

· 综述 ·

聚合物辅助碳纳米管定向定位排列*

王蔚茹¹ 刘一涛¹ 冯青平¹ 谢续明^{1**} 叶雄英²

(¹清华大学化学工程系高分子所 先进材料教育部重点实验室 北京 100084) (²清华大学精密仪器与机械学系 北京 100084)

摘要 探讨了聚合物对碳纳米管的不同表面修饰作用,总结了聚合物对碳纳米管的共价与非共价修饰方法,修饰后的碳纳米管在水溶液或不同极性有机溶剂、聚合物本体中的分散性得到了改善,更为碳纳米管的阵列化提供了前提.以碳纳米管的后排列为中心,主要综述了聚合物辅助下的碳纳米管垂直和水平方向上的定向排列方法,及近年来碳纳米管阵列化的研究进展,阐述了聚合物对碳纳米管的表面修饰及辅助碳纳米管实现阵列化的重要作用,提出了利用聚合物体系的自组织特性诱导碳纳米管自组装阵列化可以为实现单根碳纳米管的定向定位控制及纳米尺度功能器件的制备提供更多的可能.

关键词 碳纳米管, 聚合物, 表面修饰, 分散性, 定向排列

从1991年Iijima^[1]首次通过高清透射电子显微镜发现碳纳米管以来,碳纳米管自身的石墨烯片层结构与纳米尺寸直径所决定的其多方面特殊而优异的性质^[2, 3],使碳纳米管在各研究领域发挥着越来越多的作用.碳纳米管不但在各电学器件、传感器、微纳驱动器、编码器、氢储存材料和增强材料^[4-9]等领域中成为不可多得的潜在替代材料,更在场发射电子源器件中显示着它的无穷魅力^[10, 11].大屏幕场发射型平板显示器是其中一个极具前途的应用方向,能象画轴一样卷起来的柔性显示器更是未来显示器发展的追求^[2, 12].

作为拥有较大长径比的一维纳米材料,碳纳米管在应用上往往以定向定位排列的碳纳米管阵列的形式存在于增强材料和各电子元件中.从场发射测试的结果中,De Heer等^[10]得到一定程度上有序排列的碳纳米管,比较未经处理的碳纳米管沉积物可以在更低的电压下产生更高的场发射电流,表现出明显的优异性能.因此,可以说定向定位排布组装一维纳米材料是实现纳米器件的基础,如何将碳纳米管排列在适当的基板上,并具有最为有效的形状、排列方向与排列密度将是在碳纳米管的应用道路上至关重要的关键课题^[13].聚合物科学的发展,尤其是近年来纳米结构聚合物以及聚合物自组装研究领域的进展,给碳纳米管研究领域提供了更多的可能.聚合物作为一种分

子可设计性强、易成型的材料,有柔性、质轻、选择范围广等优势,将碳纳米管在其中稳定分散并控制其排列,能够同时发挥聚合物和碳纳米管的优势.

1 聚合物对碳纳米管的表面修饰和分散

碳纳米管在聚合物基体中的排列研究中,如何使碳纳米管在聚合物中均匀分散是研究的前提.众多的研究已经表明,聚合物可分别通过共价与非共价两种相互作用的方式修饰、包覆碳纳米管表面,增强碳纳米管的化学相容性及溶解性,从而达到促进碳纳米管分散的目的^[14-17].

由于碳纳米管的端部及管壁缺陷处碳原子活性较高,易被氧化断裂,并转化为羧基、羟基等官能团,从而引发与其他化学基团的反应.共价修饰的原理即采用化学方法对碳纳米管表面,主要集中在其端部及侧壁部分,引入聚合物等化学物质,从而克服碳纳米管间的短程作用力,达到修饰及分散碳纳米管的目的^[18-20].因此,可以按照碳纳米管修饰部位的不同,分为端部修饰和侧壁修饰两种^[21, 22].在聚合物修饰碳纳米管的研究中,通过表面接枝聚合物提高碳纳米管在水溶液或者其他有机溶剂中的溶解性是一类重要课题^[14, 15, 23-26].碳纳米管的长度与其端部修饰或是

* 2009-08-11 收稿,2009-10-26 修稿.国家自然科学基金(基金号 50573038,20874056,50675118)和国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2009AA04Z308)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: xxm-dce@mail.tsinghua.edu.cn

侧壁修饰紧密相关,并直接影响到碳纳米管的溶解性.极短的碳纳米管(约 60 nm)更容易在其端部共价连接 PEG 链段,更大程度上提高碳纳米管在水溶液中的溶解性.与之相对应的,较长的碳纳米管(约 300 nm)则更易形成侧壁修饰^[17].随着近年来 ATRP、RAFT 等新的合成方法的兴起,通过“接枝出”(“grafting from”)的方式由碳纳米管表面引发单体聚合的方法,为碳纳米管表面的共价修饰提供了新的途径^[27-35].同以往的直接通过碳纳米管表面的化学官能团与聚合物端基的共价键相互作用形成接枝的“接枝到”(“grafting to”)方式^[15, 24-26, 29, 36-39]相比,由于“grafting from”的方式将引发基团引入到碳纳米管的表面,形成“碳纳米管-引发剂”引发聚合物单体的原位聚合,有利于大幅度地提高聚合物的接枝密度,更适于在碳纳米管的表面修饰聚合物刷,形成具有紧密核壳结构的碳纳米管-聚合物纳米结构^[30-33].另外,由于 ATRP 等新的合成方法可以有效控制聚合物的分子量与分子量分布并可将众多种类的乙烯基聚合物接枝在碳纳米管表面,成为近年来热点的共价修饰方法.目前“grafting to”方式也在原来的基础上有了更多新的发展与尝试,此方法更有利于可控制备具有较复杂结构的聚合物和对聚合物进行多方面的性质表征,仍然是不可替代的碳纳米管表面共价修饰的主要手段^[29].

与聚合物链段对碳纳米管表面的共价修饰比较,非共价修饰可以不破坏碳纳米管自身的化学结构,从而使碳纳米管的电学、力学等性能完整保留.其中常用的方法之一是通过某些具有特定化学结构的聚合物链段与碳纳米管间的 π - π 键相互作用,使聚合物链段紧密包覆在碳纳米管表面,改善其在特定溶剂和相关聚合物基体中的分散性^[16, 17, 40-43].然而,受到修饰在碳纳米管表面的聚合物性质的限制,修饰后的碳纳米管也只能在特定的一部分溶剂中具有较好的分散性.因此,本课题组在多壁碳纳米管(MWNTs)的非共价键修饰中引入了一种特殊的接枝共聚物 PS-*g*-(GMA-co-St) (polystyrene-*g*-(glycidyl methacrylate-co-styrene))^[44],利用 PS 与碳纳米管表面间的 π - π 键相互作用,形成了共聚物对碳纳米管表面的有效包覆.同时,接枝共聚物的复合结构中 GMA 的短链结构使得修饰后的碳纳米管能够同时在多种极性 & 非极性溶剂中稳定分散,如图 1.

