

聚乙烯醇增强碳纳米管薄膜的表面粘附性能研究

姜春阳^{1,2} 王光辉^{2,3} 张 鑫^{2,3} 陈威艳² 邹菁云² 张骁骅^{2*} 李清文²

(1.上海大学材料科学与工程学院,上海 200444;
2.中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所,苏州 215123;
3.上海大学理学院,上海 200444)

摘 要 采用抽滤法在碳纳米管薄膜中引入聚乙烯醇构筑复合网络结构,并利用聚乙烯醇的官能团增强薄膜与基底间的范德华作用力,实现强粘附效果。通过选择聚合物的平均聚合度,可实现在玻璃基底上最高达到 550kPa 的粘附强度,是未经聚乙烯醇处理的 6~10 倍。这种复合结构也可以显著提高对铜片、硅片、镍箔的粘附效果,其平均粘附强度可分别达到 172.6,305.7,335.5kPa。

关键词 碳纳米管,聚乙烯醇,粘附强度,范德华作用力,抽滤

Adhesion of polyvinyl-alcohol-reinforced carbon nanotube film onto supporting substrate

Jiang Chunyang^{1,2} Wang Guanghui^{2,3} Zhang Xin^{2,3} Chen Weiyan²
Zou Jingyun² Zhang Xiaohua² Li Qingwen²

(1.School of Materials Science and Engineering,Shanghai University,Shanghai 200444;
2.Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics,Chinese Academy of Sciences,Suzhou 215123;
3.College of Science,Shanghai University,Shanghai 200444)

Abstract By incorporating polyvinyl alcohol (PVA) into carbon nanotube (CNT) film to form an entangled network,the adhesion between CNT film onto supporting substrates was remarkably enhanced due to the abundant functional group of PVA.By adjusting the degree of polymerization,a maximum adhesion strength of 550 kPa was achieved on glass substrates,which was about 6 to 10 times that of film without being treated by PVA.CNT/PVA composite film also shown strong adhesion onto Cu, Si, and Ni films, where the averaged adhesive strength was 172.6kPa,305.7kPa,and 335.5 kPa,respectively.

Key words carbon nanotube,polyvinyl alcohol,adhesive strength, Van der Waals force,suction

碳纳米管(CNT)以其独特的结构和优异的力电性能受到广泛关注,其杨氏模量可高达 1TPa,拉伸强度超过 100GPa,断裂延长率可达到 15%~30%^[1-2]。CNT 在力学材料中的应用主要包括作为增强体掺杂到树脂基体以及通过组装直接构建结构材料^[3]。在 CNT 组装结构材料中,二维薄膜材料占据非常重要的地位。CNT 二维组装材料具有巴基纸、片、膜等多种形式^[4-8],已表现出优越的柔韧性、高拉伸强度和导电导热特性,在航空航天、能源、结构工程等领域具有广阔的应用前景。

界面构建问题是 CNT 组装结构材料的重点研

究内容。例如,通过聚合物增强管间界面,高取向、高致密化的 CNT/双马来酰亚胺(BMI)复合薄膜的拉伸强度高达 3.8~6.94GPa^[8-10]。对 CNT 纤维表面进行官能化处理后,渗入环氧树脂再加入硅烷偶联剂固化,界面的剪切强度可从 43.5~53.1MPa 提高到 58.8~68.2MPa^[11]。此外,研究发现 CNT 阵列顶部的卷曲缠结形貌类似于壁虎脚的多极化表面结构,与基底接触后可显著提高界面间的范德华力,实现干燥状态下的强力粘附^[12-13]。当阵列顶部受到等离子体诱导后会出现粘附随温度增强的现象,在 1000℃时粘附强度可达 143N/cm²,是壁虎足粘附

基金项目:国家自然科学基金(51561145008,11302241);中国科学院青年创新促进会基金(2015256)

作者简介:姜春阳(1991-),女,硕士,研究方向为碳纳米管组装体的界面设计。

联系人:张骁骅(1979-),男,研究员,研究方向为多功能纳米组装材料。

强度的 15 倍左右^[14]。然而, 尽管 CNT 阵列与基底可产生较高的粘附, 但是阵列自身的力学性能不强, 非常容易发生破裂。为此, 有必要针对力学性能更强的 CNT 薄膜材料研究其界面的粘附特性。

