

聚苯胺/改性聚酯复合导电纤维的制备

张黎娜, 张顺花, 吴海霞

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用“原位”聚合法制备聚苯胺/改性聚酯复合导电纤维, 分析盐酸浓度、氧化剂浓度、纤维在苯胺中的浸泡时间以及反应时间对纤维电导率的影响。研究结果表明, 由改性聚酯纤维制得的导电纤维的导电性能较好, 当盐酸浓度 1.0 mol/L, 氧化剂浓度 0.02 mol/L, 纤维在苯胺中的浸泡时间 1 h, 反应时间 1~2 h 时制得的纤维体积电阻率较佳。制备的导电纤维基本保持了原有的力学性能。

关键词: 聚苯胺; 改性聚酯; 导电纤维; 体积电阻率; 力学性能

中图分类号: TQ342.83 **文献标识码:** A

0 引 言

聚酯纤维作为电的绝缘体, 在日常使用中往往产生静电, 给生产和生活带来很多不利影响, 而导电纤维的出现很好地解决了这个问题。在普通纤维中混入极少量的导电纤维, 可以消除在纺织加工及织物使用过程中的静电干扰, 制备成抗静电织物和抗电磁屏蔽织物等^[1]。

聚苯胺具有良好的导电性、电致变色性、质子交换性等性能, 成为最具有应用前景的导电聚合物之一。聚苯胺具有特殊的共轭 π 电子结构, 使其显示出优良的导电特性; 同时也因为其大分子间有很强的相互作用, 使聚苯胺难溶难熔, 纺丝成型有一定的难度^[2]。采用“原位”聚合法制备导电纤维, 工艺简单, 过程可控, 既可赋予纤维持久的导电性, 又可较好地保持基体纤维的物理机械性能, 是目前制备导电纤维常用的一种方法。潘玮等^[3-4]研究了用“原位”聚合法制备了聚苯胺/涤纶导电复合纤维, 但以水溶性改性聚酯为基体, “原位”聚合法制备改性聚酯导电纤维尚未见报道。本文研究了用“原位”聚合法制备聚苯胺/改性聚酯复合导电纤维, 以期制得导电性能良好且稳定的导电纤维。

1 实 验

1.1 主要原料

PET/水溶性聚酯纤维 (96 : 4), 产品规格: 75dtex/144f; 自制。

苯胺 (An)、37% 盐酸、过硫酸铵 (APS)、丙酮、氢氧化钠, 均为分析纯。

1.2 聚苯胺/改性聚酯导电纤维的制备

将纤维进行去油处理, 称量一定的纤维在氢氧化钠溶液中进行碱处理 30 min, 将处理过的纤维置于苯胺溶液中, 浸泡一定时间后取出。将带有一定量苯胺单体的纤维置于过硫酸铵的盐酸溶液中, 室温下均匀搅拌, 使苯胺发生聚合反应, 在纤维表面生成导电聚苯胺。反应一定时间后, 将纤维取出, 分别用盐酸、丙酮、去离子水洗涤 3 次, 恒温干燥至恒重, 待测。

1.3 体积电阻率的测定及计算

a) 体积电阻率的测定: 采用 DT-9205M 型数字万用表测出一定长度 (L) 的长丝束的电阻值 (R)。

b) 体积电阻率的计算: 利用纤维体积电阻率的计算公式算出纤维的体积电阻率,

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad (1)$$

式中: ρ 为纤维的体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$); L 为试样长度(cm); R 为试样电阻(Ω); A 为试样的横截面积(cm^2)。

1.4 纤维力学性能的测定

测试参照 GB/T9997—1988《化学纤维 单纤维断裂强力 and 断裂伸长的测定》,采用 LLY-06ED 型电子单纤维强力仪,在标准状态下,夹持间距为 20 mm,拉伸速度为 20 mm/min。测试 15 次,取平均值。

1.5 纤维形貌观察

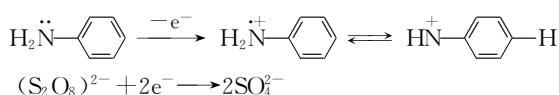
采用日本 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜观察纤维表面的形貌。利用导电胶将试样固定在样品台上,使用离子溅射法进行 40 s 的镀金,最后将样品放入真空系统中操作、调像。