嵌段共聚物由于其结构中不同种类的聚合物

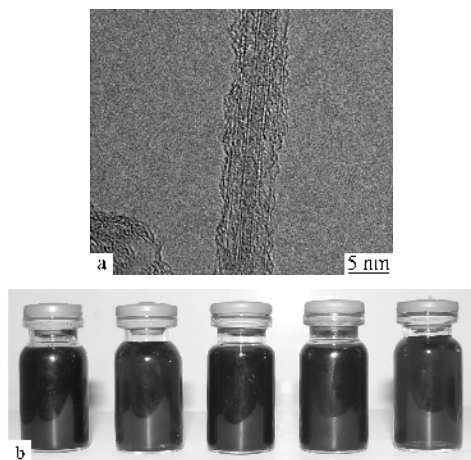


Fig. 1 (a) High-resolution TEM image of an individual PS-*p*-MWNT and (b) solubility differences between PS-*p*-MWNTs in THF, chloroform, toluene, ethanol and acetone, respectively

The concentrations of all samples were fixed to be 0.3 mg/mL^[44]

链段通过化学键紧密相连的特点,使嵌段共聚物可以同时具有多种性质甚至它们的协同效应^[45, 46].因此,成为包覆修饰碳纳米管,改进其表面物理和化学性质,改善碳纳米管在不同极性溶剂和聚合物基体中的分散的又一选择.嵌段共聚物共价修饰碳纳米管表面同样可以通过与均聚物类似的直接共价键连结和“碳纳米管-引发剂”引发 ATRP 原位聚合^[34]的方法实现.通过 π 叠加,静电相互作用,碳纳米管表面修饰嵌段共聚物胶束等方法,可以实现嵌段共聚物对碳纳米管的非共价修饰^[34, 45, 47-58].与均聚物和碳纳米管之间形成的强 π - π 相互作用不同,因为嵌段共聚物各嵌段种类的不同,共聚物会选择性地在部分修饰在碳纳米管的表面,形成不同于包覆状态的“聚合物修饰碳纳米管”的形态,及“非包覆模式”(non-wrapping model)^[52, 53, 59, 60].由于碳纳米管与聚合物之间有直接相互作用的部分减少,仅限于部分嵌段或者聚合物的部分端基,使得碳纳米管的电学性质得以更好的保留.在两亲性嵌段共聚物的帮助下,经嵌段共聚物形成的胶束表面修饰的碳纳米管还可以在极性和非极性溶液中均达到理想的分散. Park^[51] 等将两亲性嵌段共聚物 PS-*b*-P4VP20 分别在其两嵌段的选择性溶剂甲苯和乙醇中形成的具有不同核壳结构的胶束,通过物理吸附修饰在单壁碳纳米管(SWNT)的表面,形成的空间位阻限制了碳纳米管的团聚,促进了碳纳米管在不同溶剂中的分散(图 2).

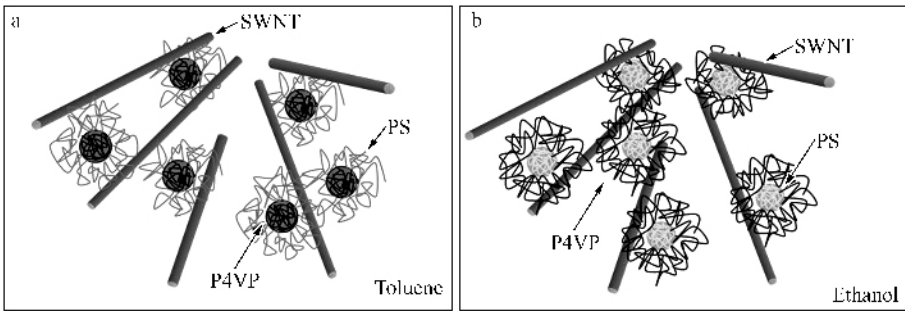


Fig. 2 Schematic model of (a) the nanostructure of SWNTs and block copolymer micelles in toluene and (b) the nanostructure of the micelle stabilized nanotubes in ethanol

2 碳纳米管在聚合物基体中的定向排列

2.1 碳纳米管的定位生长与后排列

目前对于碳纳米管定向排列的研究主要通过两种途径,其一是碳纳米管的定位生长,即直接通过合成的方法在基体中定向生长出碳纳米管阵列.这种方法目前在制造场发射源器件的应用方面是可行手段之一,但现有的电弧放电法、激光烧蚀法、化学气相沉积法等碳纳米管的制备方法,对生长基底材料的耐温性要求高,并具有生长面积有限且杂质难以除去等特点.同时直接生长的碳纳米管往往紧密排列,电学应用时碳纳米管之间易产生屏蔽,这些都对器件的性能和应用带来一些负面影响.

近年来,将生长并分散处理后的碳纳米管通过外界作用力在基体中实现定向排布的方法,即后排列的方法,受到了极大的关注,被认为是实现纳米器件的有效方法.后排列的方法包括碳纳米管的自组装排列,利用修饰化的基板诱导排列,气相、液相流动诱导,电磁场作为驱动力,电纺丝等^[61~64],或者是几种方式的结合.因此,后排列方法在排列前可对碳纳米管进行纯化处理和分散,减少缺陷、杂质的同时也有效的使碳纳米管形成单根分散,调节阵列密度,可以避免密度过高的碳纳米管束的存在对应用性能的削弱.此外,后排列的方法对于排列基体的限制大大降低,各种聚合物材料的柔性基体更可为柔性场发射器件的开发带来更多的选择和更大的惊喜.碳纳米管在聚合物基体中的定向排列,可根据其排列方向与基体表面的相对位置,分为垂直排列与水平排列两类.

2.2 碳纳米管的垂直排列

碳纳米管的垂直排列研究中,碳纳米管在基

板表面的排列是其中的重要部分.相当一部分的工作集中于在金属和硅基板表面上,利用基板表面与化学修饰后碳纳米管之间的化学键相互作用,使碳纳米管垂直排列在基板的表面^[62, 64, 65]. Chattopadhyay 等^[66]在金属离子修饰的硅基板上得到了自组装竖直排列的羧化单壁碳纳米管阵列.在基板修饰的过程中,首先经过聚电解质层层自组装(LBL)的方法对基板表面的修饰,然后分别浸泡在 Fe^{3+} 水溶液和单壁碳纳米管的 DMF 分散液中,重复多次得到通过金属离子螯合作用与静电相互作用下竖直排列的单壁碳纳米管阵列,如图 3. 聚电解质对基板表面的修饰,使基板表面平整并且均匀分布有密度较高的电荷,不但提高了结果的重复性更有效改善了金属基板表面垂直排列碳纳米管的研究中碳纳米管排列覆盖密度低及吸附时间长的不足,得到了被称为“碳纳米管森林”的碳纳米管密集阵列.此外, Wang 等^[67]实现了酰基官能化的多壁碳纳米管在含胺基聚电解质层层自组装方法修饰的基板上的竖直排列,碳纳米管与基板间的相互作用来源于碳纳米管表面的酰基团与基板表面胺基间的化学共价键.聚电解质薄膜层层自组装方法修饰的硅基板

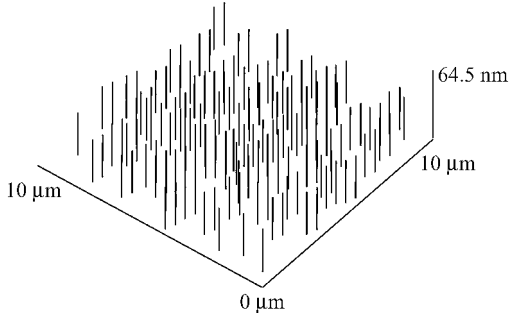


Fig. 3 Schematic illustration of the template-induced self-assembled alignment method for the perpendicular alignment of SWNTs arrays

也可以简单地实现羧化多壁碳纳米管的静电自组装,从而完成对碳纳米管的竖直排列^[68].

