



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103242524 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201310182916. 9

审查员 刘宏伟

(22) 申请日 2013. 05. 16

(73) 专利权人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城人民北路 2999 号

(72) 发明人 沈青 顾洲杰 陈旅飞 蒋林海

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所 31233

代理人 黄志达

(51) Int. Cl.

C08G 73/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102050947 A, 2011. 05. 11,

CN 1850880 A, 2006. 10. 25,

US 6805816 B1, 2004. 10. 19,

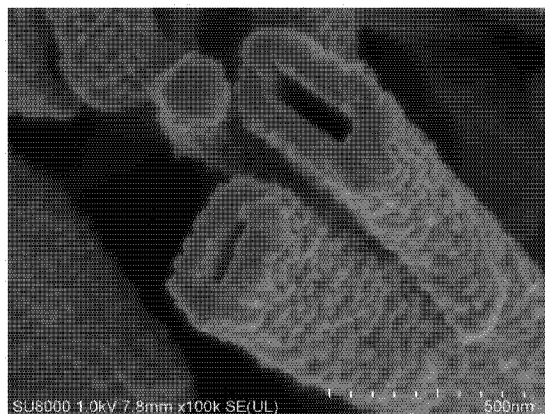
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法,包括:(1)将苯胺与柠檬酸混合,然后加入去离子水,搅拌溶解后得混合溶液,加入 α 、 β 、 γ -环糊精中的任意一种,搅拌后超声;(2)在0-10℃恒温水浴中,将过硫酸铵溶液迅速倒入步骤(1)所得的溶液中,快速搅拌后静置反应1-24h,最后洗涤、干燥,即得聚苯胺纳米管。本发明分别以 α 、 β 、 γ -环糊精为软模板,可以得到合成孔形状不同的聚苯胺纳米管,制备方法简单,后处理容易;本发明得到的合成孔形状不同的聚苯胺纳米管在抗静电、防腐蚀涂料,电磁屏蔽材料,太阳能材料等众多领域中有着巨大的应用前景。



1. 一种以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法,包括:

(1) 将苯胺与柠檬酸混合,然后加入去离子水,搅拌溶解后得混合溶液,加入 α 、 β 、 γ -环糊精中的任意一种,搅拌后超声;其中混合溶液的 pH 值为 2-6;混合溶液中苯胺的浓度为 0.1-1.0mol/L,柠檬酸的浓度为 0.01-0.1mol/L;苯胺与 α 、 β 、 γ -环糊精中任意一种的摩尔比为 1-30 : 1-10;苯胺与柠檬酸的摩尔比为 1-30 : 1-10;

(2) 在 0-10℃恒温水浴中,将过硫酸铵溶液迅速倒入步骤(1)所得的溶液中,快速搅拌后静置反应 1-24h,最后洗涤、干燥,即得聚苯胺纳米管。

2. 根据权利要求 1 所示的一种以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的过硫酸铵溶液的浓度为 0.1-1.0mol/L。

3. 根据权利要求 1 所示的一种以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的过硫酸铵与苯胺的摩尔比为 1-30 : 1-30。

4. 根据权利要求 1 所示的一种以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法,其特征在于:步骤(2)中所述洗涤为将所得产物用丙酮和去离子水洗涤至滤液无色。

5. 根据权利要求 1 所示的一种以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的干燥为在 40-60℃真空干燥 1-24h。

以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚苯胺纳米材料的制备领域,特别涉及一种以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法。

背景技术

[0002] 聚苯胺是一种导电功能高分子,因具有合成简便、成本低、导热性好和环境稳定性好等优点而被用于抗静电、防腐蚀涂料,电磁屏蔽材料,太阳能材料等众多领域。而聚苯胺纳米材料作为低维材料,具有纳米材料的尺寸效应、量子效应等赋予其特殊的物理化学性能,因此聚苯胺纳米材料的合成及应用研究已经引起了科研人员的极大兴趣,已经成为了导电功能高分子领域的热点之一。

