

# 纳米纤维素增强聚苯胺复合材料的制备及性能

李阳<sup>1</sup>, 李大纲<sup>1,2</sup>, 徐朝阳<sup>1</sup>, 张然然<sup>1</sup>

1. 南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037

2. 南京林业大学现代分析测试中心, 南京 210037

**摘要** 为制备一种新型聚苯胺导电复合材料,以盐酸作为掺杂酸,过硫酸铵作为氧化剂,采用原位聚合法,将从废报纸中提取的纳米纤维素与苯胺单体复合,合成了纳米纤维素增强聚苯胺导电复合材料。分别利用傅里叶红外光谱仪(FTIR)、扫描电镜(SEM)、四探针测试仪、万能力学实验机,测试纳米纤维素增强聚苯胺导电复合材料的化学成分、微观结构、导电率、力学性能。结果表明,当聚苯胺的质量分数达到20%时,掺杂纳米纤维素的聚苯胺复合材料保持了良好的导电性能,同时提高了韧性。

**关键词** 聚苯胺;纳米纤维素;复合材料;拉伸性能

**中图分类号** TB332

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.h1.010

## Preparation and Properties Analysis of Nanocellulose Reinforced Polyaniline Composites

LI Yang<sup>1</sup>, LI Dagang<sup>1,2</sup>, XU Zhaoyang<sup>1</sup>, ZHANG Ranran<sup>1</sup>

1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

2. Advanced Analysis and Testing Center, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

**Abstract** To prepare a novel polyaniline conductive composite, nanocellulose reinforced polyaniline conductive composites were prepared using the method of *in situ* polymerization, where hydrochloric acid was used as the doping agent, and ammonium persulfate as the oxidant. The chemical composition, microstructure, electrical conductivity and mechanical properties of the composite were tested by fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, a four-probe tester and a universal mechanical testing machine. The results show that when the mass fraction of polyaniline reached 20%, the composite of nanocellulose reinforced polyaniline maintained good electrical conductivity and improved toughness.

**Keywords** polyaniline; nanocellulose; composite; tensile properties

在众多导电高分子材料中,聚苯胺(PANI)是一种具有共轭电子结构的本征型导电高分子,具有结构多样,导电率高,掺杂机制独特,物理性能优异,环境稳定性良好,原料廉价易得,合成方法简便等优点,容易实现广泛应用,已成为导电聚合物的研究热点<sup>[1]</sup>。纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖,具有来源广泛,不污染环境,成本低廉、可再生等特点<sup>[2]</sup>。由于纤维素具有可加工性以及可改性为不同用途材料的特性,纤维素科学已经发展成为非常活跃、各学科互

相交叉渗透的热门学科<sup>[3]</sup>。

目前国际上对于聚苯胺复合材料的研究主要集中于聚合物基复合材料,对于纤维素/聚苯胺的研究不多,由于纤维素本身不导电,如何提高复合材料的导电性能成为研究的重点。

本研究采用从废纸中提取加工的纳米纤维和苯胺为原料,以盐酸作为掺杂酸,通过原位聚合法制备出了聚苯胺-纳米纤维素导电复合材料,使其具有纸张韧性的同时,保留较

收稿日期:2013-12-16;修回日期:2014-01-19

基金项目:国家自然科学基金项目(31170514,31370557,31300483);江苏省自然科学基金项目(BK20130971);江苏省优势学科PADA项目

作者简介:李阳,硕士研究生,研究方向为纳米生物质材料,电子信箱:lzg6505@163.com;李大纲(通信作者),教授,研究方向为纳米材料,电子信箱:njfuldg@163.com

引用格式:李阳,李大纲,徐朝阳,等.纳米纤维素增强聚苯胺复合材料的制备及性能[J].科技导报,2014,32(4/5):65-68.