本课题组也从两种不同的方式入手利用聚合物尝试了对多壁碳纳米管竖直排列的研究. 其一是利用带有微孔模板的方法. 我们将具有纳米尺寸微孔的多孔阳极氧化铝(AAO)薄膜作为模板,使多壁碳纳米管在聚合物载体中形成竖直排列^[69],如图4所示. 其中,我们利用了嵌段共聚物SBS中PS链段与碳纳米管表面的 $\pi-\pi$ 键相互作用使聚合物不但充当了提高多壁碳纳米管在溶液中分散性的“表面活性剂”,同时充当了碳纳米管排列过程中的聚合物载体,携带碳纳米管进入AAO薄膜约200 nm的微孔中并支撑碳纳米管在除去AAO薄膜后的仍然保持其竖直排列的状态. 不同时间下通过溶剂对碳纳米管阵列表面的聚合物载体进行刻蚀,得到如图5所示不同形态的纳米柱阵列结构. 这些纳米柱的直径略大于多壁碳纳米管的直径(25~50 nm),通过纳米探针操作,可以剥离碳纳米管表面的聚合物薄膜,直接证明了碳纳米管存在于纳米柱结构中,并且得到了聚合物作为载体竖直排列的碳纳米管阵列. 这种通过模板法竖直排列多壁碳纳米管的方法的尝试使碳纳米管竖直排列的研究冲破了以往只能通过官能化的碳纳米管与修饰化基板间的各种化学和非化学共价键作用完成排列的模式,为多壁碳纳米管的大面积排列提供了一种简单有效的手段.

我们尝试的另外一种思路是在多壁碳纳米管的端部接枝上树枝状的超支化聚合物(图6)^[70],聚合物端基与基板之间的羧基与胺基的化学共价键作用使碳纳米管连结在基板上,在溶剂的浮力与缓慢挥发过程中产生的推动力作用下使碳纳米管竖直排列并在聚合物基质中固定其竖直排列状态,如图7所示. 由于树干般的碳纳米管在树根似的超支化聚合物的辅助下牢固的吸附在基板上,而聚合物基质在其中充当类似土壤的支撑作用,将竖直排列的碳纳米管更好的固定在基板上,所

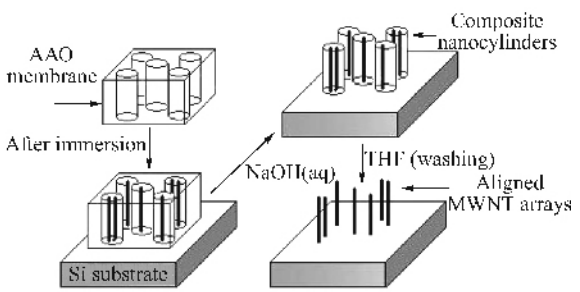


Fig. 4 Schematic illustration of the template-based method for the assembly of MWNTs^[69]

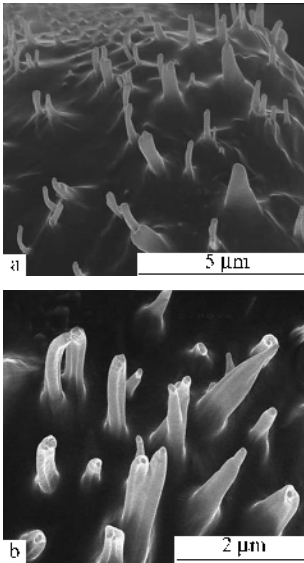


Fig. 5 SEM micrographs of the nanostructures derived after washing the nanocylinder arrays with THF for (a) a short time and (b) a long time, respectively^[69]

以我们称之为“种植法”排列. 这层聚合物基质的存在不但固定了碳纳米管在基板上的排列状态,在场发射源的应用上同样能够起到固定碳纳米管位置,保证在工作过程中碳纳米管尖端保持最佳状态的关键作用. 更重要的是基体聚合物的柔性使柔性碳纳米管阵列成为可能,为今后柔性器件的制备开辟道路.

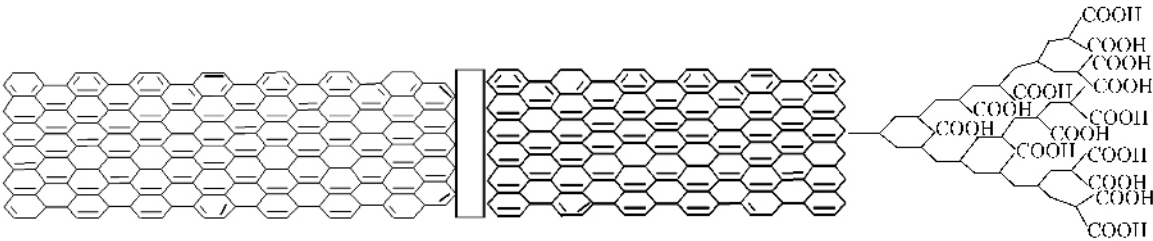


Fig. 6 Schematic representation of a MWNT decorated with a hyperbranched polymer at the end

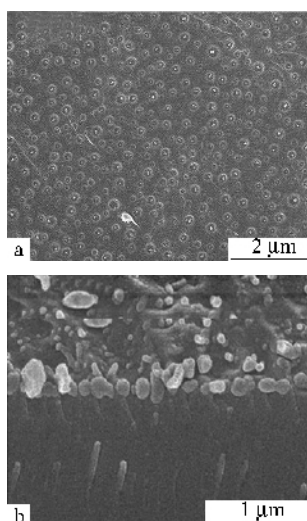


Fig. 7 (a) Top view and (b) cross-section view SEM images of carbon nanotubes array in flexible matrix

2.3 碳纳米管的水平排列

相对竖直排列而言,碳纳米管在水平方向的排列手段要丰富得多.一种重要的水平方向上定向排列碳纳米管的方法即利用液相、气相的流动带动碳纳米管形成排列. Poulin 等^[71]首先将此方法应用于碳纳米管排列的研究中.将单壁碳纳米管均匀分散在含表面活性剂 SDS 的水溶液中,将分散液通过直径为 0.5 mm 的针尖注射到被定向匀速搅拌的 PVA 水溶液中.碳纳米管在针尖处形成取向并在 PVA 水溶液由聚合物链段固定其定向的排列状态(图 8).这个成功的尝试为制备含碳纳米管阵列的较大尺度聚合物复合带和聚合物复合纤维提供了一种简单有效的手段,各向异性排列的碳纳米管阵列更大幅提高了聚合物复合物的弹性模量,使其具有更优异的力学性质.类似地, Tannenbaum 等^[72]在聚合物溶液中通过剪切流动也得到了均一取向的碳纳米管水平阵列,并对比验证了起粘合作用的聚合物的加入比单独使用表面活性剂使碳纳米管的分散度和剪切过程中的碳纳米管排列程度都有了明显的提高.