[0003] 一些研究表明,研制聚苯胺纳米管是聚苯胺研究中的一个热点。

[0004] α 、 β 、 γ -环糊精分别是 6,7,8 个 D (+) —吡喃型葡萄糖组成的环状低聚物,其分子呈上宽下窄、两端开口、中空筒状物,腔内部呈相对疏水性,而所有羟基则在分子外部。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法,该方法操作简单,可以得到合成孔形状不同的导电聚苯胺纳米管。

[0006] 本发明的一种以环糊精为模板制备聚苯胺纳米管的方法,包括:

[0007] (1) 将苯胺与柠檬酸混合,然后加入去离子水,搅拌溶解后得混合溶液,加入 α 、 β 、 γ -环糊精中的任意一种,搅拌后超声,使苯胺尽可能附着在环糊精内腔壁和外腔壁上;

[0008] (2) 在 0-10℃ 恒温水浴中,将过硫酸铵溶液迅速倒入步骤(1)所得的溶液中,快速搅拌后静置反应 1-24h,最后洗涤、干燥,即得聚苯胺纳米管。

[0009] 步骤(1)所得的混合溶液的 pH 值为 2-6。

[0010] 步骤(1)所得的混合溶液中苯胺的浓度为 0.1-1.0mol/L,柠檬酸的浓度为 0.01-0.1mol/L。

[0011] 步骤(1)中所述的苯胺与 α 、 β 、 γ -环糊精中的任意一种的摩尔比为 1-30 : 1-10。

[0012] 步骤(1)中所述的苯胺与柠檬酸的摩尔比为 1-30 : 1-10。

[0013] 步骤(2)中所述的过硫酸铵溶液的浓度为 0.1-1.0mol/L。

[0014] 步骤(2)中所述的过硫酸铵与苯胺的摩尔比为 1-30 : 1-30。

[0015] 步骤(2)中所述洗涤为将所得产物用丙酮和去离子水洗涤至滤液无色。

[0016] 步骤(2)中所述的干燥为在 40-60℃ 真空干燥 1-24h。

[0017] 本发明的聚苯胺纳米管是用 α 、 β 、 γ -环糊精为软模板,将苯胺分别与三种不同孔径的环糊精在柠檬酸溶液中混匀,使苯胺尽可能附着在三种环糊精内腔壁和外腔壁上,

用过硫酸铵氧化聚合得到。

[0018] 本发明所述的是一种简便合成孔形状不同的导电聚苯胺纳米管的技术。

[0019] 本发明所用的柠檬酸量控制溶液 pH 为 2-6。

[0020] 本发明所制备出的不同形状孔聚苯胺纳米管具有合成条件简单、后处理容易，成孔有效的特点。在抗静电、防腐蚀涂料，电磁屏蔽材料，太阳能材料等众多领域中有着巨大的应用前景。

[0021] 本发明提供了一种以 α 、 β 、 γ -环糊精为模板，制造不同形状孔的聚苯胺纳米管的技术。比较附图 1-4 可以发现后图 2-4 所示的纳米孔聚苯胺纤维具有明显的不同形状孔的管状特征。

[0022] 有益效果：

[0023] (1) 本发明分别以 α 、 β 、 γ -环糊精为软模板，可以得到合成孔形状不同的聚苯胺纳米管，制备方法简单，后处理容易；

[0024] (2) 本发明得到的合成孔形状不同的聚苯胺纳米管在抗静电、防腐蚀涂料，电磁屏蔽材料，太阳能材料等众多领域中有着巨大的应用前景。

附图说明

[0025] 图 1 为不加任何一种环糊精作为空白实验后得到的聚苯胺纤维 SEM 图；

[0026] 图 2 为加了 α -环糊精后得到的条形纳米孔聚苯胺纤维 SEM 图；

[0027] 图 3 为加了 β -环糊精后得到的方形纳米孔聚苯胺纤维 SEM 图；

[0028] 图 4 为加了 γ -环糊精后得到的三角形纳米孔聚苯胺纤维 SEM 图。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0030] 实施例 1

