

Synthesis and Research of Polyaniline/Cotton Composite Fiber

Jun Wang¹, Zanmin Wu¹, Jiangong Du²

¹*School of Textiles, Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin, 300160, China*

²*Department of Textile and Garments, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, 050018, China*
Email: wangjun170@126.com, wuzanmin54@tjpu.edu.cn, dujiangong@hebust.edu.cn

Abstract: Cotton fiber is the most common fiber, which has highly absorption to chemicals, low price and high strength. Polyaniline(PANI) is a intrinsic conductive polymer with the altogether clutche electronic structure, stable electrochemical nature, unique doping mechanism, excellent conductive properties after doping and simple preparation process, so it is the most likely to be widely used. PANI conductive polymer has become a hot spot in the conductive polymer area. In this study, a conductive composite fiber was prepared. The base material was cotton fiber, the solvents or doping acids of the reaction were several different acids, the oxidation reagent was ammonium persulfate, and the method was “in situ polymerization”, then the polyaniline/cotton(PANI/C) composite materials were prepared, the conductivity of products which had been prepared under different conditions were studied, which main be the affection of reaction conditions to the conductivity of PANI/C fiber, including the acid type of doping, soaking time, reaction time, reaction temperature and the amount of antioxidant. By the means of analysing cost and reaction efficiency comprehensively, the final conclusion was got: oxidating with ammonium persulfate(1.2g), doping with Dodecylbenzenesulfonic acid, soaking 2 hours, reacting on 0°C, reacting 4 hours.

Keywords: Conductive fiber; Polyaniline; in situ polymerization; Composite fiber

聚苯胺/棉复合纤维的合成研究

王 军¹, 吴赞敏¹, 杜建功²

¹天津工业大学先进复合材料教育部重点实验室, 天津市, 中国, 300160

²河北科技大学纺织服装学院, 石家庄市, 中国, 050018

Email: wangjun170@126.com, wuzanmin54@tjpu.edu.cn, dujiangong@hebust.edu.cn

摘 要: 棉纤维是最常见的天然纤维, 其具有对化学药品吸附性高, 价格低廉, 纤维强度高优点。聚苯胺(PANI)是一种具有共轭电子结构的导电高分子, 它的电化学性质稳定, 掺杂机理独特, 掺杂后导电性能优良, 制备过程简单, 是最容易实现广泛应用的导电高分子材料, 因此 PANI 已成为导电高分子聚合物的研究热点。本研究以棉纤维为基底材料, 采用不同的酸为反应溶液和掺杂酸, 以过硫酸铵为氧化试剂, 通过“原位聚合法”制备聚苯胺/棉复合材料, 研究不同条件下生成的产物的导电性, 条件主要有酸的种类、浸泡时间、氧化时间、反应温度和酸浓度等。通过分析导电性和成本, 确定最优工艺为: 过硫酸铵作为氧化剂, 用量 1.2g, 用十二烷基苯磺酸掺杂, 浸泡 2h, 0°C下氧化 4h。

关键词: 导电纤维; 聚苯胺; 原位聚合; 复合纤维

导电纤维是通过电子传导和电晕放电而达到消除静电或导电目的的功能性纤维。这类纤维是目前具有强大生命力的重要的差别化纤维品种, 被广泛用于纺织及其它行业。

聚苯胺导电纤维由于其电导率较高、环境稳定性良好和原料的价廉易得等特点而日益成为人们

研究的热点, 并且也制得一系列导电性比较好的纤

维。但目前聚苯胺的大范围应用仍然受到了加工困难及成本较高等的限制。采用原位聚合法可使聚苯胺同 PET、PE、PVC、PS、PVA、PA 等聚合物复合制成膜、纤维等材料, 这是制备具有良好电导性能的聚苯胺/聚合物复合材料的一种很有发展前景的方法, 可以在聚苯胺含量很低的情况下具有较高的电导率。这类聚苯胺复合材料具有导电性在大范围内可调、力学性能好、易加

工成型、成本低等优点，因而引起了各国科研工作者竞相研究。

目前国内外关于制备聚苯胺/聚合物导电纤维的研究多以涤纶、尼龙、环氧树脂等为基质。本研究以廉价的棉纤维为基质，采用现场吸附聚合法，制备聚苯胺/棉复合导电纤维。探讨苯胺单体用量、介质酸氧化剂浓度及反应温度和时间对纤维的导电性的影响。^[1-7]

