

## 摘 要

智能纺织品作为一类新颖的高新技术产品，正日益受到人们的重视，一些专家将智能纺织品看作是纺织服装工业的未来。导电纤维作为制造智能纺织品的一类重要材料已引起国内外材料界的广泛关注，其研究和开发正方兴未艾。制备导电纤维的方法有多种，如制备金属纤维、在成纤聚合物中混入金属粉末、炭黑等导电成分、合成纤维表面金属化处理或镀金属等，这些方法均存在一定的弊端和局限性。近年来，高分子界对导电聚合物的研究非常活跃，其中聚苯胺以其制备简单、在空气和水中稳定性好、电导率高等优点受到人们的广泛重视，一些研究者开始探索制备聚苯胺导电纤维。其中包括聚苯胺本体导电纤维和聚苯胺复合导电纤维，而前者除对溶剂和纺丝设备要求高外，所得纤维强度差且脆性也大。所以目前最有运用前景的还是聚苯胺复合导电纤维。聚苯胺复合导电纤维的制备有较多方法，研究较成熟、使用最多的是化学氧化“现场”吸附聚合法。但还有很多问题有待于解决，如对聚苯胺纤维的成型机理、反应条件和聚合物结构对纤维导电性能的影响等研究还很不充分。本课题采用“现场”吸附聚合法制备聚苯胺复合导电纤维，就反应条件对纤维导电性能的影响进行研究，并观察在某一刺激下，纤维所产生的响应。具体内容如下：

1. 实验材料的选定。
2. 研究各反应条件的改变对纤维导电性能的影响规律，确定各工艺参数的合适范围。
3. 利用二次通用旋转组合设计方法设计实验，优化参数，得出最佳工艺条件。
4. 对所制备的纤维的结构与性能进行观察、分析。
5. 观察纤维在力学作用下所产生的响应。

通过实验和分析，完成了如下的工作：

1. 选用氨纶纤维为基质，制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维。
2. 确定了制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维的工艺流程，通过实验确定

预处理和预浸泡工艺参数；选定过硫酸铵为氧化剂，盐酸为掺杂酸；并得出各聚合条件的改变对纤维导电性能的影响曲线。研究表明：氧化剂用量、掺杂剂浓度、苯胺单体浓度对纤维导电性能均有较大的影响，而反应时间、反应温度在较宽的范围内对纤维的导电性能影响不大。

3. 利用实验和数理统计方法，得到显著工艺参数的最优配置：

氧化剂用量： $0.016\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

掺杂酸浓度： $2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

苯胺单体浓度： $0.23\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

4. 所制备的复合导电纤维表面光滑，导电性能、物理机械性能、耐洗牢度良好，且在空气中稳定性好。

5. 通过观察分析，得到该复合导电纤维在拉伸状态下电导率的变化曲线，为该纤维用于织造智能纺织品提供了参考依据。

关键词：智能纺织品，聚苯胺，氨纶，导电纤维，“现场”吸附聚合法

## Fabrication of Electrically Conducting PANi/Spandex Composite Yarns Used in Smart Textiles

### Abstract

Smart Textiles is increasingly regarded as a new and high technical product. Some experts consider it is an extremely promising trend of the textile/garment industry.

As one of the most important materials made into Smart Textiles, conductive fiber is extensively studied. There are several types of commercial available conductive fibers, such as metal coated fibers, carbon filled or copper sulfide filled fibers etc. However, these fibers all have shortages and limited practical uses.

Since electrically conductive polymers were discovered over twenty years ago, the research in this field has been very active. Some researchers used conductive polymers to fabricate conductive fibers. Polyaniline is the most commonly used polymer because of its simple polymerization, stability in air and water as well as its high electrical conductivity.

There are mainly two types of fibers made with polyaniline. One type of fiber is directly spun from polyaniline, the other is to coat polyaniline onto fibers which is used as a reinforcing substrate. The former has strict requirement about solution and spinning machine, and the fiber is plastic. The latter is the most promising one. So many researchers have been trying to fabricate polyaniline-coated fiber with high conductivity by many means.

In-situ polymerization is commonly used technology to produce polyaniline-coated fibers although there are some technical issues to be explored, for example, the conducting mechanism of polyaniline-coated fiber, insufficient understanding about the effect of the processing conditions and the structure of the polymer on the electrical conductivity of fibers.

In this dissertation, some basic researches and explorations about the effect of the processing conditions on the electrical conductivity of polyaniline coated fiber, and investigation of the fiber's response to an

environmental stimulus were undertaken as follows:

1. Selecting the materials used in experiments.
2. Studying the effect of the processing conditions on the electrical conductivity of the fibers.
3. Adopting the universal rotary experimental design method to design the experiments, optimizing the parameters by establishing multi-objective mathematical pattern and using the method of random searching.
4. Studying the relationship between the structure and properties of the polyaniline coated fiber.
5. Investigating the fiber's response to an environmental stimulus.

According to the specific experiments and analysis described in this dissertation, the following conclusions can be made:

1. The process to produce electrically conducting fibers using Spandex as a substrate is:

Preparation→Dry→Dip in aniline→Polymerization→Rinse→Dry

2. The concentrations of oxidant, “doping” agent and aniline have significant influence on the electrical conductivity, but the polymerizing temperature and time affect the result little in a wide range.
3. The three optimal processing parameters to produce electrically conducting fibers are: concentration of oxidant is  $0.016\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , concentration of “doping” agent is  $2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , concentration of aniline is  $0.23\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
4. The conductive composite fiber has smooth surface, high conductivity, good mechanical properties and high stability in air and water.
5. The response of electrical conductivity of fibers to stretch was significant.

Li Wen (Textile Engineering)

Supervised by Associate Professor Zhuang Qin-liang  
and Professor Ding Xin

**Keywords:** Smart Textiles, polyaniline, spandex, conductive fiber, in-situ polymerization

附件一：

## 东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：李雯

日期：2003年12月25日

附件二:

## 东华大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定,同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐, 在 \_\_\_\_\_ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名: 李雯

指导教师签名: 丁宁 庄勤亮

日期: 2003年12月25日

日期: 2003年12月26日

## 第一章 引言

### 1.1 智能纤维的研究和开发现状

随着人们生活水平的提高,科学研究的不断发展,人们对各种材料的要求也越来越高,希望它们能够根据所处环境的变化,使自身功能处于最佳状态。20世纪80年代,美国和日本的一些学者相继提出了“智能材料”的概念。智能材料是一种能够对所给的特别的激励进行判别并按预定方式做出反应的材料,具有感知功能、信息处理功能和执行功能,并且可以自动调节、自诊断、自修复、损伤抑制、寿命预报,表现出动态的自适应性。智能材料的形状有多种,如三维的块状,二维的薄膜状,一维的纤维状和准零维的纳米粉体状。其中,纤维状智能材料即智能纤维具有长径比大,能加工成多种新产品等特点,在智能材料中占有十分重要的地位。智能纤维因其广泛的用途,受到广大研究者,尤其是工业发达国家的广泛关注,一些专家还将智能纺织品和智能服装看作纺织服装工业的未来<sup>[1-2]</sup>。

目前,光导纤维、导电纤维、变色纤维、形状记忆纤维、调温纤维和选择性抗菌纤维等已经实现了规模化生产。

### 1.2 导电纤维及其智能纺织品

导电纤维作为一类重要的智能纤维,其研究和开发方兴未艾。近年来,导电纤维的研究和应用已逐渐趋于成熟阶段。导电纤维不仅可以用来消除静电、吸收电磁波,而且由于电信号的探测和传输是探测技术中很重要的一个方面,因此,导电纤维作为智能纤维在传感器、服装、医用及其它各领域表现了良好的应用前景。现今,许多导电纤维都已用于制造智能纺织品,如金属纤维、不锈钢纤维、碳纤维、导电聚合物纤维。各导电纤维特征见表1-1<sup>[3]</sup>。

#### 1.2.1 织物传感器

智能材料结构的重要功能就是感觉,它利用埋入材料中的传感元件来感受各种信息,经过处理分析,然后指示或控制驱动件工作<sup>[4]</sup>。智能纤维因尺寸小而特别适合作传感元件。这种传感元件在航天航空、建筑等

表 1-1 导电纤维特征

导电纤维名称	组成成分	制造方法	直径 ( $\mu\text{m}$ )	电导率 ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	断裂强度 ( $\text{Mpa}$ )	断裂伸长 (%)	稳定性	柔韧性
铜丝	铜	模口拉伸	12	$10^6$	$10^5$		好	中等
不锈钢丝	不锈钢	模口拉伸	5	$10^5$			好	中等
Oganza	丝绸-金属	金属膜缠绕蚕丝	500	10			好	好
Gorix	碳纤维	聚丙烯腈炭化	8	$10^{-1}$			好	好
Aracon	金属镀层/芳香聚酰胺	化学沉积	15	1000			中等	好
聚苯胺纤维	聚苯胺	湿法纺丝	30	1440	231	41.2	中等	好
超细聚苯胺纤维絮片	聚苯胺/聚乙二醇	静电纺丝	0.95	$10^{-1}$				好
聚对苯二甲酸对苯酯-聚苯胺纤维	聚对苯二甲酸对苯酯/聚苯胺	湿法纺丝	12	$10^{-1}$	160		好	好
聚吡咯纤维	聚吡咯	电化学沉积	20	$10^2$			差	
聚乙炔纤维	88%聚乙炔/聚乙烯	聚乙烯凝胶纤维-乙炔气相沉积	100	6000	300	50		
聚乙炔纳米纤维网	聚乙炔	齐格勒-纳塔 催化剂气相沉积	0.02	417				
聚吡咯涂层纤维	聚吡咯/芳香聚酰胺	气相沉积	10	$10^{-3}$		5	中等	中等
聚吡咯涂层纤维	聚吡咯-聚酯纤维等	气相沉积	15	5.2			中等	好

等领域具有十分重要的作用。例如,日本太阳工业公司<sup>[5]</sup>用碳纤维开发了检测最大应变的传感器,可用于建筑物、道路、工厂、飞机、烟囱、索道等结构安全的诊断。美国麻省理工学院的研究人员<sup>[6]</sup>用不锈钢纤维在织物上刺绣出不同的电路,可以织成织物软键盘。

20 世纪 70 年代末以来,导电聚合物的快速发展为传感器技术进步奠定了基础,目前导电聚合物单独或与光纤传感器结合用于温度、压力、电磁辐射、化学物质种类和浓度的检测。近年来由英国 Durham 大学<sup>[7]</sup>研制出的导电聚苯胺纤维具有半导体的特性,电导率高达  $1900\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 可以作为传感器使用。

### 1.2.2 服装领域

关于用导电纤维开发智能服装的报道正日益增多。利用导电纤维在织物上刺绣的技术, Philip 公司<sup>[8]</sup>已经开发出了音乐夹克、音乐键盘和运动夹克等系列产品,并通过将移动电话与服装相连接,实现服装的电子化和数字化。另有研究人员<sup>[6]</sup>将织物键盘用于新型服装的开发,制造出了能够像萤火虫一样不断闪烁的连衣裙。在走动过程中,织物之间的挤压和摩擦,使两层织物中的导电纤维之间随机导通,有微弱的电流通过,这样连接在两层织物上的发光二极管就发光。

### 1.2.3 医用领域

由美国 Biokey 公司<sup>[3]</sup>开发的智能绷带将多种传感器植入织物中,可以探测细菌数量、湿度和氧气浓度等,并记录在电脑中,为治疗方案的改进提供依据。由塑料光纤和导电纤维编织而成的“智能 T-Shirt”<sup>[9]</sup>可以协助医务人员监测病人心跳、体温、血压、呼吸等生理指标。

### 1.2.4 其它领域

导电纤维还可以用于国防工业、半导体/电子工业、能源工业、汽车工业、运动器械等方面。利用导电纤维制成的智能纺织品,其中的导电纤维可以将电信号从输入装置传送到适当的输出装置。例如用于消防服<sup>[10]</sup>,当消防人员在集中精力对付面前的火焰时,却面临着身后增大的火焰的威胁。一个埋在服装背后的传感器通过导电纤维与埋在服装前面可以听见的警报器相连接,消防人员及时得到信息而避免灾难。

智能纤维作为新出现的高科技材料,应用前景非常广阔。从目前情况来看,此类材料在服装、建筑、军事方面都有很大的应用潜力。导电纤维作为其重要品种之一,研究和应用也有着光明的未来。但目前利用导电纤维研究和开发的智能纺织品还基本上处于“消极态”材料的阶段,即仅仅能感知外界环境的变化而不能调节自身以适应环境的变化,离真正意义上的智能纺织品的问世还需科技工作者做出巨大的努力。因此,对导电纤维还需作进一步的研究和开发。

### 1.3 导电纤维的研究和开发现状

自六十年代开始,人们就在不断地开发导电纤维,随着研究的不断深入,不同类型的导电纤维被逐步开发,正在各领域里起着重要的作用。导电纤维的电导率一般大于  $10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.1 金属纤维

最早的导电纤维是利用金属的导电性能制成的金属类导电纤维,主要有不锈钢纤维、铜纤维和铝纤维。美国 Brunswick 公司所生产的不锈钢纤维 Brunsmet 是最早问世的导电纤维<sup>[11]</sup>,它是不锈钢丝反复穿过模具精细拉伸制成的纤维。

金属纤维虽然具有优良的耐热、耐化学腐蚀性,柔软性、纤度也能接近一般纤维,但其比重大,强、伸度和摩擦特性与有机纤维也不相同,特别是纤维间抱合困难,扭曲和手感不良,导致在与其它纤维混纺时难以匀化,混纺性能恶化,在一定程度上限制了这种导电纤维的加工方法和用途。再加上价格昂贵,因此,人们不断探索开发其它类型的导电纤维。

#### 1.3.2 碳纤维

随后出现的碳纤维具有良好的导电性、耐热性、优良的耐化学药品性和高初始模量。但纯粹的碳素纤维在某些机械力学性能方面,例如径向强度等就显得很不理想<sup>[12]</sup>,这也限制了它作为导电纤维的用途。

#### 1.3.3 以碳黑为芯的导电成分复合型导电纤维

经过进一步研究人们又提出将导电碳黑聚合物与成纤聚合物一起共混或复合纺丝来制备导电成分复合型导电纤维。

1978 年, 日本东丽公司<sup>[13]</sup>的导电腈纶 SA-7 开发成功。含有导电性碳黑微粒的聚合物在纤维中呈岛状分散, 在拉伸后这些岛沿纤维轴向取向排列, 变细伸长形成导电性的微纤构造, 作为海成分的聚丙烯腈为纤维提供优异的物理机械性能。1987 年日本的武田敏之<sup>[14]</sup>研制出了新型的导电成分复合型导电纤维, 这种复合纤维为芯-中间层-鞘型, 其电导率为  $2.1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

这类导电成分复合型导电纤维的优点在于其生产工艺较简单, 所得纤维的导电耐久性较好且导电性与湿度几乎无关, 但由于碳素材料均为黑色, 制得的导电纤维为灰黑色, 因而在使用上仍有一定的限制。

#### 1.3.4 金属化合物导电纤维

随着精细化工及冶金技术的发展, 一部分浅色导电化合物超细粉体应运而生, 如 CuI、SnO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>/sb、SnO<sub>2</sub>/In、ZnO/Al、ZnO/Sn 等等, 这些材料由于颜色浅、粒度细、导电性能良好而在导电纤维中运用广泛。

1982 年, 日本 Nibon Sanno Dyeing 公司<sup>[15]</sup>提出将腈纶纤维先在含铜化合物和一种还原剂的溶液中加热处理, 将一价铜离子吸收进入纤维内部, 然后再在含硫化物的溶液中热处理, 使铜离子变为硫化铜, 最后再用阳离子表面活性剂进行后处理。1989 年, 押田正博<sup>[16]</sup>采用含 CuI 微粒的聚乙烯为芯, 聚对苯二甲酸乙二酯为鞘, 制得导电涤纶。该纤维的表面电阻随 CuI 粒径的减小而降低。

由于消除了黑色, 导电纤维应用领域从原来的工业用纺织品扩展到了民业用纺织品。

#### 1.3.5 导电高分子型导电纤维

1977 年, 美国宾夕法尼亚大学的 Diarmid 等人发现了导电聚乙炔, 引起了人们极大的关注, 从而开创了结构型导电聚合物发展的新局面。所谓结构型导电聚合物(Intrinsic Conducting Polymer)即指不需要加入其它导电性物质而依靠本身结构即具导电性的物质。它之所以引起人们的极大关注, 关键在于具有潜在的应用前景和特别的电学和光学性能, 同时还兼有高聚物的可加工性和柔韧性、无机材料的半导体特性和金属的导电性<sup>[17]</sup>。国内外均有许多基于 ICP 的应用性和学术性研究内容, 聚苯胺

(PANi)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩是涉及最多的品种,被认为是最具有使用价值的导电有机高分子。

随着人们对导电高聚物研究的不断深入,人们的注意力开始集中到导电聚合物的应用研究方面。利用导电高聚物经掺杂后具有优良的导电性的特点制备导电纤维,是其中一个重要的方面。它包括:直接纺丝制备本体导电纤维、将掺杂的导电高聚物涂覆在纤维表面制备复合导电纤维。

将导电聚合物直接纺制成导电纤维一直是合成纤维界所期望的目标之一。本体导电高聚物纤维是指完全由结构型导电聚合物所组成,无须加入其它材料即可导电的纤维,由于纤维本身导电,故其导电性优良而持久。国外一些研究者,如 Andretta<sup>[18]</sup>、Epstein 和 Yue<sup>[19]</sup>,均从浓硫酸的溶液中直接纺制出聚苯胺纤维。1993 年,Diarmid<sup>[20]</sup>利用高分子量的聚苯胺,用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,纺制出本体聚苯胺纤维。

制备本体导电高聚物纤维具有相当的难度,目前所采用的纺丝溶剂大都为浓硫酸或 NMP。这是因为导电高聚物在普通的溶剂中溶解性很差,除上述两种溶剂外,尚未找到其他的优良溶剂。浓硫酸做溶剂,对纺丝设备的耐腐蚀性提出了苛刻的要求,可操作性差;而 NMP 价格昂贵、纺丝成本将大大提高。另外,实验证明<sup>[21]</sup>:这些完全由结构型导电聚合物组成的纤维易碎且僵硬,作为纺织材料使用时也不耐磨损,无实用价值。

人们利用掺杂后导电高聚物的电阻率大为降低的特点,将它作为导电层覆盖在高聚物纤维的表面,从而使其具有导电性。White 等人<sup>[22]</sup>、Kuhn<sup>[23]</sup>分别采用电化学、化学的方法将聚苯胺聚合在纤维或织物的表面,从而改善纤维的导电性。但遗憾的是,这种涂层纤维仅仅将聚苯胺局限在纤维表面而不是均匀分布在整根纤维截面上,有理由怀疑:这种表面涂层与基质纤维间是否具有足够的粘结牢度及粘结持久性。

1987 年,菱田三郎<sup>[24]</sup>先将普通涤纶纤维浸渍在 60℃ 由碘和碘化钾组成的溶液中,取出挤干后再露置在吡咯蒸气中,这样涤纶纤维表面便被覆盖了一层掺杂的聚吡咯,纤维的导电性能十分优良。用此法处理纤维必须严格控制操作条件,否则,所得产品的手感较差。

Hsu<sup>[25]</sup>将 P-芳族聚酰胺纤维浸渍在含有 PANi 的浓硫酸溶液中制备导电纤维。由于浓硫酸可以引起纤维的融胀及纵向裂纹,从而有利于聚苯胺渗透到纤维内部。此法虽改进了 White 和 Kuhn 等人制成的聚苯胺涂层纤维仅将高聚物涂在合成纤维表面这一缺陷,但却增加了纤维强度的损耗,并受到掺杂剂的限制。

1989 年 Gregory 等<sup>[26]</sup>以锦纶或涤纶为基质,采用“现场”吸附聚合法,使苯胺、吡咯在基质纤维表面发生氧化聚合反应,聚苯胺、聚吡咯均匀地沉积在基质纤维表面,使纤维具有导电性,并于同年申请了美国专利。近年来,国内外利用“现场”吸附聚合法制备了导电维尼纶、导电涤纶、导电锦纶<sup>[26-29]</sup>,这些纤维导电性能均优良而持久。

这种将导电高聚物涂覆在纤维表面的复合导电纤维既具有优良的导电性能,又保留了基质纤维的物理机械性能,因此是目前最有应用前景的一类导电纤维,高分子界正致力于开发这种纤维。

#### 1.4 问题陈述

综上所述,导电纤维作为一类重要的智能纤维,有着广阔的市场前景。但目前对用于智能纺织品领域的导电纤维研究较少,利用导电纤维生产的智能纺织品,尚处于“消极态”智能材料的初级阶段,有必要对导电纤维做进一步的研究和开发。导电高聚物复合纤维是目前最具有应用前景的导电纤维,在其研究中,对纤维的成型机理、聚合条件和聚合物结构对纤维导电性能的影响等还很不充分。

#### 1.5 本课题的研究目标及内容

针对上述问题,且鉴于目前国内对作为智能纤维的导电纤维的研究较少,本课题的研究目标旨在开发用于智能纺织品的导电纤维,并探讨制备导电纤维的最佳工艺条件。具体而言,有以下几方面的内容:

(1) 通过单因子实验研究各反应条件的改变对纤维导电性能的影响情况,确定各工艺参数的合适范围。

(2) 利用二次通用旋转组合设计方法设计实验,优化参数,得出最优工艺条件。

(3) 对该复合导电纤维的结构、性能及其在机械外力作用下所产生的响应进行研究分析, 为该纤维运用于智能纺织品领域奠定基础。

### 1.6 本课题的意义

首先, 本课题首次利用氨纶纤维为基质, 制备了聚苯胺/氨纶复合导电纤维, 且观察到该纤维在力学作用下产生的响应, 开发了智能导电纤维的新品种。

其次, 本课题探索出反应条件的改变对纤维导电性能的影响规律, 并求出最佳工艺条件, 为以后人们制备导电纤维提供有价值的参考。

最后, 本课题研究了该复合导电纤维的结构、性能及其在机械外力作用下的响应, 为该纤维运用于智能纺织品领域奠定了基础。

### 1.7 论文的章节安排

本论文共分为六章。

第一章主要是对导电纤维及其智能纺织品的研究、发展现状作了一个综述, 指出目前存在的一些问题, 为全文提供了研究背景; 并介绍本论文的研究目标、内容及意义; 最后, 概述了论文大纲。

第二章主要介绍实验所采用的原料、基质纤维及制备方法。

第三章研究反应条件对所制备的复合导电纤维导电性能的影响情况。

第四章在前一章的基础上, 采用最优化方法对制备工艺参数进行优化, 获取制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维的最佳工艺条件。

在第五章中, 对所制备的复合导电纤维的结构、性能及其在受拉伸时电导率的变化情况进行观察、分析, 为该纤维运用于智能纺织品领域奠定基础。

第六章对全文进行总结, 并罗列出实验过程中发现的一系列问题, 对以后的研究方向进行展望。

## 第二章 实验所用原、材料及方法的选定

在第一章中，论述了本课题的研究目标：制备用于智能纺织品领域的导电纤维，并探索最佳工艺条件。为了较好地完成课题既定目标，本章对实验中所采用的原料、基质纤维及制备方法进行选定。

### 2.1 实验原料的选定

前面已经论述过：本课题所要制备的导电纤维为导电聚合物复合纤维。在导电聚合物中，国内外以聚苯胺、聚吡咯制备导电纤维的研究比较深入其中。但吡咯价格昂贵，在空气中又不稳定，纤维处理时反应条件较严格<sup>[30]</sup>，因此，限制了它的发展。聚苯胺具有多样化的结构、独特的掺杂机理、优异的物理化学性能、良好的稳定性和价廉易得等优点<sup>[31]</sup>，因此最为广泛地应用于制造导电纤维。

#### 2.1.1 聚苯胺的合成

聚苯胺是以苯胺单体为原料，在酸性溶液中通过电化学阳极氧化法或化学氧化法，使苯胺发生氧化聚合而制得的。

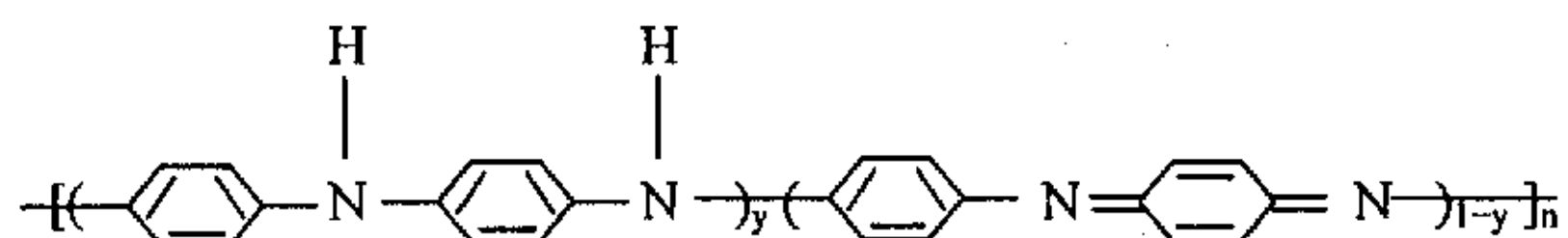
电化学法制备聚苯胺是在含苯胺的电解质溶液中，选择适当的电化学条件，使苯胺在阳极上发生氧化聚合反应，生成粘附于电极表面的聚苯胺薄膜或沉积在电极表面的聚苯胺粉末。使用最多的阳极材料是铂，此外，使用石墨、碳、金、不锈钢等电极材料也时有报道，但综合性能都不如铂电极。最常使用的酸是盐酸和硫酸。影响苯胺电化学聚合的因素有<sup>[32]</sup>：电解质溶液的酸度、溶液中阴离子种类、电极材料、苯胺浓度及其它电化学条件等。电化学法合成的聚苯胺电化学活性强、性能好、纯度高，可以在合成时直接成膜，利于测试、分析及应用，但制备时要用到昂贵的衬底材料(如金属铂等)，聚合产率低，成本高，因此，其发展受到一定限制。

化学法合成聚苯胺，主要以苯胺单体为原料，用氧化剂在强酸如 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>、HBF<sub>4</sub> 等水溶液中使苯胺氧化聚合可得掺杂的墨绿色聚苯胺，通常使用的氧化剂有过硫酸盐、重铬酸盐和过氧化氢等，用氨水处理可得反掺杂的红色聚苯胺。据报道<sup>[32]</sup>：适当的氧化剂和酸性介质是合

成具有一定电活性聚苯胺的两个必要条件；此外，介质酸的浓度、苯胺浓度、氧化剂用量等对苯胺的氧化聚合有较大的影响。

### 2.1.2 聚苯胺的结构

随着聚合方法、溶液组成和反应条件的改变，聚合得到的聚苯胺在组成结构和性能上有很大的差异<sup>[33]</sup>。人们对聚苯胺的结构曾提出过许多模型，得到大量事实支持的是 Diarmid<sup>[20]</sup>提出的结构模型：

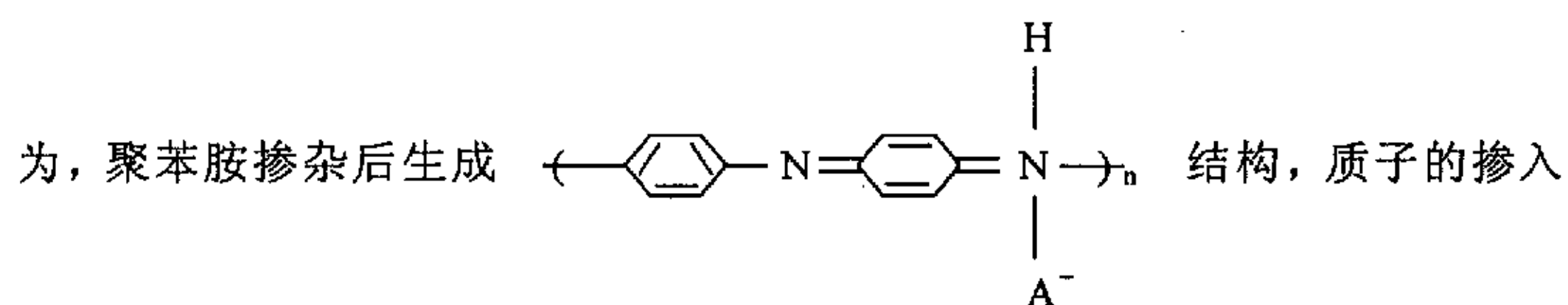


其中  $0 \leq y \leq 1$ 。当  $y=1$  时，称为全还原态聚苯胺； $y=0$  时，称为全氧化态聚苯胺； $0.35 \leq y \leq 0.65$  称为部分氧化态翠绿亚胺。而大多数情况下，人们更习惯将  $y=0.5$  的聚苯胺称为翠绿亚胺，即本征态的聚苯胺。

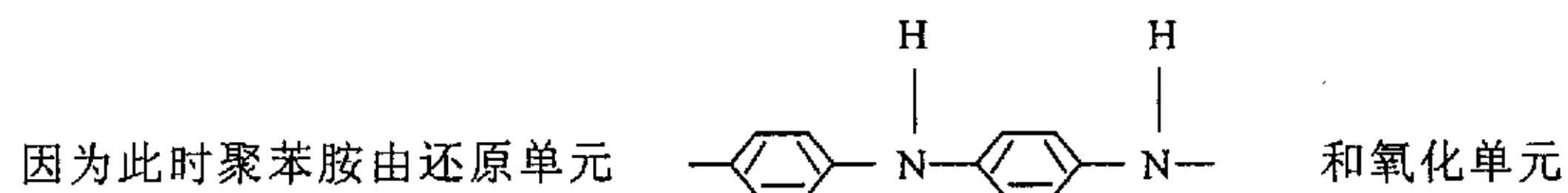
### 2.1.3 聚苯胺的导电机理



现在常用的“导电聚合物”这个术语，系指原为绝缘体或半导体，经“p 型掺杂”（部分氧化）或“n 型掺杂”（部分还原）后能达到金属态导电的共价有机聚合物。同聚乙炔等其它导电高分子相同，聚苯胺也是一种分子链上具有共轭  $\pi$  键结构的聚合物，其导电性也需要通过“掺杂”才显示出来。

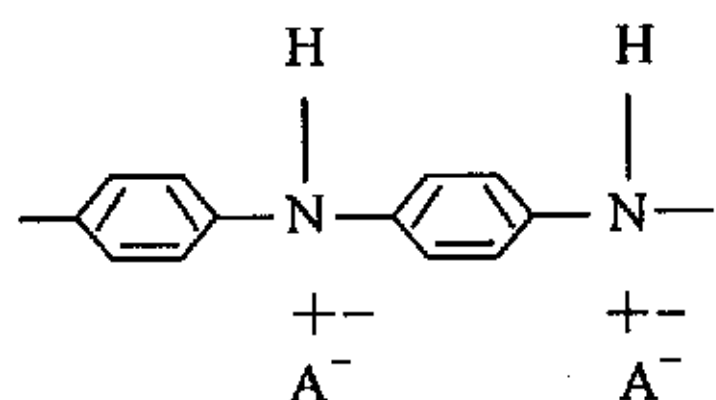
基于不同的结构，人们提出过不同的掺杂反应机理。一些研究者认为，聚苯胺掺杂后生成



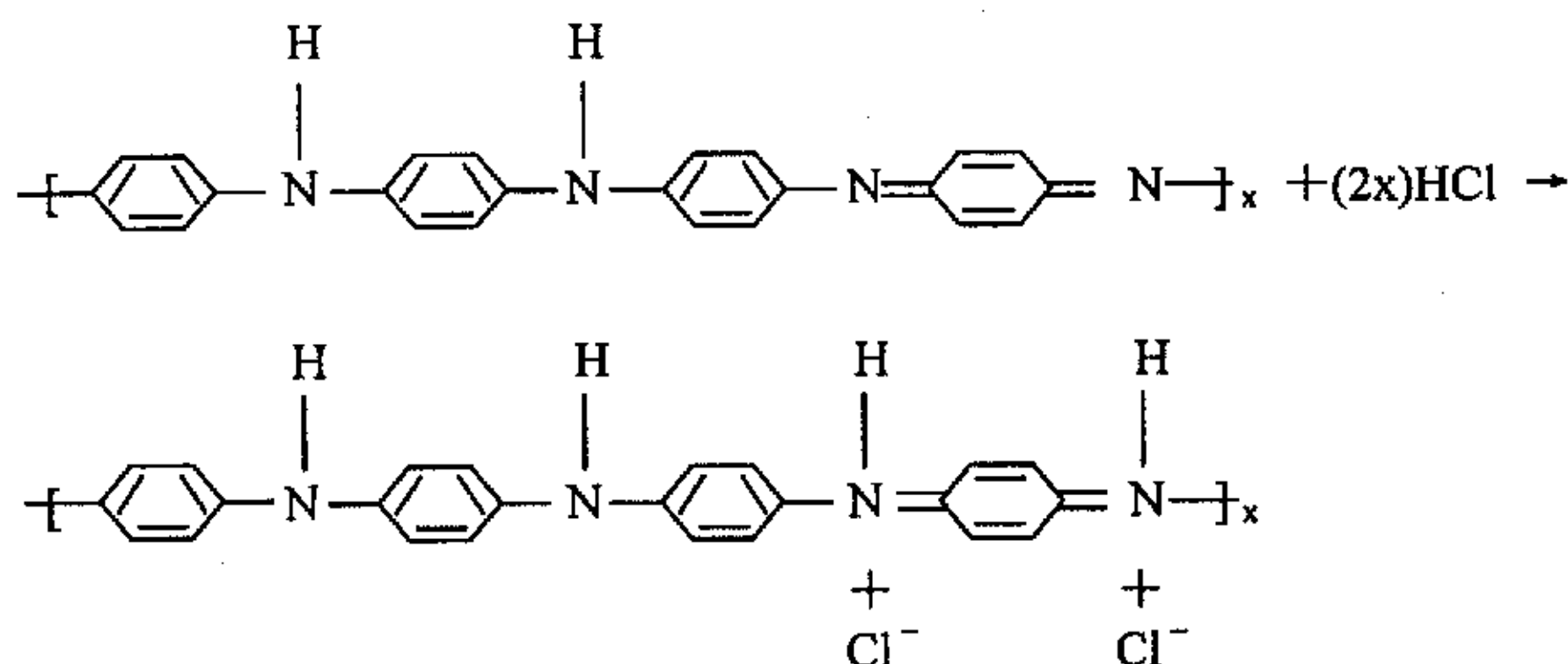
减少了分子链中  $\pi$  轨上的有效电荷数，从而使聚苯胺呈现高导电性；大多数研究者<sup>[34]</sup>基于聚苯胺的结构模型，认为聚苯胺分子中一定量的醌结构存在是掺杂聚苯胺具有导电性的重要结构因素。在前述聚苯胺结构模型中，只有当  $0 < y < 1$ ，即醌结构存在时，掺杂的聚苯胺才具有导电性。



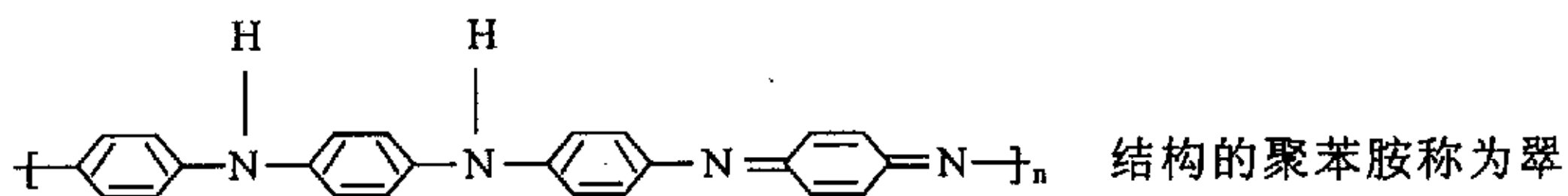
——N==N 组成，当用质子酸处理时，质子酸 HA 发生离解，生成的氢质子(H<sup>+</sup>)转移至聚苯胺分子链上，使分子链中亚胺上的氮原子发生质子化反应，生成阳离子自由基，即



反应式如下：



亚胺氮原子所带的正电荷通过共轭作用沿分子链分散到邻近的原子  
上，从而增加体系的稳定性。正是掺杂后电荷在分子链上的迁移或链间  
跃迁，才使得聚苯胺呈高导电性。只有当  $0 < y < 1$  时，阳离子自由基(极  
化子)沿分子链的迁移才能够实现。当  $y=0.5$ ，即分子链上氧化单元与还原  
单元相等时，最有利于电荷的迁移，此时聚合产物导电性最好。习惯上  
将  $y=0.5$  的聚苯胺，即具有



绿亚胺，这是制备导电聚苯胺所希望的理想结构，需通过聚合体系的选择和聚合条件的控制来实现。

聚苯胺的电子状态或电导率不仅取决于掺杂浓度(即反应液 pH 值),而是首先取决于主链的氧化程度(即掺杂度)。图 2-1<sup>[34]</sup>表示了聚苯胺的电导率随掺杂度的变化情况:初始阶段电导率随掺杂度的增加而急剧上升,当掺杂度增加到 20%以后,电导率趋于平稳,变化不大。

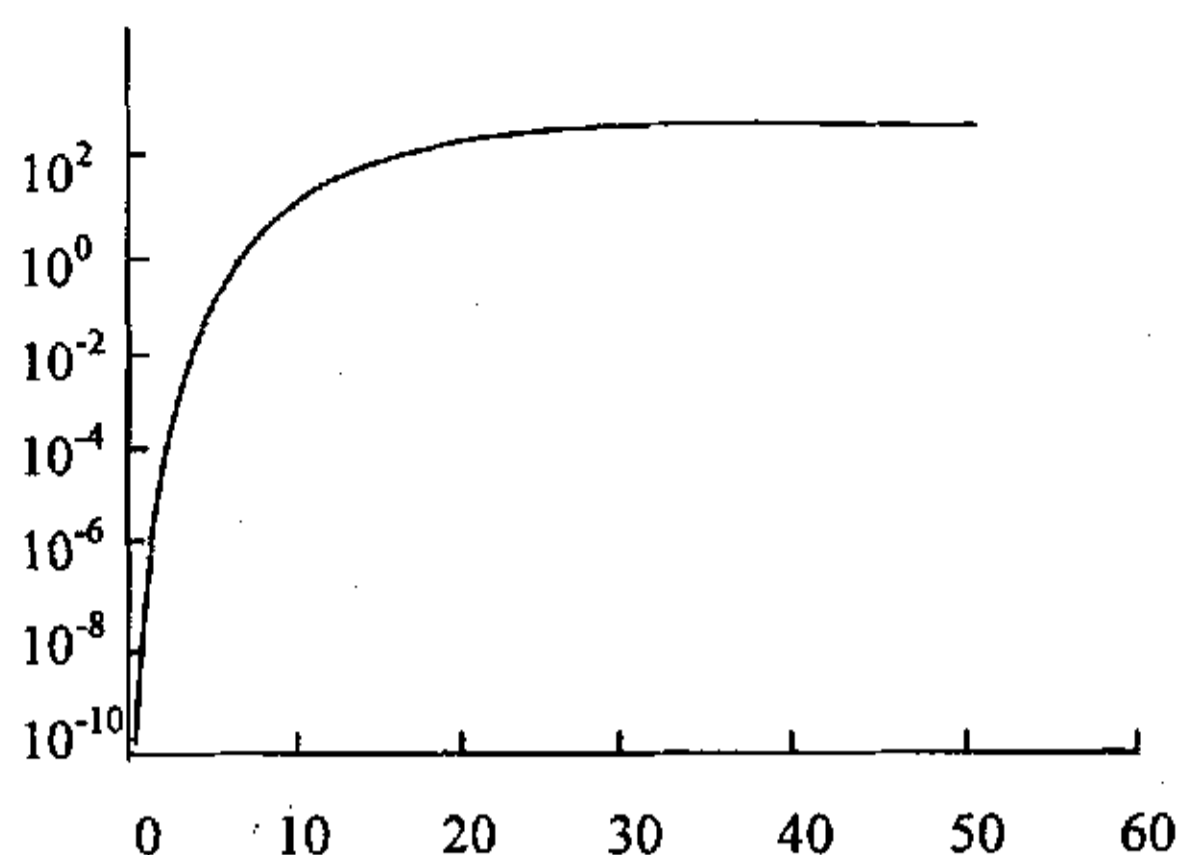


图 2-1 聚苯胺电导率随掺杂度的变化

## 2.2 基质纤维的选定

要将导电纤维应用于制造智能纺织品，不仅要求纤维导电性能优良，而且要易于产生响应，物理机械性能良好。

由查阅的资料知：意大利研究者 Rossi<sup>[35]</sup>制备了导电氨纶织物，并观察到在不同的拉伸状态下其电导率也都不同。氨纶纤维(Polyurethane Fiber)即聚氨基甲酸酯纤维，是一种高弹性纤维，世界上通称为“斯潘特克斯(Spandex)”，它通常由多异氰酸酯类与聚醚多元醇或聚酯多元醇反应而得。

众所周知，氨纶纤维最显著的特性是极好的弹性，在拉力作用下延伸度高达 450-700%，并且拉力释放后，几乎又可迅速回复到原来的长度，氨纶的这一特性，得到了极为广泛的应用。在织物中加入少量氨纶，即可改善织物的拉伸效果，人体有关部位的压迫感及活动自由感，也获得了改善。

氨纶除了具有极好的伸缩弹性外，还有柔软舒适感，良好的耐化学药品、耐油、耐汗渍、不虫蛀、不霉变、在阳光下不变黄等特性。同时氨纶具有线密度低、强力高、弹性模量大、染色性能好等优点，能够适应针织品、机织物等多种加工用途。

综上所述，氨纶纤维众多的优良性能，及其在拉伸状态下电导率会发生变化这一特性，满足于本实验的要求。

### 2.3 制备方法的选定

“现场”吸附聚合法是目前制备导电聚合物复合纤维最为成熟的方法，利用“现场”吸附聚合法所制备的导电纤维其导电性能均优良持久。其基本处理方法是：将基质纤维浸渍于苯胺、吡咯等导电高聚物单体溶液中，然后向溶液中加入氧化剂及掺杂剂，使苯胺、吡咯氧化聚合，被纤维吸附在其表面，同时掺杂使纤维具有导电性。