[0031] 本实验的各原料的摩尔比是苯胺： α -环糊精：柠檬酸：过硫酸铵 = 1-30：1-10：1-10：1-30，所述的柠檬酸为掺杂酸；

[0032] (1) 按原料配比将苯胺与柠檬酸混合后加入去离子水，在室温条件下磁力搅拌 0.5h，得到苯胺浓度为 0.5mol/L，柠檬酸浓度为 0.5mol/L，溶液 pH 为 2-6 的混合溶液；

[0033] (2) 按原料配比将 α -环糊精加入到以上溶液中，在室温条件下磁力搅拌 1-3h，再超声 10-60min，使苯胺尽可能附着在三种环糊精内腔壁和外腔壁上；

[0034] (3) 在 0-10℃ 恒温水浴中，将浓度为 0.5mol/L 的过硫酸铵溶液迅速倒入步骤(2)所述的溶液中，迅速搅拌 10-60min，停止搅拌，静置反应 1-24h；然后将得到的产物用丙酮，去离子水洗涤至滤液无色，最后在 40-60℃ 真空干燥 1-24h，即得纳米孔聚苯胺纳米管。

[0035] 上述所得纳米孔聚苯胺纤维 SEM 图如图 2 所示，可见所得纳米孔聚苯胺纤维为条形。

[0036] 实施例 2

[0037] 本实验的各原料的摩尔比是苯胺： β -环糊精：柠檬酸：过硫酸铵=1-30：1-10：1-10：1-30，所述的柠檬酸为掺杂酸；

[0038] (1) 按原料配比将苯胺与柠檬酸混合后加入去离子水，在室温条件下磁力搅拌 0.5h，得到苯胺浓度为 0.5mol/L，柠檬酸浓度为 0.5mol/L，溶液 pH 为 2-6 的混合溶液；

[0039] (2) 按原料配比将 β -环糊精加入到以上溶液中，在室温条件下磁力搅拌 1-3h，再超声 10-60min，使苯胺尽可能附着在三种环糊精内腔壁和外腔壁上；

[0040] (3) 在 0-10℃ 恒温水浴中，将浓度为 0.5mol/L 的过硫酸铵溶液迅速倒入步骤(2)所述的溶液中，迅速搅拌 10-60min，停止搅拌，静置反应 1-24h；然后将得到的产物用丙酮，去离子水洗涤至滤液无色，最后在 40-60℃ 真空干燥 1-24h，即得聚苯胺纳米管。

[0041] 上述所得纳米孔聚苯胺纤维 SEM 图如图 3 所示，可见所得纳米孔聚苯胺纤维为方形。

[0042] 实施例 3

[0043] 本实验的各原料的摩尔比是苯胺： γ -环糊精：柠檬酸：过硫酸铵=1-30：1-10：1-10：1-30，所述的柠檬酸为掺杂酸；

[0044] (1) 按原料配比将苯胺与柠檬酸混合后加入去离子水，在室温条件下磁力搅拌 0.5h，得到苯胺浓度为 0.5mol/L，柠檬酸浓度为 0.5mol/L，溶液 pH 为 2-6 的混合溶液；

[0045] (2) 按原料配比将 γ -环糊精加入到以上溶液中，在室温条件下磁力搅拌 1-3h，再超声 10-60min，使苯胺尽可能附着在三种环糊精内腔壁和外腔壁上；

[0046] (3) 在 0-10℃ 恒温水浴中，将浓度为 0.5mol/L 的过硫酸铵溶液迅速倒入步骤(2)所述的溶液中，迅速搅拌 10-60min，停止搅拌，静置反应 1-24h；然后将得到的产物用丙酮，去离子水洗涤至滤液无色，最后在 40-60℃ 真空干燥 1-24h，即得聚苯胺纳米管。