1 聚苯胺的制备机理

根据 MacDiarmid 提出的后来被广泛接受的苯式 - 醌式结构，由各种单元含量的不同把聚苯胺划分为全氧化态(perni-graniine)、全还原态(leucoemeraldine)和中间氧化态(emeraldine)三种存在状态。

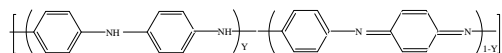


Figure 1 The benzene-quinone structure model of polyaniline

图 1 聚苯胺苯式 - 醌式结构模型

聚苯胺经一般的质子酸处理后，就可取得良好的掺杂效果，电导率提高几个数量级以上。大多数研究者基于聚苯胺的结构模型，认为聚苯胺分子中一定量醌结构的单元是聚苯胺具有导电性的重要因素，而下面的是最广为接受的极化子晶格模型：

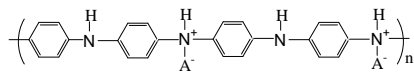


Figure 2 The polaron lattice model of polyaniline

图 2 掺杂后聚苯胺的极化子晶格模型

当用质子酸处理时，质子酸 HA 离解生成氢质子(H⁺)，氢质子(H⁺)与分子链中亚胺上的氮原子发生质子化反应，生成阳离子自由基。亚胺氮原子所带的正电荷通过共轭作用分散到邻近的原子上，从而增加体系的稳定性，正是掺杂后电荷在链上或链间的迁移，才使聚苯胺具有高导电性。在苯式 - 醌式结构中，只有当 0 < Y < 1 时，阳离子自由基(极化子)沿分子链的迁移才能够实现，而当 Y = 0.5，即分子链上氧化单元与还原单元相等时，单双键交替出现，共轭效应显著，电荷的迁移最容易，故此时聚合产物导电性最好，这是制备导电聚苯胺所希望的理想结构。

2 实验部分

2.1 化学试剂和原料

原棉纤维；苯胺，分析纯，中国医药公司北京采购

供应站；十二烷基苯磺酸，工业纯；对甲苯磺酸，分析纯，天津市河东区红岩试剂厂；过硫酸铵，分析纯，天津市化学试剂三厂；硫酸，分析纯，石家庄市试剂厂；盐酸，分析纯，石家庄市试剂厂；氯化钠等其他化学试剂均为分析纯。试剂使用前未作进一步处理。

2.2 棉纤维的煮练

原棉纤维含有许多杂质，这些杂质影响棉的吸附性能，故要对原棉纤维进行预处理，使更多的聚苯胺能吸附在纤维表面以提高导电性能。处理方法如下：

量取 1000mL 水，用天平称取氢氧化 10g，十二烷基硫酸钠 0.5g，渗透剂 JFC3~5 滴，加入水中搅拌是指溶解均匀。然后加入原棉纤维 10g，加热至微沸，保持 1 小时。取出在 90℃ 水中洗涤一次，60℃ 水中洗涤两次，稀盐酸中洗一次，然后冷水洗至中性，置于烘箱中，80℃ 烘至干燥，待用。

2.3 聚苯胺/棉导电复合纤维的制备

制备方法：在一定温度下，取小锥形瓶加入 20mL 溶解有 1mL 苯胺的 0.1mol/L 的酸溶液，取 0.1g 处理过的棉纤维放入溶液中浸泡 5h，然后滴加溶于 2mL 对应酸中的 1.2g 过硫酸铵溶液，边滴边震荡，然后氧化掺杂一定时间，中间做轻微搅拌。反应结束取出水洗干净，放入烘箱中 60℃ 烘干，等待测量比电阻值。

2.4 导电复合纤维性能测试

导电性能：利用 DZ2631 绝缘电阻仪测定纤维的体积比电阻，测试条件：纤维夹持距离 1cm，放电电压 50~250V。每组纤维测试 15 次，然后取平均读数。

3 结果与讨论

3.1 不同酸处理的影响

反应温度：15℃；氧化时间：5h

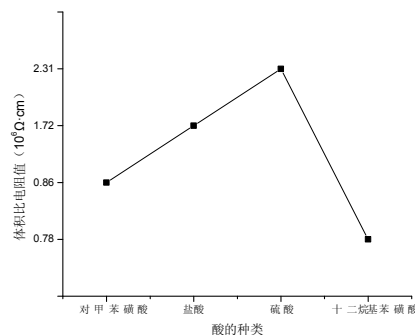


Figure 3 The influence of different acids

图 3 不同酸处理的影响

实验中以深绿色的复合纤维导电性最佳，黄色或深蓝色的样品没有导电性。表中数据可见十二烷基苯磺酸和对甲苯磺酸的效果最好，有机质子酸处理的纤维导电性强于无机强酸，这可能是由于所用的有机质子酸与纤维结合比无机强酸牢固，使聚苯胺能较好的分散在纤维上。后续的实验则可以集中于有机酸处理纤维这一方面。

