

静电纺丝法制备聚丙烯腈/聚苯胺复合纳米纤维及其表征^{*}

曹铁平^{1,2} 李跃军² 王 莹¹ 邵长路^{1**}

(¹东北师范大学先进光电子功能材料研究中心 长春 130024)

(²白城师范学院化学系 白城 137000)

摘 要 利用静电纺丝技术,以聚丙烯腈(PAN)和苯胺(ANI)为前驱物,用过硫酸胺(APS)溶液在低温下缓慢氧化聚合,制备了 PAN/PANI 复合纳米纤维,直径约 500 nm. 通过扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)和激光拉曼(RAMAN)光谱仪等测试手段对材料的形貌和结构进行了表征. 探讨了材料制备过程中影响纤维形貌、尺寸、均匀度的因素和 PANI 含量对复合纤维导电性能的影响,结果表明, PAN 浓度、ANI 的加入量和电压是影响纤维特性的主要因素; PANI 在 PAN 基体中呈纳米尺寸分布,复合纳米纤维具有良好的导电性能,导电率可达 10^{-2} S/cm.

关键词 静电纺丝, 聚苯胺, 聚丙烯腈

1862 年 Letheby^[1] 等发现的聚苯胺(PANI), 是作为染料来使用 and 研究的, 直到 1984 年才由 Macdiarmid^[2] 等作为导电材料来研究. 在众多的导电高分子材料中, 聚苯胺具有原料易得、合成简便、耐高温及抗氧化性能等优点, 被认为是最有希望实用化的导电高分子材料^[3,4]. 既具有金属的导电性和塑料的可加工性, 同时还具备金属和塑料所欠缺的化学和电化学性能, 优异的化学稳定性等特点^[5,6], 在化学电源、抗静电涂层、电磁屏蔽材料、抗腐蚀、传感器等领域具有广泛的应用前景^[7~9]. 目前, 国内外对于聚苯胺的结构与性能之间的关系以及它在生产上的应用进行了大量的研究, 并取得了卓有成效的进展^[10~12].

静电纺丝技术近年来在制备纳米纤维领域得到广泛应用, 目前已制备出多种不同类型的纳米纤维, 尤其在制备复合纳米纤维方面取得了显著成果, 被认为是制备纳米纤维最有效的方法之一^[13]. 聚苯胺本体导电纤维对溶剂和纺丝设备要求高, 而且纤维强度较差, 脆性大, 无法满足加工的要求. 从综合经济指标和应用的角度考虑, 将聚苯胺与通用的成纤高聚物共混制备复合导电纤维, 是一条简便、可行的途径. 本文以聚丙烯腈(PAN)和苯胺(ANI)为前驱物, 以电纺 PAN/ANI 复合纤维为模板, 利用过硫酸胺(APS)氧化聚合制备了具有优良导电性能的导电复合纳米纤维,

可用于电磁屏蔽、抗静电等领域.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚丙烯腈(PAN), 聚苯胺(PANI), 北京益利精细化学品有限公司; 苯胺(ANI), 广东汕头市西陇化工厂; 过硫酸铵(APS), 北京化工厂; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 天津天泰精细化学品有限公司; 无水乙醇, 北京化工厂.

Rigaku D/Max2500V PC X 射线衍射仪(XRD, 日本理光); Cary500 紫外-可见-近红外光谱仪(UV-Vis-NIR, 美国 Varian 公司); 激光拉曼光谱仪(法国 JOBIN YVON 公司); Hitachi S-570 扫描电子显微镜(日本日立公司); SZ82 型四探针式电导率测试仪(苏州电讯仪器厂生产); 自行组装的静电纺丝装置.

