

· 综述 ·

聚酰胺/聚苯胺导电复合材料制备方法的研究进展*

孙同杰^{1,2} 董侠^{2**} 胡海青¹ 王笃金²

(¹ 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室 青岛 266042)

(² 中国科学院化学研究所 中国科学院工程塑料重点实验室 分子科学国家实验室 北京 100190)

摘要 聚酰胺材料是一种重要的工程塑料和合成纤维原料,解决材料使用过程中的表面静电堆积问题是提升材料性能、扩展其应用领域的重要研究方向,因此发展了多种通过物理与化学的方法研究制备抗静电聚酰胺材料的技术.聚苯胺以其单体原料易得、合成工艺简单、掺杂现象独特、电导率较高、在空气中具有良好的稳定性等特点,被认为是最有前途的导电高分子之一,但其缺点也很明显,即加工性能很差.以聚苯胺作为抗静电剂与聚酰胺复合,不但大大提高了聚酰胺材料在应用于织物、涂料、输油管等领域时的抗静电性能,还可以解决聚苯胺的加工问题.基于近年来聚酰胺/聚苯胺导电复合材料的制备方法和复合材料特性,综述了聚酰胺/聚苯胺复合纤维、复合薄膜、复合粉末、三相复合等导电复合材料体系的制备方法、研究进展及应用领域.

关键词 聚酰胺, 聚苯胺, 导电复合材料, 制备方法

聚酰胺材料(PA)俗称尼龙,年产量 3×10^6 吨以上,是五大工程塑料中用量最大的一种,也是一种重要的合成纤维材料,其品种主要包括PA6、PA66、长碳链聚酰胺以及新型的聚酰胺弹性体、耐高温聚酰胺等.聚酰胺材料具有良好的机械性能、耐热、耐磨损、耐化学性和自润滑性,而且易加工、摩擦系数低,其产品广泛应用于汽车、纺织、仪表、机械、食品包装、日用消费品等众多领域,但其电导率约 10^{-12} S/m,具有很高的绝缘性,容易发生静电荷的堆积,严重时会引起爆炸及火灾,因此聚酰胺制品不仅要求具有较高力学性能还要求具有抗静电功能^[1].抗静电聚酰胺纤维用于服装产业可以提高穿着舒适性;抗静电聚酰胺工业丝、帘子线在轮胎、传送带使用过程中可消除或减少因摩擦产生的静电;抗静电聚酰胺粉末涂料可以喷涂于各种制品表面提高使用安全性;另外,聚酰胺用在输油管、电子电器、汽车配件等领域时对其抗静电性要求更高.

为使聚酰胺材料具有抗静电性,研究者已经使用了金属、石墨烯、碳纳米管、导电高分子或其他导电剂来提高聚酰胺导电性^[2].其中,导电高分子因其质轻、成本低廉、导电性能优异等特点被

更多研究者青睐,现已成为一种最有发展前景的聚酰胺材料导电剂,并且在学术研究方面已经发展成为高分子、电化学及固体物理的交叉学科^[3].而在众多的导电高分子中,聚苯胺(PAn)与其他导电高分子相比,单体原料易得,合成工艺简单,掺杂现象独特,电导率较高,在空气中具有良好的稳定性,被认为是最有前途的导电高分子之一^[4],因此,利用聚苯胺解决聚酰胺的抗静电问题成为首选,也可同时解决聚苯胺加工困难、应用范围受限的难题.

在中国导电高分子研究领域中,从1981年开始,王佛松等在聚苯胺的化学合成、结构表征、导电机理、性质和应用方面已经展开研究,并取得了大量研究成果^[5~8].由于聚苯胺分子链的共轭结构以及分子链间强烈的相互作用力导致该材料难溶难熔^[9]进而导致其加工困难,解决聚苯胺难溶难熔问题一直是研究的热点,该领域已有大量工作.研究者们通过各种方法制备出可溶于有机溶剂的聚苯胺,比如功能性有机质子酸掺杂制备可溶性导电聚苯胺^[10~13],结构修饰制备可溶性的导电聚苯胺烷基衍生物等^[14~17].由于所用有机溶剂大多会污染环境、威胁人体健康,水基导电聚苯

* 2013-11-25 收稿,2014-01-09 修稿;国家科技支撑计划项目(项目号 2013BAE02B02)、山东省自然科学基金(基金号 ZR2012EMM003)和青岛市科学基础研究项目(项目号 12-1-4-3-(7)-jch)资助.

** 通讯联系人,E-mail:xiadong@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13426

胺应运而生,包括共价键型水溶性聚苯胺、聚苯胺的水乳液以及采用含亲水链段掺杂剂的对离子诱导掺杂聚苯胺^[18~20].有研究者制备出带有长链亲水性基团(聚乙二醇)的酸性磷酸酯或磺酸酯^[21~27],用作掺杂剂,通过对离子诱导掺杂技术可以得到水基导电聚苯胺.可溶性聚苯胺的制备虽然使得聚苯胺的加工和应用成为可能,但大多机械性能较差,限制了其应用范围;而聚苯胺通过与聚酰胺等热塑性高分子材料复合,则可得到同时具有良好的加工性和机械性能并且电导率可控的导电复合材料^[28~30].对于聚酰胺材料来说,其分子链上含有一定数量的酰胺基团,其化学结构决定了它能与聚苯胺形成氢键而互相吸附,因而聚酰胺与聚苯胺复合体系制备方便,且聚酰胺材料应用范围广泛,也有利于推动聚苯胺材料的广泛应用.

本文主要综述了聚酰胺/聚苯胺复合纤维、复合薄膜、复合粉末和三相复合 4 种复合体系不同的制备方法、研究方向以及各自理论或者应用价值.

1 聚酰胺/聚苯胺导电复合纤维

1.1 聚苯胺作纤维导电剂的优势

聚酰胺纤维应用于纺织领域时对其抗静电性能的要求越来越高,和其他的导电填料相比,聚苯胺具有更多的优势.金属填料会使复合物重量增加并且易导致聚合物氧化降解;碳纳米管易团聚且成本高;石墨烯成本较高且尚无规模化的工业应用技术;炭黑导电性差且不适合用于浅色制品^[2].而聚苯胺不但质轻,原料易得,合成简单,还与普通线性

聚合物一样,在纺丝牵伸过程中会产生取向,这种导电的各向异性,提高了纤维轴方向的导电性能,降低了渗滤阈值,不会对本体纤维的力学性能造成太大伤害,所以聚酰胺/聚苯胺导电复合纤维在抗静电织物方面具有广泛的应用前景.

1.2 聚酰胺/聚苯胺导电复合纤维的制备方法

目前聚酰胺/聚苯胺导电复合纤维的制备方法大体可分为 4 种:原位聚合、溶液纺丝、静电纺丝和熔融纺丝.

1.2.1 原位聚合(原位吸附聚合)

由于聚苯胺难溶难熔,为实现批量生产,拓宽聚苯胺的应用范围,原位聚合方法成为实现聚苯胺加工的一种方便可行的途径.该方法是利用苯胺在纤维的表面发生化学氧化聚合反应,将聚苯胺均匀地沉积在纤维表面,形成良好的致密膜,而制成具有皮芯结构的导电纤维.

所谓化学氧化聚合,一般是在酸性水溶液中用氧化剂使苯胺聚合,并且主要采用过硫酸铵作氧化剂^[31~33].原位聚合制备聚酰胺/聚苯胺复合纤维的一般工艺是在化学纤维表面先吸附一定量的苯胺单体,然后在一定反应条件下加入氧化剂及掺杂剂,苯胺单体在氧化剂及掺杂剂的作用下发生氧化聚合反应生成导电聚苯胺.原位聚合法制得的复合纤维中聚苯胺的分散均匀,包覆性良好,解决了聚苯胺工业应用中加工困难的问题.在我们的工作中,也针对长碳链聚酰胺导电复合纤维开展了部分前期研究,具体的技术路线原理如图 1 所示,采用自制的长碳链聚酰胺纤维,以盐酸作掺杂剂,过硫酸铵作氧化剂,原位聚合制备长碳链聚酰胺/聚苯胺导电复合纤维.

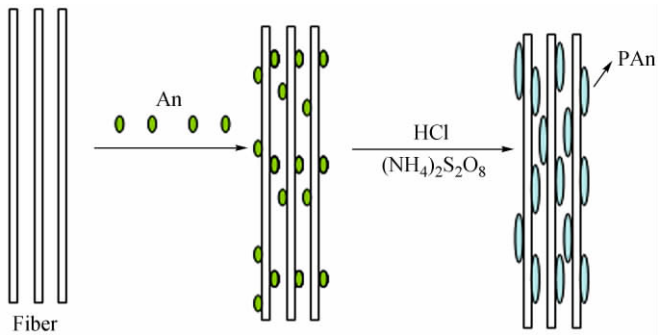


Fig. 1 Schematics of *in situ* polymerization of aniline in nylon fibers

采用原位聚合法制备导电复合纤维有两个关键因素^[34]: 其一是保证生成的聚苯胺具有翠绿色的亚胺结构,从而保证其优良的导电性,因此氧

化剂和介质酸的种类选择,浓度、用量等都要很好的控制;其二是保证纤维对导电聚苯胺的有效吸附,结构疏松或吸水性较好的纤维对聚苯胺的吸

附较易,能不能有效吸附聚苯胺对于聚酰胺导电复合纤维的导电性和导电持久性有重要影响.

