



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105754276 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201610177494.X

C08K 9/02(2006.01)

(22)申请日 2016.03.25

C08K 7/00(2006.01)

(71)申请人 惠州学院

C08K 3/04(2006.01)

地址 516007 广东省惠州市惠城区演达大道46号

C08K 5/45(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

(72)发明人 梁浩 解芳 封科军 冯颖 朱庆英

(74)专利代理机构 广州三环专利代理有限公司 44202

代理人 温旭

(51)Int.Cl.

C08L 33/12(2006.01)

C08L 25/06(2006.01)

C08L 69/00(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

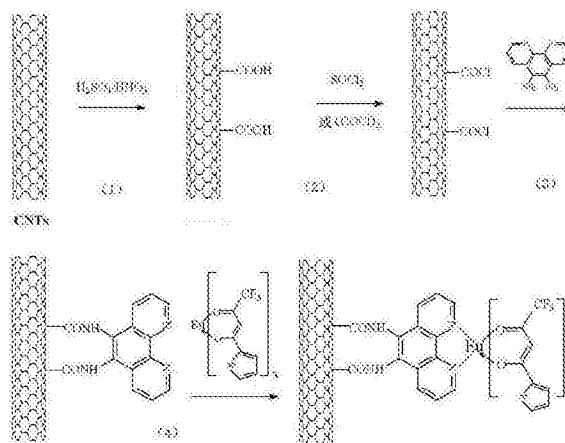
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及光学传感材料技术领域,具体公开了一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料的制备方法,本发明的制备方法在碳纳米管表面键合具有荧光效应的Eu(TTA)3(H2O)2,并将这种表面修饰铕化合物的碳纳米管分散到聚合物中,制备同时具有稀土离子发光特性和碳纳米管优异性能的新型温度荧光响应薄膜材料;本发明将发光的铕化合物、碳纳米管与聚合物结合,不仅可以获得同时具有稀土离子发光特性和碳纳米管优异性能的新型温度荧光响应薄膜材料,而且该方法操作简单,所制备的材料性能稳定。



1. 一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、将一定量的碳纳米管放入浓 $H_2SO_4$ 和 $HNO_3$ 的混合液中,在超声波振荡和机械搅拌作用下,20~40℃处理2~6h,然后用大量去离子水洗涤至中性,在50~60℃下真空干燥6~12h;

步骤2、将步骤1得到的碳纳米管加入20~60份酰氯化试剂中,在超声振荡下加热到60℃,回流24h,之后减压蒸馏除去多余的酰氯化试剂;

步骤3、将步骤2得到的碳纳米管加入50~100份10wt%的5,6-二氨基-1,10-邻菲罗啉-二甲基甲酰胺溶液中,70~90℃磁力搅拌反应12~24h,过滤,用无水乙醇洗涤,60~70℃真空干燥3~6h;

步骤4、将步骤3得到的碳纳米管和1~5份 $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$ ,加入到乙醇溶液中,加热回流反应24~48h后,用无水乙醇洗涤,60~70℃真空干燥3~6h;

步骤5、将步骤4得到的碳纳米管超声分散10~30min于聚合物溶液中,使用旋涂机在基片上旋涂,转速1000~2000转/分,在红外灯下干燥20~30min,得到具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料。

2. 根据权利要求1所述的一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料的制备方法,其特征在于:步骤1中所述浓 $H_2SO_4$ 和 $HNO_3$ 的体积比为3:1。

3. 根据权利要求1所述的一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料的制备方法,其特征在于:步骤1中所述的碳纳米管为单壁碳纳米管,外径为1~2nm,长度为5~20 $\mu m$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料的制备方法,其特征在于:步骤2中所述的酰氯化试剂为氯化亚砷,草酰氯中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料的制备方法,其特征在于:步骤5中所述的聚合物溶液为聚甲基丙烯酸甲酯-环己酮、聚甲基丙烯酸甲酯-丙酮、聚苯乙烯-四氢呋喃、聚苯乙烯-二甲基甲酰胺、聚苯乙烯-氯仿、聚碳酸酯-氯仿、聚碳酸酯-二氯甲烷中的至少一种。

6. 一种如权利要求1~5任意一项所述的制备方法制得的具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料。

## 一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光学传感材料技术领域,尤其涉及一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 荧光敏感材料与被测物质或环境相互接触时,由于荧光基团内在的光物理特性被影响,从而使光信号的输出形式发生改变以达到传感目的。荧光传感具有灵敏度高,选择性好,可采集信号丰富等优点,被越来越多地用于离子、气体浓度和温度等的检测。各个领域对荧光传感的广泛要求,使得对于荧光传感材料的研究和开发一直十分活跃,并表现出非常广阔的应用前景。

