

· 研究论文 ·

静电纺丝制备聚乳酸/聚苯胺杂化纤维膜与性能

田保玲[†] 徐佳奕[†] 康武魁 林 潼 高立彬* 李建忠*

(青岛农业大学化学与药学院 青岛 266109)

摘 要 随着人工智能高度发展,新技术对新材料的需求日渐迫切,开发新型高分子力学传感材料具有重要的科学研究意义.本研究采用静电纺丝技术,制备聚乳酸/聚苯胺(PLA/PANI)杂化纤维膜材料,探讨了静电纺丝工艺参数,包括纺丝电压、PLA浓度对纤维形态的影响,获得最佳纺丝条件,进一步研究了添加了聚苯胺的纤维膜力学传感材料.实验结果表明,当纺丝电压为15 kV、在溶液中PLA质量分数为7.50%、PANI质量分数为0.12%时,所得纤维形态较完整.比较PLA及PLA/PANI纤维膜电学性能发现,PANI加入显著提升了PLA纤维膜的导电性能.研究材料应力传感性能发现,PLA/PANI复合材料具有显著的力电传感现象,这是利用聚乳酸/聚苯胺构筑柔性应力传感器的首次报道,为后期制备聚合物力电传感器件提供了可行方案.

关键词 静电纺丝;聚乳酸;聚苯胺;力传感器

引用: 田保玲,徐佳奕,康武魁,林潼,高立彬,李建忠.静电纺丝制备聚乳酸/聚苯胺杂化纤维膜与性能.高分子学报,doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26160.

Citation: Tian, B. L.; Xu, J. Y.; Kang, W. K.; Lin, T.; Gao, L. B.; Li, J. Z. Preparation and performance of poly(lactic acid)/polyaniline hybrid fiber membranes via electrospinning method. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26160.

开发高分子力学传感材料,在实现人体运动监测、智能纺织品及电子皮肤等实际应用中具有重要的科学意义与工程价值^[1].聚乳酸(PLA)具有生物降解性和环保特性,其使用后可在自然环境中被微生物完全降解,这对环境保护具有重要意义^[2].PLA纤维膜具备良好的柔韧性与抗反复压缩的弹性,是制备传感器^[3]、电极^[4]及功能性生物材料^[5]等材料的理想基材,其固有的低吸湿回潮率与吸湿性特性,导致以其为基底的各类功能材料正受到广泛关注^[6].然而,由于脂肪族聚酯的特性,导致PLA电学性能较差.近年来,赋予PLA电学性能等特定研究成为热门研究方向^[7].

导电聚合物聚苯胺(PANI)作为具有共轭双键的杂化导电聚合物,具有特殊的电学和光学特性,由于其单体成本低、制备简单^[8]、环境稳定性好^[9],在开发和制备具有特殊功能的各种器件和材料方面具有广阔的应用前景^[2,10].聚苯胺具有优异电学特性,将其嵌入PLA基体,制备PLA/PANI杂化纤维材料,应用于力电传感材料领域具有重要研究意义.

本研究首次系统考察了PANI在PLA基体中的分散行为及其对纤维膜力-电传感性能的影响.利用静电纺丝技术制备PLA/PANI杂化纤维膜,实验验证了二者混合纺丝的可行性,并对杂

黄葆同/冯之榴先生诞辰105周年纪念专辑;2026-05-07收稿,2026-06-23录用,

网络出版.

基金项目:山东省科技型中小企业创新能力提升工程(基金号 2025TSGCCZZB0634),国家自然科学基金(基金号 21404066)和青岛农业大学实验技术研究课题(基金号 SYJS202515).

[†] 共同第一作者.

* 通信联系人, E-mail: lbgao@qau.edu.cn; jzhlee@163.com

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26160; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7674

化纤维的形貌与电学性能进行了系统表征. 研究发现, PANI 的掺入显著提升了薄膜导电性^[8], 所得杂化纤维膜呈现出半导体特性的力-电柔性传感响应^[11,12], 这是利用聚乳酸/聚苯胺构筑柔性应力传感器的首次报导, 这为后续探索 PLA 杂化纤维在构筑力传感器件与应用奠定了基础^[13].