利用“现场”吸附聚合法制备导电纤维是较简便易行的，此法制备导电纤维的关键有两个：其一是保证生成的聚苯胺、聚吡咯具有优良的导电性；其二是保证纤维对掺杂聚苯胺、聚吡咯的有效吸附。由于高分子界对导电高聚物的合成及导电机理进行了广泛深入的研究，已能制备出相当优良的导电聚苯胺、聚吡咯，所以通过控制反应条件可以较好地解决第一个关键问题。对于结构疏松或吸水性较好的纤维，其对掺杂导电聚合物的吸附比较容易，而对于结构紧密、吸水性差的纤维，第二个关键问题的解决就比较棘手。目前，已有研究者<sup>[36]</sup>研究出了纤维预吸附导电高聚物单体及控制反应条件等方法来限制聚合反应速度，保证纤维对掺杂导电聚合物的有效吸附，是解决第二个关键问题的有效途径。

### 2.4 本章小结

本章对实验中所用的原料、基质纤维及制备导电纤维的方法进行了选定：采用“现场”吸附聚合法，以氨纶纤维为基质，将掺杂的聚苯胺涂覆在氨纶纤维表面，制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维。

### 第三章 聚苯胺/氨纶复合导电纤维制备工艺研究

正如第一章所述,导电纤维的制备方法大致可以分为三大类:第一类是成纤高聚物中混入高导电性的低分子助剂,如混入金属粉末、碳黑等导电成分;第二类是将非导电纤维进行特别处理,如合纤表面金属化处理等;第三类是利用导电高聚物的优良导电性能制备导电聚合物纤维。对于前两者,在运用过程中均存在一定的弊端和局限性。而第三类,虽然研究起步较晚,但由于导电高聚物本身优异的性能使之成为科学家们研究的热门课题。

在第三类的研究中,将导电聚合物直接纺制成导电纤维一直是合成纤维界所期望的目标之一,但是由于这类材料本身刚度大,难溶、难融、成型困难,因此,其实用价值尚很有限。另有研究者利用导电高聚物良好的导电性能,将导电高聚物涂覆在纤维表面,这样纤维既具有优良的导电性能,又保留了其物理机械性能,因此,这类复合导电高聚物纤维受到了广大研究者的关注,成为研究热点中的热点。目前,制备这类导电纤维使用最多的方法是“现场”吸附聚合法。

利用“现场”吸附聚合法制备导电纤维是较简便易行的。虽然国内外已利用“现场”吸附聚合法制备了多种导电纤维,但还有许多问题有待解决。如反应条件、聚合物结构对成纤性能的影响等研究还很不充分。

本章利用“现场”吸附聚合法制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维,并对各反应条件对纤维导电性能的影响情况进行研究。

#### 3.1 实验

##### 3.1.1 实验材料及药品、所用仪器、设备介绍

采用 Lycra<sup>®</sup>长丝,细度为 40dtex。

预处理、聚合及后处理的好坏能够较大地影响聚苯胺能否有效地沉积在纤维上,因此预处理、聚合及后处理试剂的选择也很重要。通过查阅资料以及对若干试剂、药品的反复试验和筛选配比,考虑到实验效果的好坏、处理条件实现的难易程度等多方面因素,选择了如下实验药品及试剂:

## 1. 精炼剂 W100

性状：无色无味粘稠液体。

## 2. 苯胺(aniline)

分子式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

分子量：93.13

性状：无色或淡黄色的粘稠状液体。有特殊气味。露置于空气中或见光逐渐变为棕色。能与醇、醚其它有机溶剂相混溶，微溶于水。(避光)

## 3. 过硫酸铵

分子式： $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

分子量：228.20

性状：白色粉末，含量不少于 98%。

## 4. 重铬酸钾

分子式： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

分子量：294.18

性状：橙红色结晶颗粒或粉末，溶于水，不溶于乙醇。

## 5. 三氯化铁

分子式： $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

分子量：270.30

性状：黄色块状物质，溶于水。

## 6. 盐酸

分子式： $\text{HCl}$

分子量：36.46

性状：无色透明液体，有强烈刺激性味道。

## 7. 硫酸

分子式： $\text{H}_2\text{SO}_4$

分子量：98.12

性状：无色透明液体，有强烈刺激性味道。

## 8. 硝酸

分子式： $\text{HNO}_3$

分子量：63.01

性状：无色或淡黄色透明液体，有强烈刺激性臭味。

## 9. 丙酮

分子式： $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

分子量：58.08

性状：无色透明液体，具有特殊臭味。易燃，能与水、醇及多种有机溶剂互溶。

在实验过程中所用的仪器、设备如下:

- |                   |             |
|-------------------|-------------|
| 1. HHS-8 型电热恒温水浴锅 | 上海天平仪器厂生产   |
| 2. Y801A 型恒温烘箱    | 常州纺织仪器厂生产   |
| 3. 目镜测微尺          | 上海第三光学仪器厂生产 |
| 4. 物镜测微尺          | 上海第三光学仪器厂生产 |
| 5. 光学显微镜          | 上海第三光学仪器厂生产 |
| 6. M500 型精密万用电表   |             |

### 3.1.2 聚苯胺/氨纶复合导电纤维的制备

聚苯胺/氨纶复合导电纤维是由苯胺单体聚合得到的聚苯胺沉积在氨纶纤维表面及渗入纤维内部,从而赋予氨纶纤维导电性。通过对氨纶纤维的研究以及前述国内外聚苯胺导电纤维的制备有关报道的分析,本课题选定“现场”吸附聚合法制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维,其具体工艺流程如下:

预处理→烘干→浸泡→聚合吸附→后处理→烘干

其中,预处理将氨纶长丝浸于一定温度的预处理液中一定时间,其目的是除去长丝上的油剂,为聚苯胺能够较好地吸附在氨纶纤维表面打下良好的基础。

浸泡是将经去油处理的氨纶长丝置于反应物苯胺单体溶液中,浸泡一定时间后取出,其目的是保证氨纶长丝在聚合时均匀地带有一定量的苯胺单体。

将从苯胺单体溶液中取出的氨纶长丝,在一定的温湿度环境中放置一定时间,当氨纶长丝所带的苯胺单体为一定量时,将其置于聚合反应液中,均匀搅拌并保持一定的温度,使苯胺单体发生聚合反应,在纤维上生成导电聚苯胺。一定时间后将纤维取出。

由于聚合反应过程中氨纶长丝上沉积了大量导电聚苯胺,实验中用一些化学溶液对其进行反复清洗,洗去其上粘附不牢的聚苯胺。真空干燥至恒重,待测。

### 3.1.3 电导率的计算

用 M500 型精密万用电表测试一定长度( $l$ )的纤维束的电阻值( $R$ ),偏

光显微镜测试 30 根纤维的直径, 取平均值  $D$ , 利用纤维电导率的计算公式算出纤维电导率:

$$\sigma = l / (R \cdot A)$$

其中,  $\sigma$  为导电纤维的电导率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ );

$l$  为测量长度 (cm);

$R$  为测量电阻 ( $\Omega$ );

$A$  为所测导电纤维束的截面积 ( $\text{cm}^2$ ),  $A = n\pi D^2/4$  ( $n$  为纤维束的单丝根数,  $D$  为纤维直径)。

### 3.2 预处理工艺参数的选择

氨纶长丝在加工成型时需要上油以防静电, 本实验进行预处理的目的是除去其上那层油剂, 使聚苯胺能够较好地吸附在纤维表面。

经反复实验得出如下预处理工艺参数: 采用精炼剂 W100 的水溶液为预处理液, 浓度为  $1 \sim 2 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 浴比为 1: 50。为加快处理速度、提高处理效果, 将预处理液置于一定温度的恒温浴锅内, 并加以充分搅拌。将纤维浸入预处理液中 2 小时后取出用蒸馏水洗净, 在  $60^\circ\text{C}$  的烘箱内烘干。测出经预处理后氨纶长丝的重量比处理前减轻了 3~3.2%, 而实验所用氨纶长丝的上油率为 3.5%, 由此可以看出, 该预处理已去掉长丝上的大部分油剂。

以经去油处理和未经去油处理的氨纶长丝为基质, 制备聚苯胺复合导电纤维, 比较它们的导电性能, 结果见表 3-1。从表中的结果可以看出: 以经去油处理的纤维为基质制得的导电纤维其电导率高于未经去油处理的纤维。这主要是因为经去油处理的纤维对水及盐酸苯胺的亲性好, 有利于吸附反应物盐酸苯胺的水溶液, 使聚苯胺更易吸附在纤维上, 因而电导率高。

表 3-1 去油处理对纤维导电性能的影响情况

基质纤维种类	电导率/ $(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
经去油处理的氨纶纤维	$5.02 \times 10^{-2}$
未经去油处理的氨纶纤维	$2.43 \times 10^{-2}$

注：聚合前在反应液盐酸苯胺溶液中浸泡 2 小时；聚合反应条件：苯胺单体浓度  $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，氧化剂  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度  $0.02\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ，掺杂剂  $\text{HCl}$  的浓度为  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应温度  $20^\circ\text{C}$ ，反应时间 2 小时。

### 3.3 预浸泡时间的选择

将氨纶纤维在反应物苯胺单体溶液中浸泡不同时间，再放入反应液中氧化聚合，所得复合导电纤维的电导率比较见表 3-2。由表 3-2 可看出：经预浸泡处理后再氧化聚合得到的复合导电纤维的电导率要高于未经预浸泡处理的纤维，且浸泡时间超过 2 小时后，随着浸泡时间的增长，电导率变化不大。

表 3-2 预浸泡时间对纤维导电性能的影响

浸泡时间/(小时)	电导率/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
0	$1.76\times 10^{-3}$
1	$2.35\times 10^{-2}$
2	$5.02\times 10^{-2}$
4	$5.04\times 10^{-2}$
8	$4.98\times 10^{-2}$

注：纤维经去油处理；聚合反应条件：苯胺单体浓度  $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，氧化剂  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度  $0.02\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ，掺杂剂  $\text{HCl}$  的浓度为  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应温度  $20^\circ\text{C}$ ，反应时间 2 小时。

这说明，通过预浸泡处理可使反应物苯胺单体分子充分被氨纶所吸收，更有利于苯胺在纤维表面氧化吸附聚合，使产物电导率较高。原因主要是通过预浸泡，纤维之间的抱合力被削弱，形成大空穴的几率增大<sup>[37]</sup>；反应物分子吸附在纤维表面并向纤维内层扩散速率加快，聚合反应后，聚苯胺在纤维表层的沉积量增加，导致纤维表面电阻下降，电导率升高。

预浸泡时间过短，纤维未完全融胀开来，苯胺单体分子未完全渗入纤维中，因而，电导率要低一些。纤维在反应液中浸泡一定时间以后，苯胺单体向纤维渗透趋于缓慢，聚合反应时纤维表面聚苯胺沉积趋于饱

和，故电导率趋于稳定。因此，本实验将预浸泡时间定为 2 小时。

### 3.4 聚合工艺参数的选择

“聚合吸附”是实验中最为关键的一步，“聚合吸附”的好坏对导电纤维的电导率及其各项性能的影响都很大。本节主要讨论各聚合条件的改变对纤维导电性能的影响情况。

#### 3.4.1 氧化剂及其对纤维导电性能的影响

化学法合成聚苯胺，氧化剂使用较多的是过硫酸铵、重铬酸钾及三氯化铁<sup>[27]</sup>。表 3-3 是用不同氧化剂制备的聚苯胺/氨纶复合导电纤维的电导率。从表 3-3 可以看出，氧化剂不同，导电纤维的颜色及电导率有很大的差别：用过硫酸铵和重铬酸钾作氧化剂制得的导电纤维呈墨绿色，且导电性能较好；而使用三氯化铁作氧化剂时获得的导电纤维呈绿色，导电性能不太理想。

表 3-3 不同氧化剂对纤维导电性能的影响

氧化剂种类	纤维颜色	电导率/(S·cm <sup>-1</sup> )
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	墨绿	5.018×10 <sup>-2</sup>
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	墨绿	3.421×10 <sup>-2</sup>
FeCl <sub>3</sub>	绿	8.937×10 <sup>-5</sup>

注：聚合反应条件：苯胺单体浓度 0.25mol·L<sup>-1</sup>，氧化剂浓度 0.02g·ml<sup>-1</sup>，掺杂剂 HCl 的浓度为 1mol·L<sup>-1</sup>，反应温度 20℃，反应时间 2 小时。

之所以产生这样的差别，主要是因为不同的氧化剂其氧化能力有强弱，苯胺的氧化程度和聚合度也就会产生差别，因此，导电性能也不一样。通常认为<sup>[29]</sup>，在酸性条件下，随着氧化剂氧化能力的增强，所得产物中的醌式含量将增加。本课题选用过硫酸铵为氧化剂制备导电氨纶纤维。

盐酸、苯胺用量一定时，改变氧化剂过硫酸铵用量，纤维的导电性能变化如表 3-4、图 3-1 所示：氧化剂浓度对纤维导电性能影响较显著。在其它反应条件不变时，随着过硫酸铵用量的增加，电导率开始随过硫酸铵用量的增加迅速增大，达到一个极大值后，又逐渐减小。

表 3-4 过硫酸铵用量对纤维导电性能的影响

过硫酸铵浓度/(g·ml <sup>-1</sup> )	电导率/(S·cm <sup>-1</sup> )
0.001	$6.467 \times 10^{-5}$
0.005	$1.859 \times 10^{-3}$
0.01	$2.843 \times 10^{-2}$
0.02	$5.018 \times 10^{-2}$
0.03	$4.163 \times 10^{-2}$
0.04	$1.530 \times 10^{-2}$
0.05	$5.462 \times 10^{-3}$
0.1	$2.607 \times 10^{-4}$

注：聚合反应条件：苯胺单体浓度  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，掺杂剂 HCl 的浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，反应温度  $20^\circ\text{C}$ ，反应时间 2 小时。

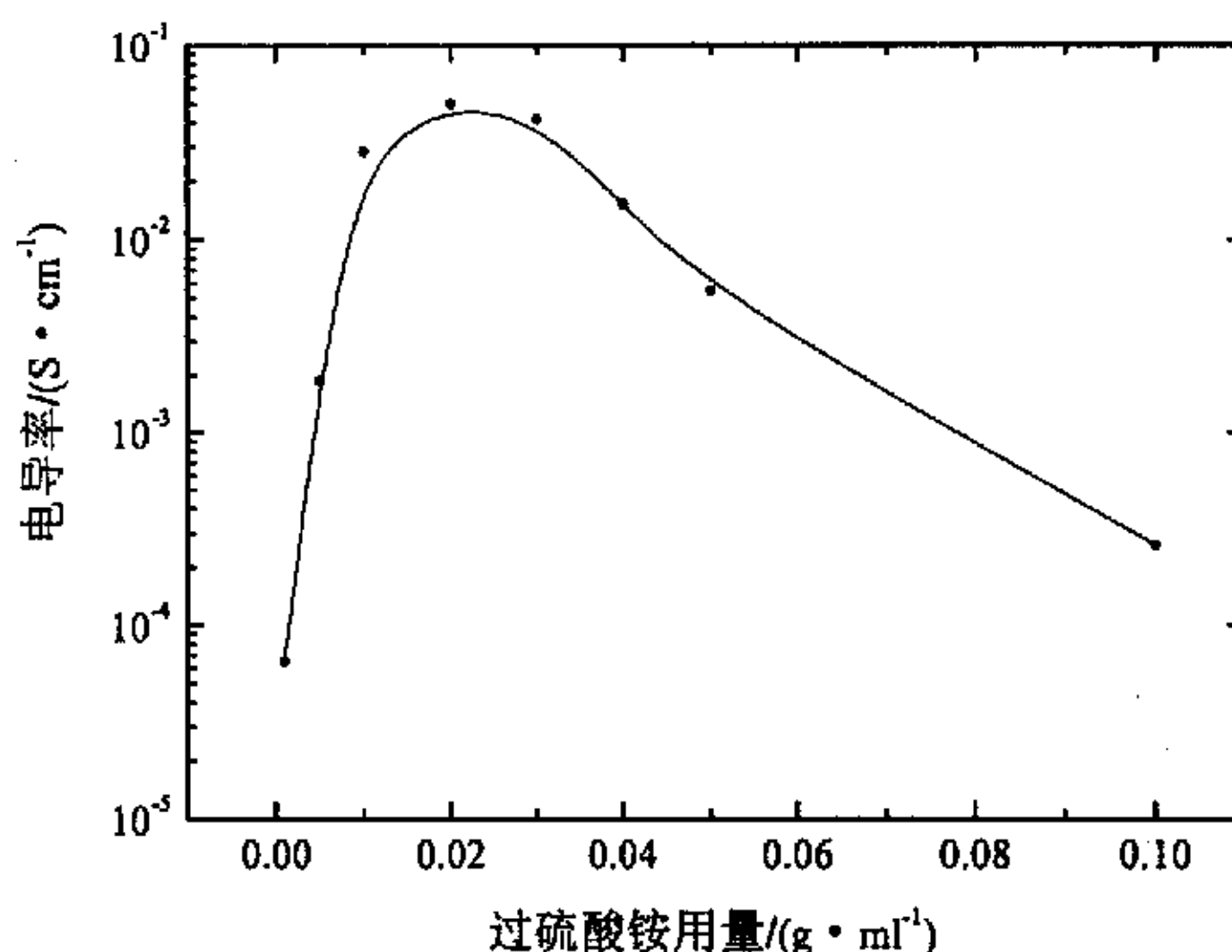


图 3-1 过硫酸铵用量对纤维导电性能的影响

出现这种现象的原因是：纤维所带苯胺单体量一定，当过硫酸铵浓度低时，反应体系的活性中心较少，易于生成导电的高分子量翠绿亚胺结构的聚苯胺，分子链以芳环 1-4 连接为主<sup>[32]</sup>，所以纤维的电导率随着氧化剂浓度的增加而增大。当过硫酸铵浓度很大时，反应的活性中心过多，在单体浓度一定的情况下，不利于生成高分子量的聚苯胺，同时，

过剩的过硫酸铵还会氧化高分子链，使之断裂成小分子<sup>[39]</sup>，导致纤维的电导率下降。将过硫酸铵浓度范围定在  $0.01\sim 0.03\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  之间，能实现较好的导电性能。

### 3.4.2 掺杂剂及其对纤维导电性能的影响

掺杂剂是影响苯胺氧化聚合的一个重要因素，只有掺杂聚苯胺才具有导电性。掺杂剂在聚合反应过程中主要起两个方面的作用：提供反应介质所需的 pH 值和以掺杂的形式进入聚苯胺骨架赋予其一定的导电性。从所查阅的文献知<sup>[27]</sup>，一般所选用的掺杂剂都为质子酸，且都为强酸。因为普通的弱酸离解出的氢质子的能力弱，不能对聚苯胺进行有效地掺杂，因而产物导电性能差。表 3-5 是选择不同的掺杂酸制得的导电纤维的导电性能。从表中可以看出：用硫酸、盐酸作掺杂酸制备的导电纤维其导电性能都较好，而硝酸的则稍差一点。

表 3-5 掺杂酸种类对纤维导电性能的影响

掺杂酸种类	纤维颜色	电导率/( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{SO}_4$	墨绿	$4.122\times 10^{-2}$
$\text{HCl}$	墨绿	$5.018\times 10^{-2}$
$\text{HNO}_3$	墨绿	$2.654\times 10^{-3}$

注：聚合反应条件：苯胺单体浓度  $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，氧化剂  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度  $0.02\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ，掺杂剂浓度  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应温度  $20^\circ\text{C}$ ，反应时间 2 小时。

这是因为硝酸虽为强酸，但由于其本身不稳定，见光或受热容易分解，起不到良好的掺杂作用。硫酸虽然掺杂效果较好，但由于它是非挥发性的质子酸，干燥后它会残留在纤维表面，影响产品质量。因此，本实验选用盐酸为掺杂剂。

聚苯胺的高导电性是由酸中  $\text{H}^+$  离子的掺入引起的。Diarmid<sup>[22]</sup>在用化学氧化法制备聚苯胺时发现，只有在酸性条件下 ( $\text{pH}<3$ )，聚苯胺才呈现较高的导电性。为了探讨酸浓度对聚合反应及纤维导电性能的影响，以浓度为  $0.1\sim 6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸作反应液进行实验，结果如表 3-6、图 3-2 所示：当盐酸浓度为  $1\sim 3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时，纤维的电导率较高；酸浓度过低或过高时，

电导率均较小。并且在实验中还发现，酸浓度很低时，反应速度慢，反应液经过较长时间后才变为黑色，诱导期较长。

表 3-6 盐酸浓度对纤维导电性能的影响

盐酸浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	电导率/(S·cm <sup>-1</sup> )
0.1	$2.781 \times 10^{-4}$
0.25	$3.102 \times 10^{-3}$
0.5	$1.645 \times 10^{-2}$
1	$5.018 \times 10^{-2}$
2	$4.913 \times 10^{-2}$
3	$3.785 \times 10^{-2}$
4	$2.494 \times 10^{-2}$
6	$2.652 \times 10^{-3}$

注：聚合反应条件：苯胺单体浓度  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，氧化剂  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度  $0.02 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ，掺杂剂浓度  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，反应温度  $20^\circ\text{C}$ ，反应时间 2 小时。

