



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20180107

抗静电聚苯胺改性羊毛纤维的制备

张洪锋, 杨锦锦, 吴壮壮, 梁 婧, 王小聪
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘 要: 采用原位吸附聚合方法,以苯胺为单体,过硫酸铵为氧化剂,制备抗静电聚苯胺改性羊毛纤维,并对所得纤维的抗静电性能及水洗性能进行考察.结果表明,聚苯胺在羊毛纤维上原位自组装生成,均匀分散且紧密包覆在羊毛纤维表面,改性纤维具有优良的耐水洗性.该制备方法的单体原料易得,合成工艺简单,适于批量生产.

关键词: 羊毛; 聚苯胺; 抗静电纤维; 原位吸附聚合法

中图分类号: O63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2019)04-0042-03

Preparation of Wool/Polyaniline Antistatic Composite Fibers

ZHANG Hongfeng, YANG Jinjin, WU Zhuangzhuang, LIANG Jing, WANG Xiacong
(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: Wool/polyaniline antistatic composite fiber was prepared using in situ adsorption polymerization with aniline as monomer and ammonium persulfate as oxidant. The results showed that polyaniline was uniformly dispersed and tightly coated on wool fiber surface due to the self-assembly of polyaniline on wool fiber, and the composite fiber had excellent water resistance. The synthetic process is simple and suitable for massive production.

Key words: wool; polyaniline; antistatic fiber; in situ adsorption polymerization

静电在日常生活中普遍存在,它给一些行业和日常生活带来许多不便,尤其是服装静电.服装静电有很强的吸尘作用,既脏污衣服又损害健康;在某些特殊的环境中,当静电电荷不断积累,超过一定值时,甚至会诱发爆炸和火灾事故.随着电子工业的发展,静电在电子工业的生产和使用方面造成巨大的经济损失,电子工业部门每年因静电危害损坏造成的损失高达百亿美元^[1-3].种种迹象表明,服装静电对许多行业都有影响,日常生活对于功能性服装的需求逐渐升高,因此,在生产生活中减少或消除服装静电具有重要意义.

目前,抗静电织物的生产技术有 3 种:一是使用抗静电剂;二是导电纤维的混纺与嵌织;三是化学改性.抗静电剂(如纳米 MgO)整理技术,其耐久性相对的,随着时间的延长,抗静电性能会逐渐下降;

绝大多数防静电织物是采用导电纤维制作的,但掺杂金属丝会由于金属纤维的细度和柔韧性的影响,使其应用被限制在一定范围内,且抗静电性与嵌入导电纤维所占比例有关;化学改性一般采用对成纤高聚物进行共混、共聚合、接枝改性引入亲水性极性基团,能够提高纤维的吸湿性,从而加快电荷的散逸^[4-7];也有研究者采用金属氧化物熔融纺丝技术制备导电纤维,但此方法价格昂贵^[8].羊毛是纺织工业中占据重要比例的纤维之一,羊毛具有复杂的表面结构,外表皮层紧密,硬度大且具有疏水性质^[9-10],具有超高的电气绝缘性能,因此静电现象尤为严重.

导电高聚物聚苯胺不仅具有良好的电化性能性和加工性能,而且价格低廉,具有可调的电导率以及可逆的掺杂/脱掺杂的特性^[11-12].因此,本文以羊毛为基底材料,采用原位吸附聚合法,制备抗静电聚苯

收稿日期: 2018-04-08; 修回日期: 2018-07-04

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(201710057045)

作者简介: 张洪锋(1977—),男,辽宁人,讲师;通信作者: 王小聪,副教授, wangxc@tust.edu.cn

胺改性羊毛纤维,从而改变羊毛材料的绝缘性.采用扫描电镜、傅里叶红外光谱仪、X射线衍射仪和纤维比电阻仪对改性纤维的结构和性能进行详细表征.该方法不仅反应过程简单,无污染物产生,且成本低廉^[13-14],适于批量生产.

