

文章编号: 1006-3471(2009)04-0462-05

原位聚合法制备 PANI/PET 导电织物 及其性能分析

方 娜, 王 炜*

(东华大学 化学化工与生物工程学院, 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620)

摘要: 在聚酯纤维基材及其织物表面, 原位聚合形成厚度约 1~2 μm 聚苯胺包覆层, 制得聚苯胺 (PANI) / 聚酯 (PET) 导电织物. PANI 层优异的导电性能使之成为有广阔发展前景的柔性电磁屏蔽材料. 正交试验分析了苯胺单体浓度、氧化剂: 苯胺摩尔比、掺杂酸浓度、反应时间对 PANI 包覆层外观形态、与基体结合牢度以及导电性的影响. 实验表明: 在经过适当处理的 PET 基材表面, 以苯胺单体浓度为 0.25 mol/L、氧化剂与苯胺摩尔比为 1:1、掺杂酸浓度 0.5 mol/L、反应时间 60 min、反应温度为 0~20 $^{\circ}\text{C}$ 时制备的 PANI/PET 导电织物方阻最小, 导电性最好; 掺杂酸酸性越强, 导电性越好. SEM、FTIR 及 XRD 测试表明涤纶织物表面有均匀连续的聚苯胺膜存在. 分析表明聚苯胺分子链中氧化结构与还原结构含量基本相等, 说明聚苯胺渗入纤维内部, 使纤维无定形区面积增加, 结晶度减小.

关键词: 原位聚合; 聚苯胺; 聚酯; 导电织物

中图分类号: TQ150.6

文献标识码: A

聚苯胺作为导电高分子材料已引起人们的广泛关注^[1], 因其制备简单、电导率高、稳定性好等优点而被认为极具研究价值. 将导电聚合物直接纺制成导电纤维一直是合成纤维界期望的目标之一, 但是由于这类材料本身刚度大, 不能熔融且可溶性溶剂又少, 难以加工成型, 因而大量的研究集中在聚苯胺的复合材料上^[2]. 人们发现在导电高分子聚苯胺的合成过程中, 生成的聚苯胺颗粒可以自发地沉积在浸入反应溶液中的基体材料表面^[3]. 利用这一方法, 如于反应之前置入涤纶织物作为基体, 适当控制反应条件, 则可制得具有一定膜厚和强度、有一定的黏结力、可导电、空气稳定性较好的聚苯胺导电膜. 这种所谓的原位成膜方法, 具有过程简单、反应成膜同步完成、膜厚均匀可控、基体选择范围广等优点^[4]. 本文采用较简便的原位聚合法, 在经碱减量处理后的涤纶织物表面形成聚苯胺膜, 并借助扫描电镜 (SEM)、红外光谱分析 (FT-IR)、X 衍射分析对制备的导电性聚苯胺/涤纶复合织物的结构作了较深入的研究, 为该织物的开发

和应用提供必要的依据.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

苯胺 (An), 过硫酸铵 (APS), 37% 盐酸均为分析纯, 苯胺蒸馏后使用.

NEXUS-670 型傅里叶变换红外拉曼光谱仪 (美国 Nicolet 公司); JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (日本 JEOL); D/max-2550PC X 射线衍射仪 (日本 RIGAKU); DMR-1C 型方阻仪 (南京达明仪器厂).

1.2 涤纶织物的碱减量处理

将涤纶织物浸渍于碱处理液 (浴比 1:50, NaOH 3 g/L, 助剂 2 g/L) 中, 90 $^{\circ}\text{C}$ 下处理 50 min, 然后经 80 $^{\circ}\text{C}$ 水洗涤一次, 50 $^{\circ}\text{C}$ 水洗涤两次, 而后冷水洗涤, 滴醋酸至中性, 洗净烘干.

1.3 聚苯胺/涤纶导电织物制备

将经碱减量处理后的织物放入苯胺单体的盐酸溶液中, 浸泡 30 min 让织物充分吸附苯胺单体,

然后加入氧化剂过硫酸铵的盐酸溶液,均匀搅拌并保持一定的温度,使苯胺在织物上发生聚合反应生成聚苯胺.反应结束后取出织物,在盐酸溶液中浸泡 1 h,最后用丙酮、蒸馏水分别洗涤数次,恒温干燥至恒重,待测.