2 结果与讨论

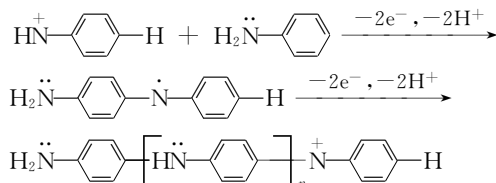
2.1 氧化剂浓度对纤维导电性能的影响

聚苯胺的聚合反应是一种阳离子自由基氧化沉淀聚合反应,从链引发开始到链增长过程中,氧化剂都起着重要的作用。氧化剂首先将苯胺单体氧化成阳离子自由基,随后又相继氧化二聚体、三聚体等苯胺的低聚物,从而引发反应,在链增长反应阶段,反应以“头-尾”结合方式进行着,反应放热,使反应自加速而迅速进行。随后,反应进入到链终止阶段^[5]。其历程如下:

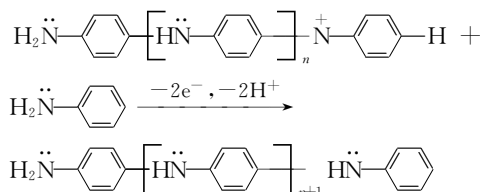
第一步:



第二步:



第三步:



当盐酸为 1 mol/L,纤维在苯胺中浸泡 1 h,反应 1 h,讨论氧化剂过硫酸铵的浓度对纤维导电性能的影响,如图 1 所示。从图 1 可以看出,氧化剂浓度对纤维导电性能的影响较为显著。在其他反应条

件不变时,随着过硫酸铵浓度的增加,复合导电纤维的体积电阻率迅速减小,当过硫酸铵浓度为 0.02 mol/L 时,体积电阻率达到极小值。因为纤维所带的苯胺单体含量一定,氧化剂过硫酸铵用量太少时,不能充分有效地把所有苯胺单体氧化成聚苯胺。随着过硫酸铵浓度的增加,反应体系中的活性中心增加,聚合产物聚苯胺含量也增多,所以纤维的体积电阻率随着氧化剂浓度的增加而减小。当过硫酸铵浓度过大时,反应的活性中心过多,反应速度过快,不利于生成高相对分子质量的聚苯胺,同时,过剩的过硫酸铵还会进一步对生成的聚苯胺主链发生氧化反应,破坏主链结构,导致复合导电纤维的体积电阻率升高。因此当过硫酸铵浓度为 0.02 mol/L 时得到的纤维导电性能较优。

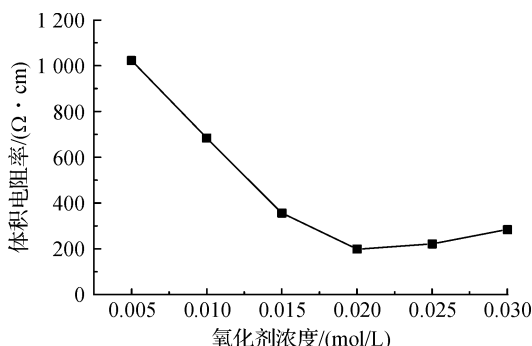


图 1 氧化剂浓度对纤维导电性能的影响

2.2 盐酸浓度对纤维导电性能的影响

掺杂酸是影响苯胺氧化聚合的一个重要因素,只有掺杂聚苯胺才具有导电性。掺杂酸在聚合反应过程中主要起到两个方面的作用:提供反应介质所需的 pH 值和以掺杂的形式进入聚苯胺骨架,赋予其一定的导电性。其中第二个作用并不影响聚苯胺含量,而会影响导电纤维的电导率^[6]。

当氧化剂过硫酸铵浓度为 0.02 mol/L,纤维在苯胺中浸泡 1 h,反应 1 h,讨论盐酸的浓度对纤维导电性能的影响,如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着盐酸浓度的逐渐增大,复合导电纤维的体积电阻率则减小;当盐酸浓度达到 1.0 mol/L 时,体积电阻率出现极小值,继续增加盐酸浓度则体积电阻率升高。

因为当盐酸浓度过低时,苯胺聚合反应按“头-头”,“尾-尾”方式进行,生产大量的偶氮化合物,阻碍了电子的传输,使得导电性能下降。同时,盐酸浓度较低时,反应速度较慢,诱导期较长,反应产物聚苯胺含量低,因此也导致复合导电纤维的体积电阻率较高。随着盐酸浓度的增加,分子链也以“头-尾”

