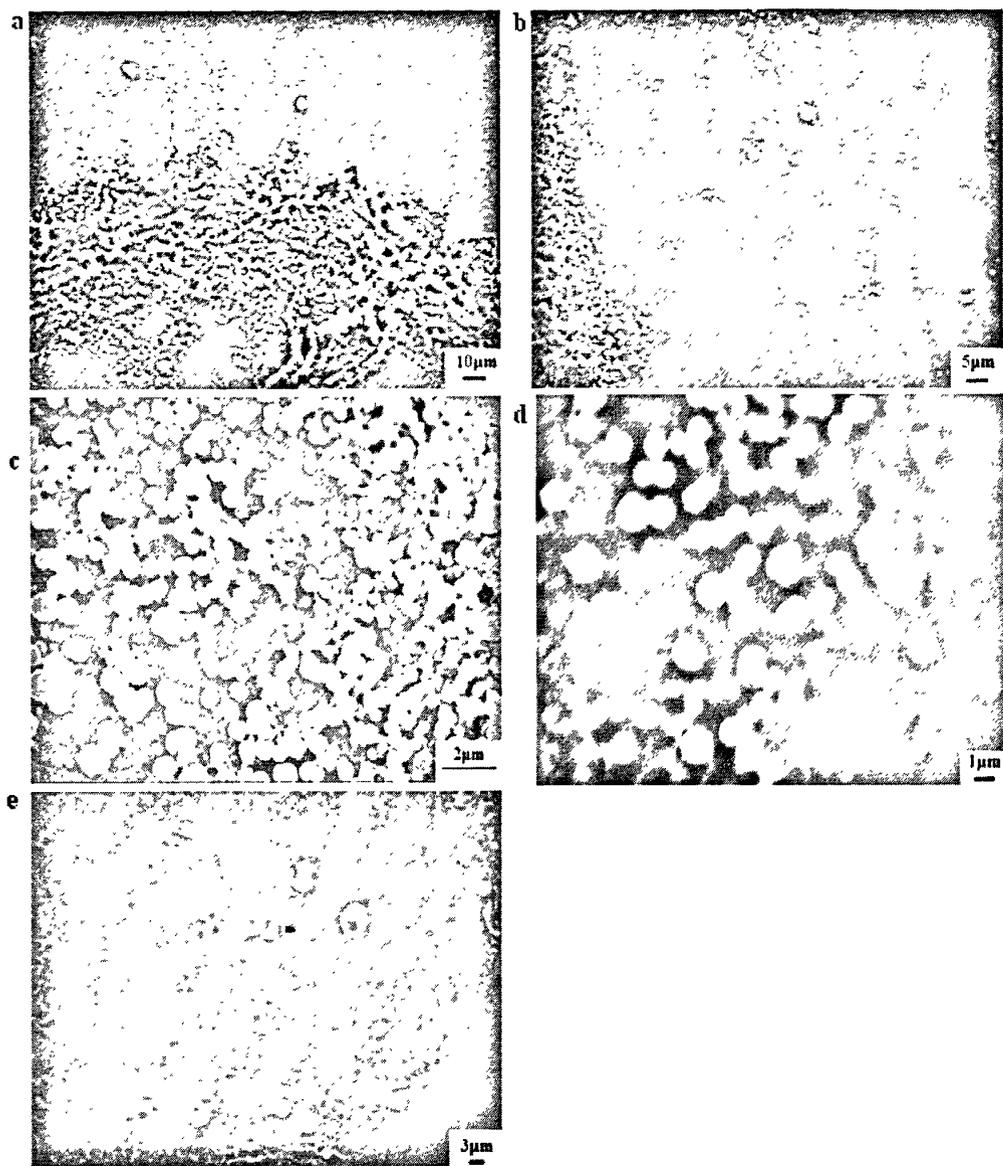


图 2-7 BBC/THF 2×10^{-3} 为 g/mL, 静置时间 6h, 再沉淀后不同温度下 BBC SEM (a) 0°C ; (b) 10°C ; (c) 16°C ; (d) 20°C ; (e) 30°C

Fig. 2-7 Scan Electron microscopy images of BBC after reprecipitation at different temperature, when BBC/THF at 2×10^{-3} , standing for 6h, . (a) 0°C ; (b) 10°C ; (c) 16°C ; (d) 20°C ; (e) 30°C

从图2-7中可以看出, 浓度为BBC/THF 2×10^{-3} g/mL的溶液经过再沉淀后, 静置6h的条件下在 0°C , 几乎没有特殊形貌, 随着温度的升高到 10°C , 能观

察到一些椭圆状的不规整的聚集体出现, 温度继续升高到 16°C , 可以观察到大面积的纳米颗粒状聚集体的出现, 到达 20°C 时从图中仔细观察可以发现这些线状的结构开始减少, 形貌也不够规整了, 随后温度到达 30°C 时这些颗粒状的结构消失了。

从以上实验结果可以看出, 浓度对形貌的影响是至关重要的, 浓度不同所产生的细菌纤维素苯甲酸酯的形貌也不同, 但要产生特殊的形貌必须建立在一定的浓度范围以内, 并且在温度不同形貌也各自不同。

2.3.1.3 静置时间对形貌的影响

在浓度和温度都一定的情况下, 考察了三个不同浓度下, 静置温度为 16°C 时, 不同静置时间 0h, 1h, 4h, 6h, 大于 6h。

(1) BBC/THF浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{g/mL}$, 静置温度为 16°C :

从图2-8中可以看出在浓度BBC/THF为 $0.5 \times 10^{-3} \text{g/mL}$, 和静置温度为 16°C 时, 经过再沉淀后立即取样所观察到是没有特殊形貌的BBC结构, 但随着静置时间的增加到1h时可见一些六方状的结构出现, 到4h时片状结构比较明显, 到达6h时很清晰的能观察到均一的片状结构, 再延长静置时间形貌没有发生变化。可见需要一定的静置时间6h才能使得片状结构充分出现。

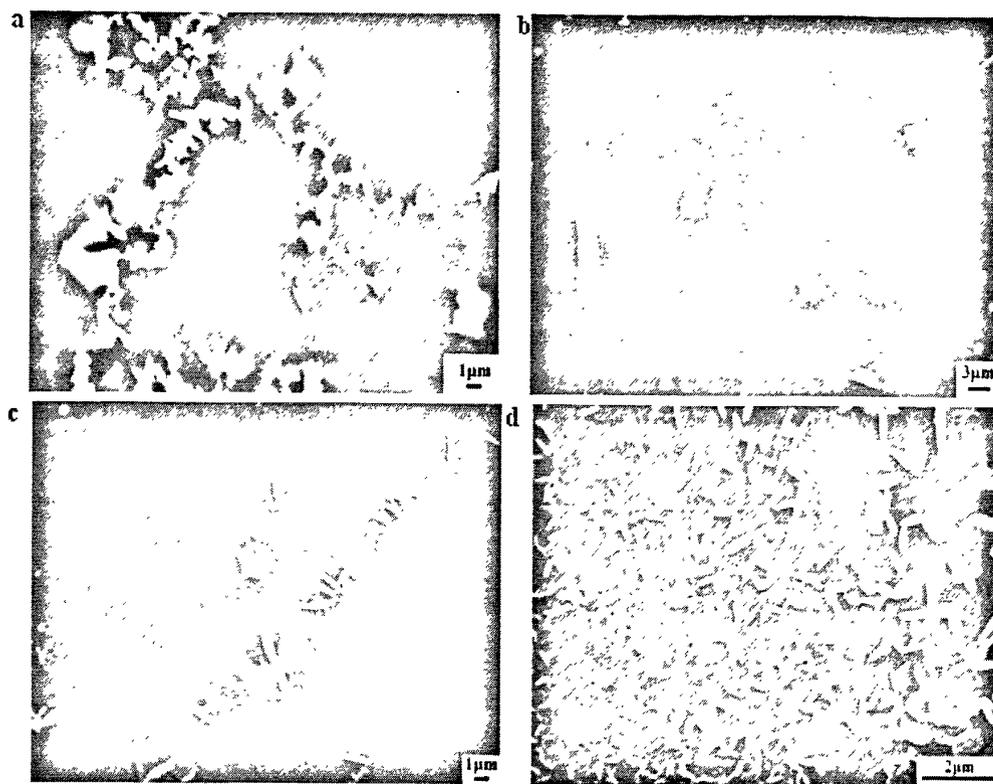


图 2-8 BBC/THF 为 0.5×10^{-3} g/mL，静置温度为 16°C ，再沉淀后不同静置时间下下 BBC SEM (a) 0 h; (b) 1h; (c) 4 h; (d)6h

Fig.2-8 Scan Electron microscopy images of BBC after reprecipitation at different standing time, when BBC/THF at 0.5×10^{-3} , standing at 16°C , (a) 0 h; (b) 1h; (c) 4 h; (d)6h

