

一种离子导电 PET 纤维的制备*

郭振福¹ 高绪珊^{1,2**} 童 侃²

(¹四川大学纺织研究所 成都 610065)

(²北京服装学院材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 通过含有 KI 的聚乙二醇(PEG)与 PET 熔融共混制得导电聚合物,其在常温下电阻率可达到 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,电阻率随温度升高而降低,具有离子导电的特性.通过 FTIR、DSC 和偏光显微镜研究其形态结构和热性能,结果表明该导电聚合物中 PEG 和 PET 主要是物理共混,晶区不相容,非晶区具有部分相容性,熔融降温发生相分离, KI/PEG 形成连续的一相.该导电聚合物作为导电母粒与 PET 切片以不同的配比共混纺丝制备出颜色较浅的导电 PET 纤维.当纤维中导电母粒的质量分数超过 10 wt% 时,制得的导电纤维的电阻率为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,具有较好的耐水洗性.该导电纤维具有双连续相结构,连续的 KI/PEG 导电相因形成导电通路使纤维具有导电性能;连续的 PET 相使纤维基本保持 PET 纤维的力学性能.

关键词 PET, KI/PEG, 导电纤维, 电阻率, 导电机理

导电纤维以其在抗静电、抗电磁波辐射等方面的广泛应用,引起人们研究开发的兴趣,制备出各种各样的导电纤维^[1].目前制备聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)导电纤维一般采用复合或共混纺丝法,也可采用后处理法在普通 PET 纤维表面上黏附或沉积导电组分^[2~5].后处理法对纤维的物理机械性能影响不大,导电性也较好,但耐久性和手感较差,难以进行纺织加工.而复合和共混纺丝在制备聚酯导电纤维时,为了达到较低的电阻率,导电组分的加入量相当大,这会给纺丝和纤维力学性能带来较大困难和损失,而产品大多颜色较深,使其应用范围受到限制.所以在导电纤维的制备过程中,开发新型电阻率低、色泽浅,易加工和力学性能优良,具有工业化前景的导电纤维是目前研究的一个热点^[6~8].

聚合物固体电解质^[9,10],如含有碱金属的聚醚化合物等,做为一种特殊的离子导电聚合物,由于具有独特的结构和较高的导电性,引起人们的广泛关注,它的研究主要集中在电池领域里.由于这类化合物本身力学性能不佳、熔点较低、不具可纺性,作为导电组分应用在导电纤维上几乎没有涉及.本文采用碱金属盐 KI 以聚乙二醇作为载体,并与 PET 熔融共混,在保证其导电性的同时,提高它的可加工性能,制得颜色较浅的导电聚合

物.该导电聚合物作为导电母粒与纯 PET 在小型模拟纺丝机上共混纺丝,制备出颜色较浅的导电纤维.当纤维中导电母粒的质量分数超过 10% 时,其电阻率可达到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,具有优良的可纺性和较好的力学性能.

1 实验部分

1.1 原料

PET 切片, $[\eta] = 0.6 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, 洛阳石化公司生产(半消光);聚乙二醇(PEG, 分子量为 2×10^4)和碘化钾(KI, 分析纯)均为市售.

1.2 实验过程

将聚乙二醇加入到一定量的去离子水中,加热溶解后,再加入 KI,重量比为 KI:PEG = 1:20,搅拌充分溶解,干燥后加入到已熔融的 PET 反应釜中,重量比为 KI/PEG:PET = 1:2,真空下搅拌反应 50 min,制得导电聚合物.

将不同质量的导电聚合物作为导电母粒与 PET 切片在小型模拟纺丝机上共混纺丝制得浅色导电纤维.纺丝条件为喷丝头的孔径 1 mm,纺丝速度 300 m/min,纺丝温度 275 ~ 285℃,85℃下牵伸 6 倍,热定型温度 120℃.