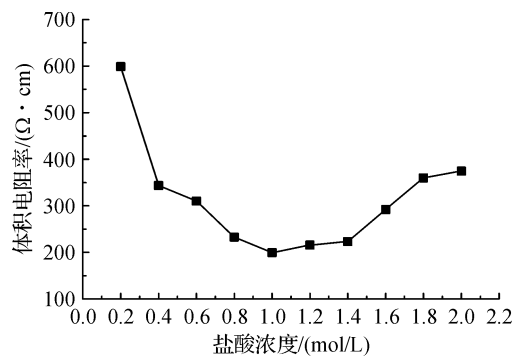


图2 盐酸浓度对纤维导电性能的影响

连接方式为主,因此复合导电纤维的体积电阻率下降。但是盐酸浓度过高时,会导致盐酸加成物的增加,分子链的共轭程度减弱,另外,反应速度增快,不利于聚苯胺在纤维表面的有效沉积,在反应液中沉淀出的聚苯胺含量增多。因此当盐酸浓度为1.0 mol/L时得到的纤维导电性能较优。

2.3 反应时间对纤维导电性能的影响

当过硫酸铵为0.02 mol/L,盐酸为1 mol/L,纤维在苯胺中浸泡1 h,讨论反应时间对纤维导电性能的影响,结果如表1所示。从表1可以看出,随着反应时间的增加,复合导电纤维的体积电阻率下降,反应时间为1~2 h时,纤维的体积电阻率趋于平衡,此时纤维的导电性能良好,继续增加反应时间,复合导电纤维的体积电阻率略有升高。

表1 反应时间对纤维导电性能的影响

反应时间/h	体积电阻率/ $10^2(\Omega\cdot\text{cm})$
0.5	5.82
1.0	1.99
1.5	2.01
2.0	2.03
2.5	2.09
3.0	2.21

在聚合反应的开始阶段,纤维的导电能力会随着聚合反应时间的增加迅速提高。因为反应时间较短,聚合反应不完全,使得聚苯胺含量较低,纤维的体积电阻率也较高。因此应保证充足的时间进行聚合反应,使反应完全,纤维的导电性能也相应的增加。但是反应时间过长会引起聚苯胺氧化过度而失去导电性能。因此最佳的反应时间应控制在1~2 h之间,此时制得的导电纤维导电性能较优。

2.4 纤维在苯胺中的浸泡时间对纤维导电性能的影响

当过硫酸铵为0.02 mol/L,盐酸为1 mol/L,反应时间为1 h,讨论纤维在苯胺中的浸泡时间对纤维导电性能的影响,结果如图4所示。随着纤维在

苯胺中浸泡时间的增加,复合导电纤维的体积电阻率开始迅速减小,当纤维在苯胺中浸泡60 min,复合导电纤维的体积电阻率达到极小值 $1.99\times10^2\Omega\cdot\text{cm}$,再增加纤维在苯胺中的浸泡时间,则体积电阻率有所增大。

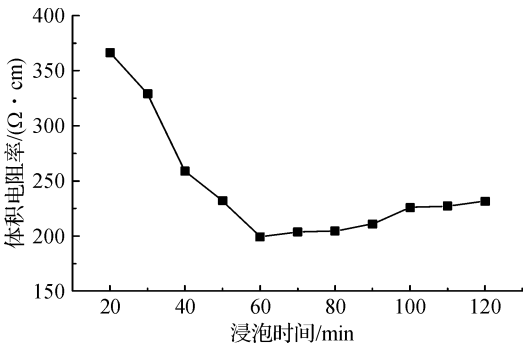


图4 纤维在苯胺中的浸泡时间对纤维导电性能的影响

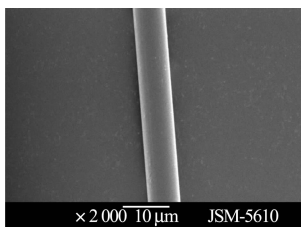
纤维在苯胺中浸泡时间短,则吸附在纤维上的苯胺浓度较低。在氧化剂浓度一定时,苯胺浓度很低,不利于链增长反应,难以生成高相对分子质量的聚苯胺,纤维的导电性能较差。因此,制备导电纤维时,苯胺单体浓度是影响纤维导电性能的一个重要因素,不能太低。但对于一定的引发体系,链增长反应并不会随单体浓度的增加无止境地继续进行下去,当纤维在苯胺中浸泡一定时间,苯胺单体浓度增加到一定程度后,聚苯胺的分子链链长和电导率就不会继续增大。当纤维在苯胺中浸泡时间过长,苯胺单体浓度较大时,反应液变粘稠,易产生副反应,不利于生成高导电性的聚苯胺,纤维的体积电阻率反而升高。因此纤维在苯胺中浸泡的最佳时间应控制在1 h,此时制得的导电纤维导电性能较优。