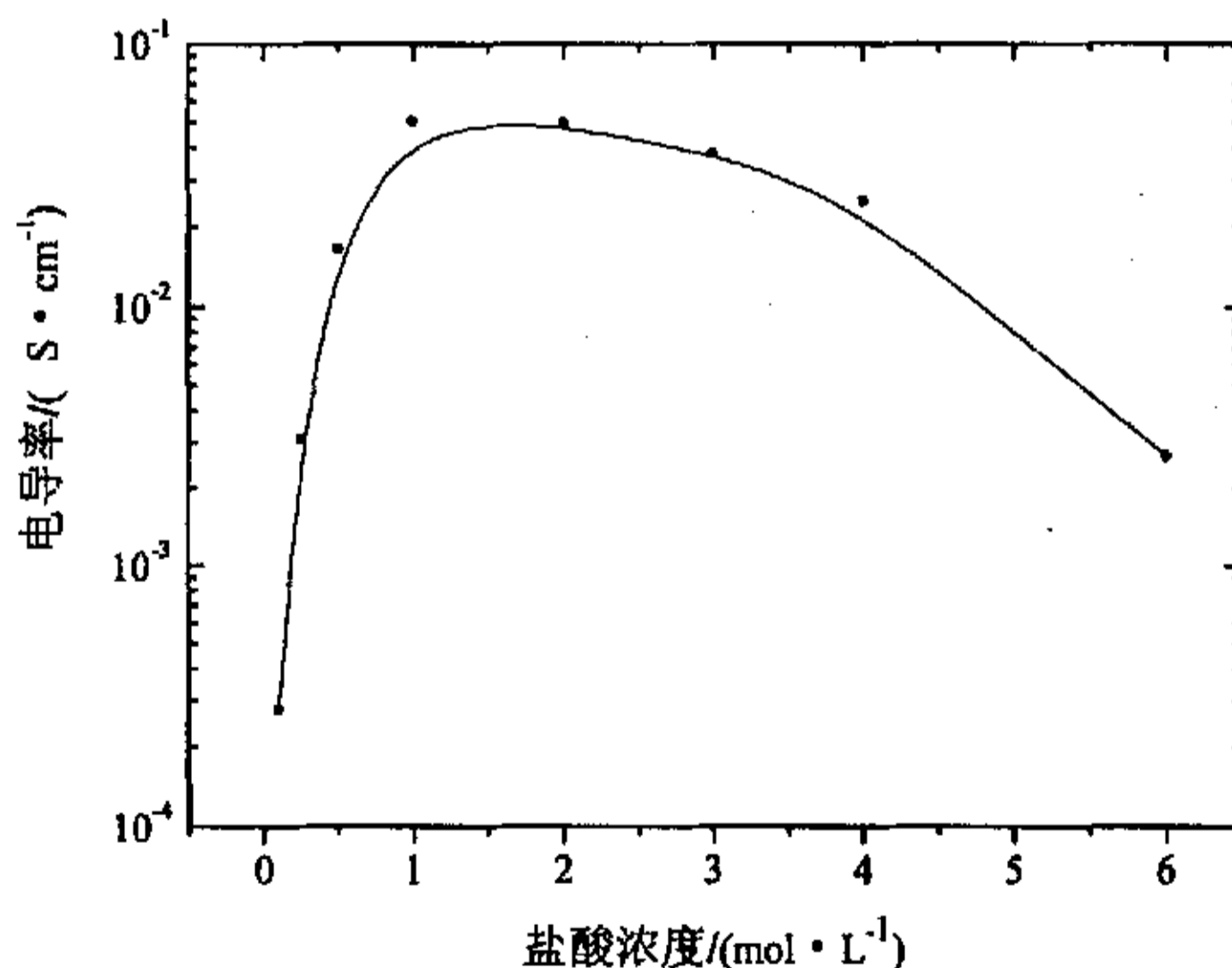


图 3-2 盐酸浓度对纤维导电性能的影响

在聚合过程中，盐酸不仅对聚苯胺起掺杂作用，且还能起到催化剂的作用<sup>[27]</sup>。因而，酸浓度低时，反应速度慢，诱导期长，掺杂百分率很小，达不到聚苯胺所需的掺杂百分率，故纤维的电导率小。但当酸浓度

过大时,会导致盐酸加成物的增加,分子链的共轭程度减弱,出现氯原子在芳环上的取代,造成聚苯胺分子链中醌结构的减少,一定量的醌结构是掺杂聚苯胺导电的重要结构因素<sup>[31]</sup>,因而,纤维的导电性能减弱。因此,要制备导电性能优良的聚苯胺/氨纶复合导电纤维,合成时聚合反应液的酸浓度是个不可忽略的重要因素,选取  $1\sim 3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸溶液为聚合反应液较为适宜。

### 3.4.3 苯胺单体浓度对纤维导电性能的影响

苯胺单体浓度对纤维导电性能的影响如表 3-7、图 3-3 所示:随着苯胺浓度的增加,电导率开始迅速增大,当苯胺单体浓度增大到  $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,电导率达到最大值  $5.018\times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,再增加苯胺单体浓度,对所得导电纤维电导率影响不大。合成时,苯胺单体浓度范围在  $0.20\sim 0.26\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时能制得导电性能良好的复合纤维。

表 3-7 苯胺单体浓度对纤维导电性能的影响

苯胺单体浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	电导率/ $(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
0.014	$1.247\times 10^{-5}$
0.028	$8.993\times 10^{-5}$
0.052	$4.931\times 10^{-4}$
0.104	$1.465\times 10^{-3}$
0.155	$8.219\times 10^{-3}$
0.207	$2.219\times 10^{-2}$
0.233	$3.825\times 10^{-2}$
0.249	$5.018\times 10^{-2}$
0.26	$3.853\times 10^{-2}$
0.267	$1.025\times 10^{-2}$
0.272	$4.936\times 10^{-3}$
0.30	$2.51\times 10^{-3}$

注:聚合反应条件:氧化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度  $0.02\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ,掺杂剂 HCl 浓度  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应温度  $20^\circ\text{C}$ ,反应时间 2 小时。

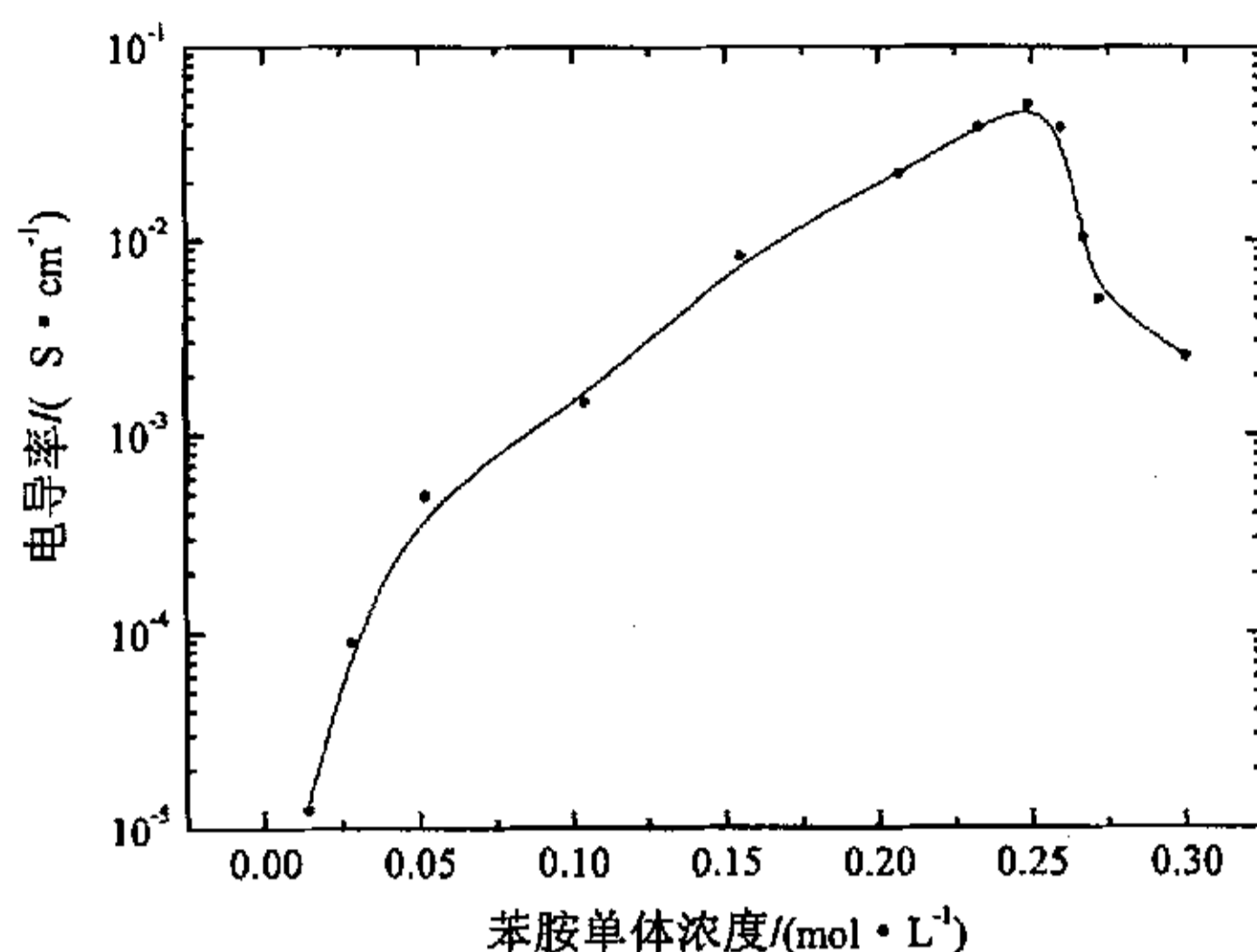


图 3-3 苯胺单体浓度对纤维导电性能的影响

在氧化剂浓度一定时，苯胺单体浓度很低，不利于链增长反应，难以生成高分子量的聚苯胺，而导电聚合物的电导率的大小与其分子链的长度有关。根据量子化学理论<sup>[31]</sup>，共轭分子链越长，其电子激活能越低，在电场的作用下，容易形成载流子，同时，共轭分子链的长度大，也有利于载流子沿分子链迁移。因此，制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维时，苯胺单体浓度是影响纤维导电性能的一个重要因素，不能太低。

但对于一定的引发体系，链增长反应并不会随单体浓度的增加无止境地继续进行下去。在氧化剂过硫酸铵用量一定时，苯胺单体浓度增加到一定程度后，聚苯胺的分子链链长不会继续增长，那么，纤维的电导率也就不会继续增大。而当苯胺单体浓度过大时，容易产生一些副反应<sup>[39]</sup>，不利于形成高导电性的聚苯胺，因而，制得的复合导电纤维导电性能下降。

#### 3.4.4 反应温度对纤维导电性能的影响

反应温度对纤维导电性能的影响情况如表 3-8、图 3-4 所示：在较宽的温度范围(5~30℃)时，所得纤维的导电性能优良，纤维的电导率变化不大。超过 30℃ 后，纤维的导电性能有所下降。

表 3-8 聚合反应温度对纤维导电性能的影响

反应温度/(°C)	电导率/(S·cm <sup>-1</sup> )
5	$3.617 \times 10^{-2}$
10	$4.209 \times 10^{-2}$
15	$4.913 \times 10^{-2}$
20	$5.018 \times 10^{-2}$
25	$4.712 \times 10^{-2}$
30	$3.803 \times 10^{-2}$
40	$8.934 \times 10^{-3}$
60	$2.326 \times 10^{-4}$

注：聚合反应条件：苯胺单体浓度  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，氧化剂  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度  $0.02 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ，掺杂剂 HCl 浓度  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，反应时间 2 小时。

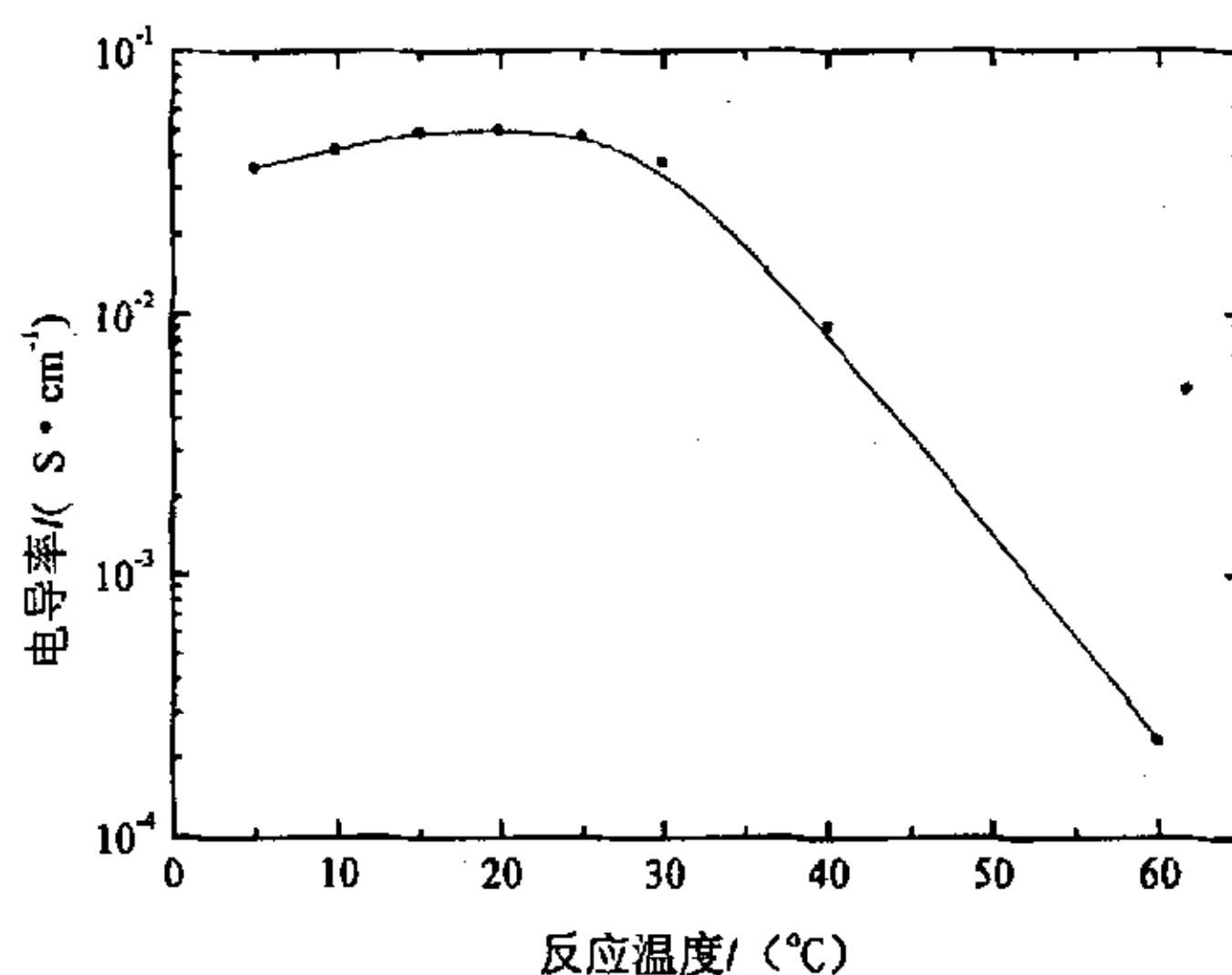


图 3-4 反应温度对纤维导电性能的影响

从实验中观察的聚合反应过程来看，反应温度高时 ( $T > 60^\circ\text{C}$ )，诱导期较短，反应速度较快，氧化剂一经加入，反应液很快变为黑色，且有较多沉淀，反应所得纤维为黑色。这是因为温度高，反应速度快，低聚体来不及向纤维渗透进一步氧化生成高分子量聚苯胺，就从溶液中沉淀出来，于是纤维对聚苯胺的吸附量减少，因此，导电性能下降。同时，本

实验采用过硫酸铵为氧化剂，过硫酸铵最佳的使用温度为 $-10\sim 20^{\circ}\text{C}$ <sup>[40]</sup>，过高的温度使氧化剂的效率降低，这也是所制备的复合导电纤维导电性降低的一个原因。

#### 3.4.5 反应时间对纤维导电性能的影响

表 3-9、图 3-5 反映了不同反应时间下制备的复合导电纤维的电导率：在 0.5~6 小时内聚合所得的纤维导电性能均较优良，聚合反应时间的长短对纤维导电性能影响不大；反应时间的延长对纤维电导率增加的贡献很小；反应时间过长电导率反而呈现下降的趋势。

表 3-9 聚合反应时间对纤维导电性能的影响

反应时间/(h)	电导率/( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
0.5	$3.288\times 10^{-2}$
1	$4.776\times 10^{-2}$
2	$5.018\times 10^{-2}$
4	$4.612\times 10^{-2}$
6	$3.503\times 10^{-2}$
12	$6.741\times 10^{-3}$

注：聚合反应条件：苯胺单体浓度  $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，氧化剂  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度  $0.02\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ，掺杂剂  $\text{HCl}$  浓度  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，反应温度  $20^{\circ}\text{C}$ 。

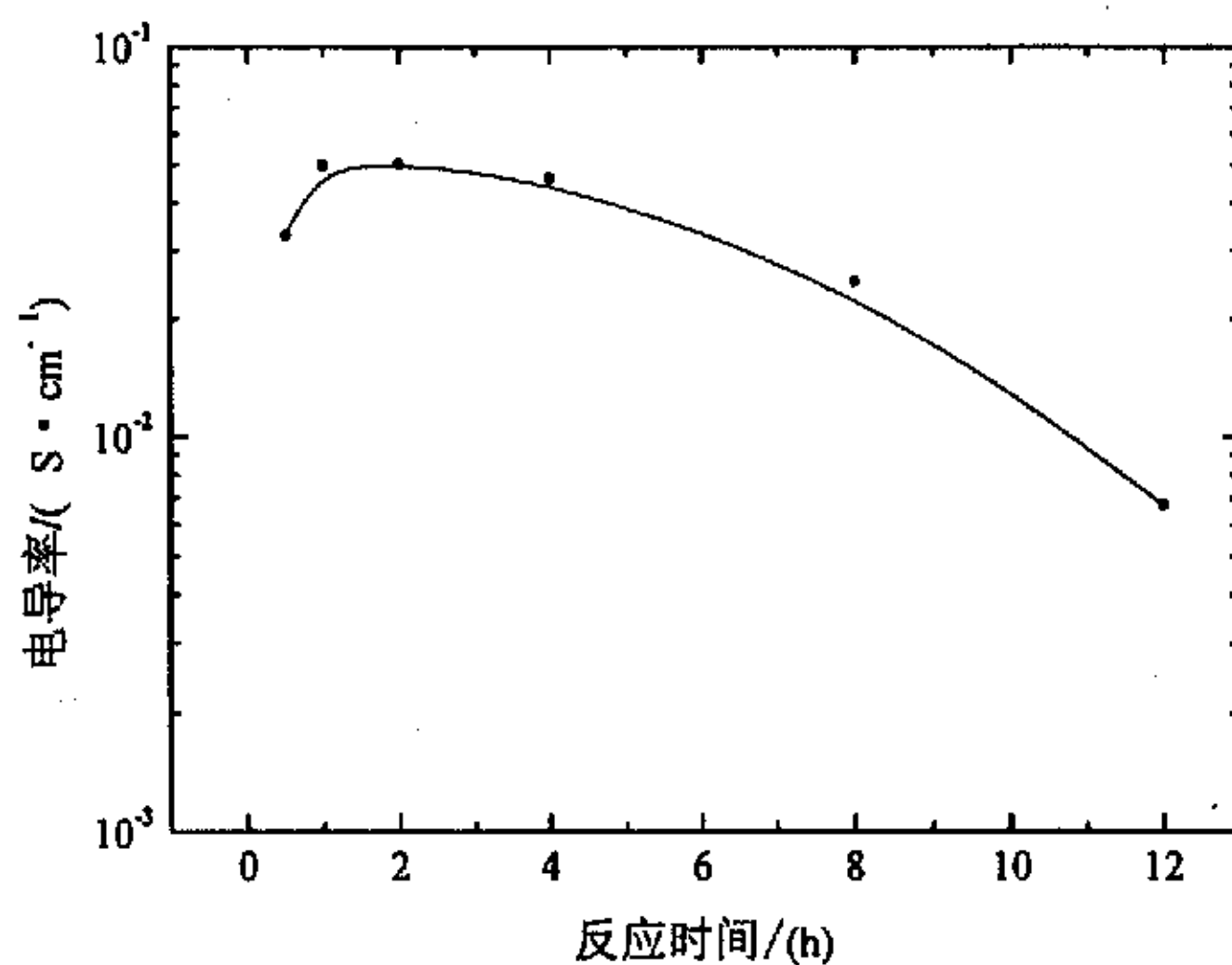


图 3-5 反应时间对纤维导电性能的影响

制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维,在反应前,纤维在苯胺单体溶液中浸泡,充分溶胀,纤维与过硫酸铵的盐酸溶液开始接触,首先在表层发生氧化反应和掺杂,随着反应时间的延长,掺杂率提高,故导电性提高,当表层掺杂率达到极限值后,导电性不会再大幅度提高,继续增加反应时间,氧化剂向纤维内部扩散,使内部也变为部分氧化式并掺杂,增加的主要是导电层的厚度,而导电性提高程度已不显著。反应时间过长,一部分聚苯胺形成全氧化态或发生断裂<sup>[41]</sup>,失去导电性,因此,电导率反倒下降,且由于聚苯胺在纤维上沉积多,纤维的强度也会受到损伤。