1.3 测试仪器和方法

采用美国 Nicolet 公司的 NEXUS 型傅立叶变

* 2009-03-27 收稿,2009-05-25 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: x_sgao1941@126.com

换红外光谱仪(FIIR)对样品进行红外测试;差热分析采用 DSC6200 型(日本 SEIKO)示差扫描量热仪测定,升温速率为 10 K/min;将导电母粒切成小粒夹在两块圆形盖玻片之间在 285℃ 下熔融快速压成薄膜,室温冷却后在带热台的偏光显微镜(OLYMPUS BX47)下观察并照相,升温速率为 50 K/min;降温速率为 20 K/min;导电母粒和导电纤维的电阻率用 EST121 型(北京劳保所)数字超高阻、微电流测量仪测定;用 YG004N 型电子单纤维强力仪(南通宏大实验仪器有限公司)测定纤维的力学性能.用 PS-W2 光学显微镜(国家羊毛测试中心)观察纤维的形态结构.

2 结果与讨论

2.1 导电母粒的形态结构

图 1 是导电母粒, PET, KI/PEG 和 PEG 的红外光谱图.从图 1 可以看出, KI/PEG 混合物的红外光谱图和 PEG 的红外光谱图之间的峰形和峰的位置几乎没有改变,说明 KI 和 PEG 没有发生化学反应.从导电母粒的红外光谱图中,可以看出,导电母粒中峰形和峰的位置只是 KI/PEG 和 PET 峰的叠加,也没有明显的改变.说明 PEG 和 PET 之间主要是物理共混.

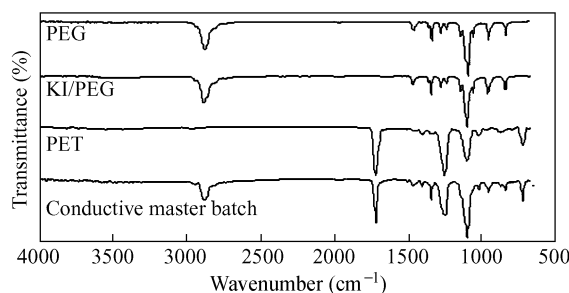


Fig. 1 FT-IR spectra of conductive master batch, PET, KI/PEG and PEG

图 2 是导电母粒, PET, KI/PEG 和 PEG 的 DSC 曲线图.从图 2 可以看出, KI/PEG 比纯 PEG 的熔点略高些,但峰形变宽,说明 KI 的加入使 PEG 的结晶变得不是很完善.在导电母粒的 DSC 曲线图中,可以看出在 60.04℃ 和 252.95℃ 处出现吸热峰,前者应为混合物中 PEG 的熔融峰,熔点比 KI/PEG 和 PEG 的都低,较尖锐,说明其结晶性很好,后者为 PET 的熔融峰,熔点也比 PET 的低些.由于有各自的熔点,这说明 PET 和 PEG 的晶区是不相容的.与 PET 的 DSC 曲线相比,导电母粒中 PET 冷结晶峰消失,说明 PEG 对 PET

有增塑作用,有利于 PET 的结晶.导电母粒中 PET 的玻璃化转变温度可能降低而与 PEG 的熔融峰重合在一起,可推出 PET 和 PEG 的非晶区是部分相容的^[11].

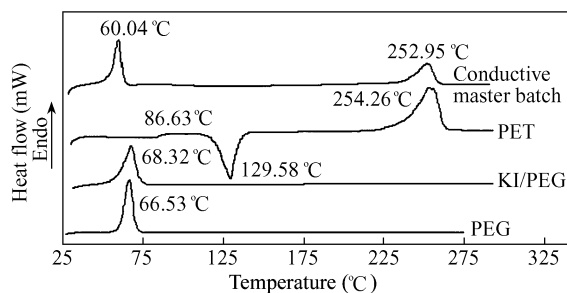


Fig. 2 DSC curves of conductive master batch, PET, KI/PEG and PEG

图 3 是导电母粒在升温过程中 20℃ 和 200℃ 时的偏光显微镜图,从图 3 可以看出,母粒中, KI/PEG 和 PET 混合比较均匀,当温度升高到 200℃ 时,图 3(a) 中颜色较深的部分在图 3(b) 中完全消失,说明这部分是 KI/PEG 部分,由于固体 PET 的阻碍作用,在图 3(a) 中看不到完整的 PEG 球晶,只能形成一些结晶碎片.温度在 200℃ 时,从图 3(b) 中可以看出,此时,温度早已超过 PEG 的熔点,但并没有液态 PEG 渗出,说明 KI/PEG 和 PET 之间有一定的相容性.由于聚合物中 PEG 链段被 PET 链段束缚或阻碍,只能在固定位置进行

