

碳纳米管/超支化重氮盐自组装膜的制备及性能研究^{*}

范鹏伟 李昕阳 庾新林^{**} 王晓工

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 利用静电吸附自组装技术将酸化处理后的单壁碳纳米管(SWNTs)与超支化重氮盐(DAS)组装成多层膜. 利用紫外光谱、椭偏仪、原子力显微镜、扫描电镜、拉曼光谱等对自组装膜的生长过程、膜厚增长、自组装膜表面形貌以及纳米管在膜中的存在状态等进行了检测, 并利用纳米压痕仪测试了自组装膜的硬度和弹性模量. 研究表明, SWNTs 与 DAS 不仅发生了静电吸附, 而且还发生了化学交联. 同时碳纳米管均匀分散在自组装膜中. 这两种因素的共同作用使得自组装膜表现出良好的纳米力学性能, 硬度达到 2.0 GPa 左右, 弹性模量达到 10.0 GPa 左右, 而且可以从基底上剥离下来成为独立支撑膜.

关键词 单壁碳纳米管, 重氮盐, 化学交联, 自组装膜

自 1991 年碳纳米管被发现以来, 碳纳米管(CNTs)因其独特的电学特性, 良好的物理机械性能以及很好的化学稳定性得到了广泛的研究. 碳纳米管/聚合物复合材料是当前碳纳米管应用领域的一个研究热点, 这种材料既具有纳米管的性能又具有聚合物良好的可加工性, 所以有望成为纳米管应用的一个突破口. 碳纳米管/聚合物薄膜是一种重要的功能材料, 并在纳米电子器件, 平板显示, 电磁屏蔽材料, 光学传感材料, 空间材料等方面具有良好的应用前景^[1]. 但是, 碳纳米管与聚合物相容性差是限制碳纳米管/聚合物复合材料应用的一个难题. 碳纳米管由于具有高比表面积以及强的相互作用很容易聚集, 与聚合物的相容性差, 因此难以将其优异的性能与聚合物复合.

利用静电吸附自组装技术制备碳纳米管/聚合物薄膜是一种新的比较有应用前景的方法. 静电吸附自组装技术是一种新颖但成熟的制备纳米薄膜的技术并已被广泛用来制备各种功能薄膜材料^[2]. 一般来说, 两种带相反电荷的聚合物都可以通过静电吸附作用相互吸引被固定在某一平面上. 通过在这两种带相反电荷的聚合物溶液中交替浸泡, 就可以得到逐层生长的自组装多层膜. 如今已有聚电解质, 蛋白质, 酶, 粘土, 乳胶粒, 病毒等被成功制备成薄膜材料. 这种制备薄膜的方法操作简单, 成膜效率高, 膜内部结构具有一定的规整性, 厚度可控并可在各种柔性表面组装, 所以是一种高效低成本的技术平台. 此外, 经过多年的研

究发现目前的静电吸附自组装不仅可以在水溶液中进行, 而且可以在其它介质如有机溶液中进行^[3], 这也大大扩展了该方法的应用范围. 利用静电吸附自组装技术制备纳米管/聚合物薄膜的研究在国内外时有报道. Rouse 等^[4]将单壁碳纳米管与一种常用聚阳离子(PDDA)组装成多层膜. 实验发现膜内碳纳米管具有较好的有序排列而且绝大多数纳米管以 5~10 nm 的簇聚体形式存在. Kotov 等^[5]利用静电吸附自组装技术制备得到了高强度的独立支撑膜. Cao 等^[6]则利用可光固化的重氮盐与纳米管组装得到稳定的碳纳米管/聚合物薄膜.

本文拟利用静电吸附自组装技术制备酸化单壁碳纳米管(SWNTs)/超支化重氮盐自组装膜. 超支化重氮盐具有如下优点, (1)超支化分子具有类球形的结构, 而重氮基位于支化末端, 因此端基重氮基相对密度较高, 和碳纳米管反应的几率会比较大; (2)本文所用超支化分子(DAS)具有一个重要的特性, 即 DAS 中的重氮基不仅能够和碳纳米管反应, 而且可以和其他 DAS 分子或自身反应, 因此最终得到的 DAS/SWNTs 薄膜内部交联密度和重氮树脂相比要大, 有利于提高膜的某些力学性能; (3)DAS 分子中除了重氮基外还有共轭的刚性的偶氮基团, 这些基团的存在也应该有利于薄膜某些力学性能(如硬度)的提高. 实验中利用紫外光谱、拉曼光谱等对自组装膜的生长及结构进行了表征, 利用原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)等对自组装膜的表面形貌进行表征, 并利

用纳米压痕仪测试自组装膜的纳米力学性能. 结果表明, 碳纳米管与超支化重氮盐确实以化学键连接, 而且自组装膜结构稳定, 力学性能优异.