因此,应根据实际需要,确定合适的反应时间,调节掺杂层厚度,使纤维具有良好的导电性和强度。本实验将反应时间定在 1~2 小时。

### 3.5 本章小结

1. 采用“现场吸附”聚合法制备导电氨纶纤维,制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维的工艺流程如下:

预处理→烘干→浸泡→聚合吸附→清洗→烘干

2. 通过实验确定出预处理工艺参数:采用精炼剂 W100 的水溶液为预处理液,浓度为  $1\sim 2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,浴比为 1: 50。采用该工艺,能去除掉纤维上所带的大部分油剂。并通过实验比较得知:以经去油处理的纤维为基质所制得的复合导电纤维导电性要优于未经去油处理的纤维。

3. 通过实验分析,将预浸泡时间定在 2 小时。

4. 实验分析得出聚合反应各工艺参数的选择:

(1) 氧化剂、掺杂剂种类不同时,所制备的纤维的导电性能会产生较大的差异。选用过硫酸铵为氧化剂、盐酸为掺杂剂,可以制备出导电性能良好的导电纤维。

(2) 氧化剂用量(即过硫酸铵用量)、掺杂剂浓度(即盐酸浓度)、苯胺单体浓度对纤维导电性能均有较大的影响,而反应时间、反应温度在较宽的范围内对纤维的导电性影响不大。

(3) 聚合反应各工艺参数的合适范围:

过硫酸铵用量:  $0.01\sim 0.03\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

盐酸浓度:  $1\sim 3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

苯胺单体浓度:  $0.20\sim 0.26\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

反应温度:  $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ (室温下)

反应时间: 1~2 小时

## 第四章 聚苯胺/氨纶复合导电纤维制备工艺优化

在上一章中,分析了各工艺参数对复合导电纤维导电性能的影响情况。在此基础上,还需要通过下一步的实验对各工艺参数做进一步的探讨,以得出一个“最佳值”。在本课题中,所制备的聚苯胺/氨纶复合导电纤维的电导率是衡量纤维好坏的主要评价标准;另外,为保证所制备的复合导电纤维能顺利地运用于实际生产中,纤维的物理机械性能(断裂强度、断裂伸长率)也同样应该作为衡量“最佳值”的指标。因此,这就成了一个多因素多目标的复杂问题,本课题采用二次通用旋转组合设计方法设计实验方案。

由上一章的分析得知:过硫酸铵用量、盐酸浓度、苯胺单体浓度是影响导电氨纶纤维导电性能的主要因素,并且确定了其取值范围。本章将在此基础上,利用通用旋转组合设计方法进一步优化此三种重要因素,找到可行域内的最佳参数值,以获得性能最佳的导电纤维。

### 4.1 最优化设计方法概述

优化设计(Optimal Design)是近年来在现代计算机已得到广泛应用的基础上发展起来的一门新的学科,是根据最优化原理和方法,综合各方面的因素,以人机配合方式或“自动探索”方式,在计算机上进行的半自动或自动设计,以选出在现有的工程条件下的最佳设计方案的一种现代设计方法。设计上的“最优值”是指在一定条件(各种设计因素)影响(限制)下所能得到的最佳设计值。

概括起来,最优化设计包括以下两部分内容:

(1) 将设计问题的物理模型转变为数学模型。建立数学模型时要选取设计变量,列出目标函数,给出约束条件。目标函数是设计问题中所要求的最优指标与设计变量之间的函数关系式。

(2) 采用适当的最优化方法,求解数学模型。这可归结为在给定的条件(例如约束条件)下目标函数的极值或最优值问题。

但在纺织生产中,经常由于对象本身机理不是很清楚,无法直接由数学方法进行描述并建立数学模型。因此,要通过一定量的实验得到一

些实验数据，构造一类函数逼近这些实验数据，然后再根据函数求最优解。具体包括以下几项内容：

1. 设计实验方案，进行实验获得实验数据。
2. 求出各变量因子和评定指标之间的高精度回归方程。
3. 根据优化因子间的具体情况，建立优化数学模型。
4. 对数学模型进行求解。
5. 通过实验对最优化结果进行验证、分析。

#### 4.1.1 实验方案的设计

近代回归设计主要包括回归正交设计、回归旋转设计、D-最优设计等。其中回归正交设计试验次数少、计算简便、消除了回归系数间的相关性。回归旋转设计主要特点是其一方面保留了回归正交设计的优点（减少实验次数、计算简便、消除了回归系数间的相关性），另一方面又能使二次设计具有旋转性，能使与试验中心点距离相等点上的预测值的方差相等，从而克服回归正交设计的预测值的方差依赖于实验点在因子空间中的位置的缺点，排除一部分误差干扰，使实验者能根据预测值直接寻找最优区域<sup>[42-44]</sup>。

本实验因预先不知道最优工艺条件是在因素空间的哪一个方向出现，所以，为了提高预报精度采用二次通用旋转组合设计的方法进行实验设计和分析。

#### 4.1.2 高精度回归方程的求取

回归方程的建立基于最小二乘法，要求各方案内获得的原始数据满足正态分布，方案间数据满足独立性、方差一致性。另外，由于实验条件、方法和随机误差的影响，方案内的原始数据应首先剔除异常值。因此，求取高精度回归方程的统计分析步骤如下：

1. 确定实验方案，安排实验，获取原始数据。
2. 对各方案内的原始数据进行剔除异常值处理（极值偏差法<sup>[45]</sup>），并对剔除异常值后的数据进行正态性检验（W 检验<sup>[46]</sup>）；对剔除异常值后的各方案间数据进行方差一致性检验（Bartlett 法<sup>[47]</sup>）。
3. 将各方案内某指标数据求取平均值后，按最小二乘法计算回归系

数；检验回归系数的显著性。

#### 4. 回归方程显著性检验。

首先进行拟合度检验（即 F1 检验），若 F1 检验结果显著，则说明实验中还有不可忽略的因子对实验结果产生影响，那就需要进一步考察原因，改变二次回归模型；若 F1 检验不显著，就可以进一步用显著性检验（即 F2 检验）对方程的显著性进行检验。

5. 利用所求得的高精度回归方程绘制三维曲线，并进行分析讨论。

#### 4.1.3 建立优化数学模型

本课题是多目标函数的优化问题，采用统一目标法中的目标规划法<sup>[44]</sup>来建立数学模型，其形式如下：

求：  $X = [X_1, X_2, \dots, X_n]^T \in R^n$

使：  $\min F(X) = \min \{ \sum [F_j^{(0)}(X)/f_j^{(0)} - 1]^2 \} \quad (j=1,2,\dots,q)$

受约束于：  $g_u(X) \geq 0 \quad (u=1,2,\dots,m)$

其中：  $X_1, X_2, \dots, X_n$  为设计变量，  $X$  为设计变量组成的  $n$  维列向量，“ $T$ ”为转置符，  $R^n$  为欧式空间；  $F_1(X), F_2(X), \dots, F_q(X)$  为  $q$  个分目标，  $f_j^{(0)} (j=1,2,\dots,q)$  为分目标  $F_j(X)$  的理想最优值；  $g_1(X), g_2(X), \dots, g_m(X)$  为  $m$  个约束函数。

显然，当  $F(X)$  达到最小时，即意味着各项目标函数分别达到其理想最优值。此法的关键在于确定理想最优值  $f_j^{(0)}$ 。

#### 4.1.4 优化数学模型求解

本课题选择随机方向搜索法<sup>[43]</sup>求解优化数学模型，因为本课题仅涉及小型且仅有不等式约束问题。该法在求解中小型问题时很有效，且对目标函数的性态无特殊要求，程序结构简单，使用方便。

随机方向搜索法的基本思想是：在约束可行域内选择一个初始点  $X^{(0)}$ ，在不破坏约束的条件下以合适的步长  $a^{(0)}$  沿  $X^{(0)}$  点周围几个不同的方向进行若干次搜索，并计算各方向上等距离点的函数值，找出其中的最小值  $F(X^{(1)})$ ，若  $F(X^{(1)}) < F(X^{(0)})$ ，则继续沿  $(X^{(1)} - X^{(0)})$  以适当的步长向前搜索，否则应缩短步长  $a^{(0)}$ ，直至取得好的约束点，如此循环下去，直至达到精度要求，即可结束迭代计算。

#### 4.1.5 最优结果实验验证

由以上步骤计算出“最优解”，但该“最优解”是否能够真正满足实际生产的需要，还需要进一步进行检验。在上述方法求得的最优解的条件下进行实验，如果实验结果接近或者优于理论计算值，则可以认为在该实验条件下的优化达到了目的，结果可靠。

### 4.2 制备工艺参数的优化设计

#### 4.2.1 实验设计

在第三章中，通过实验考察了影响纤维导电性能的因素，并且确定了对纤维导电性能影响显著的因素及各因素在实验中的适宜范围。本节在此基础上，将显著影响实验结果的因素(过硫酸铵用量、盐酸浓度、苯胺单体浓度)定为因子  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ ，采用三因子二次通用旋转组合设计安排实验( $p=3$ )，建立因子与目标之间的关系式。回归方程的基本模型为：

$$y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_{11}X_1^2+b_{22}X_2^2+b_{33}X_3^2+b_{12}X_1X_2+b_{13}X_1X_3+b_{23}X_2X_3$$

在实验设计时，为了满足非退化条件，只要使所有实验点不在同一球面上即可，最简单的情况就是所有实验点分布在两个球面上。而为了满足旋转性条件，最简单的情况是  $N$  个实验点中的  $m_0$  个集中在半径为  $\rho_0=0$  的球面上，剩下的均匀分布在半径为  $\rho \neq 0$  的球面上。因此，组合设计的实验次数为：

$$N=m_c+2p+m_0$$

其中， $N$ -根据通用旋转组合设计的实验次数

$m_c$ -分布在半径为  $\rho_c=\sqrt{p}$  的球面上的点数

$m_0$ -分布在半径为  $\rho_0=0$  的球面上的点数

$p$ -通用旋转组合设计的因子数，本实验中  $p=3$

依据本实验的具体情况，在  $m_c=2^p$  的情况下，根据旋转性要求确定  $\gamma=2^{p/4}$ ，本实验中  $\gamma=1.682$ 。再根据通用性的要求，适当选取中心点实验次数，二次通用旋转组合设计三因子情况下，中心点实验次数  $m_0=6$ 。所以，本实验的总实验次数为  $N=m_c+2p+m_0=8+6+6=20$ 。

对各因子进行编码：

$Z_j$ : 因子

$Z_1$ : 过硫酸铵用量( $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ )

$Z_2$ : 盐酸浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$Z_3$ : 苯胺单体浓度( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$Z_{1j}$ ,  $Z_{2j}$  为第  $j$  个因子的上下限, 在第三章中得出, 各因子的上下限为:

过硫酸铵浓度:  $0.01\sim 0.03\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

盐酸浓度:  $1\sim 3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

苯胺单体浓度:  $0.20\sim 0.26\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

计算零水平和变化区间

$$Z_{0j} = (Z_{1j} + Z_{2j}) / 2$$

$$\Delta j = (Z_{2j} - Z_{0j}) / \gamma$$

$$X_j = (Z_j - Z_{0j}) / \Delta j$$

编制因子水平编码表 4-1。

表 4-1 旋转设计的因子编码表

$X_{aj}$	$Z_1/(\text{g}\cdot\text{ml}^{-1})$	$Z_2/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$Z_3/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
$+\gamma$ (上星号臂)	0.03	3	0.26
$+1$ (上水平)	0.026	2.6	0.248
0(零水平)	0.02	2	0.23
$-1$ (下水平)	0.014	1.4	0.212
$-\gamma$ (下星号臂)	0.01	1	0.20

实验方案见表 4-2。

#### 4.2.2 实验结果

按照上述旋转组合设计表中所述条件进行实验, 并对实验所得复合导电纤维的电导率、物理机械性能进行测量, 对所得数据进行汇总和分析处理。结果表明, 各方案内指标数据均在一定程度上满足正态性分布, 方案间相应指标数据也都在一定程度上满足方差一致性, 取其平均值。实验结果见表 4-3。

表 4-2 三因子二次通用旋转组合设计结构矩阵表

实验号	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_1X_2$	$X_1X_3$	$X_2X_3$	$X_1^2$	$X_2^2$	$X_3^2$
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1
3	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1
4	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
5	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1
6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1
7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1
8	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
9	1	1.682	0	0	0	0	0	2.828	0	0
10	1	-1.682	0	0	0	0	0	2.828	0	0
11	1	0	1.682	0	0	0	0	0	2.828	0
12	1	0	-1.682	0	0	0	0	0	2.828	0
13	1	0	0	1.682	0	0	0	0	0	2.828
14	1	0	0	-1.682	0	0	0	0	0	2.828
15	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表 4-3 实验结果

实验号	电导率 $/(S \cdot cm^{-1})$	断裂强度 $/(cN \cdot dtex^{-1})$	断裂伸长率 $/(%)$
1	$3.75 \times 10^{-2}$	0.98	821.1
2	$1.84 \times 10^{-2}$	1.1	754.6
3	$4.38 \times 10^{-2}$	0.89	878.4
4	$2.76 \times 10^{-2}$	1.04	776.8
5	$3.58 \times 10^{-2}$	0.99	819.4
6	$4.95 \times 10^{-2}$	0.85	917.5
7	$1.93 \times 10^{-2}$	1.12	751.8
8	$3.87 \times 10^{-2}$	0.91	893
9	$2.56 \times 10^{-2}$	1.05	786.5
10	$3.84 \times 10^{-2}$	0.94	839.7
11	$4.91 \times 10^{-2}$	0.82	917.5
12	$4.04 \times 10^{-2}$	0.88	861.4
13	$2.8 \times 10^{-2}$	1.12	805.7
14	$3.28 \times 10^{-2}$	1.03	825.8
15	$5.13 \times 10^{-2}$	0.95	926.7
16	$5.02 \times 10^{-2}$	0.92	908.4
17	$5.15 \times 10^{-2}$	0.86	915.6
18	$5.16 \times 10^{-2}$	0.84	917.2
19	$5.03 \times 10^{-2}$	0.88	903.1
20	$5.24 \times 10^{-2}$	0.8	922.8

表 4-4 初次计算各目标的回归系数

回归系数 目标	$b_0$	$B_1$	$b_2$	$b_3$	$b_1b_2$	$b_1b_3$	$b_2b_3$	$b_1^2$	$b_2^2$	$b_3^2$
电导率	5.1247	-0.2748	0.1935	-0.043	-0.535	0.855	0.1075	-0.6995	-0.2487	-0.7561
断裂强度	0.8748	0.0238	-0.0103	0.0169	0.0425	-0.0775	-0.005	0.0436	-0.0076	0.0719
断裂伸长率	915.9167	-17.5925	7.8312	-7.3188	-21.45	50.925	1	-38.1043	-11.1064	-36.6368

表 4-5 检验和剔除后各目标最终回归系数

回归系数 目标	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_1b_2$	$b_1b_3$	$b_2b_3$	$b_1^2$	$b_2^2$	$b_3^2$
电导率	5.1247	-0.2748	0.1935	0	-0.535	0.855	0	-0.6995	0.2487	-0.7561
断裂强度	0.8748	0.0238	0	0.0169	0.0425	-0.0775	0	0.0436	0	0.0719
断裂伸长率	915.9167	-17.5925	7.8312	0	-21.45	50.925	0	-38.1043	-11.1064	-36.6368

表 4-6 各目标回归方程显著性检验结果

指标	F <sub>1</sub>	拟和情况	F <sub>2</sub>	显著性
电导率	8.0792<10.97 (α=0.01)	良好	83.4151>3.02 (α=0.05)	显著
断裂强度	0.2437<10.97 (α=0.01)	良好	10.5695>3.02 (α=0.05)	显著
断裂伸长率	4.7804<10.97 (α=0.01)	良好	33.4605>3.02 (α=0.05)	显著

表 4-7 各目标的有效回归方程

指标	有效回归方程
电导率	$Y=5.1247-0.2748x_1+0.1935x_2-0.535x_1x_2+0.8850x_1x_3-0.6995x_1^2-0.2487x_2^2-0.7561x_3^2$
断裂强度	$Y=0.8748+0.0238x_1+0.0425x_1x_2-0.0775x_1x_3+0.0436x_1^2+0.0719x_3^2$
断裂伸长率	$y=915.9167-17.5925x_1+7.8312x_2-21.4500x_1x_2+50.9250x_1x_3-38.1044x_1^2-11.1064x_2^2-36.6368x_3^2$

### 4.2.3 回归方程的求解及回归方程显著性检验

利用最小二乘法, 计算得各指标函数的回归系数, 见表 4-4。

对各指标的回归系数进行显著性检验, 经检验剔除后, 最终回归系数见表 4-5。

对各回归方程进行显著性检验, 结果见表 4-6。

各指标最终回归方程见表 4-7。

## 4.3 结果分析

根据上节所求出的有效回归方程, 采用计算机绘图软件 Matlab, 分别绘制出氧化剂用量、掺杂酸浓度、苯胺单体浓度三因素与各指标(纤维电导率、断裂强度、断裂伸长率)之间的三维曲面图。见图 4-1 至图 4-9, 并分析其中的变化规律。

### 4.3.1 对电导率的影响

从图中综合分析可见: 在讨论范围内, 电导率随氧化剂用量的增大而先增大后减小; 随掺杂酸浓度的增加先增大后略有减小; 随苯胺单体浓度的增加先增大后减小。这说明在制备导电纤维时, 氧化剂用量、掺杂酸浓度、苯胺单体浓度都应适量, 太大、太小都会减弱纤维的导电性能。

### 4.3.2 对断裂强度的影响

在讨论范围内, 当氧化剂用量在零水平左右时, 强力最小; 掺杂酸浓度越大, 对纤维损伤越厉害, 即强度越小; 纤维的断裂强度随着苯胺单体浓度的增加先减小后增大, 在水平为 0.5 时, 强度最小。

