



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103275355 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201310187544. 9

审查员 王丽娜

(22) 申请日 2013. 05. 20

(73) 专利权人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路
96 号

(72) 发明人 胡源 周克清 桂宙

(74) 专利代理机构 北京维澳专利代理有限公司
11252

代理人 王立民

(51) Int. Cl.

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 9/02 (2006. 01)

C08K 3/30 (2006. 01)

C08L 25/06 (2006. 01)

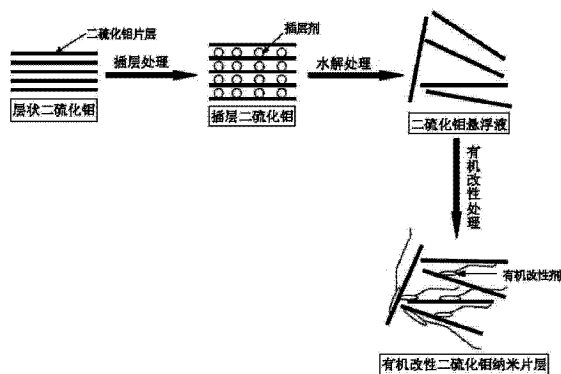
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种有机改性二硫化钼纳米片层及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机改性二硫化钼纳米片层的制备方法,其包括如下步骤:通过溶剂热法用插层剂对层状二硫化钼进行插层处理后离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼;将插层二硫化钼水解,得到二硫化钼悬浮液;将有机改性剂加入二硫化钼悬浮液中,在 25 ~ 90℃ 下反应 3 ~ 10h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,即获得有机改性二硫化钼纳米片层。本发明提供的有机改性二硫化钼纳米片层制备方法简单,成本低,制得的有机改性二硫化钼纳米片层的层间距大,能较好的分散在有机溶剂中且不易团聚,具有广阔的应用前景。



1. 一种有机改性二硫化钼纳米片层的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将层状二硫化钼和插层剂加入有机溶剂中,在 25 ~ 100°C 下反应 2 ~ 6h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼,所述层状二硫化钼与插层剂的摩尔比为 1:3 ~ 6;

(2) 将步骤 (1) 制备的插层二硫化钼水解,得到二硫化钼悬浮液;

(3) 将有机改性剂加入步骤 (2) 制备的二硫化钼悬浮液中,在 25 ~ 90°C 下反应 3 ~ 10h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,即获得有机改性二硫化钼纳米片层,其中,插层二硫化钼和有机改性剂的质量比为 1:1 ~ 10,所述有机改性剂为十二烷基磺酸钠、三聚氰胺磷酸盐、二茂铁、有机季铵盐中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的有机改性二硫化钼纳米片层的制备方法,其特征在于,步骤 (1) 中所述插层剂为正丁基锂、氢化锂中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的有机改性二硫化钼纳米片层的制备方法,其特征在于,步骤 (2) 中所述插层二硫化钼和去离子水的质量比小于 10^{-2} 。

4. 根据权利要求 1 所述的有机改性二硫化钼纳米片层的制备方法,其特征在于,步骤 (2) 中所述水解为超声水解。

5. 根据权利要求 1 所述的有机改性二硫化钼纳米片层的制备方法,其特征在于,所述有机季铵盐为十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵、对乙烯基苯三甲基氯化铵、十六烷基二甲基烯丙基氯化铵、对乙烯基苯甲基十二烷基二甲基氯化铵中的至少一种。

6. 一种由权利要求 1 ~ 5 中任一项方法制备的有机改性二硫化钼纳米片层,其特征在于,层间距为 1.1nm ~ 3.0nm。

一种有机改性二硫化钼纳米片层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料领域,特别涉及二硫化钼纳米片层领域。

背景技术

[0002] 聚合物与无机物组成的聚合物纳米复合材料是近年来研究最为活跃的纳米复合材料,这种聚合物纳米复合材料不仅能显著改善材料的综合性能,而且能获得很多意想不到的新的物理化学性能,因而在新材料应用领域展现出了巨大的发展潜力。聚合物纳米复合材料的制备方法有很多种,其中插层复合法在全世界范围内研究最多,最具有使用价值和发展前途。这一方法主要是将单体插入层状无机化合物的层间,进行原位聚合反应,或者直接通过熔融、溶液共混的方式将聚合物链段插入层间,最终得到片层完全剥离的层离纳米复合材料(Exfoliated nanocomposites)或层间距变大的插层型纳米复合材料(Intercalated nanocomposites)。

[0003] 二硫化钼是从辉钼矿中提纯得到的一种矿物质,其外观呈灰黑色,有滑腻感。稳定的二硫化钼晶型属于六方晶系的层状结构(2H),两层硫原子中间夹一层钼原子,形成三明治夹心结构,这种板层在晶体中上下堆积,使一个板层的硫原子层与另一个板层的硫原子层相邻,其间靠较弱的范德华力结合,层状结构中的钼原子周围排布6个硫原子,它们相互之间以共价键结合。层状结构的二硫化钼具有独特的物理和化学性能,在润滑领域一直享有“润滑之王”的美誉,在抗磨剂和润滑剂领域得到广泛的应用。