(2) BBC/THF浓度为 0.75×10^{-3} g/mL，静置温度为 16°C ：

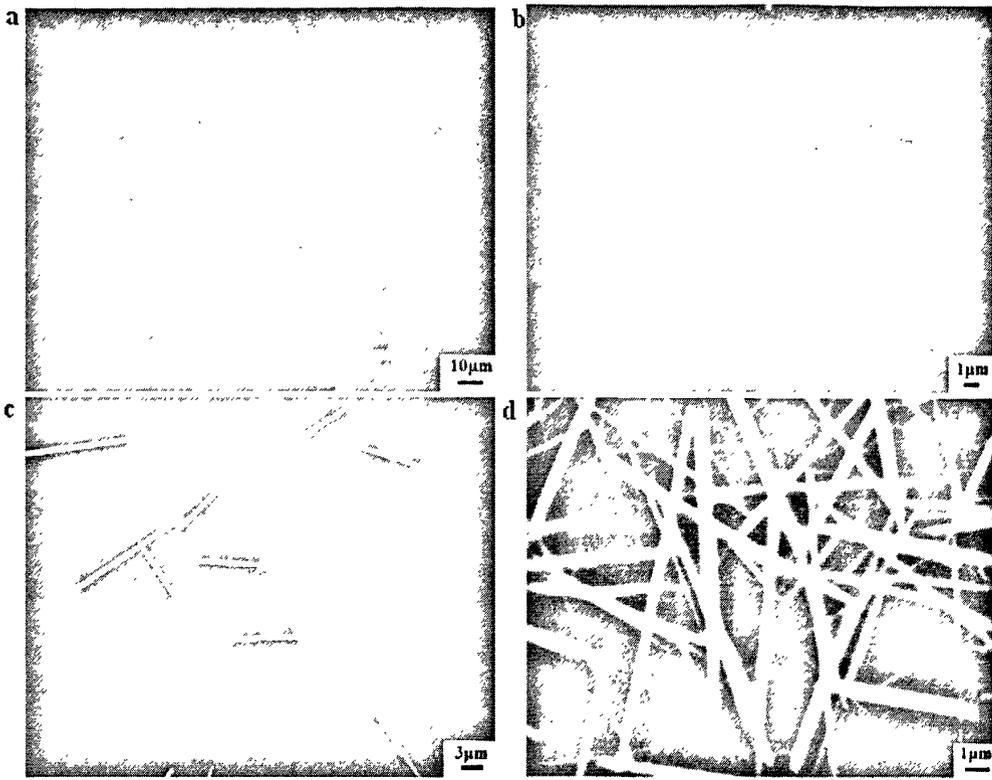


图 2-9 BBC/THF 为 0.75×10^{-3} g/mL，静置温度为 16°C ，再沉淀后不同静置时间下 BBC SEM (a) 0 h; (b) 1h; (c) 4 h; (d) 6h

Fig. 2-9 Scan Electron microscopy images of BBC after reprecipitation at different standing time, when BBC/THF at 0.75×10^{-3} , standing at 16°C , (a) 0 h; (b) 1h; (c) 4 h; (d) 6h

从图2-9中可以看出在浓度BBC/THF为 0.75×10^{-3} g/mL，和静置温度为 16°C 时，经过再沉淀后立即取样所观察到是没有特殊形貌的BBC结构，但随着静置时间的增加到1h时可见一些絮状的结构出现，到4h时线状结构比较明显，到达6h时很清晰的能观察到均一的线状结构，再延长静置时间形貌没有发生变化。可见需要一定的静置时间6h才能使得片状结构充分出现。

(2) BBC/THF 浓度为 2×10^{-3} g/mL，静置温度为 16°C ：

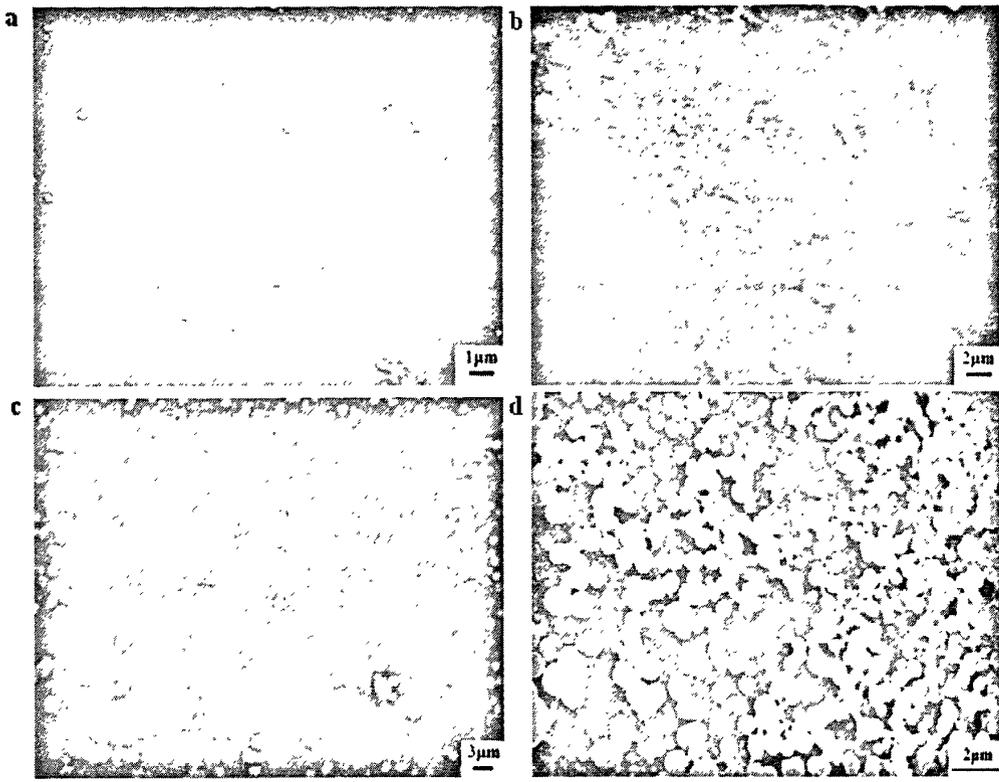


图 2-10 BBC/THF 为 2×10^{-3} g/mL，静置温度为 16°C ，再沉淀后不同静置时间下下 BBC SEM (a) 0 h; (b) 1h; (c) 4 h; (d)6h

Fig. 2-10 Scan Electron microscopy images of BBC after reprecipitation at different standing time, when BBC/THF at 2×10^{-3} , standing at 16°C , (a) 0 h; (b) 1h; (c) 4 h; (d)6h

从图2-10中可以看出在浓度BBC/THF为 2×10^{-3} g/mL，和静置温度为 16°C 时，经过再沉淀后立即取样所观察到有BBC颗粒状的结构出现，但随着静置时间的增加到1h时可见这些颗粒状的结构有所增加，到4h时颗粒状的结构比较明显，到达6h时很清晰的能观察到形貌纯度很高的颗粒状结构，再延长静置时间形貌没有发生变化。可见需要一定的静置时间6h才能使得颗粒结构充分出现。

以上工艺参数调整表明：必须要在浓度、温度和时间三者都满足一定条件时才能出现纳米片状、线状及颗粒状的结构。不同形貌的纳米结构形成的

最佳工艺条件为：纳米片时，BBC/THF浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ ，静置温度为 16°C ，静置时间为6h；纳米线时，BBC/THF浓度为 $0.75 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ ，静置温度为 16°C ，静置时间为6h；纳米颗粒时，BBC/THF浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ ，静置温度为 16°C ，静置时间为6h。

2.3.2 产物性能表征测试结果及机理分析

从上述实验得到不同形貌细菌纤维素苯甲酸酯纳米结构制备的最佳工艺参数和条件，对在该最佳的工艺条件下制得的不同结构进行表征及分析。

2.3.2.1 荧光光谱分析

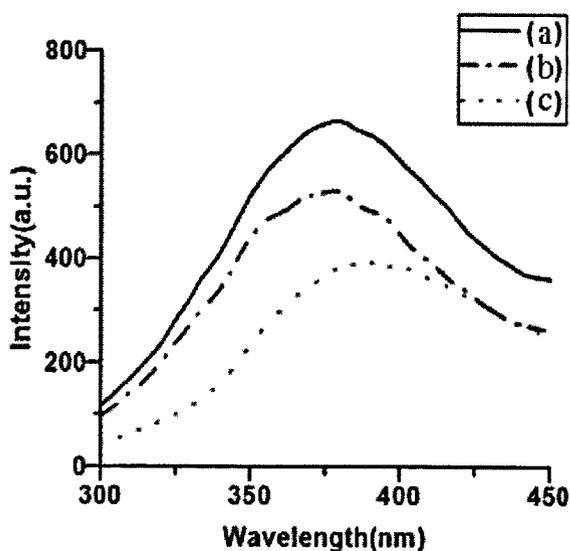


图 2-11 不同形貌BBC纳米结构在溶液中荧光发射光谱 (a) 纳米管 (b) 纳米颗粒 (c) 纳米片

Fig. 2-11 Fluorescence emission spectra of BBC nanostructures in solution (a) nanotubes; (b) nanoparticles; (c) nanoplatelets (d). Excitation wavelength at 250 nm.

图2-11显示了不同形貌的BBC纳米结构在溶液中的荧光发射光谱图。BBC在四氢呋喃稀溶液中几乎没有荧光性，但是经过再沉淀后形成不同形貌

后荧光值比未沉淀时提高了30-60倍。从荧光发射光谱来看, BBC的纳米片、纳米管和纳米颗粒分别在383nm、375nm和393nm处出现最大峰值。同时, 可以发现再沉淀后形成纳米结构的相对荧光强度顺序为: 纳米管>纳米颗粒>纳米片。

从分子结构的角度来看, 物质只有吸收了紫外可见光, 产生 $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 产生荧光。影响荧光的主要因素有溶剂(溶剂的极性增强, 荧光强度增大)、温度(大多数荧光物质都随溶液温度升高荧光效率下降, 荧光强度减弱)和pH(大多数含有酸性或碱性基团的芳香族化合物的荧光性质受溶液pH的影响很大)等。对文中所涉及的体系, 相对荧光强度增加的原因可能是由于BBC纳米结构的形成, 减少了分子间的振动, 分子的刚性平面可以减少分子的振动相碰撞去活的可能性有利于荧光的产生^[90]。同时溶液的极性对荧光强度具有一定的影响, 溶剂极性增强对激发态产生更大的稳定作用, 溶剂极性的增加荧光强度是增强的。当BBC得THF溶液注入到水中时, 水的极性远远大于THF, 所以也是有可能导致溶液荧光强度增加的原因。此外, 基于形貌控制的荧光最大的峰值的不同可能是由于BBC分子不同的堆砌方式导致其不同形貌的峰位有一定的区别。

不同形貌的BBC纳米结构沉积在硅片上的荧光发射光谱图也被表征了, 其谱图的峰位和强度和再沉淀后静置6h的溶液中没有区别, 这同时可以说明用作SEM和TEM的在硅片上面的不同形貌的纳米结构是BBC的结构, 并且其荧光强度是纳米管>纳米颗粒>纳米片, 形成不同形貌的纳米结构后其荧光特性远远超过未经沉淀的BBC粉末的荧光强度。很显然, 这种基于形貌控制的光学性质很后可能应用于新的光电器件, 这有待进一步研究。

