

# 原位聚合法制备聚酰胺/聚苯胺复合导电纤维

解承鹏,于海洋,陈学刚,胡海青\*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院,橡塑材料教育部重点实验室,青岛 266042)

**摘要:**研究了原位聚合法制备聚酰胺/聚苯胺导电纤维,并对制备的复合纤维进行红外及光学显微镜测试,结果表明聚苯胺与纤维成功复合。对制备的复合纤维进行电导率测试,采用控制单一变量法探讨了苯胺单体在不同的条件下聚合对纤维电导率的影响,并讨论了反应温度对聚合过程和电导率的影响,得出最佳的工艺条件为:纤维经30%的甲酸溶液预处理20min,苯胺单体浓度为0.8M,氧化剂过硫酸铵浓度为1M,掺杂酸为盐酸,浓度为0.8M,冰水浴条件,反应时间为4h,得到的聚酰胺/聚苯胺导电纤维的电导率为3.7S/m。

**关键词:**聚酰胺;聚苯胺;导电纤维;原位聚合

聚酰胺,又被称为尼龙,英文简称为PA,是分子主链上含有重复的酰胺键 $[-NHCO-]$ 的热塑性树脂的总称<sup>[1]</sup>。聚酰胺作为纤维材料使用时,常称之为锦纶<sup>[2]</sup>。由于聚酰胺的主链中含有强极性的酰胺基团,可以保证聚酰胺具有较高的结晶度和强度、较好的耐摩擦性能,可以作为耐摩擦部件使用,如轴承、齿轮等<sup>[3,4]</sup>。聚酰胺品种不同,其加工特性以及使用性能各不相同,如脂肪族的PA66,具有高强、耐磨、摩擦系数低、耐溶剂等特性,成为世界上第二大类合成纤维,而PA1010柔性增加,流动性稍好,可以作为注塑材料使用。聚酰胺产品被广泛应用于交通运输、日常生活、军事以及航空航天等领域<sup>[5]</sup>。

虽然聚酰胺的性能优越,但聚酰胺的电导性非常差<sup>[6]</sup>,电导率约为 $10^{-12}$ S/m,具有很高的电绝缘性,容易在加工以及运输过程中产生静电荷的堆积,严重时会造成爆炸、火灾等危害<sup>[7]</sup>。因此,对聚酰胺材料进行提高电导率的改性具有明确的目的意义。

研究者针对聚酰胺导电改性做了大量工作。在材料改性方面,主要通过金属、纳米碳材料、导电高分子等来提高聚酰胺的导电性<sup>[8]</sup>。在聚酰胺材料表面电镀金属,得到的复合材料虽然具有优良的导电性,但采用此种方法存在的问题较多,一方面金属的比重比较大,并且成本高,另一方面材料的柔软度欠佳,耐空气氧化的能力不足,颜色也较为单一等。

改性方法主要有涂覆方法、导电高分子单体与基质的原位聚合、化学接枝碳纳米管及石墨烯等方法<sup>[9]</sup>。目前,在导电纤维的工业化生产方法中,所占比重最大的是仍然是传统的涂覆方法<sup>[10]</sup>,即将导电成分如导电炭黑等与基体通过粘合剂快速粘合。此方法操作简便、可加工性强、适合大规模工业化生产,但存在炭黑易脱落,手感欠佳等缺点。

张清华等<sup>[11]</sup>采用湿法纺丝的方法以聚苯胺为导电剂,以浓硫酸作为溶剂、水作为凝固浴,纺制出聚苯胺/聚酰胺11共混导电纤维,但采用此方法用到的浓硫酸对设备具有很大的破坏性,难以工业化生产。

采用导电高分子与聚酰胺纤维原位聚合的方法可以有效地解决聚酰胺纤维的静电问题。在导电高分子中,聚苯胺作为一种理想的导电高分子,具有原料便宜、合成简便且掺杂现象独特、电导率较高、在空气中具有良好的稳定性的优点,被认为是最有前途的导电高分子之一<sup>[12]</sup>。纤维基质在苯胺溶液中浸渍,经过氧化剂引发苯胺在纤维基质上原位聚合,得到了外层为导电聚苯胺,具有皮芯结构的复合纤维<sup>[13]</sup>,反应机理如图1所示。此种方法操作简便,成本低,得到的导电纤维具有理想的导电效果。