原位聚合法制备导电复合纤维,其复合结构稳定性和热稳定性非常重要.提高结构稳定性,一般情况下采用纤维在苯胺中浸渍、扩散的方法增加二者的黏附力,但效果不很理想. Oh 等^[35]采用等离子体处理 PA6 纤维表面以提高纤维表面的吸附力和氧化聚合速率.研究发现,经氧等离子体处理过的 PA6 纤维表面被有效侵蚀,羟基等极性基团的引入增加了聚酰胺纤维的表面活性,促进了苯胺单体的氧化聚合,增加了纤维对于聚苯胺的吸附性,从而增加了电导率. 并且和未经等离子体处理过的复合材料相比,经过反复洗涤和磨损,前者的电导率更加稳定和持久,这对于应用于抗静电织物非常有利. 合成过程如图 2 所示. 复合纤维的热稳定性与酸掺杂环境关系密切,随着温度的升高,复合纤维的电导率会下降,对于不同混合酸掺杂的聚苯胺/聚酰胺导电纤维的电导率热稳定性的研究发现^[36],盐酸/十二烷基苯磺酸混合酸掺杂的导电复合纤维热稳定性最好,其次分别是盐酸/甲苯磺酸、盐酸/苯磺酸、盐酸.

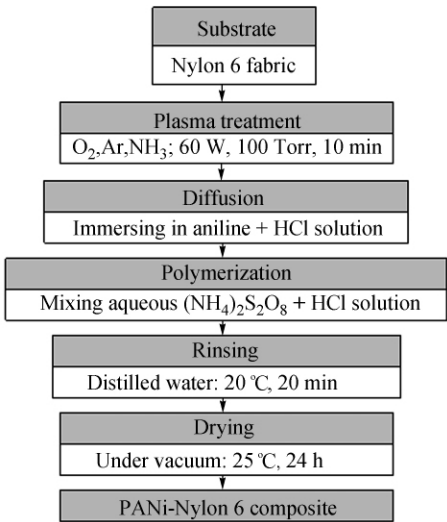


Fig. 2 Compounding process of polyaniline and nylon fabrics (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright [2001], John Wiley & Sons, Inc.)

原位聚合法制备的复合纤维应用范围很广,除了应用于抗静电织物,通过原位吸附聚合法制得的导电复合材料还可以用作传感材料. 研究证明^[37],用一元羧酸掺杂的聚苯胺/PA6 复合纤维对于氨气显示出高灵敏度和快速响应,如图 3 所示. 因复合纤维感应能力良好、成本低廉、制备简单,在传感应用方面具有很大的吸引力. Xia 等^[38]

通过原位聚合的方法制得聚苯胺/PA6 皮芯结构复合纤维. 获得均一包覆的聚苯胺的最优条件: pH 为 6, 苯胺和 PA6 重量比为 2, 过硫酸铵和苯胺摩尔比为 1.5, 反应时间为 6 h. 在制备过程中聚酰胺纤维必须用樟脑磺酸预处理,这是形成皮芯结构的关键. 作者对该复合纤维进行甲基橙的吸附试验,由图 4 可知,在经过 5 次吸附-解吸附循环以后,复合纤维仍然具有一定的染料吸附能力(20 min 以后吸附变缓),并且随着温度升高,吸附能力增强. 这证明复合纤维可以被反复利用,有望用作废水中的有机染料吸附剂.

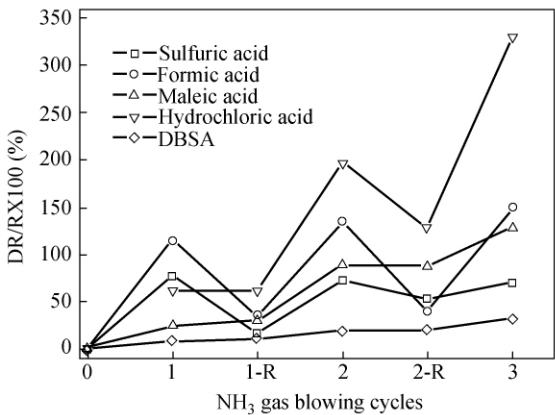


Fig. 3 Variation of the electrical resistance with blowing (1000 mg/kg) and removal of gases (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright [2004], John Wiley & Sons, Inc.)

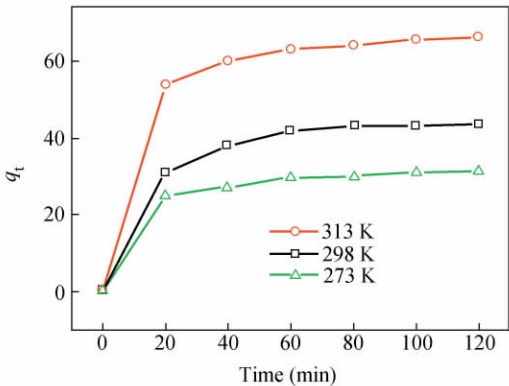


Fig. 4 The resorption of MO on PANi (skin)/PA6 (core) composite fiber after 5 cycles (adsorption-desorption) (Reprinted from Ref. [38], Copyright (2013), with permission from Elsevier Ltd.)

1.2.2 溶液纺丝

张清华等^[39]采用湿法纺丝工艺,以浓硫酸作为溶剂、水作为凝固浴,纺制出聚苯胺/聚酰胺 11 共混导电纤维. 研究发现,通过适当提高纤维的拉伸倍数可以获得力学性能较好的复合纤维,随聚

苯胺含量增加复合纤维力学性能有所下降. 该工艺的问题是浓硫酸作为腐蚀性溶剂对设备要求很高. 通过对聚苯胺/聚酰胺 11 共混导电纤维的形态研究发现^[40], 聚苯胺作为导电组分, 沿纤维轴向方向取向, 在纤维中以微纤状分布, 但由于拉伸应力的作用使得两者部分剥离.

1.2.3 静电纺丝

静电纺(简称电纺)聚酰胺纤维具有微纳米级尺寸, 比表面积大、形貌可控^[41], 机械稳定性良好, 不仅可以作为补强填料, 而且以之为基体与聚苯胺复合时, 聚苯胺能够完整地包覆在纤维表面, 所得复合纳米纤维网络的电导率相比普通纤维复合材料大幅提高, 可应用于微电子和微萃取技术领域. 静电纺过程中聚合物液滴带上几千至上万伏高压静电后在电场力的作用下在毛细管末端被加速, 形成喷射细流, 射流从毛细管末端向接收装置加速运动, 导致射流在电场中被拉伸, 实现微纳米纤维制备.

(1) 静电纺聚酰胺纳米纤维作为补强填料

借鉴聚合物嵌入无纺布制造结构材料的方法, Romo-Uribe 等^[42]使用 PA6 的甲酸溶液静电纺丝得到直径约 250 nm 的纳米纤维, 通过溶液浸渍法将纳米纤维嵌入到聚苯胺薄膜基体中. 实验发现, 所得的纳米纤维网络膜具有较均一的形貌和较好的力学强度(拉伸模量达 1.1 GPa), 并且最高使用温度增加了 100 °C, 可更广泛地应用于气体分离技术.

(2) 静电纺聚酰胺纳米纤维作为基体材料

考虑到静电纺聚酰胺纳米纤维作为复合材料基体, 需要控制电纺条件来调节聚酰胺纤维结构的均匀度以及纤维直径的大小. 电纺工艺条件、聚酰胺种类、溶剂种类、溶液浓度等均会影响电纺纤维的形态, 要根据不同的情况具体分析确定所采用的电纺条件. 董宪君等^[43]采用纺丝电压 17 kV、固化距离 25 cm、推进速度 0.3 mL/h、纺丝时间 24 h 等条件, 电纺 PA6 的甲酸溶液, 随着纺丝液浓度的增大, 纤维珠节变小, 结构变规整, 直径变大, 研究发现采用 20% 的甲酸浓度可获得形态和性能良好的 PA6 电纺纤维. 然后, 利用原位聚合法对甲苯磺酸掺杂的聚苯胺进行合成, 制备出聚苯胺/PA6 皮芯结构复合纳米纤维. 由于纤维直径为纳米级别, 形貌规整, 聚苯胺能够完整包覆在纤维表面, 并且复合纤维的热稳定性良好, 在 250 °C

以前因为聚苯胺的脱掺杂会有少量失重. 所得材料有望在传感器、抗静电领域得到更好的发展.