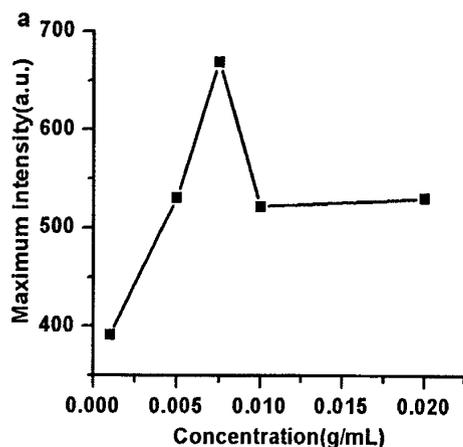


图 2-12 荧光强度与BBC/THF溶液浓度关系图

Fig.2-12 The relationship between the concentration of BBC in THF and the maximum luminescence intensity of BBC/THF reprecipitated in water after standing for 6h

图2-12 荧光强度与BBC/THF中强度关系图，从此关系曲线图可以看出，并不是浓度越高荧光强度越大。当BBC在THF中浓度为0.001g/ml时，经过再沉淀并静置后其最大相对荧光强度为389，当浓度为0.005g/ml时，其最大相对荧光强度为535，当浓度为0.0075g/ml时，其最大荧光强度为685，但浓度0.01g/ml时，最大荧光强度反而降低为525，浓度0.02g/ml时，最大荧光强度反而降低为528。这印证了再一定浓度范围以内，荧光强度随浓度的增加而增加，但是超过一定范围时并不符合此规律^[91,92]。

2.3.2.2 紫外可见光谱及机理分析

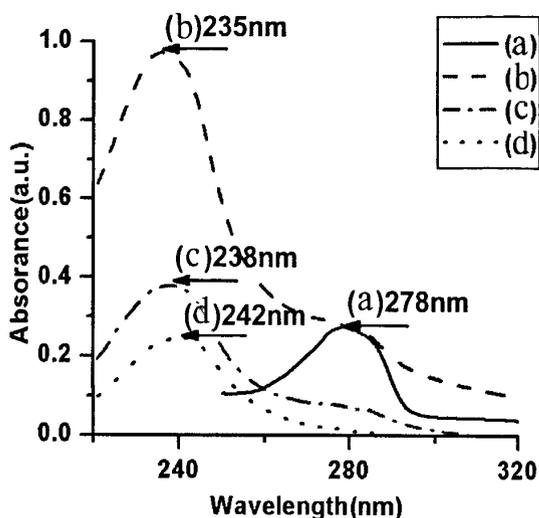


图 2-13 不同形貌 BBC 纳米结构和 BBC 在 THF 溶液中紫外可见光谱图

Fig. 2-13 UV absorption spectrum of BBC in THF and different morphologies BBC nano structures (A) dilute BBC/THF solution (0.5×10^{-3} g/mL); (B) nanoparticles; (C) nanotubes; (D) nanoplatelets.

最常规的分子紫外吸收谱, 对于单个分子来说, 紫外吸收谱可以研究其分子的电子结构, 是不是 π 电子, 而这些分子内电子的跃迁就是指分子内所有键的中能量最高的HOMO电子跃迁到能量最低的LUMO轨道上^[93]。由图 2-13紫外可见光谱可以看出, 作为一种高分子共聚物, BBC在THF的稀溶液中浓度为0.001g/ml时, 只有在278 nm(曲线A)时有一个峰(未经再沉淀的BBC的THF稀溶液在任何浓度都是在278nm只有一个峰位), 这是由于BBC分子内部HOMO到LUMO的电子跃迁引起的。随着再沉淀法的采用, 将不同浓度的BBC的THF溶液逐渐加入去离子水中时, 形成纳米颗粒时吸收峰蓝移到235 nm (curve B), 形成纳米管时吸收峰蓝移到238 nm (curve C), 形成纳米片时吸收峰蓝移到242 nm (curve D)。

紫外光谱的移动主要有红移和蓝移。红移是指吸收带的最大吸收波长向长波方向移动的效应; 蓝移是吸收带的最大吸收波长向短波方向移动的效应。对于本章中所涉及到的体系, 经过再沉淀形成纳米结构之后紫外吸收光

谱整体向短波方向移动了, 并且移动的大小也是根据不同形貌而不一致。造成这种现象的主要原因可能是由于分子间氢键的相互作用、BBC分子间的偶极-偶极作用, 同时由于形貌的不同所导致的BBC分子的堆砌方式的不同也是移动的原因之一。当分子与分子间有比较强的相互作用使得分子结合在一起, 形成了一定的结构的时候, 这个时候由于相互作用和结合, 导致分子HOMO以及LUMO产生改变^[94-96], 从而导致了其吸收峰的移动, 另外很有可能有些分子(特别是共轭分子)间由于非常近, 且LUMO与相邻分子的HOMO能极差较小, 从而导致电子在分子间的跃迁。

2.3.3 取代度对产物形貌及性能的影响

经上述实验可知, 当BBC取代度为1.5时, 形成纳米结构的最佳静置温度为16℃, 静置时间为6h, BBC/THF浓度分别为 0.5×10^{-3} g/mL、 0.75×10^{-3} g/mL、 2×10^{-3} g/mL时再沉淀出现的形貌及特性不一致。在此研究了BBC取代度分别为0.8和1.8时在最佳工艺条件下对形貌及特性的影响, 具体结果如下:

由图 2-14 可知, 当 BBC 取代度为 0.8 时, 在最佳工艺条件下并没出现特殊的形貌, 但当取代度为 1.8 时出现的形貌和取代度为 1.5 时基本一致。研究发现其特性也与之相对应, 在没出现形貌时荧光特性较 BBC 在 THF 中的稀溶液没有太大改变都是很微弱的, 但当取代度达到 1.5, 甚至超过 1.5 达到 1.8 时, 形成一定形貌后就与之前研究取代度为 1.5 时的荧光增强程度的以及形貌可控特性相一致。进一步说明, 当取代度达到一定程度之后, 才能通过再沉淀法制备出不同形貌的 BBC 纳米材料并达到形貌可控, 并且形貌对其荧光特性的控制起着决定性的作用, 这可能与 BBC 本身的分子结构相关。

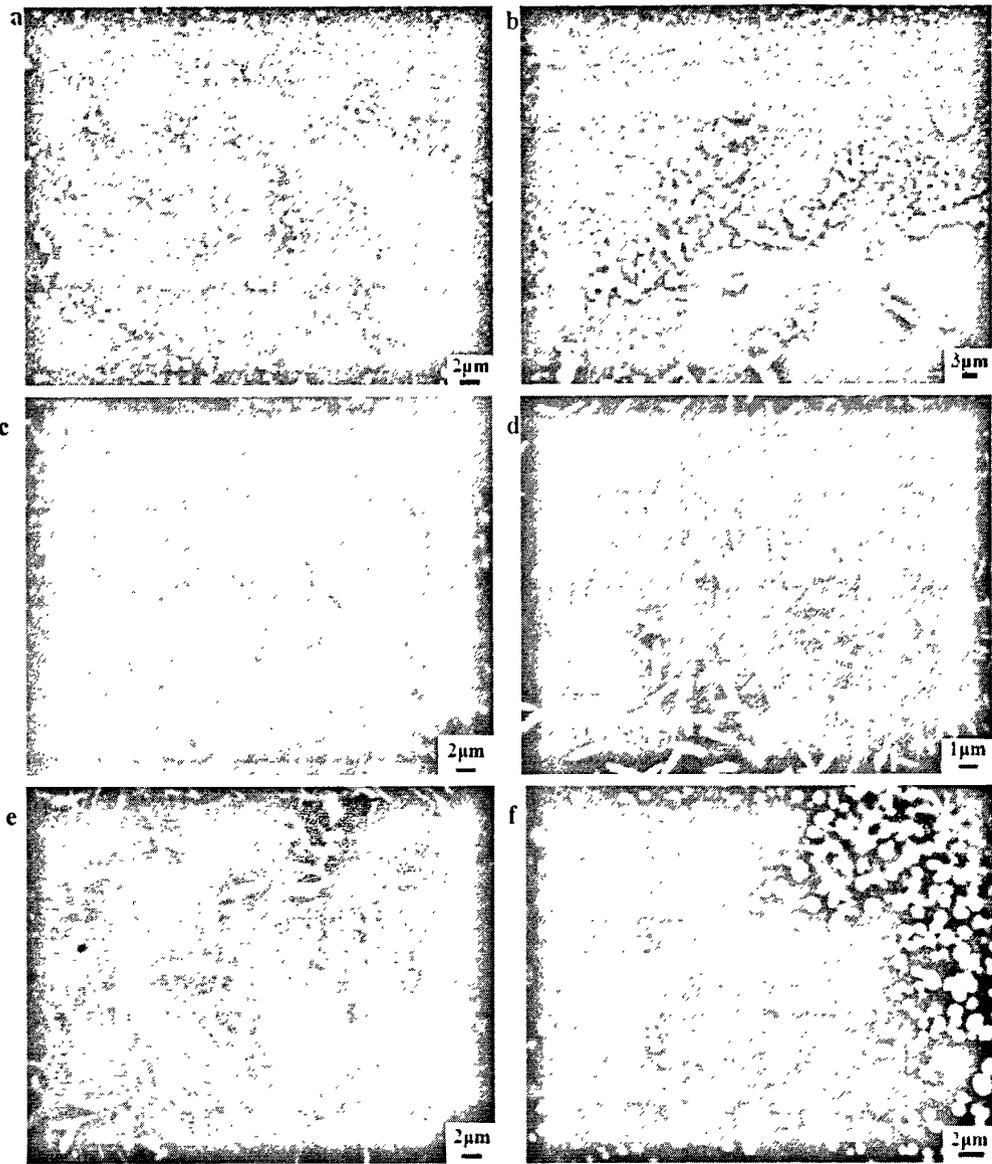


图 2-14 不同取代度时, 最佳工艺条件下, 再沉淀后 BBC 的 SEM :DS=0.8(a) BBC/THF at 0.5×10^{-3} (b) BBC/THF at 0.75×10^{-3} (c) BBC/THF at 2×10^{-3} ; DS=1.8, (d) BBC/THF at 0.5×10^{-3} (e) BBC/THF at 0.75×10^{-3} (f) BBC/THF at 2×10^{-3} .

