



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102321235 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 17

(21) 申请号 201110175894. 4

(22) 申请日 2011. 06. 28

(73) 专利权人 四川大学

地址 610207 四川省成都市双流县川大路二段二号

(72) 发明人 王贵欣 闫康平 赵强 吴頔

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006. 01)

C08L 65/00 (2006. 01)

C08L 25/18 (2006. 01)

C25B 3/00 (2006. 01)

审查员 夏兰英

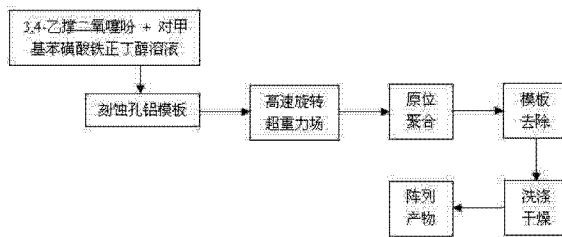
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物阵列的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物阵列的制备方法, 采用容易得到的孔材料为模板, 利用超重力场、真空抽滤、表面处理等化工强化措施在孔内富集聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物的单体或氧化剂, 经聚合反应后除去模板得到由纤维或管组成的阵列, 可以通过控制模板孔结构参数和强化工艺参数调整聚合物阵列的致密度、厚度、纤维直径、管径、管壁、管分布、结构和形貌等, 实现聚合物阵列材料的可控制备。该发明强化相间传质过程, 强化反应物前躯体的相接触, 提高模板孔内的填充率, 阵列缺陷少, 表面平整, 管壁易控制, 阵列材料的制备效率高, 阵列致密度高, 反应易操作, 制备方法工艺简单, 成本低, 投资少, 效益好, 易工业化生产, 适合缺陷少、高致密度的三维阵列材料的规模化低成本生产。



1. 聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩阵列的制备方法, 其特征在于: 采用超重力场强化措施通过孔内原位聚合制备 PEDOT 阵列, 以对甲基苯磺酸铁为氧化剂, 将 35 ~ 65 wt. % 的对甲基苯磺酸铁正丁醇溶液与 0.01 M EDOT 单体按对甲基苯磺酸铁 : EDOT = (2.0 ~ 2.5) : 1 的摩尔比室温下充分搅拌, 混合均匀后放入内衬孔径为 500 ~ 1500 nm 的酸刻蚀孔铝的塑料瓶中, 将瓶放入离心机中并固定, 以 20000 ~ 30000 rpm 的速度旋转 1 ~ 5 min, 取出浸渍反应物溶液的孔铝模板, 转移入 60 ~ 100 °C 的烘箱中干燥 30 ~ 60 min, 用 8 wt. % NaOH 溶液溶解掉部分孔铝模板, 洗涤、干燥, 得到 PEDOT 阵列。

2. 聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩阵列的制备方法, 其特征在于: 采用超重力场强化措施通过气固反应制备 PEDOT 阵列, 以氯化铜为氧化剂, 将 0.005 ~ 0.02 M 的氯化铜高纯水溶液放入内衬孔径为 50 ~ 200 nm 的阳极氧化铝 AAO 模板的塑料瓶中, 将瓶放入离心机中并固定, 以 5000 ~ 10000 rpm 的速度旋转 2 ~ 6 min, 取出浸渍氧化剂的 AAO 孔模板, 置于 EDOT 单体的蒸气中反应 2 ~ 10 min, 取出放入 70 ~ 120 °C 的烘箱中干燥 100 ~ 150 min, 用 0.25 M Cr_2O_3 的 H_3PO_4 溶液溶解除去 AAO 孔模板, 得到 PEDOT 阵列。