2.5 导电纤维的力学性能

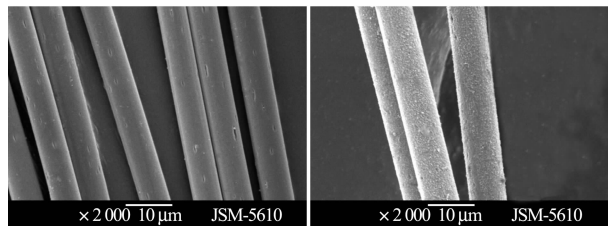
分别对纤维原样及复合导电纤维进行力学性能测试,如表2所示。从表2可以看出,复合导电纤维的断裂强度有所下降,断裂伸长率则升高。从图5所示的纤维扫描电镜照片中也可以看出,经过碱处理后,纤维表面不再光滑,出现凹坑。而且在反应过程中盐酸和过硫酸铵对纤维也有一定的浸蚀,因此复合导电纤维的断裂强度较纤维原样下降。同时经过反应后纤维结构变得疏松,断裂伸长率略有升高。但这些都不影响纤维的使用。

表2 纤维力学性能的比较

试样	断裂强度 /cN/dtex	断强 CV值/%	断裂伸长 率/%	伸长 CV值/%
原样	3.38	12.44	19.34	12.40
导电纤维	3.18	13.39	21.71	15.43



(a) 纤维原样



(b) 碱处理后的纤维

(c) 聚苯胺/改性聚酯复合导电纤维

图 5 纤维的扫描电镜照片

3 结 论

a)综合分析得出,制备聚苯胺/改性聚酯复合导电纤维的最佳工艺条件为:盐酸浓度为 1.0 mol/L,氧化剂过硫酸铵浓度为 0.02 g/mL,纤维在苯胺中浸泡时间为 60 min,反应时间宜控制在 1~2 h,此时

得到的导电纤维导电性能最优。

b)通过“原位”聚合法可制备聚苯胺/改性聚酯复合导电纤维,与纤维原样相比,断裂强度有所下降,断裂伸长率则升高,但基本保持了原有纤维的力学性能。

参考文献:

- [1] 丁长坤,程博闻,任元林. 导电纤维的发展现状及应用前景[J]. 纺织科学研究, 2006 (3): 32-39.
- [2] 邵 敏,王进美. 聚苯胺导电纤维制备的研究进展[J]. 现代纺织技术, 2009 (4): 58-60.
- [3] 潘 玮,黄素萍,金惠芬. 聚苯胺/涤纶导电复合纤维的制备[J]. 中国纺织大学学报, 2000, 26(2): 96-99.
- [4] 潘 玮,黄素萍,龚静华. 聚苯胺/涤纶导电纤维的制备及其织物抗静电性能研究[J]. 合成纤维, 2002, 31(1): 30-32.
- [5] 黄 惠,许金泉,郭忠诚. 导电聚苯胺的研究进展及前景[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(11): 9-13.
- [6] 张 鸿,王立久. 聚苯胺/聚丙烯导电纤维的制备[J]. 合成纤维, 2008 (9): 17-25.

Preparation of Polyaniline/Modified Polyester Composite Conductive Fiber

ZHANG Li-na, ZHANG Shun-hua, WU Hai-xia

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polyaniline/modified polyester composite conductive fiber is prepared by in-situ polymerization. The optimum conditions of the preparation are studied. The effect of hydrochloride acid and oxidant concentrations, immersion and reaction time is investigated on the conductivity of the fiber. The results show that the conductivity of polyaniline/modified polyester composite conductive fiber is higher than the polyaniline/ pure polyester composite conductive fiber, when the concentrations of HCl is 1.0 mol/L, the concentrations of oxidant is 0.02 mol/L, the immersion time is 1 h, the reaction time is 1~2 h, the optimum conductivity of the fiber are obtained. In addition, the conductive fiber maintains good mechanical properties.

Key words: polyaniline; modified polyester; conductive fiber; conductivity; mechanical properties

(责任编辑: 许惠儿)