

## 聚 1,5-萘二胺纳米管的制备方法

### 技术领域

本发明涉及聚 1,5-萘二胺纳米管的合成方法领域。

### 背景技术

有机导电聚合物由于其独特的性质和广泛的应用前景而发展成为非常活跃的研究领域。随着纳米科学和纳米技术的迅速发展，纳米结构导电聚合物的研究也越来越受到科学家们的高度重视。将导电聚合物纳米化或将一维纳米结构有序地、合理地组装成二维结构，将有利于研究尺寸和形状对它们的光学性能、磁性能等的影响，并在制造实用新型量子器件方面有广阔的应用前景。自二十世纪 80 年代发现聚苯胺的导电性能以来，许多潜在的应用也已广泛的研究，如：轻质电池电极、电磁屏蔽设备、防腐膜和传感器。纳米空管由于有着不同的接触面积和一些新颖的性能，尤其在电子、光学、催化、能量储存以及生物等领域有着较大的潜力，因此，吸引了广大学者的研究兴趣。

目前，关于导电聚合物纳米管的制备方法主要有硬模板法、软模板法、微乳液法、掺杂法、共聚法等。例如，聚吡咯纳米管可以通过反相微乳液法 (Jang J, Yoon H. Chemical Communications, 2003, 720-721.) 或化学气相沉积聚合法在多孔阳极氧化铝模板上 (Jang J, Oh H J. Chemical Communications, 2004, 882-883.) 制得。聚苯胺纳米管可以通过外掺杂方法 (Pinto N J, Carrion P L, Ayala A M, et al. Synthetic Metals, 2005, 148 : 271-274) 或自掺杂方法 (Yunze Long, Lijuan Zhang, Yongjun Ma, et al. Rapid Commun. 2003, 24, 938-942) 或加入少量氨基萘磺酸与苯胺共聚的方法 (Zhixiang Wei, Meixiang Wan. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87, 1297-1301) 制得。然而，上述模板法或乳液法制备纳米结构导电聚合物会产生后处理困难问题，并且在除去模板的过程中可能会导致纳米结构的破坏。因此，寻找一种简易而有效的合成导电聚合物纳米结构的方法仍然是一种具有挑战性的工作。

聚萘二胺是芳香胺导电聚合物中的一种。由于其结构的特殊性，使得聚萘二胺显示出比聚苯胺和聚吡咯更为新颖的多功能性，虽然其聚合机理和性能还没有确定的报道，但在电催化、电显色、传感器和电极修饰材料等方面具有明显不同于目前研究广泛的导电聚苯胺和聚吡咯等特点。本申请的发明人对芳香萘二胺的文献综述 (黄美荣, 李新贵, 李圣贤. 聚萘二胺的合成及其对重金属离子的高效反应吸附. 化学进展, 2005, 17(2): 299-309) 已经表明，大多



数研究工作都是借助电化学的方法来探索电化学氧化聚合所得聚合物的化学结构，对聚合物的形态结构还未涉及。如 Jackowska 等用电化学合成了聚 1,5-萘二胺 (Jackowska K, Bukowska J, Jamkowski M. J. Electroanal Chem, 1995, 388: 101-108)；Oyama 等利用电化学的方法对 2,3-萘二胺聚合物和 1,8-萘二胺聚合物结构作了一些探索研究 (Oyama N, Sato M, Ohsaka T. Synthtic. Metals, 1989, 29: E501-E506)。化学氧化聚合也仅局限在单相聚合介质中合成微米级聚萘二胺粉末。而未见利用化学氧化制备聚萘二胺纳米管的报道。

## 发明内容

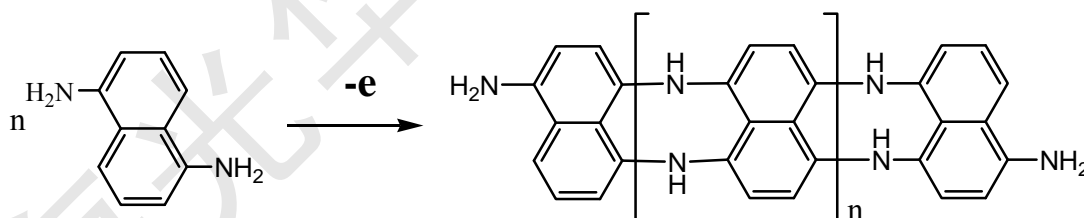
本发明的目的就是提供一种经济有效、简便适用的制备聚 1,5-萘二胺纳米管的方法。