电纺聚酰胺纤维由于尺寸在纳米尺度, 形貌规整, 用作基体进行聚苯胺的原位聚合时对于聚苯胺合成条件的控制提出了更加严格的要求, 不仅要保证其电导率满足需要, 而且合成尺寸可控的微纳米结构聚苯胺也显得尤为必要. 聚苯胺电导率的控制可以通过调节苯胺浓度、掺杂酸种类和浓度、反应时间、扩散时间等来实现. Hong 等^[44]以电纺 PA6 纳米纤维网为基体进行苯胺原位聚合, 研究表明, 扩散时间在 3 h 左右时能获得最佳电导率. 由于电纺纤维的比表面积大, 聚苯胺/PA6 纳米纤维复合网络的电导率要高于普通复合纤维, 体积电导率可达 150 S/m. 这种导电的静电纺丝纤维网因同时具备优异的导电性和机械性能而具有广泛的工业应用前景, 如纺织品、传感器、生物材料等.

尺寸可控的微纳米结构聚苯胺主要有硬模板法、软模板法及无模板法 3 种合成方法. 不同制备方法决定了聚苯胺微纳米形貌不同, 如图 5 所示^[45~47], 但应用于电纺纤维模板制备复合纤维的文献较少. 有研究者^[48]将制备的聚苯胺纳米粒子加入到 PA6 的甲酸溶液中电纺制得复合纳米线, 有望用于连接微电子机械系统. Agarwall 等^[49]以电纺聚酰胺纳米纤维作为载体, 通过简单的化学氧化聚合就制得了均一分布的纳米纤维状的聚苯胺. 其制备方法的关键在于苯胺、盐酸和过硫酸铵溶液应该快速混合并搅拌, 才能在聚酰胺纳米纤维表面形成纤维状聚苯胺, 否则呈粒状. 制得的复合纤维综合性能大幅提高, 电导率可达 84.27×10^3 S/m, 比表面积达 160 m²/g, 无纺布力学强度达 82.88 MPa, 415 °C 时热重损失仅为 5%. 路崎等^[50]以铁氰化钾为氧化剂, 在水溶液中引发苯胺单体聚合生成具有较高电导率的空心微球结构的聚苯胺, 可以作为锂氧电池的正极材料独立高效地催化电池反应的发生. 该正极材料在首次充放电过程中能量密度能够达到 2631 mAh/g PANI, 是常规非空心聚苯胺材料的 2 倍左右, 在充放电循环过程中能量密度仅衰减 5% 左右, 在锂氧正极材料上具有很大应用潜力. 若将此空心微球结构的聚苯胺与电纺聚酰胺纳米纤维复合, 并对其深入开发研究, 对于分子导线、微电子等领域具有更加重要的意义.

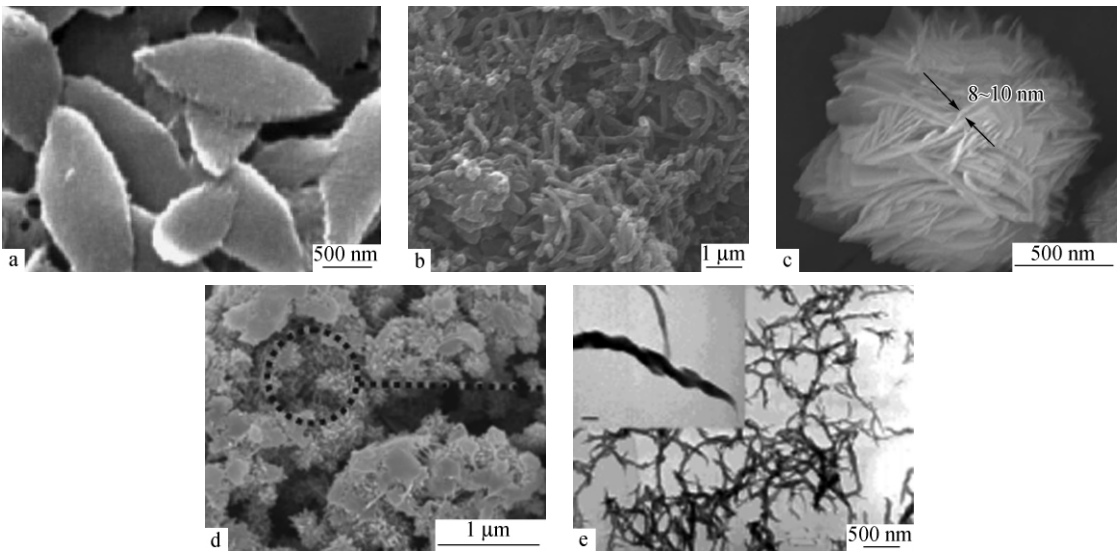


Fig. 5 Micro-nano structures of polyaniline from different preparation methods
((a), (b) and (c) Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright [2011], Springer; (d) Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright [2011], editorial office of Chinese Journal of Sensors and Actuators; (e) Reprinted with permission from Ref. [47]; Copyright (2003) American Chemical Society)

除了前面提到的在纺织品、传感器、生物材料等领域的应用,电纺复合聚酰胺纳米纤维还有更加精细的应用领域.有研究者^[48]先用十二烷基苯磺酸作为掺杂剂制得聚苯胺纳米粒子,将其混在PA6的甲酸溶液中,通过控制合适的聚苯胺和PA6的质量分数,可电纺出直径约12 nm的复合纳米纤维,有望用于连接微电子机械系统.由于电导率测试方法和电纺过程对纤维结晶度的影响,所得复合纳米纤维网的电导率要低于聚酰胺和聚苯胺溶液浇铸复合膜. Bagheri 等^[51]采用静电纺丝制得的新型聚苯胺/PA6 纳米纤维开发了一种顶空吸附微萃取技术,如图6所示.在PA6的甲酸溶液中加入过硫酸铵溶解,再加入苯胺单体搅拌均匀一溶液,利用此溶液进行电纺得到所需的聚苯胺/PA6 纳米纤维网.文中展示了此纳米纤维片可以作为适当的吸附剂萃取痕量氯苯.静电纺丝得到的纳米纤维和网状结构具有更高的比表面积、更强的载荷能力和机械稳定性,在许多溶剂中都具有良好的稳定性,应用范围较广.另外,文中提到的方法为有机化合物的测定提供了一种极其简便、迅速而又成本低廉的吸附微萃取技术,具有很高的灵敏度和再现性.

1.2.4 熔体纺丝

在纤维工业上,特别是对于热塑性塑料来说,熔体纺丝是一种更有利的生产方法,但目前关于聚酰胺与聚苯胺复合纤维熔体纺丝的报道较少,

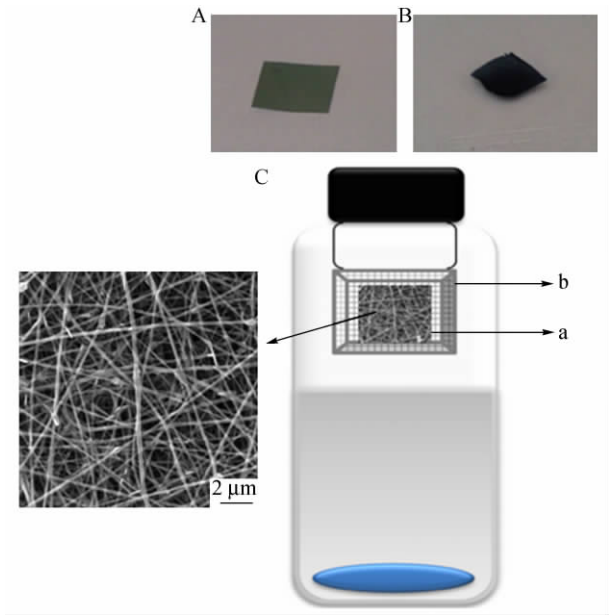


Fig. 6 Images of the PANI-N6 nanofiber sheet used for headspace adsorptive microextraction: (A) before conditioning, (B) after conditioning, (C) scheme of sample extraction
(a) Nanofiber sheet; (b) Gauze metallic cylinder (Reprinted from Ref. [51]; Copyright (2012), with permission from Elsevier Ltd.)

原因在于导电聚苯胺在纺丝温度下难以熔融,熔体纺丝的研究主要集中在三相共混技术.

综上所述,由于聚苯胺难溶难熔的特点,原位聚合和静电纺丝成为制备易加工聚酰胺/聚苯胺导电复合纤维的主要方法.原位聚合使得批量生产成为可能,并且聚苯胺可以均匀地包覆在纤维

表面,分散性较好,提高了织物的导电性.静电纺丝纤维由于其特殊的微纳米结构,与聚苯胺的复合效果更好,通过控制合成聚苯胺的结构可以将复合材料应用于微电子等精细领域.提高溶液纺丝质量的关键是制备出溶解性好的可溶性聚苯胺,而熔体纺丝需要解决导电聚苯胺在纺丝温度下的可纺性、聚苯胺在基体中的分散性和电导率的稳定性等问题.