2 结果与讨论

2.1 正交试验

表 1,表 2 分别为采用 4 因素 3 水平正交试验法分析各因素对产物电导率影响的正交试验表及正交试验结果.

表 1 正交试验表

Tab 1 Orthogonal experiment table

Level	Factor			
	$C_{(An)}$ /(mol · L ⁻¹)	$n(APS)$ $n(An)$	$C_{(HCl)}$ /(mol · L ⁻¹)	Rection time /min
1	0.10	2 1	0.2	60
2	0.25	1 1	0.5	120
3	0.50	1 2	1.0	180

正交试验结果表明,在经过适当前处理的 PET 基材表面,以 $C_{(An)} = 0.25 \text{ mol/L}$, $n(APS) n(An)$ 为 1 1, $C_{(HCl)} = 0.5 \text{ mol/L}$, R_t 为 60 min 时制备的 PANI/PET 导电织物导电性最好,方阻最小;各因素

对织物导电性影响顺序为: $C_{(An)} > n(APS) n(An) > C_{(HCl)} > R_t$.

2.2 反应条件对织物导电性的影响

1) 苯胺单体浓度

图 1 示出苯胺单体浓度对复合织物导电性的影响.由图可见,苯胺单体浓度为 0.25 ~ 0.35 mol/L 时,织物的方阻较小,导电性好.浓度过低或过高,则所得织物的导电性变差.这是因为用低浓

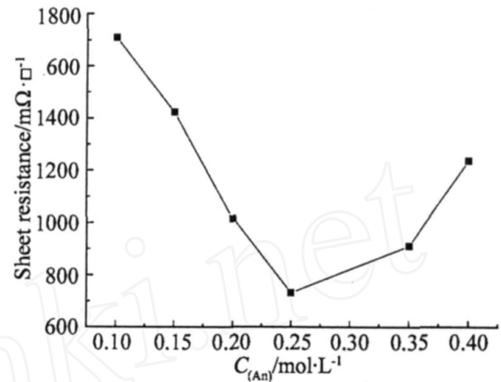


图 1 苯胺单体浓度对织物导电性的影响

Fig 1 Effect of aniline monomer concentration on the conductivity of fabric
 $n(APS) n(An) = 1 1, C_{(HCl)} = 0.5 \text{ mol/L}, R_t = 60 \text{ min}$

表 2 正交试验结果

Tab 2 The results of orthogonal experiments

Experiments	$C_{(An)}$ / mol · L ⁻¹	$n(APS) n(An)$	$C_{(HCl)}$ / mol · L ⁻¹	Rection time / min	$R / \text{m} \cdot \text{cm}^{-1}$
Exp1	0.1	2 1	0.2	60	1800
Exp2	0.1	1 1	0.5	120	1280
Exp3	0.1	1 2	1.0	180	1600
Exp4	0.25	2 1	0.5	180	1159
Exp5	0.25	1 1	1.0	60	971
Exp6	0.25	1 2	0.2	120	946
Exp7	0.5	2 1	1.0	120	1392
Exp8	0.5	1 1	0.2	180	1035
Exp9	0.5	1 2	0.5	60	839
Average1	1560.000	1450.333	1260.333	1203.333	
Average2	1025.333	1095.333	1092.667	1206.000	
Average3	1088.667	1128.333	1321.000	1264.667	
Range	534.667	355.000	228.333	61.334	

度的单体聚合,不能在涤纶织物表面形成致密的聚苯胺膜,而当苯胺单体浓度大于 0.35 mol/L 时,反应液变得十分粘稠,此时易产生副反应,不利于生成高导电性的聚苯胺,从而织物的导电性差.