本发明采用化学氧化聚合法，不添加任何模板和乳化剂及稳定剂，仅仅使溶解在有机溶剂中的单体与溶解在酸水中的氧化剂在油/水微界面反应，制备聚 1,5-萘二胺纳米管。

本发明采取的具体技术方案是：

聚 1,5-萘二胺纳米管的制备方法，该方法步骤如下：将 1,5-萘二胺单体溶解于碳酸丙二醇酯中，与酸性水溶液进行共混形成油/水微界面后，加入氧化剂溶液，静止，使其反应完全，处理后得到分散在水中的聚 1,5-萘二胺纳米管。

聚 1,5-萘二胺纳米管的名义聚合反应式如下：



与单体的淡紫色相对照，该聚合物为褐色粉末，具有芳香族导电聚合物的外观特征，预示着聚合物的生成。

经 X 射线衍射分析，聚 1,5-萘二胺聚合物为无定型结构。经 UV-vis 分析，聚 1,5-萘二胺聚合物中存在大  $\pi$  共轭键，预示着聚合物的生成。

本发明中，制备聚 1,5-萘二胺纳米管时，强酸环境使得单体更易于质子化。本发明所述的酸性水溶液优选的是无机强酸的水溶液，如盐酸、浓硫酸等。这两种酸在反应中使用的浓度均大于 1 mol/L。

本发明所述的氧化剂最优选为过硫酸铵。氧化剂的用量对聚合产率及聚合物纳米结构形貌



均有很大影响,在本发明中,氧化剂与单体的摩尔比优选为 0.5:1~3:1, 最优选的是 0.75:1~1.5:1。

本发明所述的有机相碳酸丙二醇酯,其用量对聚合产率及聚合物纳米结构形貌均有很大影响,在本发明中,碳酸丙二醇酯与酸性水溶液的体积比优选为 1:10~1:2,最佳的体积比是 1:4。

聚合反应温度无论是对聚合反应速率还是对微界面的形成都有较大影响,高于室温的反应温度均不利于聚 1,5-萘二胺纳米管的形成,因此在本发明中,聚合反应温度优选为 0~5℃。

本发明采用已知方法对聚合产物进行分离提纯等后处理。该处理包括除去残留在反应混合物中的未参加反应的单体,反应生成的低聚物,以及残留的氧化剂。处理步骤为:过滤、有机溶剂洗涤、去离子水洗涤、沉淀和干燥。

本发明的有益效果:采用本发明的化学氧化聚合方法可以获得聚 1,5-萘二胺纳米管,管径大约在 100-200nm 之间,管长大约为 1-2 $\mu\text{m}$ ,且管壁薄至 20nm 左右,而利用常规单相化学氧化聚合,只能获得聚萘二胺微米以上的大颗粒。本发明与大部分常用制备导电聚合物纳米管的方法又有所不同,无需任何模板或添加剂,只是利用油/水界面来控制聚合物的生长,获得纳米管,且后处理可用一般方法进行洗涤纯化,经济有效、高效、便捷。

## 附图说明

图 1 为聚 1,5-萘二胺和 1,5-萘二胺单体的X射线衍射图谱。聚 1,5-萘二胺聚合物的X射线衍射图谱与 1,5-萘二胺单体明显不同。单体呈现多重尖锐的衍射峰,表明单体是结晶型化合物。而聚合物只在 24.3°附近呈现一个宽广的弥散峰,具有无定型聚合物的衍射峰特征,预示着生成的聚 1,5-萘二胺为无定型结构。