3.2 浸泡时间对导电性的影响

反应温度：15℃； 氧化时间：5h；
反应介质：十二烷基苯磺酸

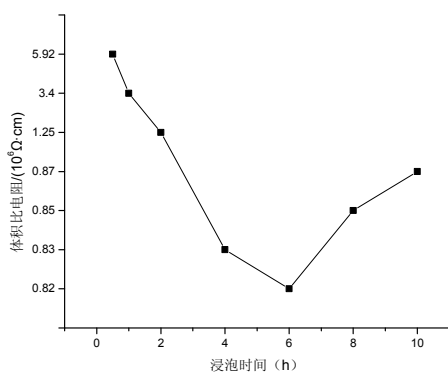


Figure 4 The influence of doping time
图 4 浸泡时间的影响

由上图可见，浸泡对导电性的影响较小，在 2~4 小时就已经达到最好的效果，延长浸泡时间导电性无太大变化。可能是因为在 2~4 小时内棉纤维的吸附和溶胀已经接近饱和，所以延长对苯胺吸附量不再有影响，从而形成的聚苯胺的性状也不发生大的变化。浸泡时间低于两小时效果较差，这是因为苯胺未进入纤维内部，大部分在溶液中聚合生成聚苯胺，有一小部分在纤维表面发生聚合。这些聚苯胺与棉纤维结合不牢固，洗涤时容易脱落，降低导电性。有这个确定后续反应中把 2h 作为浸泡时间。

3.3 氧化时间对导电性的影响

反应温度：15℃； 反应介质：十二烷基苯磺酸

由上图可以看出，其余条件确定后，随着氧化时间的延长，纤维的导电性先变大后变小。这是因为随着时间的延长，掺杂聚苯胺由全还原态向全氧化态转变，在转变成中间氧化态之前，随着氧化时间的延长，聚苯胺的导电性逐渐增大，达到中间氧化态之后，聚苯胺的导

电性则随着时间的延长而下降。由于氧化掺杂 4 小时的效果最好，所以后续反应时间选为 4 小时。

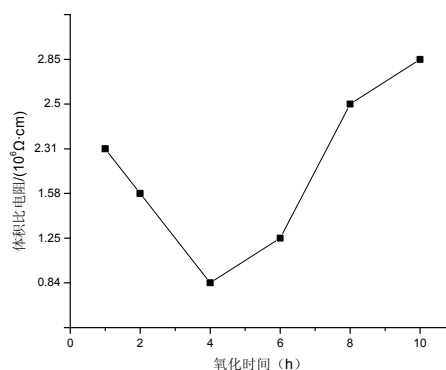


Figure 5 The influence of oxidation time
图 5 氧化时间的影响

3.4 反应温度对导电性的影响

反应温度：15℃； 氧化时间：4h；
反应介质：十二烷基苯磺酸

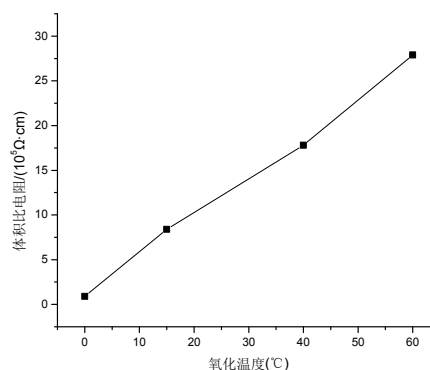


Figure 6 The influence of reaction temperature
图 6 反应温度的影响

从上图可以看出，随着温度的升高，所制的纤维导电性逐渐下降。这是因为苯胺聚合是放热反应，温度降低有利于聚合反应的正向进行，而且低温条件下形成的产物平均分子量较高，共轭结构的连续性较好，电阻值低。随着反应温度的升高，产物平均分子量下降，过氧化作用也不断增强，从而导致产物的电阻值增大。