### 4.3.3 对断裂伸长率的影响

在讨论范围内, 各因素对纤维断裂伸长率的影响情况与对断裂强度的影响刚好相反。随氧化剂用量和苯胺单体浓度的增大先增大后减小; 随掺杂酸浓度的增大而增大。

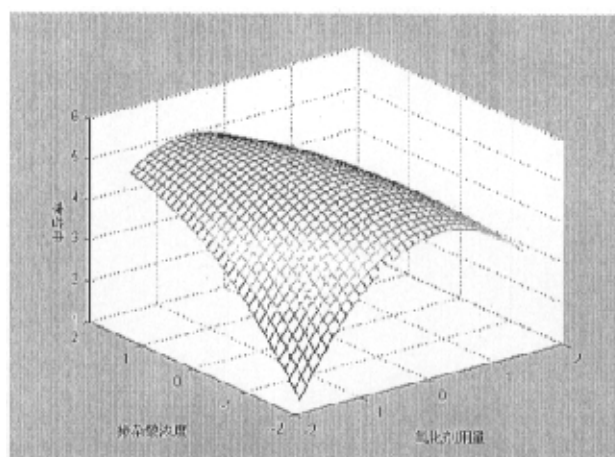


图 4-1

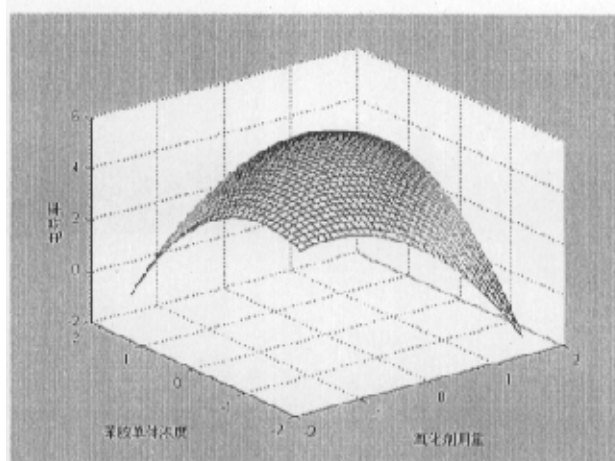


图 4-2

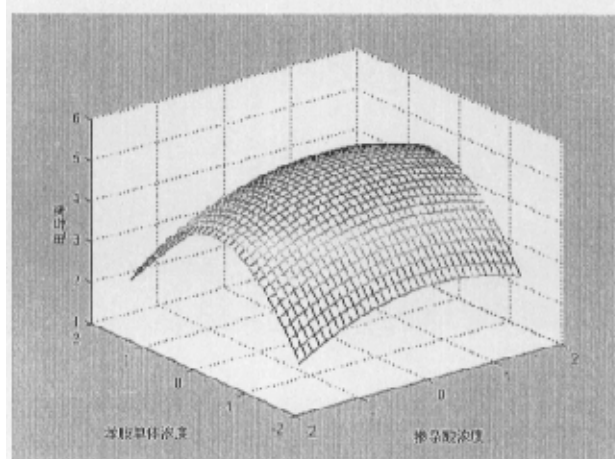


图 4-3

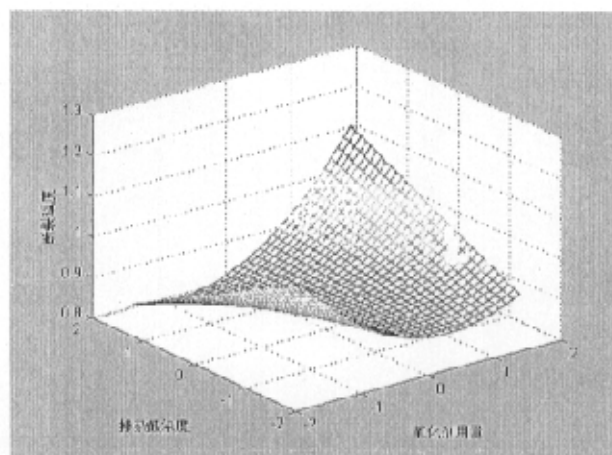


图 4-4

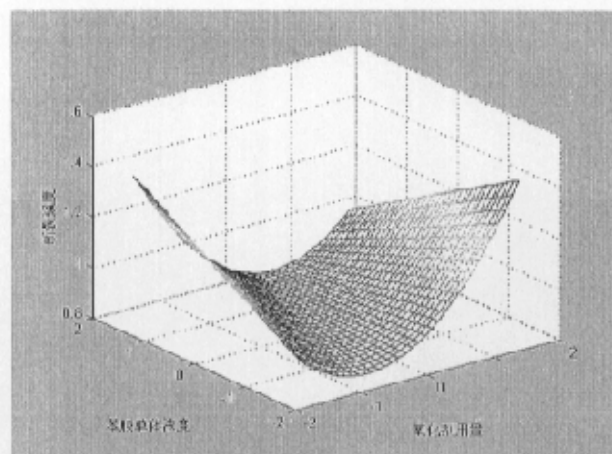


图 4-5

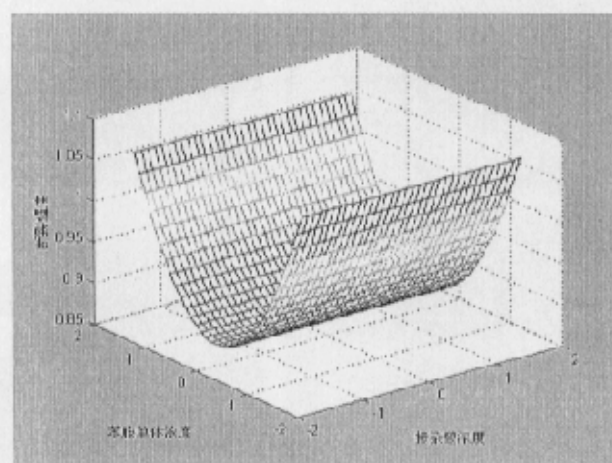


图 4-6

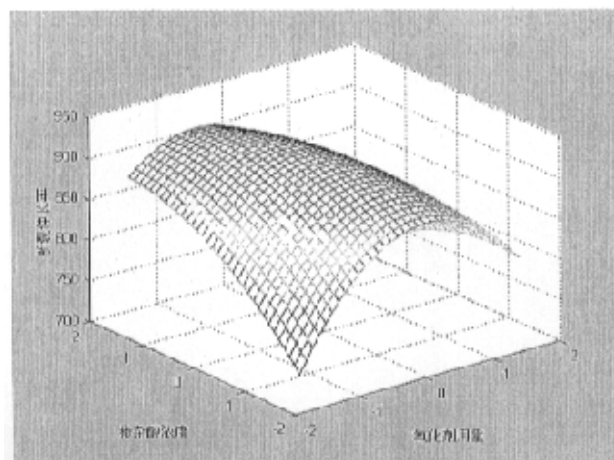


图 4-7

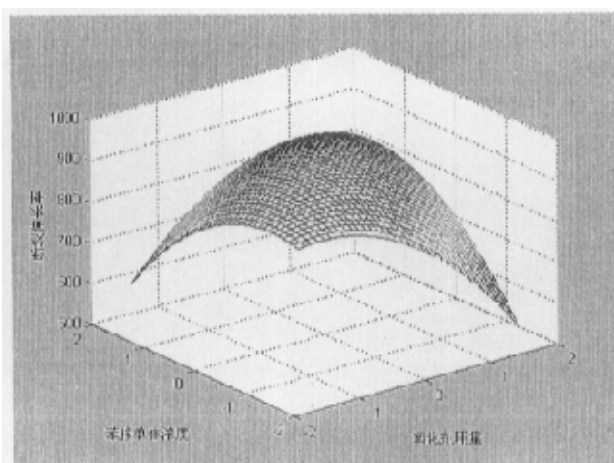


图 4-8

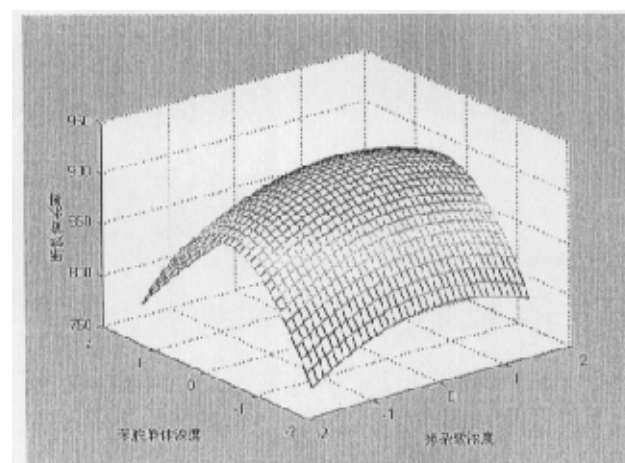


图 4-9

以上只是粗略地分析了各因子对各目标的影响情况，各因子对各目标的影响是很复杂的，并且因子间也存在相互作用，单独探讨某一因子对某一目标的影响有一定的困难。本实验有三个目标函数，各因素对每个目标的影响情况均不同，因此，各个目标函数不能同时达到最优，这就需要综合考虑各目标，在各目标的最优值之间进行协调，相互之间做出让步，以便取得整体最优方案。下一节将对这个问题进行讨论分析。

#### 4.4 参数优化及结果验证

##### 4.4.1 参数优化

由前面分析得知，不同目标对各因子取值的要求并不是同步的，本节就此问题进行工艺参数的优化，综合考虑各目标，找出合理的“最佳”工艺参数。本实验的主要目的是制备导电性能优良的纤维，因此，在进行优化时，电导率是主要考查指标，而将断裂强度、断裂伸长率作为约束条件。为保证实际生产中的可运用性，断裂强度应不小于 0.80cN/dtex；断裂伸长率大于或等于 700%。

目标函数如下：

$$dd(x)=5.1247-0.2748x_1+0.1935x_2-0.535x_1x_2+0.8850x_1x_3-0.6995x_1^2-0.2487x_2^2-0.7561x_3^2$$

$$ql(x)=0.8748+0.0238x_1+0.0425x_1x_2-0.0775x_1x_3+0.0436x_1^2+0.0719x_3^2$$

$$sc(x)=915.9167-17.5925x_1+7.8312x_2-21.4500x_1x_2+50.9250x_1x_3-38.1044x_1^2-11.1064x_2^2-36.6368x_3^2$$

建立优化数学模型：

$$\text{求： } X=[X_1, X_2, X_3]^T \in R^3$$

$$\text{使 } \min F(X) = \min \{ \sum [F_j^{(0)}(X)/f_j^{(0)} - 1]^2 \} \quad (j=1,2,3)$$

其中， $f_j^{(0)}$ 为各考察指标实验结果中的最优值；在本实验中，考察指标为复合导电纤维的电导率，根据实验结果，将 $f_j^{(0)}$ 定为 6。

$$\text{受约束于 } g_1(x): -1.682 \leq x_1 \leq 1.682$$

$$g_2(x): -1.682 \leq x_2 \leq 1.682$$

$$g_3(x): -1.682 \leq x_3 \leq 1.682$$

$$g_4(x): ql(x) \geq 0.80$$

$$g_5(x): sc(x) \geq 700\%$$

采用随机方向搜索法求解上述数学模型,程序清单见附录。结果如下:

$$x=[x_1, x_2, x_3]=[-0.7495, 0.8203, -0.2263]$$

经解码得到最优工艺参数为:

$$z=[z_1, z_2, z_3]=[0.0155, 2.4922, 0.226]$$

即,氧化剂用量:  $0.016\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

掺杂酸浓度:  $2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

苯胺单体浓度:  $0.23\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

由最优工艺参数值计算得到各目标的值为:

电导率:  $5.37 \times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

断裂强度:  $0.85\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$

断裂伸长率: 927%

#### 4.4.2 实验验证

根据计算出的最优工艺参数进行实验,得到实验结果如下:

电导率:  $5.42 \times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

断裂强力:  $0.91\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$

断裂伸长率: 907.6%

与理论计算值相差不大,参数优化所得的优化工艺在一定的误差范围内是可信的。

#### 4.5 本章小结

本章依据二次通用旋转组合设计的方法进行实验方案设计、实验、实验结果处理分析,得到如下结论:

1. 在各反应条件中,氧化剂用量、掺杂酸浓度、苯胺单体浓度对所制得的聚苯胺导电复合纤维的各项性能的影响显著,属于重要的工艺参数。

2. 对实验数据进行分析,建立了纤维的电导率、断裂强度及断裂伸长率等三个指标与上述三个因素之间的有效回归方程:

$$\begin{aligned} dd(x) = & 5.1247 - 0.2748x_1 + 0.1935x_2 - 0.535x_1x_2 + 0.8850x_1x_3 - 0.6995x_1^2 \\ & - 0.2487x_2^2 - 0.7561x_3^2 \end{aligned}$$

$$ql(x)=0.8748+0.0238x_1+0.0425x_1x_2-0.0775x_1x_3+0.0436x_1^2+0.0719x_3^2$$

$$sc(x)=915.9167-17.5925x_1+7.8312x_2-21.4500x_1x_2+50.9250x_1x_3$$

$$-38.1044x_1^2-11.1064x_2^2-36.6368x_3^2$$

3. 采用随机方向搜索法对参数进行优化, 得到最佳工艺条件:

氧化剂用量:  $0.016\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

掺杂酸浓度:  $2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

苯胺单体浓度:  $0.23\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

并通过实验进行验证, 所得实验结果与优化计算理论值相差不大。

## 第五章 聚苯胺/氨纶复合导电纤维的结构与性能

在第三章和第四章中,分析了聚合反应中各种因素对聚苯胺/氨纶复合导电纤维的导电性能的影响,探索了最佳的工艺条件,从而利用“现场”吸附聚合法制备了导电性能优良的聚苯胺/氨纶复合导电纤维。在本章中,将利用扫描式电子显微镜(SEM)、生物显微镜、红外光谱分析(FTIR)以及对纤维主要物理机械性能的测定等,对所制备的导电纤维的结构与性能进行研究,为此种纤维的开发和应用提供必要的依据。

另外,本课题所制备的导电氨纶纤维,是为了利用它在拉伸状态下电导率会产生变化这一特点,将其应用于智能纺织品领域,因此,观察分析聚苯胺/氨纶复合导电纤维在拉伸状态时的结构和性能变化,尤其是找出电导率的变化规律,尤为必要。本章也将对这个问题进行讨论。

### 5.1 实验

#### 5.1.1 药品及材料

Lycra<sup>®</sup>, 细度为 40dtex。

苯胺(aniline) A.R.

丙酮(acetone) A.R.

盐酸(hydrochloric acid) A.R.

过硫酸铵(ammonium persulfate) A.R.

#### 5.1.2 导电纤维的制备

见第三章、第四章。

#### 5.1.3 扫描电子显微镜测试(SEM)

取导电纤维样品,镀金后于扫描电子显微镜下观察导电纤维表面状态,拍照。并对其伸长到 100%时的表面状态进行观察、拍照。所用扫描电子显微镜名称及技术指标如下:

仪器名称:数字化、低真空 JSM-5600LV Scanning Electron Microscope

生产商: JEOL 日本电子株式会社

技术指标: 分辨率: 高真空状态 3.5nm; 低真空状态 4.5nm

放大倍数: 18 倍-30 万倍

低真空路：1-270P

图像纪录：1280×960Pixeis, 2560×1920Pixeis

纪录方式：照相纪录、照片打印、CD-R、软盘存储、英特网网上传输

#### 5.1.4 生物显微镜测试

(1)取一束纤维，用手扯法整理平整，用 50%酒精浸润后取出，搓捻 2~3 次，再放入 75%酒精中浸润，取出搓捻。

(2)用同样方法将试样放在胶棉液溶液中反复处理数次，取出后晾干，得到较为硬挺的棒状试样。

(3)把棒状试样放入蜡模中，往蜡模中倒入即将凝固的石蜡溶液，冷却凝固石蜡块，试样包埋在石蜡中。

(4)用手摇切片机切取适当厚度的连续的带纤维的蜡片。在载玻片上涂上一层蛋白甘油，将连续石蜡片平放在载玻片上，稍微加温，使石蜡融化，纤维切片平贴在载玻片上。

(5)将做好的纤维切片置于生物显微镜下观察纤维的截面形态，并拍照。所用显微镜名称及技术指标如下：

仪器名称：三目生物显微镜

生产商：上海光学仪器五厂

型号：XSP-8CA

技术指标：16×40(16 为目镜倍数，40 为物镜倍数)

拍摄相机：Nikon Coolpix 4500, 400 万像素。

#### 5.1.5 红外光谱分析

样品用衰减全反射法(ATR)进行观察。所用仪器名称及技术指标如下：

仪器名称：傅立叶红外-拉曼光谱仪

仪器型号：NEXUS-670

生产厂商：美国 Nicolet 公司

光谱范围：红外 7400-350cm<sup>-1</sup>

拉曼 3600-100cm<sup>-1</sup>

分辨率： $<0.09\text{cm}^{-1}$

主要用途：用于鉴别和分析物质结构

### 5.1.6 纤维应力-应变实验

用 XQ-1 型纤维强伸度仪测试聚合反应前后单丝的力学性能，拉伸速度为  $100\text{mm/min}$ ，夹持长度为  $10\text{mm}$ 。测试条件：温度  $20^\circ\text{C}$ ，湿度  $60\%$ 。

纤维的断裂强度计算公式为：

断裂强度( $\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$ )=断裂强力( $\text{cN}$ )/单丝纤度( $\text{dtex}$ )

### 5.1.7 导电纤维拉伸状态下的电导率测定

在 HD021 型电子单纱强力仪上将纤维分别拉伸至  $10\%$ ， $20\%$ ， $50\%$ ， $100\%$ ， $150\%$ ， $200\%$ ，测定其电阻值。另外，对纤维在小变形情况下的电阻值也进行测定。

根据电导率计算公式  $\sigma = l / (R \cdot A)$  计算电导率。

## 5.2 结果与分析

### 5.2.1 聚苯胺/氨纶复合导电纤维的形态结构

用现场吸附聚合法制备的聚苯胺/氨纶复合导电纤维，聚苯胺是仅仅吸附在氨纶纤维的表面，还是渗入纤维内部？吸附在氨纶纤维上的聚苯胺是以薄膜态覆盖在纤维上，还是以粉末状粘附在纤维表面？这是人们感兴趣的问题，因为这两点关系到纤维基体对聚苯胺的吸附牢度问题，也是现场吸附聚合法制备导电纤维材料的技术关键。

为探讨以上两点问题，本课题对聚苯胺/氨纶复合导电纤维的表面形态及其截面形态进行观察分析。

扫描电子显微镜(SEM)的最大特点是焦深大，图像富有立体感，并且放大倍数范围广，适合于表面形貌的研究。因此，本实验采用扫描电子显微镜对纤维的表面形态进行观察分析。图 5-1 是聚苯胺/氨纶复合导电纤维表面的扫描电镜照片。从图中可以看出：纤维表面布满了许多的聚苯胺微粒，聚苯胺以薄膜状均匀地覆盖在氨纶纤维表面，形成致密的导电层，表面光滑。因此，纤维表面沉积的聚苯胺粒子间能够相互充分接触，在复合材料中形成导电通路<sup>[48]</sup>，从而使纤维的具有较好的导电性能。

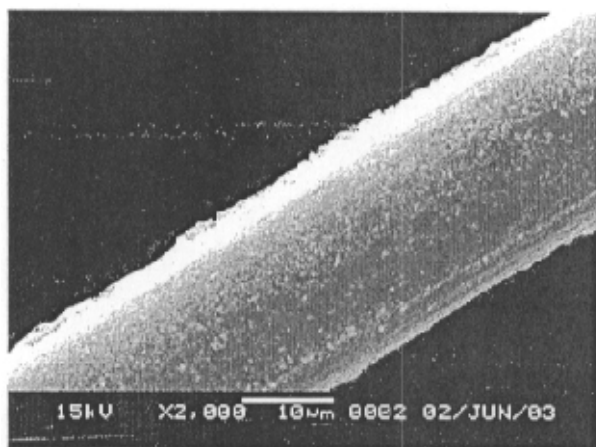


图 5-1 聚苯胺/氨纶复合导电纤维表面扫描电镜照片

图 5-2 为用三目生物显微镜观察到的纤维截面照片，可以看出：经导电处理的氨纶纤维其横截面内均匀的分布着一些绿色物质(即掺杂聚苯胺)。

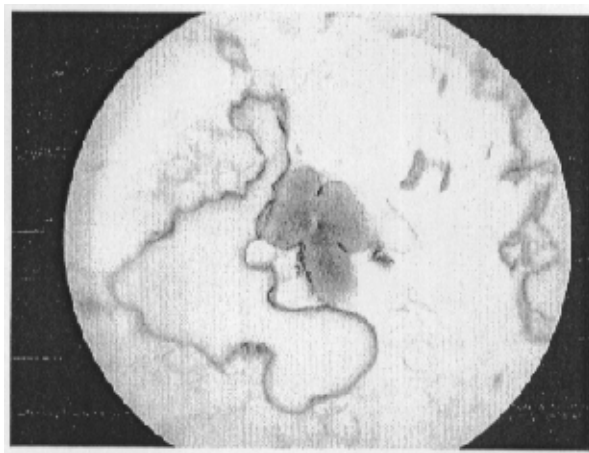


图 5-2 聚苯胺/氨纶复合导电纤维横截面形态照片

这说明本课题已经较好地解决了基体纤维对聚苯胺的有效吸附问题，掺杂的聚苯胺不仅在纤维表面形成致密的导电层，且渗入了纤维内部。因此，两者之间较强的分子间作用力以及聚苯胺的渗透，保证了该复合导电纤维的导电稳定性。另外，这种聚苯胺沉积在氨纶纤维的表面和均匀地渗入纤维内部的结构，既保证了纤维的高导电性，同时基体又起到了支撑作用，保证了该导电复合纤维的力学性能。

### 5.2.2 红外光谱分析

在可见光一端波长大于 760nm 的光称为红外光。当用连续波长的红外光照射物质时, 此物质的分子就会选择性吸收一定波长的红外光, 被吸收的光能量变成分子的振动能和转动能。如果将透过物质的光用色散元件进行色散并连续纪录不同波长的透光率, 就可得到红外吸收光谱图。根据试样的红外吸收光谱进行定性和定量分析的方法, 称为红外光谱分析法。红外光谱法是测量纤维分子结构及性质的一种有效方法, 尤其是傅立叶变换红外光谱仪器(FTIR)以及高分辨率红外显微镜(10 $\mu$ m)的应用与发展, 使纤维材料的红外光谱定性定量分析与研究得以深入和广泛地发展。红外光谱技术在纤维聚集态结构、表面结构与性质、热老化等方面有着广泛的应用<sup>[49-51]</sup>。

为了研究所制备的聚苯胺/氨纶复合导电纤维的结构, 本课题采用红外光谱技术对纤维的表面结构进行观察、分析。红外光谱图如图 5-3、5-4、5-5 所示: 图 5-3 为掺杂聚苯胺的红外光谱图, 图 5-4 为纯氨纶纤维的红外光谱图, 图 5-5 为聚苯胺/氨纶复合导电纤维的红外光谱图。