2 聚酰胺/聚苯胺导电复合薄膜

将聚酰胺、聚苯胺复合制成导电薄膜操作较简单,且不需要大型设备,有助于在实验室中进行聚酰胺/聚苯胺复合材料的基础研究,如聚苯胺和聚酰胺之间的分子链相互作用、共混物相结构、聚苯胺分散性、共混物电导率的影响因素等.这些研究进而可为聚酰胺/聚苯胺复合材料在工业中的应用提供指导.同时,所得复合膜还可以用于透明导电膜、肖特基二极管等领域.

聚酰胺/聚苯胺复合导电膜的制备一般有两种方法:一种是将苯胺引入预先制好的聚酰胺薄膜中,再原位聚合转化为聚苯胺;另一种是将聚苯胺与聚酰胺溶液共混(通常浓度很低),再溶液浇铸制膜.

2.1 原位聚合

原位聚合法制复合膜可以增加聚苯胺在聚酰胺薄膜上的分散性,利于进行相关的基础研究.

通过原位聚合法制得复合膜可以研究聚苯胺与聚酰胺分子之间存在的相互作用以及对各自结构特性的影响. Byun 等^[52]通过浸渍、扩散、化学氧化聚合的方法,在 PA6 薄膜上原位聚合制得透明的导电复合膜,具有较低的渗滤阈值(大约 4 wt%). 红外和紫外光谱结果表明,聚苯胺和 PA6 之间有氢键相互作用,削弱了聚苯胺的掺杂能力.而且,由于聚苯胺的形成,复合膜中 PA6 的晶区被部分破坏.聚酰胺,特别是 PA6 同时具有 α 和 β 两种晶型,具有不同的分子链序列且在外界条件变化时能够相互转化^[53]. Menshikova 等^[54]研究了 PA6 基体的不同晶体结构对于复合薄膜中聚苯胺的形态和性能的影响.研究发现,随着 100 °C 水热法处理时间的增加,PA6 中晶型发生转变,聚酰胺基体对苯胺的吸附量减小,在 PA6 薄膜表面形成的球形聚苯胺粒子尺寸减小,分散性变好,增加了其与 KI 等的反应活性.

通过原位聚合法制得复合膜可以研究复合膜

电导率的环境稳定性与填料含量依赖性. Khalid 等^[55]通过扩散过程和化学氧化聚合制备了导电聚苯胺/PA6,6 复合薄膜.电性能研究表明周围环境温度低于 90 °C 时,复合薄膜直流电导率保持稳定,有助于其在电器电子方面的应用. Byun 等^[56]以 PA6 薄膜作为基体,以不同质子酸掺杂制得聚苯胺/聚酰胺透明导电复合膜,研究了不同复合膜在空气气氛中不同高温下的电导率退化的反应动力学,发现碘基水杨酸和对甲苯磺酸掺杂的聚苯胺聚酰胺复合薄膜符合一级反应动力学. Mezdour 等^[57]研究了 PA6/聚苯胺复合膜的电性能与聚苯胺填料含量的关系.介电性能研究表明,当苯胺质量分数小于 8 wt% 时,复合膜的相对介电常数几乎不变;之后随着苯胺质量分数的增加,复合膜的相对介电常数呈现突增的趋势,如图 7 所示.这种非线性增长的原因是随着填料含量增加,填料相互靠近,填料粒子的相互作用增强,由此造成介电常数的突变符合渗滤理论.薄膜表面电位衰减性能的研究表明,随着苯胺含量增加,薄膜表面电位衰减速率加快,即表面电导率增加,如图 8 所示.通过 SEM 照片可以分析其原因是聚苯胺形成了更加密集的导电网络.

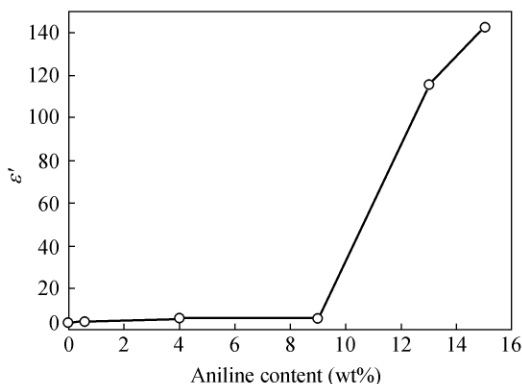


Fig. 7 Evolution of the relative permittivity ϵ' versus the aniline content of PA-6 films at $T = -110$ °C, $f = 0.1$ Hz (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright [2011], John Wiley & Sons, Inc.)

2.2 溶液共混

由于可溶性聚苯胺已经制备成功,溶液共混法成为制备聚酰胺/聚苯胺复合薄膜的重要方法.溶液共混法的关键是找到聚酰胺和聚苯胺的共溶剂.1987 年,王佛松等^[58-60]发明了一种可溶性聚苯胺及其衍生物的制备方法,合成的本征型聚合物可部分或完全溶于氯仿、四氢呋喃、二甲基亚砷等常用的有机溶剂;在 *N*-甲基吡咯烷酮中的溶解

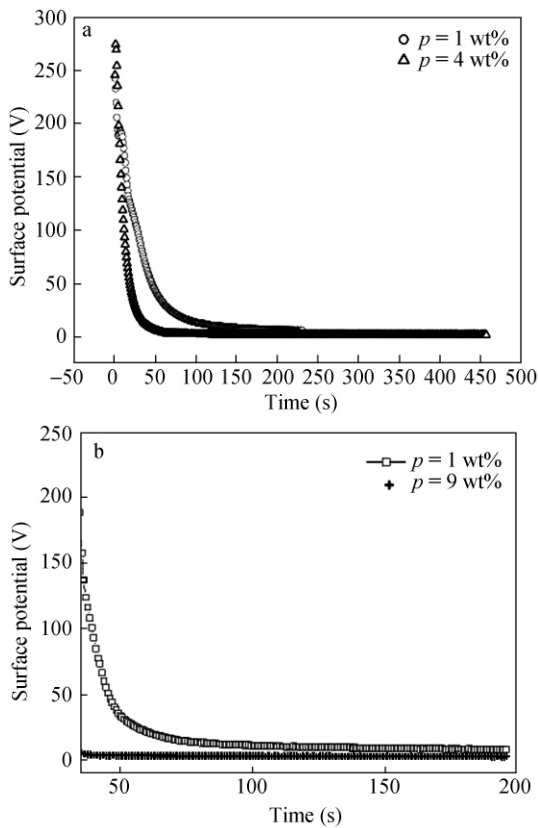


Fig. 8 Potential decay curves on composite film surfaces for various concentrations p of the aniline content: (a) $V_p = 5$ kV, (b) $V_p = 6$ kV (Reprinted with permission from Ref. [57]; Copyright [2011], John Wiley& Sons, Inc.)

性更佳.

由于聚苯胺的可溶性较差,制得的复合膜中聚苯胺含量很低,与聚酰胺基体的相互作用也较小.共溶剂性质、掺杂酸种类以及聚苯胺与聚酰胺的质量比均会影响最终制得的复合膜性能.张清华等^[61]以间甲酚作为共溶剂,以樟脑磺酸作为掺杂剂,分别与 PA66、聚酰胺 1010、聚酰胺 11 溶液共混,干法浇膜,制得复合膜的电导率处于 $10^{-6} \sim 10^2$ S/m,导电阈值为 2%. DSC 法研究了复合膜的结晶性能,结果表明 PANI-CSA 的加入使膜的熔融温度、熔融热和结晶度比基体聚合物均有不同程度的下降. Abraham 等^[62]以甲酸作为共溶剂,同时作为聚苯胺掺杂剂,以溶液浇铸法制得 PA6/聚苯胺复合薄膜,不同质量比制得复合薄膜的最高电导率为 2×10^{-3} S/m,显示出半导体性质,具有良好的环境稳定性和机械强度.通过共混溶液还可以制备出纤维、涂层,用于抗静电、电磁屏蔽、透明导电膜,或者用于制造电子设备的新型电极.

由于残留的共溶剂会影响最终复合物的性

能, Basheer 等^[63]以沸点较低的六氟异丙醇作为共溶剂,将 PA6 或者聚酰胺 12 与各种功能性有机质子酸掺杂的聚苯胺通过溶液浇铸法制得共混复合膜.研究发现聚苯胺与聚酰胺之间不存在分子级别的相互作用,共混物的玻璃化转变温度不依赖于组成和掺杂酸的种类.共混物是相分离的,但电镜照片表明掺杂酸的反离子的特性会影响聚苯胺在基体中的分散程度. Ebrahim 等^[64]以甲酸作为共溶剂,对氨基苯磺酸作为新型掺杂剂,其掺杂机理如图 9 所示.溶液浇铸法制得 PA6/聚苯胺共混复合膜,提高了共混物电导率,降低了渗滤阈值(1.6 wt% 左右).基于此共混物薄膜制造了肖特基二极管,以 Al 作肖特基接触, Ag 作欧姆接触,在聚苯胺含量较高时显示出好的整流效果,如图 10 所示.