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

含羊毛 80% 的毛线,恒源祥公司;苯胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司,使用前经重蒸处理;过硫酸铵(APS)、硫酸、无水乙醇,分析纯,天津化学试剂公司;去离子水.

SU1510 型扫描电子显微镜,日立高新技术公司;IS50 型傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技;6100 型 X 射线衍射仪,日本岛津公司;YG321 型纤维比电阻仪,常州二纺精密机械有限公司.

1.2 改性纤维的制备

称取 15.026 g 毛线进行预处理.将其用去离子水冲洗后,浸泡在 400 mL 质量分数为 10% 的乙醇溶液中,利用超声清洗仪去掉表面的不溶物和油脂,室温下干燥.将预处理好的毛线再浸入 400 mL 不同浓度的苯胺溶液中,用硫酸将溶液的 pH 调至 2 (形成苯胺盐溶液),浸泡 30 min,以保证苯胺单体在羊毛纤维表面达到动态吸附平衡.加入氧化剂(过硫酸铵)引发聚合,室温下反应 24 h,保证苯胺聚合反应完全.反应完成后,将改性纤维取出并用乙醇和去离子水洗涤至上清液无色且溶液显中性,将处理好的改性纤维置于室温下自然晾干,以备测试.

1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜观察改性纤维的微观形貌;采用傅里叶变换红外光谱仪测定样品的红外光谱;采用 X 射线衍射仪研究结晶情况.

采用纤维比电阻仪(量程为 $1 \sim 10^7 \text{ M}\Omega/\text{cm}$)测量改性纤维的比电阻值.称取 15 g 纤维均匀填入纤维测试盒内,将被测纤维试样置于温度为室温,相对湿度为 $65\% \pm 10\%$ 的环境中平衡 4 h 后进行测试.

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

空白羊毛线和聚苯胺改性羊毛线的光学照片如图 1 所示.由图 1 可知:羊毛线聚苯胺改性后得到绿色的改性纤维.

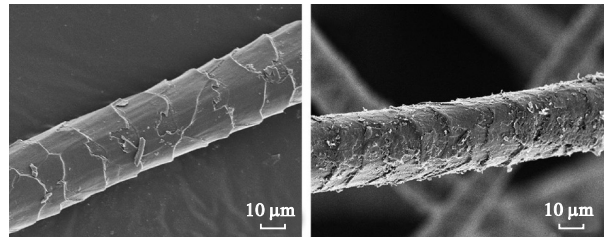


(a) 羊毛线 (b) 聚苯胺改性羊毛线

图 1 羊毛线及聚苯胺改性羊毛线的光学照片

Fig.1 Optical photos of wool thread and polyaniline modified wool thread

常规羊毛纤维及其聚苯胺改性纤维的扫描电镜图如图 2 所示.从空白羊毛纤维和聚苯胺改性羊毛纤维的 SEM 图像可以看出:羊毛是细长的实心圆柱体,常规羊毛线表面有重叠覆盖的鳞片层,其形状和排列使羊毛具有超高的电气绝缘性,静电现象严重;改性纤维表面光滑,鳞片结构被聚苯胺完全包覆,能够有效减少在纺织和使用过程中的摩擦,穿着舒适感能得到较大改善.



(a) 羊毛纤维 (b) 聚苯胺改性羊毛纤维

图 2 羊毛纤维及其聚苯胺改性纤维的扫描电镜图

Fig.2 SEM images of wool fiber and polyaniline modified fiber

2.2 红外光谱分析

羊毛纤维、聚苯胺和聚苯胺改性羊毛纤维的红外光谱图如图 3 所示.

