

碳纳米管受限空间对共轲高分子聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)链段运动行为的影响*

李灵栋 叶安娜 周胜林 张晓华 杨朝晖†

(苏州大学物理科学与技术学院, 软凝聚态物理及交叉研究中心, 江苏省薄膜材料重点实验室, 苏州 215006)

(2018年11月12日收到; 2018年11月29日收到修改稿)

在纳米受限空间中, 高分子往往会表现出与本体状态不同的性质, 如异常的链段运动特性及晶相间转变行为等, 这些性质对于研究和开发新型高分子材料具有重要的意义, 因此针对受限环境下高分子的物理化学特性研究也一直是高分子界关注的焦点. 本文通过化学气相沉积法制备垂直取向排列的多壁碳纳米管阵列, 借助溶剂润湿-收缩法获得规整的高密度阵列结构, 其取向排列的碳纳米管间隙形成了准一维的纳米受限空间, 尺寸在5—50 nm尺度下可调. 进一步将共轲高分子聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)(PFO)填充到碳管间隙的纳米空间中, 制备PFO与取向多壁碳纳米管阵列复合膜. 结果发现在碳纳米管形成的纳米受限空间中, PFO的链段热运动行为与本征态PFO薄膜相比受到了明显的抑制, 不同晶型间转变速度大大减缓, 提高了 β 构象的热稳定性, 同时取向排列的碳纳米管对PFO分子链取向排列分布具有明显的诱导作用, 有利于获得高性能的PFO晶体. 这种高密度取向排列的碳纳米管阵列结构未来可以用于制备优良发光性能及高稳定性的PFO光电器件.

关键词: 碳纳米管阵列, 共轲高分子聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基), 受限空间, 链段运动

PACS: 64.60.-i, 88.30.rh, 81.10.-h

DOI: 10.7498/aps.68.20182008

1 引言

聚芴 (polyfluorenes, PFs) 是一类非常重要的共轲高分子光电材料, 由于其强蓝光发射以及高光致发光量子产率已经在聚合物发光二极管^[1-4]、传感器和诊断装置^[5,6]上得到了广泛的应用. 聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)[Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl), PFO]由于具有独特的光电性质也引起了广泛的关注^[7-9]. PFO具有丰富的构象, 除了非晶态以外, PFO还具有 α 构象、 β 构象、 α' 或 γ 构象和液晶等四种构象^[10-13], 其中 α 构象和 β 构象最为常见, 分子链内转角分别对应为 135° 和 165° ^[14,15], 如图1所示. 相比于 α 构象而言, β 构象的分子链呈现出更加共平面化的结构^[16], 分子链的共轲长度更

大^[14], 具有更高的载流子迁移率^[17,18]和较高的光致发光效率^[19], 在很大程度上提高了光电器件的性能. 目前对于PFO的研究多集中在对 β 构象形成的调控和器件性能调控方面^[20-23]. 随着纳米科学与技术的快速发展, PFO在亚微米甚至是纳米尺度的聚合物元器件开始发挥重要作用^[24,25]. 因此, 在尺度受限条件下, 了解PFO的 β 构象的性质对光电器件的性能非常重要. 阳极氧化铝(AAO)纳米孔阵列是一种常见的无机纳米孔道结构, 通过溶液润湿 (solution-wetting) 或熔融润湿 (melt-wetting) 的方法将聚合物填充到AAO纳米孔道内, 可以研究AAO纳米受限空间对聚合物结晶和结晶取向的影响. 最近Liu和Chen^[26]将聚氧化乙烯(PEO)通过熔融渗透的方式填充到AAO纳米孔道中制

* 国家自然科学基金 (批准号: 21204059)、江苏省特聘教授计划 (批准号: SR10800215, SR10800312) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK20181430) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn

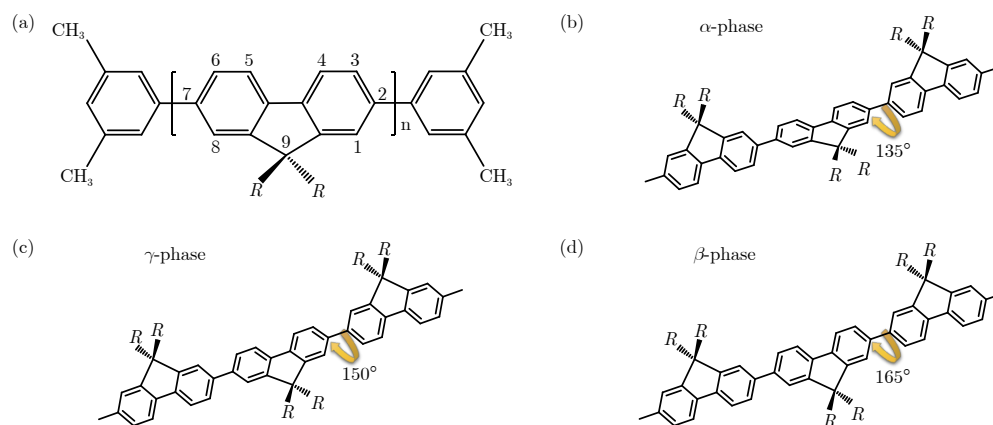


图1 PFO的化学结构式及三种不同的构象结构及其特征内扭角的示意图 (a) $R=(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$; (b) α 构象; (c) γ 构象; (d) β 构象

Fig. 1. Chemical structure of PFO and Schematic illustration of three distinct conformational structures and their characteristic intrachain torsional angles: (a) $R=(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$; (b) α -phase; (c) γ -phase; (d) β -phase.