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

聚乳酸(PLA, $M_w=85$ kDa, PDI=1.9)参照文献^[9,14]在实验室自行制备. 苯胺在使用前于 80 °C 下进行减压蒸馏, N,N -二甲基甲酰胺(DMF)等试剂均为分析纯.

采用江南永新光学显微镜(DN-10B)和扫描电子显微镜(SEM, JSM-IT500)对杂化纤维形貌进行观察; 傅里叶变换红外(FTIR)光谱表征在 Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱仪上, 采用溴化钾压片法测定透射率; 采用胜利 LCR 数字电桥(4091C, 西安北成电子有限责任公司, 陕西)测定电阻, 交流频率 1000 Hz, 电平 0.5 V; 电子计重秤(ACS-10 kg, 精度 0.1 g).

1.2 PANI 的制备

PANI 通过化学合成法制备^[15]: 将 1 g 新蒸馏苯胺滴入含 1 g β -环糊精的 100 mL 盐酸溶液中充分混合, 随后滴加含 2.448 g 过硫酸铵(APS)的水溶液, 室温反应 12 h. 沉淀物经过滤后, 分别使用精馏水和乙醇对滤饼进行洗涤, 于 60 °C 真空干燥 24 h, 研磨, 得到 PANI 固体粉末.

1.3 PLA 纺丝液、PLA/PANI 纺丝液配制

PLA 纺丝液: 将 0.55 g PLA 溶解于 4.00 mL 二氯甲烷中, 静置 12 h, 获得质量分数为 9.40% 的透明均匀 PLA 溶液($\rho \approx 1.34$ g/mL). 取 0.50 mL 上述 PLA 溶液, 加入不同质量的二氯甲烷稀释, 制备了质量分数为 5.5%、6.4%、7.5% 和 8.5% 的 PLA 纺丝溶液.

PLA/PANI 纺丝液配置: 将 0.04 g PANI 溶解于 1.20 mL DMF, 搅拌 12 h, 获得质量分数为 3.40% 的 PANI 溶液. 取质量 m_1 (g) 的 PANI 溶液加入质量 m_2 (g) 二氯甲烷, 混合均匀, 将混合液滴入 0.50 mL 9.40% PLA 溶液中, 充分混合, 制备不同聚苯胺含量的 PLA/PANI 纺丝溶液. 通过调节 m_2 维持纺丝液 PLA 质量分数约为 7.50%. PANI

在纺丝液质量分数按照公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{m_1/g \times 3.4\%}{0.50 \times 1.34 + m_1/g + m_2/g} \times 100\% \quad (1)$$

例如, 取 0.14 g 二氯甲烷滴加到 0.03 g PANI DMF 溶液中, 混合均匀, 将混合液滴入 0.50 mL PLA 溶液, 获得在纺丝液中 PLA 质量分数为 7.50%、PANI 质量分数为 0.12% 的纺丝溶液. 更少浓度采用稀释聚苯胺溶液进行计算称量.

1.4 PLA/PANI 纤维膜的制备

采用高压直流电源, 配备恒流推进进料器, 用配备 304 不锈钢平头(直径为 0.51 mm)的玻璃注射器, 组装静电纺丝装置. 将 PLA/PANI 纺丝溶液注入 1.0 mL 注射器, 针头连接高压直流电源正极, 用铝箔为接收负极, 使针头喷嘴与铝箔平面间距为 15 cm. 开启高压直流电源, 在针头与接收屏之间形成高压电场, 以 0.6 mL/min 的速度进行纺丝, 获得 PLA/PANI 纺丝纤维. 在此条件下分别对不同比例的 PLA/PANI 溶液进行纺丝, 获得不同 PANI 含量的纺丝纤维^[16].