1 实验部分

1.1 实验原料

所用超支化重氮盐的化学结构式如图 1 所示, 由本实验室合成, 相关合成及表征见文献 [7, 8]. DAS 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中合成, 浓度为 4 mg/mL, 避光保存在 -18℃ 冰箱中. 使用时将其用超纯水 (Milli-Q water, 电阻率 >18 MΩ·cm) 稀释至浓度 0.2 mg/mL 并置于 0℃ 冰水中. SWNTs 购自深圳纳米港有限公司, 平均直径 $d < 2$ nm. SWNTs 的酸化处理过程如下, 将 100 mL 浓硫酸/浓硝酸 (3/1, 体积比) 慢慢倒入装有 0.05 g SWNTs 的烧杯中, 搅拌均匀后超声处理 1.5 h, 然后搅拌加热至 80℃, 保持 5 h, 然后停止加热, 待烧杯冷却后将烧杯中的混合物缓慢倒入 600 mL 水中, 然后过滤, 并用去离子水反复清洗至滤液 pH 值超过 4. 然后将滤纸上的碳纳米管烘干, 并在超声情况下用超纯水将其稀释成浓度约为 2.0 mg/mL 的分散液, 在自组装过程中, 该分散液稳定, 没有出现絮凝或沉淀.

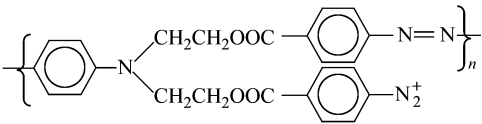


Fig. 1 Chemical structure and abbreviation of the hyperbranched polymer (DAS)

1.2 自组装膜的制备及表征

制备自组装膜所用基底为石英片, 在使用前如文献 [9, 10] 所述进行表面处理. 组装过程是将处理并清洗干净的石英片在 DAS 溶液中浸泡 10 min, 取出用超纯水清洗, 然后吹干, 再浸入到 SWNTs 分散液中. 30 min 后取出用水清洗, 吹干. 当需要对自组装膜进行检测时, 则在洗净后将其吹干检测. 重复以上过程便可得到自组装多层膜. 用紫外-可见光谱仪 (Perkin-Elmer Lambda Bio-40) 检测 DAS/SWNTs 自组装膜的生长过程. 用椭偏仪 (SE400, Sentech Instruments, He-Ne 激光, 波长 632.8 nm, 入射角 70°) 检测自组装膜厚度的变化. 用原子力显微镜 (AFM, Nanoscope III a, Digital Instruments Corp, Tapping mode) 和扫描电镜 (SEM, JEOL4500, 检测前喷金 3 min) 检测自组装膜的表

面形貌. 用显微共聚焦拉曼光谱 (RM2000, 激发波长 632.8 nm) 对碳纳米管结构变化进行监测. 用纳米压痕仪 (MTS 公司, XP 型) 测量自组装膜的硬度和弹性模量, 压痕仪压头采用等边三角形 (Berkovich 型) 金刚石角锥压头.

2 结果与讨论

2.1 自组装膜的生长

图 2 分别给出了 10 层 (bilayer) DAS/SWNTs 自组装膜生长过程中紫外吸收的变化情况及自组装膜生长过程中的最大紫外吸收及膜厚与膜层数的关系. 在紫外吸收光谱中, 350 nm 左右的吸收峰是 DAS 分子中偶氮生色团上的共轭 π 电子跃迁引起的, 所以 DAS 层的生长可以使紫外光谱中的最大紫外吸收强度发生明显变化. 而碳纳米管的紫外吸收比较弱, 所以 SWNTs 层的生长在紫外光谱上表现为最大紫外吸收值缓慢升高. 从图 2 可以清楚地看出, DAS/SWNTs 自组装膜可以逐层生