3. 聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩复合物阵列的制备方法, 其特征在于: 采用真空抽滤法通过原位化学聚合制备 PEDOT/PSS 阵列, 以苯乙烯磺酸酯 SS 为氧化剂, 往 EDOT : SS 的质量比为 1 : (2~6) 的 0.01 ~ 0.04 M 的 PEDOT/PSS 单体的溶液中加入异丙醇和四氢呋喃溶剂并快速搅拌, 通过调整异丙醇的量使溶液粘度达到 100 ~ 300 mPa · s, 转移入底部衬有 300 ~ 600 nm 多孔二氧化硅模板的抽滤漏斗中, 真空度为 0.02 ~ 0.08 MPa, 抽滤 30 ~ 60 min, 提高反应物溶液在二氧化硅模板孔内的填充率, 经 100 ~ 160 °C 干燥 5 ~ 50 min 后, 用 20 ~ 30% 的热碳酸钠溶液除去二氧化硅模板, 用去离子水洗涤后干燥, 得到 PEDOT/PSS 阵列。

聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物阵列的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物阵列的制备方法, 耦合化工强化措施在孔模板内原位形成阵列, 孔内填充率高, 属于高性能三维阵列材料制备领域。

背景技术

[0002] 聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩, 也称聚 3, 4- 乙 烯 二 氧 噻 吩, 英 文 为 3, 4-ethylenedioxythiophene, 缩写 PEDOT 或 PEDT, 是一种难溶的聚噻吩衍生物, 与聚吡咯、聚噻吩等都有共轭键结构, 具有电导率高(室温下约 300 S cm^{-1})、能隙低、稳定性好(受环境湿度影响小、不易水解、耐光、耐高温等)、光学透明性好、合成容易等优点, 作为一种有机功能电子材料在传感器、太阳能电池、固态电容器、超级电容器、锂离子电池、催化制氢、液晶显示器件、抗静电涂层、新型电磁屏蔽材料、触摸开关等领域备受关注。聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩的单体 EDOT 或 EDT 通过在噻吩环的 3, 4 位引入亚乙烯二氧桥增加芳香环的电子密度来降低单体和聚合物的氧化电位, 提高反应活性, 使聚合物的稳定性提高, 从 1938 年发现以来引起了人们的极大研究兴趣。EDOT 单体是还原剂, 需要经过氧化才能聚合形成聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩, 根据得电子的受体不同, 可以将聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩的制备方法分为化学聚合和电化学聚合, 前者通过氧化剂得到电子, 后者通过电场作用得到电子, 从而使单体失去电子发生氧化聚合得到产物。聚合过程中, EDOT 单体在氧化剂或电场作用下失去电子变成包含阳离子自由基的高活性中间体, 经多次聚合后得到 PEDOT 产物, 所以氧化剂种类和制备工艺参数对聚合物的导电率影响较大。因为纯的 PEDOT 的电子离域能力不足, 导电能力得不到充分体现, 可以通过掺杂增强该本征导电高分子中的大 π 键中电子离域能力, 提高导电率。为了解决 PEDOT 溶解性较差的问题, 采用水溶性的聚苯乙烯磺酸酯 PSS 对其进行电荷平衡掺杂改性形成 PEDOT/PSS 复合膜, 可以通过 PEDOT/PSS 的水溶液聚合得到, 在抗静电涂料、超级或固体电容器电极、光敏电极、有机光致器件等领域引起了人们的极大研究兴趣。PEDOT/PSS 的水溶液透明, 容易旋涂, 商业化产品种类较多, 已经广泛用于合成 PEDOT/PSS。然而, PSS 的加入会导致聚合物的导电性有所降低, 可以通过往 PSS 的溶液中加入不同的两性离子高分子材料提高导电性 [J. Mater. Chem., 2010, 20, 9740 - 9747]。

[0003] 超重力场是被用于相间分离的离心力场, 主要是通过转动设备整体或部件获得, 强化相与相之间的相对速度和相互接触, 而且“g”越大, $\Delta(\rho g)$ 越大, 流体相对滑动速度也越大, 从而实现高效的传质传热过程和化学反应过程。超重力技术被认为是强化传递和多相反应过程的一项突破性技术, 被誉为“化学工业的晶体管”和“跨世纪的技术”。与常重力场下对比, 在超重力场下的分子扩散和相间传质过程得到了极大强化, 不同相在多孔介质中的流动接触增强, 巨大的剪切应力克服了液体表面张力, 将液体破碎为纳米级的液滴、液丝、液膜并形成新的相界面, 使液体展现出巨大的相际接触界面, 提高了传质速率(约 $1^{\sim}3$ 个数量级)和传质系数(约 $10^{\sim}1000$ 倍), 强化了微观混合和传质过程, 有利于反应物溶液进入模板孔中。真空抽滤通过相对增加反应物溶液侧的压力使溶液充分在孔内富集, 与超重力场类似, 也可以有效提高孔内的填充率。材料表面处理的方法很多, 需要根据孔表面