高的导电性能<sup>[4,5]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验设计

为制备一种同时具备导电性能和良好拉伸性能的聚苯胺/纳米纤维素复合材料,通过控制氧化剂和本文单体的物质的量比为1:1.25,盐酸的浓度为1 mol/L,反应温度为0℃<sup>[6]</sup>,采用不同的纤维素-聚苯胺配比方案制备复合材料。依次测定不同配方复合材料的导电性能以及拉伸性能,对数据进行综合对比,选出一种最优配比方案,使复合材料同时具有较高的导电性以及良好的拉伸性能。

### 1.2 原料及试剂

废纸;苯胺,分析纯(上海国药化学试剂厂);(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, NaOH, KOH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O,均为分析纯(南京化学试剂有限公司);HCl, 36%(南京化学试剂有限公司)NaClO,分析纯(天津市光复精细化工研究所)。

### 1.3 实验设备

集热式磁力加热搅拌器(DF-101S,金坛市医疗仪器厂);研磨机(MKCA6-2, Masuko Sangyo 公司,日本);电热恒温鼓风干燥箱(CMT-4000型,深圳市新三思材料检测有限公司);四探针测试仪(RTS-8型,广州四探针科技有限公司);万能力学试验机(CMT4202型,深圳市新三思材料检测有限公司);场发射扫描电镜(S-4800型,Hitachi公司,日本);傅里叶红外光谱仪(Nicolet IS10型,赛默飞世尔科技公司);研磨机(MKCA6-2型, Masuko 公司,日本);高速离心机(H-1650型,湖南湘仪仪器开发有限公司)。

### 1.4 实验流程

称取10 g废纸,用蒸馏水浸泡1 h后用搅拌机打碎过滤。加入600 mL蒸馏水,分别称取NaOH 5.5 g、KOH 10 g,在90℃温度下搅拌2 h,洗涤至中性。再称取4.5 g NaClO以及4 mL冰乙酸,在75℃下搅拌1 h,重复3次,每次1 h。再用10 g KOH、4.5g NaClO、4 mL冰乙酸分别搅拌1 h。取质量分数为36%的盐酸15 mL,在80℃下搅拌2 h,随后用蒸馏水洗涤至中性。最后将所得物在研磨机上研磨40 min,离心20 min,此时水中的纤维素已达到微纳米级<sup>[7,8]</sup>。再将纳米纤维素水溶液冷冻干燥72 h,待用。将0.5 g苯胺单体加入100 mL 1mol/L的HCl中,25℃下持续搅拌60 min,使苯胺单体和纤维素分散均匀。再将5 g纳米纤维素加入反应体系,继续搅拌30 min,加入1.25 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>作为氧化剂<sup>[9]</sup>,在0℃条件下使苯胺聚合,持续反应24 h,最后将产物用蒸馏水和无水乙醇洗涤3次,于65℃下干燥24 h<sup>[10]</sup>。

### 1.5 特征分析

傅里叶红外光谱(FTIR):在傅里叶红外光谱仪中扫描,扫描次数为32次,扫描间隔为2 cm<sup>-1</sup>,扫描范围为0~4000 cm<sup>-1</sup>;扫描电镜(SEM):将样品用酒精清洗,并在真空中镀金,观察形貌;四探针测试仪:将样品放入载物台,选择合适的电流,测定其导电率;拉伸测试:执行标准为GB13022-91,载荷为

100 N,拉伸速率为5.0 mm/min,将样品裁剪为长40 mm、宽5 mm、厚0.1 mm的规格进行拉伸试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同聚苯胺含量的复合材料的导电率分析

表1是不同配比的聚苯胺含量的复合材料的导电率,实验过程中将盐酸浓度控制为1 mol/L,氧化剂过硫酸铵和苯胺的摩尔比固定为1.25:1。由表1可以看出,在复合材料体系中,随着聚苯胺含量的提高,复合材料导电性能逐渐提高。当聚苯胺质量分数为1%时,复合材料的导电值太小,难以测得其准确值,由此推断,当聚苯胺质量分数为1%时复合材料可以近似认为是绝缘体。当聚苯胺的质量分数达到30%时,导电率达到2.1×10<sup>-1</sup> S/cm,接近硅的一半(0.5 S/cm),但当聚苯胺质量分数达到30%时复合材料的脆性加大,容易折断。这可能是由于试验样品由真空抽滤成膜,没有加入其他黏结剂造成。继续增大聚苯胺的质量分数,聚苯胺/纤维素则无法成膜。

表1 聚苯胺的复合材料的导电率

Table 1 Conductivity of the polyaniline composite

编号	聚苯胺质量分数/%	纳米纤维质量分数/%	复合材料导电率/(S·cm <sup>-1</sup> )
A	1	99	—
B	5	95	2.81×10 <sup>-5</sup>
C	10	90	6.74×10 <sup>-4</sup>
D	15	85	1.31×10 <sup>-3</sup>
E	20	80	2.76×10 <sup>-2</sup>
F	25	75	9.79×10 <sup>-2</sup>
G	30	70	2.10×10 <sup>-1</sup>

