

原位界面聚合法制备聚吡咯/棉织物导电复合材料

朱航悦^{1,2}, 赵亚萍¹, 陈琛², 刘彩虹¹, 蔡再生²

(1. 东华大学 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620;
2. 东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

摘要: 目的 改进制备聚吡咯/棉织物导电复合材料的原位界面聚合方法。方法 将改进的一步三相聚合方式与传统二步二相聚合方式进行分析对比, 探讨吡咯浓度、氧化剂用量、水相溶比和油相溶比等制备条件对复合材料导电性能的影响, 对产物进行形貌表征, 并初步探讨三相界面聚合经历的主要过程。结果 确定了较优聚合工艺条件: 吡咯浓度 0.2 mol/L, 氧化剂/单体用量比为 1.5, 水相溶比为 10 mL/g, 油相溶比为 30 mL/g, 吐温-80 质量浓度为 2 g/L, 反应温度为 0 ℃, 时间为 2 h。该条件下, 在棉织物表面获得了一层分布均匀且具有三维网状多孔结构形貌的导电聚吡咯膜。初步建立了反应模型: 有机相中的表面活性剂胶束包裹吡咯单体, 接近浸没于水相中的棉织物表面, 在纤维吸附的 Fe^{3+} 的引发作用下发生原位聚合。结论 采用的水/纤维/油三相体系原位界面聚合方法具有耗时较短、操作简单、原料节省且适用于大面积制备等特点, 可得到表面电阻在 100 ~ 200 Ω/sq 的柔性导电复合材料。

关键词: 聚吡咯; 棉织物; 柔性导电材料; 原位界面聚合

中图分类号: TQ316.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)02-0073-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.014

Preparation of Polypyrrole/Cotton Flexible Conductive Composite Materials by an in-situ Interfacial Polymerization Method

ZHU Hang-yue^{1,2}, ZHAO Ya-ping¹, CHEN Chen², LIU Cai-hong¹, CAI Zai-sheng²

(1. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;
2. College of Chemistry, Chemical Engineering & Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the in-situ interfacial polymerization method for preparation of polypyrrole/cotton (PPy/Ctn) composite conductive materials. **Methods** The improved method with one step process in three phases was compared and analyzed with the traditional method with two steps in two phases. The effects of preparation conditions such as pyrrole concentration, dosage

收稿日期: 2014-12-29; 修订日期: 2015-01-12

Received: 2014-12-29; Revised: 2015-01-12

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51303022); 上海市自然科学基金面上项目(12ZR1400400); 生态纺织教育部重点实验室青年培育基金(12D10534); 中央高校基本科研业务费专项资金自由探索项目。

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51303022), the Shanghai Municipal Natural Science Foundation (12ZR1400400), the Fundamental Research Funds for the Central Universities and the Key Laboratory of Science & Technology of Eco-textile, Ministry of Education, China (12D10534)

作者简介: 朱航悦(1990—), 女, 浙江人, 硕士生, 主要研究功能纺织品。

Biography: ZHU Hang-yue(1990—), Female, from Zhejiang, Master graduate student, Research focus: functional textile.

通讯作者: 赵亚萍(1979—), 女, 江西人, 博士, 副教授, 主要研究方向为柔性功能材料。

Corresponding author: ZHAO Ya-ping(1979—), Female, from Jiangxi, Ph. D., Associate professor, Research focus: flexible functional materials.

of the oxidizing agent, water bath ratio and oil bath ratio on the conductive property of the formed materials were discussed. The surface morphology of PPy/Ctn was characterized and a preliminary discussion on the main process through the interfacial polymerization process was also presented. **Results** An evenly distributed conductive polypyrrole layer with three-dimensional porous network structure and morphology was obtained on the cotton fabrics under the following conditions: pyrrole concentration was 0.2 mol/L, dosage ratio of the oxidizing agent and the monomer was 1.5, water bath ratio was 10 mL/g, oil bath ratio was 30 mL/g, TW-80 concentration was 2 g/L, reaction temperature was 0 °C and reaction time was 2 h. The polymerization reaction model was preliminarily established: pyrrole monomers were wrapped by surfactant micelle in the organic phase, approached to the surface of the cotton fabrics immersed in the aqueous phase, and then started in-situ polymerization under the initiation of Fe^{3+} adsorbed in fibers. **Conclusion** The adopted method of in-situ polymerization in water/fiber/oil three-phase system had the advantages of shorter time requirement, simple operation, material saving and suitable for larger area preparation. A flexible conductive composite with a surface resistance of 100 ~ 200 Ω/sq was obtained.

