

聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)/聚-3-己基噻吩复合纤维的制备及性能

高强^{1,2} 康鑫媛¹ 贺春旂³ 芦博慧¹ 楚天睿¹ 葛明桥¹

(1.生态纺织教育部重点实验室(江南大学),无锡 214122;2.扬州大学化学化工学院,扬州 225002;
3.苏州微导材料科技有限公司,苏州 215123)

摘要 有机共混导电纤维具有相容性好、界面稳定等优点。使用生物可降解材料 3 β -羟基丁酸酯(3HB)和 4 β -羟基丁酸酯(4HB)的共聚物(P3HB4HB)、有机导电高分子聚-3-己基噻吩(P3HT),利用湿法纺丝方法,以三氯甲烷为溶剂,无水甲醇为凝固浴,成功制备出了 P3HB4HB/P3HT 有机复合纤维并测试表征。结果表明:复合纤维形态良好,经过碘蒸汽掺杂后,纤维由紫色变墨绿色,显示出良好的导电性,在可穿戴器件和智能服装领域有广阔的应用前景。

关键词 聚-3-己基噻吩,力学性能,导电性,碘

Preparation and property of P3HB4HB/P3HT composite fiber

Gao Qiang^{1,2} Kang Xinyuan¹ He Chunqi³ Lu Bohui¹ Chu Tianrui¹ Ge Mingqiao¹

(1.Key Laboratory of Eco-Textiles,Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;
2.School of Chemistry and Chemical Engineering,Yangzhou University,Yangzhou 225002;
3.Suzhou MicCond Materials Science and Technology Ltd.,Suzhou 215123)

Abstract Organic blend conductive fiber has good compatibility and stable interface. By wet-spinning, used chloroform as solvent and anhydrous methanol as coagulation bath, P3HB4HB/P3HT composite fibers were successfully prepared. The tensile mechanical properties and electrical properties were studied. The results showed that the fibers revealed good morphology. After doping with vapor of iodine, the fibers changed from violet to dark green and it had a good electrical conductivity. P3HB4HB/P3HT fibers had promising application in wearable devices and smart clothing.

Key words P3HT, mechanical property, electrical conductivity, iodine

聚 3-己基噻吩(P3HT)是共轭半导体聚合物,具有独特的光电活性,常用作电子给体材料,广泛用于发光二极管、光探测器、太阳能电池等器件中^[1]。聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)(P3HB4HB)是聚羟基烷酸(PHA)家族中最新的一代生物可降解材料,由多种微生物细菌合成^[2-3],具有良好的生物相容性和弹性^[4-5]。

自从聚乙炔导电材料研制成功后,使导电纤维的研究进入了一个全新的领域。Gao 等^[6]利用普通静电纺丝法成功制备了 P3HT 纳米纤维,碘掺杂后可用于对微小应力的传感。Lee 等^[7]利用同轴静电纺丝成功制备了连续且均匀的纯 P3HT 纤维,得到

的纤维连续均匀且光滑,其纤维的电子迁移率为 0.017 cm²/(V·s)。但未见有 P3HB4HB 与 P3HT 共混纺丝的报道。本研究利用湿法纺丝技术,将 P3HB4HB 与 P3HT 共混纺丝,采用碘蒸汽掺杂初生纤维的方式,得到具有较好力学性能和导电性的复合导电纤维。

1 实验部分

1.1 原料

聚 3-己基噻吩(P3HT,重均分子量 $M_w = 300000$),日本和光纯药工业株式会社;聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)(P3HB4HB, $M_w =$

基金项目:国家自然科学基金(21504033);博士后科学基金面上项目(2015M580296);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PDA 苏政办发[2011]-118);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP51723B)

作者简介:高强(1983-),男,副教授,主要研究方向为导电纤维的制备与开发。

114000), 自制; CHCl_3 、无水 CH_3OH , 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 P3HB4HB/P3HT 湿法纺丝纤维的制备

向 10mL CHCl_3 中加入 0.6g P3HB4HB, 在室温下搅拌至充分溶解; 称取 12.5mg P3HT (相当于 P3HB4HB 质量的 1/48) 加入已经搅拌均匀的溶液中, 在 50℃ 避光条件下搅拌 2h, 溶液呈现褐色黏稠状。

将以上得到的纺丝液倒入带有针头 (内径为 0.7mm) 的注射器 (5mL) 中, 采用微量注射泵 (LSP01-1A 型) 控制流量, 选用无水甲醇作凝固浴, 卷绕收集的纤维自然干燥 24h。湿法纺丝示意图见图 1。