CNT 薄膜的二维结构使其在构建界面时有一定的局限, 往往需要聚合物对其进行处理, 常用方法是通过溶液涂覆或浸泡使得聚合物分子进入到 CNT 薄膜的表层^[10,15]。研究表明该方法利用溶剂分子的极性以及挥发性对 CNT 网络结构的调控作用^[15-16], 使得聚合物分子能够有效地与 CNT 形成相互交联的纠缠网络结构^[17]。然而一旦 CNT 形成致密化的组装结构时, 聚合物分子将难以有效地充分浸润到 CNT 薄膜内部。受传统复合材料研究中的“Z 钉扎”理念的启发^[18], 可经加压抽滤处理将聚合物引入到 CNT 薄膜中。本研究将多羟基聚乙烯醇(PVA)通过抽滤的方式引入 CNT 薄膜网络结构中, 探索其与不同基底的粘附性能, 通过 CNT 薄膜表面的结构设计研究提高界面粘附的新方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有的化学试剂皆为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。PVA 的型号共有 3 种: 0588、1788、2488, 平均聚合度分别为 500、1700、2400, 醇解度均为 88%, 购自阿拉丁(上海)试剂有限公司。CNT 薄膜由苏州捷迪纳米公司提供, 是通过气相流催化反应制备得到的^[10,19-20], 相关制备方法详见参考文献^[10]。所用 CNT 薄膜的厚度在 30~50nm^[21], 经过乙醇致密化处理后, 薄膜的厚度为 7~12 μm , 质量密度为 0.8~1.2g/cm³, 而经过简单的物理压实后厚度降为 200~300 μm , 质量密度为 0.0256~0.0378g/cm³, 致密化程度较低。

玻璃布氏漏斗; 真空抽滤装置; 场发射扫描电子显微镜(SEM)(型号 FEI QuanTa 400FEG), 美国 FEI 公司; 万能试验机(Instron 3365), 美国英斯特朗公司; 真空干燥箱; 烘箱。

1.2 基底表面清洗

通过实验研究了 CNT 薄膜在玻璃(载玻片)表面、硅片表面、铜片、镍片以及聚四氟乙烯薄片等不同表面上的粘附性能。清洗步骤分别为: 将玻璃片在去离子水和无水乙醇中依次进行 15min 的水浴超声清洗, 然后在 60℃ 烘干; 将硅片在丙酮、无水乙醇和去离子水中依次进行 15min 的水浴超声清洗, 在 120℃ 下烘干; 将铜片和镍片放在 0.8mol/L 的稀

盐酸中浸泡后, 用去离子水清洗, 直到清洗液的 pH 为中性, 用无尘纸擦拭干净, 现用现制; 聚四氟乙烯薄片的清洗方法与玻璃相同。

1.3 CNT 薄膜表面处理

使用 0.1%(wt, 质量分数, 下同)的 PVA/去离子水溶液对乙醇致密化后的 CNT 薄膜进行表面处理。首先在 CNT 薄膜下面垫定量滤纸, 形成双层滤膜后放在布氏漏斗里, 然后将总质量为 30g 的 PVA 溶液倒在滤膜上, 外加 0.6~0.8MPa 的压强进行抽滤, 保证 CNT 薄膜上的溶液均匀分布, 待膜上没有溶液残留时, 将膜取出, 静置干燥。未经处理的 CNT 薄膜用做对照实验。

1.4 粘附性能测试

将 CNT 薄膜统一剪成 25mm×5mm 的长条, 在样品表面喷少量去离子水以保持表面湿润。所用 CNT 薄膜均为生长后经乙醇致密处理得到的初生样品, 其拉伸强度一般在 85~119MPa。根据样品能承受的最大作用力, 粘附性能测试中规定薄膜与基底的接触面积, 以确保样品在从基底脱离之前不被拉断。如图 1(a)所示, 样品的 A 和 B 两端均由万能试验机的夹头夹持, A 端薄膜与基底的接触面积为 3mm×5mm(A 端 CNT 薄膜通过粘附作用固定在基底表面), A 端与 B 端的距离为 10mm。测试均在 Instron 3365 万能材料试验机上进行, 选用 10N 的传感器, 拉伸速率设为 2mm/min。图 1(b)和图 1(c)分别反映薄膜脱附前后的状态, 当 B 端受力后, 对 A 端薄膜的剪切作用使 A 端脱附于基体表面, 其中薄膜与基底的剪切强度(粘附强度)即最大脱附作用力与接触面积的比值。