KEY WORDS: polypyrrole; cotton fabric; flexible conductive material; in-situ interfacial polymerization

纺织纤维材料具有可折叠、稳定性好、易加工的特点,可作为柔性导电材料的衬底。将导电组分引入到传统织物中,可赋予其导电性,同时还可保持织物轻质、可穿着、可编制、柔韧性好等特点,在抗静电、抗电磁干扰屏蔽、微波吸收、可穿着显示器、便携式能源、健康和运动监控与护理等领域有着广泛的应用前景^[1-3]。导电聚合物的发现为导电织物提供了巨大的发展空间,其中聚吡咯由于合成简便、反应条件温和、电导率较高等优点而倍受关注^[4-6]。

人们曾以尼龙、腈纶和棉织物等作为基材,通过电化学或化学聚合方法获得聚吡咯复合材料。其中,溶液聚合法^[7]是简单、易行的方法,但得到的聚吡咯颗粒较粗且分布不均匀;吸附胶团聚合法^[8]可以在织物纤维表面形成均匀且与基底牢固结合的聚吡咯层,但是由于沉积层较薄而无法提高材料的导电性能。此外,这两种方法都存在着一个共同的问题,就是在溶液本体相中会产生较多的聚合物沉淀,从而造成原料的损失。针对以上情况,同时为克服传统界面聚合法耗时较长的缺点,文中采用水/纤维/油三相界面聚合法在棉织物表面原位沉积导电聚吡咯膜,制备聚吡咯/棉织物(PPy/Ctn)复合材料。

1 实验

1.1 PPy/Ctn 的制备

将棉织物浸渍在 15 g/L NaOH 溶液中,在 95 °C 下恒温振荡 1 h 后,用蒸馏水清洗至中性,60 °C 下烘干至恒重(约 4 h),称取质量。

采用两种方法制备 PPy/Ctn 复合材料——传统的界面聚合方式^[9]和改进的界面聚合方式。前一种

方法是:在室温下,将预处理的织物于 0.9 mol/L FeCl_3 +2 g/L 吐温-80 的水溶液中浸轧 4 次,水相浴比为 30 mL/g;然后将含有 0.2 mol/L 吡咯的氯仿溶液于 0 °C 恒温 10 min,将浸轧后的织物放入其中反应 8 h,油相浴比为 50 mL/g。后一种方法是:将预处理的织物在 0.9 mol/L FeCl_3 水溶液中浸渍 30 min,然后放入含 0.2 mol/L 吡咯+2 g/L 吐温-80 的三氯甲烷溶液中,于 0 °C 反应 2 h,水相和油相浴比分别为 10、30 mL/g。浴比即溶剂体积(mL)与织物质量(g)之比。

反应后的复合织物先用丙酮浸泡 30 min,再用去离子水反复清洗,直至澄清,然后用 0.1 mol/L 盐酸浸泡 30 min,于 60 °C 真空干燥 4 h,称取质量。

1.2 表征与测试方法

1) 采用 HITACHI TM-1000 扫描电子显微镜和 HITACHI S-4800 场发射扫描电镜观察聚吡咯沉积层的表面形貌。

2) 采用 RTS-9 型双电测四探针测试仪测定复合织物的表面电阻(单位为 Ω/sq),用以分析试样的导电性能。

2 结果与讨论

2.1 原位界面聚合方式的确定

界面聚合是指在两种互不相溶且分别溶解了一种反应物的溶液界面上(或界面有机相一侧)进行的聚合反应,其特点是由于反应体系中存在多相,聚合反应发生在相界面处而使反应更缓和,产物更细致均匀。该方法在聚合物薄膜的制备中应用较多^[10-11],但应用在织物反应体系中的研究还较少,而且在应用