图 2 为聚 1,5-萘二胺和 1,5-萘二胺单体的红外光谱。经FT-IR分析,聚 1,5-萘二胺聚合物的红外图谱与 1,5-萘二胺单体明显不同。单体呈现多重吸收峰,3300~3400 $\text{cm}^{-1}$ 吸收表明氨基的存在。而聚合物在此波数范围内呈现一个较宽的吸收峰,表明聚合物中除了氨基外,还有亚胺基存在,预示着聚合物的生成。

图 3 为聚 1,5-萘二胺和 1,5-萘二胺单体在N-甲基吡咯烷酮中的紫外吸收光谱。经UV-vis分析,聚 1,5-萘二胺聚合物的紫外图谱与 1,5-萘二胺单体也不同。单体和聚合物对紫外光均有吸收,只是波长略有不同,由分子中萘环结构的  $\pi-\pi^*$ 跃迁所引起。所不同的是,聚合物在可见光 530nm附近呈现一个较宽的吸收峰,由 $n-\pi^*$ 跃迁引起,对应于聚合物大分子链的共轭吸收,表明聚合物中存在大 $\pi$ 共轭键,预示着聚合物的生成。



图 4 为在碳酸丙二醇酯与 2mol/L 盐酸微界面合成的聚 1,5-萘二胺纳米管的 SEM。

图 5 为在碳酸丙二醇酯与 2mol/L 盐酸微界面合成的聚 1,5-萘二胺纳米管的 TEM。

图 6 为在碳酸丙二醇酯与 2mol/L 硫酸微界面合成的聚 1,5-萘二胺纳米管的 SEM。

## 具体实施方式

### 实施例 1

准确称取 0.158g(1mmol) 1,5-萘二胺溶于 5mL的碳酸丙二醇酯中，按照氧化剂和单体摩尔比为 1/1 称取过硫酸胺 0.228g(1mmol) 溶于 5mL 2.0 mol/L盐酸水溶液中，另外再量取 15mL 2.0mol/L盐酸水溶液倒入一个装有磁振子的烧杯中。待将三种溶液都降至 0-5°C后，将溶有单体的碳酸丙二醇酯溶液加入到 15mL 盐酸水溶液中，搅拌均匀，再加入 5mL氧化剂的盐酸水溶液，静止反应 24 小时。反应结束后，将反应混合液倒入烧杯中以 200mL去离子水终止反应，离心分离，用乙醇和去离子水洗涤 2-3 遍，所得产物在室温下干燥一周，得褐色聚合物粉末，产率约 36.4%。该聚合物粉末的X射线衍射图谱见图 1，可见所得聚合物为无定型结构，该聚合物粉末的红外光谱见图 2，可见氨基和亚胺基的存在，该聚合物的N-甲基吡咯烷酮溶液的紫外吸收光谱见图 3，可见，大 $\pi$ 共轭键的存在。经SEM（图 4）和TEM（图 5）观察，该聚合物形貌为纳米管，管径约为 100-200nm，管长约为 1-2 $\mu$ m，管壁厚度约为 20nm。

### 实施例 2

重复实施例 1，但改用 2.0 mol/L 硫酸水溶液替代 2.0 mol/L 盐酸水溶液。得褐色聚合物粉末，产率约 36.0%。SEM 观察表明，该聚合物形貌为纳米管，管径约为 100-300nm，管长约为 1-2 $\mu$ m，管壁厚度约数十纳米，但还存在少量纳米颗粒，见图 6。

### 实施例 3

重复实施例 1，但改变氧化剂和单体摩尔比为 1.5/1，得褐色聚合物粉末，产率约 41.7%。SEM 观察表明，该聚 1,5-萘二胺形貌为纳米管，管径约为 100-250nm，管长约为 1-2 $\mu$ m，管壁厚度约数十纳米。