1.2 前驱体溶液的配制

称取 1.674 g PAN (数均分子量 $M_n = 9.0 \times 10^4$), 将其放入锥形瓶中, 缓慢加入 10 mL DMF, 在室温条件下, 用磁力搅拌器连续搅拌 24 h, 得 PAN 溶液. 然后将 1 mL ANI 缓慢滴入 PAN 溶液中, 边滴加边磁力搅拌, 当苯胺全部滴入后, 再继续搅拌 4 h, 制得含 ANI 质量分数为 8% 的前驱体溶液. 同样方法, 向 PAN 溶液中分别加入 1.5 mL 和 2 mL ANI, 制得含 ANI 质量分数为 13% 和

^{*} 2010-06-01 收稿, 2010-08-01 修稿; 教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-05-0322)和国家自然科学基金(基金号 50572014)资助项目; ^{**} 通讯联系人, E-mail: clshao@nenu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.10179

18% 的另两份前驱体溶液。

1.3 PAN/ANI 前驱体纤维的制备

利用自行组装的静电纺丝装置对上述配制的前驱体溶液进行纺丝,接收距离为 10 cm,施加 12 kV 的电压,每份接收时间为 12 h. 此过程需要不断向容器内补充前驱体溶液,并且每隔约 10 min 须用干净的滤纸擦拭毛细管管口. 因为随着溶液流出并悬浮在毛细管口,溶剂不断蒸发,使高分子溶液开始形成固体,溶液流通不畅,影响纺丝. 将制备的含有 ANI 8 wt%、13 wt%、18 wt% 的聚丙烯腈/苯胺 (PAN/ANI) 复合纳米纤维毡放置于真空干燥器内干燥 24 h,备用。

1.4 前驱体纤维的氧化聚合

将制得的 PAN/ANI 纤维毡,剪成适当大小,放入烧杯中,用去离子水浸泡 10 min. 称取 6 g APS,溶解在 13 mL 去离子水中,获得 APS 溶液. 取出浸泡后的前驱体纤维毡平铺在培养皿中,把 APS 溶液均匀滴加到纤维毡上面,然后把培养皿放入冰箱中 24 h,温度保持在 3~4℃. 从培养皿中取出纤维毡,放入烧杯中,加入去离子水,进行反复超声清洗,除去纤维毡上残留的 APS;再用无水乙醇进行反复超声清洗,除去纤维毡上残留的 ANI. 最后将纤维毡平铺在培养皿中,在真空干燥箱中(室温)干燥 12 h,获得了聚苯胺含量不同的

聚丙烯腈/聚苯胺复合纳米纤维 (PAN/PANI), 样品分别标记为 S1 (ANI 8 wt%)、S2 (ANI 13 wt%) 和 S3 (ANI 18 wt%)。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜 (SEM) 分析

图 1 为 PAN/ANI 复合纳米纤维氧化聚合前后的 SEM 图. 图 1(a)、(c)、(f) 分别为样品 S1、S2、S3 聚合前纤维形貌;图 1(b)、(d)、(f) 分别为样品 S1、S2、S3 聚合后纤维形貌. 由图可见,样品 S1、S2 和 S3 在聚合前纤维的表面较光滑. 聚合后的纤维表面变得粗糙,这是由于其表面出现了细小的微粒而导致的,并随着 ANI 加入量由 8 wt% 增加到 18 wt%,纤维表面微粒的数量增多,但分布均匀. 结果表明,PAN/ANI 复合纳米纤维经氧化聚合已形成了 PAN/PANI 复合纳米纤维。

图 2 为 PAN/PANI 复合纳米纤维横截面的 SEM 图. 由图可见,当 ANI 掺杂量为 8 wt% 时(图 2a),生成的 PANI 粒径较小,数量也少,横截面的表面粗糙度较小;当加入量增加到 13 wt% 时(图 2b),PANI 的粒径变大,横截面的表面粗糙度也随之变大;当加入量增加至 18 wt% 时(图 2c),PANI 微粒的数量明显增多,横截面的表面粗糙度明显加大。

