



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102492137 A

(43) 申请公布日 2012.06.13

(21) 申请号 201110379481.8

(22) 申请日 2011.11.25

(71) 申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道 1800
号

(72) 发明人 罗静 周群 姜思思 吴海强
刘晓亚

(51) Int. Cl.

C08G 73/02 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/40 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种光敏性导电聚苯胺纳米粒子的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种光敏性导电聚苯胺纳米粒子的制备方法,属于功能高分子材料领域。本发明的光敏性聚苯胺纳米粒子的制备方法为以可紫外辐照光交联的双亲聚合物胶束为聚合模板以及稳定剂,加入引发剂使苯胺单体聚合,得到含光敏性聚苯胺纳米粒子的溶液;将溶液离心分离,得所述光敏性聚苯胺纳米粒子。该聚苯胺可以在水中稳定分散,得到的纳米粒子分散液具有好的成膜性能。本发明方法简单,产率高,是在水性体系中进行的一种光敏性导电聚苯胺纳米粒子的绿色制备方法。采用本发明方法制备的聚苯胺纳米粒子大小均匀,在光电子器件、光固化导电涂料、导电油墨、传感器、纳米粒子喷墨打印、以及电子屏蔽和隐身技术有着广泛的应用前景。

1. 一种光敏性导电聚苯胺纳米粒子的制备方法,其特征在于制备步骤和条件如下:

第一步,采用自由基聚合制备具有可紫外辐照光交联的双亲聚合物。

第二步,将第一步中所获得的双亲聚合物在搅拌条件下添加去离子水,制得光敏性双亲聚合物胶束溶液。

第三步,向上述光敏性聚合物胶束溶液里加入苯胺单体,搅拌 0.5 ~ 2 个小时,在低温下,加入氧化剂和无机酸的混合液,使苯胺发生聚合,反应时间为 2 ~ 72 小时。反应完毕后,得到含光敏性聚苯胺纳米粒子的溶液。

第四步,将第三步得到的溶液离心、洗涤,得到光敏性聚苯胺纳米粒子。

2. 根据权利要求 1 所述的光敏性聚苯胺纳米粒子的制备方法,其特征在于第一步中光敏性双亲聚合物由具有可紫外辐照光交联的光敏性单体和亲水性的单体共聚而成。

其中,光敏性单体选自如下几类光敏单体中的一种或几种:

7-(4-乙氧基苄氧基)-4-甲基香豆素、2-肉桂酸酐氧乙基-(甲基)丙烯酸酯、2-羟甲基-(4-甲基香豆素)氧乙基-甲基丙烯酸酯、7-丙烯酸香豆素酯,7-丙烯酰氧乙基-4-甲基香豆素醚,甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝(甲基)香豆素醚,(甲基)丙烯酰氧乙氧基聚己内酯基肉桂酸酯,(甲基)丙烯酰氧乙基咖啡酸酯。

该类单体在自由基共聚时的投料量占单体摩尔总量的 10% ~ 80%。

亲水性单体选自如下一种或几种:

(甲基)丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸、(N-异丙基)丙烯酰胺、N-甲基吡咯烷酮。

3. 根据权利要求 1 所述的光敏性聚苯胺纳米粒子的制备方法,其特征在于第一步所得到的光敏性双亲聚合物重均分子量在 5000 ~ 100000 之间。

4. 根据权利要求 1 所述的光敏性聚苯胺纳米粒子的制备方法,其特征在于光敏性双亲聚合物与苯胺单体的用量之比为 0.1 : 1 ~ 20 : 1,苯胺单体与氧化剂的用量之比为 1 : 1 ~ 4 : 1,氧化剂与无机酸的用量比为 1 : 1 ~ 1 : 5。

5. 根据权利要求 1 所述的光敏性聚苯胺纳米粒子的制备方法,其特征在于第三步中氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钾,无机酸为盐酸、硫酸或硝酸。

6. 根据权利要求 1 所述的光敏性聚苯胺纳米粒子的制备方法,其特征在于所制得的光敏性聚苯胺纳米粒子的粒径在 20 ~ 1000 纳米之间。

7. 根据权利要求 1 所述的光敏性聚苯胺纳米粒子的制备方法,其特征在于所制得的光敏性聚苯胺纳米粒子可以重新分散于水溶液中,而且得到的纳米粒子分散液具有好的成膜性能。

一种光敏性导电聚苯胺纳米粒子的制备方法

技术领域：

[0001] 本发明属于导电高分子纳米材料的制备技术领域，更具体涉及一种光敏性导电聚苯胺纳米粒子的制备方法。

背景技术：

[0002] 聚苯胺具有优异电活性、原料便宜、易于合成、操作简单等优点，已成为最具有广泛商业应用前景的导电聚合物之一。然而，聚苯胺结构的高度芳香性使其具有较高的化学稳定性和热稳定性，导致了溶液加工或熔融加工障碍。将纳米技术引入聚苯胺材料中，不仅有望解决加工成型问题，从而推进导电聚合物的工业化进程，而且还能使其集导电性和纳米效应于一体，使其在传感器、发光二极管、超级电容器、防静电材料和电磁屏蔽材料等领域有非常广泛的应用前景。