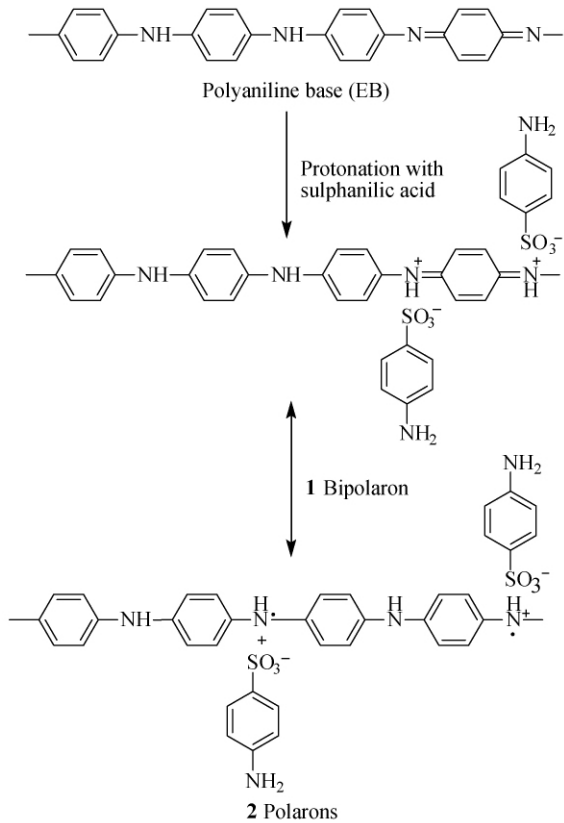


Fig. 9 Schematic protonating mechanism of polyaniline base with sulphanilic acid (Reprinted with permission from Ref. [64]; Copyright [2010], SAGE Publications)

3 聚酰胺/聚苯胺导电复合粉末

聚苯胺作为新一代环境友好防腐涂料^[65],未来发展方向主要是专用化、环保化、低成本化.到目前为止,世界各国的科研人员已经提出了很多

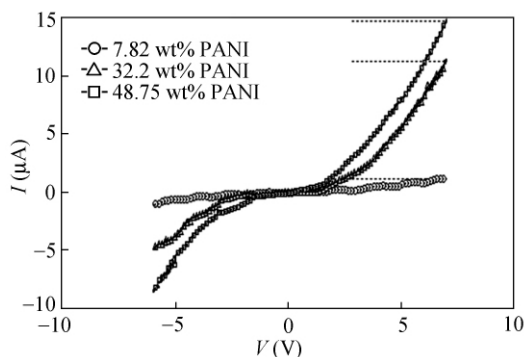


Fig. 10 Current-voltage characteristics of Ag/PANI-SA-nylon 6/Al Schottky diodes at different amounts of PANI (Reprinted with permission from Ref. [64]; Copyright [2010], SAGE Publications)

有关聚苯胺的防腐机理,主要包括阳极保护机理^[66]、掺杂剂离子缓蚀机理^[67]、屏蔽机理^[68]、电场机理^[69]等.在考虑聚苯胺的防腐机制时,聚苯胺的特殊的氧化还原性质不应该被忽视,LV等^[70]采用紫外-可见光谱方法分析导电聚苯胺与铁的相互作用,发现在与铁反应期间聚苯胺的氧化程度发生一个准可逆的变化,聚苯胺在钝化铁的过程中可能充当了氧化还原催化剂,从而得到一个有价值的启示:理论上只需要很少量的聚苯胺,就可能使涂层具有长效防腐性能.Chen等^[71]研究了聚苯胺对不同金属铜和铁的电偶腐蚀的防护现象,发现加入5%聚苯胺的涂层所在溶液中铁离子的浓度下降了98%,铜表面涂层剥离面积下降了99%,表明聚苯胺对铜和铁的电偶腐蚀具有优异的防腐效果.

聚苯胺通常不单独使用,而是与基体树脂配合使用,不但降低成本而且可以改善加工性能和

力学性能.中国科学院长春应用化学研究所基于在聚苯胺领域的长期积累,开发出了两种聚苯胺防腐涂料体系,即掺杂态聚苯胺/聚氨酯体系和本征态聚苯胺/环氧树脂体系^[72~74].这两种涂料已经在工程上推广使用.以聚酰胺粉末为基体与聚苯胺共混制备抗静电防腐涂料的资料还很少,特别是长碳链聚酰胺由于具有低吸水性,高的尺寸稳定性及优良的熔融流动性等特点^[75],已经广泛用作粉末涂料,在管道行业、船体防护及建筑行业都有广泛的应用^[76].长碳链聚酰胺粉末涂料本身具有优良的防腐性能,通过与聚苯胺复合可以进一步改善其抗静电性能,扩展其应用范围,在输油管等领域的应用也会更加安全.

聚酰胺微球的制备有悬浮/乳液聚合法、蒸沉法、相反转法、机械粉碎法、溶液沉淀法等.以聚酰胺微球为基体与聚苯胺复合制备聚酰胺/聚苯胺导电复合粉末,通过控制聚酰胺粉末的形貌和尺寸,可以提高聚苯胺在聚酰胺基体中的分散性,但聚苯胺在粉末涂料喷涂过程中的脱掺杂以及聚苯胺与聚酰胺微球之间的结合问题必须解决.聚苯胺分散性提高可以减少其用量,降低成本,也降低了聚苯胺对基体树脂性能的破坏^[65].

聚酰胺粉末与聚苯胺复合一般有原位聚合和干粉共混两种方法.我们的研究制备路线原理如图11所示,是在制备长碳链聚酰胺微球的基础上进行聚苯胺原位聚合.王圣武等^[77]用共混和原位聚合两种方法制备了PA6/聚苯胺复合材料,原位聚合聚苯胺的分散更均匀,电导率更高.对材料进行改性后,改性复合材料中聚苯胺为纳米结构,分散性变好,电导率显著提高,有望用于电极材料.

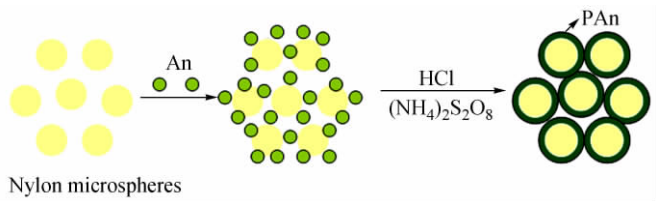


Fig. 11 Schematics of *in situ* polymerization of aniline in nylon microspheres

4 三相复合导电材料

聚酰胺、聚苯胺与第三相进行复合,可大幅度提高材料的综合性能,并同时保持较高的机械性能和导电性,拓宽了聚酰胺导电复合材料的研究方向和应用范围,提出更多的科学问题,近年来涌

现出不少研究成果.

4.1 聚苯胺与其他材料复合物作为聚酰胺基体填料

4.1.1 提高聚酰胺基体的机械性能

Araujo等^[78]以原位聚合的方法制得聚苯胺涂覆的植物纤维,再将其与PA6通过双螺杆挤出

机共混挤出,所得复合材料与基体聚酰胺相比,机械性能和导电性能同时提高,有望用于抗静电工

程塑料. 复合植物纤维及三元复合物的电镜照片如图 12 所示.

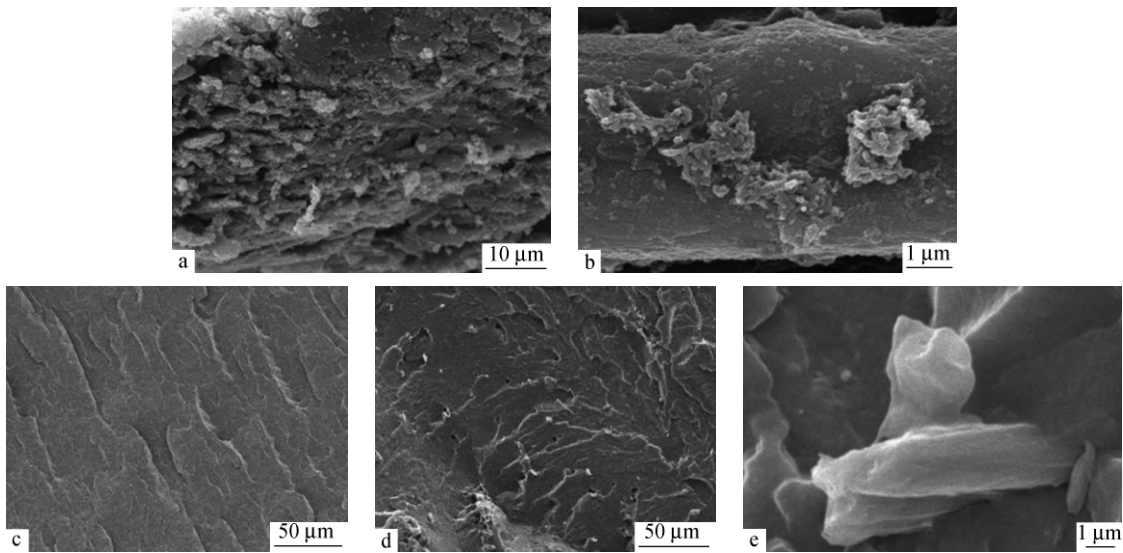


Fig. 12 Micrographs of (a) CF-PAni in transversal section (b) CF-PAni in longitudinal view, (c) PA-6, (d) 85PA-6/15CF-PAni and (e) 85PA-6/15 CF-PAni in higher magnification showing fiber-matrix interface (Reprinted from Ref. [78]; Copyright (2011), with permission from Elsevier Ltd.)