Fig. 2-14 Scan Electron microscopy images of BBC after reprecipitation at different DS, when DS at 0.8, (a) BBC/THF at 0.5×10^{-3} (b) BBC/THF at 0.75×10^{-3} (c) BBC/THF at 2×10^{-3} ; DS=1.8, (d) BBC/THF at 0.5×10^{-3} (e) BBC/THF at 0.75×10^{-3} (f) BBC/THF at 2×10^{-3} .

2.4 本章小结

(1) 利用再沉淀法能够成功制备出不同形貌的细菌纤维素苯甲酸酯的纳米材料。

(2) 利用再沉淀法制备不同形貌的BBC纳米材料实验中，BBC在THF中的浓度、实验温度和静置时间对形貌的影响是相互关联的。通过研究发现：BBC浓度对最终纳米材料的形貌有较大的影响。不同形貌的纳米结构形成的最佳工艺条件为：纳米片：BBC/THF浓度为 $0.5 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ ，静置温度为 16°C ，静置时间为6h；纳米线：BBC/THF浓度为 $0.75 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ ，静置温度为 16°C ，静置时间为6h；纳米颗粒：BBC/THF浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ ，静置温度为 16°C ，静置时间为6h。

(3) BBC制备成不同形貌的纳米结构材料后，其荧光性质比原材料BBC的荧光性提高30-60倍。并且这些纳米结构材料的荧光性增加程度不同，其顺序是：纳米管>纳米颗粒>纳米片。

3 微乳液法制备细菌纤维素苯甲酸酯液晶微材料

3.1 引言

在纳米材料研究过程中,实现了对纳米材料微结构的有效控制,就可能将其更有效地应用于微电子器件等高科技领域中,因此,纳米材料的形貌控制成为当前材料科学研究的前沿与热点^[97-99]。制备有机纳米材料,除上一章采用的溶剂交换法外,微乳液法制备无机纳米微粒也是一个成熟和具有发展前景的方法,这种方法不仅可以通过微胶束的大小来控制纳米微粒的尺寸,还可以通过原位聚合将纳米微粒均匀分散到聚合物体系中,制备成有机-无机纳米复合材料^[100]。在有机纳米材料的制备中,油/水(O/W)型的微乳液也同样起到上述的作用^[101],也是一个非常有应用价值的制备方法。

表面活性剂具有双亲性质,能吸附在固体表面,其长分子链的位阻效应可避免纳米粒子的团聚;其在溶液中可自组装形成胶团、反胶团、微乳液、囊泡、液晶等各种有序聚集体,这些聚集体的微环境可以作为微反应器或模板,从而实现对纳米材料形貌的调控^[102]。表面活性剂的分类方法很多,根据疏水基结构进行分类,分直链、支链、芳香链、含氟长链等;根据亲水基进行分类,分为羧酸盐、硫酸盐、季铵盐、PEO衍生物、内酯等;根据其分子构成的离子性分成离子型、非离子型等,还有根据其水溶性、化学结构特征、原料来源等各种分类方法。按极性基团的解离性质分类可分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂。根据所需要的性质和具体应用场合不同,要求表面活性剂具有不同的亲水亲油结构^[103]。

人们对表面活性剂在纳米材料制备过程中的作用机理、反应动力学等问题还不够明了,对很多制备过程的认识还处于经验阶段,尚无完整的理论基础与体系。因此,开展表面活性剂在纳米材料形貌调控中的作用及机理研究对纳米材料的制备具有重要意义。

本章拟以不同取代度的细菌纤维素苯甲酸酯为原料, 采用不同种类的表面活性剂利用微乳液法制备不同形貌的细菌纤维素苯甲酸酯的微结构, 研究其光学特性, 并从机理上加以解释。首先考察取代度为 1.5 的细菌纤维素苯甲酸酯制备工艺对产物形貌、性质的影响, 优选出最佳的制备工艺参数。寻找出最佳的工艺条件后再考虑在最佳工艺条件下, 不同取代度(取代度分别为 0.8, 1.5, 1.8)对产物形貌及特性的影响。利用综合热分析法(TG-DSC), 并运用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅立叶转换红外光谱(FT-IR)、透射电子显微镜(TEM)、荧光光谱分析和紫外可见近红外光谱(UV-Vis)分析对产物进行形貌和结构进行表征和分析。

3.2 实验

3.2.1 实验原料

同上, 参照2.2.1

3.2.2 实验试剂

同上, 参照2.2.2, 相应增加以下几种试剂:

表3-1 主要实验药品

Tab. 3-1 Main chemical reagents

十二烷基硫酸钠SDS	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
甜菜碱	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
十六烷基三甲基溴化铵(简称1631, 下同)	分析纯	成都市科龙化工试剂厂

3.2.3 实验器材

同上, 参照2.2.3。

3.2.4 表征方法

同上，参照2.2.4。

3.2.5 微乳液法制备细菌纤维素苯甲酸酯微米结构

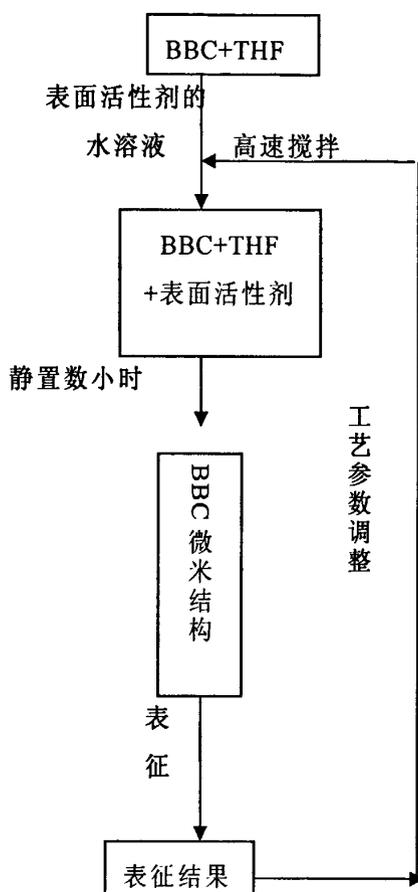


图 3-1 微乳液法制备工艺路线示意图

Fig. 3-1 Schematic diagram preparation process of microemulsion

微乳液是两种互不相容的液体形成的热力学稳定、各相同性、外观透明或不透明的分散体系；是由水溶液，有机溶剂，表面活性剂以及助表面活性剂构成，一般有水包油型和油包水型以及近年来发展的连续双包型。微乳液制备有机纳米材料的特点在于：微反应器的界面是一层表面活性剂分子，在微反应器中形成的纳米颗粒因这层界面膜隔离而不能聚结，是理想的反应介质。由于微乳液的结构可以限制了颗粒的生长，使纳米颗粒的制备变得容易。

这种方法的实验装置简单,操作方便,并且可以人为控制粒径,因此在有机纳米颗粒的制备中具有极其广泛的应用前景。

3.3 结果与讨论

本章采用了三类不同的表面活性剂用微乳液法对制备不同形貌的 BBC 进行研究。本章首先采用取代度为 1.5 时的 BBC,并通过改变工艺条件(浓度、温度和静置时间)来讨论其对细菌纤维素苯甲酸酯形貌和性能的影响。再在最佳工艺条件下,研究不同取代度对产物形貌及特性的影响。

3.3.1 不同类型的表面活性剂对形貌的影响

3.3.1.1 阳离子类表面活性剂 1631

图3-2为BBC在THF中不同浓度时以及表面活性剂1631在THF中的扫描电子显微镜图。其它固定条件为:静置温度分别为16°C,静置时间为6h。研究了BBC在THF中浓度对产物形貌的影响。在BBC/THF浓度为 0.5×10^{-3} g/mL, 1×10^{-3} g/mL, 2×10^{-3} g/mL时分别取0.2 mL的BBC的THF溶液逐滴加入5mL的表面活性剂1631(1×10^{-3} g/mL)的水溶液中并高速搅拌5min后静置6h后观察其形貌的变化。

实验结果表明在各种不同浓度时,在BBC的THF溶液中几乎没特殊的形貌产生(图3-2a中BBC在THF中的浓度为 1×10^{-3} g/mL)。而对比实验中将不加BBC的THF溶液注入1631的水溶液产生的形貌也如图3-2a,将1631的水溶液浓度为 1×10^{-3} g/mL仍然没产生特殊形貌,但是将BBC的THF溶液注入到1631的水溶液时,静置6h后产生的形貌如图3-2b。通过对比实验可以分析得出此颗粒状物质为BBC和1631的混合物。实验过程中改变静置的温度、浓度和静置的时间都未观察到其他形貌的产生。

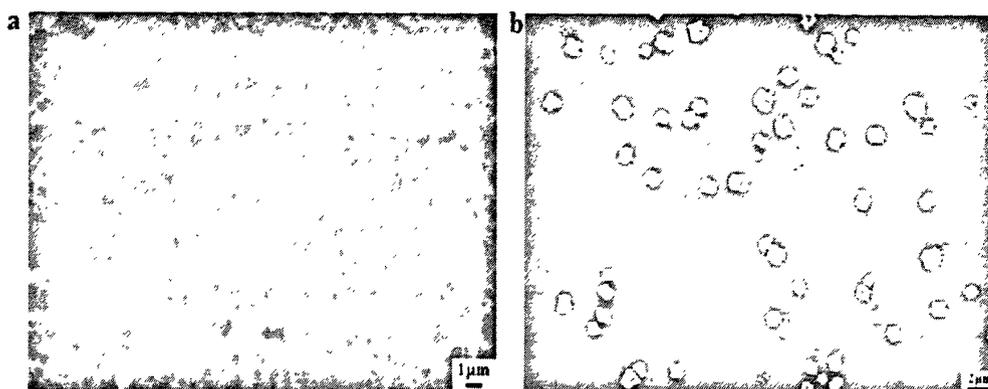


图 3-2 BBC/THF (1×10^{-3} g/mL) 溶液在不同浓度 1631 溶液中的 SEM (a) 大于或者小于 1×10^{-3} g/mL; (b) 1×10^{-3} g/mL