[0047] 上述所得纳米孔聚苯胺纤维 SEM 图如图 4 所示，可见所得纳米孔聚苯胺纤维为三角形。

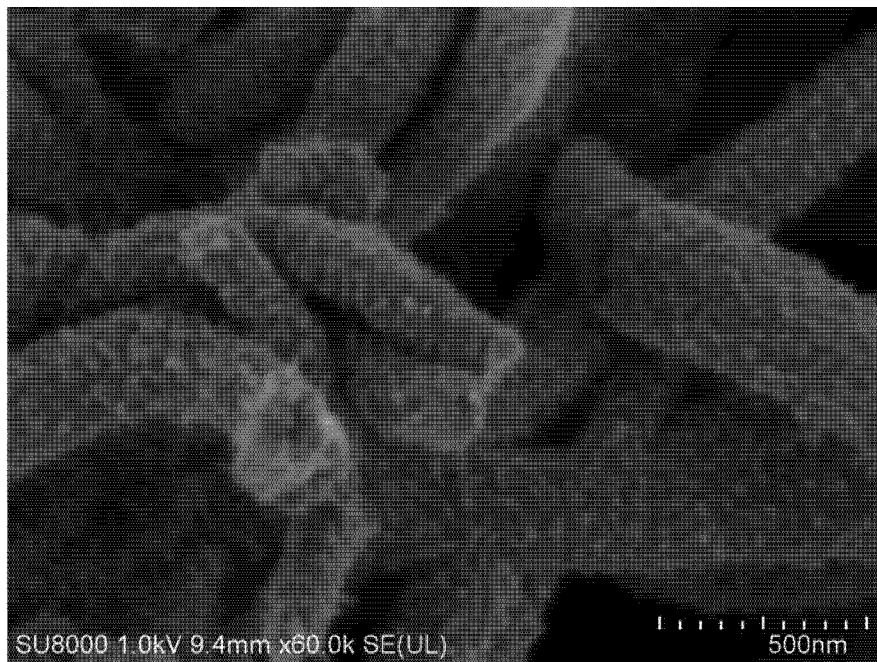


图 1

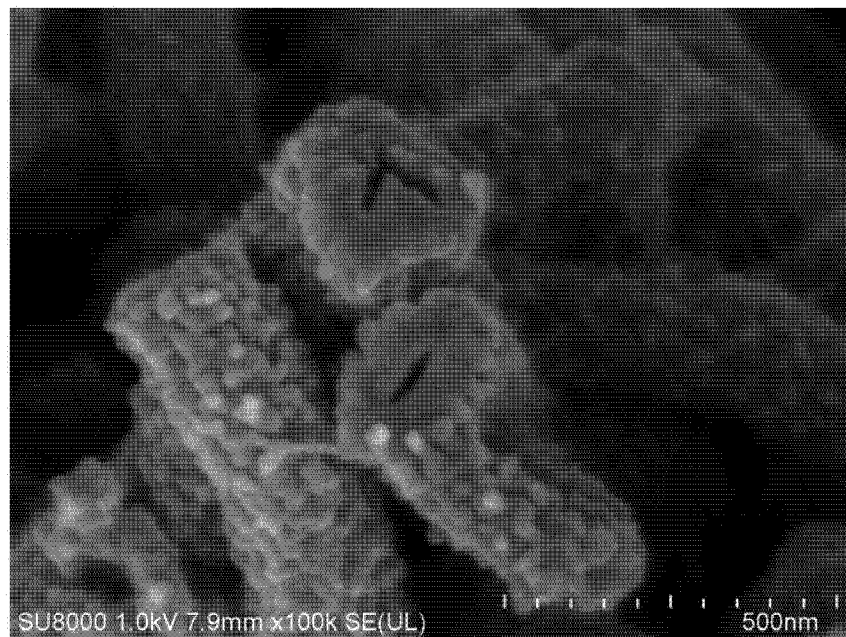