[0003] 根据荧光基团的类型不同,通常将荧光敏感材料分为基于有机分子荧光的敏感材料和基于稀土离子发光的敏感材料两类。目前大多数荧光传感都是基于有机分子荧光敏感材料,但有机荧光分子有一个缺点,即容易发生“光漂白”现象,这一缺陷限制了其应用范围。

[0004] 与有机荧光发射团相比,稀土荧光敏感材料具有较高的量子产率,较大的Storks位移,较窄的发射谱带,以及更稳定的发光性能,这些特点使其在荧光传感和荧光探针方面具有广阔的应用前景。碳纳米管由于具有优异的物理、化学特性,当其应用在传感方面时,不仅具有纳米材料本身的特性,同时由于其比表面积大、表面活性高、表面可带较多官能团以及良好的生物亲和性等优异性质,对于提高传感器性能和响应信号等具有重大意义。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种以表面修饰铈化合物的碳纳米管/聚合物温度荧光响应薄膜材料的制备方法。

[0006] 为了解决上述技术的问题,本发明采用的技术方案是:将具有荧光效应的铈-噻吩甲酰三氟丙酮化合物( $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ )与碳纳米管结合,并将这种表面修饰铈化合物的碳纳米管分散到聚合物中,得到具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料,本发明的方法具体包括以下述步骤:

[0007] 步骤1、将一定量的碳纳米管放入浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{HNO}_3$ 的混合液中,在超声波振荡和机械搅拌作用下,20~40℃处理2~6h,然后用大量去离子水洗涤至中性,在50~60℃下真空干燥6~12h;

[0008] 步骤2、将步骤1得到的碳纳米管加入20~60份酰氯化试剂中,在超声振荡下加热到60℃,回流24h,之后减压蒸馏除去多余的酰氯化试剂;

[0009] 步骤3、将步骤2得到的碳纳米管加入50~100份10wt%的5,6-二氨基-1,10-邻菲罗啉-二甲基甲酰胺溶液中,70~90℃磁力搅拌反应12~24h,过滤,用无水乙醇洗涤,60~70℃真空干燥3~6h;

[0010] 步骤4、将步骤3得到的碳纳米管和1~5份 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ,加入到乙醇溶液中,加

热回流反应24~48h后,用无水乙醇洗涤,60~70℃真空干燥3~6h;

[0011] 步骤5、将步骤4得到的碳纳米管超声分散10~30min于聚合物溶液中,使用旋涂机在基片上旋涂,转速1000~2000转/分,在红外灯下干燥20~30min,得到具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料。

[0012] 优选的,步骤1中所述浓 $H_2SO_4$ 和 $HNO_3$ 的体积比为3:1。

[0013] 优选的,步骤1中所述的碳纳米管为单壁碳纳米管,外径为1~2nm,长度为5~20 $\mu$ m。

[0014] 优选的,步骤2中所述的酰氯化试剂为氯化亚砷,草酰氯中的至少一种。

[0015] 优选的,步骤5中所述的聚合物溶液为聚甲基丙烯酸甲酯-环己酮、聚甲基丙烯酸甲酯-丙酮、聚苯乙烯-四氢呋喃、聚苯乙烯-二甲基甲酰胺、聚苯乙烯-氯仿、聚碳酸酯-氯仿、聚碳酸酯-二氯甲烷中的至少一种。

[0016] 本发明还提供了一种如上述的制备方法制得的具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料。

[0017] 本发明的制备方法在碳纳米管表面键合具有荧光效应的 $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$ ,并将这种表面修饰铕化合物的碳纳米管分散到聚合物中,制备同时具有稀土离子发光特性和碳纳米管优异性能的新型温度荧光响应薄膜材料。

[0018] 本发明将发光的铕化合物、碳纳米管与聚合物结合,不仅可以获得同时具有稀土离子发光特性和碳纳米管优异性能的新型温度荧光响应薄膜材料,而且该方法操作简单,所制备的材料性能稳定。

## 附图说明

[0019] 图1为表面修饰铕化合物的碳纳米管的合成路线图。

[0020] 图2为实施例1制备的聚合物薄膜在不同温度下的荧光光谱曲线。

## 具体实施方式

[0021] 实施例1:

[0022] 一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0023] 1、将1g碳纳米管放入浓 $H_2SO_4$ 和 $HNO_3$ 的混合液(体积比为3:1)中,在超声波振荡和机械搅拌作用下,30℃处理3h,然后用大量去离子水洗涤至中性,50℃真空干燥6h;