目前,苯胺与聚酰胺纤维的原位聚合在国内外也有一定的研究,如Chandran等<sup>[14]</sup>采用浓度为

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.06.006

收稿:2016-10-31;修回:2017-02-27;

基金项目:国家自然科学基金(51373084,21474125),山东省自然科学基金(ZR2016BM15);

作者简介:解承鹏(1990—),男,硕士,从事尼龙纤维的导电改性及加工应用研究;

\* 通讯联系人:胡海青,教授,主要从事高分子复合材料、功能化改性、结构与性能关系等方面的研究。E-mail:hhq@qust.edu.cn.

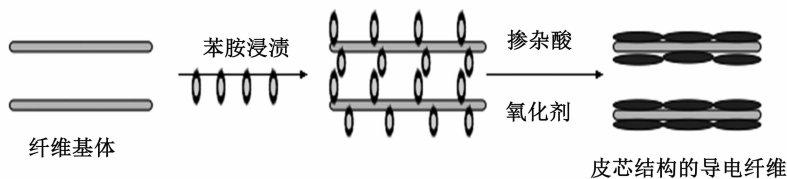


图 1 聚酰胺纤维原位聚合聚苯胺反应过程示意图

Figure 1 Schematics of in situ polymerization of aniline in nylon fiber

0.012N 的铬酸溶液刻蚀 PA6 纤维表面 4h,然后将苯胺在纤维表面原位聚合,制备聚苯胺复合导电纤维。利用铬酸刻蚀聚酰胺纤维表面,提高了纤维表面的粗糙度以及聚苯胺与纤维的结合强度,纤维的最高电导率为  $3.7 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ ;李敏等<sup>[15]</sup>采用原位聚合法制备芳纶/聚苯胺导电纤维,探讨了制备工艺,纤维的电导率最高达 0.47S/cm。本实验以聚酰胺 66 纤维为基质,采用较温和的甲酸作为表面处理溶液,以过硫酸铵为引发剂,以不同种类的酸作为掺杂剂,详细地讨论了纤维预处理方式,苯胺单体的浓度,掺杂酸的种类及浓度,引发剂的浓度以及反应时间等对 PA66/PANI 复合导电纤维导电率的影响,并讨论了反应温度对聚合过程和电导率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

尼龙 66 纤维单丝(南通新帝克单丝科技股份有限公司);苯胺(化学纯,天津博迪化工有限公司 An,经过二次减压蒸馏);过硫酸铵(APS,分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司);浓盐酸(HCl,分析纯,烟台三和化学试剂有限公司);甲酸(HCOOH,分析纯,天津博迪化工股份有限公司);乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂);浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂);浓硝酸( $\text{HNO}_3$ ,分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂)。

超声波清洗仪(KQ-50B 型,昆山市超声仪器有限公司);UT58A 型万用电表;斯莱德 SL-030 型表面电阻测试仪;FT-IR 红外光谱仪(TGA-IR Vertex70 型,德国 Bruker 公司);LEICA DM2500P 型偏光显微镜。

### 1.2 实验步骤

(1)预处理:取一定质量的 PA66 纤维,在 50g/L 的氢氧化钠溶液中恒温  $80^\circ\text{C}$  处理 20min,烘干,然后浸入一定浓度的甲酸溶液中,进行纤维表面的刻蚀,一定时间后,用蒸馏水反复冲洗至中性,真空干燥;

(2)原位聚合:将经过预处理的纤维置于含 100mL 去离子水的烧杯中;将 75mL 一定浓度的掺杂酸和苯胺混合溶液搅拌充分后加入到烧杯中;一定时间后,加入 75mL 一定量的过硫酸铵(APS)溶液,使苯胺氧化聚合,控制反应温度及反应时间;

(3)后处理:将纤维取出,用蒸馏水反复冲洗,洗去纤维表面吸附不牢的聚苯胺,将清洗后的纤维放入烘箱中,在  $50^\circ\text{C}$  恒温条件下干燥直至恒重,然后进行后续的测试。

### 1.3 测试与表征

红外测试,将样品在 KBr 中研磨,然后压片进行红外吸收测试,扫描范围在  $4000\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ ;