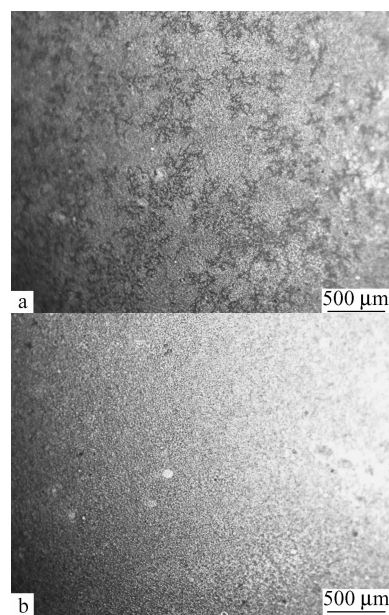


Fig. 3 Polarized optical microscope images of conductive master batch (warming process)

a) 20℃; b) 200℃

振动和转动,而不能自由地平动,因而在导电母粒中超过 PEG 的熔点后,宏观上 KI/PEG 部分仍表现出固体形态。

图 4 是导电母粒在降温过程中不同温度时的偏光显微镜图。从图 4 中可以看出,导电母粒升到 285℃ 后,随着 PET 的完全熔融,混合物中有液态的 KI/PEG 渗出,发生相分离,时间越长,这种现象越明显。在降温过程中, PET 首先固化结晶,当然还有无定性的 PET 部分,而液态的 KI/PEG 继续从混和物中渗出,在 PET 间逐渐形成连续的一

相。当温度降低到室温时, KI/PEG 也固化结晶,形成明显的两相。这一现象在制备导电纤维过程中是非常重要的,导电母粒在干燥时,虽然超过了 PEG 的熔点,但干燥温度还达不到 PET 的熔点,所以导电母粒中的 KI/PEG 不会渗出来,可以和 PET 一起干燥。而在共混纺丝过程中,导电母粒发生相分离, KI/PEG 渗出在 PET 间形成连续的相,而 KI/PEG 由于具有导电性,所以制得的纤维具有导电性。

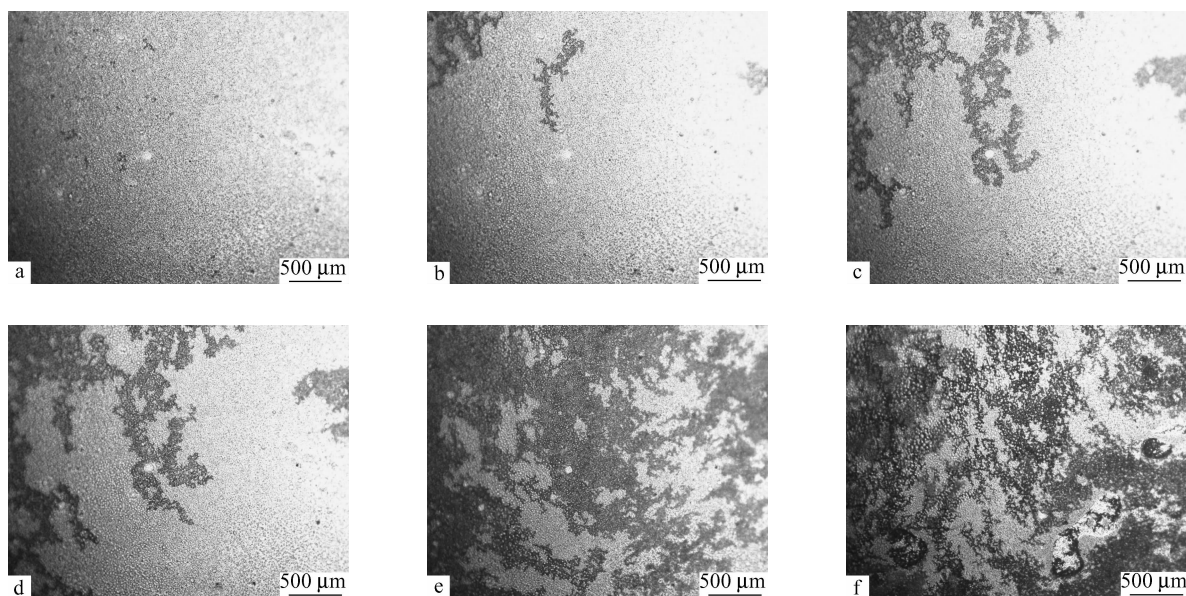


Fig. 4 Polarized optical microscope images of conductive master batch (cooling process)

