

·研究简报·

聚苯胺/尼龙-11 共混导电纤维的形态*

张清华 金惠芬

(中国纺织大学纤维材料改性国家重点实验室 上海 200051)

关键词 聚苯胺, 导电纤维, 形态

七十年代后期由于聚乙炔的发现而迅速产生了以共轭高分子为基础的导电高分子学科, 聚苯胺(PAn)也于1984年被MacDiarmid等重新开发^[1]. 相对于其它共轭高分子而言, 聚苯胺原料易得、合成简单, 具有较高的电导率和潜在的溶液、熔融加工可能性, 同时还有良好的环境稳定性^[2~5]. 以导电高分子为导电剂的导电纤维有其独特的优点. 与颗粒状填料为导电剂不同, 导电高分子在纺丝拉伸过程中会产生大分子取向, 形成更多的导电通道, 纤维的导电性能得到提高, 导电阈值较小. 因此, 研究导电组分在材料中的形态分布对研制导电共混复合材料和提高材料的导电性能有重要的意义.

1 实验

1.1 聚苯胺/Nylon-11 导电纤维的纺制 聚苯胺的合成按文献[6]进行. 以浓硫酸为溶剂, 将一定比例的PAn和Nylon-11溶解在浓硫酸中, 静置脱泡, 配制成纺丝浆液. 采用自制的耐腐蚀不锈钢湿纺设备纺制PAn/Nylon-11混合导电纤维, 经拉伸后, 纤维的强度为2.2CN/dtex左右.

1.2 分析与测试 扫描电子显微镜为英国Camscan-4型. 透射电子显微镜为Hitachi H-800, 加速电压250kV, 纤维样品要求环氧树脂包埋, 超薄切片. 导电性能的测试采用二探针法, 针距50mm, 电压5V. 力学性能测试采用日本Shimadzu AGS-500ND强力仪, 夹距200mm, 上夹头上升速率500 mm/min.

2 结果与讨论

图1显示了聚苯胺含量为20%的导电纤维和纯Nylon-11空白纤维的横截面透射电镜照片. 对照空白样品的照片(图1b), 含有聚苯胺导电纤

维照片中的深色部分代表导电成份相区, 浅色区域代表基体Nylon-11相.

从图1中导电纤维横截面透射电镜照片(图1a)得知, 聚苯胺和Nylon-11两相的相区尺寸都比较大, 是不相容的两相, 但这两相并未完全分离. 假设聚苯胺与Nylon-11完全不相容, 含量少的部分(即聚苯胺)应该以圆形粒子状或近似圆形粒子状分散在基体中, 才能保证整个体系处于最小的能量状态. 而实际上在横截面照片上看到的聚苯胺是以微纤状或鳞片状的形态分布在基体内部, 贡献于纤维的导电性能.

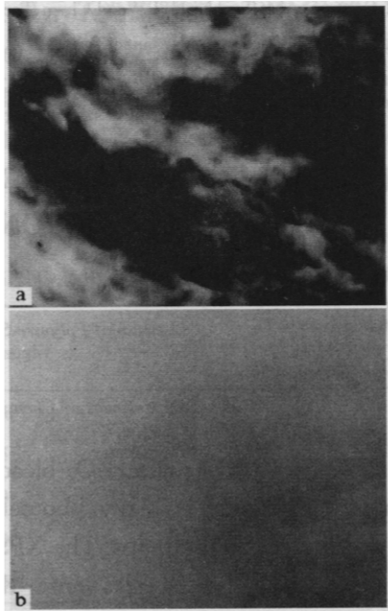


Fig. 1 TEM of the transverse cross section of PAn/Nylon-11 monofilament

a) PAn content: 20% ($\times 10000$); b) PAn content: 0%, blank sample of 100% Nylon-11 ($\times 1 \times 10^4$)

聚苯胺究竟是以微纤状分布的还是以鳞片状分布,仅从横截面的透射电镜照片很难得出结论.图2纤维纵截面的透射电子显微镜照片更加清晰地表明,聚苯胺作为导电成份,在纤维中是以微纤状分布的.这种微纤状的分布形态促使导电组份形成更多的导电通道,有利于提高纤维的导电性能.聚苯胺与 Nylon-11 是一个基本不相容的共混体系,在应力作用下,聚苯胺沿纤维轴方向取向,形成微纤状分布形态.聚苯胺与 Nylon-11 在拉伸应力的作用下是否会发生自然剥离或部分剥离呢?



Fig. 2 TEM of the axial section of monofilament with 20% polyaniline content ($\times 1 \times 10^4$)

用扫描电子显微镜研究纤维的表面和横截面表明(见图3),代表聚苯胺的深色部分象钉子一样镶嵌在基体 Nylon-11 中,拉伸应力的作用使其沿轴向取向.从纤维的表面电镜照片看,纤维有些象原纤化,或者确切地说是部分剥离.分析认为,由于聚苯胺与基体聚合物 Nylon-11 相容较差,在拉伸应力作用下,两相发生部分分离,从而在表面形成部分剥离状,近似原纤化.