从图 12 可以看出,经过处理的植物纤维表面覆盖了大量的聚苯胺粒子,复合纤维在 PA6 基体内分散良好,且两者的界面结合很好,结合面上没有出现剥离现象. 该课题组还通过在短 Curaua 纤维表面进行聚苯胺的原位沉积聚合得到改性纤维^[79],将其填充到 PA6 基体中熔融共混,所得复合材料亦同时改善了 PA6 的机械性能和电性能. 改性纤维添加量为 5 wt% 时,复合材料的拉伸强度比纯的 PA6 高 56%,电导率为 4×10^{-4} S/m,足以满足抗静电的需求. 通过对复合材料的结晶度研究发现^[80],由于改性纤维的成核作用,复合材料结晶度最高可达 76%,相比于 PA6 的结晶度(20%)有了大幅提高.

4. 1. 2 提高聚酰胺基体的电性能

Vankayala 等^[81]采用聚苯胺涂覆的多壁碳纳米管作为添加剂使得 PA6 的电导率大幅提高,1 wt% 的添加量即可获得 3.4 S/m 的电导率. 而之前用微混合的方法^[82]制备的多壁碳纳米管/聚酰胺复合材料在碳纳米管添加量为 5 wt% 时的电导率为 0.1 S/m. 碳纳米管应用于聚合物时,好的分散效果和高的电导率往往不能兼得,通过多壁碳纳米管与聚苯胺复合,便解决了这个问题. 多壁碳纳米管的处理如图 13 所示,首先对碳纳米管进行表面接枝改性,目的是减轻其团聚作用,然后以之

为基体进行苯胺原位聚合. 最终得到的聚苯胺/多壁碳纳米管复合物有望作为一种优异的导电添加剂应用到其他聚合物复合材料中.

Wang 等^[83]通过微乳液聚合法制得聚苯胺/多壁碳纳米管复合物,将其与 PA66 熔融共混得到 PA66/改性多壁碳纳米管复合材料. 复合条件会对多壁碳纳米管的分布和材料电导率造成强烈影响. 混合能量输入越多,多壁碳纳米管的分散性越好;含 10 wt% 多壁碳纳米管的复合材料,在复合条件为 280 ℃、100 r/min 时会形成完善的导电网络,电导率可达 10^{-3} S/m,和纯的 PA66 相比提高了 8 个数量级. 所得复合材料有望用于抗静电设备、电容器、矿物输送带和电磁屏蔽等领域.

4. 2 聚苯胺与聚酰胺复合物作为其他基体填料

Bhadra 等^[84]将原位聚合制得的聚苯胺/聚酰胺复合纤维与热塑性弹性体置于密炼机中共混,得到了半导电的三元复合物. 之所以选择纤维状的导电填料即聚苯胺/聚酰胺复合纤维,是因为它们更易形成导电网络,不会使基体失去弹性. 力学性能研究发现,聚苯胺/聚酰胺复合纤维添加量为 20% 时,热塑性弹性体基体的拉伸强度由 12 MPa 降至 7.8 MPa,说明此复合纤维不能作为热塑性弹性体的补强剂. 究其原因主要有两方面:填料与基体的极性差异导致两者形成明显的相分离;复

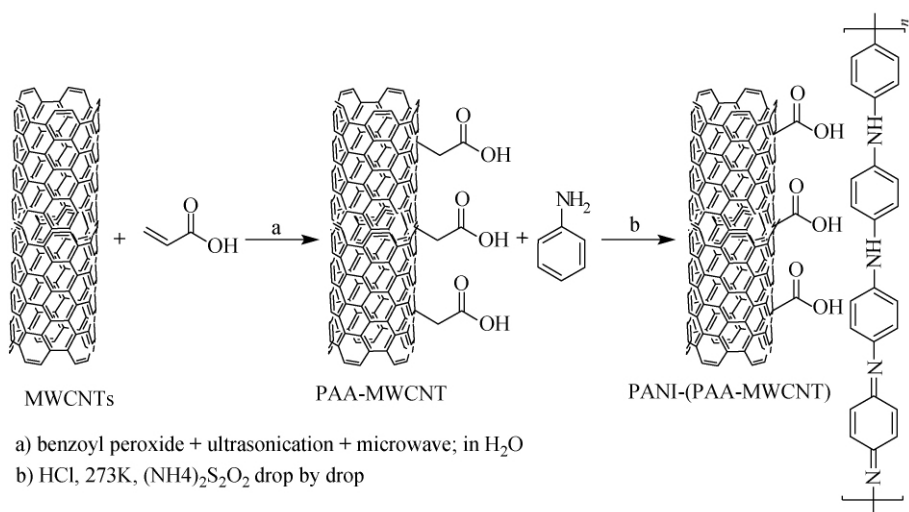


Fig. 13 Steps for surface functionalization of MWCNTs by PAA and *in situ* polymerization of aniline in the presence of PAA-grafted MWCNTs (Reprinted from Ref. [81]; Copyright (2011), with permission from Elsevier Ltd.)

合纤维尺寸大且分布不均。所以填料与基体间没有明显的相互作用,填料作为应力集中点使得复合材料的力学性能下降。但由图 14 可知,随着填料含量增加,交流电导率增加。这是由于填料越多,载流子数目越多,越容易形成导电网络。由图 15 可以看出,复合材料的交流电导率和相对介电常数都具有明显的压力依赖性,随着施加压力的增加,电导率增大,相对介电常数减小。

Chandran 等^[85]采用双辊开炼机共混的方法将聚苯胺涂覆的聚酰胺纤维与氯丁橡胶共混制得弹性导电复合材料,研究了复合材料硫化反应动力学,发现随着复合纤维含量的增加,复合材料硫化反应被加速(硫化时间由 11 min 缩减至 6 min 左右),硫化反应服从一级反应动力学。但是单独

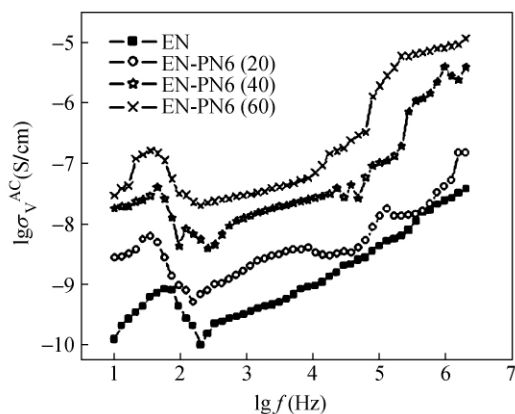


Fig. 14 AC conductivity against frequency of all the composites (Reprinted with permission from Ref. [84], Copyright [2008]; John Wiley& Sons, Inc.)

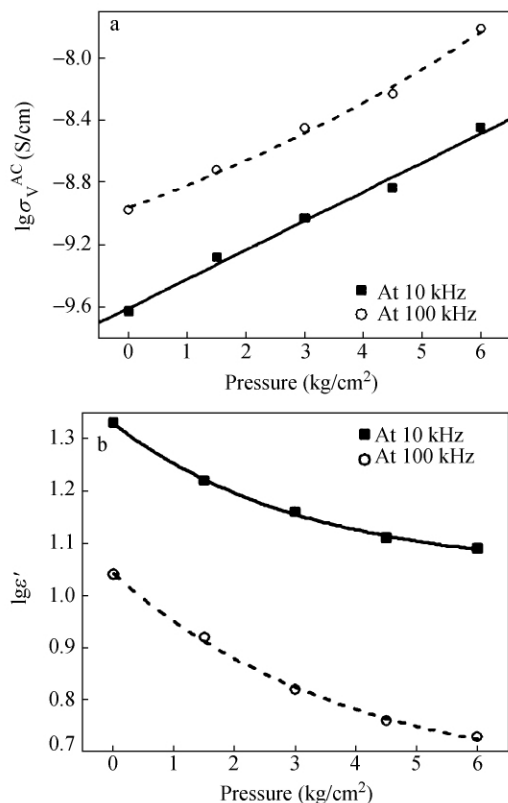


Fig. 15 (a) AC conductivity of EN-PN6 (60) against pressure at a frequency of 10 and 100 kHz; (b) Dielectric constant of EN-PN6 (60) against pressure at a frequency of 10 and 100 KHz (Reprinted with permission from Ref. [84]; Copyright [2008], John Wiley& Sons, Inc.)