备了PEO纳米棒, 纳米棒中的PEO微晶取向会随着结晶温度、分子量和AAO直径大小而变化. 其余如同聚苯乙烯(sPS)在AAO纳米孔道内, 其结晶度随着过冷程度的增加而增加^[27]; AAO纳米孔道内聚乙烯(PE)分子链垂直孔轴方向排列^[28], 聚偏氟乙烯(PVDF)^[29,30]、间同聚苯乙烯(sPS)^[31,32]、聚偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物(P(VDF-TrFE))^[33]和聚(3-己基噻吩)(P3HT)^[34]在AAO受限孔道内均发现了类似的结晶取向; 以AAO为模板制备出了具有微观结构的聚合物纳米线^[24,33,35,36]、聚合物纳米管^[37]和聚合物纳米柱^[34,38]. 此外通过纳米压印技术同样制备出了具有晶体取向纳米结构的聚合物阵列^[39,40]. Li等^[41]通过软纳米压印光刻技术制备出了具有纳米结构和分子取向的PFO纳米光栅, 提高了光电器件的发光性能. 因此, 研究受限空间中聚合物的结晶、纳米结构以及分子取向将对微型器件的性能有很重要的现实意义.

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)由单个或多个卷成的石墨烯薄片组成, 形成了一个良好的纳米尺度的空心孔道, 是一种理想的一维纳米受限空间, 早期的研究集中于极少量材料在该孔道中的储存和运输^[42,43]. 然而, 由于碳管超高的长径比以及纳米尺度的孔径, 普通物质尤其是高分子物质很难自发扩散进入碳纳米管内部. 垂直取向排列的多壁碳纳米管阵列(aligned multi-walled carbon nanotubes, ACNTs)具有高度取向排列的特点, 其规整的管束间也可以形成均匀的纳米受限空间(受限尺寸在5—50 nm可调), 物质进入此类空间相比较进入碳管的内部孔道要容易得多, 这也为探究聚合物在这种受限空间中的微观结构提供了条件.

本工作通过溶液润湿-收缩的方法将PFO填充到ACNTs管束间隙中, 由于PFO与ACNTs之间存在 π - π 相互作用力, 可以使PFO均匀的包裹在碳纳米管管束上^[44], 在溶剂自然挥发的过程中, ACNTs逐渐收缩(shrink-aligned multi-walled carbon nanotubes, S-ACNTs), 最终收缩后的阵列碳管管束平均间距由最初的53 nm减小到14.7 nm, 使PFO处于准一维纳米尺度受限的空间的状态下. 可以发现S-ACNTs受限空间对PFO晶型间转变以及分子链段运动具有明显的限制作用, 使得PFO链段运动以及不同晶型间转变行为相比本征状态时明显变缓, 同时PFO在S-ACNTs诱导作用下, 其分子链沿着碳纳米管管束的受限方向优先生长.

2 样品制备与表征

聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)[poly(9,9-dioctyl-fluorenyl-2,7-diyl)-end capped with DMP (PFO)]购自American Dye Source, ADS129BE, M_w 约为50000 g/mol (M_w 为共轭聚合物PFO的重均分子量). ACNTs阵列通过改进的化学气相沉积(CVD)方法在具有预涂覆的100 nm SiO_2 层和Fe/Al催化剂层的Si晶片上生长^[45]. 使用这种方法可以获得长度为0.1—2.0 mm的ACNTs阵列.

在55 °C条件下, 将PFO完全溶于甲苯, 制备了起始浓度为60 mg/mL的PFO溶液, 自然冷却至室温, 静置24 h使其性质完全稳定. 将ACNTs浸泡在60 mg/mL浓度的PFO溶液中12 h, 使PFO充分进入到阵列管束间隙中, 将阵列从溶液

中取出, 并从硅片基底上剥离, 用甲苯冲洗阵列表面除去残留的 PFO 溶液, 置于石英玻璃片上自然收缩 48—72 h, 制备出 PFO/S-ACNTs 样品, 其制备流程图如图 2(a). 将无规碳纳米管 (Random CNTs, RCNTs) 粉末按照 PFO:RCNTs 质量比为 2:1 比例添加到 PFO 溶液中, 通过超声处理使 RCNTs 在溶液中均匀分散, 制备出浓度为 60 mg/mL 的 PFO&RCNTs 混合溶液 (PFO 与 RCNTs 的比例根据 PFO/S-ACNTs 样品中原始 ACNTs 与 PFO 的质量比). 将 PFO 溶液以及 PFO&RCNTs 混合溶液 (60 mg/mL) 快速滴涂到干净的硅片上, 溶剂自然挥发, 从而制备出 PFO 滴膜和 PFO&RCNTs 滴膜样品, 厚度为 $(100 \pm 10) \mu\text{m}$. 根据之前的报道, 构象的百分含量与溶液

的起始浓度有关, 溶液中构象的百分含量并不会因为稀释而产生影响^[46], 因此将浓度为 60 mg/mL 的 PFO 溶液和 PFO&RCNTs 混合溶液比例稀释到 5 mg/mL, 再将溶液旋涂 (2000 rpm/1 min) 到洁净石英片上进而制备出 PFO 薄膜与 PFO&RCNTs 薄膜, 其厚度分别为 $(100 \pm 5) \text{ nm}$, 以上所有样品在氮气保护下使用 Linkam LTS420 热台进行退火.