a) 285℃; b) 285℃ stay 3 min; c) 285℃ stay 6 min; d) 250℃; e) 150℃; f) 30℃

2.2 导电母粒的电导率和温度的关系

导电母粒的电导率和温度的关系如图 5 所示。从图 5(a) 可以看出导电母粒的电阻率 ρ 在相对湿度为 65%、室温附近时为 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, 随着温度的升高而降低。在图 5(b) 中, 60℃ 以下和 80℃ 以上 $\ln \sigma - 1/T$ 具有线性关系, 说明该体系符合 Arrhenius 方程 $\sigma = A \exp(-Ea/RT)$, 具有离子导电的特性。在 60 ~ 80℃ 之间, 电导率在图中呈现一平台, 电导率变化不大。这可以解释为随着温度的升高, 有利于聚合物链段的运动加强, 体系的自由体积增大, 无定型区增多, 有利于离子的迁移, 从而离子电导率随温度升高而升高; 另一方面, 温度的升高也会使盐的离解变得容易, 也有利于离子导电性能的提高。但温度达到 60℃ 时, 达到聚合物母粒中 PEG 的相转变温度, PEG 由结晶向无定形转变, 但是 PEG 链段被 PET 链段所束缚而不能

自由移动, 只能是进一步增加体系的自由体积, 而此时体系的自由体积已足够离子的迁移, 自由体积的进一步增加将不再影响离子的电导率, 而体系的温度由于发生相转变而几乎变化不大, 所以在 60 ~ 80℃ 温度范围内, 电导率几乎不变化, 而超过 80℃ 后, 体系温度升高使离子的活动进一步增强, 所以电导率又缓慢上升。

2.3 导电母粒含量对纤维导电性的影响

将导电纤维在 20℃ 及相对湿度为 65% 的环境中放置 24 h, 然后测其电阻率, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看到, 随着导电母粒含量的增加纤维的电阻率降低, 且该导电母粒具有较好的可纺性, 纤维中导电母粒的含量从 7 wt% 到 40 wt% 时都可纺丝。纤维中导电母粒的含量为 7 wt% 时, 纤维的电阻率为 $3.21 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 具有优良的抗静电性, 说明该导电母粒在纤维中具有很好的分

散性. 当纤维中导电母粒的含量为 20 wt% 时, 纤维的电阻率为 $1.60 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 一般纯 PET 纤维的电阻率为 $1.66 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 下降了 8 个数量

级. 当导电母粒含量超过 20 wt% 时, 再增加导电母粒的含量, 使纤维的可纺性变差, 对纤维的结构产生影响, 电阻率反而略有增大.

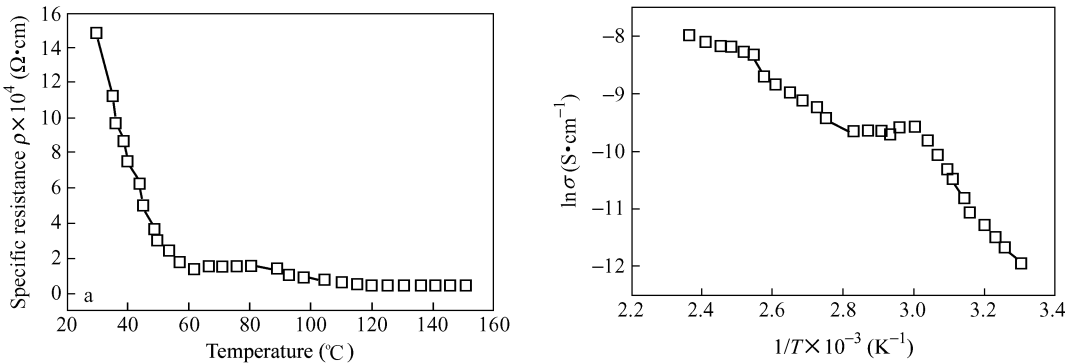


Fig. 5 Effect of temperature on conductivity of conductive master batch (RH = 65%)

Table 1 Conductibility of conducting fiber contain different contents of conductive master batch

Sample	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
Contents of conductive master batch (wt%)	0	7	10	13	20	30	40
Specific resistance ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.44×10^{14}	3.21×10^8	8.99×10^6	7.64×10^6	1.60×10^6	2.06×10^6	3.26×10^6

2.4 导电纤维的力学性能

对含导电母粒 10 wt% 和 20 wt% 的 3[#]和 5[#]导电纤维进行力学性能测试, 结果如表 2 所示. 从表 2 中可以看出, 在实验室条件下共混纺丝制得的导电纤维与 1[#]纯 PET 纤维相比, 初始模量变化不是很大, 断裂强度和断裂伸长有所下降, 但基本可满足一般服用纤维的要求.