1.5 电学性能与力学传感测试

纤维膜电导测量方法: 将铜片固定于具有 1 cm × 2 cm 矩形空洞的 PET 绝缘板一侧, 将导电基底的待测样品放置于 PET 板另一侧, 以 50 g 砝码将两者固定. 确保锡纸与纤维膜接触良好以及锡纸与铜片不直接接触, 用数字电桥检测铜片与锡纸之间电阻变化.

电导率(σ)通过公式(2)计算:

$$\sigma = \frac{L}{R_b \times S} \quad (2)$$

其中, σ 为电导率, 单位为 S/cm, L 为膜厚, 单位为 cm, R_b 为纤维膜的电阻, 单位为 Ω , S 为纤维膜与铜片的接触面积, 单位为 cm^2 .

PLA/PANI 杂化纤维膜的力学传感性能测试: 类似上述纤维膜电导测量方法, 在 0~25 N 的区间内, 利用带有螺杆式推进的压力计缓慢增加压力, 保压时间为 1 min, 测试杂化纤维膜在受力过程中的电导响应特性. 根据公式, 将测量电阻换算为电导信号, 绘制电导-力关系曲线图, 获得 PLA/PANI 杂化纤维膜在不同受力条件下的传感性能规律.

2 结果与讨论

2.1 PLA 静电纺丝工艺研究

纺丝工艺对聚乳酸纤维形态影响显著. 图 1

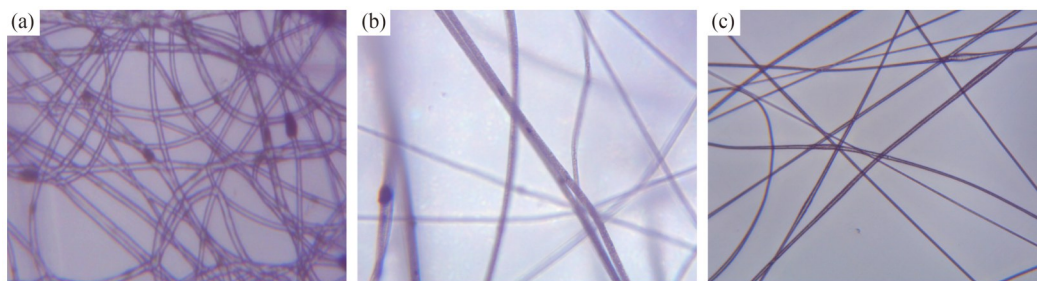


Fig. 1 Optical micrographs of PLA fibers at same 7.5% PLA concentration at different voltages: (a) 9 kV, (b) 12 kV, (c) 15 kV (400 $\times$).

为PLA质量分数为7.5%时,不同纺丝电压下制备聚乳酸纤维的光学显微镜照片.可见,PLA纤维直径随纺丝电压的增加而纤维直径变小.当纺丝电压为9 kV时,纺丝卷曲、缠结较严重;随着电压大于12 kV时,纺丝纤维形貌比较均匀,无明显缠结出现.

选择纺丝电压恒定(15 kV),系统研究了纺丝液浓度对聚乳酸纤维形态影响.图2为PLA质量分数分别为5.5%、6.4%、7.5%和8.5%的聚乳酸纤维在15 kV电压下的光学显微照片.从图中可以看出,当PLA质量分数为5.5%时,纺丝液黏度较稀,纺丝液流动液滴不稳定,所得纤维极细,且有纺锤状粗纤维结构出现.随着PLA质量分数从6.4%和7.5%逐渐增加,纺丝液黏度适中,流动性较好,且纤维直径趋于均匀.继续增加纺丝液质量分数到8.5%,纺锤状纤维变多,纺丝不稳定.这是因为溶液黏度过高,体系静电场下形成纤维困难,所得纤维直径不均匀,且极易堵塞纺丝针.综上所述,优化结果选择PLA/PANI静电纺丝电压为15 kV,PLA纺丝液质量分

数为6.4%~7.5%之间.