使用扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司, Hitachi S-4700) 观察 ACNTs、S-ACNTs 以及 PFO/S-ACNTs 样品的表面形貌和复合结构, 使用透射电子显微镜 (TEM, FEI 公司, Tecnai G-20) 测量 CNT 的直径. 还使用 X 射线衍射仪 (XRD, 飞利浦公司, X'Pert-Pro MRD) 对 PFO 滴膜、

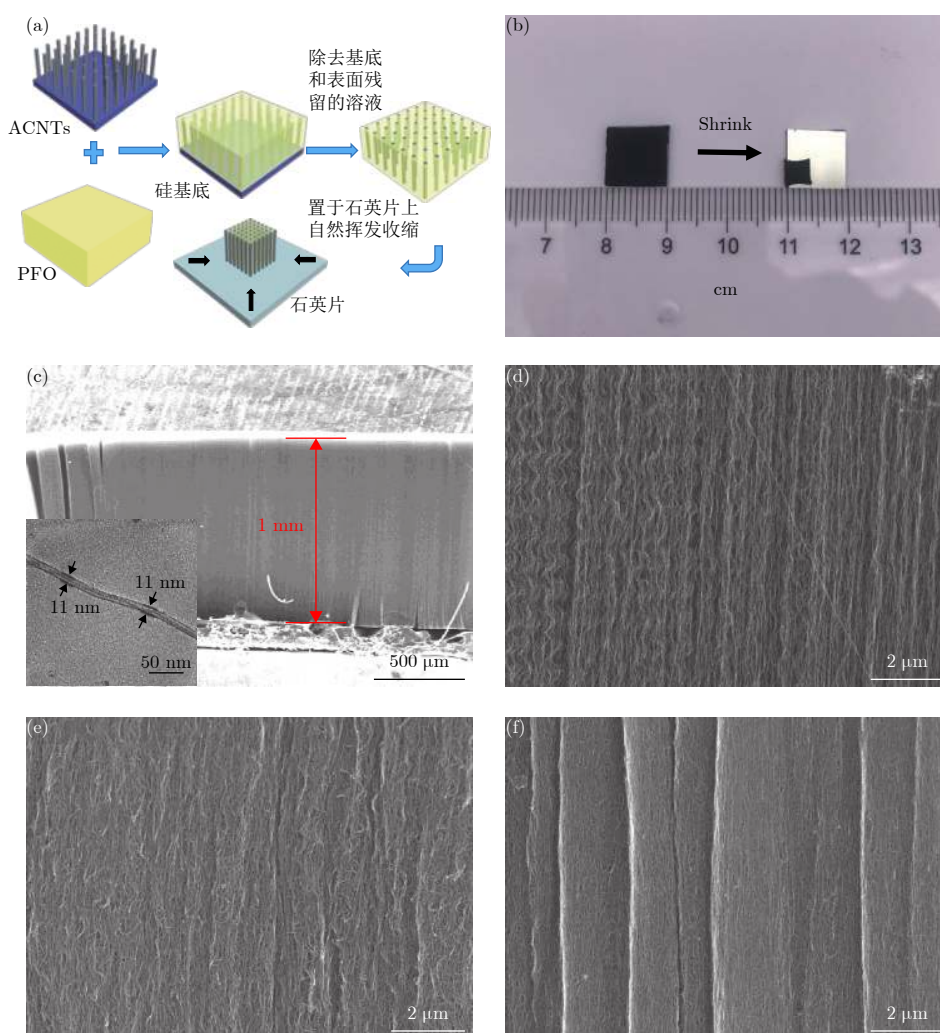


图 2 (a) PFO/S-ACNTs 样品制备流程图; (b) ACNTs 阵列收缩前后的对照图; (c) ACNTs 的 SEM 和 TEM 图 (插图); (d), (e), (f) 相同放大倍数 ACNTs、S-ACNTs 和 PFO/S-ACNTs 的 SEM 图

Fig. 2. (a) Schematic preparation of PFO/S-ACNTs; (b) photographs of ACNTs before and after the densification; (c) SEM and TEM (insets) images of as-grown ACNTs; (d), (e), (f) SEM cross-section images of ACNTs, S-ACNTs and PFO/S-ACNTs in the same magnification.

PFO/S-ACNTs 和 PFO&RCNTs 滴膜样品进行物相与结构分析, 扫描 2θ 角度范围为 4° — 25° , 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$. 此外使用稳态瞬态荧光光谱仪 (英国爱丁堡公司, FLS920) 测量 PFO 薄膜、PFO/S-ACNTs 和 PFO&RCNTs 薄膜的荧光发射光谱 (PL spectra), 使用紫外可见近红外分光光度计 (日本岛津公司, UV-3600) 对 PFO 薄膜进行其吸收光谱 (UV-Vis spectra) 得测量, 使用光学膜厚测量仪 (FILMETRICS 公司, F20-UV) 测量薄膜样品的膜厚信息.

3 结果与讨论

由传统的 CVD 法制备的 ACNTs 具有非常好的取向性, 在本工作中, 通过溶液润湿方法将 ACNTs 完全浸泡在甲苯溶剂中, 在溶剂挥发的过程中, ACNTs 中溶剂的毛细作用力以及 ACNTs 间的范德瓦耳斯力可以诱导 ACNTs 管束间隙进一步缩小^[47]. 图 2(b) 为 ACNTs 经过甲苯收缩前后的对照图, 可以发现 ACNTs 尺寸由初始的 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ (长 \times 宽 \times 高) 减小到 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, 体积收缩比达到 6.25 倍. 在图 2(d)、(e) ACNTs 收缩前后的 SEM 图中可以直观地看到其管束间隙明显减小, 但依旧保持良好的取向性.