Fig. 3-2 Scan Electron microscopy images of BBC (BBC in THF is 1×10^{-3} g/mL) in different concentration of 1631 (a) any concentration not at 1×10^{-3} g/mL; (b) 1×10^{-3} g/mL

3.3.1.2 阴离子类表面活性剂 SDS

同 3.3.1.1 的方法一致，将 1631 换成 SDS 后，如图可以观察到 SDS 的水溶液在一定浓度范围以内也没特殊形貌，BBC 在 THF 中也没形貌。在静置时间为 6h 静置温度为 16°C 时浓度不同在比例在一定范围内有少量的线状出现，过大或过小都没形貌。

这种线状的结构形貌比较均一，但是通过改变工艺参数其长径比没发生太大的变化只是形貌上的变化。这也就说明 SDS 对 BBC 形貌的影响很敏感但对微米结构的大小的可控性不好。

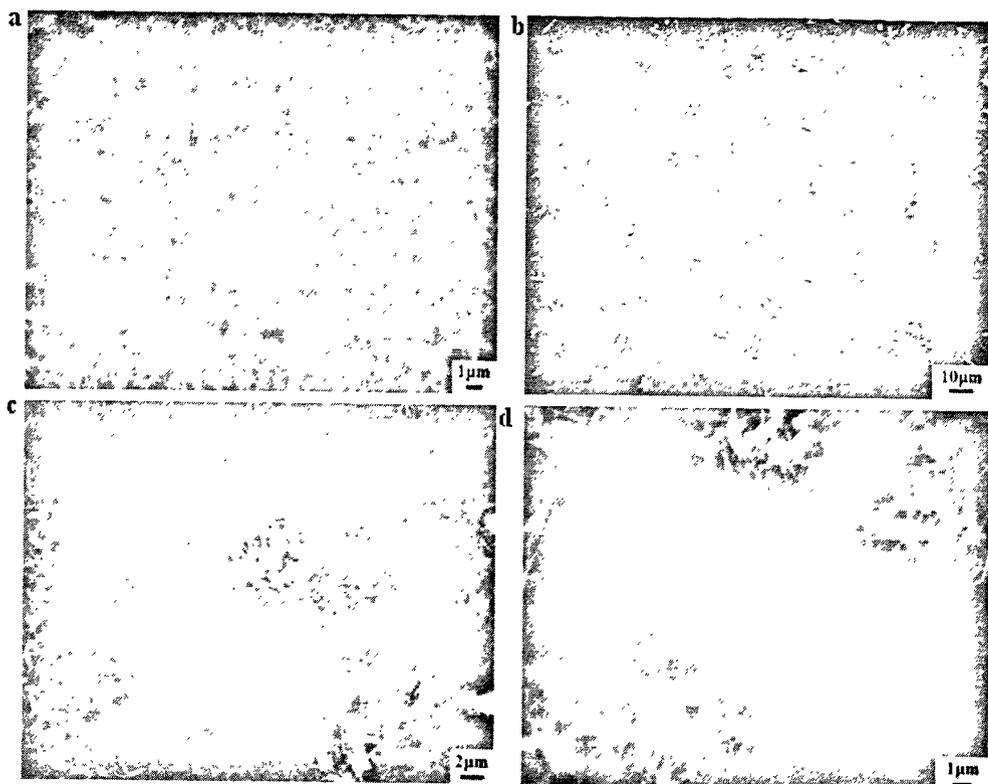


图 3-3 BBC/THF (1×10^{-3} g/mL) 溶液在不同浓度 SDS 溶液中的 SEM (a) 0.01×10^{-3} g/mL; (b) 0.05×10^{-3} g/mL; (c) 0.75×10^{-3} g/mL; (d) 1×10^{-3} g/mL

Fig.3-3 Scan Electron microscopy images of BBC (BBC in THF is 0.01 g/mL) in different concentration of SDS (a) 0.01×10^{-3} g/mL; (b) 0.05×10^{-3} g/mL; (c) 0.75×10^{-3} g/mL; (d) 1×10^{-3} g/mL

3.3.1.3 两性表面活性剂甜菜碱

两性表面活性剂,是指同时具有阴、阳两种离子性质的表面活性剂。从它的结构来看,与憎水基团相连接的既有阳离子,也有阴离子。它是一种温和性的表面活性剂。两性表面活性剂分子与单一的阴离子型、阳离子型不同,在分子的一端同时存在有酸性基和碱性基。甜菜碱型两性表面活性剂,最大的特点是无论在酸性、中性或碱性的水溶液中都能溶解。

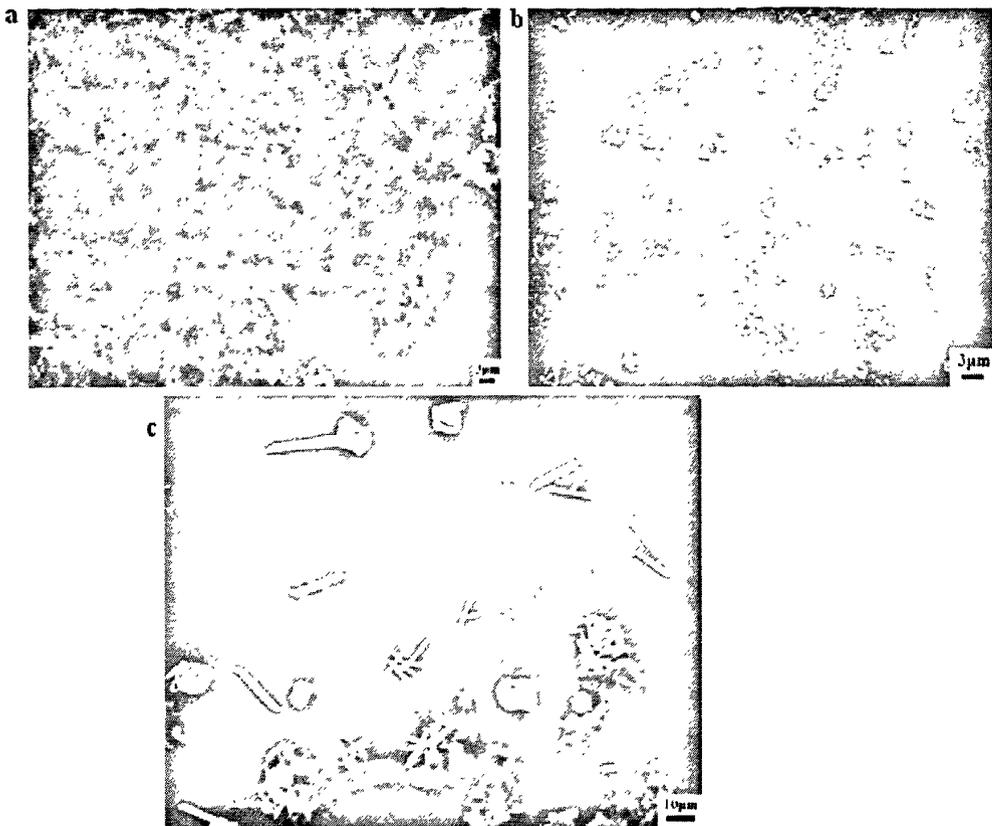


图 3-4 BBC/THF (1×10^{-3} g/mL) 溶液在不同浓度甜菜碱溶液中的 SEM (a) 0.1×10^{-3} g/mL; (b) 1×10^{-3} g/mL; (c) 图 (b) 的放大图

Fig. 3-4 Scan Electron microscopy images of BBC (BBC in THF is 1×10^{-3} g/mL) in different concentration of betaine (a) 0.1×10^{-3} g/mL; (b) 1×10^{-3} g/mL; (c) enlarge figure of (b)

为了做对比实验，与和上述3.3.1.1和3.3.1.2中工艺条件一致，采用静置温度为 16°C 静置时间为6h时，观察到的如图3-4所示。图3-4为BBC在THF中一定浓度时加入不同浓度表面活性剂甜菜碱时的扫描电子显微镜图。其它固定条件为：静置温度分别为 16°C ，静置时间为6h。研究了BBC在THF中浓度对产物形貌的影响。在浓度分别为 0.5×10^{-3} g/mL， 0.75×10^{-3} g/mL， 1×10^{-3} g/mL时，分别取0.2 mL的BBC的THF溶液逐滴加入5mL的表面活性剂甜菜碱的水溶液中并高速搅拌5min后静置6h后观察其形貌的变化。实验结果表明在各种不同浓度时，在BBC的THF溶液中几乎没特殊的形貌产生(图3-4a中BBC在THF中的浓度为 1×10^{-3} g/mL)。而对比实验中将不加BBC的THF溶液

注入 1631 的水溶液产生的形貌如图 3-4b，将 1631 的水溶液浓度为 $0.75 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 仍然没产生特殊形貌，但是将 BBC 的 THF 溶液注入到甜菜碱的水溶液时，静置 6h 后产生的形貌如图 3-4c。通过对比实验可以分析得出此线状加颗粒状物质为 BBC 与甜菜碱的混合物。实验过程中改变了静置的温度、浓度和静置的时间都未观察到其他形貌的产生。研究发现甜菜碱的水溶液在一定浓度范围以内也没特殊形貌，BBC 在 THF 中也没形貌。

3.3.2 产物性能表征测试结果及机理分析

从以上结果可以看出，在 1631 的水溶液中只能形成颗粒状的 BBC 结构，在 SDS 的水溶液中只能形成线状的结构，而在两性表面活性剂甜菜碱中形成的确是线状加颗粒状的结构。也就是说表面活性剂对 BBC 形貌的影响是非常大的。以下通过性能表征来研究其不同形貌是性质的变化情况。并对其机理分析。

3.3.1 荧光光谱分析

从此荧光光谱可以看出(见图 3-5)，在未形成任何结构的时候整个体系基本没有荧光值，在形成了一定结构后其荧光值的变化很显著。不同的表面活性剂在一定量的情况下形成结构，其荧光顺序是 SDS 形成的微米线大于加入甜菜碱时的线和颗粒状的混合结构，最低的是加入 1631 形成颗粒状的结构，但整体都较没形成结构前有所增加。从图中仍然可以看出，其荧光峰值有所移动，加入 SDS 时在 348nm 出现最大值，加入甜菜碱时在 339nm 处出现最大值而加入 1631 之后在 330nm 形成最大值。此结论同再沉淀法相比相同的是在形成不同结构之后其荧光值都比没形成结构时增大很多，同时最大荧光峰值也有所移动，表明在不同结构时分子间的堆砌方式不一致导致其最大峰位的变化。