Table 2 Mechanical properties of conducting fiber

Sample	Breaking strength (cN/dtex)	Initial modulus (cN/dtex)	Breaking elongation (%)
1 [#]	3.67	55.81	44.79
3 [#]	3.36	59.45	27.96
5 [#]	2.80	56.86	24.40

2.5 导电纤维耐水洗性能

在室温下, 将含导电母粒 10 wt%、20 wt% 和 30 wt% 的 3[#]、5[#]和 6[#]导电纤维置于盛有蒸馏水的水槽中反复漂洗 30 min, 取出冲洗、烘干, 干燥至恒重后, 算出纤维的失重率, 在 20℃、相对湿度 (RH) = 65% 条件下测其电阻率, 以检验纤维的耐水洗性, 结果如表 3 所示.

从表 3 可以看出, 导电纤维经过水洗后, 有一定的失重率, 导电母粒的含量越多损失越大. 但水洗后纤维的电阻率变化不是很大, 说明导电母粒和基体 PET 结合的很好, 导电组分损失不大, 该纤维表现出较好的耐洗涤性.

Table 3 The washing fastness of conducting fiber

Sample	After being washed 30 min	
	Weight loss (wt%)	Specific resistance ($\Omega \cdot \text{cm}$)
3 [#]	0.5	1.15×10^7
5 [#]	0.8	5.25×10^6
6 [#]	1.2	3.88×10^6

2.6 导电纤维的结构及其导电机理

图 6 是利用光学显微镜观测导电纤维的形态结构图. 从图 6 可以看出, 在导电母粒含量为 7 wt% 的 2[#]纤维中, KI/PEG 导电组分在纤维中分布很均匀, 整个纤维呈现“海岛”结构, KI/PEG 导电组分为岛相, 而岛相之间相距很近, 可形成近似连续的通路, 所以具有较好的抗静电性. 从导电母粒含量为 10 wt% 和 13 wt% 的 3[#]和 4[#]导电纤维中可以看出, 随着导电母粒含量的增加, 整个纤维呈现明显的两相, KI/PEG 导电组分沿纤维轴成“带状”分布, KI/PEG 导电组分的连续性变得更好, 在纤维中形成较好的导电通路, 所以纤维中导电母粒含量从 7 wt% 增加到 10 wt% 时, 纤维的导电性提高两个数量级. 在这种共混结构中, 连续的 KI/PEG 导电相因形成导电通路具有导电性能; 连续的 PET 相使纤维基本保持 PET 纤维的力学性能.

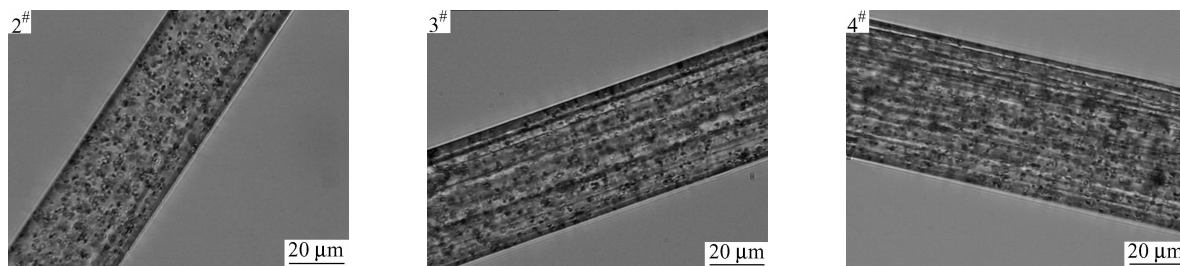


Fig. 6 Optical microscopes images of conducting fiber

3 结论

由 KI/PEG/PET 制成的导电母粒,其在常温下电阻率可达到 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$,随温度升高而降低,具有离子导电的特性,导电聚合物中 KI/PEG 和 PET 主要是物理共混,晶区独立,非晶区部分相容,熔融降温发生相分离,KI/PEG 形成连续的一相.该导电母粒与纯 PET 共混纺丝时,具有较好