### 实施例 4

重复实施例 1，但改变氧化剂和单体摩尔比为 0.5/1，得褐色聚合物粉末，产率约 27.8%。SEM 观察表明，该聚 1,5-萘二胺形成的纳米管不是特别完整。

### 实施例 5

重复实施例 1，但改变有机相碳酸丙二醇酯的用量为 10mL，得褐色聚合物粉末。SEM



观察表明，该聚 1,5-萘二胺形貌为非完整性的亚微米管，管径约为 500-600nm，管长约为 2-3 $\mu$ m，管壁厚度约数十纳米。

## 实施例 6

重复实施例 1，但改变有机相碳酸丙二醇酯的用量为 3mL，得褐色聚合物粉末。SEM 观察表明，该聚 1,5-萘二胺形貌为亚微米棒和亚微米颗粒共存。

## 实施例 7~8

重复实施例 1，改变盐酸水溶液的浓度分别为 0.5 mol/L 和 1 mol/L。得褐色聚合物粉末。经 TEM 观察，所得聚合物为 100nm 左右的纳米级颗粒，而并非纳米管。

## 实施例 9~10

重复实施例 1，改变聚合反应的温度分别为室温和 40 $^{\circ}$ C。得褐色聚合物粉末，经 TEM 观察，在高于室温温度下无法获得纳米结构的聚合物。



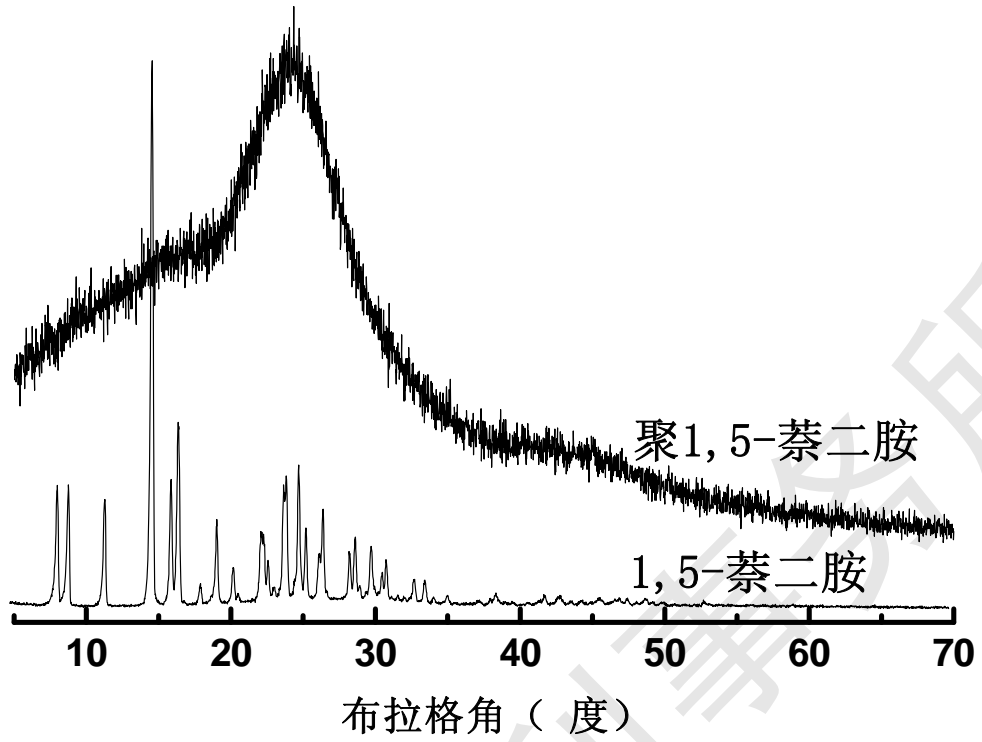


图 1

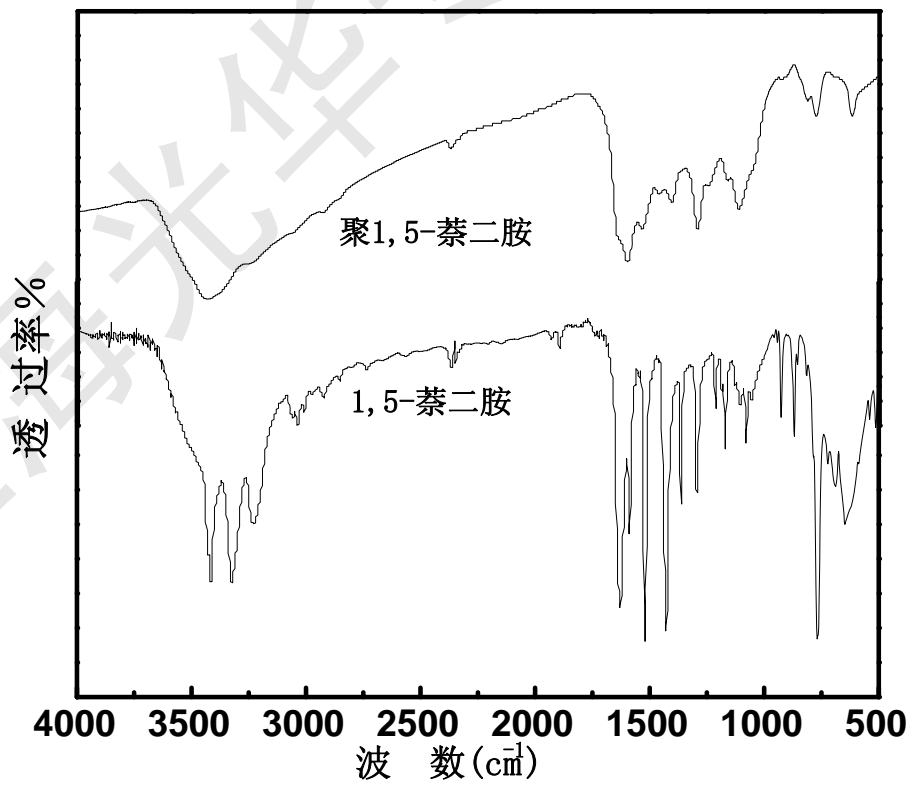


图 2



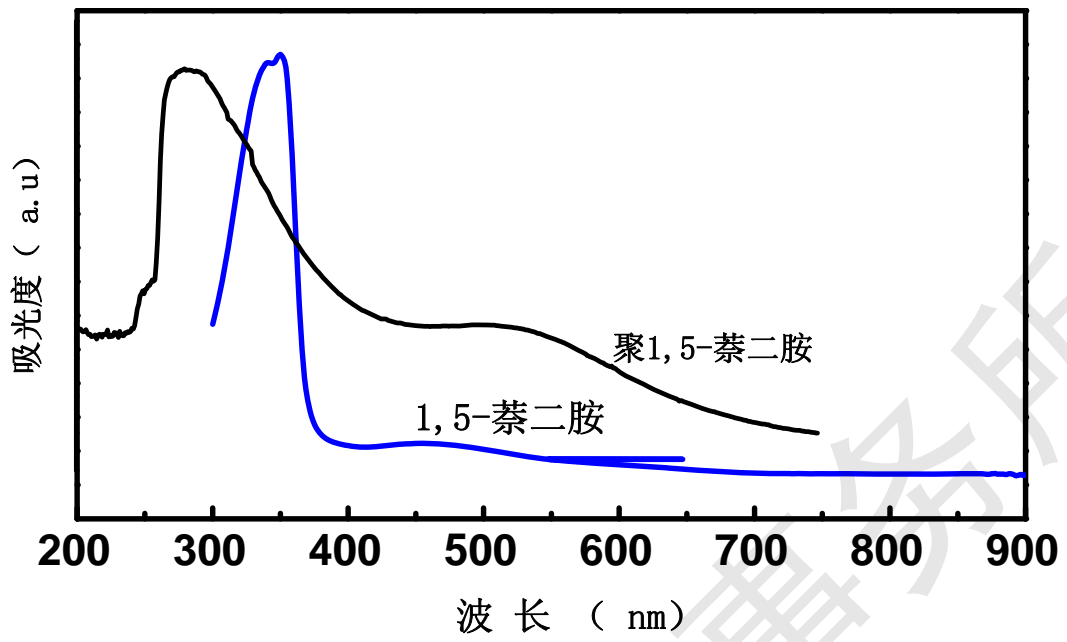


图 3



图 4



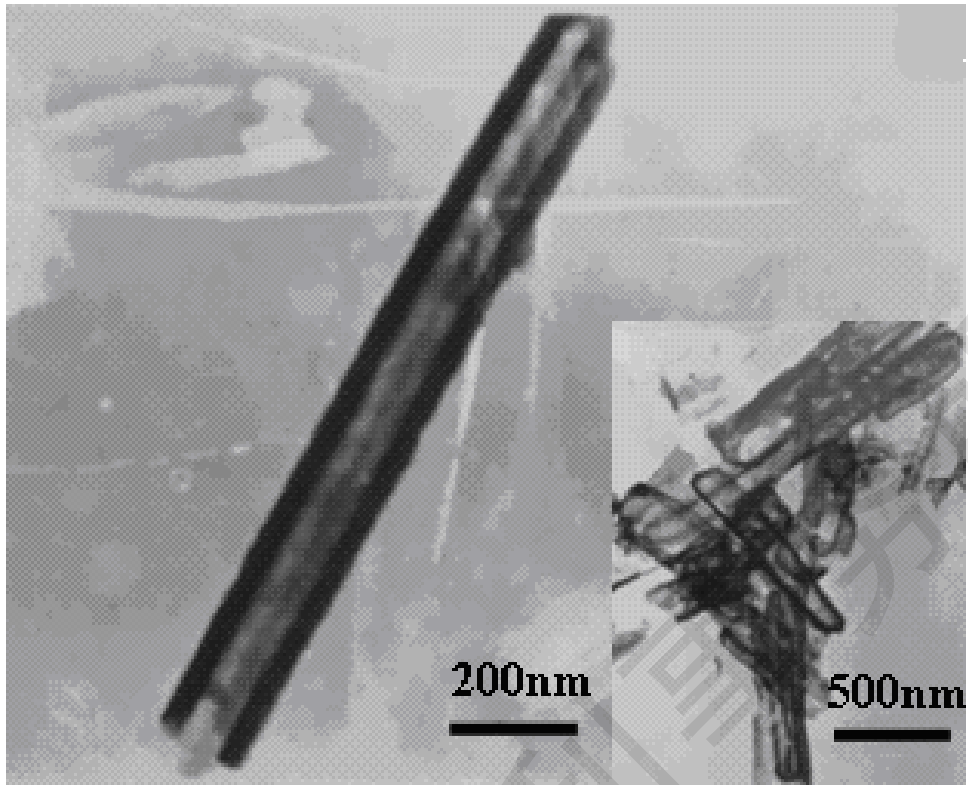


图 5