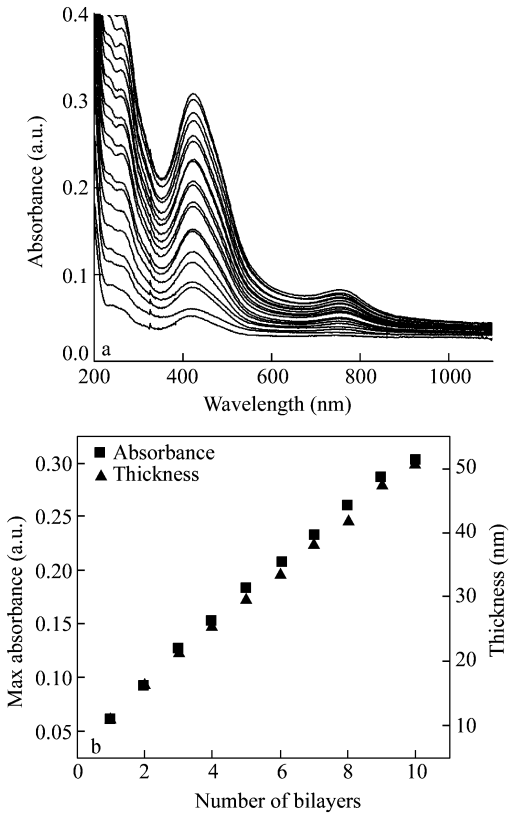


Fig. 2 The UV-Vis absorption spectra of DAS/SWNTs multilayers versus the number of monolayers (a) and the incremental growth of the maximum absorption and thickness of DAS/SWNTs multilayers with SWNTs as the outmost layers (b)

In the Fig. 2(a) the number of monolayers from bottom to top is from 1 to 20; The first curve represents the absorption spectrum of DAS monolayer.

长,并且自组装膜的最大紫外吸收及膜厚与膜层数(bilayer)呈线性关系. 在自组装过程中,DAS 溶液中的 DMF 对自组装膜没有明显的破坏作用.

2.2 自组装膜的表面形貌

图 3 给出了 10 层以 SWNT 层为最外层的 DAS/SWNTs 自组装膜表面形貌的 AFM 和 SEM 图. 从两幅图上可以明显看出,SWNT 在自组装膜表面均匀分布,并且没有明显的团聚现象. 自组装膜表面比较平整,绝大多数 SWNT 与 DAS 结合在一起平躺在表面上. 同时,尽管该膜最外层为 SWNT,但是从表面 SWNT 直径变化可以发现自组装膜表面的 SWNT 已经被 DAS 所包覆. 以上结果表明 DAS 与 SWNTs 在自组装膜内形成了均相结构,没有明显的相分离.

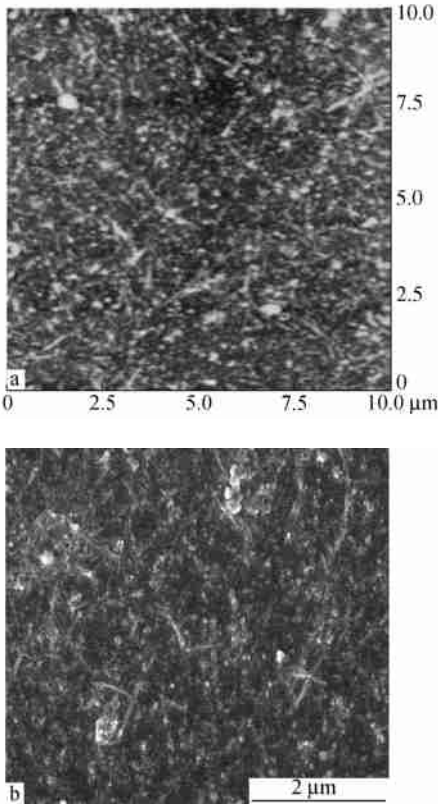


Fig. 3 The surface morphology of the DAS/SWNTs multilayer (10 bilayer) film with SWNTs as the outmost layer imaged by AFM (a) and SEM (b)

2.3 自组装膜中纳米管与重氮盐的化学交联

许多研究已经表明,重氮基具有较高的反应活性,不仅可以用来制备交联型的自组装膜^[11],而且可以用于和碳纳米管的共价连接^[12]. 因此,如果能够利用 DAS 的支化端基重氮基具有较高的反应活性而与碳纳米管发生化学反应的话,将对于碳纳米管的稳定及增强自组装膜的力学性能

大有帮助. 大量研究表明,重氮基的反应活性(或化学稳定性)与其分子结构及周围环境有关^[13]. 本研究所用重氮盐经许多实验已经证实反应活性较高,所以与碳纳米管的反应很快,在自组装过程中就已经完成,无法利用紫外光谱、红外光谱等手段检测 DAS 与 SWNTs 的反应过程. 因此,我们利用显微共聚焦拉曼光谱对 DAS/SWNTs 自组装膜进行检测,并将其与酸化处理后的 SWNTs 的拉曼光谱进行对比(如图 4 所示).