和反应物溶液的性质通过添加表面活性剂或等离子体处理等措施提高反应物溶液在孔内的填充率。

[0004] 目前报道的聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物形貌有粉体、膜、纤维和纳米管等形式, 尚未见其阵列材料的制备方法报道。阵列材料具有高比面积的三维结构, 有利于不同反应相的充分接触和传质, 是纳米超微型器件的理想基本单元, 目前多采用电沉积、无电沉积工艺(化学镀) 或自组装在模板孔中制备, 没有在化工强化措施下进行, 阵列材料与孔表面接触疏松, 存在孔内的填充率不高、制备的材料致密度差、表面粗糙度高、管壁难以控制、重现性差等问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决上述问题, 克服现有技术的不足, 创造性的提出一种聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物阵列合成的全新工艺方法, 采用容易得到的孔材料为模板, 利用超重力场、真空抽滤、表面处理等化工强化措施在孔内充分富集聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物的单体或氧化剂, 经化学或电化学聚合反应后除去模板得到产物阵列, 简化了阵列材料的合成工艺流程, 而且可以利用不同的模板尺寸参数和强化工艺参数对阵列的致密度、分布和形貌进行有效控制, 模板孔内填充率高, 阵列管径易控制, 阵列材料的制备效率和致密度高, 反应易操作, 制备方法工艺简单, 成本低, 投资少, 效益好, 易工业化生产。

[0006] [0006] 本发明的基本构思在于: 本发明利用超重力场、真空抽滤、表面处理等化工强化措施将聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物的单体或氧化剂在模板孔内充分富集, 经聚合反应后除去模板得到产物阵列, 通过控制模板尺寸参数和强化工艺参数调整聚合物阵列的厚度、致密度、分布和形貌等, 实现聚合物阵列材料的可控制备。

[0007] 本发明所述聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物阵列的制备方法, 具体工艺步骤如下;

[0008] 采用孔径为 10 ~ 2000 nm 的孔材料为模板, 将聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物的单体或氧化剂通过超重力场、真空抽滤、孔表面处理的强化措施在模板孔内富集, 经 -50 ~ 150 °C 聚合反应后, 除去模板形成聚 3, 4- 乙撑二氧噻吩及其复合物阵列。

[0009] 本发明中, 所述的聚合指添加氧化剂的化学聚合和施加电场作用的电化学聚合。

[0010] 本发明中, 所述的氧化剂指对甲基苯磺酸铁、苯乙烯磺酸酯、对甲基苯磺酸、对甲基苯磺酸铵、对甲基苯磺酸钠、氯化铁、硫酸铁、氯化铜、过二硫酸铵、双氧水。

[0011] 本发明中, 所述的孔材料指刻蚀孔铝、阳极氧化铝、多孔硅、多孔钛、多孔镍、多孔碳、多孔不锈钢、多孔二氧化硅、多孔陶瓷、分子筛、聚碳酸酯 PC、十六烷基三乙基溴化铵 CTAB。

[0012] 本发明中, 所述的孔径为 50 ~ 1500 nm。

[0013] 本发明中, 所述的超重力场指通过转动设备整体或部件形成的离心力场, 转速不低于 500 rpm/min。

[0014] 本发明中, 所述的真空抽滤指反应物溶液经过孔材料后的压力低于经过孔材料前的压力的操作, 利用溶液两边的压力差将氧化剂溶液压入模板孔中, 同超重力场类似, 强化反应溶液在孔内的富集, 真空度不低于 0.02 MPa。