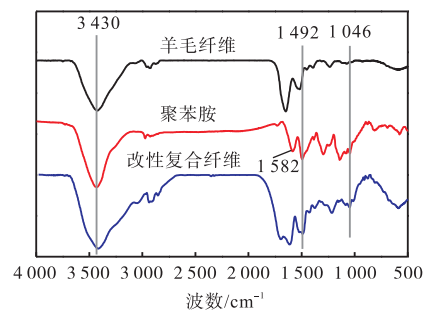


图 3 不同样品的红外光谱图

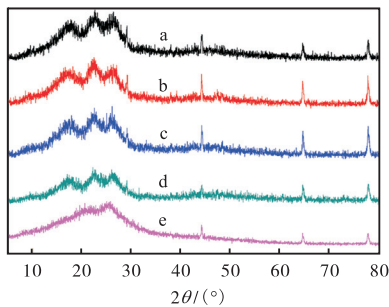
Fig.3 FTIR spectra of different samples

图 3 中 3430 cm^{-1} 处的宽吸收峰归属于 $-\text{OH}$ 的伸缩振动.在聚苯胺的谱图中, 1582 cm^{-1} 处的吸收峰是醌式结构伸缩振动特征峰, 1492 cm^{-1} 处的吸收峰

是聚苯胺分子中苯环结构的伸缩振动特征峰^[15]。通过对比发现,改性纤维较羊毛纤维在 1492 cm^{-1} 处出现了苯环结构的特征峰,表明存在聚苯胺的翠绿亚胺盐。聚苯胺在 1046 cm^{-1} 处吸收峰归属于苯环上 C—H 的弯曲振动^[16],经过聚苯胺改性之后改性纤维谱图中出现此峰。因此,说明反应过后改性纤维中存在聚苯胺。

2.3 XRD分析

空白羊毛纤维、苯胺与过硫酸铵物质的量比不同的改性纤维以及聚苯胺的 XRD 谱图如图 4 所示。



a—c 为 0.02 mol/L 苯胺盐溶液,苯胺与过硫酸铵物质的量比分别为 1:10、1:1、2:1 的改性纤维;d 为羊毛纤维;e 为纯聚苯胺

图 4 不同样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of different samples

从图 4 中聚苯胺的谱图可以看到 $2\theta = 20^\circ$ 和 25° 处的两个特征性宽峰,表明聚苯胺是短程有序的半结晶态^[17]。图 4 中,在 $2\theta = 44^\circ$ 、 64° 和 77.5° 处都出现了衍射峰,空白羊毛纤维和聚苯胺在这 3 处的衍射峰强度较弱,而改性纤维的峰强度明显增强,这是因为大量氨基存在聚苯胺结构中,可形成氢键,使改性纤维更容易形成结晶区。图中改性纤维与聚苯胺,空白羊毛纤维在这 3 处衍射峰的位置完全吻合,说明羊毛经过聚苯胺的改性后并未改变物质本身的性质,适用于抗静电织物的制备。

2.4 比电阻分析

采用纤维比电阻仪可以测试改性纤维的导电性能,空白纤维、改性纤维及经过多次水洗的纤维比电阻结果见表 1。聚苯胺材料有优秀的导电性和电化学性能,环境的改变能使其化学性能和导电性能发生改变^[18]。由表 1 可知:常规羊毛的比电阻为 $1.46 \times 10^7\text{ M}\Omega/\text{cm}$,经过不同掺杂比例处理的聚苯胺改性羊毛纤维,其比电阻值较常规羊毛纤维都有所降低。其中,样品 3 改性纤维比电阻最小,其值较普通羊毛线至少降低了 7 个数量级,具有较好的抗静电性能。水洗 100 次后,改性纤维的比电阻值基本不变,说明得到的改性纤维具有较好的耐水洗性。导电纤维通常

是指在标准状态下 (20°C , 相对湿度 65%) 比电阻在 $10^7\text{ }\Omega/\text{cm}$ 以下的纤维,水洗前后样品 3 比电阻值的数量级都在抗静电的要求范围内,具有较好的抗静电性能。因此,以 0.2 mol/L 苯胺盐溶液, $n(\text{苯胺}) : n(\text{过硫酸铵}) = 1 : 1$ 的制备条件下得到的改性纤维具有抗静电性和耐水洗性。