图 4(a) 对应于酸化处理过的 SWNTs, 1580 cm^{-1} 附近的 G 峰是由两个 E_{2g} 拉曼活性振动模式产生. 而出现在 1350 cm^{-1} 附近的 D 峰由拉曼非活性呼吸振动模式 A_{1g} 造成. 尖锐对称的 G 峰说明 SWNTs 结构比较规整且杂质较少. 而 D 峰的出现表明 SWNTs 结构中已经有了一定量的结构缺陷. 这些都是酸化后的 SWNTs 的典型特征. 图 3(b) 对应于 DAS/SWNTs 自组装膜,和曲线(a)的明显差别是 1583 cm^{-1} 处的 G 峰强度明显减弱,而 1340 cm^{-1} 处的 D 峰强度则相对增强,这说明在 DAS/SWNTs 自组装膜中,SWNTs 的缺陷增多. 而引起 SWNTs 缺陷增多的唯一原因只能是与重氮基发生反应. 因此可以说,在 DAS 和 SWNTs 组装成膜过程中,DAS 不仅和酸化后的 SWNTs 上的羧酸、磺酸等负离子型基团发生了静电吸附,而且 DAS 的重氮基直接和纳米管发生了反应. 同时由于 DAS 含有超支化结构,即可以形成相对较多的共价键,这样与一般的含重氮基的聚合物相比,DAS 与 SWNT 通过共价键结合得更加牢固.

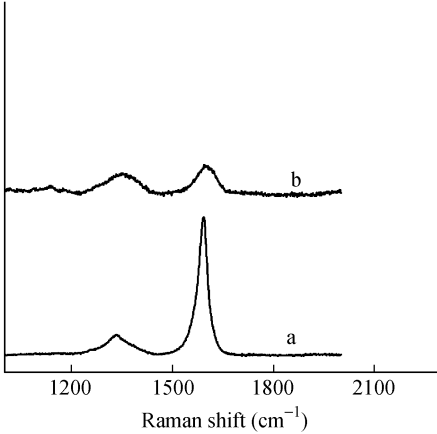


Fig. 4 Raman scattering spectra of acid treated SWNTs on a glass substrate (a) and DAS/SWNTs 10 bilayers film on a quartz slide (b)

2.4 自组装膜的力学性能

正是在静电吸附和化学键的双重作用下,

DAS/SWNTs 自组装膜表现出良好的稳定性及优异的力学性能. 首先, DAS/SWNTs 自组装膜在各种常用溶剂(如四氢呋喃、DMF、水等)中均表现出很好的稳定性, 没有出现明显的剥离现象. 同时, 利用氢氟酸对石英的腐蚀作用, 可以很容易地得到干燥的独立支撑的自组装薄膜. 但是, 由于纳米

力学性能测试仪器的缺乏, 我们还没办法直接测试该膜的拉伸强度等参数. 因此, 采用纳米压痕仪对自组装膜进行力学性能测试. 纳米压痕仪是借助于加载卸载过程中压痕对负荷和压入深度, 即压头位移的敏感关系, 测试得到薄膜的硬度及弹性模量^[14].