[0004] 由于二硫化钼相邻的硫原子层间只有微弱的范德华力,较易从层与层之间劈开,因此利用二硫化钼制备聚合物纳米复合材料得到了快速的发展。常用制备二硫化钼聚合物纳米复合材料的方法主要分为两种:一种是直接将层状二硫化钼与聚合物混合获得二硫化钼聚合物复合材料,但是由于二硫化钼在聚合物中的分散性很差,因此用这种方法制备的复合材料性能提高不明显;另一种是先用层状二硫化钼制备插层二硫化钼,再与聚合物反应制备二硫化钼聚合物纳米复合材料,但是插层二硫化钼是亲水性化合物,分散在有机溶剂中时极易出现严重的团聚,导致其只能与水溶性聚合物反应制备二硫化钼聚合物纳米复合材料,限制了用二硫化钼制备聚合物纳米复合材料的发展。

[0005] 因此,如何提高二硫化钼在有机溶剂中的分散性以便制备各种聚合物体系的二硫化钼聚合物纳米复合材料是本领域亟需解决的问题。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明提供了一种制备简单、成本低,可在有机溶剂中良好分散的有机改性二硫化钼纳米片层,及其制备方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供了一种有机改性二硫化钼纳米片层的制备方法,其包括如下步骤:

[0008] (1) 通过溶剂热法用插层剂对层状二硫化钼进行插层处理后离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼;

- [0009] (2) 将步骤(1)制备的插层二硫化钼水解,得到二硫化钼悬浮液;
- [0010] (3) 将有机改性剂加入步骤(2)制备的二硫化钼悬浮液中,在 25 ~ 90℃下反应 3 ~ 10h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,即获得有机改性二硫化钼纳米片层。
- [0011] 优选地,步骤(1)中所述插层剂为正丁基锂、氢化锂中的至少一种。
- [0012] 优选地,步骤(1)中所述层状二硫化钼与插层剂的摩尔比为 1:3 ~ 6。
- [0013] 优选地,步骤(1)具体为:
- [0014] 将层状二硫化钼和插层剂加入有机溶剂中,在 25 ~ 100℃下反应 2 ~ 6h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼。
- [0015] 优选地,步骤(2)中所述插层二硫化钼和去离子水的质量比小于 10^{-2} 。
- [0016] 优选地,步骤(2)中所述水解为超声水解。
- [0017] 优选地,步骤(3)中所述有机改性剂为十二烷基磺酸钠、三聚氰胺磷酸盐、二茂铁、有机季铵盐中的至少一种。
- [0018] 更优选地,所述有机季铵盐为十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵、对乙烯基苯三甲基氯化铵、十六烷基二甲基烯丙基氯化铵、对乙烯基苯甲基十二烷基二甲基氯化铵中的至少一种。
- [0019] 优选地,插层二硫化钼和有机改性剂的质量比为 1:1 ~ 10。
- [0020] 本发明还提供了一种用上述任一项方法制备的有机改性二硫化钼纳米片层,其层间距为 1.1nm ~ 3.0nm。
- [0021] 本发明首先对层状二硫化钼进行插层处理,再对插层二硫化钼进行水解处理,最后对二硫化钼悬浮液进行有机改性处理,制得有机改性二硫化钼片层。本发明提供的有机改性二硫化钼纳米片层制备方法简单,成本低,制得的有机改性二硫化钼纳米片层的层间距大,能较好的分散在有机溶剂中且不易团聚,具有广阔的应用前景。

附图说明

- [0022] 图 1 为本发明有机改性二硫化钼纳米片层的制备方法的流程图;
- [0023] 图 2 为本发明实施例 1 制备的有机改性二硫化钼纳米片层的 X- 射线电子衍射图;
- [0024] 图 3 为本发明实施例 1 制备的有机改性二硫化钼纳米片层的傅立叶转换红外光谱图;
- [0025] 图 4 为本发明实施例 2 制备的有机改性二硫化钼纳米片层的 X- 射线电子衍射图;
- [0026] 图 5 为本发明实施例 2 制备的有机改性二硫化钼纳米片层的傅立叶转换红外光谱图;
- [0027] 图 6 为本发明实施例 3 制备的有机改性二硫化钼纳米片层的 X- 射线电子衍射图;
- [0028] 图 7 为本发明实施例 3 制备的有机改性二硫化钼纳米片层的傅立叶转换红外光谱图;
- [0029] 图 8 为本发明实施例 4 制备的有机改性二硫化钼纳米片层的 X- 射线电子衍射图;
- [0030] 图 9 为由本发明实施例 1 制得的有机改性二硫化钼纳米片层制备的二硫化钼聚合物纳米复合材料的透射电镜图;

[0031] 图 10 为未改性的层状二硫化钼制备的二硫化钼聚合物纳米复合材料的透射电镜图。

具体实施方式

[0032] 为使发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面对本发明的具体实施方式做详细的说明。

[0033] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明,但是本发明还可以采用其他不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广,因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0034] 本发明公开了一种有机改性二硫化钼纳米片层,其制备方法如图 1 所示,层状二硫化钼具有层状结构的二硫化钼片层,其经插层处理后形成插层二硫化钼,插层剂插入二硫化钼片层间;插层二硫化钼经水解处理后插层剂从二硫化钼片层中脱离,获得具有较大层间距二硫化钼的二硫化钼悬浮液;二硫化钼悬浮液经有机改性处理后,有机改性剂附着在二硫化钼片层层间,最终获得在有机溶剂中分散性良好的有机改性二硫化钼纳米片层。