光学显微镜测试,将样品置于 LEICA DM2500P 型偏光显微镜下,观察样品的表现形貌;

电导率测试,首先采用万用电表测试固定长度纤维两端的表面电阻,测量 5 次求平均值<sup>[14]</sup>。电阻率  $\rho$  的求公式为:

$$\rho = RS/L \quad (1)$$

电导率  $\sigma$  为电阻率的倒数:

$$\sigma = 1/\rho \quad (2)$$

式中  $R$  为 5 次测量导电纤维表面电阻后求得平均值;  $S$  为纤维截面积;  $L$  为纤维长度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PA 及 PA/PANI 复合纤维的红外光谱分析

分别对纯 PA66 纤维以及 PA66/PANI 复合导电纤维进行红外测试,测试结果如图 2 所示。

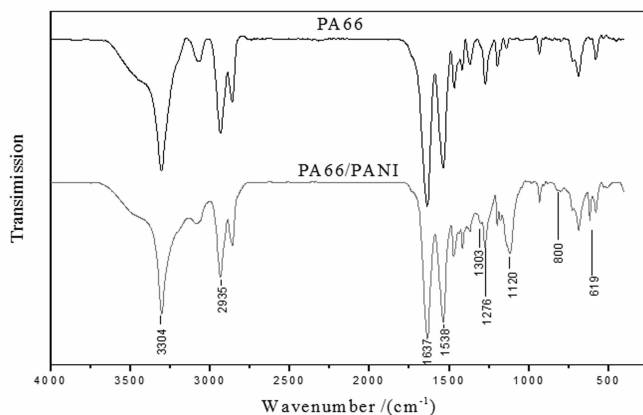


图 2 PA 及 PA/PANI 的红外光谱图

Figure 2 FTIR of PA and PA/PANI composites

图 2 中,纯 PA66 纤维中在  $3304\text{cm}^{-1}$  处为 N—H 键的伸缩振动, $2935\text{cm}^{-1}$  处为 C—H 键的伸缩振动, $1637\text{cm}^{-1}$  处为酰胺键(—CONH—)上 C=O 的伸缩振动, $1538\text{cm}^{-1}$  处为亚氨基 N—H 键的弯曲振动<sup>[16]</sup>。

在 PA66/PANI 复合导电纤维的红外特征吸收峰中不仅含有 PA66 中的特征吸收峰,而且出现了聚苯胺的特征吸收峰<sup>[17]</sup>, $1303\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是与苯环相连的 C—N 键的伸缩振动, $800\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 1,4 取代的苯环的 C—H 的面外的弯曲振动特征峰, $619\text{cm}^{-1}$  处为 N—H 的面外振动吸收峰,说明聚苯胺已经吸附并聚合沉积在纤维表面,导电纤维是聚苯胺与尼龙的共混体系。

### 2.2 PA 及 PA/PANI 复合纤维光学显微镜分析

图 3a 为纯 PA66 纤维的光学显微镜图像,由图 3a 可以看出纯 PA 纤维表面光洁,颜色浅淡且分布均匀,图 3 中 b、c、d 分别是苯胺在纤维表面原位聚合 1~3h 后,PA/PANI 复合纤维表面的光学显微镜图像,由图可以观察到复合导电纤维表面的粗糙度较图 3a 有了明显增加,加入苯胺单体经化学氧化反应生成聚苯胺,复合纤维的表面呈现翠绿色,且随着反应的进行,聚酰胺纤维表面附着的聚苯胺含量逐渐增加,复合纤维的表面掺杂态聚苯胺的颜色(翠绿色)逐渐加深,电导率也随之增大。

### 2.3 反应温度对纤维导电性能的影响

实验中采用冰水浴以及室温条件进行实验(室温为  $30\pm 2^\circ\text{C}$ ,冰水浴温度控制在  $3^\circ\text{C}$  以下),控制其它条件不变(过硫酸铵浓度为 1M,苯胺浓度为 0.8M,掺杂盐酸浓度为 0.7M,反应时间为 2h),反应过程中温度变化如图 4 所示。苯胺的化学氧化聚合属于典型的放热反应,首先经历一段低速反应阶段,之后出现自动加速现象,反应剧烈。

