

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610113394.7

[51] Int. Cl.

C08L 65/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年5月27日

[11] 授权公告号 CN 100491466C

[22] 申请日 2006.9.27

[21] 申请号 200610113394.7

[73] 专利权人 北京交通大学

地址 100044 北京市海淀区西直门外上园村3号

[72] 发明人 朱红 郭洪范

[56] 参考文献

CN1577661 A 2005.2.9

US6491789 2002.12.10

CN1594433 A 2005.3.16

JP2004253326 2004.9.9

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 北京市商泰律师事务所

代理人 李鸿华 毛燕生

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

[54] 发明名称

一种制备聚噻吩或其衍生物-多壁碳纳米管复合材料的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制备聚噻吩或其衍生物-多壁碳纳米管复合材料的方法,涉及一种制备导电聚合物-碳纳米管复合材料的方法。本发明采用原位化学氧化聚合法制备聚噻吩或其衍生物-多壁碳纳米管复合材料。首先对多壁碳纳米管进行表面处理,使其能在氯仿中很好的分散,然后,将单体吸附在多壁碳纳米管上,再加入引发剂引发聚合反应,制备出所述复合材料。用这种方法制备的复合材料的结构是聚噻吩或其衍生物包覆在碳纳米管上形成以碳纳米管为核以聚噻吩或其衍生物为壳的核壳纳米线结构,其溶解性可以通过改变噻吩环上取代基的种类进行调节。这种材料可在光电显示、纳米器件、场发射器件等领域内取得应用。

1. 一种制备聚噻吩或其衍生物-多壁碳纳米管复合材料的方法,其特征
在于,它包括以下步骤:

步骤 1,对多壁碳纳米管进行处理:

(1) 在80℃下,每克多壁碳纳米管用60ml 63%的HNO₃加热回流处理4小时,
抽滤,再用蒸馏水反复洗涤,直至滤液变为无色;

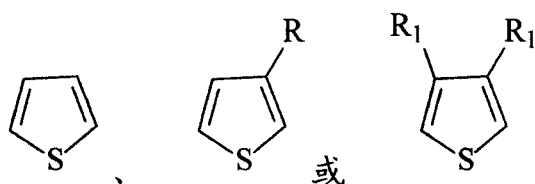
(2) 将步骤(1)处理过的多壁碳纳米管加到蒸馏水、正庚烷和油酸的
混合液中,超声分散混合均匀后加入98%的硫酸,在80℃下,继续加热回
流1小时;上述各物的用量比为多壁碳纳米管质量(g):蒸馏水体积(ml):正庚
烷体积(ml):油酸质量(g):浓硫酸体积(ml) = 3:40:200:40:20;

(3) 将步骤(2)的混合物分液,除去水相,用蒸馏水反复洗涤油相,直
至水相变为无色,即水相中不再含有多壁碳纳米管和检测无SO₄²⁺离子存在为止;

(4) 过滤步骤(3)所得的油相,然后,用无水乙醇反复洗涤直至滤液变
为无色,在80℃下干燥5小时,研磨备用;

步骤 2,将步骤1处理过的多壁碳纳米管,按每克用600 ml氯仿的量,加到
氯仿中,超声分散3小时,使多壁碳纳米管均匀分散在氯仿中;

步骤 3,将单体加到步骤2的混合物中,搅拌2小时,使单体均匀分散在氯
仿中,同时吸附在多壁碳纳米管上,所用单体为噻吩或其衍生物,结构式如下:



其中R为烷基、烷氧基或酯基; R₁为烷基;

步骤 4,加入无水三氯化铁引发聚合反应,其用量为无水三氯化铁(mol):
单体(mol) = 4:1,然后在10℃下搅拌反应24小时;

步骤 5,反应完后过滤,先用无水甲醇洗涤至滤液变为无色后,再用蒸馏水
洗涤至滤液变为无色,然后在50℃下真空干燥24小时,得到聚噻吩或其衍
生物-多壁碳纳米管复合材料。