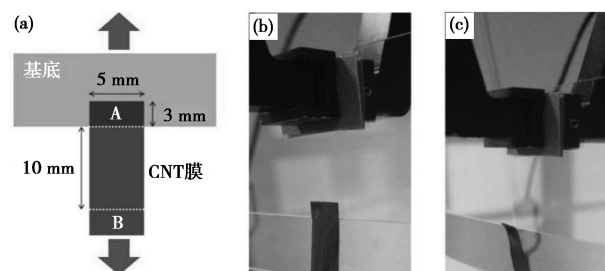


图 1 样品粘附性能测试

[(a)样品表面粘附测试示意图;(b)CNT 薄膜从玻璃表面脱附前;(c)CNT 薄膜从玻璃表面脱附后]

2 结果与讨论

2.1 PVA 聚合度对薄膜粘附性能的影响

经过处理的 CNT 薄膜与玻璃基底的粘附强度测试结果见图 2。这些薄膜分别为未致密化处理

(简单的物理压实)、乙醇致密化处理、经 PVA (0588、1788、2488) 抽滤处理后的 CNT 薄膜。图 2 (a) 为不同样品的载荷-位移曲线, 图 2 (b) 是根据每组 5 个最高粘附强度计算得到的粘附强度平均值与分布范围。由图 2 (b) 可知: 未经 PVA 处理的薄膜粘附强度均低于 100 kPa (未致密化薄膜为 37.9~47.6 kPa, 致密化薄膜为 74.4~96.9 kPa), 远远低于处理后的粘附强度; 而经过 PVA (1788) 处理后的薄膜粘附强度可高达 443.5~550.6 kPa, 是未处理前粘附强度的 6~10 倍。

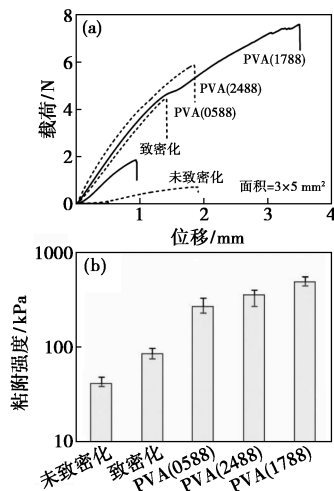


图 2 不同样品与玻璃间粘附性能测试

[(a) 不同样品的载荷-位移曲线图; (b) 不同薄膜的粘附强度分布图]

PVA 对 CNT 薄膜粘附强度的增强作用来自两个方面。一方面, PVA 分子的链状结构可通过与 CNT 网络结构形成物理互连的复合网络, 从而构筑成力学强度更高的复合薄膜^[17]。比如, 原始 CNT 薄膜的拉伸断裂强度为 85~119 MPa, 经过 PVA (1788) 抽滤后的断裂强度可提高到 166~280 MPa。另一方面, PVA 分子链上富含的羟基提供的极性官能团可以增强与基底的分子间作用力, 因此提高了材料的粘附强度, 见图 2。图 3 为利用富含极性官

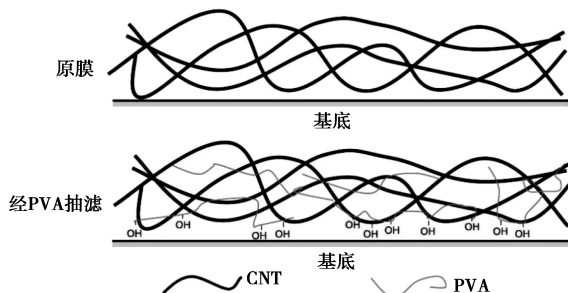


图 3 未经处理和经 PVA 抽滤后的薄膜对基底粘附示意图

能团提高薄膜粘附强度的原理示意图。高分子的链状结构可以与 CNT 束形成牢固的纠缠网络, 其聚合物链端的极性官能团则被用于提高界面的粘附作用力, 此处 PVA 分子同时起到了界面粘附与薄膜增强的双重功能, 这种界面粘附机制显然不同于传统粘合剂通过形成界面层实现粘附效果的作用方式^[22], 而是更接近于一种通过“广义”上浆方式提高纤维表面与树脂基体间的剪切作用^[11]。