过程中,传统界面聚合方式存在着步骤多、耗时长等问题,因此初步分析吡咯聚合机理和纤维素纤维的结构后,在水相与有机相共存的体系中直接引入第三相——聚合物固体相(纤维素纤维相),进行棉织物表面导电聚合膜的制备。

2.1.1 吡咯聚合机理分析

吡咯(Py)是一种五元杂环分子,五元环支架为 C 和 N 元素,常温下为无色油状液体,易在电场或氧化剂的作用下被氧化,进而发生聚合生成聚吡咯。吡咯的聚合机理为氧化偶合机理。首先,吡咯单体在氧化剂的作用下失去一个电子而被氧化为阳离子自由基;然后,生成的阳离子自由基之间发生加成偶合反应,脱去两个质子,生成比单体更易于氧化的二聚物;最后,二聚物继续被氧化成阳离子自由基,与单体自由基或其他低聚的阳离子自由基继续该链式偶合反应,直至生成长链聚吡咯^[12]。反应过程如图 1 所示。

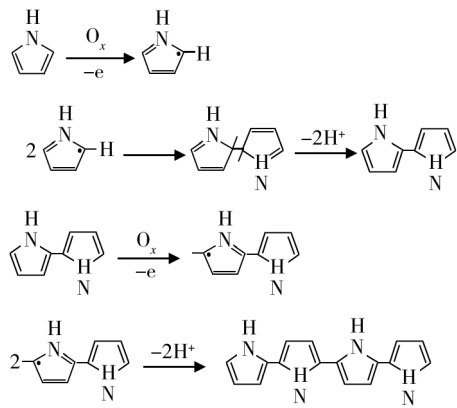


图 1 吡咯聚合机理示意

Fig. 1 Schematic diagram of pyrrole polymerization mechanism

2.1.2 传统与改进的界面聚合方式比较

传统的界面聚合方式一般采用二步二相界面聚合工艺。如前所述,该方式不仅存在步骤多和耗时长的问题,而且在第一步中,织物于含有氧化剂和表面活性剂的溶液中预浸后,所带的水溶液体积有限。在第二步中,织物浸入含有单体的有机相后发生聚合反应,织物上提供的氧化剂和表面活性剂的量较少,无法使得织物表面沉积足够多的聚吡咯以达到高导电的要求。针对这一情况,笔者改进了界面聚合方式,采用一步三相界面聚合工艺,制备的 PPy/Ctn 复合材料表面电阻有所减小,导电性能得到了提高,见表 1。

2.2 制备条件对 PPy/Ctn 表面电阻的影响

如图 2a 所示,当 $c(Py) < 0.15\text{ mol/L}$ 时,PPy/Ctn

表 1 两种界面聚合方式比较

Tab. 1 Comparison of two kinds of interfacial polymerization methods

项目	传统工艺	改进工艺
单体(吡咯)用量/(mol·L ⁻¹)	0.2	0.2
氧化剂(FeCl ₃)用量/(mol·L ⁻¹)	0.9	0.9
表面活性剂用量/(g·L ⁻¹)	2	2
水相溶比/(mL·g ⁻¹)	30	50
油相溶比/(mL·g ⁻¹)	10	30
反应时间/h	8	2
操作步骤	2步(4次浸轧)	1步
PPy上载率/%	6.5±0.2	10.0±0.2
PPy/Ctn表面电阻/(Ω·sq ⁻¹)	3400±200	200±20

表面电阻随着 $c(Py)$ 增大而急剧减小;当 $c(Py)$ 增大至超过 0.2 mol/L 后,PPy/Ctn 表面电阻基本保持不变,出现了一个平台。这说明 0.2 mol/L 的吡咯单体浓度足够支持反应完成,当单体浓度高于这一值后,会使局部纤维表面形成较大聚合度的聚吡咯颗粒,导致复合材料各性能产生不均匀性^[13-14]。