[0035] 本发明提供了一种有机改性二硫化钼纳米片层的制备方法,包括以下步骤:

[0036] 第一步:通过溶剂热法用插层剂对层状二硫化钼进行插层处理后离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼。本发明对插层处理过程并无特别限定,可以采用本领域技术人员熟知的方法,优选地按如下方法制备:将层状二硫化钼和插层剂加入有机溶剂中,在 25 ~ 100℃ 下反应 2 ~ 6h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼。

[0037] 本领域技术人员可容易知道,层状二硫化钼与插层剂的比例可根据实际情况选择,有机溶剂的种类可根据插层剂的种类进行选择,优选地,层状二硫化钼与插层剂的摩尔比为 1:3 ~ 6;插层剂选择为正丁基锂、氢化锂中的至少一种,其相应的有机溶剂可选择为正己烷、乙二醇中的至少一种。

[0038] 第二步:将第一步中制备的插层二硫化钼水解,得到二硫化钼悬浮液。插层二硫化钼和去离子水的比例并无严格限定,插层二硫化钼和去离子水的质量比越小插层二硫化钼水解越好,优选地,插层二硫化钼和去离子水的质量比小于 10^{-2} 。当第一步中的插层剂为正丁基锂或氢化锂时,其相应的插层二硫化钼的水解方程式如下:

$$\text{LiMoS}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{MoS}_2)_{\text{single layers}} + \text{LiOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$$
此外,为了让水解更快速及充分,可采用超声水解,即在超声条件下进行水解,其中超声功率优选为 200W ~ 400W,超声时间优选为 2 ~ 4h。

[0039] 第三步:将有机改性剂加入第二步中制备的二硫化钼悬浮液中,在 25 ~ 90℃ 下反应 3 ~ 10h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,即获得有机改性二硫化钼纳米片层。为了使有机改性二硫化钼纳米片层的分散性更好,干燥可优选为真空干燥。

[0040] 本发明对插层二硫化钼与有机改性剂的比例可按实际需求进行选择,优选地,插层二硫化钼和有机改性剂的质量比为 1:1 ~ 10。有机改性剂的种类可根据实际需求选择,优选地,可为十二烷基磺酸钠、三聚氰胺磷酸盐、二茂铁、有机季铵盐中的至少一种,更优选地,有机季铵盐为十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵、对乙烯基苯三甲基氯化铵、十六烷基二甲基烯丙基氯化铵、对

乙烯苯甲基十二烷基二甲基氯化铵中的至少一种。

[0041] 本发明提供的有机改性二硫化钼纳米片层不仅实现了层状二硫化钼的层间距有效胀大,而且提高了二硫化钼片层在有机溶剂中的分散性,解决了传统二硫化钼片层只能分散在水溶液和水溶性聚合物基体中的难题,有机改性后的二硫化钼纳米片层同样能较好的分散在油溶性聚合物基体中;有机改性二硫化钼纳米片层蓬松、易粉碎、毒性低、易分散,适用于各种聚合物体系制备二硫化钼聚合物纳米复合材料,具有广阔的应用前景。

[0042] 在实施例中使用国药集团化学试剂有限公司生产的乙二醇、正己烷及各种有机改性剂,使用阿拉丁试剂公司生产的正丁基锂;

[0043] 采用日本理学 Rigaku Dmax/rA 型 X-射线衍射仪对有机改性二硫化钼纳米片层的物相和层间距进行了分析,采用 Nicolet6700 傅里叶红外吸收光谱分析仪对有机改性二硫化钼纳米片层的红外光谱进行了分析,采用 VGT-20130T 超声仪进行超声,采用上海精宏实验设备有限公司生产的 DZF-6020 真空干燥箱进行真空干燥。

[0044] 实施例 1

[0045] (1)将 0.003 摩尔层状二硫化钼与 36 毫升 0.5 摩尔/升正丁基锂的正己烷溶液混合放入 50 毫升反应釜中,在 80℃ 条件下反应 4h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼;

[0046] (2)将 0.1 克插层二硫化钼加入 100 毫升去离子水中进行超声水解,获得二硫化钼悬浮液;

[0047] (3)将 0.5 克十六烷基三甲基溴化铵加入步骤(2)得到的二硫化钼悬浮液中,在 80℃ 条件下反应 8h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,即获得有机改性二硫化钼纳米片层 T1。

[0048] 如图 2 所示,T1 的 X 射线衍射测试结果表明,其层间距由原料二硫化钼的 0.62 纳米增加至 1.84 纳米,层间距增大显著。如图 3 所示,T1 的傅里叶转换红外光谱结果显示,T1 有明显的氮-氢和碳-氢吸收峰(即有机改性剂的吸收峰),可较好地分散在有机溶剂中。

[0049] 实施例 2

[0050] (1)将 0.006 摩尔层状二硫化钼与 36 毫升 0.5 摩尔/升正丁基锂的正己烷溶液混合放入 50 毫升反应釜中,在 80℃ 条件下反应 6h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼;

[0051] (2)与实施例 1 步骤(2)相同;