图 2 同时表明 PVA 对薄膜粘附性能的增强作用明显依赖于其聚合度。这是由于不同链长的 PVA 在 CNT 薄膜中的浸润程度具有较大差异。当 PVA 平均聚合度为 500 时, 分子链长度约为 60 nm, 在溶液中可以充分舒展开, 在抽滤时产生液体流动容易充分浸渍到薄膜内部。这就使得 PVA 更多地与 CNT 构筑成纠缠的网络结构, 但产生界面粘附作用的分子链段相对较少。当 PVA 平均聚合度为 2400 时, 分子链长度则达到了 300 nm, 在溶液中难以充分舒展开, 抽滤中容易在薄膜表面形成纳米级厚的界面层, 而与 CNT 的网络纠缠得不够充分。这两种效果都难以充分提高界面粘附强度。当 PVA 平均聚合度为 1700 时 (分子链长 210 nm) 则达到了两种效果的相互平衡, 不仅提高了薄膜自身的拉伸断裂强度, 也显著提高了界面粘附强度。

为证明 PVA 对粘附强度以及网络纠缠的双重增强效果, 利用 SEM 进行了表面形貌分析。图 4 为纯 CNT 薄膜和经过 PVA 处理后的 CNT 薄膜从玻璃基底上脱附的表面形貌图。观察图 4 (a) 可发现: 由于缺乏极性官能团, 纯 CNT 薄膜的表面与基底粘附作用力弱, 在与基底脱附之后 CNT 薄膜完

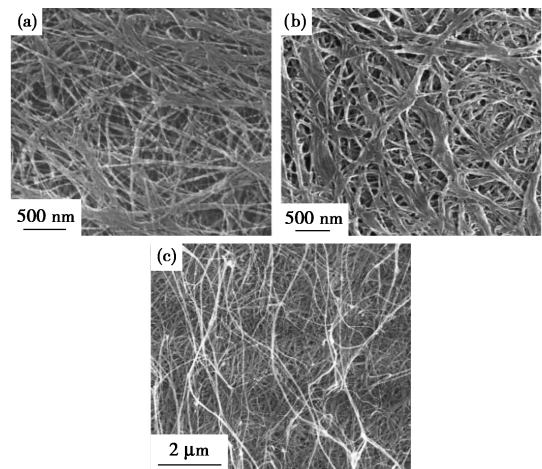


图 4 不同薄膜的 SEM 图

[(a) 纯 CNT 薄膜从玻璃基底脱附后的表面形貌; (b) 经过 PVA (1788) 溶液抽滤后的 CNT 薄膜表面形貌; (c) 经过 PVA (1788) 溶液抽滤后的 CNT 薄膜从玻璃基底上脱附后的表面形貌]

整地保留了初始的网络结构。经过 0.1% 的 PVA 抽滤处理后,薄膜依然保存原有管束与管束相互缠绕的形貌[见图 4(b)]。当薄膜和基底产生粘附作用时,由于和基底的结合力增加,PVA 不易从基底脱附,同时 PVA 又与 CNT 形成牢固的纠缠网络,使得在脱附过程中部分 CNT 受到 PVA 分子的牵扯作用,从图 4(c)可观察到薄膜表面有明显的“撕扯”现象。

2.2 复合薄膜粘附作用的可重复性测试

经过 PVA 增强的 CNT 薄膜还具有很好的可重复粘附性能。尽管薄膜在平行于基底表面的方向上具有较好的粘附强度,在垂直方向上依然可以容易地揭开。经过多次往复揭开-粘附处理后,发现经过 PVA 处理后的 CNT 薄膜依然具有相同的粘附强度。基于 PVA 的亲水性,每次粘附时可以辅以适当水分以润湿薄膜表面,然后在干燥的条件下进行粘附强度测试。如图 5(a)所示,经过 1 次、5 次和 10 次粘附后的界面粘附强度均与初始值相似,分别为 361~550kPa、370~561kPa 以及 393~571kPa。多次粘附甚至可以逐步优化薄膜的表面结构,可使薄膜更为平整以增加实际接触面积,使得粘附强度略有增加。