一种制备聚噻吩或其衍生物-多壁碳纳米管复合材料的方法

发明领域

本发明涉及一种制备导电聚合物-碳纳米管复合材料的方法。

背景技术

导电聚合物由于具有密度低、结构多样化、可分子设计、电磁参量可调和独特的物理、化学性质等优点而具有很好的发展前景，并且已经引起科学界的广泛重视，在诸如二次电池、非线性光学器件、半导体器件、电致变色器件、传感器、隐身材料和电磁屏蔽这些领域内有着广泛的应用前景。

在众多的导电聚合物材料中，聚噻吩由于具有容易聚合、热稳定性好、优异的物理化学性能、较好的电化学性能和环境稳定性等特点而成为导电聚合物领域的研究热点。同其它导电聚合物一样，聚噻吩的电导率随合成方法和掺杂条件等的不同，导电性可以相差很大，可以是导体、半导体或者绝缘体。有所不同的是，绝大多数导电聚合物在引入取代基后可改善其在溶剂中的溶解性，但大都以牺牲电导率为代价，而聚噻吩在噻吩环环上引入烷基时，不仅可以增加噻吩环的溶解性，同时还能保证电导率不降低。同时噻吩的氧化电势较高，而一些噻吩衍生物的氧化电势相对较低，所以噻吩衍生物也引起了人们的极大兴趣。

碳纳米管是最具代表的纳米材料之一，其独特的结构，使其具有许多优良的物理化学性能。碳纳米管具有密度小、强度高、导热和导电性能优良等特点，其独特的力学和电磁学性能预示着它有广阔的应用前景。例如将其制成吸波材料，将具有很好的微波吸收率。

碳纳米管的复合改性已经成为目前材料的研究热点，将碳纳米管与导电聚合物复合也是非常值得研究的课题，并且已经取得了一定的进展，但是复合材料的溶解性差仍然是一个需要解决的主要问题。形成复合材料后能够改进导电聚合物的力学性能和其它性能；同时碳纳米管的团聚问题也是限制其应用的问题之一，如果将碳纳米管用导电聚合物包覆则会防止其团聚的发生。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是，针对碳纳米管是一种有广阔应用前景的纳米材料，但是碳纳米管容易团聚不容易分散的问题一直限制了它的应用，以及大多数导电高聚物-碳纳米管复合材料不溶的问题。

本发明的技术方案是，一种制备聚噻吩或其衍生物-多壁碳纳米管复合材料的方法，它包括以下步骤：

步骤 1，对多壁碳纳米管进行处理：

(1) 在80 °C下，每克多壁碳纳米管用60ml 63%的HNO₃加热回流处理4小时，抽滤，再用蒸馏水反复洗涤，直至滤液变为无色；

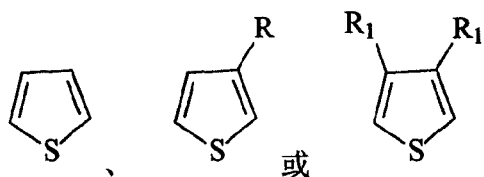
(2) 将步骤(1)处理过的多壁碳纳米管加到蒸馏水、正庚烷和油酸的混合液中，超声分散混合均匀后加入98%的硫酸，在80 °C下，继续加热回流1小时；上述各物的用量比为多壁碳纳米管质量(g): 蒸馏水体积(ml): 正庚烷体积(ml): 油酸质量(g): 浓硫酸体积(ml) = 3: 40: 200: 40: 20；