[0052] (3)将 0.6 克十二烷基磺酸钠加入步骤(2)得到的二硫化钼悬浮液中,在 60℃ 条件下反应 6h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,即获得有机改性二硫化钼纳米片层 T2。

[0053] 如图 4 所示,T2 的 X 射线衍射测试结果表明,其层间距由原料二硫化钼的 0.62 纳米增加至 1.57 纳米,层间距增大显著。如图 5 所示,T2 的傅里叶转换红外光谱结果显示,T2 有明显的硫酸根和碳-氢吸收峰(即有机改性剂的吸收峰),可较好地分散在有机溶剂中。

[0054] 实施例 3

[0055] 步骤(1)和(2)与实施例 1 的步骤(1)和(2)相同;

[0056] (3)将 0.4 克三聚氰胺磷酸盐加入步骤(2)得到的二硫化钼悬浮液中,在 90℃ 条件下反应 4h,将得到的产物离心、洗涤并真空干燥,即获得有机改性二硫化钼纳米片层 T3。

[0057] 如图 6 所示,T3 的 X 射线衍射测试结果表明,其层间距由原料二硫化钼的 0.62 纳

米增加至 1.29 纳米,层间距增大显著。如图 7 所示, T3 的傅里叶转换红外光谱结果显示, T3 有明显的磷-氧、氮-氢和碳-氢吸收峰(即有机改性剂的吸收峰),可较好地分散在有机溶剂中。

[0058] 实施例 4

[0059] (1)将 0.004 摩尔层状二硫化钼与 36 毫升 0.5 摩尔/升正丁基锂的正己烷溶液混合放入 50 毫升反应釜中,在 80℃条件下反应 4h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼;

[0060] (2)将 0.1 克插层二硫化钼加入 100 毫升去离子水中进行超声水解,获得二硫化钼悬浮液;

[0061] (3)将 0.8 克二茂铁溶于 200 毫升四氯化碳后加入步骤(2)得到的二硫化钼悬浮液中,在 80℃条件下反应 8h,将得到的产物离心、洗涤并真空干燥,即获得有机改性二硫化钼纳米片层 T4。

[0062] 如图 8 所示, T4 的 X 射线衍射测试结果表明,其层间距由原料二硫化钼的 0.62 纳米增加至 1.15 纳米,层间距增大显著。

[0063] 实施例 5

[0064] (1)将 0.004 摩尔层状二硫化钼与 36 毫升 0.67 摩尔/升正丁基锂的正己烷溶液混合放入 50 毫升反应釜中,在 60℃条件下反应 6h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼;

[0065] (2)将 1.0g 插层二硫化钼加入 1000 毫升去离子水中进行超声水解,获得二硫化钼悬浮液;

[0066] (3)将 3.0 克十六烷基三甲基溴化铵与十八烷基三甲基氯化铵混合物加入步骤(2)得到的二硫化钼悬浮液中,在 60℃条件下反应 10h,将得到的产物离心、洗涤并真空干燥,即获得有机改性二硫化钼纳米片层 T5。

[0067] 对 T5 进行 X 射线衍射测试及傅里叶转换红外光谱检测,结果显示, T5 层间距增大显著,有明显的有机改性剂的吸收峰,可较好地分散在有机溶剂中。

[0068] 实施例 6

[0069] (1)将 0.003 摩尔层状二硫化钼与 36 毫升 0.42 摩尔/升正氢氧化锂的乙二醇溶液混合放入 50 毫升反应釜中,在 50℃条件下反应 4h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,得到插层二硫化钼;

[0070] (2)将 0.5g 插层二硫化钼加入 500 毫升去离子水中进行超声水解,获得二硫化钼悬浮液;

[0071] (3)将 5.0g 十八烷基三甲基氯化铵加入步骤(2)得到的二硫化钼悬浮液中,在 80℃条件下反应 6h,将得到的产物离心、洗涤并真空干燥,即获得有机改性二硫化钼纳米片层 T6。

[0072] 对 T6 进行 X 射线衍射测试及傅里叶转换红外光谱检测,结果显示, T6 层间距增大显著,有明显的有机改性剂的吸收峰,可较好地分散在有机溶剂中。

[0073] 实施例 7

[0074] (1)将 0.006 摩尔层状二硫化钼与 36 毫升 1.0 摩尔/升正丁基锂的正己烷溶液混合放入 50 毫升反应釜中,在 100℃条件下反应 2h,将得到的产物离心、洗涤并干燥,得到插

层二硫化钼；

[0075] (2) 将 0.25 克插层二硫化钼加入 250 毫升去离子水中进行超声水解, 获得二硫化钼悬浮液；

[0076] (3) 将 0.5 克十六烷基三甲基溴化铵加入步骤(2)得到的二硫化钼悬浮液中, 在 80℃条件下反应 8h, 将得到的产物离心、洗涤并真空干燥, 即获得有机改性二硫化钼纳米片层 T7。

[0077] 对 T7 进行 X 射线衍射测试及傅里叶转换红外光谱检测, 结果显示, T7 层间距增大显著, 有明显的有机改性剂的吸收峰, 可较好地分散在有机溶剂中。