在导电高分子复合材料中,导电成份在基体中的分散形态对材料的导电性能产生直接的影响,不同的导电成份对共混体系的导电性能有较大的影响(见图4).对于炭黑(或金属粉末)作为导电剂添加到聚合物中形成的复合体系而言,只存在导电剂分散均匀性的问题,没有取向的问题存在,因而加入的导电组分的量较多,而且导电阈值较大,为18%左右(见图4b).而导电高分子作为导电剂的情况则不同,由于导电大分子的伸展,易形成良好的导电通道,导电组分在纤维的含量即使较少,也能具有较好的导电性能,而且导电阈值较小,为3%~4%(见图4a).因此,对于结构型导电高分子作为导电剂添加在聚合物中形成的共混体系,要使其具有良好的导电性能,不仅要求导

电成份在基体聚合物中分散均匀,而且要求导电高分子在基体中的分布形态有利于形成更多的导电通道(比如网状形态),从而得到具有较高电导率的复合型导电材料.

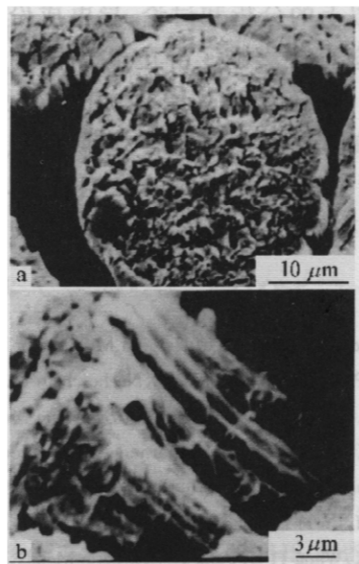


Fig. 3 SEM of the blend fibers with 12% polyaniline content and draw ratio of 2.75

a) SEM of transverse cross section; b) SEM of monofilament surface

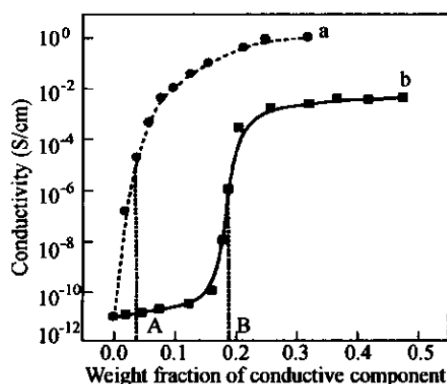


Fig. 4 The conductive property of the blend systems with the different conductive components

a) PAN/Nylon-11 fiber with draw ratio of 3.57; b) Anti-static PET fiber filled with the conductive carbon black

该双组份共混纤维的力学性能主要来自于基体 Nylon-11,随着纤维中导电组份的不断加入,纤维的力学性能稍有下降(见表1).聚苯胺自支撑膜的强度为2.15CN/dtex^[7],与纤维的强度相当,导电组份的加入降低了纤维的强度,从图1和图2照片看,基体 Nylon-11 是连续相.因此可以判断,纤维的力学性能主要来自于基体 Nylon-11.

Table 1 The effect of content of polyaniline in the conductive fiber on mechanical property of the fiber (draw ratio is 3.57)

Weight fraction of PAn in the fiber	0	0.02	0.04	0.08	0.10	0.15	0.20	0.29
Strength(CN/dtex)	2.27	2.23	2.21	2.18	2.17	2.12	2.07	2.02

总结以上的分析和讨论,导电成份在基体中的分散状态直接影响了导电复合材料的导电性能.改善导电成份在基体中的分散均匀性,使导电大分子链在基体内充分伸展,形成良好的导电通道,有利于提高共混材料的导电性能. Nylon-11 作为基体,在纤维中是连续相对纤维的力学性能

起到重要作用.

致谢 中国科学院长春应用化学研究所景遐斌研究员和王献红研究员对本工作给予了大力支持,在此表示衷心的感谢.

REFERENCES

1 MacDiarmid A G, Chiand J C, Halpern M. *Polymer Preprint*, 1984, 25(2):248~150

2 Travers J P, Genoud F, Menardo C, Nechoschein M. *Synthetic Metals*, 1990, 35:159~250

3 Yang C Y, Cao Y, Paul S, Heeger A J. *Synthetic Metals*, 1993, 53:293~301

4 Cromack K R, Druy M A, MacDiarmid A G. *Macromolecules*, 1991, 24:4157~4161

5 Chen Showan, Fang Woeiguwn. *Macromolecules*, 1991, 24:1242~1250

6 Zhang Q H, Jin H F, Geng Y H, Jing X J. *Journal of China Textile University (Eng Ed)*, 1998, 15(2):5~9

7 Mattes B R, Wang H L, Yang D. *Synthetic Metals*, 1997, 84:45

STUDY ON MORPHOLOGY OF CONDUCTIVE
POLYANILINE/NYLON-11 FIBERS

ZHANG Qinghua, JIN Huifen

(State Key Laboratory of Modification for Chemical Fibers and Material Engineering, China Textile University, Shanghai 200051)

Abstract Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy were employed to study the two-phase morphology of the conductive polyaniline/Nylon-11 fibers. By analyzing the transverse cross section, the axial section and the surface micrographs of the monofilament with 20% polyaniline, it was shown that the two blend components were incompatible and partly stripped. Comparison was made for polyaniline/Nylon-11 and carbon black/PET systems. The former had higher electric conductivity and lower percolation threshold than the latter. The formation of fibril morphology of polyaniline in the conductive fibers was valuable for producing more perfect conductive channels. Nylon-11 was the continuous phase and contributed to the mechanical properties of the fiber.

Key words Polyaniline, Conductive fiber, Morphology