另外, Yan 等^[73]利用带有微槽的 PDMS 模板与水平基板之间的毛细管作用使单壁碳纳米管的分散液定向流动同样形成水平排列的碳纳米管阵列(图 9).其中不仅常用的硅基板可以作为碳纳米管水平排列的基板,经亲水处理的聚合物薄膜也同样可作为基板完成碳纳米管的水平排列,这是对于实现柔性基板上碳纳米管排列的又一进展,但仍有碳纳米管排列密度较大的不足.他们还通过类似的方法,利用气相作为碳纳米管水平排

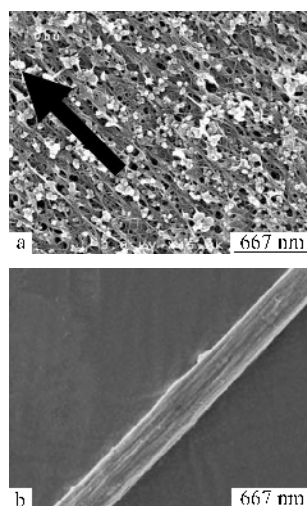


Fig. 8 SEM images at various magnifications

a) A dry ribbon deposited on a glass substrate; The black arrow indicates the main axis of the ribbon, which corresponds to the direction of the initial fluid velocity; b)

A nanotube fiber^[71]

列的载体得到了纳米尺度微槽中排列的碳纳米管阵列,使碳纳米管的定向排列程度更高^[74].近期的研究进展还表明,作为纳米微槽的聚合物材料本身具有的弹性模量、硬度等力学性质也直接影响聚合物模板与基板之间的接触,从而影响到碳纳米管最终的排列情况^[75].在以往的研究中 PDMS 作为典型的弹性材料经常成为制备具有微槽的聚合物模板的最佳选择,然而由于其低拉伸模量,很难用来制作 100 nm 以下分辨率的纳米尺度微槽.因此,采用 PEG-DA (polyethylene glycol diacrylate) 作为新的聚合物模板,并利用其表面阴离子与基板表面阳离子间的静电引力改善纳米微槽与基板的接触,可以得到宽度更小(约 50 nm)的单壁碳纳米管阵列.

通过气体流动进行对碳纳米管排列的研究已有过几次类似的尝试. Snow 等^[76]在胺基化的 SiO_2/Si 基板上进行了通过氮气流动在基板水平方向上排列单壁碳纳米管的研究.类似地, Xin 等及 Jiao 等^[77, 78]也得到了大面积排列的碳纳米管阵列和在基板上交错排列的碳纳米管网络.由于这类方法对于基板的限制不多,同样可以将聚合物基板应用其中,制备聚合物体系中的碳纳米管阵列.因此,利用氮气的流动在水平方向上定向排列碳纳米管也是本课题组的研究思路之一.通过羧化多壁碳纳米管与胺基化基板间的静电吸附作用使碳纳米管的端部或者部分管壁固定在基板

上,并以氮气的流动带动碳纳米管取向得到水平方向上的碳纳米管阵列^[79],如图 10 所示. 进一步地,我们还以应用通过此方法得到多壁碳纳米管

阵列作为场发射源器件为目标,测定了其 $J-E$ 曲线(图 11),验证了将此类碳纳米管阵列应用于场发射源器件的可能性.

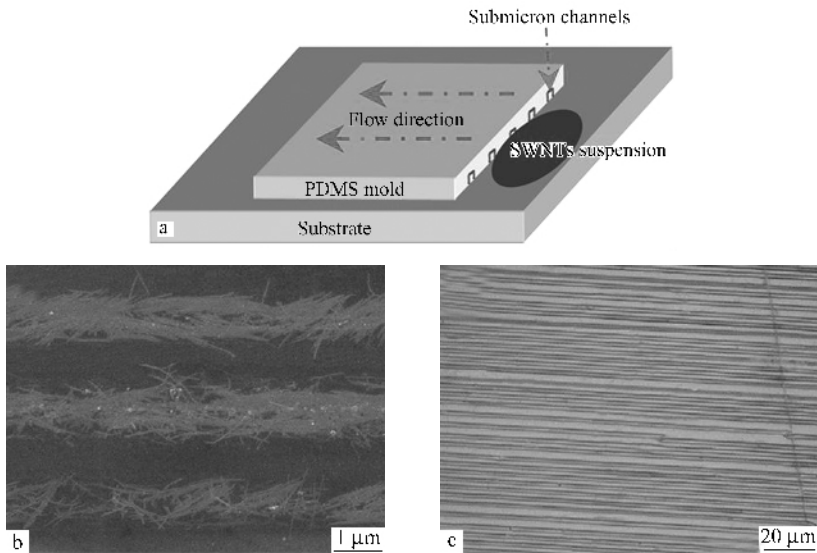


Fig. 9 (a) Schematic representation of SWNT alignment by capillary-driven flow of a suspension into submicron channels formed between the patterned surface of a PDMS mould and a flat substrate ;(b) FE-SEM image of a typically assembled SWNT patterns on silicon substrate ; (c) Optical micrograph of SWNT patterns on hydrophilized PET film^[73]

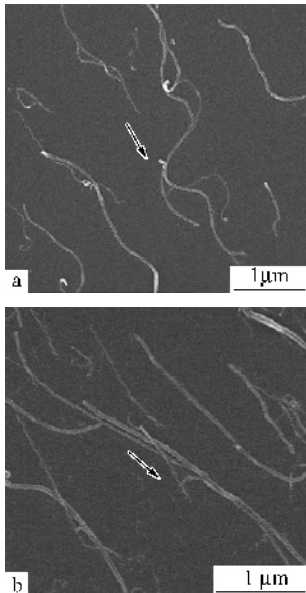


Fig. 10 SEM images of the horizontal MWNT arrays aligned at a gas flow rate of (a) *ca.* 6 cm/s and (b) *ca.* 10 cm/s
The arrow points to the gas flow direction^[79].

Zhou 等^[80] 利用机械拉伸为原理,将多壁碳纳米管分散在 poly(hydroxyaminoether) 的氯仿溶液中制成薄膜,在 100℃ 下通过外力作用使其沿某一方向变形至合适的比例,得到沿拉伸方向定向排列的碳纳米管阵列. 另外,碳纳米管在薄膜中

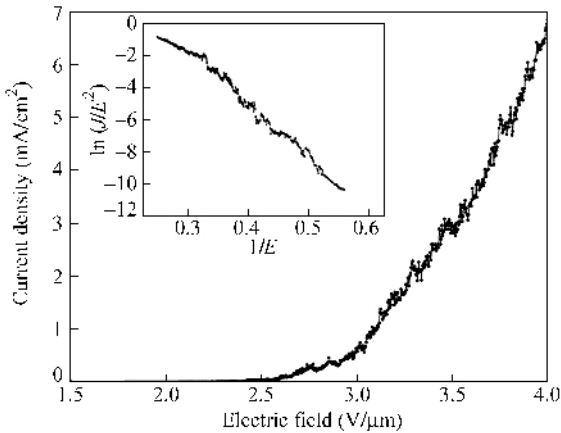


Fig. 11 Field emission $J-E$ curve of the horizontal MWNT arrays derived by applying the gas flow for 30 min
The inset in the figure is the corresponding $\ln(J/E^2)-1/E$ plot^[79].

的排列程度可由拉伸的比例控制,并且此方法同样适用于其他一维纳米结构材料的排列. 在近期对单壁碳纳米管在聚合物基体中通过反复机械拉伸方法定向排列的研究^[81] 同时表明,碳纳米管定向排列的碳纳米管/聚合物复合材料在电学和力学性能上呈现显著的各向异性.