[0015] 本发明中, 所述的孔表面处理是指有利于反应物在孔内富集的亲水、亲油或等离

子体处理。

[0016] 本发明中,制备的阵列是由纤维或管组成,可以通过控制模板孔结构参数和强化工艺参数调整聚合物阵列的厚度、致密度、纤维直径、管径、管壁、管分布、结构和形貌等,实现聚合物阵列材料的可控制备。

[0017] 本发明与现有技术相比,本发明解决了聚 3,4-乙撑二氧噻吩及其复合物阵列可制备的系列技术难题,克服了非强化措施下的电化学沉积法或化学无电沉积法制备时孔内填充率低、阵列材料空隙多、致密度差和表面粗糙度高等问题,消除了反应物前躯体与模板孔表面接触疏松的不足,创造性的提出了利用超重力场、真空抽滤、表面处理等化工强化措施增强聚 3,4-乙撑二氧噻吩及其复合物单体或氧化剂溶液与模板孔表面的接触相面,强化前躯体在模板孔中的传质过程,提高孔内填充密度,具有以下优点和突出性效果:通过采用超重力场、真空抽滤、表面处理等强化措施提高反应物前躯体在模板孔中的填充密度,增大反应物溶液与模板孔表面的接触相界面,强化反应物溶液在孔内的传质及与孔壁的充分接触,强化措施与反应条件容易实现,成本低;可以通过控制模板孔结构参数和强化工艺参数调整聚合物阵列的致密度、厚度、纤维直径、管径、管壁、管分布、结构和形貌等,实现聚合物阵列材料的可控制备;工艺简单,操作方便,对设备的要求比较低;反应物接触充分,反应相间接触面积大,分子接触紧密,反应容易发生,产物收率高,资源利用率高;反应原料单一,价廉易得,生产成本低,投资少,效益好。

附图说明

[0018] 图 1 超重力制备 PEDOT 的一种工艺流程示意图。

具体实施方式

[0019] 以下结合实施例及附图对本发明作进一步说明,所述内容仅为本发明构思下的基本说明,但是本发明不局限于下面例子,依据本发明的技术方案所作的任何等效变换,均属于本发明的保护范围。

[0020] 实施例 1

[0021] 采用超重力场强化措施通过孔内原位聚合制备 PEDOT 阵列,以对甲基苯磺酸铁为氧化剂,工艺流程图如图 1 所示,将 35 ~ 65 wt.% 的对甲基苯磺酸铁正丁醇溶液与 0.01 M EDOT 单体按对甲基苯磺酸铁 : EDOT = (2.0 ~ 2.5) : 1 的摩尔比室温下充分搅拌,混合均匀后放入内衬孔径为 500 ~ 1500 nm 的酸刻蚀孔铝的塑料瓶中,将瓶放入离心机中并固定,以 20000 ~ 30000 rpm/min 的速度旋转 1 ~ 5 min,取出浸渍反应物溶液的孔铝模板,转移入 60 ~ 100 °C 的烘箱中干燥 30 ~ 60 min,用 8 wt.% NaOH 溶液溶解掉部分孔铝模板,洗涤、干燥,得到 PEDOT 阵列。该反应过程中,为使阵列层的厚度和致密度增加,可以采用多次重复上述工艺步骤的办法完成,即:将前一次烘干的附着 PEDOT 的孔铝模板再次放入反应物溶液中用超重力场强化反应物在孔内的富集,干燥后溶去模板得到产物。该反应利用超重力场使反应物的相接触面增大,分子接触更紧密,反应更容易。

[0022] 实施例 2

[0023] 采用超重力场强化措施通过气固反应制备 PEDOT 阵列,以氯化铜为氧化剂,将 0.005 ~ 0.02 M 的氯化铜高纯水溶液放入内衬孔径为 50 ~ 200 nm 的阳极氧化铝(AAO)