### 2.2 不同复合材料拉伸性能分析

图1为不同质量分数的聚苯胺-纳米纤维素复合材料的拉伸性能图(应变即样品因外力产生的形状改变)。

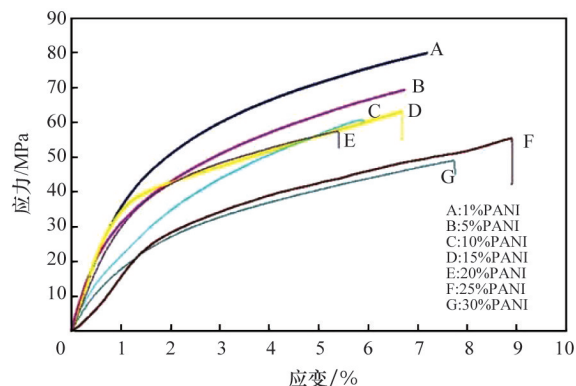


图1 聚苯胺/纤维素复合膜的拉伸性能

Fig. 1 Tensile properties of the polyaniline/cellulose composite membrane

当聚苯胺含量为1%时,复合膜的拉伸强度为80.1 MPa,为普通纸的6倍(12~15 MPa)。随着聚苯胺含量提高,复合膜的拉伸强度逐渐下降,当聚苯胺含量达到30%时,其拉伸强度为49.1 MPa,仍比普通纸高3~4倍<sup>[11]</sup>。这是由于纳米纤维素表面丰富的羟基和羧基与聚苯胺表面的基团形成大量氢键,提高了纤维间的结合力,从而提高整个复合材料的力学性能<sup>[12-13]</sup>(其中D、E、F、G末尾处为试验样品断点)。

### 2.3 聚苯胺-纤维素复合材料微观形貌分析

图2为不同放大倍数的聚苯胺/纳米纤维素复合材料的SEM照片。由图2可以看出,整个复合材料表面比较平整,聚苯胺和纤维素分布比较均匀,使载流子能在整个复合体系结构中快速流畅通行。另外,聚苯胺大部分都在纤维素网络空隙及纤维素表面,这种复合方式有利于聚苯胺在纤维素结构中的稳固,同时提高复合体系的强度<sup>[14,15]</sup>。将纤维素加入到反应体系中时,受到反应体系中酸根离子的影响使纤维素分子间氢键部分断裂,游离的羟基和苯胺单体又通过氢键结合,使大量苯胺单体聚集在纤维素的表面<sup>[16]</sup>。此外,由于苯胺阳离子和纤维素氢键的作用,在其后的氧化聚合过程中聚苯胺也大量附着在纤维素的表面<sup>[17]</sup>。

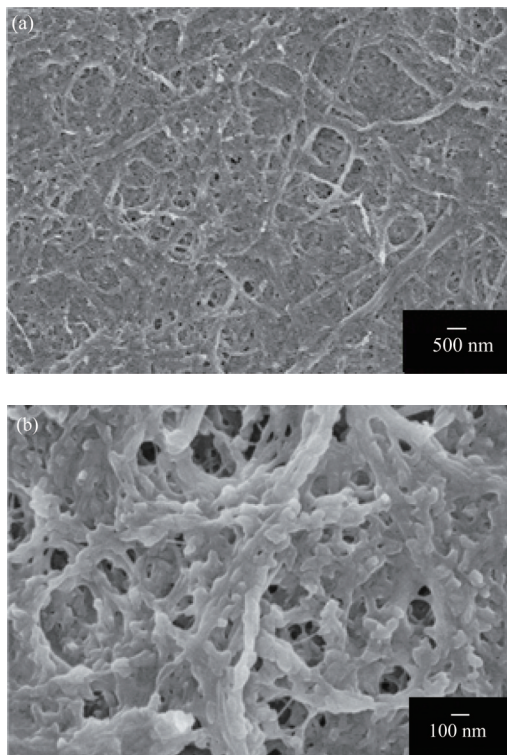


图2 聚苯胺/纳米纤维素复合材料的低倍(a)、高倍(b)SEM照片

Fig. 2 Low magnification (a) and high magnification (b) SEM photos of polyaniline-nanometer fiber composites

### 2.4 复合材料FTIR分析

图3中a为聚苯胺的FTIR图谱。苯环对位取代的C—H的弯曲振动吸收峰出现在791  $\text{cm}^{-1}$ 处。1496、1564  $\text{cm}^{-1}$ 的吸