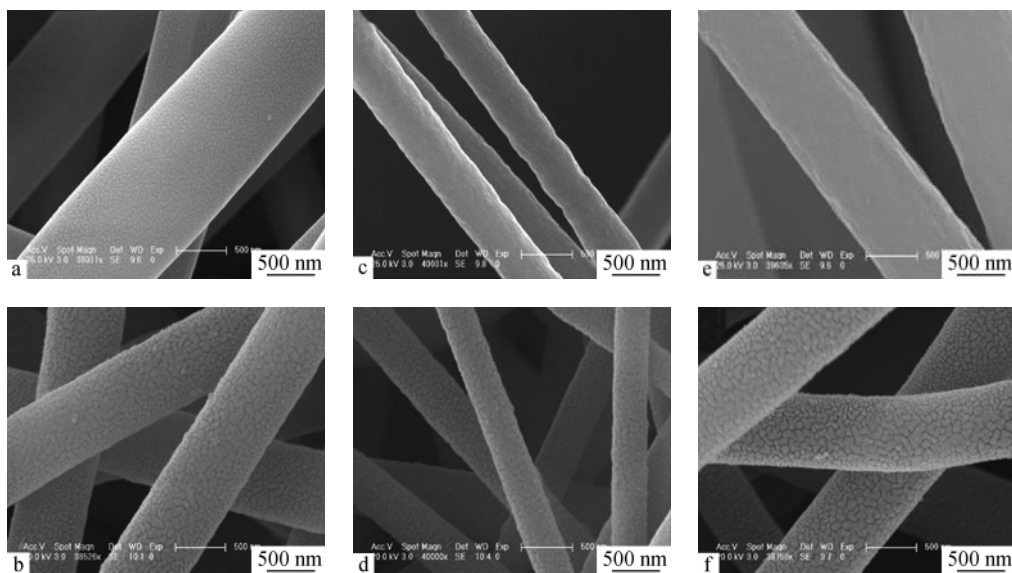


Fig. 1 The SEM images of the PAN/ANI composite nanofibers with different mass fractions of ANI
a, c, e) S1, S2 and S3 before oxidative treatment; b, d, f) S1, S2 and S3 after oxidative treatment

2.2 红外光谱分析

图 3 为纯 PAN 纤维、PAN/ANI 复合纤维、PAN/PANI 复合纳米纤维和纯 PANI 粉末样品的

红外光谱图. 由谱线 a 可见,2239.1 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 振动峰,是 PAN 红外谱图的特征振动峰^[4]. 谱线 b 中不仅有 PAN 的红外

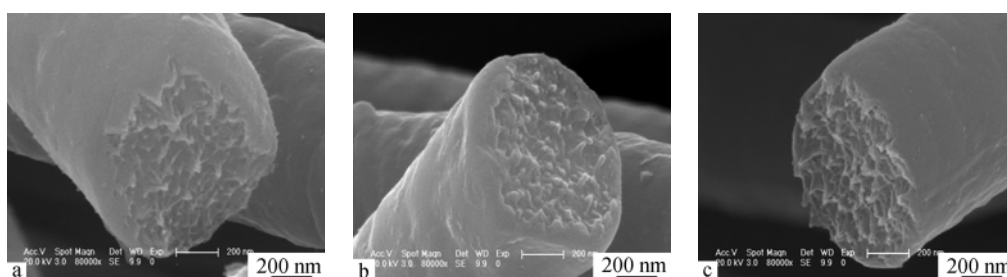


Fig. 2 The cross section SEM images of the PAN/PANI composite nanofibers with different PANI content for the samples of S1, S2 and S3

特征振动峰,还在 2861.9 cm^{-1} 、 2924.7 cm^{-1} 处出现了分别归属于 ANI 的苯环上的 C—H 对称振动峰、C—H 反对称振动峰,说明 ANI 经过静电纺丝过程已成功地负载到 PAN 纤维中. 谱线 c 与谱线 a、b 相比,在 1506.5 cm^{-1} 、 3243.1 cm^{-1} 处分别出现了应归属于 PANI 的苯环上的 C=C 伸缩振动峰和醌环上的 N—H 伸缩振动峰^[5]. 同时,通过与谱线 d(纯 PANI 粉末)对比,说明 PAN/ANI 复合纳米纤维经过氧化聚合过程转变成了 PAN/PANI 复合纳米纤维.