2.2 PLA/PANI杂化纤维制备与形貌

聚苯胺的共轭结构导致其溶液中溶解困难,常用DMF、NMP等极性溶剂.研究首先将PANI进行充分研磨,采用DMF为溶剂,超声波加速溶解过程.图3(a)为溶解前PANI的扫描电子显微镜照片,显示PANI仍有大块团聚.图3(b)和3(c)展示了空白聚乳酸(PLA)纤维扫描电子显微镜图像,显示PLA纺丝条件下纤维形貌比较均一,且PLA纤维呈现疏松多孔表面结构^[17].图3(d)~3(f)为不同PANI含量PLA纤维SEM照片.从图中可见,当PANI在纺丝液质量分数为0.096%时,PANI可包裹在PLA纤维内部形成杂化纤维;随着PANI含量增加到0.120%,纤维中含有的PANI数量也随之增多,图3(g)中可看出聚苯胺被完全包裹在聚乳酸中.通过观察PLA/PANI杂化纤维的形态,发现PANI较均匀被包裹在PLA纤维中^[18].

图3(h)为PLA/PANI杂化纤维的能谱分析图(EDS)检测,图中可以看出C、O均匀分布在纤维中,同时N、S和Cl等元素在PLA/PANI纤维表面分布均匀.分析N为聚苯胺主链氮元素,Cl为聚苯胺制备杂化过程中用的盐酸中氯元素,聚苯胺制备过程采用化学氧化法,氧化剂为过硫酸胺,最后转化为硫酸根与氯离子共同参与了聚苯胺的质子杂环的配对阴离子^[15].

2.3 PLA/PANI杂化纤维结构与性能

利用红外光谱表征了PLA、PANI及PLA/PANI杂化纤维的结构,图4(a)为系列样品的红外光谱图.图中看出,纯PLA中,C=O的不对称伸缩振动峰位于1754 cm^{-1} ,而1084 cm^{-1} 附近的吸收峰为C—O—C伸缩振动峰^[19].引入PANI后,PLA/PANI复合纤维膜在1298 cm^{-1} 处出现由C—N伸缩振动引起的吸收峰,此外,在1562和

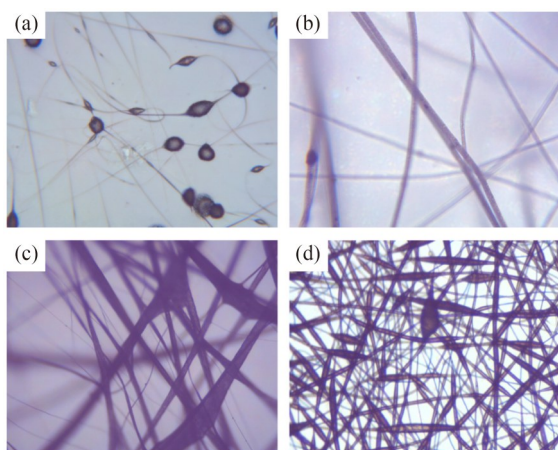


Fig. 2 Optical micrographs of PLA fibers at different PLA quality fractions: (a) 5.5%, (b) 6.4%, (c) 7.5%, (d) 8.5% with spinning voltage of 15 kV (400 $\times$).