由图 4 可以分析聚苯胺的反应历程:在室温反应条件下,苯胺聚合的诱导期极短,体系的温度在加入引发剂后迅速上升,5min 内温度达到近  $50^\circ\text{C}$ ,之后温度缓慢下降至室温;而冰水浴条件下,诱导期约为 20min,体系温度在  $20^\circ\text{C}$  以内。聚酰胺纤维表面原位聚合纤维的电阻及电导率数据如表 1 所示。

由表 1 看出,冰水浴条件制备的 PA66/PANI 复合纤维的电阻值明显低于室温反应,反应 1h,前者的电导率为  $2.4\text{S/m}$  较后者  $0.245\text{S/m}$  高出一个数量级。这是由于在低温条件下,苯胺单体的氧化聚合速

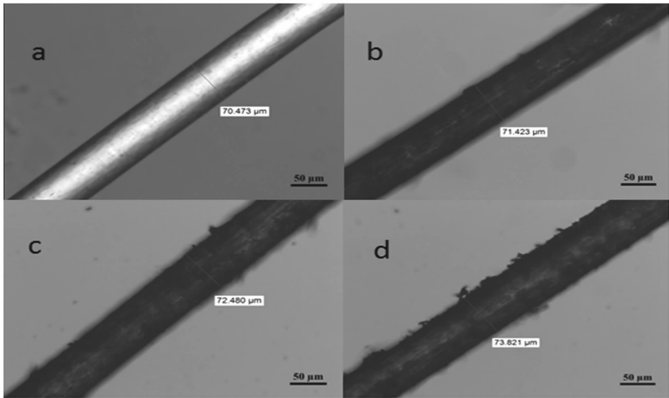


图 3 不同反应时间 PA 及 PA/PANI 的光学显微镜图像  
(a)纯尼龙纤维;(b)反应 1h;(c)反应 2h;(d)反应 3h

Figure 3 The PA and PA/PANI picture of the light microscope with different reaction time  
(a)Nylon fiber;(b)reaction time:1h;(c)reaction time:2h;(d)reaction time:3h

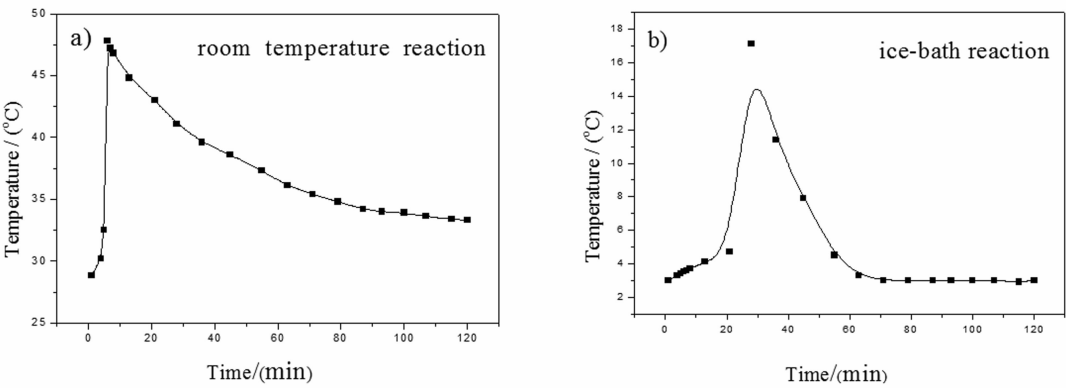


图 4 室温反应及冰浴反应下温度-时间曲线  
(a)室温反应,(b)冰水浴反应

Figure 4 Temperature profile of polymerization at (a)room temperature, and(b)ice-bath

表 1 反应温度对纤维导电率的影响

Table 1 Conductivity of nylon fiber with different reaction temperature

|            |       |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| a. 常温反应    |       |       |       |       |
| 常温反应时间(h)  | 0.25  | 0.5   | 1h    | 2h    |
| 电阻 R(MΩ)   | 58    | 55    | 53    | 53    |
| 电导率 σ(S/m) | 0.224 | 0.236 | 0.245 | 0.245 |
| b. 冰浴反应    |       |       |       |       |
| 冰浴反应时间(h)  | 0.25  | 0.5   | 1h    | 2h    |
| 电阻 R(MΩ)   | —     | 13    | 5.3   | 4.7   |
| 电导率 σ(S/m) | —     | 0.87  | 2.4   | 2.7   |