如图 2b 所示,PPy/Ctn 表面电阻随着 $n(FeCl_3)/n(Py)$ 值增大而先减小后增大,当 $n(FeCl_3)/n(Py) = 1.5$ 时,产物表面电阻达到最小值。当 $FeCl_3$ 的量较少时,自由基的产生速率较慢,体系中自由基的量较少,聚吡咯的聚合受阻。随着 $n(FeCl_3)/n(Py)$ 的增大,聚吡咯的量增多,使得产物导电性具有上升的趋势。当 $n(FeCl_3)/n(Py)$ 增大至 2 时,由于 $FeCl_3$ 浓度较大,在水油两相界面处发生反应,与织物表面的反应竞争吡咯单体,从而影响棉织物表面聚吡咯的生成,因此 PPy/Ctn 表面电阻呈现增大的趋势。

如图 2c,d 所示,PPy/Ctn 表面电阻随水相溶比的增大而增大,随油相溶比的增大而呈现先减小、后增大的趋势,当油相溶比为 30 mL/g 时,PPy/Ctn 表面电阻最小。由此可见, $FeCl_3$ 的用量由吡咯单体的用量确定,因此增大水相溶比将导致 $FeCl_3$ 浓度降低,从而导致反应速率较慢,同时,增大水相溶比还会导致该反应体系的三明治结构被破坏。另一方面,由于吡咯单体的量是影响反应的主要因素,随着油相溶比增大,吡咯单体的量逐渐增加,PPy/Ctn 表面电阻随之减小;当油相溶比增大到某一值时,吡咯单体的扩散成为主要因素,油相溶比增大不利于吡咯单体向织物表面扩散,使得织物表面的成膜松散且易掉落,因此体系残液中存在较多的聚吡咯颗粒。

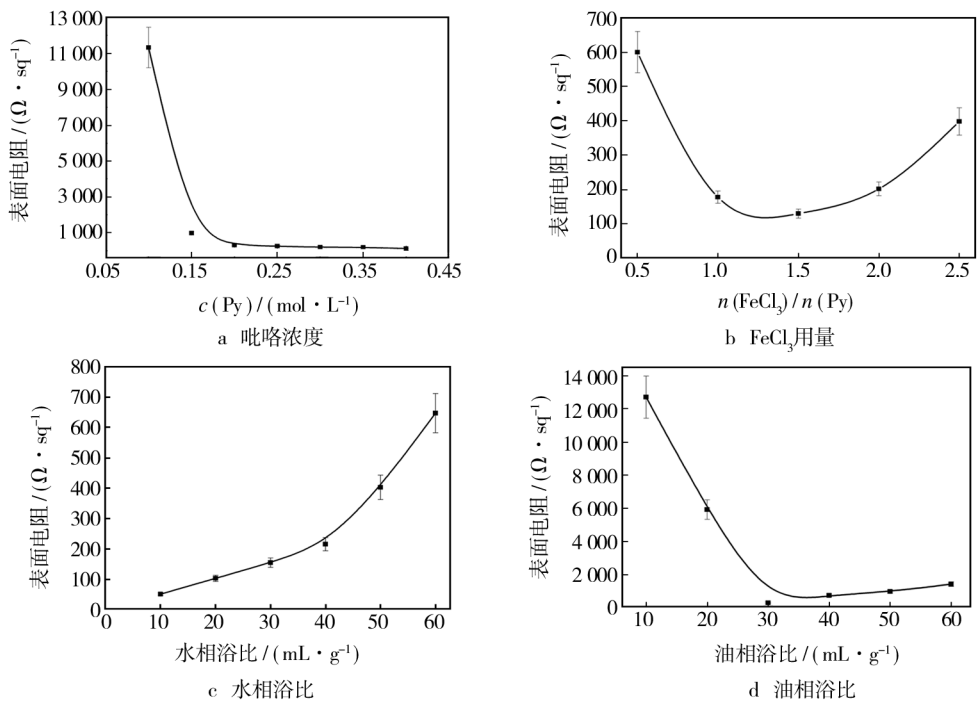


图 2 制备条件对 PPy/Ctn 表面电阻的影响

Fig. 2 Effects of different preparation conditions on the surface resistance of PPy/Ctn;
a) monomer concentration, b) dosage of oxidant, c) water bath ratio, d) oil bath ratio

2.3 PPy/Ctn 的表面形貌

如图 3a 所示,棉织物表面覆盖了一层均匀、致密的多孔结构 PPy 膜。放大观察倍数,如图 3b 所示,PPy 颗粒直径约为 50 nm,并且这些颗粒大小较为均匀,且是连续地沉积在棉纤维上的,形成了类似“珊瑚状”的三维立体网状结构。