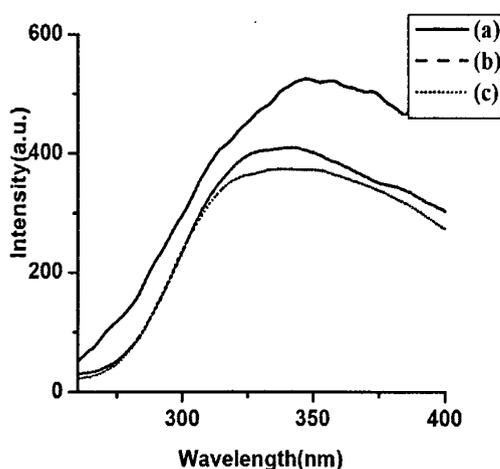


图 3-5 BBC在不同表面活性剂溶液中形成不同形貌结构的荧光发射光谱 (a) 微米线 (SDS, $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$) (b) 微米线+微米颗粒(甜菜碱, $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$) (c) 微米颗粒 (1631, $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$)

Fig. 3-5 Fluorescence emission spectra of BBC nanostructures in different surface active agents solution (a) microwires (SDS, $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$); (b) microparticles and microwires (betaine, $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$); (c) microparticles (1631, $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$). Excitation wavelength at 250 nm.

3.3.2 紫外可见光谱分析

从紫外图谱结果(见图 3-6)可以看出在加入表面活性剂前, BBC 在 THF 中只有一个在 278nm 的峰, 而加入表面活性剂之后峰位整体向左移动, 产生新峰, 在 278nm 处的峰减弱并左做移动。并且加入不同的表面活性剂其峰位略有差异, 加入 1631 之后峰位在 240nm, SDS 和甜菜碱分别对应的是在 232nm 和 234nm 处出现最大吸收。此移动同再沉淀法一致可能是由于形成不同结构之后分子间弱键的相互作用使得紫外吸收有一定的偏移。

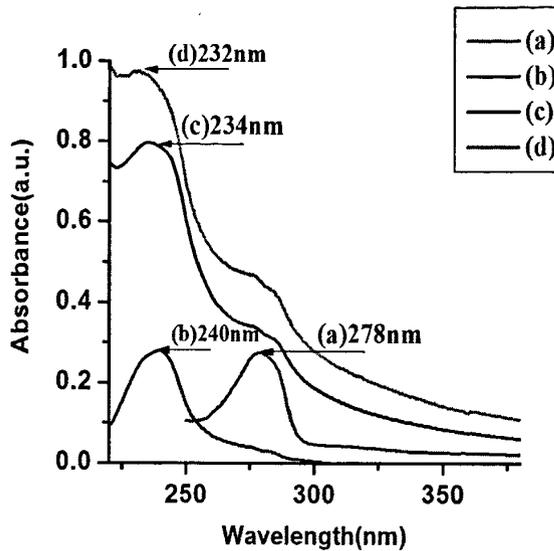


图3-6 不同表面活性剂溶液中不同形貌BBC纳米结构和BBC在THF溶液中紫外可见光谱
 图 (a) BBC/THF溶液 ($0.5 \times 10^{-3} \text{g/mL}$); (b) 微米线 (SDS, $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$) (c) 微米线+微米颗粒 (甜菜碱, $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$) (d) 微米颗粒 ($1631, 1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$)

Fig. 3-6 UV absorption spectrum of BBC in THF and different morphologies BBC nano structures (a) dilute BBC/THF solution ($0.5 \times 10^{-3} \text{g/mL}$); (a) microwires (SDS, $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$); (b) microparticles and microwires (betaine, $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$); (c) microparticles ($1631, 1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$)

3.3.2.3 形成机理分析

以上表征结果显示在加入不同表面活性剂之后其形成的结构和性能是不一样的。微乳液法制备纳米材料的理论比较多,但在加入阳离子、阴离子和两性表面活性剂之后其形成的结构存在明显的差异,也就是说这个跟表面活性剂和分子的相互作用时密不可分的。形成机理有如下推断见图 3-7:

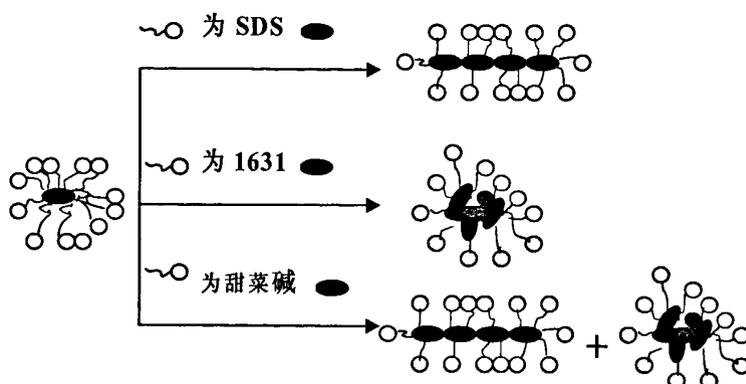


图 3-7 微乳液法制备 BBC 微米结构形成示意图

Fig. 3-7 The typical schematic illustration of the fabrication processes of BBC microstructures with different morphologies by using microemulsion method: (a) microwires; (b) microparticles; (c) microparticles and microwires

图 3-7 是微乳液法制备 BBC 微米结构形成示意图。在一定条件下加入表面活性剂为 SDS 时形成的是微米线状的结构，加入表面活性剂为 1631 时刻形成颗粒状的结构，而加入表面活性剂为甜菜碱时则形成线状和颗粒状的混合物。由于的表面活性剂具有双亲性质，能吸附在 BBC 分子表面，其在溶液中可自组装形各种有序聚集体，并且由于条件的不同而使得其聚集体不同，从而实现了对 BBC 分子形貌的调控。

3.3.3 不同取代度对产物形貌及特性的影响

经上述实验可知，当取代度为 1.5 时，形成微米结构的最佳静置温度为 16°C ，静置时间为 6h，BBC/THF 浓度分别为 $1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ 时，不同表面活性剂的加入形貌及特性不一致。在此研究了 BBC 取代度分别为 0.8 和 1.8 时在最佳工艺条件下对形貌及特性的影响，具体结果如下：



图 3-8 不同取代度时, 最佳工艺条件下, 微乳液法制备 BBC 的 SEM (BBC/THF at 1×10^{-3}): DS=0.8, (a) 1631, 1×10^{-3} g/mL (b) SDS, 1×10^{-3} g/mL (c) 甜菜碱, 1×10^{-3} g/mL; DS=1.8, (d) 1631, 1×10^{-3} g/mL (e) SDS, 1×10^{-3} g/mL (f) 甜菜碱, 1×10^{-3} g/mL.

Fig.3-8 Scan Electron microscopy images of BBC after reprecipitation at different DS, when DS at 0.8, (a) 1631, 1×10^{-3} g/mL (b) SDS, 1×10^{-3} g/mL (c) betaine, 1×10^{-3} g/mL; DS=1.8, (d) 1631, 1×10^{-3} g/mL (e) SDS, 1×10^{-3} g/mL (f) betaine, 1×10^{-3} g/mL.

由图 3-8 可知,同再沉淀法相类似,当 BBC 取代度为 0.8 时,在最佳工艺条件下,无论采用哪种表面活性剂都没出现特殊的形貌,但当取代度为 1.8 时,不同的表面活性剂出现的形貌和取代度为 1.5 时基本一致。研究发现其特性也与之相对应,在没出现形貌时荧光特性较 BBC 在 THF 中的稀溶液没有太大改变都是很微弱的,但当取代度达到 1.5,甚至超过 1.5 达到 1.8 时,通过微乳液法形成一定形貌后就与之前研究取代度为 1.5 时的荧光增强程度的以及形貌可控特性相一致。也进一步说明,只有当取代度达到一定程度之后,才能通过微乳液法制备出不同形貌的 BBC 微米材料并达到形貌可控,并且形貌对其荧光特性的控制起着决定性的作用。

3.4 本章小结

(1)通过微乳液法能够制备出 BBC 的微米线和微米颗粒,不能得到纳米级的结构。不同类型的表面活性剂的加入使其形貌有所不同。其制备的最佳工艺条件为:BBC/THF 溶液浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ 时,加入 SDS 形成微米线的浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$,静置时间 6h,温度 16°C 。加入 1631 形成微米颗粒的浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$,静置时间 6h,温度 16°C 。加入甜菜碱形成微米颗粒加纳米线的浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{g/mL}$,静置时间 6h,温度 16°C 。

(2)不同形貌的 BBC 结构材料其荧光性质也不同。其发光强度的顺序为微米线>微米颗粒+微米线>微米颗粒。

(3)不同结构的 BBC 紫外吸收峰位不同,表明其结构的堆砌方式不同。

结 论

通过以上研究, 可以得出以下结论:

(1) 利用再沉淀法和微乳液法制备细菌纤维素苯甲酸酯的不同形貌的纳米材料是可行的。

与其他有机纳米材料的制备方法相比, 溶剂交换法和微乳液法具备装置简单、便捷等优点。

(2) 利用再沉淀法制备出不同形貌的纳米结构的相对荧光强度比细菌纤维素苯甲酸酯没形成纳米结构时高出 30-60 倍。并且荧光强度的顺序与其形貌有着密切的关联, 其强度顺序为纳米管>纳米颗粒>纳米片。

(3) 利用再沉淀法制备出的纳米结构其紫外光谱图的最大吸收峰位和形貌存在关联。在没形成纳米结构时只有一个单峰在 278nm, 但是形成纳米结构之后峰位发生蓝移, 这可能是由于氢键的相互作用以及分子间的作用引起的。

(4) 微乳液法能制备出不同形貌的细菌纤维素苯甲酸酯的微米材料但不能制备出纳米结构的细菌纤维素苯甲酸酯。并且采用不同类型的表面活性剂其形貌不同。采用 SDS 出现微米线, 采用 1631 出现微米颗粒, 而采用甜菜碱则出现微米线和微米颗粒的混合物。