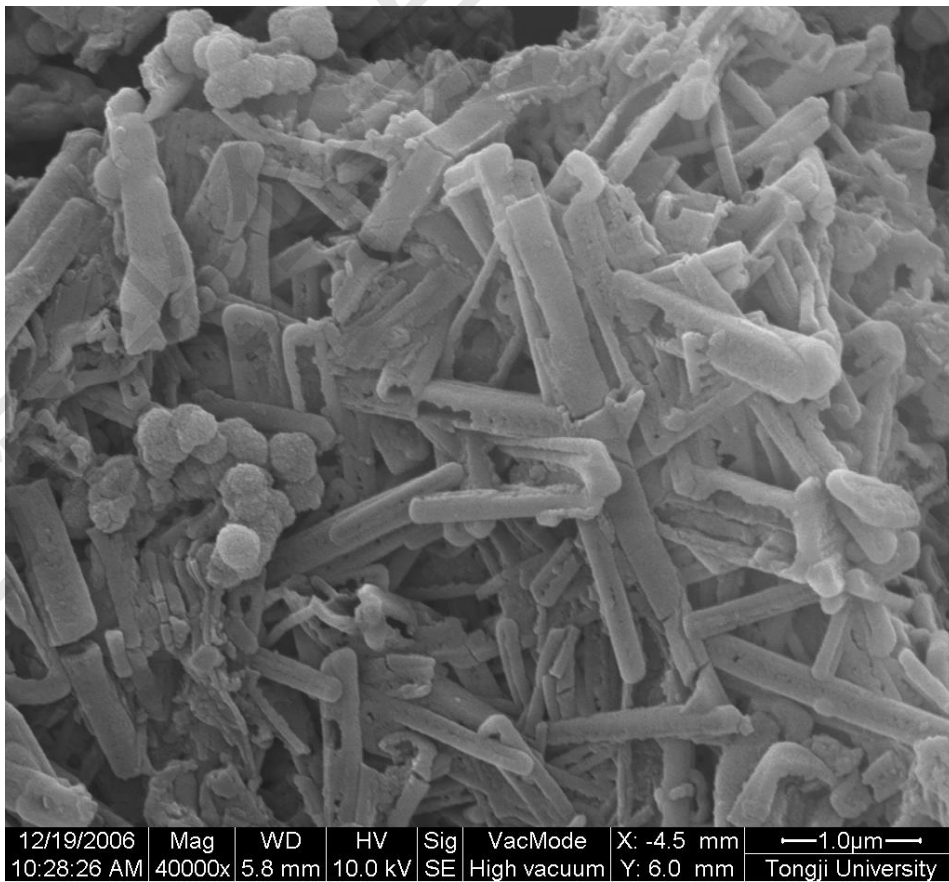


图 6





## 一、化工领域技术资料准备的说明

**(一) 以产品为主：**技术/产品创新主要是基于化学产品，则申请时应考虑提供：

- 1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）；
- 2、本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？
- 3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的技术/产品，需要说明已有技术/产品的结构式/分子量/配方等，以及已知功能及应用，尤其指出该已有技术/产品存在的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处。
- 4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。如果应当描述产品的结构/配方，制备方法，应用，原理。说明技术优化的思路。
- 5、本专利的效果：即新化学产品的用途。
- 6、附图与说明：与发明有关的试验结果，方法流程图等等图解，附图中如涉及多个产品同时检验的情况，请用中文说明各个条带表示什么内容。
- 7、本专利的具体实施例：对照附图，说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据，及具体实验条件，如是产品，则需要产品的制备、鉴定、应用实施例，要说明有益效果，可以提供对比数据为好。