率较慢,更有利于生成分子链规整以及更高分子量的聚苯胺,生成的聚苯胺电导率更高;如果反应温度过高,聚苯胺分子链的大  $\pi$  键容易受到破坏,苯胺迅速生成低聚体,从反应液中沉析,减少了聚苯胺分子链导电通路的形成<sup>[18]</sup>,这都降低了纤维表面吸附的聚苯胺的含量以及导电性。因此,在较低的温度下反

应,更有利于纤维导电性能的提高。

2.4 表面处理对纤维导电性的影响

为了除去尼龙纤维表面的油脂和污垢,可以通过酸或碱对纤维表面进行处理。经 NaOH 溶液处理的纤维,表面的极性仍然较大,通过一定浓度的酸进行纤维的表面刻蚀,可以同时降低纤维表面的极性,增加聚苯胺在纤维表面的含量<sup>[18]</sup>。Chandran 等利用铬酸刻蚀聚酰胺纤维表面,提高了纤维表面的粗糙度以及聚苯胺与纤维的结合强度,纤维的最高电导率达  $3.7 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 。铬酸虽然能对纤维表面起到较好的刻蚀作用,但利用铬酸刻蚀会对纤维的机械力学性能产生一定的破坏作用,并且对环境的污染较大。因此,本实验采用比较温和的甲酸作为表面处理的溶液,研究其浓度及刻蚀时间对纤维导电性的影响。

由表 2 可知,随着甲酸浓度的增大,纤维导电性有了显著提高,这是由于聚酰胺纤维分子排列紧凑,并且纤维表面光洁,亲水性差,不经酸处理的纤维很难有效地吸附聚苯胺,反应液难以进入纤维内部。经甲酸处理后,一方面能够去除纤维表面的油脂和污垢,另一方面还会对纤维表面致密结构造成适度的破坏,增加纤维的表面活性以及纤维基体与聚苯胺的粘着性,有利于聚苯胺的附着,从而有利于电导性的提高。

表 2 甲酸浓度对复合纤维导电率的影响  
Table 2 Conductivity of fiber with different concentration of HCOOH

|            |      |      |      |      |      |      |      |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 甲酸浓度(%)    | 0    | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 50   |
| 电阻 R(MΩ)   | 53   | 7.6  | 5.0  | 4.9  | 4.7  | 4.8  | 5.3  |
| 电导率 σ(S/m) | 0.25 | 1.71 | 2.60 | 2.65 | 2.77 | 2.70 | 2.42 |

当甲酸的浓度达到 30%后,纤维的导电性逐渐下降,这是由于甲酸浓度过高,对纤维基体造成过度破坏。纤维基体被过度刻蚀,降低了聚苯胺在纤维上附着含量。另外,甲酸浓度过高会造成 PA 机械力学性能的下降,因此,采用 30%浓度的甲酸对纤维预处理最佳。

表 3 预处理时间对纤维导电率的影响  
Table 3 Conductivity of fiber with different pre-process time

|            |      |      |      |      |      |      |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| 预处理时间(min) | 5    | 10   | 20   | 30   | 60   | 120  |
| 电阻 R(MΩ)   | 15.5 | 10.9 | 5.0  | 4.8  | 4.7  | 4.6  |
| 电导率 σ(S/m) | 0.84 | 1.20 | 2.60 | 2.71 | 2.76 | 2.80 |

由表 3 可知,随着预处理时间的增加,电导率逐渐提高,当纤维经过 30%浓度的甲酸处理 20min 以后,复合导电纤维的电导率趋于稳定,这是由于纤维经过一定浓度的甲酸处理,在一定的时间内达到溶胀平衡,纤维经过适度刻蚀,致密结构造成适度的破坏,有利于纤维导电率的提高,在理论上,经长时间的刻蚀也会对尼龙纤维的力学性能造成破坏,因此,采用 30%浓度的甲酸处理聚酰胺纤维的比较适合的时间为 20min。