根据之前报道的 ACNTs 管束间距的计算公式^[48]: $L_0 = (s\rho\pi r^2 h/M)^{1/2} - 2r$, 其中 ρ , s , r , h , M 分别是 ACNTs 的密度 (1 g/cm^3)、ACNTs 的区域面积 (1 cm^2)、ACNTs 的半径 (5.5 nm)、ACNTs 阵列的高度 (1 mm) 和 ACNTs 的质量 (2.3 mg), 计算得出了收缩后 ACNTs 管束间距大小由原始阵列的 53 nm 缩减至 14.7 nm . 经过收缩处理, 得到了取向性依旧保持良好的高密度 S-ACNTs, 相对于原始阵列其管束间隙更小. 利用溶液润湿-收缩的方法将 PFO 填充到 CNTs 的管束间隙空间, 通过对比图 2(d), (f) 可以发现: 由于 PFO 分子与 CNTs 间之间存在着 π - π 相互作用力, 可以使 PFO 分子比较均匀并牢固的附着在 CNTs 管束表面上, 同时碳管并没有发生明显的团聚或倒伏现象.

首先通过对 PFO 薄膜进行紫外-可见光吸收光谱 (UV-vis absorption spectra) 和荧光发射光谱 (photoluminescence spectra) 表征, 如图 3(a) 所示, 发现在吸收光谱 (蓝色) 中主峰出现在 397 nm 处, 这与文献报道的 α 相一致, 同时在较低能量 436 nm 处形成了一个微弱的峰, 对应 β 构象的特

征峰^[12]. 此外在荧光发射光谱 (红色, 激发波长为 380 nm) 中, 发现三种电子振动峰分别位于 439 , 466 nm 和 498 nm 处, 分别对应 β 构象的 $0-0$, $0-1$ 和 $0-2$ 的振动跃迁^[49]. 吸收光谱与荧光发射光谱均表明我们制备的 PFO 前体溶液中含有一定量的 β 构象. 同时, 可以发现未退火的 PFO/S-ACNTs 和 PFO&RCNTs 薄膜样品荧光发射光谱均存在 β 构象的特征发射峰, 这也表明了 PFO/S-ACNTs 与 PFO&RCNTs 薄膜样品中都含有一定量的 β 构象, 这说明 PFO 前体溶液中的 β 构象可以稳定的遗传到薄膜中^[46].

图 3(a), (b), (c) 是在不同退火温度下处理 1 h 后的 PFO 薄膜、PFO/S-ACNTs 和 PFO&RCNTs 薄膜样品的荧光发射光谱, 退火温度低于 PFO 的熔融温度 T_m (156°C)^[10]. 可以发现所有样品在 100°C 以下依旧保持 β 构象的荧光特征峰, 这表明了在这个温度范围内 β 构象良好的热稳定性. 但在 110°C 时, PFO 薄膜和 PFO&RCNTs 薄膜样品的荧光峰开始发生蓝移, 这对应于 β 构象开始向更稳定的 α' 构象转化. 而 PFO/S-ACNTs 样品中 β 构象的荧光特征峰没有发生任何移动, 这表明了 PFO 分子在 S-ACNTs 形成的受限空间中链段运动受到了较强的抑制, 转化速度减缓. 当经过更高退火温度时 (120 — 150°C), 所有样品的 $0-0$ 发射峰均发生了不同程度的蓝移, 但其移动的程度存在差异. PFO 薄膜在 130°C 下退火 1 h 时 $0-0$ 发射峰可以移到 432 nm (对应于 PFO 的 α' 构象), 而 PFO/RCNTs 薄膜需要在 140°C 下退火 1 h 才能移到 432 nm , 说明无规分布的碳管对 PFO 链段运动也有一定的抑制作用. 最后 PFO/S-ACNTs 需要在 150°C 下退火 1 小时才能够移到 432 nm . 这也进一步说明了在 S-ACNTs 形成的受限空间中, PFO 分子链段运动受到了最强的抑制. 此外, 当退火温度为 150°C 时, PFO 薄膜、PFO&RCNTs 薄膜和 PFO/S-ACNTs 的 $0-0$ 发射峰分别位于 429 nm (对应于 α 构象)、 430 nm (非常接近 α 构象) 和 432 nm (仅对应于 α' 构象)^[10], 进一步证明了 ACNTs 对 PFO β 晶相的高稳定作用. 图 3(e) 总结了 PFO 分子在不同状态下, $0-0$ 发射峰峰位随着退火温度的变化. 通常而言, PFO 分子链段运动能力越强, 晶相间转变速度越快, 对应峰位蓝移的程度越大; 相反, 如果 PFO 分子链段运动受到抑制, 则相转变速度越慢, 峰位蓝移的程度也就越小. 图 3(e) 中蓝线表明 PFO 薄膜随着退火温度的升高, PFO 分子链段运动会逐渐加快

并可以自由伸展, 表现为由有序的 β 构象向亚稳态的 α' 构象转变, 最后完全转变为 α 构象; 而在 PFO&RCNTs 薄膜中, 由于 PFO 分子与 CNTs 之

间存在着较强的 π - π 相互作用力, 在退火过程中, π - π 相互作用力会对 PFO 分子链段运动产生一定的限制作用, 因此需要更高的温度才能使 β 构象转