图 2

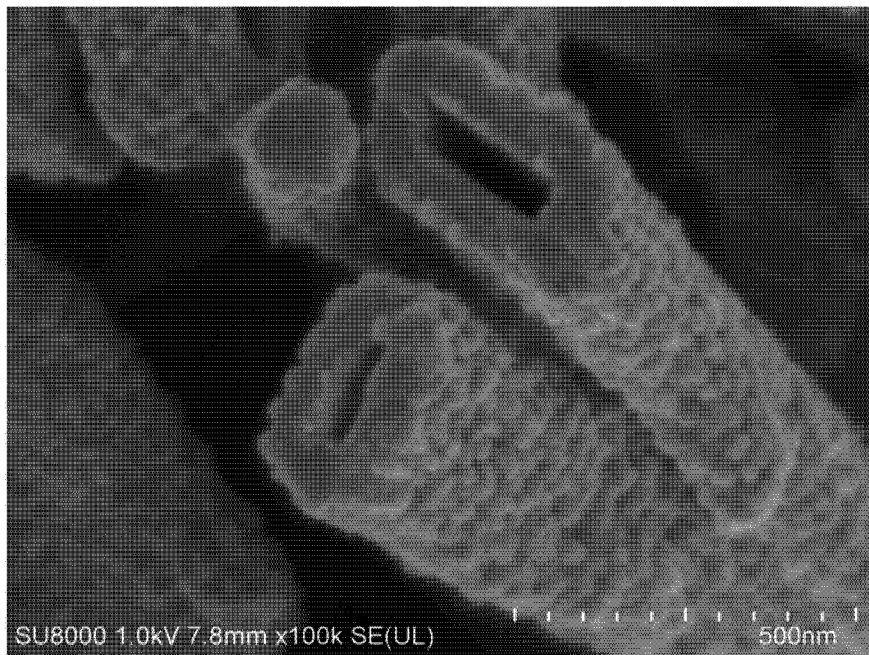


图 3

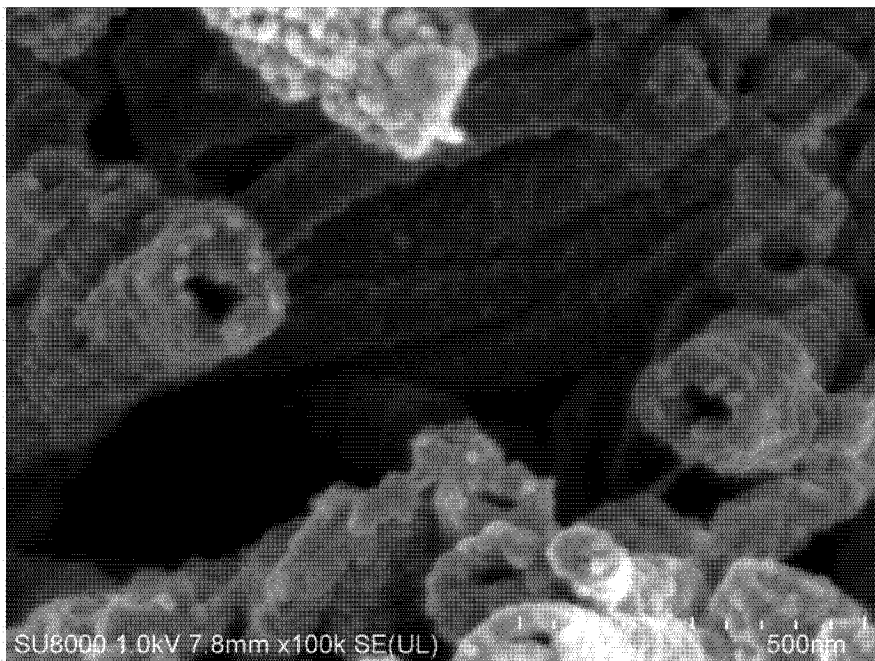


图 4