2.5 苯胺单体浓度对纤维导电性的影响

苯胺单体浓度的不同,所制得的导电纤维性能差异很大,若苯胺浓度低于 0.8M,则反应过程中氧化剂浓度相对过高,此时聚苯胺中氧化单元远远超过还原单元;而苯胺浓度过高,则还原单元过多,从聚苯胺的分子链结构分析,只有当氧化和还原单元比例接近于 1 时,经掺杂后的聚苯胺的电导率最高<sup>[19]</sup>,这是因为此时的聚苯胺大分子链由苯二胺与醌二亚胺结构交替构成的,而且苯胺浓度也决定了它的聚合反应速度,因此苯胺单体的浓度对本次实验起着至关重要的作用。要使纤维表面吸附的聚苯胺具有优良的导电性能,苯胺浓度应该控制在一个适当的范围内。由数据得知,苯胺浓度在 0.8M 时制得的复合纤维

导电性能最佳。

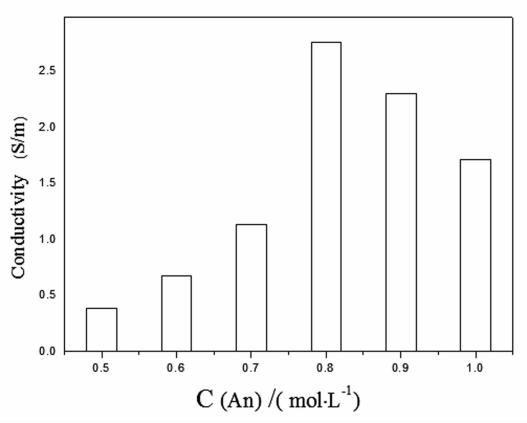


图 5 苯胺单体的浓度对纤维导电率的影响

Figure 5 Conductivity of fiber with different concentration of An

2.6 掺杂酸浓度对纤维导电性的影响

实验讨论了不同掺杂酸浓度对实验结果的影响,控制其它条件不变(过硫酸铵浓度为 1M,苯胺浓度为 0.8M,冰浴下反应时间 4h),结果如表 4 所示。盐酸的浓度对复合纤维的导电率影响较大,盐酸作为质子酸在苯胺的化学氧化聚合中起两方面的作用,首先,盐酸能够为苯胺的聚合提供所必需的酸性环境,盐酸和苯胺络合生产苯胺阳离子后,苯胺才能进一步被氧化剂氧化;其次,苯胺在聚合过程中,盐酸能够以离子对的形式对聚苯胺进行掺杂,只有经过掺杂之后,聚苯胺才能够显示出导电性。

表 4 掺杂酸浓度对纤维导电率的影响

Table 4 Conductivity of fiber with different concentration of doping acid

| 盐酸浓度 (mol/L) | 0.5  | 0.6  | 0.7  | 0.8  | 0.9 | 1   |
|--------------|------|------|------|------|-----|-----|
| 电阻 R(MΩ)     | 20   | 14   | 4.7  | 3.5  | 6.5 | 13  |
| 电导率 σ(S/m)   | 0.65 | 0.93 | 2.76 | 3.70 | 2.0 | 1.0 |

盐酸的浓度会影响聚苯胺的分子链结构<sup>[20]</sup>,从聚苯胺的分子链结构分析,只有分子链上还原单元和氧化单元的比例接近于 1:1 时,聚苯胺才能被有效掺杂,才能显示出较高的电导性能。当盐酸的浓度过低时,反应浴中电离出的 H<sup>+</sup> 浓度较少,不能对聚苯胺分子链进行有效的掺杂,聚苯胺分子结构中苯式氧化结构所占比例较大,从而导致纤维的导电效果较差,当盐酸的浓度过高时,反应浴的酸浓度过大,容易发生副反应,出现异构体<sup>[21]</sup>,聚苯胺分子链的共轭结构遭到破坏,电子跃迁困难,醌式结构降低,不利于纤维的导电性能的提高。从实验数据分析,掺杂酸盐酸的最佳浓度为 0.8mol/L。