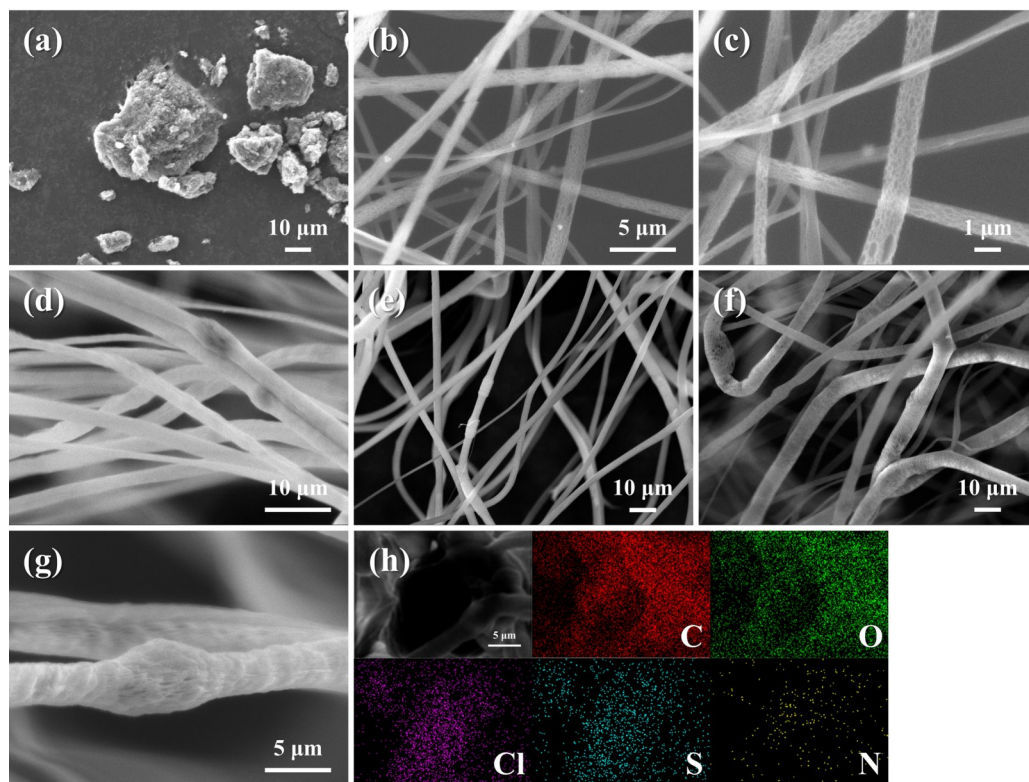


Fig. 3 SEM images of (a) ground PANI powder, (b, c) PLA fiber membranes, (d–g) PLA/PANI fiber membranes with different PANI mass fractions: (d) 0.072%, (e) 0.096%, (f), (g) 0.120% with 15 kV; (h) EDS mappings.

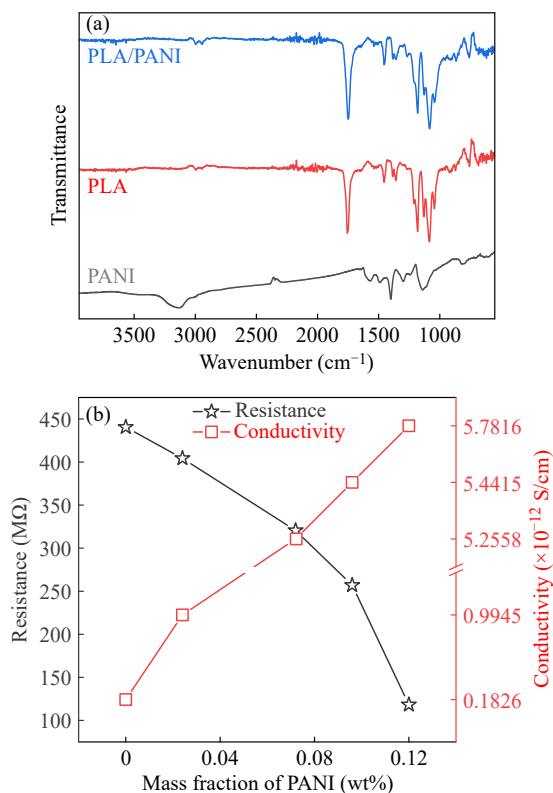


Fig. 4 (a) FTIR spectra of the PANI, PLA and PLA/PANI fibers; (b) The relationship of fiber conductivity versus polyaniline mass fraction.

1485 cm⁻¹处出现了新的吸收峰, 分别归属于聚苯胺醌式结构(N=Q=N)和苯式结构(N-B-N)的C=C伸缩振动. 证实PANI已进入PLA纤维膜中, 实现了PLA/PANI杂化纤维制备.