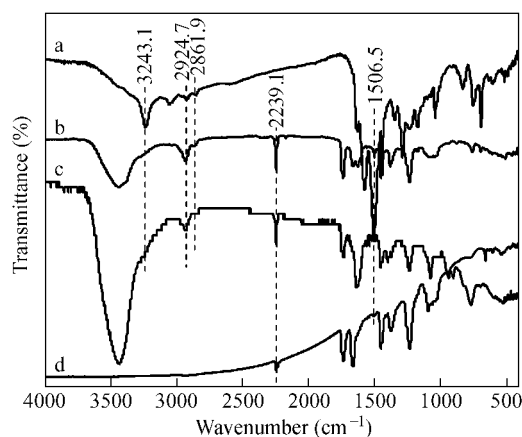


Fig. 3 FTIR spectra of (a) pure ANI nanofibers, (b) PAN/ANI composite nanofibers, (c) PAN/PANI composite nanofibers and (d) pure PANI powders

2.3 X-射线衍射分析

图 4 为纯 PAN 纤维、PAN/ANI 复合纤维和 PAN/PANI 复合纳米纤维的 XRD 图. 图 4(a) 中 2θ 为 22° 、 30° 、 36° 附近的几个衍射峰应归属于 PAN 的半结晶峰^[6]. PAN 经过负载 ANI 后(图 4b),PAN 的衍射峰未发生明显变化. 然而,PAN/ANI 复合纤维氧化聚合后(图 4c),在 $2\theta = 5.8^\circ$ 、 17.6° 和 26° 处出现了聚苯胺的特征峰^[7],它们应分别归属于 PANI 的层状有序结构、聚苯胺主链的周期性垂直结构和平行结构. 以上结果表明,用 APS 氧化 PAN/ANI 纤维,得到了 PAN/PANI 复合

纳米纤维,这与红外光谱分析结果一致.

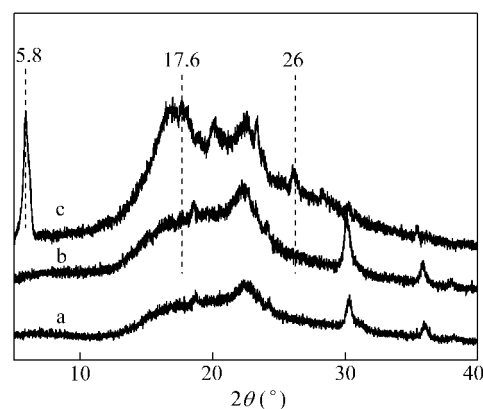


Fig. 4 XRD (a) pure PAN fibers, (b) PAN/ANI composite nanofibers and (c) PAN/PANI composite nanofibers

2.4 拉曼光谱(Raman)分析

图 5 为纯 PAN 纤维、PAN/ANI 复合纤维和 PAN/PANI 复合纳米纤维的拉曼光谱. 由图 5(a)、(b) 可见,纯 PAN 纤维与 PAN/ANI 复合纤维的拉曼光谱峰位无明显改变. 图 5(c) 中 1180.2 、 1231.7 、 1266.5 、 1502.5 、 1591.4 cm^{-1} 处出现的振动峰,分别对应于 PANI 苯环上平面弯曲 C—H 振动、醌环上平面环变形、苯环上 C—N 伸缩振动、苯环上 N—H 弯曲振动、醌环上的 C=C 伸缩振动,这些峰是 PANI 的特征峰^[7]. 这些结果进一步表明,经过氧化聚合过程 PAN/ANI 已经转化成 PAN/PANI 复合纳米纤维,这与 XRD、红外光谱等结果相一致.

2.5 PAN/PANI 导电性能

图 6 为 PAN/PANI 复合纳米纤维导电性能曲线图. 由图可见,当 ANI 质量分数为 8 wt% 时,电导率为 10^{-6} S/cm ;并且随着 ANI 质量分数的增加电导率也增加,当 ANI 质量分数增加到 13 wt% 时,电导率增加到 10^{-3} S/cm ;当 ANI 质量分数增加到 18 wt% 时,电导率增加到 10^{-2} S/cm ;而后随