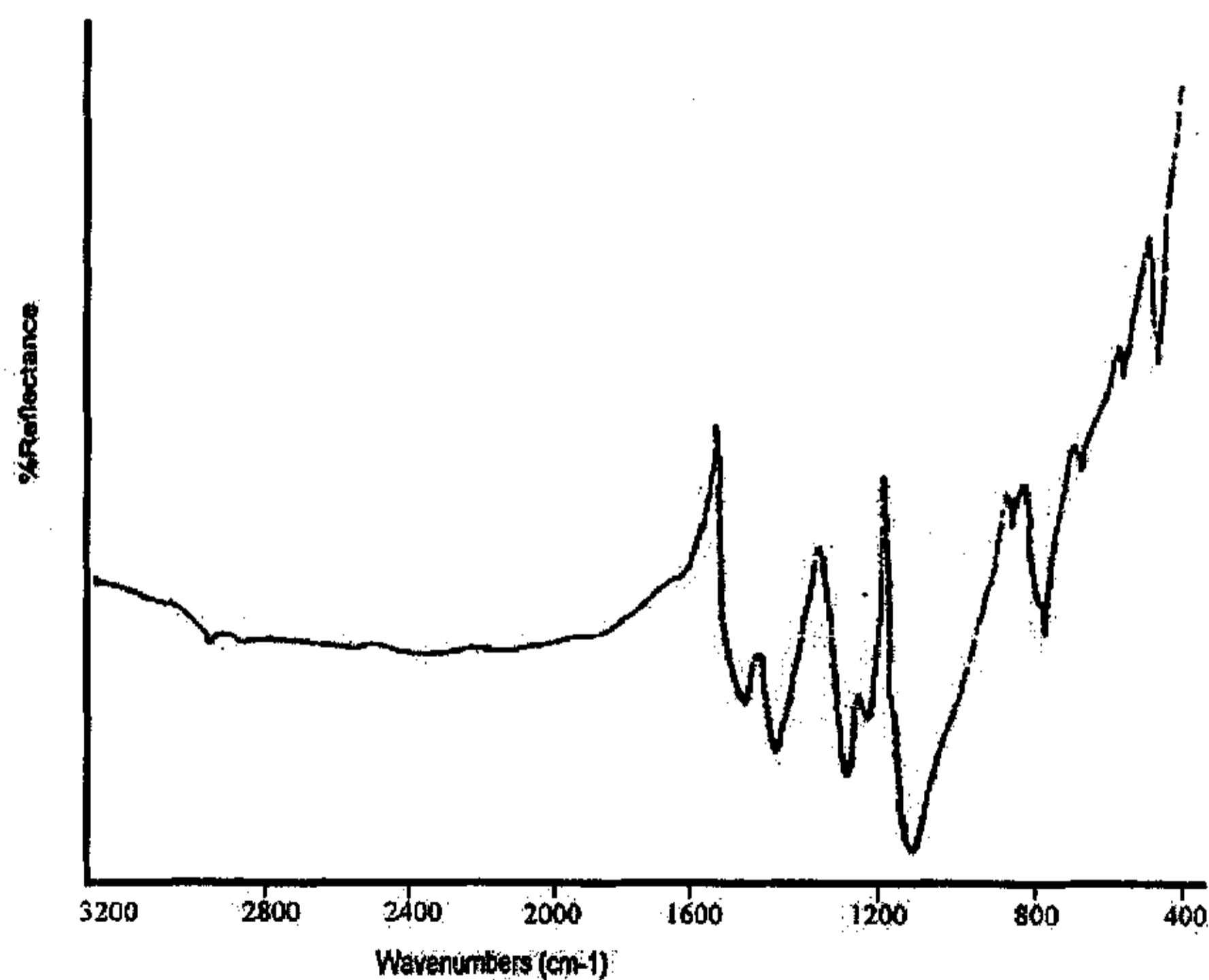


图 5-3 掺杂聚苯胺的红外光谱图

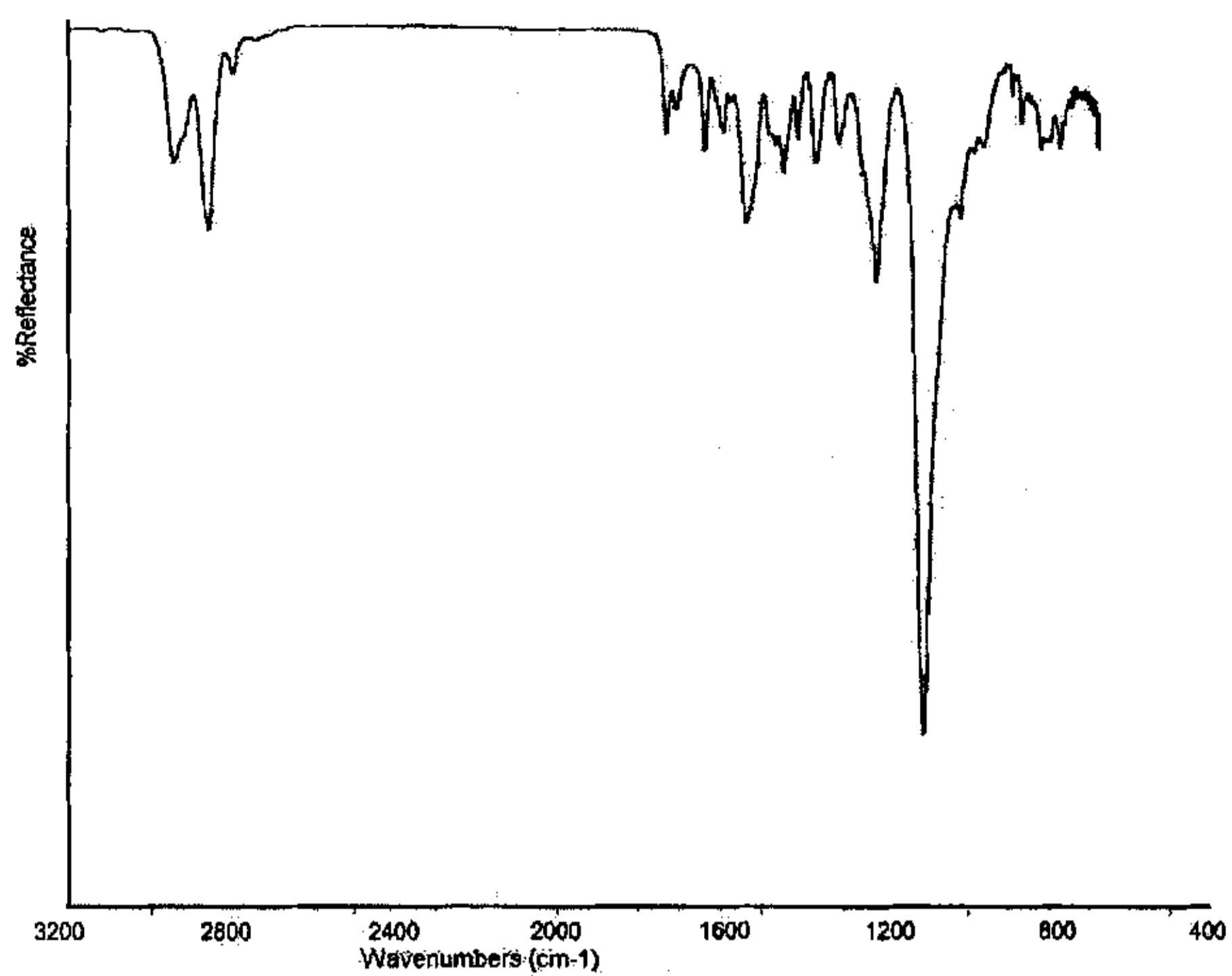


图 5-4 纯氨纶纤维的红外光谱图

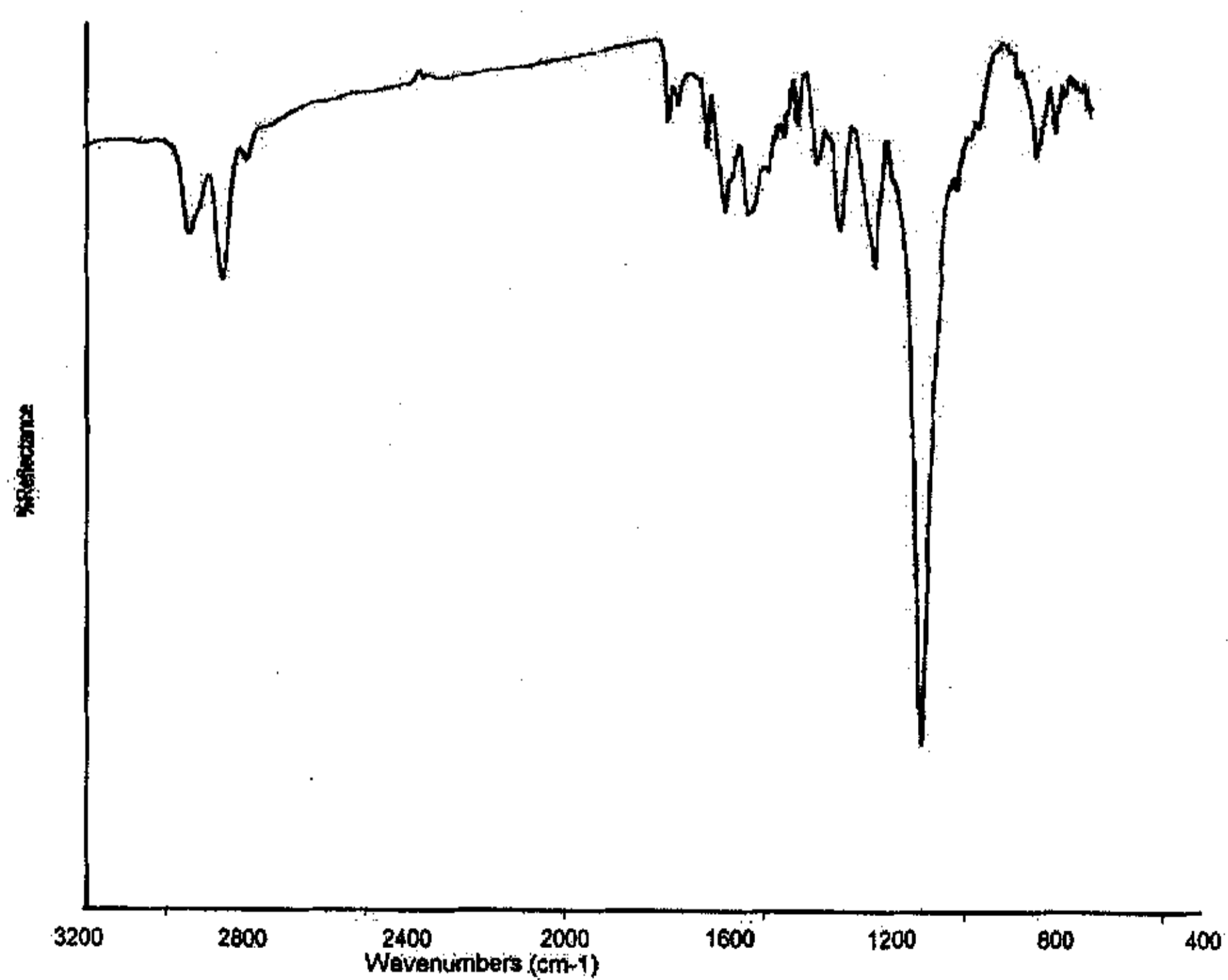


图 5-5 聚苯胺/氨纶复合导电纤维的红外光谱图

从图 5-3 看到：掺杂聚苯胺的特征峰为  $801\text{cm}^{-1}$ 、 $1140\text{cm}^{-1}$ 、 $1302\text{cm}^{-1}$ 、 $1510\text{cm}^{-1}$ 、 $1587\text{cm}^{-1}$ 。它们分别对应于二取代的 C-H 面外弯曲振动、 $=\text{N}-$ 引起的模式振动、C-N 伸缩振动、醌式结构中  $\text{C}=\text{N}$  振动、苯式结构(B)中芳环的骨架振动。

红外光谱的每个峰都对应着物质中不同结构的特征吸收，经分析认为：图 5-4 中曲线出现了  $2885\text{cm}^{-1}$ 、 $1637\text{cm}^{-1}$ 、 $1537\text{cm}^{-1}$ 、 $1108\text{cm}^{-1}$ 、 $771\text{cm}^{-1}$  等特征峰， $2885\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2$  的对称伸缩振动， $1637\text{cm}^{-1}$  为酰胺的羰基伸缩振动， $1537\text{cm}^{-1}$  为氨基甲酸酯上的 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动的组合吸收， $1108\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收， $771\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_2$  的面内摇摆振动吸收。

从图 5-5 观察到：聚苯胺/氨纶复合导电纤维的红外光谱图上，上述两种聚合物的特征峰均存在。这证实了氨纶纤维经过导电处理后，聚苯胺已渗入到纤维内，导电纤维是氨纶纤维与聚苯胺的共混体系。在氧化剂过硫酸铵的作用下，氨纶纤维与苯胺之间未发生反应，氨纶分子链结构也未发生任何变化。所以，在导电纤维的红外光谱图上除了聚苯胺与氨纶纤维的上述特征峰外，没有其它新的特征峰出现。

### 5.2.3 导电纤维的物理机械性能

本课题所制备的聚苯胺/氨纶复合导电纤维，是为了利用氨纶纤维的良好弹性，织造智能纺织品。要将纤维制成纺织品，其物理机械性能是需要检测的主要目标之一。氨纶纤维经过聚合后，其强度、拉伸性能是否会有所降低？因此，有必要对“现场”吸附聚合反应前后纤维的物理机械进行测试、比较、分析。表 5-1 列出了反应前后纤维的物理机械性能测试结果。由表 5-1 看出：经过“现场”吸附聚合反应后，纤度和断裂伸长率增大，而断裂强力和断裂强度均有所下降。

表 5-1 导电处理前后氨纶纤维的物理机械性能的变化

试 样	纤度 /(dtex)	断裂强力 /(cN)	断裂强度 /(cN·dtex <sup>-1</sup> )	断裂伸长率 /(%)
处理前纤维	40	48.24	1.21	697.0
处理后纤维	44	41.56	0.94	902.3

之所以产生这样的变化,主要是因为氨纶纤维的内部结构产生了变化,氧化掺杂处理对纤维结晶和取向结构产生了破坏。从纤维的截面图看到,聚苯胺已经渗入纤维内部,它对纤维结构有一定的拆散作用,因此,纤维的强力、强度下降。另外,在预浸泡时,纤维非晶区高度取向的大分子得到舒解,而成为卷曲紊乱的状态<sup>[52]</sup>,纤维取向度降低。纤维取向度降低,在拉伸中受力的基原纤和大分子的根数就减少,纤维的断裂强力和强度就降低。但当拉伸到纤维断裂时,大分子滑动量增加,伸展量也就增加,故断裂伸长率增加。还有,由于反应液是强酸性的,纤维在反应液中反应时,有可能引起分子链上的部分酯键降解<sup>[53]</sup>,引起强力和强度下降。

虽然纤维的强力和强度较之反应前有所下降,但下降程度并不太大,基本上保留了其原有的力学性能,织造性能并不会受到太大的影响。也就是说,所制备的复合导电纤维可以进行下一步的加工(织造织物传感器、智能纺织品)。

#### 5.2.4 稳定性研究

将制备的复合导电纤维放置在空气中,三个月后,测其电导率及力学性能。结果见表 5-2 所示。由表中可以看出纤维的电导率及力学性能基本上无变化,说明该导电复合纤维与聚苯胺一样在空气中有很好的稳定性。

表 5-2 聚苯胺/氨纶复合导电纤维空气稳定性测试结果

放置时间	电导率 $/(S \cdot cm^{-1})$	断裂强度 $/(cN \cdot dtex^{-1})$	断裂伸长率 $/(%)$
0 个月	$5.39 \times 10^{-2}$	0.94	902.3
3 个月	$5.32 \times 10^{-2}$	0.92	905.7

#### 5.2.5 耐洗牢度研究

将所制备的聚苯胺/氨纶复合导电纤维分别浸泡在蒸馏水、酸性液、碱性液中一段时间,并搅拌、搓洗。

浸泡在蒸馏水及酸性液中的纤维,未发现有聚苯胺脱落,且其电导率及力学性能也基本无变化,这进一步证明了聚苯胺层与基体纤维分子

间作用力较大,聚苯胺牢固地吸附在基体纤维表面。但在碱性溶液中的纤维,电导率变化较大,纤维变为不导电的绝缘体,这主要是由于碱对聚苯胺的反掺杂而生成不导电的本征态聚苯胺所造成的。将纤维再放入酸性介质中,纤维的导电性能又复原。

#### 5.2.6 拉伸后纤维的表面形态结构

由于氨纶有很大的弹性,在很小的力作用下就能产生较大的伸长。而聚苯胺以薄膜状吸附在纤维表面,那么在纤维被拉伸时,覆盖在导电纤维的聚苯胺薄膜产生怎样的变化?本课题观察了伸长率在100%时的纤维表面形态,图5-6为采用扫描电子显微镜拍摄的受拉伸纤维表面形态照片。

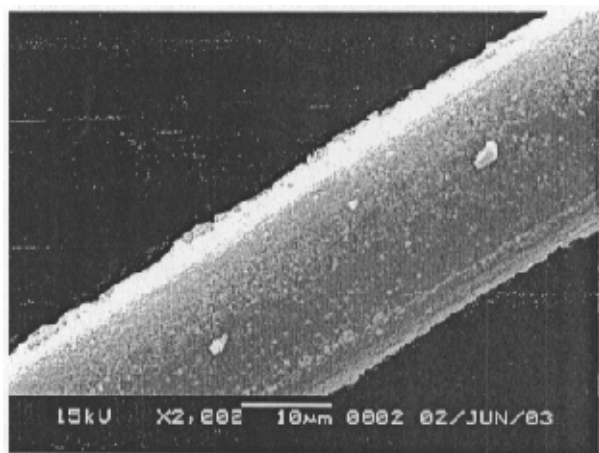


图 5-6 伸长率 100%时聚苯胺/氨纶复合导电纤维的表面形态

由照片可以看到,经过拉伸后,纤维表面覆盖的聚苯胺薄膜在少部分地方发生了断裂,出现了小漏洞,因此,这些地方的聚苯胺不能接触,导电通路中断,可以预料,纤维的导电性能将会下降。

#### 5.2.7 导电纤维在拉伸状态下导电性能的变化

选取最优工艺条件下制备的导电纤维六个试样,对它们进行拉伸,观察纤维在伸长率为10%、20%、50%、100%、150%、200%时电导率的变化情况,取其平均值,结果见表5-3、图5-7。可以看出:聚苯胺/氨纶复合导电纤维在受到拉伸时,电导率先随伸长率的增加而减小,而后又慢慢增大。

表 5-3 导电纤维在不同拉伸状态下的电导率

纤维伸长率/(%)	电导率/( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
0	$5.36\times 10^{-2}$
10	$2.64\times 10^{-2}$
20	$1.87\times 10^{-2}$
50	$2.39\times 10^{-2}$
100	$1.92\times 10^{-2}$
150	$2.54\times 10^{-2}$
200	$3.21\times 10^{-2}$

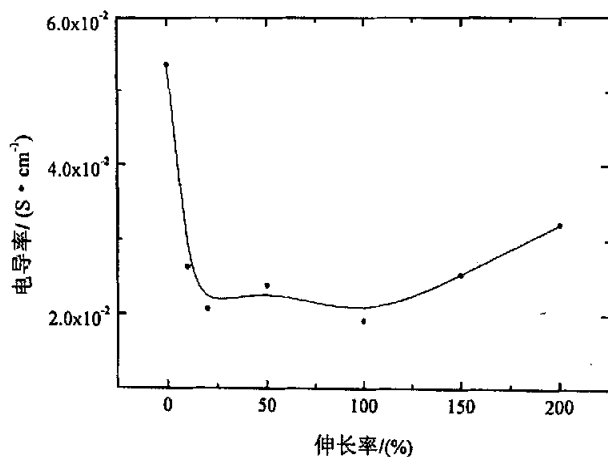


图 5-7 导电纤维受拉伸时电导率的变化情况

这主要是因为纤维在受拉伸的初级阶段时,如图 5-6 所看到的那样,聚苯胺薄膜出现破裂,某些地方的聚苯胺不能相互接触,形成导电通路中断,因而,纤维表面电阻增大,电导率下降。随着进一步的拉伸,虽然纤维的表面电阻还会增大,但增加趋势减小,且纤维的直径也越来越小,电导率与表面电阻成反比,与纤维直径的平方成反比,因而,电导率反有回升的趋势。

另外,对纤维在小变形时的导电性能也进行了观察,结果见表 5-4,图 5-8:纤维在小变形情况下,电导率随着断裂伸长率的增大而逐渐下降。

这进一步证实了在受到拉伸时, 纤维上所覆盖的聚苯胺薄膜出现破洞, 并在初始阶段随着伸长率的增加漏洞慢慢变大, 引起纤维电阻值的逐渐增大, 电导率变小。

表 5-4 导电纤维小变形时的电导率

纤维伸长率/(%)	电导率/( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
0	$5.36\times 10^{-2}$
1	$5.02\times 10^{-2}$
2	$4.76\times 10^{-2}$
4	$4.12\times 10^{-2}$
6	$3.65\times 10^{-2}$
8	$3.07\times 10^{-2}$
10	$2.64\times 10^{-2}$