近期发展起来电纺丝的方法是制备聚合物-碳纳米管纳米复合物纤维的又一途径,为碳纳米管的排列提供了新的手段. Haddon 等制备了单壁碳纳

米管定向的沿聚合物-碳纳米管复合纤维轴向方向排列的复合物纤维^[82]。实验中,他们选择了与单壁碳纳米管相容性较好的 PVP,在静电作用下用电纺丝的方法直接得到定向排列的聚合物-碳纳米管复合纤维,刻蚀掉单壁碳纳米管表面的聚合物即得到

取向的碳纳米管阵列(图 12b)。电纺丝的方法对于制备大面积宏观排列的碳纳米管是行之有效的,同时由于电纺丝过程中单壁碳纳米管间的静电排斥也使得碳纳米管单根分散为单根单壁碳纳米管在光电器件中的应用提供了基础。

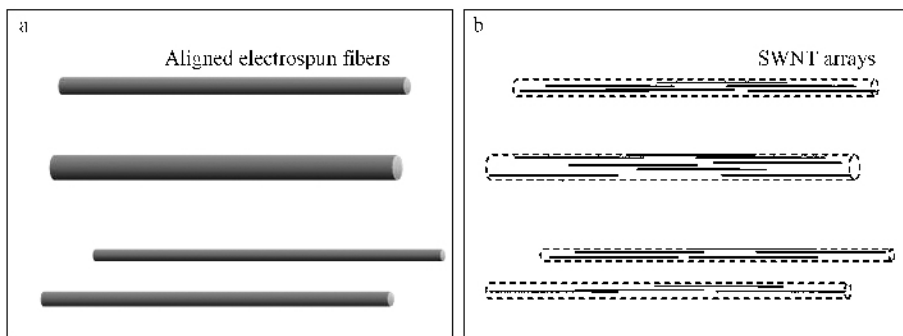


Fig. 12 Schematic illustration of (a) aligned electrospun fibers and (b) aligned SWNT arrays prepared by heating the electrospun fiber

采用 LB (Langmuir-Blodgett) 膜的方法定向排列具有一定长径比的一维纳米材料开始于一维纳米棒的排列研究^[83],并成为制备取向的一维碳纳米管单层或多层膜的主要手段^[84-88]。表面修饰有表面活性剂分子或聚合物链段的碳纳米管首先分散在相应的有机溶剂中,将均匀分散有修饰碳纳米管的溶液滴加在水溶液表面,在水-空气两相界面形成单层或多层碳纳米管 LB 膜。溶剂挥发后,水溶液表面的碳纳米管 LB 膜的等温挤压过程成为形成碳纳米管水平阵列化的主导因素。定向排列的碳纳米管 LB 膜通过将二氧化硅、玻璃及聚合物等基板浸润在上述水溶液中可以有效地转移到基板表面,成为基板表面的碳纳米管阵列薄膜。碳纳米管阵列在挤压及基板提拉方向的垂直方向上有序取向。因此,LB 膜的方法制备碳纳米管阵列具有的优势包括:有效地制备大面积的高度有序碳纳米管单层膜,并且形成的碳纳米管 LB 膜可以在室温下转移到其他基板表面,形成基板表面的水平排列;调整 LB 膜的制备方法,可以制备有序的碳纳米管单层、多层及交替沉积膜,在膜厚上可控。碳纳米管阵列的取向方向取决于挤压方向及基板提拉的方向,因此可通过调整实验手段形成对碳纳米管阵列取向方向上的可控。但由于碳纳米管自身的高长径比,及可弯曲性,较长的碳纳米管有序 LB 膜阵列中无法避免地会出现部分碳纳米管的弯曲、成环等^[84],但小范围内的有序排列可以得到实现。

相互作用参数的不同,可以不同程度的形成微相分离自组装纳米有序结构,并且根据链段比例与分子量的不同,此纳米尺度上的有序结构可以在球状、柱状、层状等结构间调节,且微区大小可控,这为同样是纳米尺度的碳纳米管的分散与有序排列提供了天然优质的模板。另外,通过在空间上限制碳纳米管的方法实现碳纳米管的阵列化无一不需要外界的推动力,然而嵌段共聚物微相分离纳米模板中,有序化来源于嵌段共聚物不同链段自身的自组装,是一种更为“智能化”的排列方法。因此,利用嵌段共聚物作为纳米粒子的支架材料,各项同性(球状)与具有一定长径比(棒状)的纳米颗粒可以选择性的排列进入嵌段共聚物的某一特定微区^[89-91]。然而,对于碳纳米管这类具有很大长径比的一维纳米材料,实现准确地进入并有序排列在特定微区中尚有难度。Lee 等^[47]通过原位乳液聚合将 PS 修饰在多壁碳纳米管表面,使其选择性的进入 PS-*b*-PI 层状微相分离中 PS 的层状微区,观察到了二维结构上碳纳米管的排列。由于多壁碳纳米管表面被较厚的 PS 层包覆,使得修饰后的多壁碳纳米管直径很大。与其相适应的,需要采用超高分子量($M_w = 7.6 \times 10^5$)的嵌段共聚物作为基体,并且较大的直径也使碳纳米管的排入需要消耗更多的能量,增加了选择性的进入相应微区的阻碍。本课题组采用的在双壁碳纳米管(DWCNTs)表面共价修饰接枝 PS-*g*-(GMA-*co*-St)的研究得到了一种聚合物链段螺旋状缠绕碳纳米管表面的纳米复合结构,如图 13(a)。这种通过聚合物链段缠绕修饰碳纳米

包含两种或多种链段的嵌段共聚物由于其相

管的方法不但达到了提高碳纳米管的单根分散性,修饰其表面使其与嵌段共聚物的某一链段相容的目的,更最大程度上减小了修饰后碳纳米管的直径,使其更准确有效的进入 SBS 柱状微相分离的一维微区当中,形成排列. 并且此方法对于修饰在碳

纳米管表面的聚合物分子量没有限制,即使在 PS-*g*-(GMA-*co*-St) 的分子量远高于 SBS 中 PS 链段分子量的情况下,同样可以得到有效的选择性排列(图 13b) [92].

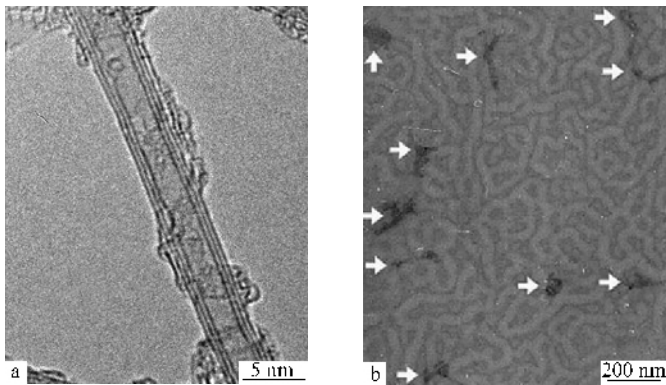


Fig. 13 (a) High-resolution TEM image of an individual DWCNT wrapped by a PS-*g*-(GMA-*co*-St) chain with an M_w of 3.3×10^5 ; (b) TEM image of SBS/PS-DWCNTs film after microphase separation [92]

利用碳纳米管的导电性能,在交流电场中定向排列碳纳米管,并且同时使聚合物单体原位聚合或固化固定碳纳米管在电场中的有序排列也成为大尺度排列碳纳米管的方法之一 [93, 94]. 通过此方法可以得到较大尺度上碳纳米管的宏观阵列,较难达到微观尺度上的单根碳纳米管分散与排列. 一般用于碳纳米管/聚合物纳米复合材料的制备中,通过碳纳米管的取向最大程度地实现复合材料力学、电学等的各向异性,及制备抗静电材料. 与未经处理的碳纳米管相比经过氧化处理的碳纳米管在电场中可以更好的防止碳管聚集及提高电场诱导下的碳纳米管取向程度 [94].