杂化纤维电导率随聚苯胺含量关系曲线如图4(b). 可以看出, 掺杂聚苯胺显著提升了薄膜导电性. 图中可以看出, 纯PLA纤维膜的电导率小于 0.18×10^{-12} S/cm当聚苯胺含量为0.072%时, 薄膜电导率增至 0.81×10^{-12} S/cm; 随着PANI含量的增加, 薄膜电导率逐渐增加. 当聚苯胺含量为0.120%时, 电导率达到 5.78×10^{-12} S/cm, 为纯PLA纤维膜的31.7倍, 显著提升了PLA纤维膜的电学性能.

在0~25 N的范围内, 在带有螺杆推进的压力计所施加的不同力的作用下, 观察并记录样品电导随压力变化的动态变化. 实验发现样品电导随受力增大呈线性增长趋势. 随着施加力增大, 材料电导数值亦逐步上升. 经数据拟合(图5)发现, 电导与施加力呈良好线性关系($R^2=0.9842$), 数学表达式为: $Y = 0.0029X + 0.0950$, 其中, Y 为电导率(S); X 为作用力(N). 这是由于PANI被

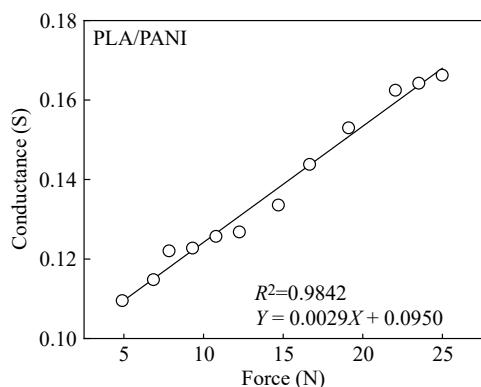


Fig. 5 Linear fit of conductivity values to the force.

引入多孔PLA纤维中, 作为具有导电层的裂缝、孔洞和微间隙, 在弯曲应变作用下, 这些空隙根据接触与分离情况相应变化而导致材料电阻变化. 这与PANI功能化导电纸的力电传感相类似^[20]. 本研究为获得具有半导体特性的力-电柔

性传感纤维薄膜提供了基础.

3 结论

以PLA为基材, 利用PANI掺杂制备PLA/PANI杂化纤维膜, 制备具有力-电传感性能复合材料. 研究考察PLA浓度、纺丝电压、PANI含量对纺丝纤维形态的影响, 获得PLA与PLA/PANI静电纺丝的优化条件. 测试PLA/PANI复合薄膜的导电性表明, 含PANI质量分数0.12%、PLA质量分数7.50%的纺丝液中获得薄膜电导率较纯PLA纤维膜提升达31.7倍. 力学-电学测试显示, 复合薄膜的电导随施加力的大小呈线性关系, 具备制备力学传感器件的性质. PLA/PANI杂化纤维兼具生物相容性、可降解性与导电性, 有望在柔性传感器等应用领域展现出更高的价值.