模板的塑料瓶中,将瓶放入离心机中并固定,以 5000 ~ 10000 rpm/min 的速度旋转 2 ~ 6 min,取出浸渍氧化剂的 AAO 孔模板,置于 EDOT 单体的蒸气中反应 2 ~ 10 min,取出放入 70 ~ 120 °C 的烘箱中干燥 100 ~ 150 min,用 0.25 M Cr_2O_3 的 H_3PO_4 溶液溶解除去 AAO 孔模板,得到 PEDOT 阵列。该反应过程中,为使阵列层的厚度和致密度增加,可以采用多次重复上述工艺步骤的办法完成,即:将前一次烘干的附着 PEDOT 的 AAO 孔模板再次放入氯化铜高纯水溶液中,用超重力场强化氧化剂溶液在孔内的富集并在 EDOT 单体的蒸气中发生气固反应,干燥后溶去模板得到产物阵列。

[0024] 实施例 3

[0025] 采用真空抽滤法通过原位化学聚合制备 PEDOT/PSS 阵列,以苯乙烯磺酸酯 SS 为氧化剂,往 0.01 ~ 0.04 M 的 PEDOT/PSS 单体 (EDOT : SS = 1 : (2~6), 质量比) 的溶液中加入异丙醇和四氢呋喃溶剂并快速搅拌,通过调整异丙醇的量使溶液粘度达到 100 ~ 300 mPa·s,转移入底部衬有 300 ~ 600 nm 多孔二氧化硅模板的抽滤漏斗中,真空度为 0.02 ~ 0.08 MPa,抽滤 30 ~ 60 min,提高反应物溶液在二氧化硅模板孔内的填充率,经 100 ~ 160 °C 干燥 5 ~ 50 min 后,用 20 ~ 30% 的热碳酸钠溶液除去二氧化硅模板,用去离子水洗涤后干燥,得到 PEDOT/PSS 阵列。

[0026] 实施例 4

[0027] 通过在表面处理的孔模板中电化学聚合制备 PEDOT 阵列,采用三电极体系的循环伏安法,以硅烷表面处理的 700 ~ 1200 nm 多孔不锈钢为阳极,铂片为阴极,饱和甘汞 SCE 为参比电极,以 0.005 ~ 0.015 M 的 EDOT 溶液为电解液,加入一定的十二烷基硫酸钠表面活性剂,用 H_2SO_4 调整 pH 为 0.5 ~ 2.0,采用 5 ~ 100 mV/s 扫速在 -0.5 ~ 2.5 V 之间循环 10 ~ 30 次,转移入王水中溶去部分不锈钢模板,用去离子水多次清洗至溶液 pH 接近 7,经 70 ~ 110 °C 干燥,得到 PEDOT 阵列。

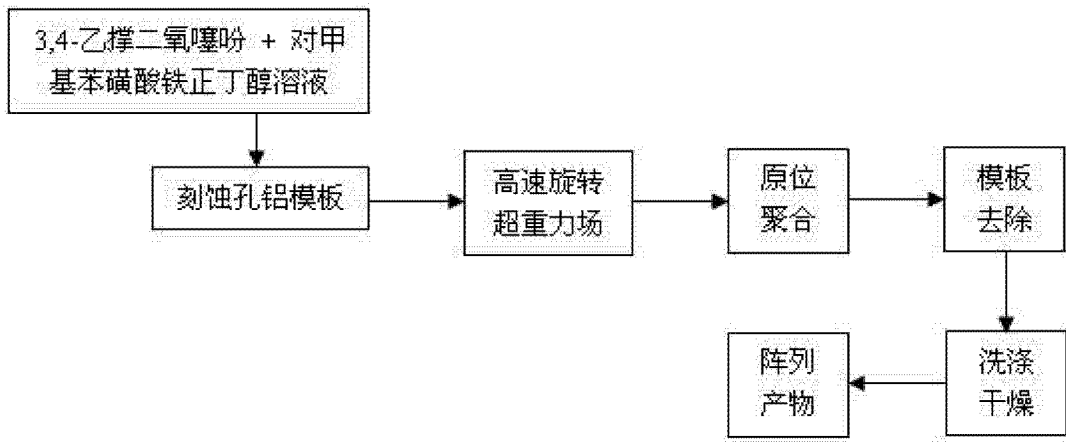


图 1