[0078] 对比实验：

[0079] 将 0.6g T1 超声分散于 300ml N,N-二甲基甲酰胺中, 再加入 20 克聚苯乙烯粒子, 于 90℃下搅拌反应 24h, 将反应产物导入模具中在烘箱中干燥以去除 N,N-二甲基甲酰胺溶剂, 获得有机改性二硫化钼纳米片层制备二硫化钼聚合物纳米复合材料 S1。

[0080] 将 0.6g 未经有机改性二硫化钼超声分散于 300ml N,N-二甲基甲酰胺中, 再加入 20 克聚苯乙烯粒子, 于 90℃下搅拌反应 24h, 将反应产物导入模具中在烘箱中干燥以去除 N,N-二甲基甲酰胺溶剂, 获得未经有机改性二硫化钼纳米片层制备二硫化钼聚合物纳米复合材料 S2。

[0081] 如图 9 所示, A 所指的 S1 中的二硫化钼纳米片层, 其在纳米复合材料中呈现典型的剥离结构, 能更好的发挥片层的隔热隔氧作用, 明显提高纳米复合材料的热稳定性及阻燃性能, 同时呈剥离结构分散在聚合物中的片层能有效的提高聚合物材料的力学性能。

[0082] 如图 10 所示, B 所指为 S2 中的二硫化钼片层, 可以看出二硫化钼片层是团聚在一起的, 不能发挥片层结构的阻隔作用, 也不能提高聚合物材料的力学性能。

[0083] 虽然本发明是结合以上实施例进行描述的, 但本发明并不被限定于上述实施例, 而只受所附权利要求的限定, 本领域普通技术人员能够容易地对其进行修改和变化, 但并不离开本发明的实质构思和范围。