2) 氧化剂与苯胺的初始摩尔比

图 2 给出氧化剂过硫酸铵与苯胺的初始摩尔比对织物导电性的影响.可以看出,氧化剂与苯胺的最佳初始摩尔比为 1.从聚苯胺的导电机理^[5]说,当氧化剂与苯胺的初始摩尔比大于 1 时,由于氧化剂过量,会导致沉积在纤维表面的聚苯胺氧化成全氧化态的结构形式,不利于织物导电性的提高.但如调节氧化剂与苯胺的初始摩尔比小于 1,则聚苯胺的结构形式将趋于全还原态,织物导电性也差.

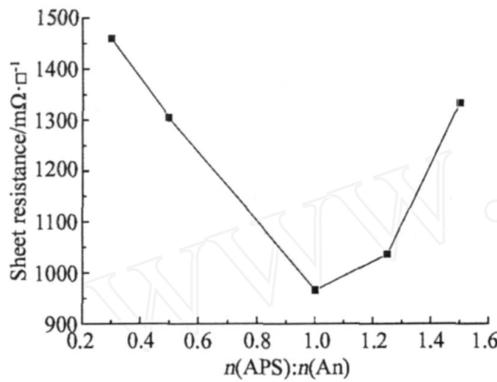


图 2 氧化剂-苯胺初始摩尔比对织物导电性的影响
Fig 2 Effect of oxidant-aniline molar ratio on the conductivity of fabric

$C_{(An)} = 0.25 \text{ mol/L}, C_{(HCl)} = 0.5 \text{ mol/L}, R_t = 60 \text{ m in}$

3) 掺杂酸浓度

图 3 表明,当盐酸浓度为 0.5 mol/L 时,即能起到很好的掺杂效果,制得的织物导电性也佳.盐酸浓度偏低或太高,织物的导电性都变差.

4) 反应时间

图 4 给出反应时间对织物导电性的影响.可以看出,反应时间较短时,聚苯胺不能很好地完成聚合和掺杂,因而织物的电阻较大.而当反应时间超过 2 h 后,则因反应液中生成较多沉淀,织物电阻增大.合适的反应时间为 1~2 h,本试验选择反应时间为 1 h

2.3 导电涤纶织物的微观形态

图 5 为未经处理的纯涤纶织物 (a) 及原位聚合沉积聚苯胺后的涤纶织物 (b) 的扫描电镜照片.

可以看出,未经处理的 PET 织物 (a),纤维表面是光滑的,而经过聚苯胺沉积后的织物 (b) 则其表面有均匀连续的聚苯胺膜存在,膜层厚度约 1 μm,聚苯胺粒子相互接触,在复合材料中形成导电通路,两者之间较强的分子间力又使其导电层不易脱落,保证了导电织物在空气中的稳定性.

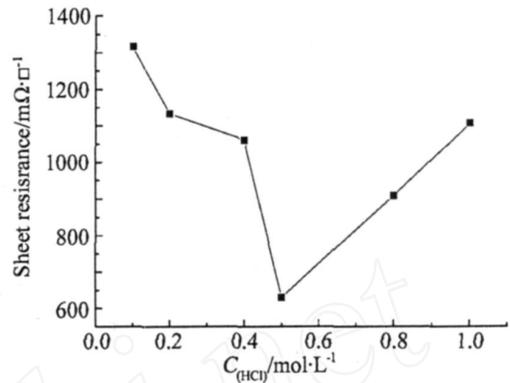


图 3 掺杂酸浓度对织物导电性的影响
Fig 3 Effect of the doping acid concentration on the conductivity of fabric
 $C_{(An)} = 0.25 \text{ mol/L}, n(\text{APS}) : n(\text{An}) = 1 : 1, R_t = 60 \text{ m in}$

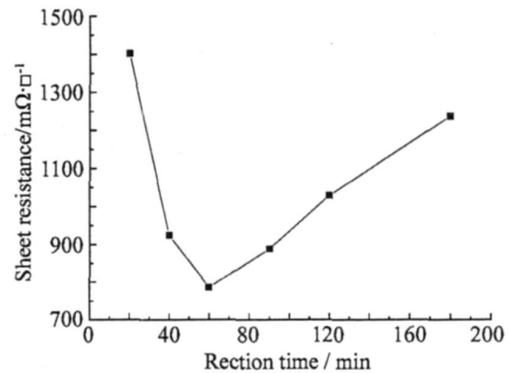


图 4 反应时间对织物导电性的影响
Fig 4 Effect of the reaction time on the conductivity of the fabric
 $C_{(An)} = 0.25 \text{ mol/L}, n(\text{APS}) : n(\text{An}) = 1 : 1, C_{(HCl)} = 0.5 \text{ mol/L}$