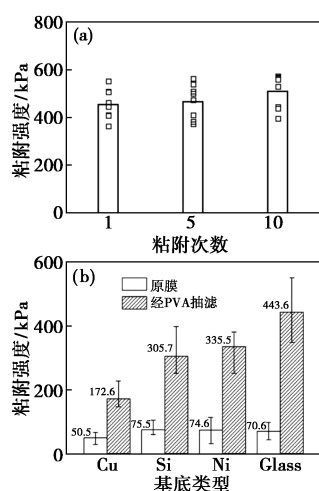


图 5 PVA(1788)样品的粘附重复性以及不同基底间粘附强度测试

[a]经 PVA(1788)处理后的 CNT 薄膜重复粘附强度;
[b]PVA(1788)处理前后薄膜与不同基底的粘附强度对比]

2.3 复合薄膜与不同基底的粘附性能测试

PVA 分子中丰富的羟基还可以使 CNT 薄膜与其他基底形成有效粘附。如图 5(b)所示,经处理后的 CNT 薄膜与金属基底(如铜片和镍箔)、半导体基底(如硅片)等的粘附强度均有明显提高。与铜片、硅片、镍箔的最高粘附强度可达到 227, 396,

378kPa, 平均粘附强度分别达到 172.6, 305.7, 335.5kPa(未处理前的薄膜粘附强度平均值分别为 50.5, 75.5, 74.6kPa), 对比发现粘附强度分别提高 3.4、4.0、4.5 倍。与原膜相比,经过修饰的薄膜对玻璃基底的粘附强度提高 6.3 倍,对其他基底的粘附强度略有降低,这也证实了 PVA 与带有阴离子的玻璃表面具有更为优异的附着力。

与此相反,当 CNT 薄膜粘附在聚合物膜表面(如聚四氟乙烯膜)时,经 PVA 处理后薄膜粘附强度最高仅能达到 117kPa,证明该复合薄膜的粘附能力对基底具有选择性,同时也说明通过高分子修饰的 CNT 薄膜对基底的粘附主要取决于高分子所带极性官能团的种类。

3 结论

经过抽滤处理将多羟基聚合物 PVA 引入到 CNT 薄膜中,通过 PVA 分子链与 CNT 构筑互为纠缠的网络结构以及分子中丰富的极性官能团,实现了 CNT 薄膜与铜片、硅片、镍箔和玻璃表面的粘附增强,其中与玻璃基底的粘附强度可高达 443.5~550.6kPa,是未处理前粘附强度的 6~10 倍。利用聚合物改善 CNT 网络结构及界面粘附性能为发展结构修复、特殊胶带、高性能膜和特种标签等应用提供了新思路。

参考文献

- [1] Bernholc J, Brenner D, Nardelli M B, et al. Mechanical and electrical properties of nanotubes[J]. Annual Review of Materials Research, 2002, 32: 347-375.
- [2] Ruoff R S, Qian D, Liu W K. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements[J]. Comptes Rendus Physique, 2003, 4(9): 993-1008.
- [3] De Volder MF L, Tawfik S H, Baughman R H, et al. Carbon nanotubes: present and future commercial applications[J]. Science, 2013, 339(6119): 535-539.
- [4] Zhang M, Fang S L, Zakhidov A A, et al. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets[J]. Science, 2005, 309(5738): 1215-1219.
- [5] Liu L Q, Ma W J, Zhang Z. Macroscopic carbon nanotube assemblies: preparation, properties, and potential applications[J]. Small, 2011, 7(11): 1504-1520.
- [6] Di J T, Wang X, Xing Y J, et al. Dry-processable carbon nanotubes for functional devices and composites[J]. Small, 2014, 10(22): 4606-4625.
- [7] 余雪平, 兰竹瑶, 姜春阳, 等. 纳米碳复合材料的结构设计和功能仿生[J]. 科学通报, 2016(23): 2544-2556.

(下转第 99 页)