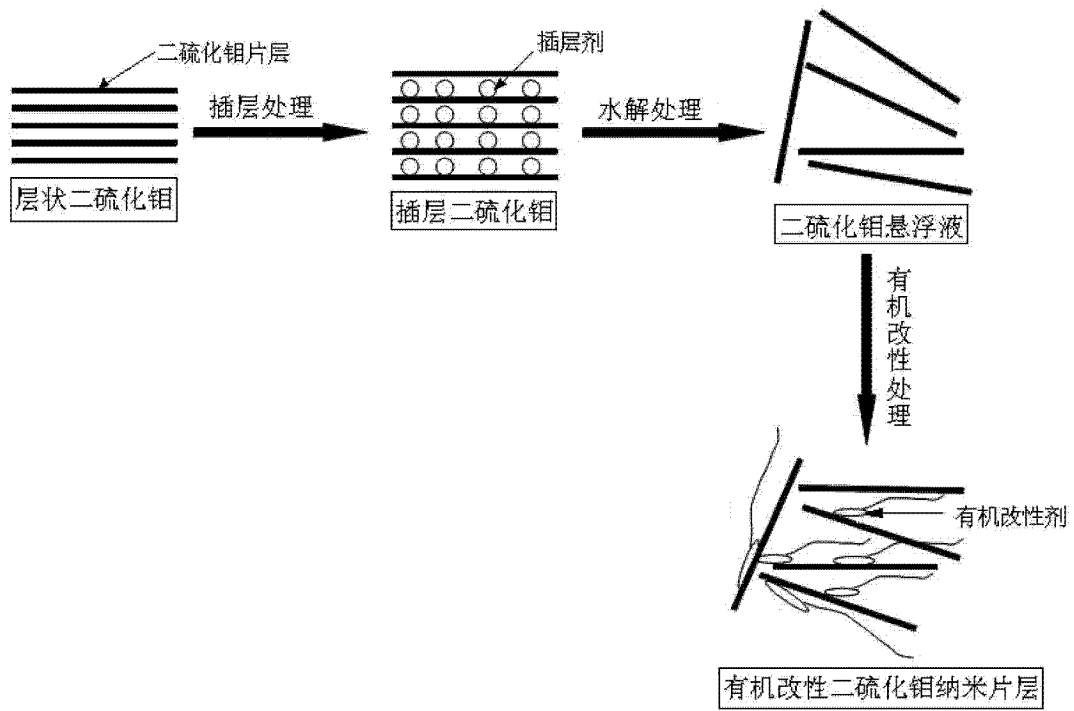


图 1

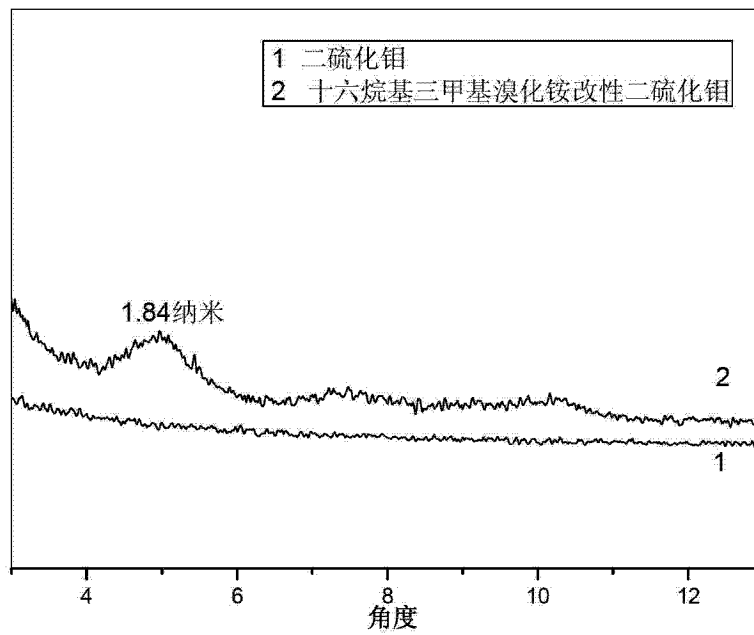


图 2

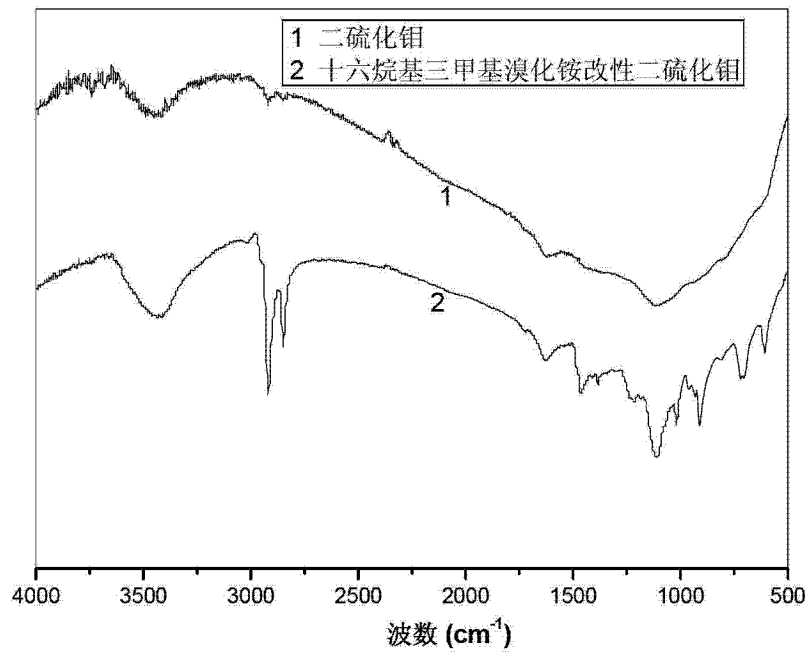


图 3