**(二) 以方法或工艺为主：**技术/产品创新主要是基于方法或工艺，则申请时应考虑提供：

- 1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）；
- 2、本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？
- 3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的方法/工艺。对于方法，需要说明已有方法的主要思路、步骤、效果，尤其指出该方法在解决本专利目的上的缺点或不足之处。对于工艺，需要说明已有工艺的主要原理及工艺步骤、工艺条件、原料，尤其指出该工艺存在的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处；如有参照产品，指出其规格、厂家。
- 4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。对于方法，应当说明本方法的主要思路、步骤。对于工艺，应当说明工艺步骤、工艺条件、使用原料，如可能需说明工艺原理。说明技术优化的思路。

5、本专利的效果：有益效果可以由运算效率提高、降低能耗、产率提高、精度提高、工序简化、控制方便，以及有用性能的出现等方面反映出来。

6、附图与说明：如有必要可以给出工艺流程图。

7、本专利的具体实施例：说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据。数据说明可以采用图表形式。说明有益效果，以提供对比数据为好。

**(三) 以装置或设备为主：**技术/产品创新主要是基于装置或设备，则申请时应提供：

1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）：

2、本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？

3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的技术/产品，需要说明已有技术/产品的主要结构及原理，尤其指出该已有技术/产品存在的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处；如有参考产品，指出其型号、厂家。

4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。如果涉及装置或设备，应当描述装置或设备的机械构成，尤其说明各组成部分之间的相互关系，例如形状、位置、连接关系、相互作用原理，创新点对于装置或设备的作用。说明技术优化的思路。

5、本专利的效果：有益效果可以由产率、质量、精度和效率的提高，能耗、原材料、工序的节省，加工、操作、控制、使用的简便，环境污染的治理或者根治，以及有用性能的出现等方面反映出来。

6、附图与说明：装置或设备的图解，图应以机械制图的标准绘制，实用新型申请必须带附图。

7、本专利的具体实施例：对照附图，说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据，如需要说明有益效果，可以提供对比数据为好。