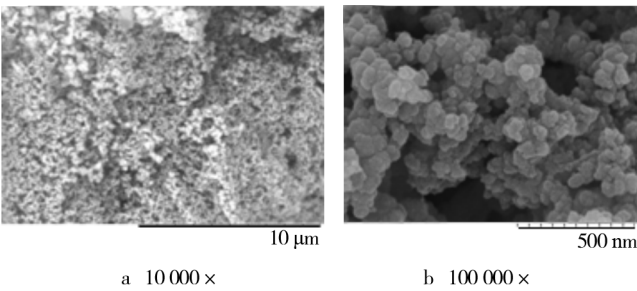


图 3 PPy/Ctn 的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology photos of PPy/Ctn

2.4 三相界面聚合机理初步探讨

通过查阅文献^[15-17],并结合 2.2 小节中制备条件对 PPy/Ctn 表面电阻的影响分析以及制备过程中的实验现象,初步探讨了在水/纤维/油三相体系界面上发生原位聚合的主要过程,如图 4 所示:

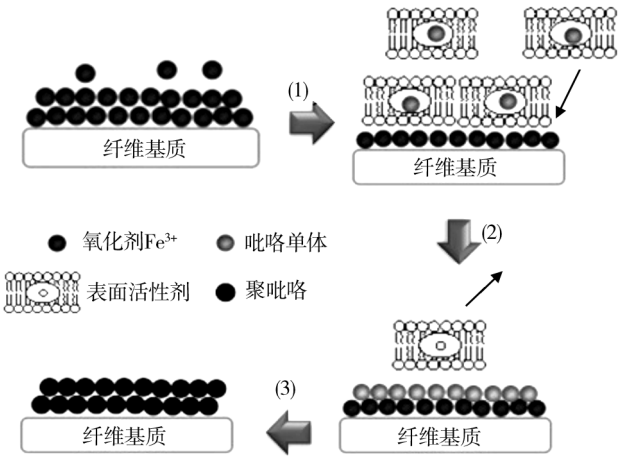


图 4 改进的原位界面聚合方式主要过程示意

Fig. 4 Schematic diagram of the main process of the improved in-situ interfacial polymerization method

1) 棉纤维由于分子中带有较多的羟基、羰基等极性基团,在润湿状态下表面带负电荷,因此 Fe^{3+} 与棉纤维之间存在电荷引力,使得 Fe^{3+} 能被织物吸附,富集在纤维表面。

2) 在有机相中,表面活性剂形成包裹吡咯单体的胶束,纤维基体所带剩余负电荷能吸引表面活性剂胶束作为模板,首先吸附在纤维基体上,棉织物的亲

水性使其处于有机相的上方(有机相位于水相的下方),同时水相存在于织物周围,形成一个水/纤维/油相三相反应体系。

3) 如2.1所述,吡咯的聚合反应为阳离子自由基的链式偶合反应,反应开始时,吡咯在纤维表面从胶束中释放,与早先吸附的 Fe^{3+} 反应形成阳离子自由基或低聚阳离子自由基,作为吡咯在棉纤维表面聚合的活性中心,从而聚吡咯在纤维表面不断生长。

3 结论

1) 利用改进的原位界面聚合法成功地制备了PPy/Ctn 柔性导电复合材料,产物外观形貌呈颗粒细致且分布均匀的三维结构多孔珊瑚状,表面电阻在 $100 \sim 200 \Omega/\text{sq}$ 之间。