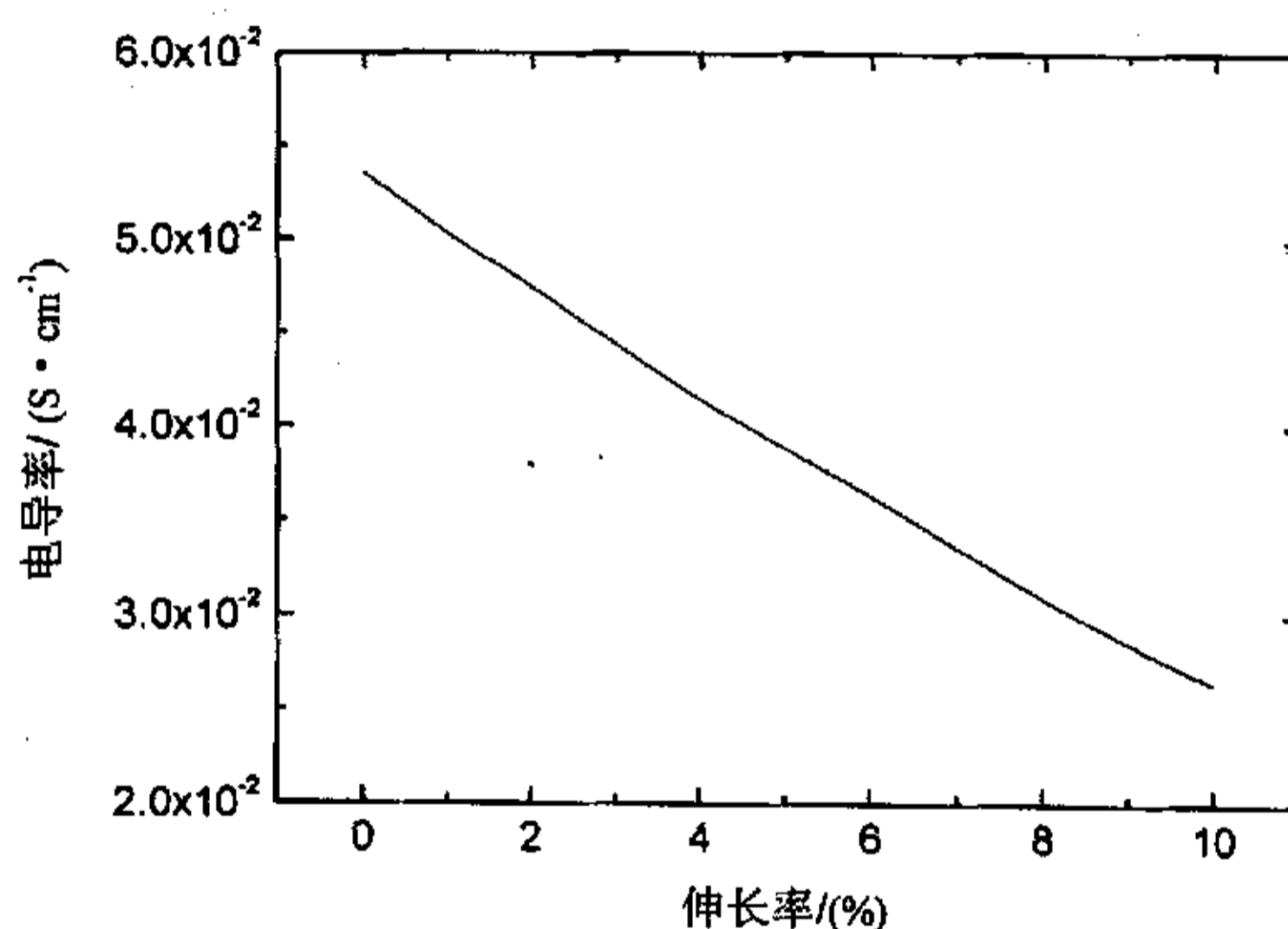


图 5-8 导电纤维小变形时的导电性能变化情况

### 5.3 本章小结

本章对所制备的聚苯胺/氨纶复合导电纤维的结构、性能及不同拉伸程度下电导率的变化情况进行测试分析, 得出如下结论:

1. 基体纤维经过“现场”吸附聚合后, 纤维表面光滑, 聚苯胺不仅以薄膜状致密地覆盖在纤维表面, 且渗入纤维内部, 导电性能优良持久。

2. 通过红外光谱分析,证明了该导电纤维是聚苯胺与氨纶的复合物。
3. “现场”吸附聚合后,纤维的断裂强力与断裂强度有所下降,而纤度和断裂伸长率有所增加。
4. 所制备的导电纤维在空气中稳定性好,耐洗牢度高。
5. 纤维在拉伸状态下,吸附在其表面上的聚苯胺薄膜在少部分地方发生断裂,引起纤维电导率下降。纤维在受到拉伸的初始阶段,电导率下降幅度大,之后随着伸长率的增大又呈现回升趋势。

## 第六章 结论与展望

### 6.1 结论

本文对用于智能纺织品的导电纤维的制备及其性能作了探索与研究。通过对各导电高聚物、纤维及制备方法的比较、分析,选定了制备原、材料及方法;对反应条件对纤维导电性能的影响情况进行了探索,找出了最优工艺参数;并就该导电纤维的结构、性能及在拉伸状态下的电导率变化等问题作了测试分析。通过实验、测试、分析,得出如下结论:

1. 聚苯胺具有多样化的结构、独特的掺杂机理、优异的物理化学性能、良好的稳定性和价廉易得等优点,是目前最具有应用前景的导电高聚物。氨纶纤维弹性优良,且在拉伸状态下电导率会发生变化。因此,选用氨纶为基质纤维,制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维。

2. 采用“现场吸附”聚合法制备导电氨纶纤维,制备聚苯胺/氨纶复合导电纤维的工艺流程如下:

预处理→烘干→浸泡→聚合吸附→清洗→烘干

3. 通过实验确定出各工艺参数:

(1) 预处理: 选用精炼剂 W100 为预处理剂, 浓度  $1\sim 2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 浴比 1: 50。

(2) 浸泡: 在苯胺单体溶液中浸泡 2 小时。

(3) 聚合: 选用过硫酸铵为氧化剂, 盐酸为掺杂剂。

过硫酸铵用量:  $0.01\sim 0.03\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

盐酸浓度:  $1\sim 4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

苯胺单体浓度:  $0.20\sim 0.26\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

反应温度:  $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ (室温下)

反应时间: 1~2 小时

4. 在实验初定的工艺参数范围条件下, 采用二次通用旋转组合设计方法对显著因素进行参数优化, 求出最优工艺条件: 过硫酸铵用量为  $0.016\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , 盐酸浓度为  $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 苯胺单体浓度为  $0.23\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

经实验验证，优化结果与实验验证结果基本吻合，如表 6-1 所示：

表 6-1 优化结果与实验验证结果对比

指标 数据	电导率/( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	强度/( $\text{cN}\cdot\text{dtex}$ )	断裂伸长(%)
优化结果	$5.37\times 10^{-2}$	0.85	927
验证结果	$5.42\times 10^{-2}$	0.91	907.6

5. 对所制备的聚苯胺/氨纶复合导电纤维的结构、性能及不同拉伸程度下电导率的变化情况进行测试分析，得出：

- (1) 基体纤维经过“现场”吸附聚合后，纤维表面光滑，聚苯胺不仅以薄膜状致密地覆盖在纤维表面，且渗入纤维内部，导电性能优良持久。
- (2) 通过红外光谱分析，证明了该导电纤维是聚苯胺与氨纶的复合物。
- (3) “现场”吸附聚合后，纤维的断裂强力与断裂强度有所下降，而纤度和断裂伸长率有所增加。
- (4) 所制备的导电纤维在空气中稳定性好，耐洗牢度高。
- (5) 纤维在拉伸状态下，吸附在其表面上的聚苯胺薄膜在少部分地方发生断裂，引起纤维电导率下降。纤维在受到拉伸的初始阶段，电导率下降幅度大，之后随着伸长率的增大又呈现回升趋势。

## 6.2 存在的问题及进一步的研究

在课题的研究工作中，发现了很多有待解决的问题。如：该复合导电纤维在拉伸状态下基质纤维与聚苯胺薄膜之间的粘附情况，尚待深入研究；撤掉机械外力后，氨纶纤维具有良好的弹性，很快便能回复原状，但是聚苯胺分子间是否能同时回复到原来的状态依然不清楚。在实验中，观察到纤维在受到多次拉伸后，电导率呈现下降的趋势，对这种现象的解释尚不能令人满意。另外，将所制备的导电纤维织成织物传感器或是智能服装，是本课题的最终目的。

以上的这些问题都需要以后的工作者做进一步的研究。

## 参考文献

- [1] Paul Leitch, Thomas H T. Interactive Textiles: New Materials in the New Millennium (Part 1). *Journal of Industrial Textiles*, 2000, 29(3): 173~190.
- [2] Bulter N. Avantex-A Showcase for the Whole High-Technology Chain. *Technical Textiles International*, 2002, 11(3) : 13~15.
- [3] Zhang Xing Xiang, Tao Xiao Ming. Smart Textiles (1): Passive Smart. *Textile Asia*, 2001, 32(6) : 45~49.
- [4] 陶宝祺. 智能材料结构. 北京: 国防工业出版社, 1997: 124.
- [5] 沈新元, 沈云. 智能纤维的现状与发展趋势. *合成纤维工业*, 2001, 24(1): 1~5.
- [6] Post E R, Orth M. *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Symposium on Wearable Computers*: Cambridge, 1997 : 167~168.
- [7] Adams P N, Laughin P J, Monkman A P. Low Temperature Synthesis of High Molecular Weight Polyaniline. *Polymer*, 1999, 37(15) : 3411~3417.
- [8] Soft Switching Helps Make Smart Clothing Fact not Fiction. *Technical Textiles International*, 2000, (9) : 18~19.
- [9] Vigo T L. Intelligent Fibrous Materials. *Journal of the Textile Institute*, 1999, 90(3) : 1~13.
- [10] 周小红, 练军. 智能纺织品的研究现状及应用. *上海纺织科技*, 2002, 30(5): 11~13.
- [11] 高绪珊. 导电纤维及抗静电纤维. 北京: 中国纺织出版社, 1991: 73.
- [12] 杨瑶琪, 赵择卿. 导电纤维的回顾与展望. *中国纺织大学学报*, 1992, 18(4): 65~70.
- [13] 晓野辉道. 导电纤维的制备. *化纤月报*, 1980, 33(3): 34~42.
- [14] 武田敏之. 带电防止性ポリエヌテル系复合纤维. JP 62299516, 1987-12-14.
- [15] 胡良, 邬国铭. 导电纤维的发展及应用. *广东化纤*, 1993, (3): 41~44.
- [16] 押田正博. 导电性复合纤维. JP 89306616, 1989-10-21.
- [17] 张为民, 韦平. 导电有机高分子材料研究进展. *广西化工*, 1997, 26(1): 40~43.

- [18] Andretta Alejandro, Heeger Alan J, Smith Paul. Polyaniline: Solubility in Sulfuric Acid, Solution Properties and Processing. *Synthetic Metals*, 1991, 41(3): 1063.
- [19] Epstein A J, Yue J. Process for Forming Fibers of Sulfonated Polyaniline Composites and Uses Thereof. US Patent: 5135696, Sep.14, 1992.
- [20] Mac Diarmid A G. The Production of Conducting Polymer Fibers. US Patent: 5177187, Dec.22, 1993.
- [21] Smith Paul. The Polymerization and Electrochemical Characterization of Polyaniline Conductive Fibers. US Patent: 5470505, Jan.3, 1989.
- [22] White J R, Huang W S, Angelopoulos M, Park J M. Application of Conducting Polyaniline to the Electrolytic Plating Process. US Patent: 5423956, May 9, 1991.
- [23] Hans H K, William C K. Electrically Conductive Textile Materials and Method for Making Same. US Patent: 4803096, Feb.7, 1989.
- [24] 菱田三郎. 导电纤维制品及其制造法. JP 62299575, 1987-3-26.
- [25] Hsu C H, Shih H, Subramoney S, Epstein A J. High Tenacity, High Modulus Conducting Polyaniline Composite Fibers. *Synthetic Metals*, 1999, 101(1): 677~680.
- [26] Gregory R V, Kimbrell W C, Kuhn H H. Conductive Textiles. *Synthetic Metals*, 1989, 28: C823~C826.
- [27] 罗洁. 聚苯胺/维尼纶复合导电纤维的研制. *四川联合大学学报(工程科学版)*, 1999, 3: 6~10.
- [28] 刘维锦, 邬国铭, 王志, 马卫华. 以聚苯胺为导电覆盖层制备导电性涤纶的研究. *合成纤维工业*, 1996, 19(6): 21~23.
- [29] 王学亮. 导电聚苯胺复合纤维的研制. *合成纤维工业*, 1996, 19(1): 28~30.
- [30] 高扬, 刘尚长. 高导聚吡咯的结构、性质及其应用. *化学通报*, 1989, (7): 23~26.
- [31] 雀部博之. 导电高分子材料. 北京: 科学出版社, 1989: 383~385.
- [32] 杨兰生, 姚康德. 导电的聚苯胺. *合成树脂及塑料*, 1990, (1): 71~76.
- [33] 曾荣幸, 龚克成. 新型导电聚合物聚苯胺的合成. *塑料工业*, 1988, (4): 24~27.

- [34] Sigmar Roth. Conducting Polymers and Intercalation. *Synthetic Metals*, 1989, 34: 617~622.
- [35] Rossi D D, Della A S, Mazzoldi A. Dresswear: wearable hardware. *Materials Science and Engineering*, 1999, C7: 31~35.
- [36] 刘潍锦, 钨国铭. 聚苯胺及聚苯胺导电纤维的制备. *合成纤维工业*, 1996, 19 (4): 47~51.
- [37] 孙东豪. 聚苯胺包覆导电涤纶的研制. *合成纤维*, 1995, 28(4): 21~23, 26.
- [38] 罗洁, 李瑞霞, 周洪, 王水利. 聚苯胺涂层导电涤纶纤维的制备与性能. *四川大学学报(工程科学版)*, 2000, 32(4): 80~83.
- [39] 刘皓, 李兴教, 勾学平, 谢洪泉. 聚苯胺/维尼纶导电纤维的制备与性能. *高分子材料科学与工程*, 1994, (6): 22~25.
- [40] 彭霞辉, 刘静宇. 聚苯胺合成研究进展. *精细化工中间体*, 2002, 32(6): 13~14.
- [41] 潘玮, 黄素萍, 龚静华, 吴药镜. 聚苯胺/涤纶导电纤维的结构与性能, *上海纺织科技*, 2001, 29 (4): 58~60.
- [42] 高允彦. 正交及回归实验设计方法. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 2~14.
- [43] 朱伟勇. 最优设计理论与应用. 沈阳: 辽宁人民出版社, 1981: 47~65.
- [44] 茆诗松. 回归分析及其实验设计. 上海: 华东师范大学出版社, 1981: 139~168.
- [45] 韩之浚. 概率与统计. 北京: 国防工业出版社, 1985: 44~53.
- [46] 中国国家标准汇编. GB4882-85.
- [47] 李庄海. 概率统计原理和在测量中的应用. 北京: 测绘出版社, 1982: 196~215.
- [48] Heisey C L, Wightman J P. Surface and Adhesion Properties of Polypyrrole-Coated Textiles. *Textile Research Journal*, 1993, 63(5): 247~256.
- [49] 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用. 北京: 科学出版社, 1982: 1~3.
- [50] 中西香雨, 索罗曼 P.H.著. 王绪明译. 红外光谱分析 100 例. 北京:

科学出版社, 1984: 69~72.

[51] 夏马炜, 张肇熙. 高聚物结构分析. 北京: 化学工业出版社, 1990: 47~58.

[52] 于伟东, 储才元. 纺织物理. 上海: 东华大学出版社, 2002: 231~232.

[53] 刘维锦, 沈家瑞. 聚苯胺导电纤维的结构与性能. 纺织学报, 2000, 21(4): 28~30.

## 附录：随机方向搜索法求最优解程序清单

```

%fun
%建立求最优点的数学模型
function [ff,gg]=fun(x)
dd=5.1247-0.2748*x(1)+0.1935*x(2)-0.535*x(1)*x(2)+0.8850*x(1)*x(3)-0.6995*x(1)^2-0.2487*x(2)^2-0.7561*x(3)^2;
ql=0.8748+0.0238*x(1)+0.0425*x(1)*x(2)-0.0775*x(1)*x(3)+0.0436*x(1)^2+0.0719*x(3)^2;
sc=915.9167-17.5925*x(1)+7.8312*x(2)-21.4500*x(1)*x(2)+50.9250*x(1)*x(3)-38.1044*x(1)^2-11.1064*x(2)^2-36.6368*x(3)^2;
ff=(dd/6-1)^2; %目标函数
%以下为约束函数
gg(1)=x(1)-1.682;
gg(2)=-x(1)-1.682;
gg(3)=x(2)-1.682;
gg(4)=-x(2)-1.682;
gg(5)=x(3)-1.682;
gg(6)=-x(3)-1.682;
gg(7)=-ql+0.80;
gg(8)=-sc+700;

%suiji
%x0 为初始点，ff2 为目标函数最优值
%clear;
%clc;
N=30; H0=0.1;
%M=input('请输入您要优化的问题中涉及到的变量个数：');
%x0=input('请（以 1*M 的矩阵形式）输入初始点：');
ee1=0.0001;ee2=ee1;
[ff0,gg0]=fun(x0);
if all(gg0<=0)
    e1=unifrnd(-1,1,1,N);
x1=ones(N,M);
for k=1:N
    x1(k,:)=x0+H0*e1(k);
    [ff(k),gg]=fun(x1(k,:));
end
km=find(min(ff));
[ff1,gg]=fun(x1(km,:));
kk=0;
while ~((ff1<ff0)&(all(gg<=0)))
    kk=kk+1;
    if kk>=600
        break
    end
    e1=unifrnd(-1,1,1,N);
x1=ones(N,M);
for k=1:N
    x1(k,:)=x0+H0*e1(k);
    [ff(k),gg]=fun(x1(k,:));
end
km=find(min(ff));

```

```

[ff1,gg]=fun(x1(km,:));
end
s1=x1(km,:)-x0;
alpha=1.3*H0;
%x2=x0+alpha*s1;
%[ff2,gg]=fun(x2);
x2=x1(km,:);
ff2=ff1;
f0=ff0;x3=x2;
while (ff2<f0)
    [ff2,gg]=fun(x2);
    if all(gg<=0)
        alpha=1.3*alpha;
    else
        alpha=0.7*alpha;
    end
    x3=x2;
    x2=x0+alpha*s1;
    f0=ff2;
end
hh=0;
while ~((abs((ff2-ff0)/ff0)<=ee1)&(norm(x3-x0)<=ee2))
    hh=hh+1;
    if hh>=100001
        break
    end
    x0=x3;
    ff0=ff2;
    e1=unifrnd(-1,1,1,N);
x1=ones(N,M);
for k=1:N
    x1(k,:)=x0+H0*e1(k);
    [ff(k),gg]=fun(x1(k,:));
end
km=find(min(ff));
[ff1,gg]=fun(x1(km,:));
kk=0;
while ~((ff1<ff0)&(all(gg<=0)))
    kk=kk+1;
    if kk>=5000
        break
    end
    e1=unifrnd(-1,1,1,N);
x1=ones(N,M);
for k=1:N
    x1(k,:)=x0+H0*e1(k);
    [ff(k),gg]=fun(x1(k,:));
end
km=find(min(ff));
[ff1,gg]=fun(x1(km,:));
end
s1=x1(km,:)-x0;
%alpha=1.3*H0;
%x2=x0+alpha*s1;
%[ff2,gg]=fun(x2);
x2=x1(km,:);
ff2=ff1;

```

```

x3=x2;
f0=ff0;
while (ff2<ff0)
    [ff2,gg]=fun(x2);
    if all(gg<=0)
        alpha=1.3*alpha;
    else
        alpha=0.7*alpha;
    end
    x3=x2;
    x2=x0+alpha*s1;
    ff0=ff2;
end
[ff2,gg]=fun(x3);
end
x3
ff2
hh
else
    disp('初始点不可行！')
end

%zx
clc;
clear;
M=input('请输入您要优化的问题中涉及到的变量个数：');
lim1=input('请输入第一个变量的下限和上限（以向量形式表示）：');
lim2=input('请输入第二个变量的下限和上限（以向量形式表示）：');
lim3=input('请输入第三个变量的下限和上限（以向量形式表示）：');
disp('显示结果中的 x0、x3、ff2 及 hh 分别表示初始点、局部最优点、局部最优值和程序大的循环次数。')
K=10;
tra=randperm(K);
a=linspace(0.7*lim1(1),0.7*lim1(2),K);
trb=randperm(K);
b=linspace(0.7*lim2(1),0.7*lim2(2),K);
trc=randperm(K);
c=linspace(0.7*lim3(1),0.7*lim3(2),K);
for s=1:K
    x0=[a(tra(s)),b(trb(s)),c(trc(s))]
    suiji

disp('~~~~~')
~~~~~')
end
%for s=1:K
%    x0=[a(s),b(K-s)]
%    suiji
%    pause(10)
%
disp('~~~~~')
~~~~~')
%end
disp('完成！')

```

**程序说明：**

`fun` 为欲优化的目标函数及其约束函数，其中 `ff` 为目标函数，`gg` 为约束函数。

注意：`gg` 中的各个函数均须写成规范形式（例如  $x_1 - 2x_2 > 0$  要写成  $-x_1 + 2x_2$ ）。

文件 `suiji` 和 `zx` 为自动的和均匀随机的抽取若干初始点进行搜索最优点的程序，`zx` 为主文件，只需在 `matlab` 命令窗口中键入 `zx` 并回车即可执行。

## 攻读学位期间发表的学术论文目录:

1. 2003 年 8 月           《导电纤维及其智能纺织品的发展现状》  
刊于《产业用纺织品》，2003 年第 8 期：1~3  
第一作者
2. 2003 年 11 月       《聚苯胺/氨纶复合导电纤维的制备工艺探讨》  
录用于《东华大学学报》（自然科学版）  
第一作者

## 致 谢

本硕士学位论文是在导师庄勤亮老师和丁辛老师的悉心指导下完成的。在一年多的论文工作中，从论文的选题、资料的查阅和整理、实验的进行到最后论文的撰写工作，方方面面都得到了两位老师的关怀和指导。两位老师严谨的治学态度、平易近人的工作作风和关心他人的高尚品质给了我极大的帮助和教诲。值此论文完成之际，谨向我的两位导师致以衷心的感谢和深深的敬意！

同时，在课题的实验进行、性能指标测试等工作中，同样得到了纺织化学实验室和纺织测试实验室陈老师和谢老师等老师的热情帮助和指导。

最后，向我在攻读硕士学位期间所有关心我的家人、领导、老师、朋友和同学表示衷心的感谢！