## 二、生物医药领域技术资料准备的提纲

**(一) 专利申请以药物产品和用途为主：**产品创新主要是基于药物的活性成分或配方，则申请时应考虑提供：

1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）：

- 2、本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？
- 3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的产品，需要说明已有药物产品的结构式/分子量/序列等，以及已知的功能及应用，尤其指出该已有药物产品存在的缺点或不足之处。对于药物配方，需要说明已有配方的组成成份、比例、成份性能、用途，尤其指出该配方在用途方面的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处；如有参照产品，指出其规格、厂家。
- 4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。对于药物活性成分：应当描述该活性成分的名称及结构式/序列（包括各种官能基团、分子立体构型等），制备方法，应用，原理；并应当记载与发明要解决的技术问题相关的化学、物理性能参数（如各种定性或者定量数据和图谱等）。对于配方：应当说明配方组份、各组分可选择的范围、各组分的含量范围、各组份的性质，配方用途，如可能需说明配方制作工艺。说明技术优化的思路。  
对于新的药物化合物或者药物组合物，应当记载其具体的医药用途或者药理作用，同时还应当记载其有效量及使用方法。如果本领域技术人员无法根据现有技术预测发明能够实现所述医药用途、药理作用，则应当记载对于本领域技术人员来说，足以证明发明的技术方案可以解决预期要解决的技术问题或者达到预期的技术效果的实验室试验（包括动物实验）或者临床试验的定性或者定量数据。
- 5、本专利的效果：即新药物产品的用途，如用作制备治疗某类疾病的药或者诊断某类疾病等等。
- 6、附图与说明：与发明有关的试验结果，方法流程图等等图解，附图中如涉及多个产品同时检验的情况，请用中文说明各个条带表示什么内容。
- 7、本专利的具体实施例：对照附图，说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据，及具体实验条件。如是药物化合物，则需要化合物的制备、鉴定、应用实施例，要说明有益效果，可以提供对比数据为好。

**（二）以方法或工艺为主：**技术/产品创新主要是基于药物产品的制备方法或工艺，则申请时应考虑提供：

- 1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）：
- 2 本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？

- 3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的方法/工艺。对于方法，需要说明已有方法的主要思路、步骤、效果，尤其指出该方法在解决本专利目的上的缺点或不足之处。对于工艺，需要说明已有工艺的主要原理及工艺步骤、工艺条件、原料，尤其指出该工艺存在的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处；如有参照产品，指出其规格、厂家。
- 4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。对于方法，应当说明本方法的主要思路、步骤。对于工艺，应当说明工艺步骤、工艺条件、使用原料，如可能需说明工艺原理。说明技术优化的思路。
- 5、本专利的效果：有益效果可以由运算效率提高、降低能耗、产率提高、精度提高、工序简化、控制方便，以及有用性能的出现等方面反映出来。
- 6、附图与说明：如有必要可以给出工艺流程图。
- 7、本专利的具体实施例：说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据。数据说明可以采用图表形式。说明有益效果，以提供对比数据为好。

**(三) 以医疗器具为主：**技术/产品创新主要是基于医疗器具，则申请时应提供：

- 1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）：
- 2、本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？
- 3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的产品，需要说明已有产品的主要结构及原理，尤其指出该已有产品存在的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处；如有参考产品，指出其型号、厂家。
- 4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。如果涉及器械或设备，应当描述器械或设备的机械构成，尤其说明各组成部分之间的相互关系，例如形状、位置、连接关系、相互作用原理，创新点对于装置或设备的作用。说明技术优化的思路。
- 5、本专利的效果：有益效果可以由质量、精度和效率的提高，原材料、工序的节省，加工、操作、控制、使用的简便，以及有用性能的出现等方面反映出来。
- 6、附图与说明：器械或设备的图解，图应以机械制图的标准绘制，实用新型申请必须带附图。

7、本专利的具体实施例：对照附图，说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据，如需要说明有益效果，可以提供对比数据为好。

更详细的信息，您可以咨询上海光华专利事务所化工医药部经理，许律师，  
021-51096606\*829; email:xyl@iprtop.com。

关于我们的情况，您可以浏览网页：<http://www.iprtop.com>