(3) 将步骤(2)的混合物分液，除去水相，用蒸馏水反复洗涤油相，直至水相变为无色，即水相中不再含有多壁碳纳米管和检测无SO₄²⁺离子存在为止；

(4) 过滤步骤(3)所得的油相，然后，用无水乙醇反复洗涤直至滤液变为无色，在80 °C下干燥5小时，研磨备用；

步骤 2，将步骤1处理过的多壁碳纳米管，按每克用600ml氯仿的量，加到氯仿中，超声分散3小时，使多壁碳纳米管均匀分散在氯仿中；

步骤 3，将单体加到步骤2的混合物中，搅拌2小时，使单体均匀分散在氯仿中，同时吸附在多壁碳纳米管上，所用单体为噻吩或其衍生物的结构式如下：



其中R为烷基、烷氧基或酯基；R₁为烷基；

步骤 4，加入无水三氯化铁引发聚合反应，其用量为无水三氯化铁(mol): 单体(mol) = 4: 1，然后在10 °C下搅拌反应24小时；

步骤 5，反应完后过滤，先用无水甲醇洗涤至滤液变为无色后，再用蒸馏水洗涤至滤液变为无色，然后在 50 °C下真空干燥 24 小时，得到聚噻吩或其衍生物—多壁碳纳米管复合材料。

此方法有如下特点：

1) 首先对多壁碳纳米管作疏水处理，增加多壁碳纳米管与氯仿的相容性，再将多壁碳纳米管超声分散在氯仿中，使其在氯仿中很好的分散；

2) 然后采用原位化学氧化聚合的方法，使噻吩单体或噻吩衍生物单体原位聚合包覆在多壁碳纳米管上，防止多壁碳纳米管的团聚。

本发明和已有技术所具有的有益效果：

1) 通过改变噻吩环上取代基的种类，可以调节复合材料在不同溶剂中的溶解性；

2) 材料的结构是以多壁碳纳米管为核以聚合物为壳的核壳纳米线结构，从复合材料的高

分辨透射电镜图可以看出：纳米线的中心为碳纳米管，构成了纳米线的核，碳纳米管为中空管状结构，管壁为多层，即碳纳米管为多壁碳纳米管；多壁碳纳米管上包覆了比较厚的聚合物，这些聚合物构成了纳米线的壳。由于多壁碳纳米管被聚合物所包覆，所以能够防止多壁碳纳米管的团聚。这种材料根据具体的应用条件进行改进处理可在光电显示、纳米器件、超级电容器、场发射器件、导电材料、吸波材料领域内取得应用。

附图说明

图1 核壳纳米线端口处的高分辨透射电镜图

图2 核壳纳米线非端口处的高分辨透射电镜图

具体实施方式

实施例一

聚噻吩—多壁碳纳米管复合材料的制备步骤：

步骤 1，对多壁碳纳米管进行处理：

(1) 在80 °C下，将1.5 g 多壁碳纳米管用90ml 63%的HNO₃加热回流处理4小时，抽滤，再用蒸馏水反复洗涤，直至滤液变为无色；

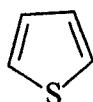
(2) 将步骤（1）处理过的多壁碳纳米管加到20 ml蒸馏水、100 ml正庚烷和10 g油酸的混合液中，超声分散混合均匀后加入10 ml 98%的硫酸，在80 °C下，继续加热回流1小时。

(3) 将步骤（2）的混合物分液，除去水相，用蒸馏水反复洗涤油相，直至水相变为无色，即水相中不再含有多壁碳纳米管和检测无SO₄²⁺离子存在为止；

(4) 过滤步骤（3）所得的油相，然后用无水乙醇反复洗涤直至滤液变为无色，最后在80 °C下干燥5小时，研磨备用；

步骤 2，将步骤1处理过的0.1 g多壁碳纳米管加到60 ml氯仿中，超声分散3小时，使多壁碳纳米管均匀分散在氯仿中；

步骤 3，将1 g 噻吩单体加到步骤2的混合物中，搅拌2小时，使单体均匀分散在氯仿中，同时吸附在多壁碳纳米管上，其中所用单体的结构式如下：



步骤 4，加入7.73 g无水三氯化铁引发聚合反应，然后在10°C下搅拌反应24小时；

步骤 5，反应完后过滤，先用无水甲醇洗涤至滤液变为无色后，再用蒸馏水洗涤至滤液变为无色，然后在50°C下真空干燥24小时，得到聚噻吩—多壁碳纳米管复合材料。

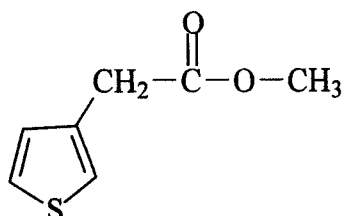
经分析，多壁碳纳米管被聚噻吩所包覆，形成以多壁碳纳米管为核以聚噻吩为壳的核壳

纳米线结构。产物不溶于水、甲醇、氯仿、二氯甲烷、N,N-二甲基吡咯烷酮、苯、甲苯、环己烷和四氢呋喃等有机溶剂。

实施例二

聚(3-噻吩乙酸甲酯)–多壁碳纳米管复合材料的制备步骤:

所用单体为3-噻吩乙酸甲酯,其结构式如下:



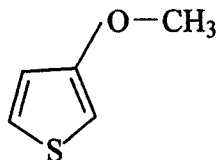
引发剂无水三氯化铁用量为4.12 g;其他与实施例一均相同。

经分析,多壁碳纳米管被聚(3-噻吩乙酸甲酯)所包覆,形成以多壁碳纳米管为核以聚合物为壳的核壳纳米线结构。产物不溶于甲醇和水,可溶于氯仿、苯、甲苯。

实施例三

聚(3-甲氧基噻吩)–多壁碳纳米管复合材料的制备步骤:

所用单体为3-甲氧基噻吩,其结构式如下:



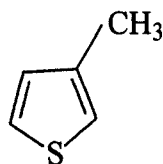
引发剂无水三氯化铁用量为5.70 g;其他与实施例一均相同。

经分析,多壁碳纳米管被聚(3-甲氧基噻吩)所包覆,形成以多壁碳纳米管为核以聚合物为壳的核壳纳米线结构。产物可溶于二甲基二砒。

实施例四

聚3-甲基噻吩–多壁碳纳米管复合材料的制备步骤:

所用单体为3-甲基噻吩,其结构式如下:



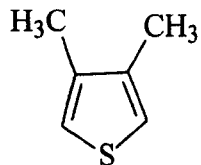
引发剂无水三氯化铁用量为6.63g;其他与实施例一均相同。

经分析,多壁碳纳米管被聚3-甲基噻吩所包覆,形成以多壁碳纳米管为核以聚合物为壳的核壳纳米线结构。产物不溶于水,可溶于甲苯、二甲苯、氯仿、二氯甲烷。

实施例五

聚(3,4-二甲基噻吩)-多壁碳纳米管复合材料的制备步骤:

所用单体为3,4-二甲基噻吩,其结构式如下:



引发剂无水三氯化铁用量为5.80 g; 其他与实施例一均相同。

经分析,多壁碳纳米管被聚(3,4-二甲基噻吩)所包覆,形成以多壁碳纳米管为核以聚合物为壳的核壳纳米线结构。产物不溶于水,可溶于氯仿、二氯甲烷、甲苯。

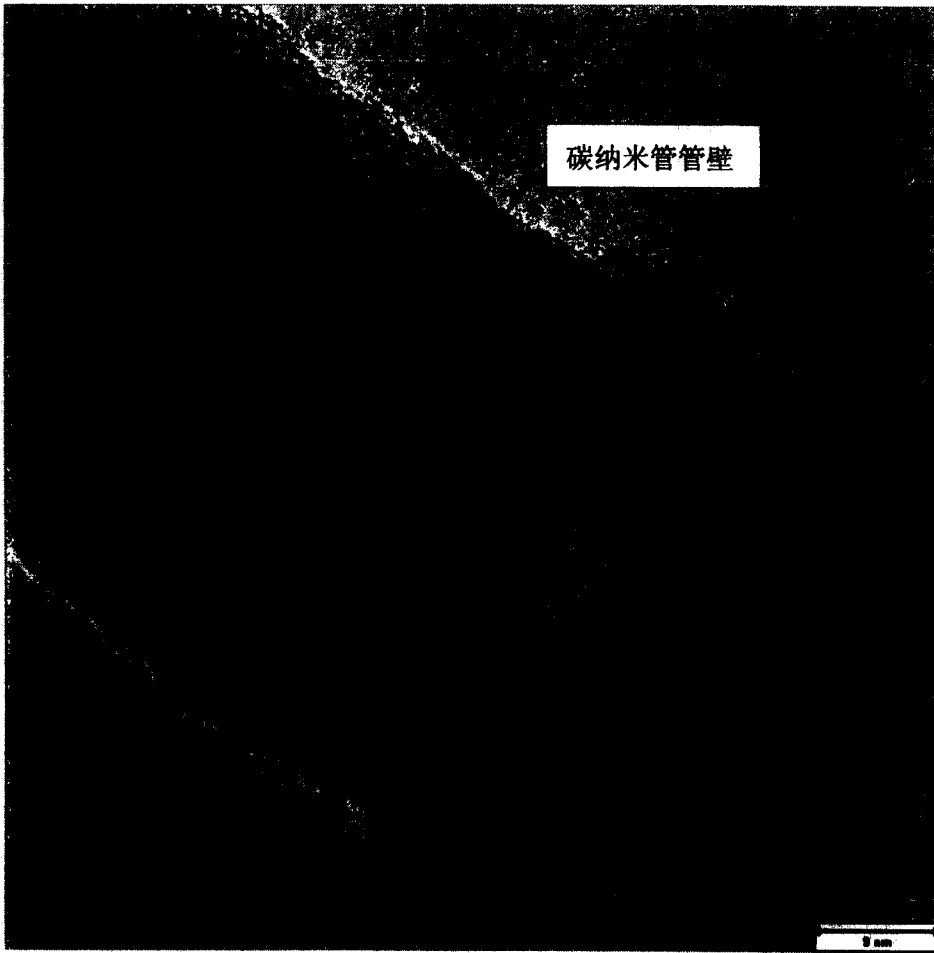


图1

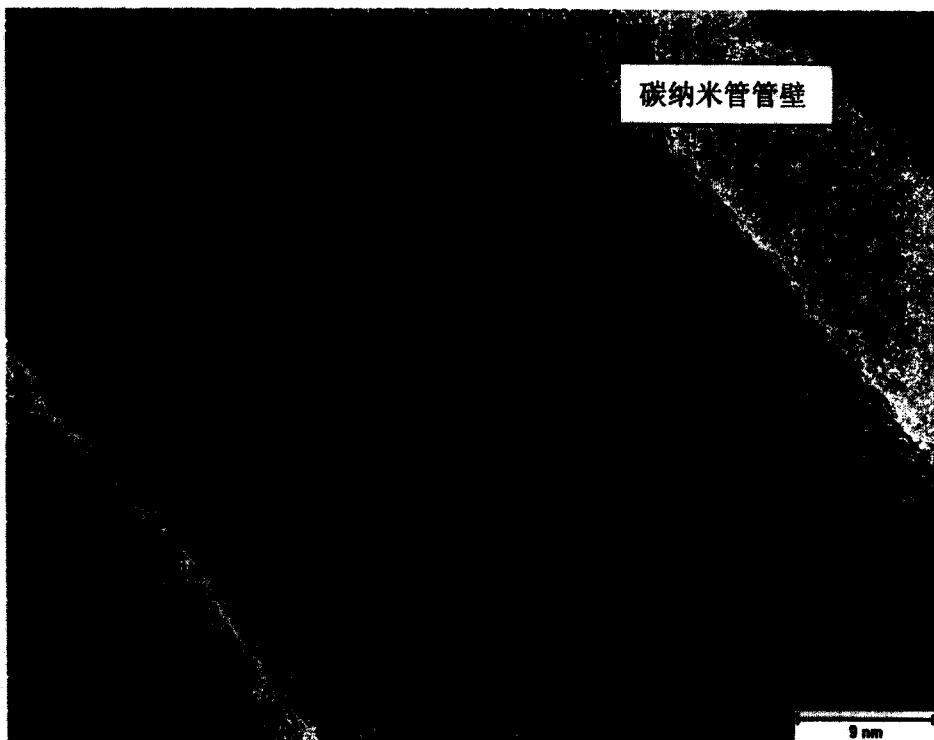


图2