收峰是由聚苯胺中的N—A—N(苯型)和N=B=N(醌型)结构的伸缩振动引起,1007、1294  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰分别是由苯环中C—H和C—N的伸缩振动引起<sup>[18,19]</sup>。而图3b聚苯胺/纤维素的FTIR谱图中也存在聚苯胺(1572、1480、1294、807  $\text{cm}^{-1}$ )的吸收峰<sup>[20]</sup>。由此得出,聚苯胺和纤维素的结合,对聚苯胺链上本身的基团改变不明显,没有破坏聚苯胺本身的共轭结构,保持了聚苯胺导电性能<sup>[21]</sup>。

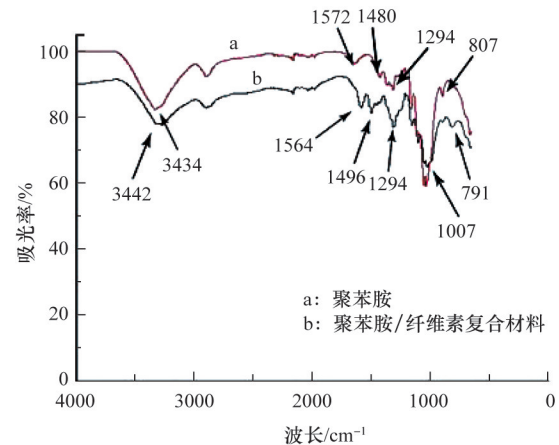


图3 聚苯胺(盐酸掺杂)(a)和聚苯胺/纤维素复合材料(盐酸掺杂)(b)FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of polyaniline (hydrochloric acid doped) (a) and polyaniline/cellulose composites doped (hydrochloric acid doped) (b) infrared image

## 3 结论

1) 纤维素增强聚苯胺复合材料具有较好的导电性,其导电性随着聚苯胺含量的增加而增加,当聚苯胺含量达到30%时最高。

2) 采用原位聚合法,将从废弃回收纸中提取的纳米纤维与苯胺单体复合,制备出纳米纤维素/聚苯胺导电复合材料,并测试其电学性能及物理性能等相关性能。

3) 纤维素增强聚苯胺复合材料的拉伸强度同聚苯胺的含量成反比,当聚苯胺和纤维素的含量为2:8时,复合材料既拥有良好的导电率,同时保持了较高的拉伸强度。

### 参考文献(References)

- [1] 吕秋丰, 李新贵, 黄美荣. 聚苯胺-聚合物纳米复合材料的制备及应用[J]. 郑州大学学报: 理学版, 2004, 36(4): 74-78.  
Lü Qiufeng, Li Xingui, Huang Meirong. Preparation and application of polyaniline-polymer nanocomposites[J]. Zhengzhou University: Natural Science, 2004, 36(4): 74-78.
- [2] 卢芸, 孙庆丰, 李坚. 高频超声法纳米纤维化纤维素的制备与表征[J]. 科技导报, 2013, 31(15): 17-22.  
Lu Yun, Sun Qingfeng, Li Jian. Preparation and characterization of nanometer high-frequency ultrasound of cellulose fibrils[J]. Science & Technology Review, 2013, 31(15): 17-22.