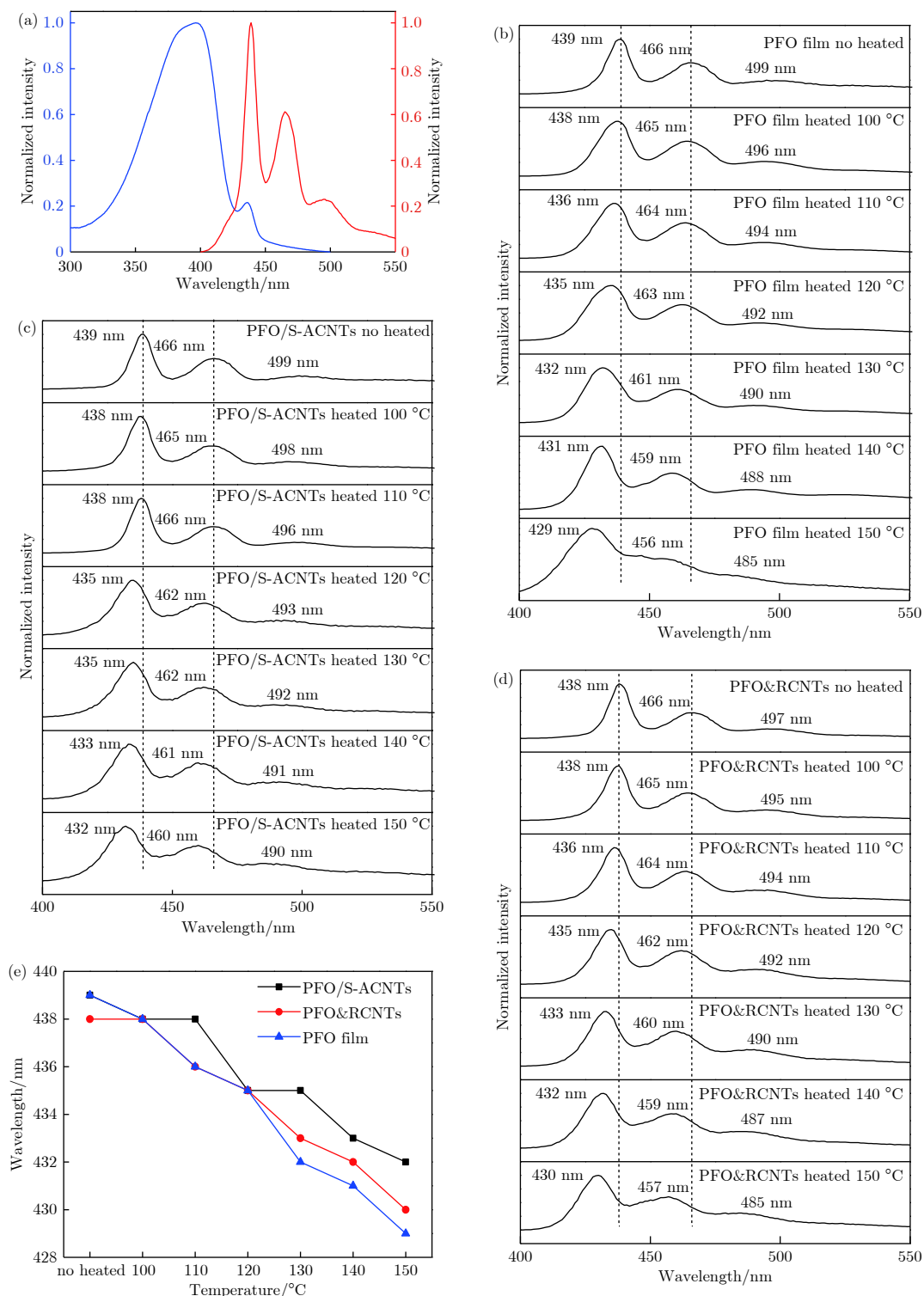


图 3 (a) PFO 薄膜的吸收光谱 (蓝色) 与荧光光谱 (红色); (b), (c), (d) 分别对应 PFO 薄膜、PFO/S-ACNTs 和 PFO&RCNTs 薄膜随退火温度变化的荧光光谱图 (激发波长为 380 nm); (e) 三种 PFO 样品 0—0 发射峰峰位随退火温度的变化

Fig. 3. (a) UV-vis absorption spectra (blue) and PL spectra (red) of PFO film; PL spectra of PFO film, PFO/S-ACNTs and PFO&RCNTs film with different annealing conditions corresponding to (b), (c) and (d), respectively (the excitation wavelength is 380 nm); (e) annealing temperature dependence of the 0—0 emission peak of three PFO based samples.

变成 α' 构象, 最终其 0—0 发射峰峰位 (430 nm) 非常接近 α 构象的 0—0 发射峰峰位 (429 nm), 这表明了已经有大量的 α 构象的结晶生成^[50]. 最后, 当 PFO 分子在碳纳米管受限空间和 π - π 相互作用力的双重影响下, 其分子链段运动受限程度最大, 即使加热到 150 °C 时, 在荧光发射光谱上其 0—0 发射峰仅移动到 432 nm, 说明此时 PFO 仅由最初的 β 构象转变成 α' 构象, 其晶相转变速度远远低于另外两个样品, 再次表明了碳纳米管受限空间对 PFO 的 β 构象的稳定作用.