2) 与化学聚合法及传统的二相界面聚合法相比,三相界面聚合法具有反应时间短、操作简单、原料节省等特点,在制备大面积柔性材料中更具有应用潜力。

参考文献

- [1] 江强,武晓南,周细应,等. 柔性基底上直流磁控溅射沉积金属铝膜的研究[J]. 表面技术,2013,42(1):67—70.
JIANG Qiang, WU Xiao-nan, ZHOU Xi-ying, et al. Research on Al Thin Films Deposited on the Flexible Base Materials [J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 67—70.
- [2] 姚怀,郭军华,崔文聪,等. 碳纤维化学镀镍表面改性研究[J]. 表面技术,2014,43(5):16—19.
YAO Huai, GUO Jun-hua, CUI Wen-cong, et al. Study on Electroless Nickel Plating for Surface Modification Carbon Fiber [J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 16—19.
- [3] 宋秉政,赵亚萍,蔡再生. 联氨-氨配合体系化学镀纯镍工艺[J]. 表面技术,2013,42(6):48—51.
SONG Bin-zheng, ZHAO Ya-ping, CAI Zai-sheng. Study on the Process Hydrazine Reduction of Electroless Pure Nickel Plating [J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 48—51.
- [4] YANG L F, SHI Z, YANG W H. Polypyrrole Directly Bonded to Air-plasma Activated Carbon Nanotube as Electrode Materials for High-performance Supercapacitor [J]. Electrochimica Acta, 2015, 153(20): 76—82.
- [5] TANG L, HAN J L, JIANG Z L, et al. Flexible Conductive Polypyrrole Nanocomposite Membranes Based on Bacterial Cellulose with Amphiphobicity [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117(6): 230—235.
- [6] ZONG B Y, HO P, WUANG S C. Synthesis and Multi-applications of Conductive Magnetic Stable Polypyrrole Dispersion with Phase-convertible Characteristics [J]. Materials Chemistry and Physics, 2015, 149/150(15): 156—163.
- [7] ACQUA L D, TONIN C, VARESANO A, et al. Vapour Phase Polymerization of Pyrrole on Cellulose-based Textile Substrates [J]. Synthetic Metals, 2006, 156: 379—386.
- [8] LEKPITTAYA P, YANUMET N, GRADY B P, et al. Resistivity of Conductive Polymer-coated Fabric [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92: 2629—2636.
- [9] 汤蓓蓓,徐铜文,武培怡. 界面聚合法制备复合膜[J]. 化学进展,2007,19(9):1428—1435.
TANG Bei-bei, XU Tong-wen, WU Pei-yi. Preparation of Thin Film Composite Membrane by Interfacial Polymerization Method [J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(9): 1428—1435.
- [10] ZHOU C M, SHI Y L, SUN C S, et al. Thin-film Composite Membranes Formed by Interfacial Polymerization with Natural Material Sericin and Trimesoyl Chloride for Nanofiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 471(1): 381—391.
- [11] WANG X, YEH T M, WANG Z, et al. Nanofiltration Membranes Prepared by Interfacial Polymerization on Thin-film Nanofibrous Composite Scaffold [J]. Polymer, 2014, 55(6): 1358—1366.
- [12] RODRIGUE I, SCHARIFKER B R, MOSTANY J. In situ FTIR Study of Redox and Overoxidation Processes in Polypyrrole Films [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000(491): 117—125.
- [13] 刘蕊. 聚吡咯纳米线修饰电极的制备及其在传感器中的应用研究[D]. 天津:天津大学,2008.
LIU Rui. Preparation and Application in Sensor of Polypyrrole Nanowire Modified Electrode [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [14] DEMOUSTIER-CHAMPAGNE S, FERAIN E, JÉRÔME C, et al. Electrochemically Synthesized Polypyrrole Nanotubes: Effects of Different Experimental Conditions [J]. European Polymer Journal, 1998, 34(12): 1767—1774.
- [15] 杨慧婷,王立娟. 聚吡咯/纤维素导电复合织物的制备及表征[J]. 东北林业大学学报,2009,37(8):74—76,81.
YANG Hui-ting, WANG Li-juan. Preparation and Characterization of Conductive PPy/Cellulose Composite Fabric [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2009, 37(8): 74—76, 81.
- [16] JANG K S, LEE H, MOON B. Synthesis and Characterization of Water Soluble Polypyrrole Doped with Functional Dopants [J]. Synthetic Metals, 2004(143): 289—294.
- [17] BENVENTI D, ALILA S, CHAUSSY D, et al. Polymerization of Pyrrole on Cellulose Fibres Using a FeCl_3 Impregnation-pyrrole Polymerization Sequence [J]. Cellulose, 2006(13): 725—734.