



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106916255 A

(43)申请公布日 2017. 07. 04

(21)申请号 201710226274.6

(22)申请日 2017.04.08

(71)申请人 新沂市中诺新材料科技有限公司

地址 221400 江苏省徐州市新沂市新安镇
圣丰大厦1号楼9室

(72)发明人 吴思敏

(51)Int.Cl.

C08F 283/00(2006.01)

C08F 220/14(2006.01)

C08G 73/06(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/60(2006.01)

H01G 11/48(2013.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合导电材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合导电材料的制备方法,以苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,吡咯,正丁醇,MMA等原料通过超声波,磁力搅拌等操作手段制备出新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料。

1. 一种新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合导电材料的制备方法,其特征在于,以苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,吡咯,正丁醇,MMA等原料通过超声波,磁力搅拌等操作手段制备出新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料。

2. 一种新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合导电材料的制备方法,其特征在于,具体为:

步骤1、首先对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂进行红外处理2h;

步骤2、然后将基酚聚氧乙烯醚乳化剂转移到三口烧瓶里,同时加入去离子水,还有吡咯,在室温下磁力搅拌反应3h;

步骤3、然后将双氧水滴加到其中得到乳胶液;

步骤4、滴加搅拌结束后,加入甲醇进行破乳,所得产物进行离心分离,去离子水洗涤;

步骤5、离心,洗涤结束后,将所得产物转移到真空干燥箱里干燥12h至恒重,得到纳米级ppy;

步骤6、将制得的纳米级ppy转移到三口烧瓶里,然后加入MMA,以及去离子水,然后进行超声波处理2h;

步骤7、然后再加入硝酸铈,升温到50℃,同时开启磁力搅拌油浴反应4h;

步骤8、然后放到鼓风干燥箱里在150℃,0.2kpa下反应8h;

步骤9、反应结束后,对产物进行去离子水洗涤,然后在离心机离心分离,然后在转移到真空干燥箱里120℃干燥至恒重大概12h,最终得到新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料。

3. 根据权利要求2所述的一种Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合导电材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤8、还包括转移到聚四氟乙烯的反应釜里,进行水热合成。

4. 根据权利要求2所述的一种Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合导电材料的制备方法,其特征在于,所述的步骤3、具体为将双氧水滴加到其中,以每分钟20滴速度滴加,边滴加边磁力搅拌3h得到乳胶液。

一种新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合导电材料的制备方法

技术领域

[0001]

本发明涉及一种新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合导电材料的制备方法,属于材料领域。

背景技术

[0002] 在导电聚合物家族中,具有 π 共轭结构的PPy与其它导电聚合物相比具有合成简单、环境稳定性好、电导率高等优点,引起了人们的广泛关注。目前,科研工作者已发现PPy在气体传感器、太阳能电池、超级电容器、二次电池、防腐涂料及光电器件等方面有诱人的应用前景。但无论化学合成还是电化学合成的PPy其溶解性都很差,在水中及几乎所有有机溶剂中都难以溶解,可加工性差,分散性差,这些缺陷严重限制了PPy的大规模应用。解决这一问题的一个有效的方法是将PPy与塑性聚合物复合。Cairns等人通过在PS微球上沉积PPy的方法合成了 PS/PPy复合粒子,并发现通过此方法制备的PPy在PS表面为不连续颗粒,粒径大约在20~30 nm。Wang等人在PSS表面成功聚合了PPy壳层,并发现磺化层的PSS分子并没有完全与PS共聚,部分PSS分子贯穿于PPy壳层,使得所得复合材料的水分散性大幅提高。Xu等人通过微乳液法合成了 PS/PPy纳米核壳复合材料,并发现利用可聚合表面活性剂配置微乳液体系所制备的PS/PPy复合材料的胶体稳定性及电导率均优于利用非聚合表面活性剂。Jiang等人利用PPy/聚甲基丙稀酸甲酯(PMMA)核壳复合粒子作为导电填料制备出了PMMA透明薄膜,研究发现PMMA壳层提高了复合导电填料与PMMA基体的相容性,从而提高了PPy导电填料在PMMA中的分散性。而我发明了一种新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料的制备方法,在传统合成方法上做出了改进,并且引入稀有元素改善性质,得到的Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料溶解性导电性都不错。

发明内容

[0003] 针对上述现有技术存在的问题,本发明提供一种新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合导电材料的制备方法。

[0004] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料的制备方法。包括以下步骤:

步骤1、首先对苕基酚聚氧乙烯醚乳化剂进行红外处理2h;

步骤2、然后将基酚聚氧乙烯醚乳化剂转移到三口烧瓶里,同时加入去离子水,还有吡咯,在室温下磁力搅拌反应3h;