把聚苯胺加入到基体当中时却导致硫化反应的延迟(硫化时间由 11 min 增至 19 min)。这说明填料形态及其比表面积会影响胶料的硫化速度,即填

料比表面积越小,硫化速度越快.随着填料含量增加,复合材料的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,当填料含量为 40 份时达到拉伸强度最大值(10 MPa).

4.3 聚苯胺、聚酰胺与第三相材料共混挤出

Soroudi 等^[86]用聚丙烯/PA6/聚苯胺三元共混物熔体纺丝制得复合导电纤维,研究表明三者比例为 55:25:20 时,聚丙烯为基体相,PA6 和聚苯胺为核壳结构的分散相.图 16 为纺丝牵伸过程

中二元与三元共混物可能呈现的不同形态改变的示意图.由图 16 可知,二元共混物在较低的牵伸比时(实验值为 2)电导率高,而三元共混物在较高的牵伸比(实验值为 5)时电导率高,其原因是三元共混物中聚苯胺被分散相聚酰胺所包覆,在牵伸比低时无法形成导电通路.所以牵伸比对于最终共混纤维的综合性能有重要影响,与二元共混纤维聚丙烯/聚苯胺相比,只有在牵伸比为 5 时三元共混纤维的电导率和拉伸强度才更好.

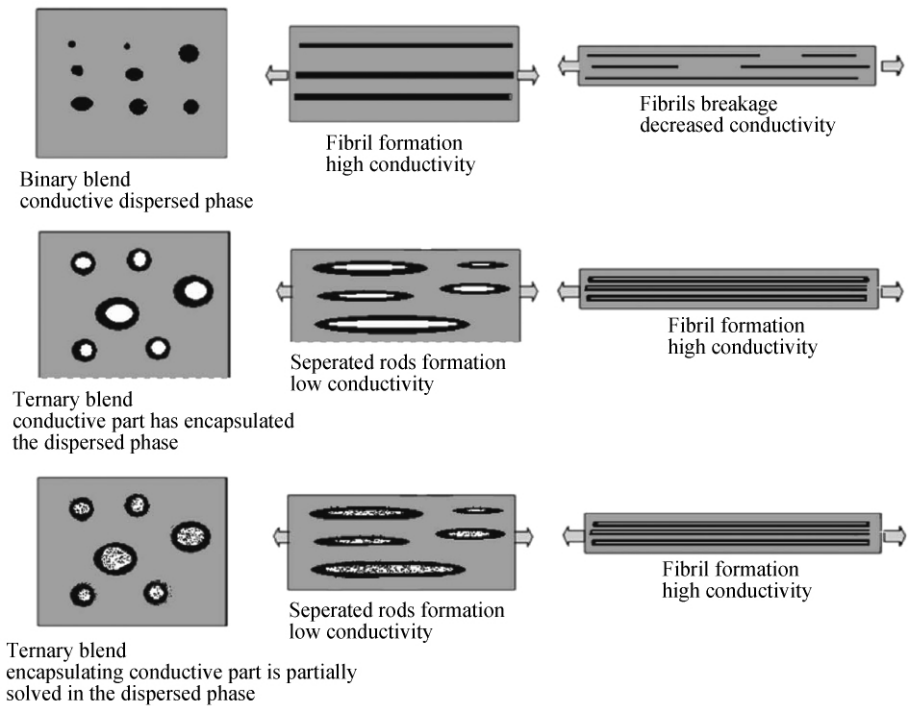


Fig. 16 Schematic diagram for the binary and ternary blend fibers showing the possible morphology changes due to the applied fiber draw ratio (Reprinted with permission from Ref. [86]; Copyright [2012], John Wiley& Sons, Inc.)

5 结语

聚酰胺作为用量最大的工程塑料品种和重要的合成纤维材料,迫切需要解决其在应用中产生的静电堆积问题.聚苯胺作为一种最有应用潜力的导电高分子,通过与热塑性材料聚酰胺复合不仅解决了聚酰胺制品静电堆积问题,也解决了聚苯胺加工困难的问题,同时获得了具有一定机械性能的导电复合材料.三相复合使得复合材料综合性能大大提高,并且研究视野更加开阔,更多的科学问题和应用方向使得这方面的研究成为热

点.未来的研究方向应主要集中在以下几个方面:(1)提高聚苯胺与聚酰胺间相互作用的改性技术;(2)改善复合材料使用过程中电导率的稳定性和持久性的技术与方法;(3)控制制备工艺条件(如长碳链聚酰胺静电纺丝工艺、形貌规整的聚酰胺微球制备、原位聚合条件的控制等),建立简单实现导电聚酰胺加工的方法机制;(4)在混合与分相机理方面加强研究,通过分相结构的控制,大幅改善复合材料综合性能;(5)利用最优性能价格比的复合制备技术实现聚酰胺/聚苯胺复合材料的批量生产.

REFERENCES

1 Zhang Yuchuan(章于川),Zhang Fang(张芳),Liu Weimin(刘为民),Zhang Shaoyong(张少庸). Journal of Hefei University of Technology (合肥工业大学学报), 2000,23(2):284 ~ 288

2 Bhadra S,Singha N K,Khastgir D. Polym Eng Sci,2008,48:995 ~ 1006

3 Tang Jingsong(唐劲松),Wang Baochen(王宝忱),Wang Fosong(王佛松). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),1987,1:5 ~ 13

4 Wang Xianhong(王献红). Modern Polymer Physics(现代高分子物理学). Beijing(北京):Science Press(科学出版社),2001. 298 ~ 326

5 Wang L X,Jing X B,Wang F S. Synth Met,1991,41(1):685 ~ 690

6 Zhu K Z,Wang L X,Jing X B,Wang F S. Macromolecules,2001,34(24):8453 ~ 8455

7 Wang Shenglong(王生龙),Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1988,(2):120 ~ 124

8 Wu Qiuju(吴秋菊),Xue Zhijian(薛志坚),Qi Zongneng(漆宗能),Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(5):551 ~ 556

9 Kim B,Koncar V,Devaux E,Dufour C,Viallier P. Synth Met,2004,146(2):167 ~ 174

10 Zheng W Y,Levon K,Wang R,Taka T. Macromol Chem Phys,1995,196(8):2443 ~ 2462

11 Cao Y,Smith P,Heeger A J. Synth Met,1993,57(1):3514 ~ 3519

12 Angelopoulos M,Shaw J M,Huang W S,Kaplan R D. Mol Cryst Liq Cryst,1990,189(1):221 ~ 225

13 Heeger A J. Synth Met,1993,55-57:3471 ~ 3482

14 Dhawan S K,Trivedi D C. Synth Met,1993,60(1):63 ~ 66

15 Watanabe A,Mori K,Iwabuchi A,Iwasaki Y,Nakamura Y,Ito O. Macromolecules,1989,22(9):3521 ~ 3525

16 Chevalier J W,Bergeron J Y,Bao L H. Polym Commun,1989,30(10):308 ~ 310

17 Wei Y,Hariharan R,Patel S A. Macromolecules,1990,23(3):758 ~ 764

18 Liu Nianjiang(刘年江),Zhang Hongming(张红明),Wang Xianhong(王献红),Li Ji(李季),Wang Fosong(王佛松). Polymer Bulletin(高分子通报),2008,(9):1 ~ 8

19 Zhang H M. Chinese J Polym Sci,2013,31(6):853 ~ 869

20 Zhang H M,Li J,Wang X H,Wang F S. CN patent,C09D,201210192962. 2. 2012-06-12

21 Zhang H M,Li J,Liu N J,Wang X H,Luo J,Wang F S. CN patent,C08L,200810050650. 1. 2008-04-25

22 Zhang H M,Li J,Wang X H,Wang F S. CN patent,C08G,201110278134. 6. 2011-09-19

23 Rhee S B,Lee C J,Wang X H. US patent,5795942. 1998-08-18

24 Geng Y H,Sun Z C,Li J,Jing X B,Wang X H,Wang F S. Polymer,1999,40(20):5723 ~ 5727

25 Luo J,Zhang H,Wang X H,Li J,Wang F S. Macromolecules,2007,40(23):8132 ~ 8135

26 Zhang H M,Wang X H,Li J,Mo Z S,Wang F S. Polymer,2009,50(12):2674 ~ 2679

27 Zhang H M,Lu J L,Wang X H,Li J,Wang F S. Polymer,2011,52(14):3059 ~ 3064

28 Pud A,Ogurtsov N,Korzenko A,Shapoval G. Prog Polym Sci,2003,28(12):1701 ~ 1753

29 Narkis M,Haba Y,Segal E,Zilberman M,Titelman G I,Siegmann A. Polym Adv Technol,2000,11(8-12):665 ~ 673

30 Goh S H,Chan H S O,Ong C H. Polymer,1996,37(13):2675 ~ 2679

31 Tang Jingsong(唐劲松),Wang Lixiang(王利祥),Jing Xiabin(景遐斌),Wang Baochen(王宝忱),Wang Fosong(王佛松). Chinese J Appl Chem(应用化学),1988,5(4):12 ~ 16