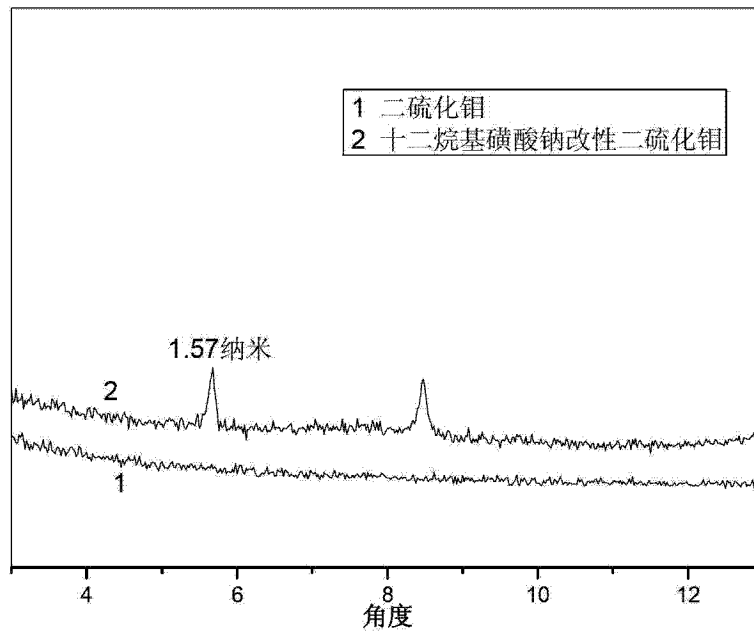


图 4

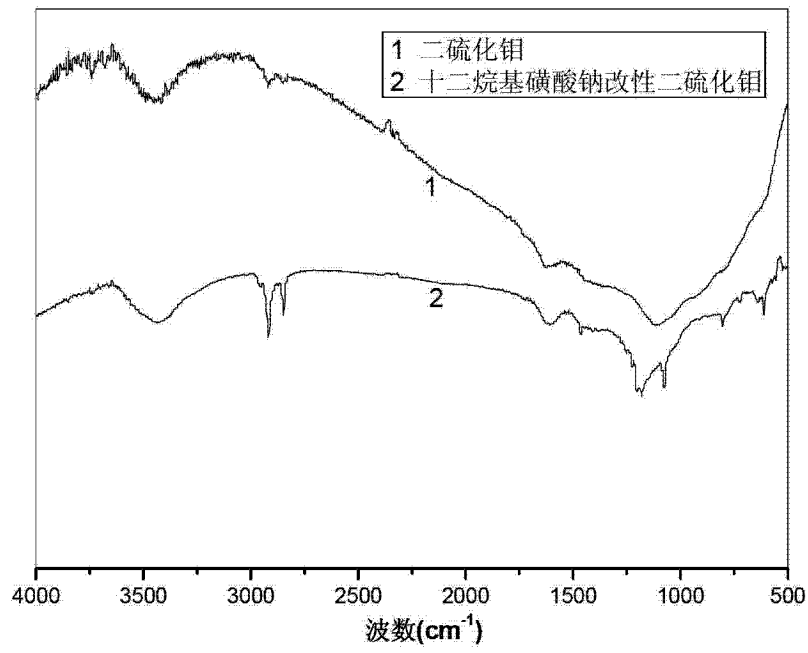


图 5

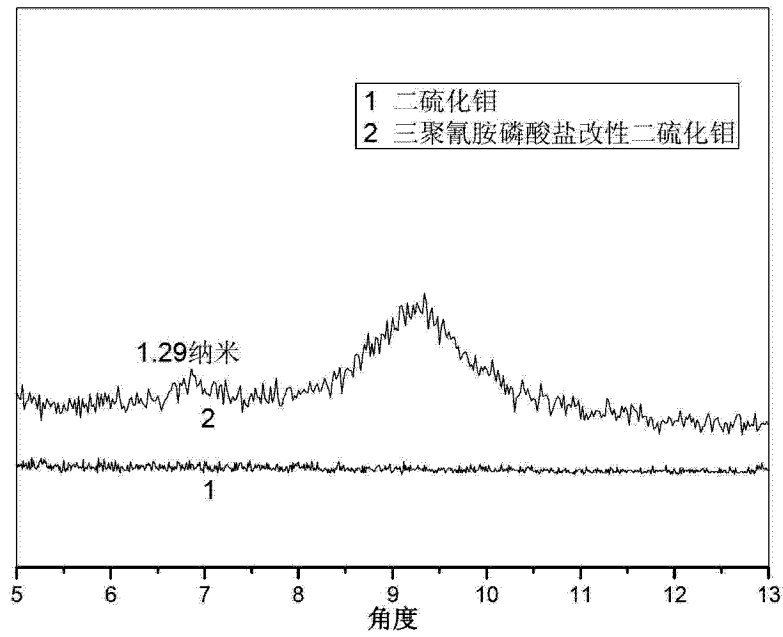


图 6

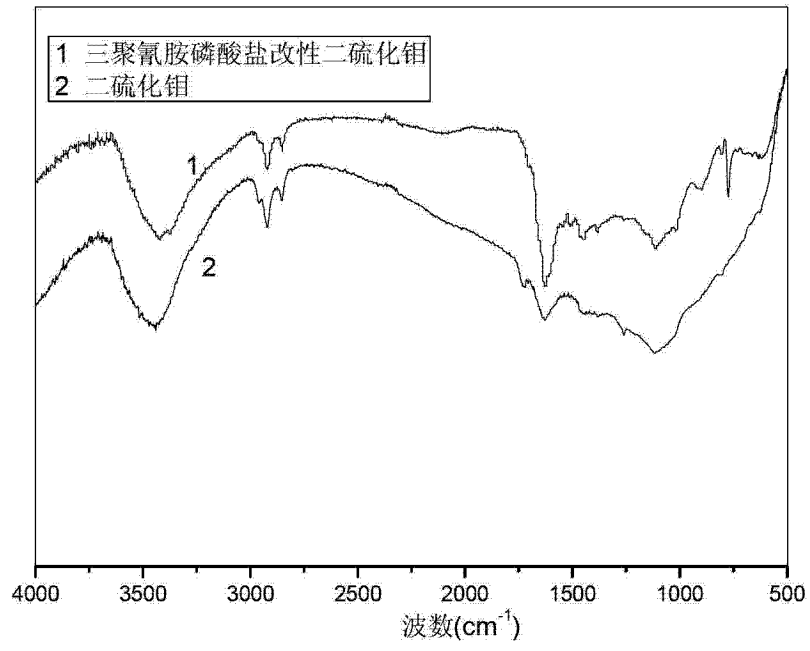