步骤3、然后将双氧水滴加到其中,以每分钟20滴速度滴加,边滴加边磁力搅拌3h得到乳胶漆;

步骤4、滴加搅拌结束后,加入甲醇进行破乳,所得产物进行离心分离,去离子水洗涤;

步骤5、离心,洗涤结束后,将所得产物转移到真空干燥箱里干燥12h至恒重,得到纳米级ppy;

步骤6、将制得的纳米级ppy转移到三口烧瓶里,然后加入MMA,以及去离子水,然后进行

超声波处理2h;

步骤7、然后再加入硝酸铈,升温到50℃,同时开启磁力搅拌油浴反应4h;

步骤8、然后转移到聚四氟乙烯的反应釜里,进行水热合成,放到鼓风干燥箱里在150℃,0.2kpa下反应8h;

步骤9、反应结束后,对产物进行去离子水洗涤,然后在离心机离心分离,然后在转移到真空干燥箱里120℃干燥至恒重大概12h,最终得到新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料。

[0005] 有益效果: 本发明一种新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合导电材料的制备方法,该方法操作简单,原料相对容易获取,通过不同原料的选择用量的配比协同作用进一步增强活性基团的生成,在制备过程中过程采用加入乳化剂,进行微乳法合成ppy,还有利于得到纳米级产物,最后在用聚四氟乙烯反应釜进行水热合成有利于产物的形成,也有利于提高导电性能以及其分散性。其中实施例1制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比20:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2g,硝酸铈0.3g,吡咯1.2g,双氧水8g,去离子水200ml, MMA1.8g, 甲醇120ml。以及实施例2制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比45:8的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂4.5g, 硝酸铈0.8g, 其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。这两个实施例制得的新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料其电导率,水中分散性最好。

具体实施方式

[0006] 实施例1制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比20:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2g,硝酸铈0.3g,吡咯1.2g,双氧水8g,去离子水200ml, MMA1.8g, 甲醇120ml

步骤1、首先对2g苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂进行红外处理2h;

步骤2、然后将基酚聚氧乙烯醚乳化剂转移到三口烧瓶里,同时加入100ml去离子水,还有1.2g吡咯,在室温下磁力搅拌反应3h;

步骤3、然后将8g双氧水滴加到其中,以每分钟20滴速度滴加,边滴加边磁力搅拌3h得到乳液;

步骤4、滴加搅拌结束后,加入120ml甲醇进行破乳,所得产物进行离心分离,去离子水洗涤;

步骤5、离心,洗涤结束后,将所得产物转移到真空干燥箱里干燥12h至恒重,得到纳米级ppy;

步骤6、将制得的纳米级ppy转移到三口烧瓶里,然后加入1.2gMMA,以及100ml去离子水,然后进行超声波处理2h;

步骤7、然后再加入0.3g硝酸铈,升温到50℃,同时开启磁力搅拌油浴反应4h;

步骤8、然后转移到聚四氟乙烯的反应釜里,进行水热合成,放到鼓风干燥箱里在150℃,0.2kpa下反应8h;

步骤9、反应结束后,对产物进行去离子水洗涤,然后在离心机离心分离,然后在转移到真空干燥箱里120℃干燥至恒重大概12h,最终得到新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料。

[0007] 实施例2制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比45:8的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂4.5g,硝酸铈0.8g,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0008] 实施例3 制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比21:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2.1g,硝酸铈0.3g,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0009] 实施例4制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比22:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2.2g,硝酸铈0.3g,操作步骤跟实施例1一样。

[0010] 实施例5制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比23:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2.3g,硝酸铈0.3g,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0011] 实施例6制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比24:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2.4g,硝酸铈0.3g,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0012] 实施例7制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比25:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2.5g,硝酸铈0.3g,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0013] 实施例8制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比26:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2.6g,硝酸铈0.3g,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0014] 实施例9制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比27:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2.7g,硝酸铈0.3g,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0015] 实施例10制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比19:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂1.9g,硝酸铈0.3g,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0016] 实施例11制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比18:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂1.8g,硝酸铈0.3g,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0017] 实施例12制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比17:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂1.7g,硝酸铈0.3g,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0018]

对照例1制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比20:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2g,硝酸铈0.3g,不进行超声波处理,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0019] 对照例2制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比20:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2g,硝酸铈0.3g,不进行磁力搅拌,而是机械搅拌,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0020] 对照例3制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比20:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2g,硝酸铈0.3g,加入硝酸铈不进行升温至50℃,而是继续室温反应,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0021] 对照例4 制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比20:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2g,硝酸铈0.3g,水热合成时不在150℃,0.2kpa下进行,而是在200℃,0.2kpa下进行,其他原料用量,操作步骤跟实施例1一样。