[0024] 2、将1得到的碳纳米管加入25g氯化亚砷中,在超声振荡下加热到60℃,回流24h,之后减压蒸馏除去多余的酰氯化试剂;

[0025] 3、将2得到的碳纳米管加入60g10wt%的5,6-二氨基-1,10-邻菲罗啉-二甲基甲酰胺溶液中,80℃磁力搅拌反应12h,过滤,用无水乙醇洗涤,65℃真空干燥5h;

[0026] 4、将3得到的碳纳米管和1.5g $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$ ,加入到乙醇溶液中,加热回流反应24h,用无水乙醇洗涤,60℃真空干燥4h;

[0027] 5、将4得到的碳纳米管超声分散15min于聚甲基丙烯酸甲酯-环己酮溶液中,使用旋涂机在基片上旋涂,转速1000转/分,在红外灯下干燥20min,得到具有温度荧光响应的薄膜材料。

[0028] 实施例2:

[0029] 一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0030] 1、将2g碳纳米管放入浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{HNO}_3$ 的混合液(体积比为3:1)中,在超声波振荡和机械搅拌作用下,40℃处理6h,然后用大量去离子水洗涤至中性,55℃真空干燥10h;

[0031] 2、将1得到的碳纳米管加入40g草酰氯中,在超声振荡下加热到60℃,回流24h,之后减压蒸馏除去多余的酰氯化试剂;

[0032] 3、将2得到的碳纳米管加入120g10wt%的5,6-二氨基-1,10-邻菲罗啉-二甲基甲酰胺溶液中,70℃磁力搅拌反应20h,过滤,用无水乙醇洗涤,65℃真空干燥6h;

[0033] 4、将3得到的碳纳米管和5g $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ,加入到乙醇溶液中,加热回流反应36h,用无水乙醇洗涤,70℃真空干燥3h;

[0034] 5、将4得到的碳纳米管超声分散20min于聚苯乙烯-氯仿溶液中,使用旋涂机在基片上旋涂,转速1500转/分,在红外灯下干燥20min,得到具有温度荧光响应的薄膜材料。

[0035] 实施例3:

[0036] 一种具有温度荧光响应的聚合物薄膜材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0037] 1、将1.5g碳纳米管放入浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{HNO}_3$ 的混合液(体积比为3:1)中,在超声波振荡和机械搅拌作用下,35℃处理4h,然后用大量去离子水洗涤至中性,60℃真空干燥8h;

[0038] 2、将1得到的碳纳米管加入75g氯化亚砷中,在超声振荡下加热到60℃,回流24h,之后减压蒸馏除去多余的酰氯化试剂;

[0039] 3、将2得到的碳纳米管加入100g10wt%的5,6-二氨基-1,10-邻菲罗啉-二甲基甲酰胺溶液中,90℃磁力搅拌反应16h,过滤,用无水乙醇洗涤,70℃真空干燥3h;

[0040] 4、将3得到的碳纳米管和2.5g $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ,加入到乙醇溶液中,加热回流反应48h,用无水乙醇洗涤,65℃真空干燥5h;

[0041] 5、将4得到的碳纳米管超声分散30min于聚碳酸酯-二氯甲烷溶液中,使用旋涂机在基片上旋涂,转速2000转/分,在红外灯下干燥30min,得到具有温度荧光响应的薄膜材料。

[0042] 本发明所述的5,6-二氨基-1,10-邻菲罗啉为商品化试剂, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 为商品化试剂,也可以按照《美国化学会会志》(J. Am. Chem. Soc. 1964年86卷5117页)中所述的方法制备。

[0043] 本发明的制备方法在碳纳米管表面键合具有荧光效应的 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ,并将这种表面修饰铕化合物的碳纳米管分散到聚合物中,制备同时具有稀土离子发光特性和碳纳米管优异性能的新型温度荧光响应薄膜材料。

[0044] 以上对本发明实施例所提供的技术方案进行了详细介绍,本文中应用了具体个例对本发明实施例的原理以及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只适用于帮助理解本发明实施例的原理;同时,对于本领域的一般技术人员,依据本发明实施例,在具体实施方式以及应用范围上均会有改变之处,综上所述,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