的可纺性,且少量的导电母粒使纤维具有较低的电阻率,当纤维中导电母粒的含量超过 10 wt% 时,纤维的电阻率就可达到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右,且具有较好力学性能.该导电纤维具有双连续相结构,连续的 KI/PEG 导电相因形成导电通路具有导电性能;连续的 PET 相使纤维基本保持 PET 纤维的力学性能.

REFERENCES

- 1 Ding Changkun (丁长坤), Cheng Bowen (程博闻), Ren Yuanlin (任元林), Kang Weimin (康卫民), Zhang Jinshu (张金树). Textile Science Research (纺织科学研究), 2006, 17(3): 32 ~ 39
- 2 Gao Guangyan (高广艳), An Shulin (安树林). Tianjin Textile Science & Technology (天津纺织科技), 2005, 43(2): 29 ~ 33
- 3 Hua Jingle (华靖乐), Tao Zairong (陶再荣). Technical Textiles (产业用纺织品), 1999, 4: 24 ~ 25
- 4 Akbarov D, Baymuratov B, Akbarov R, Westbroek P, Clerck K D, Kiekens P. J Appl Electrochem, 2006, (36): 411 ~ 418
- 5 Pan Wei (潘玮), Huang Suping (黄素萍), Gong Jinghua (龚静华). China Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业), 2001, 24(3): 36 ~ 37
- 6 Jiao Hongjuan (焦红娟), Guo Hongxia (郭红霞), Li Yongqing (李永卿), Yuan Yanxing (袁岩兴), Wang Qun (王群). Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition) (华东理工大学学报(自然科学版)), 2006, 32(2): 173 ~ 176
- 7 Harlin A, Nousiainen P, Puolakka A, Pelto J, Sarlin J. J Mater Sci, 2005, (40): 5365 ~ 5371
- 8 Hirase R, Hasegawa M, Shirai M. J Appl Polym Sci, 2003, 87(7): 1073 ~ 1078
- 9 Wang Yupu (王云普), Guo Xiaofang (郭小芳), Gu Shengjiu (顾生玖), Wang Lipin (王利平). Chinese Polymer Bulletin (高分子通报), 2006, (2): 30 ~ 36
- 10 Lu Mi (路密), Shi Pengfei (史鹏飞), Chen Meng (陈猛), Yin Geping (尹鸽平). Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2002, 15(3): 355 ~ 360
- 11 Zang Yi (藏已), Zhang Qingshui (张清水), Dong Jizhen (董纪震). Journal of Beijing Institute of Clothing Technology (Nature Science Edition) (北京服装学院学报), 1987, (1): 1 ~ 7

PREPARATION OF AN IONIC CONDUCTING PET FIBER

GUO Zhenfu¹, GAO Xushan^{1,2}, TONG Yan²

(¹ Textile Institute, Sichuan University, Chengdu 610065)

(² School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract A conductive polymer, the conductive master batch, was prepared by melt blending of poly(ethylene glycol) (PEG) with KI and poly(ethylene terephthalate) (PET). The specific resistance of the conductive polymer was about $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ at normal temperatures, and the value of specific resistance decreased with increase of temperature. It shows the characteristics of ionic conductivity. The conductive polymer was measured by FTIR, DSC and polarized optical microscope. The PEG and PET were incompatible in crystalline regions. In amorphous regions they were partially compatible. In the cooling process after melt blending, KI/PEG formed a continuous phase by reason of phase separation. The conducting fiber was made by melt spinning the blends of PET with different amounts of the conductive master batch. When the content of the conductive master batch was over 10 wt% in fiber, the specific resistance of the fiber was about $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ and the wash-fast property was good. In this conducting fiber, the conductive master batch and PET form a co-continuous phase. The continuous banded structure formed by the conductive master batch endows the fiber with conductive property, and the PET matrix vests the fiber good mechanical properties.

Keywords PET, KI/PEG, Conducting fiber, Specific resistance, Conductive mechanism