图 7

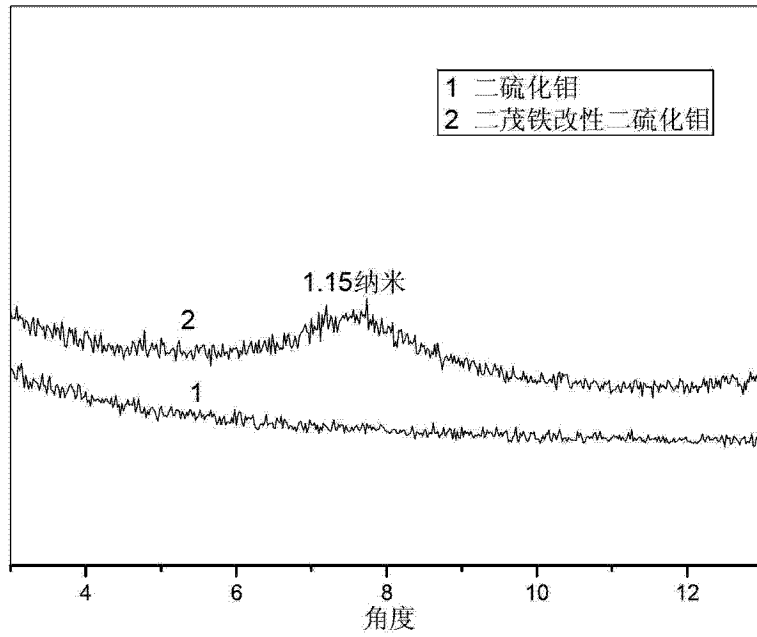


图 8

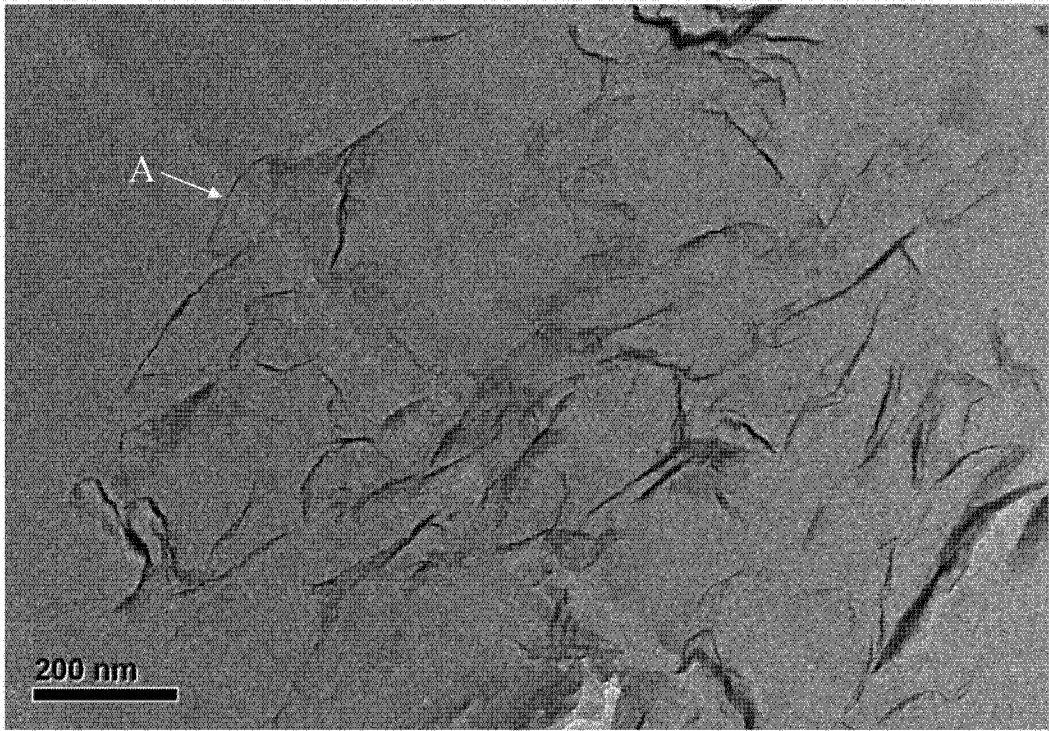


图 9

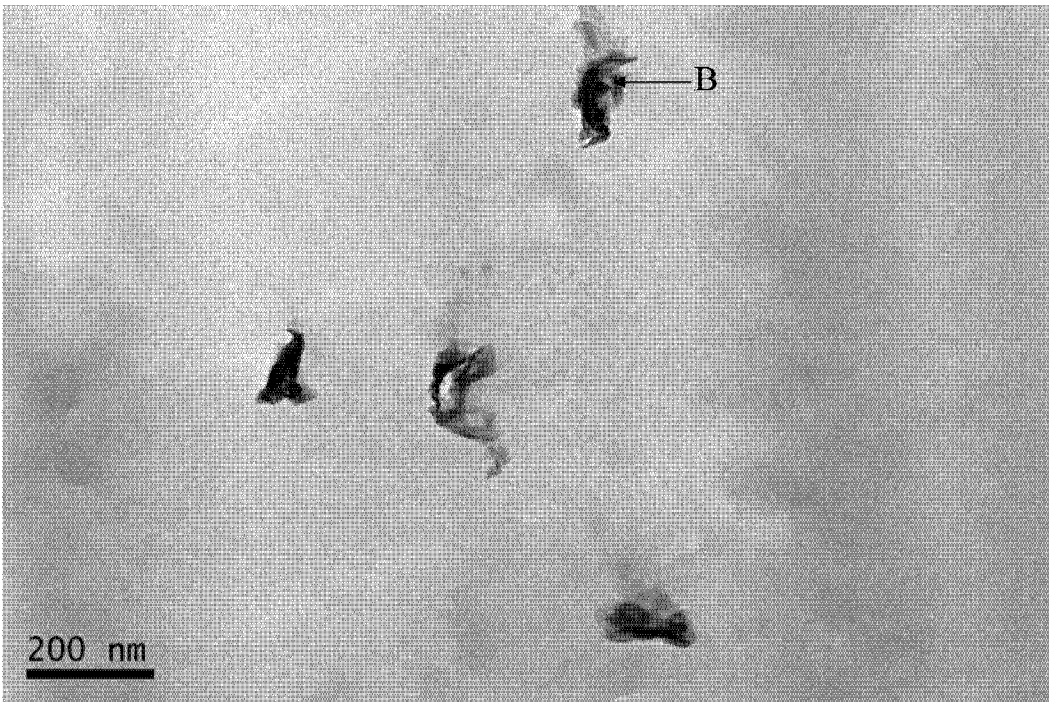


图 10