REFERENCES

- 1 孟金华, 李沂蒙, 魏乐倩, 李雯昕, 单梦琪, 蓝丽珍, 王富军, 王璐, 毛吉富. 双重导电网络柔性应变/温度传感器的制备及健康监测应用. *高分子学报*, **2024**, 55(9), 1165-1178.
- 2 Yang, Z. Q.; Yin, G. Y.; Sun, S. Y.; Xu, P. Medical applications and prospects of polylactic acid materials. *iScience*, **2024**, 27(12), 111512.
- 3 González, E.; Shepherd, L. M.; Saunders, L.; Frey, M. W. Surface functional poly(lactic acid) electrospun nanofibers for biosensor applications. *Materials*, **2016**, 9(1), 47.
- 4 Liang, H. M.; Li, J. Z. Polyaniline/MnO₂-PLA composites: a high-performance and eco-friendly electrode for supercapacitors. *Ionics*, **2025**, 31(9), 9581-9592.
- 5 Petrény, R.; Tóth, C.; Horváth, A.; Mészáros, L. Development of electrically conductive hybrid composites with a poly(lactic acid) matrix, with enhanced toughness for injection molding, and material extrusion-based additive manufacturing. *Heliyon*, **2022**, 8(8), e10287.
- 6 Fallahi, H.; Azizi, H.; Ghasemi, I.; Karrabi, M. Preparation and properties of electrically conductive, flexible and transparent silver nanowire/poly(lactic acid) nanocomposites. *Org. Electron.*, **2017**, 44, 74-84.
- 7 Naeem, S.; Baheti, V.; Militky, J.; Ali, A. Multifunctional polylactic acid composites filled with activated carbon particles obtained from acrylic fibrous wastes. *Polym. Compos.*, **2019**, 40(2), 578-590.
- 8 Beygisangchin, M.; Abdul Rashid, S.; Shafie, S.; Sadrolhosseini, A. R.; Lim, H. N. Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films: a review. *Polymers*, **2021**, 13(12), 2003.
- 9 Li, J. Z.; Song, Z. W.; Gao, L. B.; Shan, H. Preparation of carbon nanotubes/polylactic acid nanocomposites using a non-covalent method. *Polym. Bull.*, **2016**, 73(8), 2121-2128.
- 10 Beygisangchin, M.; Hossein Baghdadi, A.; Kartom Kamarudin, S.; Abdul Rashid, S.; Jakmunee, J.; Shaari, N. Recent progress in polyaniline and its composites; Synthesis, properties, and applications. *Eur. Polym. J.*, **2024**, 210, 112948.
- 11 Kajornprai, T.; Jarapanyacheep, R.; Saikao, J.; Pojprapai, S.; Jarukumjorn, K.; Trongsatitkul, T. Double percolation of poly(lactic acid)/low-density polyethylene/carbon nanotube (PLA/LDPE/CNT) composites for force-sensor application: impact of preferential localization and mixing sequence. *Polymers*, **2024**, 16(13), 1906.
- 12 谢有秀, 李逢春, 杨潇东, 张德伟, 孙辉, 于斌. 基于热塑性聚氨酯熔喷非织造材料的高性能柔性应变传感器. *高分子学报*, **2025**, 56(7), 1203-1214.
- 13 张虎诚. 微褶皱吡咯层的聚合及提高互锁微柱阵列柔性压阻传感器的性能. *高分子学报*, **2025**, 56(5), 800-809.
- 14 李建忠. 卟啉四臂星型聚乳酸的制备与表征. *高分子学报*, **2012**, (11), 1314-1318.

- 15 Lin, T.; Li, J. Z.; High-performance ammonia sensing electrode based on a graphene/porphyrin-polyaniline nanocomposite material. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2025**, 7(11), 5153–5164.
- 16 Duygulu, N. E.; Ciftci, F.; Ustundag, C. B. Electrospun drug blended poly(lactic acid) (PLA) nanofibers and their antimicrobial activities. *J. Polym. Res.*, **2020**, 27(8), 232.
- 17 Soundararajan, A.; Muralidhar, R.J.; Dhandapani, R.; Radhakrishnan, J.; Manigandan, A.; Kalyanasundaram, S.; Sethuraman, S.; Subramanian, A. Surface topography of polylactic acid nanofibrous mats: influence on blood compatibility. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **2018**, 29(9), 145.
- 18 Picciani, P. H. S.; Soares, B. G.; Medeiros, E. S.; de Souza, F. G. Jr, Wood, D. F.; Orts, W. J.; Mattoso, L. H. C. Electrospinning of polyaniline/poly(lactic acid) ultrathin fibers: process and statistical modeling using a non-Gaussian approach. *Macromol. Theory Simul.*, **2009**, 18(9), 528–536.
- 19 Zhao, X. G.; Hwang, K. J.; Lee, D.; Kim, T.; Kim, N. Enhanced mechanical properties of self-polymerized polydopamine-coated recycled PLA filament used in 3D printing. *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, 441, 381–387.
- 20 Chen, W. X.; Wang, Z. W.; Li, Q. Z.; Jin, X. L.; Liu, H. B.; Zhou, H. W. Hollow polyaniline microsphere functionalized paper with multimodal sensitivity to strain, humidity, and pressure. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2020**, 2(1), 247–253.