表 1 水洗次数对比电阻的影响

Tab. 1 Effect of water washing times on specific resistance

样品	比电阻/($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$)			
	未水洗	水洗 50 次	水洗 100 次	水洗 200 次
羊毛线	1.46×10^7	1.52×10^7	1.58×10^7	1.60×10^7
样品 1	50	140	186	190
样品 2	484	980	1.2×10^3	1.42×10^3
样品 3	<1	<1	<1	<1

注:样品 1—3 为聚苯胺改性羊毛纤维;其中:1 为 0.002 mol/L 苯胺盐溶液, $n(\text{苯胺}) : n(\text{过硫酸铵}) = 1 : 1$ 的改性纤维;2 为 0.02 mol/L 苯胺盐溶液, $n(\text{苯胺}) : n(\text{过硫酸铵}) = 2 : 1$ 的改性纤维;3 为 0.2 mol/L 苯胺盐溶液, $n(\text{苯胺}) : n(\text{过硫酸铵}) = 1 : 1$ 的改性纤维。

3 结论

(1) 红外光谱证明了改性纤维中存在聚苯胺,扫描电镜图中聚苯胺改性羊毛纤维表面几乎没有鳞片结构,表明聚苯胺包覆在羊毛纤维表面。

(2) XRD 测试结果表明,聚苯胺在纤维表面的改性并未影响纤维的结构性能。

(3) 以 0.2 mol/L 苯胺盐溶液, $n(\text{苯胺}) : n(\text{过硫酸铵}) = 1 : 1$ 的制备条件下得到的聚苯胺改性羊毛纤维,其比电阻能够降低 $10^7\text{ }\Omega/\text{cm}$,使其具有较好的抗静电性能。经过多次水洗,其比电阻值变化不大,说明改性纤维具有良好的耐洗性和抗静电性,适用于抗静电织物的制备。

参考文献:

- [1] 李斌. 静电对电子元件的危害及其防护措施[J]. 电子工业专用设备, 2015(5): 50-55.
- [2] 刘建斌, 田智会. 静电对电子产品的危害及其防护[J]. 装备环境工程, 2006, 3(6): 66-69.
- [3] 赵斌, 杨尚平, 马骏骑, 等. 浅谈静电的危害及其应用[J]. 物理与工程, 2006, 16(3): 51-54.
- [4] 李亿光. 浅谈防静电织物的应用及发展前景[J]. 中国个体防护装备, 2010(2): 38-42.
- [5] 张鸿. 聚苯胺复合导电纤维的制备与应用基础研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.

(下转第 55 页)