此外,通过小分子液晶的取向 [95, 96]、生物大分子例如 DNA、肽螺旋及淀粉等对碳纳米管表面包覆从而进行的碳纳米管分散和排列的研究 [97 ~ 101]、表面声波 [102]、电场和磁场的方法 [103 ~ 106] 排列碳纳米管,也有不少相关研究,其中所利用的碳纳米管在微观尺度上的各类性质和效应也将可能为其在聚合物柔性基体中定向定位排列的研究提供依据.

综上,简要总结上述通过后排列的方法实现碳纳米管阵列化的排列方式、制备方法及排列效果,如表 1 所示.

Table 1 Summary of the above post-growth alignment methods to fabricate CNT arrays

Alignment methods	Alignment effects
Template-induced self- assembled alignment method	Perpendicular alignment of end-functionalized CNTs on pretreated substrates
Porous AAO template-based method	Perpendicular alignment of CNTs with polymer-assist
“ Planting” methods	Perpendicular alignment of end-decorated CNTs with a hyperbranched polymer in a flexible polymer matrix
Gas or liquid flow-directed methods	Horizontal CNT arrays in polymer fibers or ribbons, and in various substrates
Mechanical stretching methods	Large-scale, horizontal CNT alignment in polymer-based composites
Electrospinning-induced alignment methods	Large-scale, horizontal aligned CNT arrays in CNT-polymer composite fibers in the form of a high yield of individual CNTs
“ Langmuir-Blodgett” deposition method	Large-scale, horizontal aligned CNT LB films with controlled density and thickness
Selective self-assembled organization in block copolymer templates	Self-assembled 2-dimensional or quasi 1-dimensional alignment of functionalized CNTs in the microphase-separated block copolymer ordered microdomains
Electric field-induced alignment methods	Large-scale, horizontal alignment pristine and functionalized CNTs within a polymer matrix induced by an alternating current electric field

3 结语与展望

由于聚合物材料种类丰富,形成自组织结构容易等特点,使用聚合物辅助碳纳米管形成有序阵列是实现碳纳米管阵列化的最佳选择之一。综合聚合物对形成碳纳米管阵列化的重要作用,大致可分为4类。

(1) 不同种类或带有不同官能团的聚合物可以对碳纳米管表面进行不同形式的表面修饰和表面官能化,从而提高碳纳米管在溶液体系或聚合物基体中的分散性。类似地,此类聚合物也可以相应的对碳纳米管排列的基板形成官能化修饰,从而更好地协助碳纳米管有序排列。

(2) 聚合物材料在溶液、熔融状态下或者以液体单体形式作为载体,携带碳纳米管剪切流动或进入相应的微通道,再进一步地去除溶剂、调节温度或在适当条件下聚合、固化从而固定碳纳米管形成有序阵列状态。

(3) 大多数聚合物易加工,加之部分聚合物的弹性和结构自组织特性,可将其加工制备成微米、纳米尺度的微槽,或者通过切片、拉伸、纺丝等加工手段,在其过程中制备碳纳米管阵列。

(4) 嵌段共聚物由于其化学结构的特点,不但可以形成形状大小可控的纳米有序结构,为碳纳米管的分散与有序排列提供了天然优质的模板,并且嵌段共聚物不同链段自身的自组装过程更为碳纳米管的有序排列提供了内部的推动力,成为一种“智能化”的排列方法。

多种碳纳米管的阵列化方法,由于其实验手

段的不同,能够形成具有不同排列效果的碳纳米管有序阵列,并为碳纳米管阵列应对排列方向、密度、阵列化面积、基板性质及取向程度的不同要求提供了多种选择。随着近年来纳米科技日新月异的发展,微纳米尺度结构性能材料的制备研究正致力于逐渐由自下而上(bottom-up)的构筑方式代替传统的自上而下(top-down)的加工方式。而碳纳米管的聚合物辅助自组装阵列化正是这种构筑方式在碳纳米管这类典型的一维纳米材料定向定位结构控制的具体体现。与强外场作用下的碳纳米管排列相比,聚合物体系中碳纳米管的自组装阵列化,包括上述的模板诱导的碳纳米管阵列化、碳纳米管有序LB膜及嵌段共聚物微相分离模板中的碳纳米管排列,是在聚合物辅助下碳纳米管自组装形成的有序结构,并在微观上可以对单根的碳纳米管实现有效的定向定位控制,为纳米尺度功能器件的制备提供了更多的可能性。

碳纳米管在聚合物辅助下的定向排列是使碳纳米管应用于各类场发射源器件等重要光电子元件进程中的一项关键性技术。聚合物具有的各项其他材料所不可取代的性质,聚合物领域中已发展成熟的各类技术,尤其是近年来纳米结构聚合物以及聚合物自组装研究的突飞猛进为碳纳米管的排列研究提供了无限的可能。同时在碳纳米管的应用道路上,为使碳纳米管各项特殊性能得以充分发挥,对碳纳米管阵列化技术的要求也越来越高,激励我们探索更多更有效的方法去实现其阵列化,最终使纳米技术服务于我们的生活。

REFERENCES

- 1 Iijima S. *Nature*,1991,354 56 ~ 58
- 2 Barros E B, Jorio A, Samsonidze G G, Capaz R B, Souza A G, Mendes J, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Phys Rep*,2006,431 261 ~ 302
- 3 Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. *Science*,2002,297 787 ~ 792
- 4 Trojanowicz M. *Trac Trends Anal Chem*,2006,25 480 ~ 489
- 5 Gong K P, Yan Y M, Zhang M N, Su L, Xiong S X, Mao L Q. *Anal Sci*,2005,21 1383 ~ 1393
- 6 Baughman R H, Cui C X, Zakhidov A A, Iqbal Z, Barisci J N, Spinks G M, Wallace G G, Mazzoldi A, De Rossi D, Rinzler A G, Jaschinski O, Roth S, Kertesz M. *Science*,1999,284 1340 ~ 1344
- 7 Dong L X, Subramanian A, Hugentobler D, Nelson B J, Sun Y. *Adv Rob*,2006,20 1281 ~ 1301
- 8 Darkrim F L, Malbrunot P, Tartaglia G P. *Int J Hydrogen Energy*,2002,27 193 ~ 202
- 9 Watts P C P, Lyth S M, Mendoza E, Silva S R P. *Appl Phys Lett*,2006,89 103113-1 ~ 3
- 10 De Heer W A, Chatelain A, Ugarte D. *Science*,1995,270 1179 ~ 1180
- 11 Bonard J M, Salvetat J P, Stockli T, de Heer W A, Forro L, Chatelain A. *Appl Phys Lett*,1998,73 918 ~ 920
- 12 Lee O J, Lee K H. *Appl Phys Lett*,2003,82 3770 ~ 3772
- 13 Dai L M, Patil A, Gong X Y, Guo Z X, Liu L Q, Liu Y, Zhu D B. *Chemphyschem*,2003,4 1150 ~ 1169