Research Article

Preparation and Performance of Poly(lactic acid)/Polyaniline Hybrid Fiber Membranes *via* Electrospinning Method

Bao-ling Tian[†], Jia-yi Xu[†], Wu-kui Kang, Tong Lin, Li-bin Gao^{*}, Jian-zhong Li^{*}

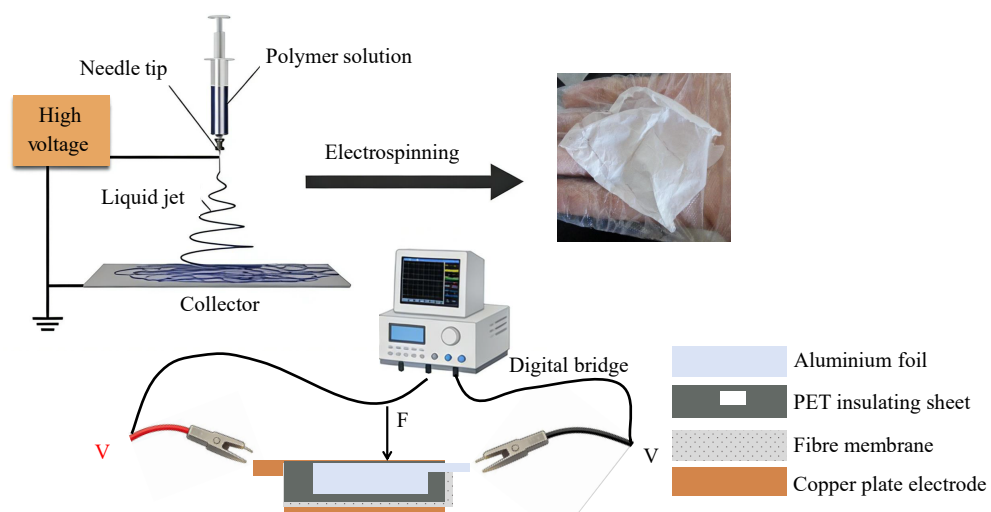
(College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109)

Abstract With the rapid advancement of artificial intelligence, the demand for new materials driven by emerging technologies has become increasingly urgent making the development of novel high-performance polymer mechanical sensing materials of significant scientific research importance. In this study, poly(lactic acid)/ polyaniline (PLA/PANI) hybrid fibre membrane materials were prepared using electrospinning method. The effects of various electrospinning process parameters, including spinning voltage and PLA concentration, on fibre morphology were investigated to determine the optimal spinning conditions. Furthermore, we examined the preparation of PLA/PANI fibre membrane mechanical sensing materials by incorporating polyaniline. The results showed that the well-defined fiber morphology was obtained at a spinning voltage of 15 kV, a PLA mass fractions solution of 7.50% and a PANI mass fraction of 0.12% of the solution. Comparing the electrical properties of PLA and PLA/PANI fibre membranes showed that adding PANI significantly increased the electrical conductivity of the PLA fibre membrane. Research the stress-sensing properties of the material has revealed that PLA/PANI composites exhibit significant piezoelectric behavior. This is the first reported instance of using PLA and PANI to construct a flexible stress sensor, providing a viable approach for the future fabrication of polymer piezoelectric sensor devices.

[†] These authors contributed equally to this work.

^{*} Corresponding authors: Li-bin Gao, E-mail: lbgao@qau.edu.cn

Jian-zhong Li, E-mail: jzhlee@163.com



Keywords Electrostatic spinning; Poly(lactic acid); Polyaniline; Force sensor