- [22] 李岫, 仵彦卿, 范海梅. 高维空间插值在海洋环境数据预处理中的应用[J]. 海洋环境科学, 2009, 28(6): 729-733.
- [23] 叶丰, 黄小平, 刘庆霞. 2010年夏季珠江口海域溶解氧的分布特征和海气交换通量[J]. 海洋环境科学, 2012, 31(3): 44-49.
- [24] 沈国英, 施并章. 海洋生态学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2002.
- [25] 张竹琦. 黄海和东海北部夏季底层溶解氧最大值和最小值特征分析[J]. 海洋通报, 1990(4): 22-26.
- [26] 石晓勇, 陆茸, 张传松, 等. 长江口邻近海域溶解氧分布特征及主要影响因素[J]. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2006, 36(2): 287-290.
- [27] 卢勇, 李宏亮, 陈建芳, 等. 长江口及邻近海域表层水体溶解氧饱和度的季节变化和特征[J]. 海洋学研究, 2011, 29(3): 71-77.
- [28] 江涛, 徐勇, 刘传霞, 等. 渤海中部海域低氧区的发生记录[J]. 渔业科学进展, 2016, 37(4): 1-6.
- [29] Lin C, Su J, Xu B, et al. Long-term variations of temperature and salinity of the Bohai Sea and their influence on its ecosystem[J]. Progress in Oceanography, 2001, 49(1): 7-19.
- [30] Ning X, Lin C, Su J, et al. Long-term environmental changes and the responses of the ecosystems in the Bohai Sea during 1960-1996[J]. Deep-Sea Research Part II, 2010, 57(11): 1079-1091.
- [31] 方国洪, 王凯, 郭丰义, 等. 近30年渤海水文和气象状况的长期变化及其相互关系[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(5): 515-523.
- [32] 于志刚, 米铁柱, 谢宝东, 等. 二十年来渤海生态环境参数的演化和相互关系[J]. 海洋环境科学, 2000, 19(1): 15-19.
- [33] 石强. 渤海夏季海水磷酸盐年际时空演变[J]. 海洋通报, 2013, 32(4): 395-402.
- [34] 洪华生. 中国区域海洋学: 化学海洋学[M]. 北京: 海洋出版社, 2012.
- [35] 马柱国. 黄河径流量的历史演变规律及成因[J]. 地球物理学报, 2005, 48(6): 1270-1275.
- [36] 孔岩, 王红, 任立良. 黄河入海径流变化及影响因素[J]. 地理研究, 2012, 31(11): 1981-1990.
- [37] 巩瑶. 黄河下游利津站营养盐输送规律及影响因素研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [38] 王修林, 李克强. 渤海主要化学污染物海洋环境容量[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [39] 罗琳, 李适宇, 厉红梅. 夏季珠江口水域溶解氧的特征及影响因素[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2005, 44(6): 118-122.

责任编辑: 周建军

(上接第44页)

- [6] 董俊霞, 杨志捧. 抗静电织物的设计与开发[J]. 棉纺织技术, 2007, 35(5): 57-59.
- [7] 伏广伟, 贺显伟, 陈颖. 导电纤维与纺织品及其抗静电性能测试[J]. 纺织导报, 2007(6): 112-114.
- [8] 王少伟, 乐珮珮, 张昆, 等. 导电 TiO₂ 在聚酰胺中分散性的研究[J]. 化工新型材料, 2014(7): 51-53.
- [9] Wang H Y, Wang G W, Zheng C L, et al. Synthesis of acid dyes containing polyetheramine moieties and their low-temperature dyeing properties on wool fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(6): 45793-45801.
- [10] 王洪燕, 潘福奎, 张守斌. 羊毛纤维结构和细化方法概述[J]. 现代纺织技术, 2009, 17(1): 55-58.
- [11] Wang X C, Liu J, Zhang S J, et al. Flexible conductive polyaniline-silica/polypropylene composite membrane[J]. Synthetic Metals, 2012, 162(15/16): 1459-1463.
- [12] 景遐斌, 王利祥, 王献红, 等. 导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用[J]. 高分子学报, 2005, 5(5): 655-660.
- [13] Huang J, Virji S, Weiller B H, et al. Polyaniline nanofibers: Facile synthesis and chemical sensors[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(2): 314-315.
- [14] 邵春霞, 张丽华, 苏玲. 原位吸附聚合在制备聚苯胺导电复合材料中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(1): 27-31.
- [15] Hu X Z, Wang X C, Liu J, et al. Fabrication of mesoporous dendritic silica nanofibers by using dendritic polyaniline templates[J]. Materials Chemistry & Physics, 2012, 137(1): 17-21.
- [16] Parel M M P, Gillado A V, Herrera M U. Morphology and electrical conductivity of polyaniline coating on acetate film[J]. Surfaces & Interfaces, 2018, 10: 74-77.
- [17] Wang X, Li Y, Zhao Y, et al. Synthesis of PANI nanostructures with various morphologies from fibers to micromats to disks doped with salicylic acid[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(17): 2008-2014.
- [18] 赵玮婷. 导电高分子聚苯胺的合成与掺杂及其对导电性能的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.

责任编辑: 周建军