2.4 红外光谱分析

图 6 给出聚苯胺-涤纶织物 (a) 和纯涤纶织物 (b) 的红外光谱.由图可见,曲线 b 出现了 1716 cm^{-1} 、1506 cm^{-1} 和 725 cm^{-1} 特征峰,分别表征了

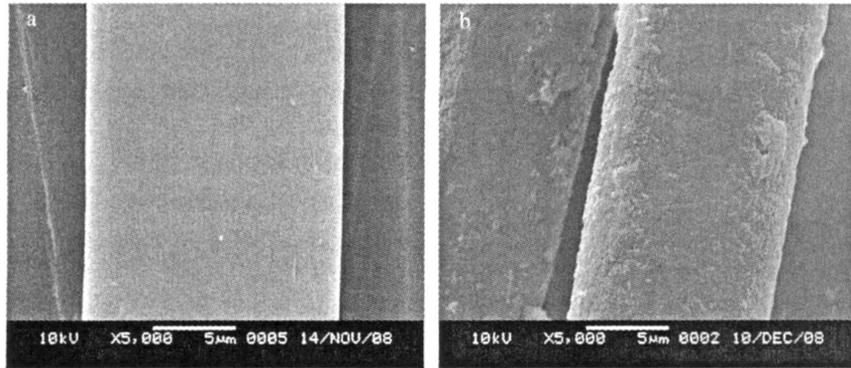


图 5 纯涤纶织物 (a)和聚苯胺 涤纶织物 (b)扫描电镜 (SEM)照片

Fig 5 SEM images of the fabric (a) and PANI/PET fabric (b)

RCOOR上的 C=O 伸缩振动,苯环的特征骨架结构和 —CH— 的吸收峰. 曲线 a 表明:导电涤纶织物的红外光谱图不仅出现上述各特征峰,其中 1123 cm^{-1} 宽而强的吸收峰为 N—Ar—N 模式的振动. 另外大约在 1579 cm^{-1} 、 1494 cm^{-1} 两处显示的吸收峰分别是醌式结构 N=Q=N 和苯式结构 N—B—N 的特征吸收振动,两峰强度比代表聚苯胺分子链中氧化结构与还原结构含量之比^[6],从图中可以看出两者含量基本相当.

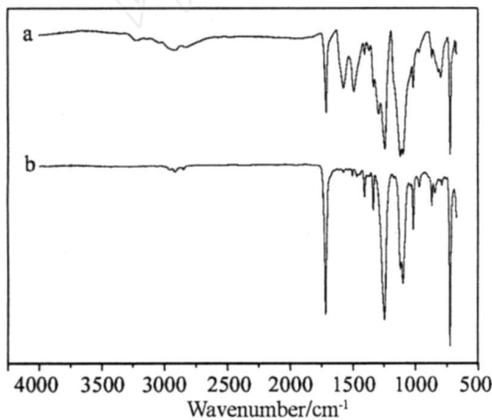


图 6 聚苯胺 涤纶织物 (a)和纯涤纶织物 (b)的红外光谱图

Fig 6 FTIR spectra of the PANI/PET fabric (a) and PET fabric (b)

2.5 X衍射分析

图 7 是纯涤纶织物 (a)以及聚苯胺含量为 3% (b)、聚苯胺含量为 7% (c)和聚苯胺含量为 14% (d)的涤纶织物的 XRD 图谱,其结晶度依次为

46.61%、45.99%、38.70%、38.22%. 从图中可以看出,随着聚苯胺含量的增加,纤维中无定形部分增加,结晶度减小. 这是因为 PET 纤维原有的结构比较紧密,聚苯胺渗入对结构起的疏散作用就比较明显,导致无定形区面积增加、结晶度下降^[7].