2.7 掺杂酸的种类对纤维导电性的影响

盐酸、硫酸、硝酸属于强酸,能够电离出较多的 H<sup>+</sup>,可以对聚苯胺进行有效的掺杂,但是实验中发现,硫酸虽然掺杂效果较好,但硫酸具有强腐蚀性,且容易挥发,经过硫酸掺杂后,导电纤维的导电率为 1.73S/m,与盐酸掺杂的复合纤维的导电率十分接近,但聚苯胺经过硫酸掺杂后,硫酸作为掺杂酸易挥发,掺杂态的聚苯胺分子链结构易遭到破坏,导电性下降较快;而硝酸作为掺杂酸见光容易分解,掺杂同样不稳定,实验采用盐酸效果较好。质子酸的插入使聚苯胺分子间及分子内的构象更有利于分子链上电荷的离域化,相比于其它掺杂酸(均为 1M),盐酸在聚苯胺分子链上更能有效的掺杂,能使更多的正电荷离域到芳环上,从而使电荷离域更充分,有利于电荷的跃迁,制备出的复合纤维具有更稳定的电导率。

表 5 掺杂酸种类对纤维导电率的影响

Table 5 Conductivity of fiber with different doping acid type

| 酸的种类       | 甲酸    | 乙酸    | 盐酸   | 硫酸   | 硝酸   |
|------------|-------|-------|------|------|------|
| 电阻 R(MΩ)   | >200  | >200  | 7.6  | 7.5  | 7.8  |
| 电导率 σ(S/m) | <0.07 | <0.07 | 1.71 | 1.73 | 1.67 |

采用相同摩尔浓度的甲酸、乙酸等对聚苯胺进行掺杂,但导电效果较差,纤维的表面电阻均超过万用电表的量程(200MΩ),因此选取盐酸作为掺杂酸对于实验结果更为有利。

2.8 反应时间对纤维导电性的影响

采用 1h~6h 范围内的反应时间进行苯胺在纤维表面的原位聚合,保持其它条件(过硫酸铵浓度为 1M,苯胺浓度为 0.8M,掺杂酸盐酸为 0.8M 冰浴下反应)不变,得出如下实验数据。

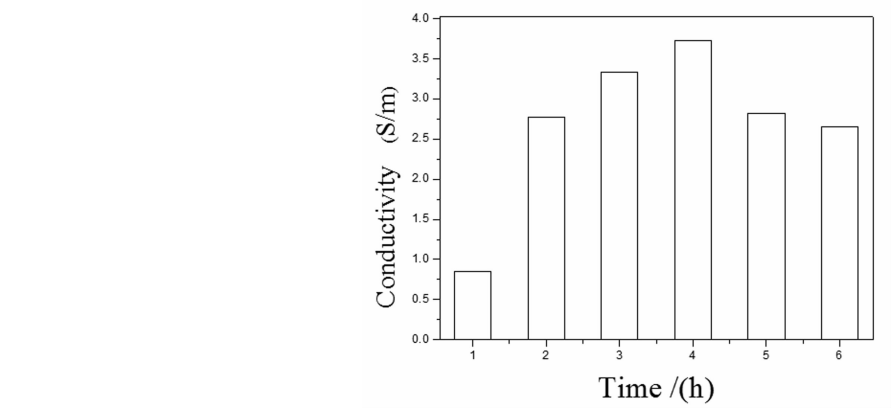


图 6 反应时间对纤维导电率的影响

Figure 6 Conductivity of fiber with different reaction time

从图 6 分析,在反应 4h 以内,纤维的电导率随着反应时间的增加而增加,在反应 4h 以后,纤维的电导率又呈现下降的趋势,这是由于在反应进行的初期,聚苯胺在纤维表面的附着含量较少,达不到复合导电纤维的导电阈值<sup>[22]</sup>,导电性能随着反应时间的增加而逐渐增加,在反应进行 4h 时,聚苯胺分子链上氧化单元与还原单元的比例更接近于 1 的理想值,导电纤维的导电性能达到最佳状态;但反应超过 4h 以后,纤维的导电性能逐渐下降,这是由于经过长时间的反应,体系中仍然存在未反应的氧化剂,容易产生副反应,产生过氧化现象,如果反应时间过长,聚苯胺分子链的共轭结构遭到破坏,醌式结构降低,电子跃迁困难,不利于纤维的导电性能的提高。因此,此实验的最佳反应时间为 4h。