[0003] 目前聚苯胺纳米粒子的制备方法主要采取微乳液聚合法、分散聚合法以及电化学聚合法。微乳液聚合中要用到大量的乳化剂，造成体系中聚苯胺质量分数低，效率低下，而且该方法还需要用到有机溶剂；而电化学法虽然能够通过调节电化学参数等来对聚苯胺纳米粒子的大小形态进行调节，但是电化学法所获得聚苯胺纳米粒子的数量受电极面积所限，难以获得大量的纳米粒子。分散聚合法采用带有大量亲水基团的聚合物作为分散剂，来稳定所合成的聚苯胺纳米粒子，避免其在水溶液中沉淀或絮凝。常用的分散剂有聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、羟基丙基纤维素等。然而采用这些聚合物作为分散剂难以对所形成的聚苯胺纳米粒子的粒径和均匀性进行控制。

[0004] 双亲聚合物同时含有亲水链段和亲油链段，在水溶液中能够进行自组装形成胶束，通过调节链段的亲水性与亲油性以及亲水链段和亲油链段的比例来对胶束的形态和粒径进行控制。Yueh-Lin Loo 等人通过原子转移自由基聚合的方式得到含有甲基丙烯酸甲酯和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸链段的嵌段式双亲聚合物，该双亲聚合物能够在水中自组装形成胶束，以此胶束作为聚合模板来引导苯胺的聚合，所得到的聚苯胺纳米粒子非常均匀，基本上成单分散性，而且可以通过调节甲基丙烯酸甲酯和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸链段的比例来对最后聚苯胺纳米粒子的粒径进行调节 (Tracy Bucholz, Yangming Sun and Yueh-Lin Loo, Near-monodispersed polyaniline particles through template synthesis and simultaneous doping with diblock copolymers of PMA and PAAMPSA, J. Mater. Chem., 2008, 18, 5835-5842)。然而嵌段共聚物制备繁琐，需要专门的催化剂，所需条件比较苛刻，成本高，不适合大批量的生产。而无规双亲共聚物与嵌段共聚物相似，在水溶液中也能自组装成胶束，而且其制备简单，简单的自由基聚合即可完成。因此本专利采用自由基聚合合成了无规双亲聚合物，利用其在水中自组装形成的胶束作为聚合模板来制备大小均匀且能够水分散的聚苯胺纳米粒子，并通过向该双亲聚合物中引入光敏性基团从而赋予聚苯胺纳米粒子光敏性。

发明内容：

[0005] 本发明的目的在于提供一种光敏性导电聚苯胺纳米粒子的制备方法,该制备方法采用光敏性双亲聚合物胶束作为聚合模板和稳定剂,简单效率高。所得到的聚苯胺纳米粒子大小均匀,具有好的水分散性,并且可以进行光交联,是一种环境友好的光敏性导电纳米粒子,还具有好的成膜性能,可以用于光固化导电涂料、传感器以及纳米粒子喷墨打印等方面。

[0006] 实现本发明目的的技术方案为:

[0007] 第一步,制备具有可紫外辐照光交联的双亲聚合物。

[0008] 第二步,将第一步中所获得的双亲聚合物在搅拌条件下添加去离子水,制得光敏性双亲聚合物胶束溶液。

[0009] 第三步,向上述光敏性聚合物胶束溶液里加入苯胺单体,然后在低温下,加入氧化剂和无机酸的混合液,使苯胺发生聚合。反应完毕后,得到含光敏性聚苯胺纳米粒子的溶液。

[0010] 第四步,将第三步得到的溶液离心、洗涤,得到光敏性聚苯胺纳米粒子。

[0011] 本发明的主要优点在于:

[0012] 本发明以光敏性双亲聚合物胶束为聚合模板,通过化学氧化聚合法制备导电聚苯胺纳米粒子,通过调节双亲聚合物的亲水亲油链段的比例以及分子量,可以对所得到的聚苯胺纳米粒子的形貌、尺寸和性能进行控制。而且双亲聚合物的存在使得聚苯胺纳米粒子能够在水中分散,其加工性能和环境友好性得到了改善,得到的纳米粒子分散液还具有好的成膜性能。双亲聚合物模板中光敏性单体的存在还赋予了所制得的聚苯胺纳米粒子光交联性,有望进一步拓展其应用。

附图说明:

[0013] 所附图是所制得的光敏性聚苯胺纳米粒子的透射电镜图。

具体实施方式:

[0014] 为了更好地解释本发明,下面结合具体实施方式对本发明进行进一步详细解释。

[0015] 实施例 1

[0016] 称量 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 2.45g,乙基香豆素 0.62g,引发剂偶氮二异丁腈 0.072g 于 25mL 二氧六环中,充氮气 30 分钟,65℃下反应 24h,冷却到室温,蒸去多余的溶剂,在二氯乙烷中沉淀得到纯的共聚物。将此共聚物溶解在水溶液中,冷却到 0℃,加入苯胺 (0.5g) 的盐酸溶液,再一次性加入含 1.3g 过硫酸铵水溶液,搅拌 8 小时。将得到的墨绿色聚苯胺分散液进行离心 (10000rpm) 分离提纯得到光敏性导电聚苯胺纳米粒子。

[0017] 实施例 2

[0018] 称量丙烯酸 1.72g,2-肉桂酸酰氧乙基-(甲基)丙烯酸酯 0.85g,引发剂偶氮二异丁腈 0.065g 于 25mL 二氧六环中,充氮气 30 分钟,65℃下反应 24h,冷却到室温,蒸去多余的溶剂,在二氯乙烷中沉淀得到纯的共聚物。将此共聚物溶解在水溶液中,冷却到 0℃,加入苯胺 (0.78g) 的盐酸溶液,再一次性加入含 1.9g 过硫酸铵水溶液,搅拌 8 小时。将得到的墨绿色聚苯胺分散液进行离心 (8000rpm) 分离提纯得到光敏性导电聚苯胺纳米粒子。