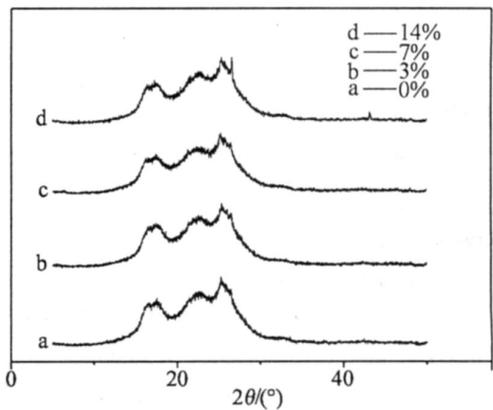


图 7 纯涤纶织物 (a)和聚苯胺 涤纶织物 (b~d)的 X射线衍射图谱

Fig 7 XRD of the PET fabric (a) and PANI/PET fabric (b~d)

3 结 论

1)以 PET 织物为基体,经原位聚合方法能够在其表面得到一层致密的聚苯胺膜,且当 $C_{(An)} = 0.25\text{ mol/L}$ 、 $n(\text{APS})/n(\text{An})$ 为 1:1、 $C_{(\text{HCl})} = 0.5\text{ mol/L}$ 、 R_t 为 60 min 时制备的 PANI/PET 导电织物导电性最好,方阻最小;

2)红外光谱分析表明经此方法得到的导电织物是聚苯胺与 PET 织物的复合物,且得到的聚苯

胺中氧化结构与还原结构含量基本相等,为导电态的聚苯胺;

3) X衍射分析表明,聚苯胺渗入涤纶纤维使纤维无定形区面积增加、结晶度下降.

参考文献 (References):

- [1] MacDiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, et al. Polyaniline: a new concept in conducting polymers [J]. Synth Met, 1987, 18: 285-290.
- [2] Qibing Pei, Xiantong Bi. Electrochemical preparation of electrically conducting polyurethane/polyaniline composite [J]. Appl Polym Sci, 1989, 38: 1819-1828.
- [3] Jamshid K Avlyanov, Jack Y Josefwicz, Alan G MacDiarmid. Atomic force microscopy surface morphology studies of in-situ deposited polyaniline thin films [J]. Synthetic Metals [J], 1995, 73: 205-208.
- [4] Riede A, Stejskal J, Helmstedt M. In-situ prepared composite polyaniline films [J]. Synthetic Metals, 2001, 121: 1365-1366.
- [5] ZHAO Wei-Ting (赵玮婷). The polymerization and the study of doping and conductivity of polyaniline [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.
- [6] RONG Guo-Bin (荣国斌), ZHU Shi-Zheng (朱士正). Spectrum data table-structure analysis of organic compounds [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2002.
- [7] ZHOU Gui-En (周贵恩). X-ray diffraction of polymer [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1989.

Preparation of Polyaniline/Polyester Conductive Fabric via in-situ Polymerization

FANG Na, WANG Wei*

(College of Chemistry, Chemical Engineering & Bio-Technology, Donghua University, Shanghai 201620;
Key Laboratory of Science And Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, China)

Abstract: The formation of PANI coating on the surface of PET fiber and fabric was obtained by in-situ polymerization method. The coating's thickness was about 1 ~ 2 μm . Orthogonal test methodology was used to analyze the main factors of preparation of PANI / PET conductive fabric. The effects of the aniline monomer concentration, oxidant/aniline molar ratio, doping acid concentration and types, reaction time on the conductivities of the fabric were studied. The structure of the polymer were characterized by SEM, FTIR and XRD. The results indicated that there was uniform and continuous polyaniline film on the surface of polyester fabric. The contents of oxidation and reduction of polyaniline molecular chain structure were basically the same. And the polyaniline infiltrated the fiber, so that amorphous area of the fiber increased and the crystallinity reduced.

Key words: in-situ polymerization; polyaniline; polyester; conductive fabric