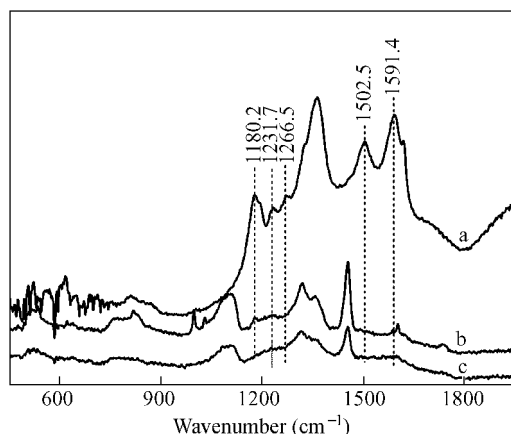


Fig. 5 Raman spectra of (a) pure PAN, (b) PAN/ANI and (c) PAN/PANI

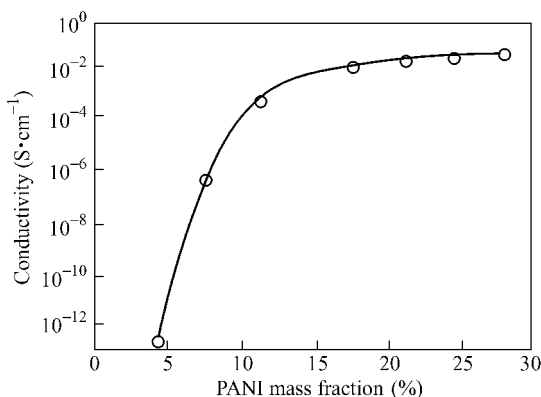


Fig. 6 Electrical conductivity of PANI/PAN composite nanofibers as a function of the PANI mass fraction

着 ANI 质量分数的增加,复合纳米纤维的电导率不再明显改变. 上述结果表明, PAN/PANI 复合纳米纤维具有良好的导电性能.

2.6 静电纺丝的各种过程因素对纤维形貌的影响

2.6.1 纺丝电压对纤维形貌的影响 取 1.674 g PAN 溶解在 12.5 mL DMF 中,滴加 1 mL ANI,分别在 8、10、12、15 kV 电压下进行纺丝. 实

验表明,随着电压的变化,纤维直径和形貌发生明显改变. 当电压较小时(为 8 kV 和 10 kV),如图 7(a)、(b)所示,纤维的均匀度较差. 当电压增大到 12 kV 时(如图 7c),可以得到均匀度较好、直径尺寸为 500 nm 左右的纳米纤维. 当电压继续增大到 15 kV 时(如图 7d),均匀度又变差,并且有念珠状物出现. 所以,最佳纺丝电压为 12 kV.

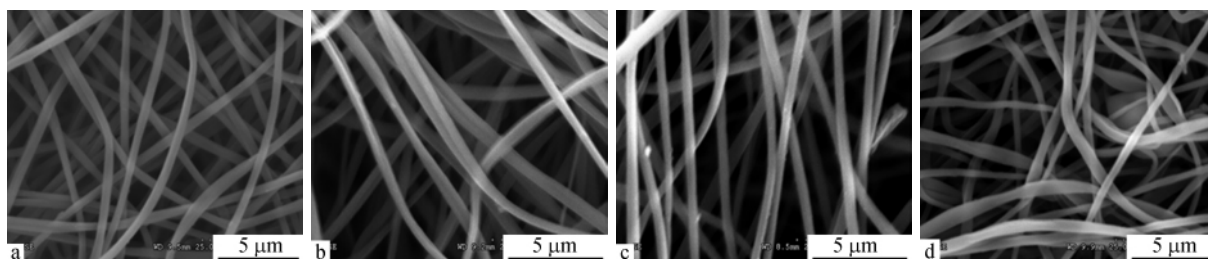


Fig. 7 SEM of sample with varied morphology of fibers prepared under different electrospinning voltage a) 8 kV; b) 10 kV; c) 12 kV; d) 15 kV

2.6.2 溶液浓度对纤维形貌的影响 取 1.674 g PAN 分别溶解在 12、12.5、13、13.5 mL DMF 中,滴加 1 mL ANI,在 12 kV 电压下进行纺丝. 用 6 g APS 氧化原丝,得 PAN/PANI 复合纳米纤维. 图 8 是不同 PAN 浓度的 PAN/PANI 复合纳米纤维的 SEM 图. 浓度为 13.8% 时,得到的纤维形貌比较规则,直径分布较均匀(图 8a);当浓度为 12.8% 时,纤维直径增大且分布较均匀(图 8b);当浓度减小为 12.0% 时,纤维突然变细,且有团聚物出现,并有一定程度的粘连现象(图 8c);当浓度继续减小为 11.2% 时,纤维出现了明显的粗细不均并有粘连现象(图 8d). 随着 PAN 浓度减小,溶液的黏度也减小,电场力的作用表现

明显,需克服液滴的表面张力,形成喷射流,将纤维喷射到接收板上,但纤维携带的纺丝液过多,反而使纤维的直径分布不均,进而有珠状物出现.