3.5 酸浓度对导电性能影响

反应温度: 15°C; 氧化时间: 4h;
反应介质: 十二烷基苯磺酸

最终确定最优工艺为: 过硫酸铵作为氧化剂, 用量 1.2g,
用十二烷基苯磺酸掺杂, 浸泡 2h, 0°C下氧化 4h。

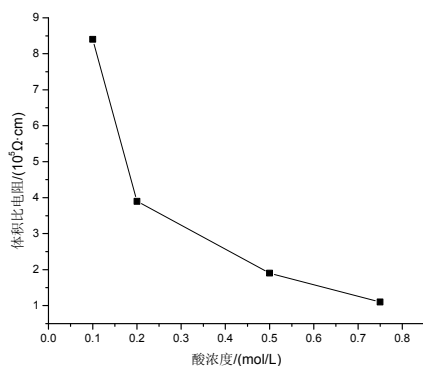


Figure 5 The influence of acid concentration
图 5 酸浓度的影响

由表中数据可见, 采用在十二烷基苯磺酸作为反应介质和掺杂酸, 在 0.1~0.75mol/L 浓度范围内, 所制纤维的导电性随酸浓度的增大而增大, 这可能是因为酸浓度升高, 与聚苯胺上的氮原子反应产生的阳离子基团增多, 导电性上升。

4 结论

用不同的酸掺杂聚苯胺中, 以十二烷基苯磺酸的效果最好, 有机质子酸处理后的纤维导电性强于无机强酸; 在 4 小时内, 浸泡时间越长, 得到的纤维导电性越好, 4 小时以后延长对导电性的变化几无影响; 在一定的酸浓度范围内, 浓度越高, 掺杂制得的聚苯胺导电性越好, 反之则越差; 用溶有纯酸的苯胺溶液浸泡棉纤维后在氧化掺杂可以明显提高纤维的导电性能, 但这种方法做出的纤维的均匀性不如用苯胺的酸溶液浸泡的纤维; 用十二烷基苯磺酸作反应介质氧化掺杂要比用对甲苯磺酸的效果好得多。氧化剂的浓度及氧化时间对导电性有较大影响, 氧化剂的浓度大则反应迅速, 时间较低浓度要短, 否则会因为过度氧化而失去部分导电性; 温度越低, 制的纤维的导电性也越高, 反之则越差;

致 谢

本实验是在吴赞敏和杜建功教授的共同指导下完成的, 从论文选题到论文实验的开展及论文的写作, 他们都给予了极大的指导、帮助和关心, 在此特向吴老师和杜老师表示衷心的感谢!

本课题的研究还得到了实验室管理老师刘老师和祝老师的关心和大力帮助, 在此向他们表示诚挚的谢意!

References (参考文献)

- [1] Jin Xin, Xiao Changfa, Xie Chun, Yu Chuankun. Preparation and Characterization of PANI/PA6 electrically Conductive Fiber[J]. *Material metallurgica*, 2010, 24(7): 29-32.
金欣, 肖长发, 谢淳, 俞传坤. 新型聚苯胺/聚己内酰胺导电纤维的制备及性能研究[J]. *材料导报*, 2010, 24(7): 29-32.
- [2] Zhang Xiaohui, Li Long, Zhao Wei. Preparation of Polyaniline/Polyester Fiber Electroconductive Fabric[J]. *Synthetic fiber*, 2010, No.8: 16-19.
张晓辉, 李龙, 赵伟. 聚苯胺/涤纶导电织物的制备[J]. *合成纤维*, 2010, No.8: 16-19.
- [3] Zhang Keqing, Zhang Xing. Research Progress of Chemical Oxidative Polymerization of Polyaniline[J]. *New Chemical Material*, 2010, 38(8): 27-29.
张可青, 张新荔. 化学氧化聚合法合成高电导率聚苯胺研究进展[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(8): 27-29.
- [4] Liu Aiping, Zhao Shulin. The Development and application of conductive fiber[J]. *Guangxi Textile Technology*, 2008, (4): 36-38.
刘爱平, 赵书林. 导电纤维的发展与应用[J]. *广西纺织科技*, 2008, 37(4): 36-38.
- [5] A. Bhattacharya, Mitabha De. Conducting composites of polypyrrole and polyaniline a review[J]. *Prog. Solid St. Chem*, 1996, 24: 141.
- [6] Hang Qinghua, Jin Huifen, Wang Xianhong, et al. Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide [J]. *Synthetic Metals*, 2001, 123: 481-485.
- [7] Yu Dongxiu. Design and Research on Magnetic and Conductive Modified Short Carbon Fiber[J]. *New Chemical Material*, 2010, 38(8): 88-91.
喻冬秀. 导电导磁聚苯胺包覆短碳纤维的研究[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(8): 88-91.