- 14 Chattopadhyay J, de Jesus Cortez F, Chakraborty S, Slater N K H, Billups W E. *Chem Mater*, 2006, 18 5864 ~ 5868
- 15 Zhao B, Hu H, Yu A P, Perea D, Haddon R C. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 8197 ~ 8203
- 16 Star A, Stoddart J F, Steuerman D, Diehl M, Boukai A, Wong E W, Yang X, Chung S W, Choi H, Heath J R. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40 : 1721 ~ 1725
- 17 O'Connell M J, Boul P, Ericson L M, Huffman C, Wang Y H, Haroz E, Kuper C, Tour J, Ausman K D, Smalley R E. *Chem Phys Lett*, 2001, 342 265 ~ 271
- 18 Niyogi S, Hamon M A, Hu H, Zhao B, Bhowmik P, Sen R, Itkis M E, Haddon R C. *Acc Chem Res*, 2002, 35 1105 ~ 1113
- 19 Sun Y P, Fu K, Lin Y, Huang W. *Acc Chem Res*, 2002, 35 1096 ~ 1104
- 20 Li Hongsheng (李洪胜), Feng Qingping (冯青平), Gao Yanfang (高彦芳), Xie Xuming (谢续明). *Acta Polymer Sinica (高分子学报)*, 2006, (4) 588 ~ 592
- 21 Wong S S, Joselevich E, Woolley A T, Cheung C L, Lieber C M. *Nature*, 1998, 394 53 ~ 55
- 22 Niyogi S, Hu H, Hamon M A, Bhowmik P, Zhao B, Rozenzhak S M, Chen J, Itkis M E, Meier M S, Haddon R C. *J Am Chem Soc*, 2000, 123 : 733 ~ 734
- 23 D'Este M, De Nardi M, Menna E. *Eur J Org Chem*, 2006 2517 ~ 2522
- 24 Hamon M A, Chen J, Hu H, Chen Y, Itkis M E, Rao A M, Eklund P C, Haddon R C. *Adv Mater*, 1999, 11 834 ~ 840
- 25 Huang W, Fernando S, Allard L F, Sun Y P. *Nano Lett*, 2003, 3 565 ~ 568
- 26 Fernando K A S, Lin Y, Sun Y P. *Langmuir*, 2004, 20 4777 ~ 4778
- 27 Xu G Y, Wang Y S, Pang W M, Wu W T, Zhu Q R, Wang P H. *Polym Int*, 2007, 56 847 ~ 852
- 28 Kong H, Gao C, Yan D. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 412 ~ 413
- 29 Wu H X, Tong R, Qiu X Q, Yang H F, Lin Y H, Cai R F, Qian S X. *Carbon*, 2007, 45 152 ~ 159
- 30 Kong H, Li W, Gao C, Yan D, Jin Y, Walton D R M, Kroto H W. *Macromolecules*, 2004, 37 6683 ~ 6686
- 31 Qin S, Qin D, Ford W T, Resasco D E, Herrera J E. *J Am Chem Soc*, 2003, 126 170 ~ 176
- 32 Kong H, Gao C, Yan D Y. *Macromolecules*, 2004, 37 4022 ~ 4030
- 33 Matrab T, Chancelon J, L'hermite M M, Rouzaud J N, Deniau G, Boudou J P, Chehimi M M, Delamar M. *Colloid Surf A*, 2006, 287 217 ~ 221
- 34 Kong H, Gao C, Yan D Y. *J Mater Chem*, 2004, 14 1401 ~ 1405
- 35 Gao C. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27 841 ~ 847
- 36 Lin Y, Rao A M, Sadanadan B, Kenik E A, Sun Y P. *J Phys Chem B*, 2002, 106 1294 ~ 1298
- 37 Niu L, Luo Y L, Li Z Q. *Sensor Actuat B-Chem*, 2007, 126 361 ~ 367
- 38 Hill D E, Lin Y, Rao A M, Allard L F, Sun Y P. *Macromolecules*, 2002, 35 9466 ~ 9471
- 39 Han J H, Choi J H, Oh S B, Jang J H, Han J H, An S S A, Kim H K, Kim B G, Paik H J. *Compos Interface*, 2006, 13 321 ~ 328
- 40 Wang R, Cherukuri P, Duque J G, Leeuw T K, Lackey M K, Moran C H, Moore V C, Conyers J L, Smalley R E, Schmidt H K, Weisman R B, Engel P S. *Carbon*, 2007, 45 2388 ~ 2393
- 41 Chen J, Liu H Y, Weimer W A, Halls M D, Waldeck D H, Walker G C. *J Am Chem Soc*, 2002, 124 9034 ~ 9035
- 42 Chen R J, Zhang Y G, Wang D W, Dai H J. *J Am Chem Soc*, 2001, 123 3838 ~ 3839
- 43 Zheng M, Jagota A, Strano M S, Santos A P, Barone P, Chou S G, Diner B A, Dresselhaus M S, McLean R S, Onoa G B, Samsonidze G G, Semke E D, Usrey M, Walls D J. *Science*, 2003, 302 1545 ~ 1548
- 44 Liu Y T, Zhao W, Huang Z Y, Gao Y F, Xie X M, Wang X H, Ye X Y. *Carbon*, 2006, 44 1613 ~ 1616
- 45 Kitano H, Tachimoto K, Nakaji-Hirabayashi T, Shinohara H. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205 2064 ~ 2071
- 46 Kitano H, Ohhori K. *Langmuir*, 2000, 17 1878 ~ 1884
- 47 Park I, Lee W, Kim J, Park M, Lee H. *Sensor Actuat B-Chem*, 2007, 126 301 ~ 305
- 48 Zou J H, Khondaker S I, Huo Q, Zhai L. *Adv Funct Mater*, 2009, 19 479 ~ 483
- 49 Zou J H, Liu L W, Chen H, Khondaker S I, McCullough R D, Huo Q, Zhai L. *Adv Mater*, 2008, 20 2055 ~ 2060
- 50 Kang Y J, Taton T A. *J Am Chem Soc*, 2003, 125 5650 ~ 5651
- 51 Shin H I, Min B G, Jeong W Y, Park C M. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26 1451 ~ 1457
- 52 Shvartzman-Cohen R, Florent M, Goldfarb D, Szeleifer I, Yerushalmi-Rozen R. *Langmuir*, 2008, 24 4625 ~ 4632
- 53 Nativ-Roth E, Shvartzman-Cohen R, Bounioux C, Florent M, Zhang D S, Szeleifer I, Yerushalmi-Rozen R. *Macromolecules*, 2007, 40 3676 ~ 3685
- 54 Cotiuga I, Picchioni F, Agarwal U S, Wouters D, Loos J, Lemstra P J. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27 1073 ~ 1078
- 55 Bahun G J, Wang C, Adronov A. *J Polym Sci, Part A Polym Chem*, 2006, 44 1941 ~ 1951
- 56 Sung J, Park J M, Choi U H, Huh J, Jung B, Min B G, Ahn C H, Park C. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28 176 ~ 182
- 57 Wang Z M, Liu Q C, Zhu H, Liu H F, Chen Y M, Yang M S. *Carbon*, 2007, 45 285 ~ 292

58 Park C, Lee S, Lee J H, Lim J, Lee S C, Park M, Lee S S, Kim J, Park C R, Kim C. Carbon, 2007, 45 2072 ~ 2078

59 Shvartzman-Cohen R, Nativ-Roth E, Baskaran E, Levi-Kalisman Y, Szleifer I, Yerushalmi-Rozen R. J Am Chem Soc, 2004, 126 14850 ~ 14857