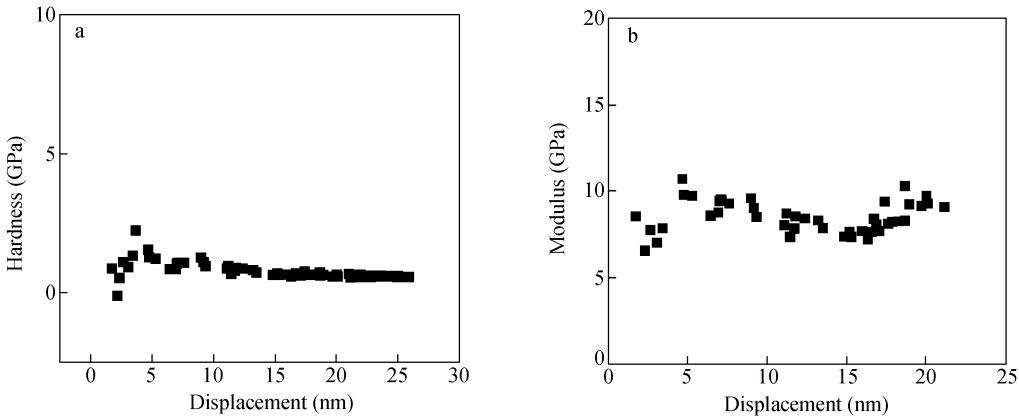


Fig. 5 Hardness (a) and modulus (b) versus displacement curves

图 5 分别给出了 47 层 DAS/SWNTs 自组装膜在纳米压痕仪压头作用下的硬度、弹性模量与压头位移的关系. 由于实验所用 DAS/SWNTs 自组装膜比较薄, 在 200 nm 左右, 所以取 20 nm 左右的 3 次测试数据平均值作为薄膜的力学性能数据. 经计算, 得到 47 层 DAS/SWNTs 自组装膜的硬度约为 $H=2.0$ GPa, 弹性模量 $E=10.0$ GPa. 该数据与普通的非反应型聚阳离子/聚阴离子自组装膜力学性能相比, 有大幅度的提高. 比如 Tsukruk 等^[15]制备的 18 层 PSS/PAH 自组装膜的弹性模量 E 约为 1 GPa. 二者相比, 弹性模量增加了约 10 倍. 此

外, Kotov 等制备的非反应型 SWNTs/聚电解质自组装膜也表现出优异的力学性能^[5]. 一般认为, 均匀分散在聚合物中的碳纳米管可以起到很好的应力传递作用, 从而表现出优异的力学增强效应. 在本文中由于碳纳米管与 DAS 发生了进一步的化学交联反应, 所以使得碳纳米管对自组装膜起到了很好的力学增强作用. 在图 5(b) 中, 模量数据比较分散, 似乎有两个峰值出现, 这可能是因为制备的 DAS/SWNTs 薄膜在所测的 20 nm 深度范围内, 碳纳米管分布不均匀所致.

REFERENCES

1 Jin Z, Pramoda K P, Xu G, Goh S H. Chem Phys Lett, 2001, 337, 43~47
2 Decher G, Hong J D, Schmitt J. Thin Solid Films, 1992, 210-211, 831~835
3 Tuo Xinlin(庾新林), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (1), 156~159
4 Rouse J H, Lillehei P T. Nano Letters, 2003, 3, 59~62
5 Mamedov A A, Kotov N A, Prato M, Guldi D M, Wicksted J P, Hirsch A. Nature Mater, 2002, 1, 190~194
6 Li B, Cao T B, Cao W X, Shi Z J, Gu Z N. Synthetic Metals, 2002, 132, 5~8
7 Che P C, He Y N, Zhang Y, Wang X G. Chem Lett, 2004, 1, 22~23
8 Che Pengchao(车鹏超), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (8), 970~976
9 Tuo Xinlin(庾新林), Chen Di(陈迪), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (4), 555~559
10 Tuo X L, Chen D, Cheng H, Wang X G. Polym Bull, 2005, 54, 427~433
11 Sun J Q, Wu T, Sun Y P, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C, Cao W X. Chem Commun, 1998, 17, 1853~1854
12 Dyke C A, Tour J M. J Am Chem Soc, 2003, 125, 1156~1258
13 Nuyken O, Scherer C, Brandl A, Brenner A R, Dahn U, Gathner R, Kaiser Rohrich S, Kollerath R, Matusche P, Voll B. Prog Polym Sci, 1997, 22, 93~114

14 Oliver W C, Pharr G M. *J Mater Res*, 1992, 7, 1564~1583
15 Jiang C Y, Markutsya S, Pikus Y, Tsukruk V V. *Nature Mater*, 2004, 3, 721~7281

FABRICATION AND PROPERTIES OF SINGLE WALL CARBON NANOTUBES
AND HYPERBRANCHED DIAZONIUM SALT
SELF-ASSEMBLY MULTILAYERS

FAN Pengwei, LI Xinyang, TUO Xinlin, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract Acid treated single-wall carbon nanotubes (SWNTs) were fabricated into multilayers with a hyperbranched polymer of diazonium salt (DAS) using the layer-by-layer electrostatic adsorption technique. The fabrication process, multilayer thickness variation, multilayer surface morphology and the interaction between SWNTs and DAS were detected by UV-Vis absorption spectroscopy, ellipsometry, atomic force microscopy, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy, respectively. Moreover, the nanomechanical properties of the multilayer film was measured by nanoindentation. All results show that SWNTs and DAS can be fabricated into multilayers based on the cooperation of electrostatic attraction and chemical cross-linkage between SWNTs and DAS. Further, this cooperation endows the SWNTs/DAS multilayer films with outstanding nanomechanical properties. Their hardness and modulus may be as high as 2.0 GPa and 10.0 GPa, respectively. Finally, the SWNTs/DAS multilayer film can be peeled off from the substrate as a free-standing membrane.

Key words SWNTs, Hyperbranched diazonium salt, Cross-linkage, Self-assembled multilayers