为了更加清晰的描述不同环境中 PFO 的晶体结构, 接下来对上述样品进行了 XRD 的表征. 如图 4(a) 所示, 未经热退火的 PFO 滴膜样品在 $2\theta = 7.24^\circ$ ($d = 1.22$ nm, d 为晶面间距) 处出现了明显的衍射峰, 对应的是 β 构象 (200) 的特征峰^[51]. 随着热退火温度的增加 (100, 110 °C), (002) 特征峰逐渐移动到 $2\theta = 7.0^\circ$, $2\theta = 6.9^\circ$, 对应于 α' 构象 (200) 的特征峰, 同时 β 构象与 α' 构象的衍射峰的图样并没有发生明显的改变. 当温度增加到 120 °C 时, 在 $2\theta = 5.3^\circ$ ($d = 1.665$ nm) 与 $2\theta = 11.1^\circ$ ($d = 0.796$ nm) 处开始形成新的微弱的衍射

峰, 分别对应 α 构象 (110), (310) 的特征峰, 这也是 α' 构象向 α 构象开始转变的标志^[51]. 当温度大于 130 °C 时, α 构象的各个衍射峰变得越来越尖锐, 这也表明了 α 构象随着退火温度的增加其结晶程度越来越大, 这与我们的荧光数据结果是一致的, 也与文献所报道的相符^[10]. 图 4(b) 表示的是 PFO/S-ACNTs 样品经过不同温度连续退火后, (200) 衍射特征峰由最初的 $2\theta = 7.05^\circ$ 逐渐减小至 $2\theta = 6.65^\circ$, 但没有出现 α 构象 (110) 和 (310) 衍射特征峰. 这表明了 PFO 在受限空间条件下仅仅发生了 β 构象向 α' 构象的转变, 并没有转变成最终的 α 构象, 这与之前的荧光数据结果也是一致的. 同时 PFO/S-ACNTs 相比于 PFO 滴膜的 XRD 衍射图两者有明显不同, 在图 4(b) 中可以看到在 $2\theta = 21.3^\circ$ 处出现了非常尖锐的衍射峰, 这对应于 PFO 的 (008) 衍射特征峰 ($d_{(008)} = 0.417$ nm 约为 PFO 分子重复单元长度的一半^[14,52]), 充分表明了 S-ACNTs 形成的纳米受限空间中, PFO 晶体取向发生了明显的改变, 峰强的增强也说明了 PFO 分子沿着碳纳米管的取向方向优先生长, 即碳纳米管对 PFO 的结晶具有明显的诱导效应, 这

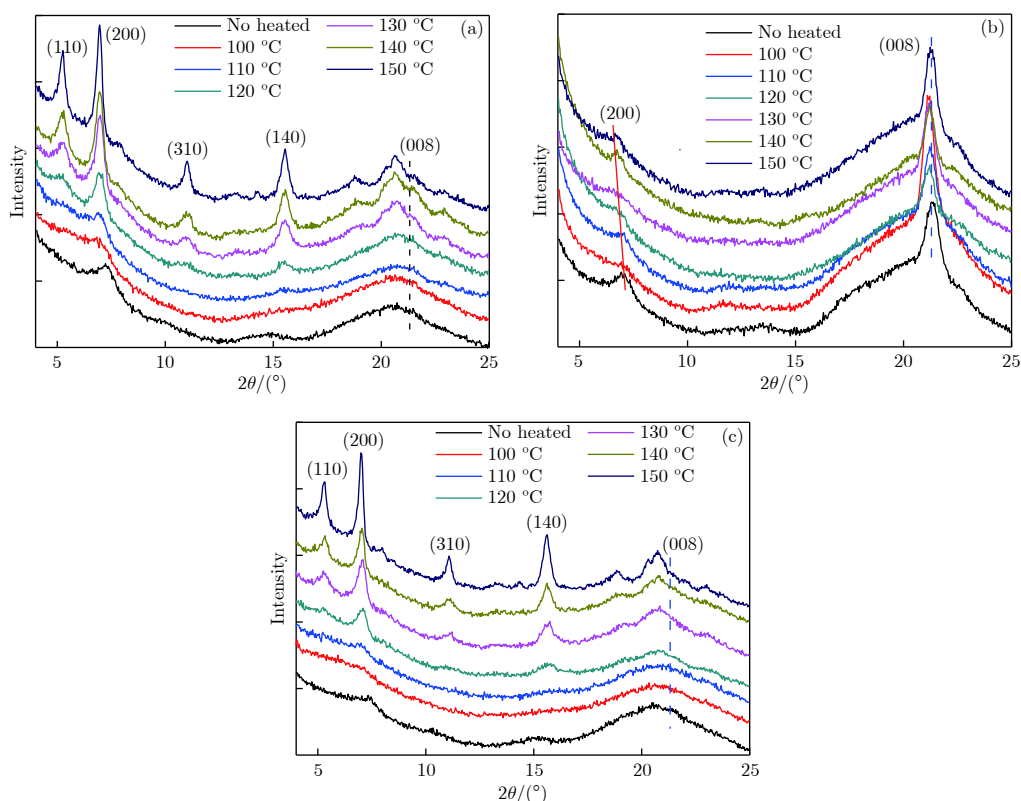


图 4 三种薄膜样品在不同温度下退火后的 XRD 衍射图 (所有样品在氮气氛围下退火 1 h) (a) PFO 滴膜样品; (b) PFO/S-ACNTs 样品; (c) PFO & RCNTs

Fig. 4. XRD diffraction pattern of (a) PFO drop film, (b) PFO/S-ACNTs, and (c) PFO & RCNTs at different annealing temperature (all samples are annealed in nitrogen atmosphere for 1 h).