- [3] 张鸿, 王立久. 聚苯胺/聚丙烯复合导电纤维的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(6): 132-135.  
Zhang Hong, Wang Lijiu. Structure and properties of Polyaniline-polypropylene composite conductive fiber[J]. High Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(6): 132-135.
- [4] 陈砺, 邓丽华, 严宗诚, 等. 木质纤维素水解制化学品的研究进展[J]. 科技导报, 2011, 29(34): 68-72.  
Chen Li, Deng Lihua, Yan Zongcheng, et al. Research progress of lignocellulose hydrolysis of chemicals[J]. Science & Technology Review, 2011, 29(34): 68-72.
- [5] 高洁, 汤烈贵. 纤维素科学[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 173.  
Gao Jie, Tang Liegui. Cellulose science [M]. Beijing: Science Press, 1999: 173.
- [6] 赵艳峰. 纤维素的改性技术及进展[J]. 天津化工, 2006, 20(2):11-14.  
Zhao Yanfeng. Advances in technology and modified cellulose[J]. Journal of Chemical Industry in Tianjin, 2006, 20(2): 11-14.
- [7] Bai H, Chen Q, Li C, et al. Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated PANI composite films and their applications for ammonia gas sensing [J]. Polymer, 2007, 48(14): 4015-4016.
- [8] Zhang L X, Zhang L J, Wan M X, et al. Polyaniline micro/nanofibers doped with saturation fatty acids[J]. Synthetic Metals, 2006, 156(5-6): 454 - 458.
- [9] Razak S I A, Rahman W A W A, Hashim S, et al. *In situ* surface modification of natural fiber by conducting polyaniline[J]. Composite Interfaces, 2012, 19(6): 365-376.
- [10] Park M, Cheng J, Shin S, et al. Flexible nanocomposite membrane of bacterial cellulose/polyaniline[J]. Procedia Engineering, 2012, 44(7): 863-865.
- [11] Müller D, Mandelli J S, Marins J A, et al. Electrically conducting nanocomposites: Preparation and properties of polyaniline (PANI)-coated bacterial cellulose nanofibers (BC)[J]. Cellulose, 2012, 19(5): 1645-1654.
- [12] Kalluri S, Madhavan A A, Bhupathi P A, et al. Electrical properties of electrospun polyaniline-carbon black composite nanofibers[J]. Science of Advanced Materials, 2012, 4(12): 1220-1225.
- [13] Wang H, Zhang P, Zhang W, et al. Electrodeposition and characterization of polyaniline film[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2012, 28(1): 111-136.
- [14] Zang J, Wang Y, Zhao X, et al. Electrochemical synthesis of polyaniline on nanodiamond powder[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(2): 1677-1687.
- [15] Chao L, Ho K S, Shen S Y, et al. Short polyaniline nanorod prepared in the presence of para-phenylenediamine[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(3): 1853-1862.
- [16] Muthukumar N, Thilagavathi G. Development and characterization of electrically conductive polyaniline coated fabrics[J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2012, 19(6): 434-441.
- [17] Jin Y, Chen H Y, Chen M H, et al. Carbon nanotube/polyaniline/graphene composite paper and its electrochemical capacitance behaviors[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(3): 609-614.
- [18] 徐惠, 李俊玲, 彭振军. 聚苯胺防腐涂料研究进展[J]. 化学研究, 2013, 24(2): 195-198.  
Xu Hui, Li Junling, Peng Zhenjun. Advances in anti-corrosion coating of polyaniline[J]. Chemical Research, 2013, 24(2): 195-198.
- [19] 王香琴, 辛斌杰, 许鉴. 导电聚苯胺的制备及其表征[J]. 材料导报, 2013, 27(16): 46-53.  
Wang Xiangqin, Xin Binjie, Xu Jian. Preparation and characterization of conductive polyaniline[J]. Materials Review, 2013, 27(16): 46-53.
- [20] 袁冰清, 郁黎明, 盛雷梅, 等. 石墨烯/聚苯胺复合材料的电磁屏蔽性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(1): 22-26.  
Yuan Bingqing, Yu Liming, Sheng Leimei, et al. Electromagnetic shielding properties of graphene/polyaniline composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1): 22-26.
- [21] 孙通, 李晓霞, 郭宇翔, 等. 不同酸掺杂聚苯胺的电化学聚合及性能[J]. 化工进展, 2013(8): 1870-1875.  
Sun Tong, Li Xiaoxia, Guo Yuxiang, et al. Electrochemical polymerization and properties of polyaniline doped with different acids [J]. Chemical Engineering Progress, 2013(8): 1870-1875.

(编辑 田恬)

·学术动态·



### 第36期“科学家与媒体面对面”解读“大数据离我们生活有多远”

2013年12月25日,中国科协举办主题为“大数据离我们生活有多远”的第36期“科学家与媒体面对面”活动。中国通信学会副理事长兼秘书长张新生、工业和信息化部电信研究院互联网中心任何宝宏、中国联通网络技术研究院首席专家唐雄燕、中兴通讯首席架构师罗圣美、百度公司发展研究中心副主任率鹏,围绕“大数据对我国和国际社会的影响”,“大数据的概念、特征、技术”,“大数据多样化的应用正在改变我们的生活、习惯及工作方式”,“大数据时代人类的行为预测和隐私保护”,“推动大数据发展要做的几方面工”等主要话题,进行了深入解读和交流。

详见中国科协网在线直播 <http://210.14.113.38:9080/asop/login.asop?titleid=376>。