[0022] 实施例5制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比20:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2g,硝酸铈0.3g,吡咯1.2g,双氧水8g,去离子水200ml,MMA1.8g,甲醇120ml

步骤1、首先对2g苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂进行红外处理2h;

步骤2、然后将基酚聚氧乙烯醚乳化剂转移到三口烧瓶里,同时加入100ml去离子水,还有1.2g吡咯,在室温下磁力搅拌反应3h;

步骤3、然后将8g双氧水滴加到其中,以每分钟20滴速度滴加,边滴加边磁力搅拌3h得到乳液;

步骤4、滴加搅拌结束后,加入120ml甲醇进行破乳,所得产物进行离心分离,去离子水洗涤;

步骤5、离心,洗涤结束后,将所得产物转移到真空干燥箱里干燥12h至恒重,得到纳米级ppy;

步骤6、将制得的纳米级ppy转移到三口烧瓶里,然后加入1.2gMMA,以及100ml去离子水,然后进行超声波处理2h;

步骤8、然后转移到聚四氟乙烯的反应釜里,进行水热合成,放到鼓风干燥箱里在150℃,0.2kpa下反应8h;

步骤9、反应结束后,对产物进行去离子水洗涤,然后在离心机离心分离,然后在转移到真空干燥箱里120℃干燥至恒重大概12h,最终得到PPy/PMMA纳米核壳复合材料。

[0023]

对照组61制取对苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂,硝酸铈质量比20:3的样。苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂2g,硝酸铈0.3g,吡咯1.2g,双氧水8g,去离子水200ml,MMA1.8g,甲醇120ml

步骤1、首先对2g苄基酚聚氧乙烯醚乳化剂进行红外处理2h;

步骤2、然后将基酚聚氧乙烯醚乳化剂转移到三口烧瓶里,同时加入100ml去离子水,还有1.2g吡咯,在室温下磁力搅拌反应3h;

步骤3、然后将8g双氧水滴加到其中,以每分钟20滴速度滴加,边滴加边磁力搅拌3h得到乳液;

步骤4、滴加搅拌结束后,加入120ml甲醇进行破乳,所得产物进行离心分离,去离子水洗涤;

步骤5、离心,洗涤结束后,将所得产物转移到真空干燥箱里干燥12h至恒重,得到纳米级ppy;

步骤6、将制得的纳米级ppy转移到三口烧瓶里,然后加入1.2gMMA,以及100ml去离子水,然后进行超声波处理2h;

步骤7、然后再加入0.3g硝酸铈,升温到50℃,同时开启磁力搅拌油浴反应4h;

步骤8、然后放到鼓风干燥箱里在150℃,0.2kpa下反应8h;

步骤9、反应结束后,对产物进行去离子水洗涤,然后在离心机离心分离,然后在转移到真空干燥箱里120℃干燥至恒重大概12h,最终得到新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料。

[0024]

试验方法:本发明采用广州市昆德科技有限公司生产的KDY-1型四探针电阻率/方阻测试仪测试合成的新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料,同时观察其水中溶解性。

[0025] 表一新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料电导率,水中分散性测试结果

组别	电导率(S/cm)	水中分散性
实施例1	0.3389	分散效果不错
实施例2	0.3295	分散效果不错
实施例3	0.1756	分散效果一般
实施例4	0.1749	分散效果一般
实施例5	0.1868	分散效果一般
实施例6	0.1839	分散效果一般
实施例7	0.1842	分散效果一般
实施例8	0.1892	分散效果一般

实施例9	0.1731	分散效果一般
实施例10	0.1757	分散效果一般
实施例11	0.1890	分散效果一般
实施例12	0.1862	分散效果一般
对照例1	0.1396	分散效果一般
对照例2	0.1324	分散效果一般
对照例3	0.1398	分散效果一般
对照例4	0.1257	分散效果一般
对照例5	0.1273	分散效果一般
对照例6	0.1425	分散效果一般

实验结果表明:可以发现实施例1,2工艺制得的新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料电导率,水中分散性最好,说明这两种工艺在原料的配比,工艺的操作协同作用最好。对比实施例1,对比例1,2,3,4可以发现不进行超声波预处理,不进行磁力搅拌,加入硝酸铈不进行升温至50℃,而是继续室温反应,水热合成时不在150℃,0.2kpa下进行,而是在200℃,0.2kpa下进行制得的新型Ce-PPy/PMMA纳米核壳复合材料电导率,水中分散性效果不好。

[0026] 对照组6可以看出,发现在用聚四氟乙烯反应釜进行水热合成有利于产物的形成,能够大幅度提高导电性能以及其分散性。