与我们之前的发现相符^[53,54]. 为了验证 PFO 和 CNTs 之间的 π - π 相互作用力与受限空间对上述结果的影响, 我们还对 PFO&RCNTs 滴膜样品进行了表征, 如图 4(c) 所示. 对比图 4(a), (c), 可以发现 PFO&RCNTs 滴膜样品的衍射图与 PFO 滴膜的衍射图非常相似, 都没有发现明显的 (008) 衍射特征峰, 说明无规排列的碳纳米管并没有对 PFO 的结晶生长方向产生明显的诱导作用, 从而再次证明 S-ACNTs 形成的取向纳米受限空间对 PFO 晶体的排列方向起到了主导作用, 即 S-ACNTs 取向排列空间可以诱导 PFO 分子优先沿着碳纳米管取向方向生长.

4 结 论

利用溶液润湿-收缩的方法将 PFO 分子填充到 ACNTs 的管束的纳米隙间中, 制备获得了具有垂直取向的 PFO/S-ACNTs 样品. 通过不同退火温度的处理, 发现在 S-ACNTs 形成的受限空间下, PFO 分子的晶相转变行为受到了明显的抑制, 这对于提高 PFO 基光电器件的热稳定性具有很大帮助; 同时, S-ACNTs 良好的取向性, 还可以诱导 PFO 分子优先沿着碳纳米管取向生长, 这对于控制 PFO 分子的空间排列以及提高器件的性能也具有重要的意义.

参考文献

- [1] Cook J H, Santos J, Li H, Al-Attar H A, Bryce M R, Monkman A P 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 5587
- [2] Schelkle K M, Bender M, Jeltsch K, Buckup T, Mullen K, Hamburger M, Bunz U H 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 14545
- [3] Luo J, Zhou Y, Niu Z Q, Zhou Q F, Ma Y G, Pei J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 11314
- [4] Zhong C, Duan C, Huang F, Wu H, Cao Y 2011 *Chem. Mater.* **23** 326
- [5] Cingil H E, Storm I M, Yorulmaz Y, Te B D W, De V R, Cohen S M A, Sprakel J 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 9800
- [6] Lv F T, Qiu T, Liu L B, Ying J M, Wang S 2016 *Small* **12** 696
- [7] Inganas O, Zhang F, Andersson M R 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1731
- [8] Wu H, Ying L, Yang W, Cao Y 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 3391
- [9] Scherf U, List E J W 2002 *Adv. Mater.* **14** 477
- [10] Chen S H, Su A C, Su C H, Chen S A 2005 *Macromolecules* **38** 379
- [11] Chen S H, Chou H L, Su A C, Chen S A 2004 *Macromolecules* **37** 6833
- [12] Grell M, Bradley D D C, Ungar G, Hill J, Whitehead K S 1999 *Macromolecules* **32** 5810
- [13] Lee C C, Lai S Y, Su W B, Chen H L, Chung C L, Chen J H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 20387
- [14] Chunwaschirasiri W, Tanto B, Huber D L, Winokur M J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 107402
- [15] Arif M, Volz C, Guha S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 025503
- [16] Cadby A J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 15604
- [17] Lu H H, Liu C Y, Chang C H, Chen S A 2007 *Adv. Mater.* **19** 2574
- [18] Peet J, Brocker E, Xu Y, Bazan G C 2008 *Adv. Mater.* **20** 1882
- [19] Asada K, Kobayashi T, Naito H 2006 *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters and Express Letters* **45** L247
- [20] Zhang Q, Chi L, Hai G, Fang Y, Li X, Xia R, Huang W, Gu E 2017 *Molecules* **22** 315
- [21] Huang L, Huang X, Sun G, Gu C, Lu D, Ma Y 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 7993
- [22] Li T, Liu B, Zhang H, Ren J, Bai Z, Li X, Ma T, Lu D 2016 *Polymer* **103** 299
- [23] Li T, Huang L, Bai Z, Li X, Liu B, Lu D 2016 *Polymer* **88** 71
- [24] O'Carroll D, Lieberwirth I, Redmond G 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 180
- [25] Grimm S, Martín J, Rodriguez G, Fernández-Gutierrez M, Mathwig K, Wehrspohn R B, Gösele U, San Roman J, Mijangos C, Steinhart M 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 3171
- [26] Liu C L, Chen H L 2018 *Soft Matter* **14** 5461
- [27] Li M, Wu H, Huang Y, Su Z 2012 *Macromolecules* **45** 5196
- [28] Shin K, Woo E, Jeong Y G, Kim C, Huh J, Kim K W 2007 *Macromolecules* **40** 6617
- [29] Garcia G M C, Linares A, Hernandez J J, Rueda D R, Ezquerro T A, Poza P, Davies R J 2010 *Nano Lett.* **10** 1472
- [30] Steinhart M, Goring P, Dernaika H, Prabhakaran M, Gosele U, Hempel E, Thurn A T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 027801
- [31] Hui W, Wei W, Huixian Yang A, Su Z 2007 *Macromolecules* **40** 4244
- [32] Wu H, Wang W, Huang Y, Su Z 2009 *Macromol Rapid Commun.* **30** 194
- [33] Wu Y, Gu Q, Ding G, Tong F, Hu Z, Jonas A M 2013 *ACS Macro Lett.* **2** 535
- [34] Ding G, Wu Y, Weng Y, Zhang W, Hu Z 2013 *Macromolecules* **46** 8638
- [35] O'Brien G A, Quinn A J, Tanner D A, Redmond G 2006 *Adv. Mater.* **18** 2379
- [36] O'Carroll D, Iacopino D, O'Riordan A, Lovera P, O'Connor É, O'Brien G A, Redmond G 2008 *Adv. Mater.* **20** 42
- [37] Steinhart M, Wendorff J H, Greiner A, Wehrspohn R B, Nielsch K, Schilling J, Choi J, Gösele U 2002 *Science* **296** 1997
- [38] Ding G, Li C, Li X, Wu Y, Liu J, Li Y, Hu Z, Li Y 2015 *Nanoscale* **7** 11024
- [39] Wei S, Zhang Y, Liu J, Li X, Wu Y, Wei H, Weng Y, Gao X, Li Y, Wang S D, Hu Z 2015 *Adv. Mater. Interfaces* **2** 1500153
- [40] Zhang P, Huang H, He T, Hu Z 2012 *ACS Macro Lett.* **1** 1007
- [41] Li X H, Shen X Z, Gao X, Weng Y Y 2017 *RSC Adv.* **7** 55885
- [42] Ajayan P M, Lijima S 1993 *Nature* **361** 333
- [43] Ugarte D, Stöckli T, Bonard J M, Châtelain A, Heer W A D 1998 *Appl. Phys. A* **67** 101
- [44] Nakamura A, Koyama T, Miyata Y, Shinohara H 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 4647
- [45] Liu Z, Liao G, Li S, Pan Y, Wang X, Weng Y, Zhang X, Yang Z 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 13321
- [46] Bai Z, Liu Y, Li T, Li X, Liu B, Lu D 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 27820
- [47] Futaba D N, Hata K, Yamada T, Hiraoka T, Hayamizu Y, Kakudate Y, Tanaike O, Hatori H, Yumura M, Iijima S 2006 *Nat. Mater.* **5** 987