32 Wang Lixiang(王利祥),Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1989,(3):264 ~ 270

33 Tang Jingsong(唐劲松),Wang Lixiang(王利祥),Jing Xiabin(景遐斌),Wang Baochen(王宝忱),Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1989,(2):188 ~ 192

34 Zhang Huiqin(张慧勤). Journal of Zhongyuan University of Technology(中原工学院学报),2005,16(5):38 ~ 41

35 Oh K W,Kim S H,Kim E A. J Appl Polym Sci,2001,81:684 ~ 694

36 Oh K W,Hon K H. Textile Res J,2001,71(8):726 ~ 731

37 Hong K H,Oh K W,Kang T J. J Appl Polym Sci,2004,92:37 ~ 42

38 Xia Y,Li T,Chen J,Cai C. Synth Met,2013,175:163 ~ 169

39 Zhang Qinghua(张清华),Jin Huifen(金惠芬). Synthetic Fiber in China(合成纤维),2000,29(4):10 ~ 12

40 Zhang Qinghua(张清华),Jin Huifen(金惠芬). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(2):250 ~ 252

41 Subbiah T,Bhat G S,Tock R W,Parameswaran S,Ramkumar S S. J Appl Polym Sci,2005,96(2):557 ~ 569

42 Romo-Uribe A,Arizmendi L,Romero-Guzman M E,Sepulveda-Guzman S,Cruz-Silva R. Appl Mater Interfaces,2009,1(11):2502 ~ 2508

43 Dong Xianjun(董宪君),Wei Qufu(魏取福). New Chemical Materials(化工新型材料),2012,40(6):42 ~ 44

44 Hong K H,Oh K W,Kang T J. J Appl Polym Sci,2005,96:983 ~ 991

45 Prathap M A, Srivastava R. J Polym Res, 2011, 18(6): 2455 ~ 2467

46 Yu Xiaojing(余晓静), Tang Xincun(唐新村), Wang Zhimin(王志敏), Gu Li(顾丽). Chinese Journal of Sensors and Actuators(传感技术学报), 2011, 24(12): 1663 ~ 1667

47 Huang J, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. J Am Chem Soc, 2003, 125(2): 314 ~ 315

48 Hong K H, Kang T J. J Appl Polym Sci, 2006, 99: 277 ~ 1286

49 Agarwal S, Greiner A, Chen S. European patent, EP 2218817[P]. 2010-08-18

50 Lu Qi(路崎), Zhao Qiang(赵强), Zhang Hongming(张红明), Li Ji(李季), Wang Xianhong(王献红), Wang Fosong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (8): 1080 ~ 1084

51 Bagheri H, Aghakhani A. Anal Chim Acta, 2012, 713: 63 ~ 69

52 Byun S W, Im S S. Polymer, 1998, 39(2): 485 ~ 489

53 Murthy N S, Stamm M, Sibilia J P. Macromolecules, 1989, 22(3): 1261 ~ 1267

54 Menshikova I P, Pyshkina O A, Levon K, Sergeev V G. Colloid J, 2009, 71(2): 233 ~ 238

55 Khalid M, Mohammad F. Express Polym Lett, 2007, 1(11): 711 ~ 716

56 Byun S W, Im S S. Synth Met, 1995, 69: 219 ~ 220

57 Tabellout M, Bouanga C V, Sahli S. Phys Status Solidi(C), 2011, 8(11-12): 3103 ~ 3106

58 Wang L X, Wang F S, Tang J S. CN patent, C08G, 87104602. 4. 1987-07-01

59 Wang Lixiang(王利祥), Jing Xiabin(景遐斌), Ni Shaoru(倪少儒), Wang Fosong(王佛松). Science in China, Set B(中国科学 B 辑), 1989, (2): 129 ~ 135

60 Wang Fosong(王佛松), Tang Jingsong(唐劲松), Jing Xiabin(景遐斌), Ni Shaoru(倪少儒), Wang Baochen(王宝忱). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1987, (5): 384 ~ 387

61 Zhang Qinghua(张清华), Wang Xianhong(王献红), Jing Xiabin(景遐斌). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2004, 20(1): 210 ~ 213

62 Abraham D, Bharathi A, Subramanyam S V. Polymer, 1996, 37(23): 5295 ~ 5299

63 Basheer R A, Hopkins A R, Rasmussen P G. Macromolecules, 1999, 32(14): 4706 ~ 4712

64 Ebrahim S M, Soliman M M, El-Latif M M A. High Perform Polym, 2010, 22(3): 377 ~ 391

65 Li Yingping(李应平), Wang Xianhong(王献红), Li Ji(李季), Wang Fosong(王佛松). Materials China(中国材料进展), 2011, 30(8): 17 ~ 24

66 Deberry D W. J Electrochem Soc, 1985, 132(5): 1022 ~ 1026

67 Cook A, Gabriel A, Laycock N. J Electrochem Soc, 2004, 151(9): B 529 ~ B 535

68 Schauer T, Joos A, Dulog L, Eisenbach C D. Prog Org Coat, 1998, 33(1): 20 ~ 27

69 Jain F C, Rosato J J, Kalonia K S, Agarwala V S. Corros, 1986, 42(12): 700 ~ 707

70 Lv J L, Liu N J, Wang X H, Li J, Jing X B, Wang F S. Synth Met, 2003, 135: 237 ~ 238

71 Chen Y, Wang X H, Li J, Lu J L, Wang F S. Electrochim Acta, 2007, 52(17): 5392 ~ 5399

72 Zhang J Y, Li J, Wang X H, Sun Z C, Jing X B, Wang F S. CN patent, C09D, 98116978. 3. 1998-07-30

73 Wang X H, Sun Z X, Geng Y H, Ye Z J, Yu L, Li J, Sun Z C, Jing X B, Wang F S. CN patent, C09D, 97115977. 7. 1997-10-25

74 Li J, Liu J, Lv J L, Wang X H, Liu N J, Wang F S. CN patent, C10M, 03121402. 9. 2003-03-28

75 Blackmore C E. Surf Eng, 1987, 3(1): 29 ~ 34

76 Wang Biaobing(王标兵), Hu Guosheng(胡国胜), Bai Yuping(白渝平). Journal of North China Institute of Technology(华北工学院学报), 1997, 18(1): 66 ~ 70

77 Wang Shengwu(王圣武), Zhang Ming(张明). Engineering Plastics Application(工程塑料应用), 2010, 38(8): 48 ~ 51

78 Araujo J R, Adamo C B, De Paoli M A. Chem Eng J, 2011, 174(1): 425 ~ 431

79 Araujo J R, Adamo C B, Costa e Silva M V, Paoli M A. Polym Compos, 2013: 1081 ~ 1090

80 Araujo J R, Adamo C B, De Robertis E, Kuznetsov A Y, Archanjo B S, Fragneaud B, De Paoli M A. Compos Sci Technol, 2013, 88: 106 ~ 112

81 Vankayala R R, Lai W J P, Cheng K C, Hwang K C. Polymer, 2011, 52(15): 3337 ~ 3343

82 Krause B, Potschke P, Hausler L. Compos Sci Technol, 2009, 69: 1505 ~ 1515

83 Wang H, Wang L, Wang R, Tian X, Zheng K. Colloid Polym Sci, 2013: 1 ~ 7

84 Bhadra S, Singha N K, Khastgir D. Polym Eng Sci, 2008, 48(5): 995 ~ 1006

85 Saritha Chandran A, Narayanankutty S K. Eur Polym J, 2008, 44(7): 2418 ~ 2429

86 Soroudi A, Skrifvars M. Polym Eng Sci, 2012, 52(7): 1606 ~ 1612

Research Progress of Preparation Methods of Conductive Polyamide-Polyaniline Composites

Tong-jie Sun^{1, 2}, Xia Dong^{2*}, Hai-qing Hu¹, Du-jin Wang²

(¹ Key Laboratory of Rubber-Plastics Ministry of Education/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-Plastics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

(² CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Polyamide is an important kind of polymer material used as engineering plastics and fibers. It is very important and necessary for polyamide materials to improve their antistatic properties with chemical or physical methods. Polyaniline material is considered as the most promising conductive polymer because of its easily obtained raw material, simple synthesis process, unique doping phenomenon, high conductivity and good stability in air. But polyaniline is difficult to be melted or to dissolve in solution due to its unique molecular chain structure and strong intermolecular force, and that limits its application. Usually polyaniline is used as an antistatic agent in polyamide-polyaniline composites to improve the antistatic property of polyamide fabrics, coatings, oil pipelines and other polyamide products, as well as the processing property of polyaniline. Based on compounding characteristics of different composite systems, the preparation methods, research progress and application areas of polyamide-polyaniline composite fibers, composite films, composite powders and three-phase composite material systems were reviewed.

Keywords Polyamide, Polyaniline, Conductive composites, Preparation methods

* Corresponding author: Xia Dong, E-mail: xiadong@iccas.ac.cn