(5) 微乳液法制备的细菌纤维素苯甲酸酯的微米结构荧光相对强度都比未形成该结构时有所增加, 但形貌不同时增加的程度不相同。其顺序为微米线>微米线+微米颗粒>微米颗粒。

(6) 利用微乳液制备出的微米结构其紫外光谱图的最大吸收峰位和形貌存在关联。在没形成微米结构时只有一个单峰在 278nm, 但是形成微米结构之后峰位发生蓝移, 这可能是由于氢键的相互作用以及分子间的作用引起的。

(7) 两种方法相比较, 再沉淀法没有引入其它的物质, 更为优越, 其荧光增强程度和形貌的均一上都比微乳液法好; 再沉淀法适合制备细菌纤维素苯甲酸酯的纳米结构, 微乳液法适合制备细菌纤维素苯甲酸酯的微米结构。

致 谢

本研究得到了四川省青年基金前期研究项目资助，在此表示衷心的感谢。

本论文的完成得益于我尊敬的导师裴重华教授的悉心指导，在此谨向他表示最衷心的感谢和感激！

在研究及论文的撰写过程中，得到了课题组老师马拥军副研究员、段晓惠副教授、周勇博士、罗庆平讲师、曾敏博士的热心指导和帮助，还得到了蒋友新副教授、彭碧辉副教授、李惠琴高级实验师、刘敏高级实验师、孙蓉高级实验师和邹晓玲老师的大力支持和帮助，在此向他们一并表示由衷的感谢！

此外，感谢李兆乾师兄、王燕师姐、尹振泉、杨发禄、沈金鹏、杨焕银、胡艳丽、卫春雪、陈亚飞、杨强、王菊萍、乔玉龙、刘成建等众学友在生活和学习上的热心帮助和关心支持！

谨以此文献给我的亲人朋友，以感谢他们对我含辛茹苦的抚育和物质、精神上全力的支持！

最后，借此机会，谨向所有关心、帮助和支持我的老师、同学、家人和朋友表示由衷的感谢！

参考文献

- [1] 李壮. 纳米器件及装置研究[J]. 中国科技奖, 2008, 4: 44~44
- [2] 刘锦淮, 孟凡利. 纳米技术环境安全性的研究及纳米检测技术的发展[J]. Chinese Journal of Nature. 2008, 4: 211~215
- [3] 白春礼. 纳米科技发展趋势分析(一)[J]. 纳米科技, 2005, 5: 3~7
- [4] 白春礼. 纳米科技发展趋势分析(二)[J]. 纳米科技, 2005, 6: 2~6
- [5] 米丽琴. 纳米科学技术概述[J]. 现代物理知识. 2005, 1: 19~21
- [6] Wang G., Wang Y., Chen L., et al. Nanomaterial-assisted aptamers for optical sensing. Biosens Bioelectron[J]. 2010, 25: 1859~1868
- [7] 唐辉, 李玲玲. 纳米材料的制备方法研究进展科技资讯[J]. 2006, 22: 6~7
- [8] 周震, 阎杰, 等. 纳米材料的特性及其在电催化中的应用[J]. 化学通报, 1998, 4: 23~26
- [9] 唐逾. 美开发出检测纳米材料磁性特征的新方法[J]. 功能材料信息, 2009, 1: 1~1
- [10] 王昶, 于名, 等. 磁性纳米微波吸收剂研究及发展[J]. 化工新型材料. 2006, 12: 18~24
- [11] 崔毅, 董相廷, 等. Eu_2O_3 纳米晶谱带特征及光伏性质的研究[J]. 光谱实验室. 2002, 2: 276~278
- [12] 齐晓华, 佟慧, 等. 纳米材料量子尺寸效应的理解及应用[J]. 渤海大学学报(自然科学版), 2006, 4: 362~363
- [13] 宋晓秋, 柳翱, 等. 复合材料中纳米材料的效应分析[J]. 吉林工学院学报. 2001, 3: 58~61
- [14] Park J. H., von Maltzahn G., Xu M. J., et al. Cooperative nanomaterial system to sensitize, target, and treat tumors. Proceedings of the national academy of sciences of the united states of America[J]. 2010, 107: 981~986
- [15] 田凤麟. 纳米材料的特性及其在化工生产中的应用[J]. 科技信息(学术版). 2007, 24, 94~94
- [16] 吉云亮, 刘红宇. 纳米材料特性及纳米技术应用探讨[J]. 中国西部科技. 2007, 07: 07~28
- [17] 张秀荣. 纳米材料的分类及其物理性能[J]. 现代物理知识. 2002, 3: 24~25
- [18] 李翔. 纳米材料分类[J]. 显微与测量, 2004, 1: 60~60
- [19] 李嘉, 尹衍升, 等. 纳米材料的分类及基本结构效应[J]. 现代技术陶瓷. 2003, 2: 26~30
- [20] 徐军. 纳米材料的研究现状与发展[J]. 电镀与涂饰, 2001, 6: 52~61

-
- [21] 陈明清, 张明, 等. 纳米技术与纳米材料(III)—有机纳米材料的制备、性能及表征[J]. 日用化学工业. 2003, 3:188~192
- [22] 张万金, 王策, 等. 有机纳米功能材料纳米科技与纳米科幻[J]. 中国建材科技. 2001, 4:44~45
- [23] 王艳峰, 乐长高. 有机纳米材料研究综述[J]. 化工时刊. 2005, 8:56~59
- [24] 赵永生, 姚建年. 有机小分子纳米线光波导及激光器研究新进展[J]. 科学通报. 2008, 14:1743~1743
- [25] 有机纳米纤维制备及光学研究[J]. 精细化工原料及中间体, 2004, 8:35~35
- [26] 庄小东, 陈等. 自组装机有机纳米功能材料[J]. 化学进展, 2007, 111:1653~1661
- [27] 贲腾, 陈春海, 等. 有机纳米功能材料—涉及到现代科学三大领域的新的研究[J]. 材料导报, 2001, 9:48~58
- [28] 张秀娟, 张晓宏, 等. 在表面活性剂溶液中制备不同形貌的碳纳米材料[J]. 高等学校化学学报, 2005, 7:1330~1333
- [29] 闫雪, 刘娜, 等. 碱性条件下聚苯胺形貌的调控[J]. 高等学校化学学. 2007, 2:391~393
- [30] Shimizu T., Masuda M., & Minamikawa H.. Supramolecular Nanotube Architectures Based on Amphiphilic Molecules[J]. Chem. Rev., 2005, 4:1401~1444
- [31] Jang J. & Hak J.. Facile Fabrication of Photochromic Dye-Conducting Polymer Core-Shell Nanomaterials and Their Photoluminescence[J]. Adv Mater., 2003, 12:977~980
- [32] Zhang C., Zhang X., Zhang X., et al. Facile One-Step Growth and Patterning of Aligned Squaraine Nanowires via Evaporation-Induced Self-Assembly[J]. Adv. Mater., 2008, 20:1716~1720
- [33] 有机纳米材料的构筑以及尺寸效应研究[J]. 中国科学院2003年度重大成果(进展) 2004, 2:117~117
- [34] Debuigne, F., Jeunieu, L., Wiame, M., et al. Synthesis of organic nanoparticles in different W/O microemulsions[J]. Langmuir, 2000, 16:7605~7611
- [35] Tamaki, Y., Asahi, T., & Masuhara, H. Nanoparticle formation of vanadyl phthalocyanine by laser ablation of its crystalline powder in a poor solvent[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2002, 106:2135~2139
- [36] 张雯, 李鹏, 等. 有机纳米颗粒的制备及其光学性质[J]. 山东轻工业学院学报 2009, 2:37~39
-

- [37] 王策.有机纳米材料成为研究焦点[J].国际学术会议报告.2003,2:43~44
- [38] 电子元件与材料, 有机纳米材料制备技术获突破.2008,2:50~50
- [39] Bertorelle F., Rodrigues F., Fery-Forgues S. Dendrimer-tuned formation of fluorescent organic microcrystals. Influence of dye hydrophobicity and dendrimer charge[J]. *Langmuir*, 2006, 20:8523-8531
- [40] 余兴龙,董永贵,等.纳米技术与传感器结合成为新热点[J].国际学术动态,2006,1:16~18
- [41] Zhao L., Yang W., Ma Y., et al. Perylene nanotubes fabricated by the template method[J]. *Chem. Commun.*, 2003, 19:2442~2443.
- [42] Bharali J., Sahoo S. K., Morumdar S., et al. *J. Colloid and Interface Science*[J], 2003, 258:415~423
- [43] 乔俊娟,张晓红,等.模板法制备定向排列的聚乙烯吡咯烷酮纳米管簇[J].高等化学学报,2004, 8:1579~1581
- [44] Debuigne F., Jeunieu L., Wiame M., et al. Synthesis of Organic Nanoparticles in Different W/O Microemulsions[J]. *Langmuir*,2000,16:7605~7611
- [45] Hu F. Q., Hong Y. &Yuan H. Preparation and characterization of solid lipid nanoparticles containing peptide[J].*International Journal of Pharmaceutics* .2004, 1:29~35
- [46] Li S., He L., Xiong F., et al. Enhanced Fluorescent Emission of Organic Nanoparticles of an Intramolecular Proton Transfer Compound and Spontaneous Formation of One-Dimensional Nanostructures[J]. *Phys. Chem. B*.2004,108:10887~10892
- [47] Hoshino N., Inabe T., Mitani T. et al. Structure and Optical Properties of a Thermochromic Schiff Base. Thermally Induced Intramolecular Proton Transfer in the N,N'-Bis(salicylidene)-p-phenylenediamine Crystals[J]. *Chem. Soc. Jpn.*1988,61:4207~4214
- [48] Fu H., Yao J., Size Effects on the Optical Properties of Organic Nanoparticles[J]. *J.Am.Chem.Soc*,2001,123:1434~1439
- [49] Kim H. Y., Bjorklund T. G., Lim S. H., et al. Bardeen.Spectroscopic and Photocatalytic Properties of Organic Tetracene Nanoparticles in Aqueous Solution[J]. *Langmuir*. 2003,19:3941~3946
- [50] Zhang X., Zhang X., Shi W., X. Meng, et al. Single-Crystal Organic Microtubes with a Rectangular Cross Section[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46:1525~1528