- [48] Zhou S, Sheng J, Yang Z, Zhang X 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 10067
8763
- [49] Li X, Bai Z, Liu B, Li T, Lu D 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 14443
- [50] Jen T H, Wang K K, Chen S A 2012 *Polymer* **53** 5850
- [51] Chen S H, Su A C, Chen S A 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 10067
- [52] Torkkeli M, Galbrecht F, Scherf U, Knaapila M 2015 *Macromolecules* **48** 5244
- [53] Sheng J, Zhou S, Yang Z, Zhang X 2018 *Langmuir* **34** 3678
- [54] Wang M, Li L, Zhou S, Tang R, Yang Z, Zhang X 2018 *Langmuir* **34** 10702

Confinement effect of carbon nanotubes on the chain mobility of conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)*

Li Ling-Dong Ye An-Na Zhou Sheng-Lin Zhang Xiao-Hua Yang Zhao-Hui[†]

(*Jiangsu Key Laboratory of Thin Films, Center for Soft Condensed Matter Physics and Interdisciplinary Research, School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

(Received 12 November 2018; revised manuscript received 29 November 2018)

Abstract

The conjugated polymer polyfluorene has been well studied for its strong blue light emission ability and high quantum efficiency behavior. It has wide applications for light emitting diodes, sensors as well as photo-detectors. Therein the β conformation of PFO crystals is more attractive due to its longer conjugation length, higher carrier mobility and better luminous efficiency. Therefore it is great essential to control the formation and stability of β conformation of PFO crystals to develop new kind of photo-electronic devices. As is known, polymeric materials confined in a nanometer-sized space often exhibit unique properties compared with their bulk state, such as abnormal chain mobility, molecular assembly and phase transition behavior. These factors are of great significance to develop new kind of material and applications. Generally the confined condition includes quantum dot (zero-dimensional, 0D), nanowire or nanotube (1D), ultrathin film (2D) and nanoparticle (3D). In this paper, we design a unique 1D nanoconfined environment based on vertically aligned carbon nanotube (CNT) array structure. An ultra-high CNT density is achieved through a solvent-induced contraction process. The adjacent narrow carbon nanotube gap thus forms a quasi-1 confined nano-space with the tunable size ranging from 5 to 50 nm. Then we infiltrate the conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl) (PFO) into those nano-gaps of carbon nanotube arrays through a solvent evaporation method to obtain the PFO infilled CNT array composite film. It is found that the chain mobility of PFO molecules in such a 1D nano-confined space of carbon nanotubes is significantly suppressed compared with the scenario of the spin-coated PFO film. The transition speed between different crystal forms of PFO declines greatly, which meanwhile improves the thermal stability of the β conformation of PFO crystal. Additionally, the aligned carbon nanotubes have great effects on the orientation and distribution of PFO chains. The PFO crystals are confirmed to grow preferentially along the longitudinal direction of CNT array, which is potential to grow PFO crystals with high quality and excellent performance. Thus, such a PFO/CNT array composite film can have great potential to prepare PFO photovoltaic devices with excellent luminescent properties and high stability in the future.

Keywords: carbon nanotube arrays, polymer poly(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl), confined space, chain mobility

PACS: 64.60.-i, 88.30.rh, 81.10.-h

DOI: 10.7498/aps.68.20182008

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21204059), the Specially-Appointed Professor Plan in Jiangsu Province, China (Grant Nos. SR10800215, SR10800312), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20181430).

[†] Corresponding author. E-mail: yangzhaohui@suda.edu.cn