3 结论

采用原位聚合方法制备了聚酰胺/聚苯胺复合导电纤维,聚苯胺与纤维复合以后,聚酰胺纤维的导电性能得到较大程度的改善。探讨了苯胺单体在不同的条件下聚合对纤维电导率的影响,并讨论了反应温度对聚合过程和电导率的影响,其最佳的制备工艺为:聚酰胺纤维选用 30%甲酸溶液预处理 20min,苯胺聚合时,苯胺单体浓度为 0.8M,氧化剂过硫酸铵浓度为 1M,选用盐酸为掺杂剂,浓度为 0.8M,在冰水浴条件反应有利于聚苯胺导电率的提高,反应时间为 4h。

致谢 感谢国家自然科学基金 (51373084 & 21474125), 山东省自然科学基金 (ZR2016BM15)的支持。

参考文献:

[1] 朱吴兰. 塑料, 2009, 38(3): 114~116.

[2] 王红专, 高先明. 化工生产与技术, 2008, 15(1): 38~40.

- [ 3 ] Chang L, Zhang Z, Zhang H. Compos Sci Technol, 2006, 66(16): 3188~3198.
- [ 4 ] Apichartpattanasiri S, Hay J N, Kukureka S N. Wear, 2001, 251(1): 1557~1566.
- [ 5 ] Singh T J, Samanta S. Mater Today Proc, 2015, 2(4): 1381~1387.
- [ 6 ] Wang T, Xu X L, Sui X Y. Adv Mater Res, 2012, 535: 1569~1572.
- [ 7 ] 章于川, 张芳. 合肥工业大学学报, 2000, 23(2): 284~288.
- [ 8 ] Bhadra S, Khastgir D, Singha N K. Prog Polym Sci, 2009, 34(8): 783~810.
- [ 9 ] Xu Z, Gao C. Macromolecules, 2010, 43(16): 6716~6723.
- [10] Lee C H, Lee Y B, Kim K M. Renew Energy, 2013, 54: 46~50.
- [11] 张清华, 金惠芬. 合成纤维, 2001, 30(3): 22~24.
- [12] Jaymand M. Prog Polym Sci, 2013, 38(9): 1287~1306.
- [13] Ameli A, Jung P U, Park C B. Carbon, 2013, 60: 379~391.
- [14] Saritha Chandran A, Narayanankutty S K. J Mater Res, 2009, 24(08): 2728~2735.
- [15] 李敏, 洪剑寒, 刘兵. 丝绸, 2012, 49(12): 34~38.
- [16] 赵清香, 王玉东. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 46~49.
- [17] Goktas H, Demircioglu Z, Sel K. Thin Solid Films, 2013, 548: 81~85.
- [18] 周宝珍, 闫路瑶, 曲顺志. 青岛科技大学学报, 2014, 35(3): 287~293.
- [19] Wang S, Lu S, Li X. J Power Sources, 2013, 242: 438~446.
- [20] Kang E T, Neoh K G, Tan K L. Prog Polym Sci, 1998, 23(2): 277~324.
- [21] Gospodinova N, Terlemezyan L. Prog Polym Sci, 1998, 23(8): 1443~1484.
- [22] Oyharçabal M, Olinga T, Foulc M P. Compos Sci Technol, 2013, 74: 107~112.

## Preparation of Polyamide/Polyaniline Conductive Fiber by in-situ Polymerization

XIE Cheng-peng, YU Hai-yang, CHEN Xue-gang, HU Hai-qing\*

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-plastics, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** Polyamide/polyaniline conductive fiber was prepared by in-situ polymerization, FTIR and microscope characterization showed that PANI had been coated on the surface of the fiber, and the conductivity of the composite fiber was tested, the single variable method was used to study the influence factors that aniline polymerized with different conditions for the conductivity of the fiber, and the effect of reaction temperature on the reaction process and the conductivity was discussed, the optimum conditions as follows: polyamide fiber was pre-treated by soaking in 30% HCOOH for 20min, aniline is 0.8M, ammonium persulfate is 1M, doping agent is HCl (0.8M), polymerized in ice-water bath for 4h. Finally, the conductivity of polyamide/polyaniline conductive fiber obtained can reach to 3.7S/m.

**Key words:** Polyamide; Polyaniline; Conductive fiber; In-situ polymerization