-
- [51] Zhang X., Zhang X., Zou K., et al. Single-Crystal Nanoribbons, Nanotubes, and Nanowires from Intramolecular Charge-Transfer Organic Molecules[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129:3527~3532
- [52] Zhang X., Zhang X., Shi W., et al. Morphology-Controllable Synthesis of Pyrene Nanostructures and Its Morphology Dependence of Optical Properties[J]. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109:18777~18780
- [53] Zhang X., Ju W., Gu M., et al. A facile route to fabrication of inorganic-small organic molecule cable-like nanocomposite arrays[J]. *Chem. Commun.*, 2005,33: 4202~4204
- [54] Hoshino N., Inabe T., Mitani T. et al. Structure and Optical Properties of a Thermo-chromic Schiff Base. Thermally Induced Intramolecular Proton Transfer in the N,N'-Bis(salicylidene)-p-phenylenediamine Crystals[J]. *Chem. Soc. Jpn.* 1988, 12:4207~4214
- [55] An B., Kwon S., Jung S., et al. Enhanced Emission and Its Switching in Fluorescent Organic Nanoparticles[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 48:14411~1441
- [56] Kasai, H., Yoshikawa, Y., Seko T. et al. Hierarchical Supramolecular Self-Assembly of Nanotubes and Layered Sheets[J]. *H. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1997, 294:173~176
- [57] Kasai H., Oikawa H., Okada H., et al. Crystal Growth of Perylene Microcrystals in the reprecipitation Method[J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, 71:2597~2601
- [58] Hitoshi K., Hirokazu K., Yuko Y., et al. Crystal Size Dependence of Emission from Perylene Microcrystals[J]. *Chem. Lett.* 1997, 11: 1181~1182
- [59] Zhou Y Y, Bian G R, Wang L Y . [J] *Spectrochimica Acta Part A.* 2004, 19:1~5
- [60] Zhao Y., Xiao D., Yang W., et al. 2,4,5-Triphenylimidazole Nanowires with Fluorescence Narrowing Spectra Prepared through the Adsorbent-Assisted Physical Vapor Deposition Method[J]. *Chem. Mater.*, 2006, 9:2302~2306
- [61] Zhao Y., Fu H., Hu F., et al. Multicolor Emission from Ordered Assemblies of Organic 1D Nanomaterials[J]. *Adv. Mater.* 2007, 19:3554~3558
- [62] Y. Zhao, H. Fu, F. Hu, et al. Tunable Emission from Binary Organic One-Dimensional Nanomaterials: An Alternative Approach to White-Light Emission[J]. *Adv. Mater.* 2008, 20:79~83
- [63] Niu Q., Zhou Y., Wang L., et al. Enhancing the Performance of Polymer Light-Emitting Diodes by Integrating Self-Assembled Organic Nanowires[J], *Advanced Materials* .2008, 5:964~969
-

- [64] Zhao Y., Peng A., Fu H., et al. Nanowire Waveguides and Ultraviolet Lasers Based on Small Organic Molecules[J]. *Adv. Mater.* 2008, 20:1661~1665
- [65] Zhao Y., Xu J., Peng A., et al. Optical Waveguide Based on Crystalline Organic Microtubes and Microrods[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47:7301~7305
- [66] 李兰英,武长城,姚康德.生物液晶[J].*化学通报*,2005,10:745~750
- [67] 王鹏飞.液晶简介[J].*化学世界*.1980,3:94~96
- [68] 叶圣麟,黄鑫,等.液晶显示玻璃基板激光切割技术的实验研究[J].*应用激光*.2006, 6:401~404
- [69] 郭义明.植物纤维化学(第二版)[M].北京:中国轻工业出版社,1995
- [70] 刘育贞.细菌纤维素之合成及调控[J].*食品工业*,2000,5:70~77
- [71] 马承铸,顾真荣.细菌纤维素生物理化特性和商业用途[J].*上海农业学报*,2001, 4:93~98
- [72] Wang Y. Luo Q., Peng B. et al. A novel thermotropic liquid crystalline-Benzoylated bacterial cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 4:875~879
- [73] 王燕.细菌纤维素自组装行为及其衍生物热致液晶性研究[D].硕士学位论文,西南科技大学.2008.22~24
- [74] Jordan B. J., Ofir Y., Patra D., et al. Controlled self-assembly of organic nanowires and platelets using dipolar and hydrogen-bonding interactions[J]. *Small*, 2008,4:2074~2078
- [75] 潜伟.现代科学的利器——电子显微镜的发明[J].*科技导报*.2009,18,120~120
- [76] 唐晓山.扫描电子显微镜在纳米材料研究中的应用哈尔滨职业技术学院学报[J].2009,4:121~123
- [77] 周瑜升,王荣明,等.透射电子显微镜单色器的发展及应用[J].*电子显微学报*.2009,1:83~92
- [78] Rose H.. Prospects for realizing a sub2Å sub2eV resolution EFTEM[J]. *Ultramicroscopy*, 1999,78:13 ~25
- [79] Horiguchi, E., Shirai, K., Matsuoka, M., et al. Syntheses and spectral properties of non-planar bis(styryl)diazepine fluorescent dyes and related derivatives[J]. *Dyes and Pigments*, 2002,53:45~55
- [80] 邓芹英,刘岚,等.波谱分析教程,第二版,科学出版社2007年第12次印刷
- [81] 陈国珍,黄贤智,刘文远等.1983,紫外-可见分光光度法.北京.原子能出版社
- [82] Tasic, U. S., & Parmenter, C. S. A chemical timing method for absolute vibrational

- relaxation rate constants in the vibrational quasi-continuum region of S1 p-difluorobenzene[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004,108: 10325~10333
- [83] Zhao, Y. S., Xiao, D., Yang, W., et al. 2,4,5-Triphenylimidazole 298nanowires with fluorescence narrowing spectra prepared through the 299 adsorbent-assisted physical vapor deposition method[J]. *Chemistry of Materials*, 2006,18, 2302~2306
- [84] Shimizu, T., Masuda, M., & Minamikawa, H. Supramolecular nanotube architectures based on amphiphilic molecules[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105:1401~1444
- [85] Feldman, Y., Wasserman, E., Srolovitz, D. J., et al. High-rate, gas-phase growth of MoS₂ nested inorganic fullerenes and nanotubes[J]. *Science*, 1995 ,267, 222~225
- [86] Tenne, R., Margulis, L., Genut, M., et al. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide[J]. *Nature*, 1992,360:444~446
- [87] Zhang, X. J., Zhang, X. H., Shi, W., et al. Single-crystal organic microtubes with a rectangular cross section[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 1525~1528
- [88] An, B., Kwon, S., Jung, S., & Park, S. Y. Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002,124:14410~14415
- [89] Zhang, X. J., Zhang, X. H., Zou, K., et al. Single-crystal nanoribbons, nanotubes, and nanowires from intramolecular charge-transfer organic molecules[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007,129:3527~3532
- [90] Hu, Y., He, X., Lei, L., et al. Preparation and characterization of self-assembled nanoparticles of the novel carboxymethyl pachyman-deoxycholic acid conjugates[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008,74:220~227
- [91] Kasai, H., Oikawa, H., Okada, S., et al. Crystal growth of perylene microcrystals in the reprecipitation method[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1998,71:2597~2601
- [92] Oikawa, H., Oshikiri, T., Kasai, H., et al. Various types of polydiacetylene microcrystals fabricated by reprecipitation technique and some applications[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2000,11:783~790
- [93] Horiguchi, E., Shirai, K., Matsuoka, M., et al. Syntheses and spectral properties of non-planar bis(styryl)diazepine fluorescent dyes and related derivatives[J]. *Dyes*

- and Pigments, 2002,53:45~55
- [94] Balakrishnan, K., Datar, A., Oitker, R., et al. Nanobelt self-assembly from an organic n-type semiconductor: Propoxyethyl-PTCDI[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005,127:10496~10497
- [95] Cui F., Zhang Q., Yan Y., et al. Study of characterization and application on the binding between 5-iodouridine with HSA by spectroscopic and modeling[J]. Carbohydrate Polymers, 2008,73:464~472
- [96] Horiguchi, E., Shirai, K., Matsuoka, M., & Matsui, M. Syntheses and spectral properties of non-planar bis(styryl)diazepine fluorescent dyes and related derivatives[J]. Dyes and Pigments, 2002,53:45~55
- [97] Zhang, C., Zhang, X. J., Zhang, X. H., et al. Facile onestep growth and patterning of aligned squaraine nanowires via evaporationinduced self-assembly[J]. Advanced Materials, 2008,20:1716~1720
- [98] Zhao Y. S., Fu H., Hu F., et al. Multicolor emission from ordered assemblies of organic 1D nanomaterials[J]. Advanced Materials, 2007,19:3554~3558
- [99] Wang, J., Gudiksen, M. S., Duan, X., Cui, Y., & Lieber, C. M.. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires[J]. Science, 2001,293:1455~1457
- [100] Fu, H., & Yao, J.. Size effects on the optical properties of organic nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001,123:1434~1439
- [101] 王培义, 张晓丽, 等. 表面活性剂在纳米材料形貌调控中的作用及机理研究进展[J]. 化工新型材料. 2007,6:14~26
- [102] 王艳峰, 乐长高. 有机纳米材料研究综述[J], 化工时刊. 2005,8:56~59
- [103] Zhang X., Zhang X., Shi W., et al. Morphology-Controllable Synthesis of Pyrene Nanostructures and Its Morphology Dependence of Optical Properties[J]. J. Phys. Chem. B 2005, 109:18777~18780
-

攻读硕士学位期间发表的论文及研究成果

Mingru Zhou, Xiaohui Duan, Yongjun Ma, Yong Zhou, Chonghua Pei, Qingping Luo. Morphology control and optical properties of organic nanostructures based on thermotropic liquid crystalline benzoylated bacterial cellulose. Carbohydrate Polymers, 2010, 80, 551~554.