2.6.3 APS 溶液浓度对纤维形貌的影响 图 9 是氧化剂 APS 溶液浓度对 PAN/PANI 复合纳米纤维形貌影响的 SEM 图. 取 1.674 g PAN 溶解在 12.5 mL DMF 中,滴加 1 mL ANI,在 12 kV 电压下进行纺丝. 采用不同浓度氧化剂溶液对纤维进行聚合,得到了不同形貌的 PAN/PANI 复合纳米纤维. 由图可见,随着 APS 溶液浓度的增加,纤维直径明显增大,当 APS 加入量分别为 1 g 和 3 g 时,如图 9(a)、(b)可见,纤维直径较细,但分布不均匀,且表面粗糙,有粘连现象. 当 APS 的加入量为

6 g 和 9 g 时,如图 9(c)、(d)可见,纤维直径分布均匀,表面较光滑.

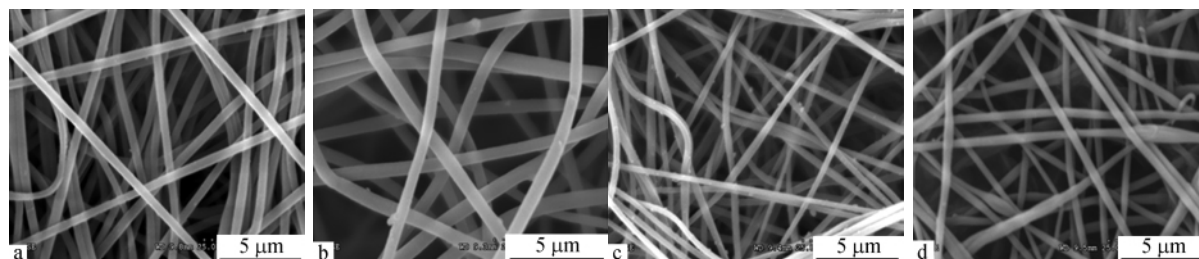


Fig. 8 SEM images of fibers morphology obtained from different contents of DMF

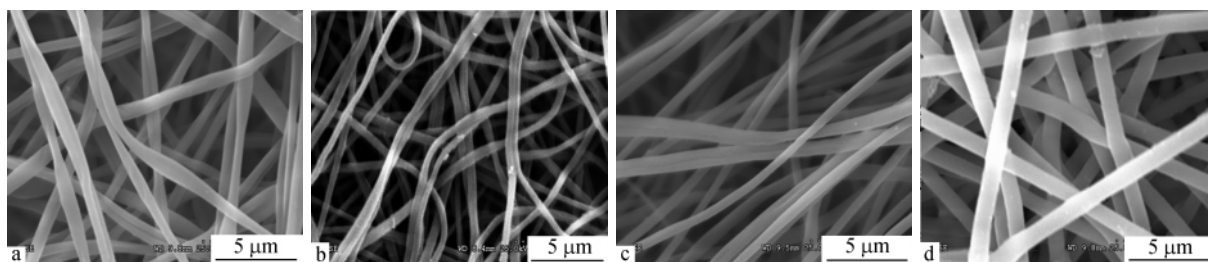


Fig. 9 SEM images of fibers morphology obtained from different concentrations of oxidant solution

a) 1 g APS; b) 3 g APS; c) 6 g APS; d) 9 g APS

3 结论

采用静电纺丝技术和低温氧化聚合法,制备了 PAN/PANI 复合纳米纤维材料,系统研究了材料制备过程中各种因素对纤维形貌、尺寸和均匀度的影响,结果表明 PAN 浓度、ANI 的加入量、电压是影响纤维特性的主要因素. PAN 的最佳浓度为 12.8%,浓度过小或过大,导致纤维形貌和尺

寸改变;电压的变化直接影响纤维的直径和均匀度,最佳电压为 12 kV;ANI 的加入量对 PAN/PANI 复合纳米纤维导电性能有明显的影响. 随着 ANI 质量分数增加电导率也增加,当 PANI 质量分数增加到 18% 时,电导率可达 10^{-2} S/cm ,表明 PAN/PANI 复合纳米纤维可在导电功能材料、静电屏蔽材料等领域将有重要的应用前景.