60 Szleifer I, Yerushalmi-Rozen R. Polymer, 2005, 46 7803 ~ 7818

61 Shimoda H, Oh S J, Geng H Z, Walker R J, Zhang X B, McNeil L E, Zhou O. Adv Mater, 2002, 14 899 ~ 901

62 Liu Z F, Shen Z Y, Zhu T, Hou S F, Ying L Z, Shi Z J, Gu Z N. Langmuir, 2000, 16 3569 ~ 3573

63 Wu B, Zhang J, Wei Z, Cai S M, Liu Z F. J Phys Chem B, 2001, 105 5075 ~ 5078

64 Huang X J, Ryu S W, Im H S, Choi Y K. Langmuir, 2007, 23 991 ~ 994

65 Diao P, Liu Z F, Wu B, Nan X L, Zhang J, Wei Z. Chemphyschem, 2002, 3 898 ~ 901

66 Chattopadhyay D, Galeska I, Papadimitrakopoulos F. J Am Chem Soc, 2001, 123 9451 ~ 9452

67 Lan Y, Wang E B, Song Y H, Kang Z H, Jiang M, Gao L, Lian S Y, Wu D, Xu L, Li Z. J Colloid Interface Sci, 2005, 284 216 ~ 221

68 Kim B, Sigmund W M. Langmuir, 2003, 19 4848 ~ 4851

69 Liu Y T, Xie X M, Gao Y F, Feng Q P, Guo L R, Wan X H, Ye X Y. Carbon, 2006, 44 599 ~ 602

70 Feng Q P, Xie X M, Liu Y T, Zhao W, Gao Y F. J Appl Polym Sci, 2007, 106 2413 ~ 2421

71 Vigolo B, Penicaud A, Coulon C, Sauder C, Pailler R, Journet C, Bernier P, Poulin P. Science, 2000, 290 1331 ~ 1334

72 Camponeschi E, Florkowski B, Vance R, Garrett G, Garmestani H, Tannenbaum R. Langmuir, 2006, 22 1858 ~ 1862

73 Yan Y H, Li S, Chen L Q, Chan-Park M B, Zhang Q. Nanotechnology, 2006, 17 5696 ~ 5701

74 Li S, Liu N Y, Chan-Park M B, Yan Y A, Zhang Q. Nanotechnology, 2007, 18 455302-1 ~ 7

75 Kim P, Baik S, Suh K Y. Small, 2008, 4 92 ~ 95

76 Lay M D, Novak J P, Snow E S. Nano Lett, 2004, 4 603 ~ 606

77 Xin H J, Woolley A T. Nano Lett, 2004, 4 1481 ~ 1484

78 Hedberg J, Dong L F, Jiao J. Appl Phys Lett, 2005, 86 143111-1 ~ 3

79 Liu Y T, Xie X M, Gao Y F, Feng Q P, Guo L R, Wang X H, Ye X Y. Mater Lett, 2007, 61 334 ~ 338

80 Jin L, Bower C, Zhou O. Appl Phys Lett, 1998, 73 1197 ~ 1199

81 Dai Jianfeng(戴剑锋), Yao Dong(姚东), Wang Qing(王青), Li Weixue(李维学), Zhang Chao(张超). Nanosci and Technol(纳米科技), 2008, 4 31 ~ 36

82 Gao J B, Yu A P, Itkis M E, Bekyarova E, Zhao B, Niyogi S, Haddon R C. J Am Chem Soc, 2004, 126 16698 ~ 16699

83 Kim F, Kwan S, Akana J, Yang P D. J Am Chem Soc, 2001, 123 4360 ~ 4361

84 Li X L, Zhang L, Wang X R, Shimoyama I, Sun X M, Seo W S, Dai H J. J Am Chem Soc, 2007, 129 4890 ~ 4891

85 Guo Y Z, Wu J S, Zhang Y F. Chem Phys Lett, 2002, 362 314 ~ 318

86 Feng L, Li H J, Li F Y, Shi Z J, Gu Z N. Carbon, 2003, 41 2385 ~ 2391

87 Li J Y, Zhang Y F. Carbon, 2007, 45 493 ~ 498

88 Jia L, Zhang Y F, Li J Y, You C, Xie E Q. J Appl Phys, 2008, 104 074318-1 ~ 6

89 Chiu J J, Kim B J, Kramer E J, Pine D J. J Am Chem Soc, 2005, 127 5036 ~ 5037

90 Zhang Q L, Gupta S, Emrick T, Russell T P. J Am Chem Soc, 2006, 128 3898 ~ 3899

91 Deshmukh R D, Liu Y, Composto R J. Nano Lett, 2007, 7 3662 ~ 3668

92 Liu Y T, Zhang Z L, Zhao W, Xie X M, Ye X Y. Carbon, 2009, 47 1883 ~ 1885

93 Martin C A, Sandler J K W, Windle A H, Schwarz M K, Bauhofer W, Schulte K, Shaffer M S P. Polymer, 2005, 46 877 ~ 886

94 Ma C, Zhang W, Zhu Y F, Ji L J, Zhang R P, Koratkar N, Liang J. Carbon, 2008, 46 706 ~ 710

95 Lynch M D, Patrick D L. Nano Lett, 2002, 2 1197 ~ 1201

96 Dierking I, Scalia G, Morales P, LeClere D. Adv Mater, 2004, 16 865 ~ 869

97 Hopkins A R, Kruk N A, Lipeles R A. Surf Coat Tech, 2007, 202 1282 ~ 1286

98 Star A, Steuerman D W, Heath J R, Stoddart J F. Angew Chem Int Ed, 2002, 41 2508 ~ 2512

99 Kim O K, Je J T, Baldwin J W, Koos S, Pehrsson P E, Buckley L J. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125 4426 ~ 4427

100 Dieckmann G R, Dalton A B, Johnson P A, Razal J, Chen J, Giordano G M, Munoz E, Musselman I H, Baughman R H, Draper R K. J Am Chem Soc, 2003, 125 1770 ~ 1777

101 Li S N, He P G, Dong J H, Guo Z X, Dai L M. J Am Chem Soc, 2005, 127 14 ~ 15

102 Strobl C J, Schaflein C, Beierlein U, Ebbecke J, Wixforth A. Appl Phys Lett, 2004, 85 1427 ~ 1429

103 Yamamoto K, Akita S, Nakayama Y. J Phys D Appl Phys, 1998, 31 L34 ~ L36

104 Chen X Q, Saito T, Yamada H, Matsushige K. Appl Phys Lett, 2001, 78 3714 ~ 3716

105 Kumar M S, Kim T H, Lee S H, Song S M, Yang J W, Nahm K S, Suh E K. Chem Phys Lett, 2004, 383 235 ~ 239

106 Walters D A, Casavant M J, Qin X C, Huffman C B, Boul P J, Ericson L M, Haroz E H, O'Connell M J, Smith K, Colbert D T, Smalley R E.

POLYMER-ASSISTED ALIGNMENT AND ASSEMBLY OF CARBON NANOTUBES

WANG Weiru¹, LIU Yitao¹, FENG Qingping¹, XIE Xuming¹, YE Xiongying²

(¹ Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, Institute of Polymer Science and Engineering,

Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² Department of Precision Instruments and Mechanology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The surface modification of polymers on carbon nanotubes (CNTs) by means of covalent and noncovalent methods were summarized. The dispersibility of the modified CNTs in aqueous solutions, polar organic solvents or polymer matrices is improved through modification. The uniform dispersion of CNTs is an important prerequisite for realizing CNT arrays. In this article, the vertical and horizontal alignment methods of CNTs with polymer assistance, as well as the recent progress in research on alignment and assembly of CNTs were reviewed on the aspect of post-growth ways. Polymers could play an important role in the surface modification of CNTs and the realization of CNT arrays. Moreover, polymer induced self-assembled alignment of CNTs provides a new approach to achieving the control of individual CNT and the fabrication of nano-scaled functional devices.

Keywords Carbon nanotubes, Polymer-assisted, Surface modification, Dispersibility, Alignment and assembly