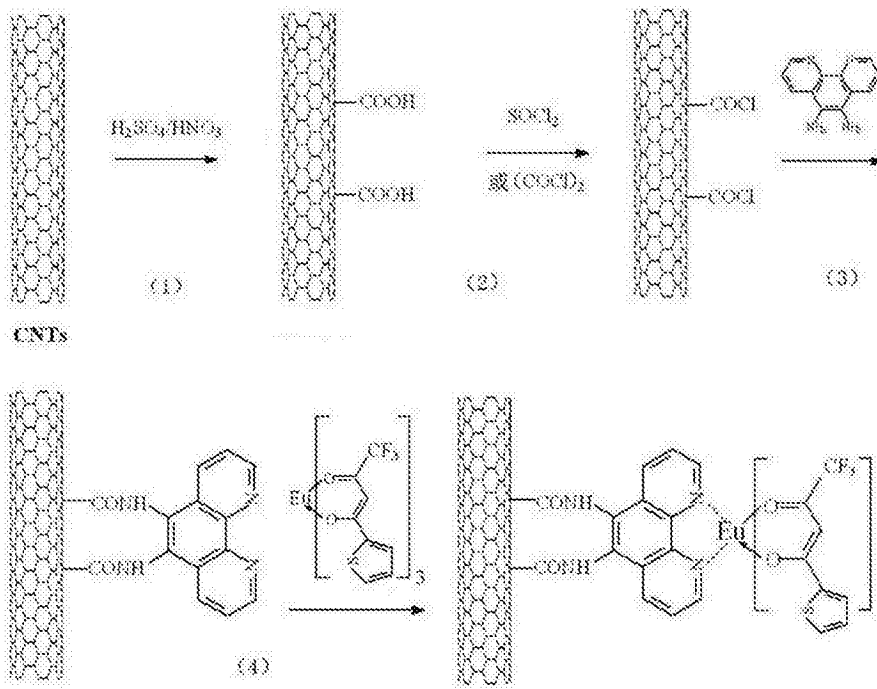


图1

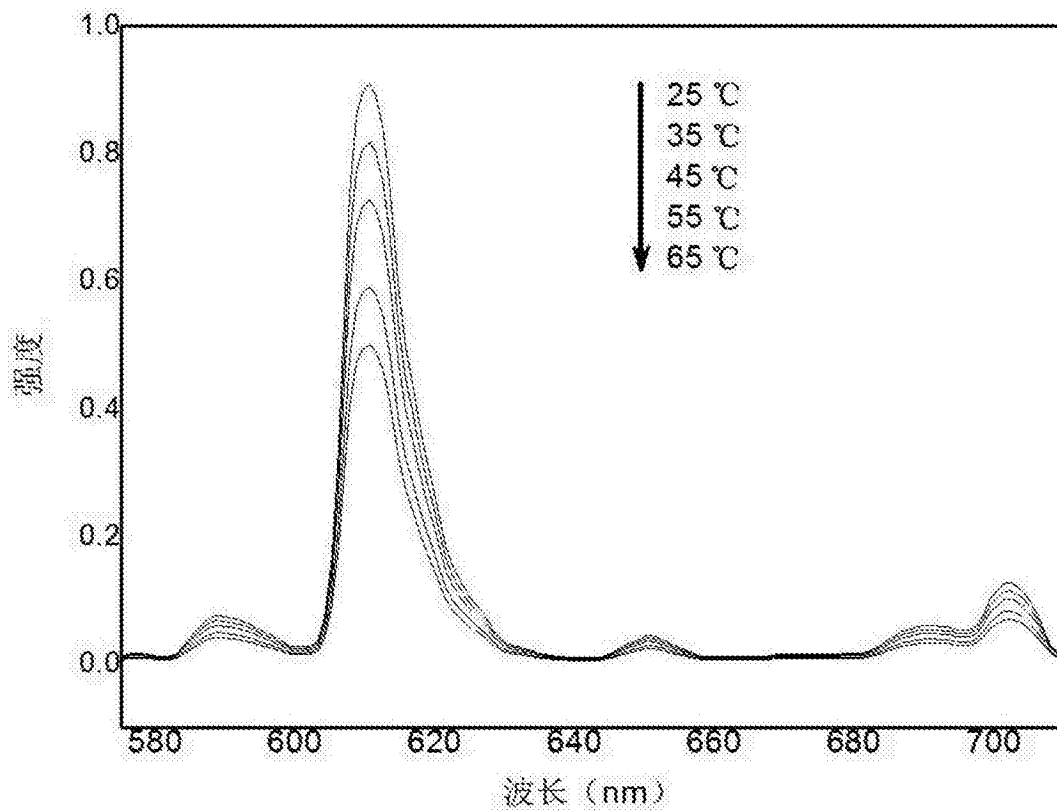


图2