REFERENCES

- 1 Lethaby H. Am Chem Soc, 1862, (15): 161 ~ 163
- 2 MacDiarmid A G. Synth Met, 2001, 125(1): 11 ~ 22
- 3 Jing Xiabin (景遐斌), Wang Lixiang (王利祥), Wang Xianhong (王献红), Geng Yanhou (耿延候), Wang Fosong (王佛松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (5): 655 ~ 663
- 4 Li Jiuming (李久明), Zhu Ying (朱英), Xie Qiang (解强), Wan Meixiang (万梅香), Jiang Lei (江雷). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (11): 1049 ~ 1054
- 5 MacDiarmid A G. Sythe Met, 1997, 84: 27 ~ 34
- 6 Huang J X, Virji S, Weiller B H, Kaner R B. J Am Chem Soc, 2003, 125: 314 ~ 315
- 7 Ding Hongjun (丁杭军), Zhu Zhangjin (朱长进), Zhou Zhiming (周智明), Wan Meixiang (万梅香). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (3): 282 ~ 288
- 8 Tong Yongchun (佟永纯), Hu Changlin (胡常林), Wang Qingyun (王清云), Bai Jie (白洁), Lei Zhiqiang (雷自强), Su Bitao (苏碧桃). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 2008, 29(2): 415 ~ 418
- 9 Li Yuanxun (李元勋), Liu Yingli (刘颖力), Zhang Huaiwu (张怀武), Ling Weiwei (凌味未), Xie Yunsong (谢云松), Xiao John-Qiang. Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 2008, 29(3): 640 ~ 646
- 10 Wu J H, Tang Q W, Li Q H. Polymer, 2008, 49(24): 5262 ~ 5267
- 11 Cui Li (崔利), Li Juan (李娟), Zhang Xiaogang (张校刚). Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2008, 21(3): 301 ~ 305
- 12 Wang H L, Romero R J, Mattes B R. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2000, 38(1): 194 ~ 204

- 13 Greiner A, Wendorff J H. Angew Chem Int Ed. 2007, 46: 5670 ~ 5703
- 14 Zhang Z P, Zhang L D, Wang S X, Chen W, Lei Y. Polymer, 2001, 42 (19): 8315 ~ 8318
- 15 Macdiarmid A G, Chig J C, Rih A F. J Synth Met, 1988, 25(2): 121 ~ 127
- 16 Liu J, Wan M X. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(15): 2734 ~ 2739
- 17 Moon Y B, Cao Y, Smith P, Heeger A. J Polym Commun, 1989, 30(2): 196 ~ 199

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PAN/PANI COMPOSITE NANOFIBERS BY ELECTROSPINNING

CAO Tieping^{1,2}, LI Yuejun², WANG Ying¹, SHAO Changlu¹

(¹ Centre for Advanced Optoelectronic Functional Material Research, Northeast Normal University, Changchun 130024)

(² Department of Chemistry, Baicheng Normal College, Baicheng 137000)

Abstract Polyacrylonitrile (PAN)/polyaniline (PANI) composite nanofibers with diameter about 500 nm were successfully prepared by electrospinning a precursor mixture of PAN and aniline (ANI), followed by slow oxidative polymerization of ANI with ammonium persulfate (APS) in aqueous solutions. Morphology and structure of the resulting PAN/PANI nanofibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and laser Raman spectroscopy. The factors influencing the morphology, size and uniformity of the composite nanofibers as well as the impact of the content of PANI on the electrical conductivity of the composite nanofibers were discussed, respectively. The results demonstrated that the PAN concentration, content of ANI added and applied electric voltage were the main factors which may influence the properties of the composite nanofibers. Moreover, PANI was nanodispersed in the PAN matrix. The PAN/PANI composite nanofibers possessed good electrical conductivity, and the electrical conductivity could reach 10^{-2} S/cm, when the PANI content was over 18%.

Keywords Electrospinning, Polyaniline, Polyacrylonitrile