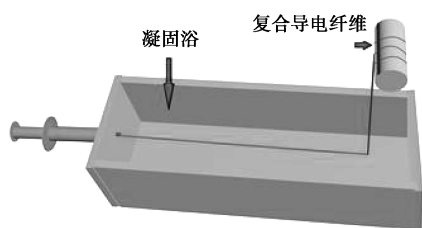


图 1 湿法纺丝装置示意图

按以上方法, 再分别制备 P3HT 含量为 P3HB4HB 质量 0、1/24 和 1/12 的纤维。

实验所得 4 种复合纤维分别记做 P3HB4HB、P3HT48、P3HT-24 和 P3HT-12。

1.3 样品性能表征与测试

采用扫描电子显微镜 (SEM, SU-1510 型, 日本日立高新技术那珂事业所) 观察 P3HB4HB/P3HT 复合导电纤维的微观形貌; 使用单纤维拉伸仪 (EZ-LX-10N 型, 日本岛津有限公司) 以 10mm/min (相当于 100%/min) 的速度拉伸, 测试纤维的拉伸力学性能; 将 P3HT-48、P3HT-24 和 P3HT-12 分别置于 1000mg/L 的碘蒸汽中, 在相同时间梯度下用高阻计 (6430 系列, 泰克科技有限公司) 测量纤维的电阻。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

P3HB4HB、P3HT-48、P3HT-24 和 P3HT-12 的 SEM 图见图 2。由图可知, 随着 P3HT 含量的增加, 复合纤维平均直径由 130μm 减少至 80μm, 整体形态良好。纯 P3HB4HB 纤维表面有许多细小而不规则的凸起, 纤维表面较为粗糙, 而随着 P3HT 含量的增加, 复合纤维表面越来越趋向光滑。这是

由于 P3HT 填补了 P3HB4HB 因为氯仿快速挥发造成的孔洞。

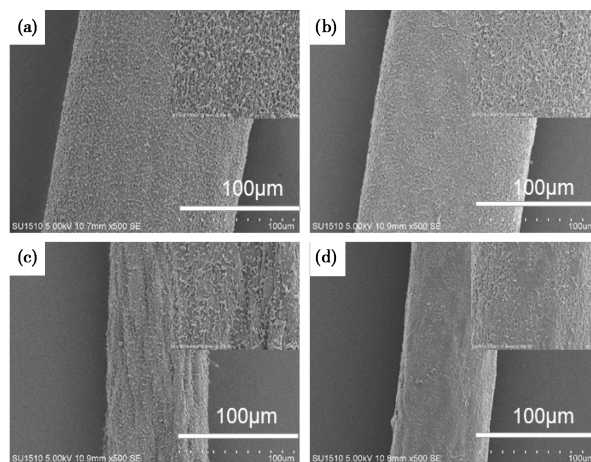


图 2 P3HB4HB(a)、P3HT-48(b)、P3HT-24(c) 和 P3HT-12(d) 的 SEM 图
(插图为局部放大图)

2.2 力学性能分析

纤维拉伸力学测试结果见图 3。由图可知, 纯 P3HB4HB 纤维在断裂前可承受 920% 的应变, 加入 P3HT 以后, 虽然复合纤维的断裂伸长率随 P3HT 含量的增加而稍有减小 ($\geq 600\%$), 但复合纤维应力逐渐增大, P3HT-12 的断裂强度是纯 P3HB4HB 的 3.6 倍。说明 P3HT 的加入, 减少了纤维的孔洞, 使纤维更加强韧。

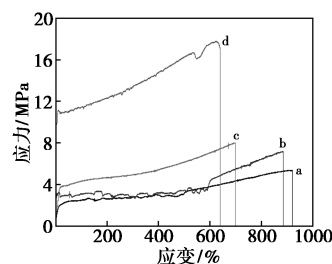


图 3 P3HB4HB(a)、P3HT-48(b)、P3HT-24(c) 和 P3HT-12(d) 的力学性能变化趋势图

2.3 导电性能分析

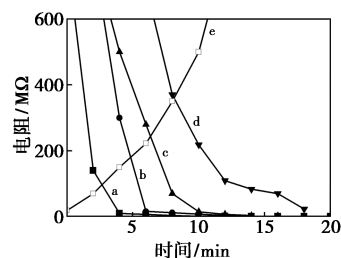


图 4 P3HB4HB-12(a)、P3HT-24(b)、P3HT-48(c) 和 P3HT-96(d) 的电阻变化趋势图

[其中曲线(e)为 P3HT-24 在空气中的电阻变化趋势]

由于 P3HT 是半导体,未掺杂时复合纤维本身是不导电的^[6]。因此选用碘蒸汽来掺杂初生纤维,将复合纤维中的 P3HT 氧化,使之具备导电性能。掺杂后的复合纤维的电阻变化情况见图 4。由图可知,复合纤维在碘蒸汽中掺杂后,P3HT 含量越高,电阻减小的幅度越大,电阻趋于稳定所需的时间越短,且稳定时的导电性越好。说明 P3HT 含量是影响复合纤维导电性能的一个主要因素。

在实验中还发现,未经过碘蒸汽掺杂的复合纤维呈紫色[图 5(a)],被碘蒸汽掺杂后纤维开始变绿,最后变成墨绿色[图 5(b)],且能作为导线点亮小 LED 灯[图 5(c)]。根据这个变色的特性,可使用该复合纤维作为碘蒸汽的敏感器。例如,用这种纤维制作成指环,当带着此指环的操作人员处于含碘空气环境中时,发现指环变色,起到提醒警示作用,还可以进一步连接微型电路,通过回路中的小 LED 灯点亮来示警。碘蒸汽掺杂的复合导电纤维具有可逆性,置于空气中后,碘挥发,电阻增大[图 4 曲线(e)]。因此可以反复使用。

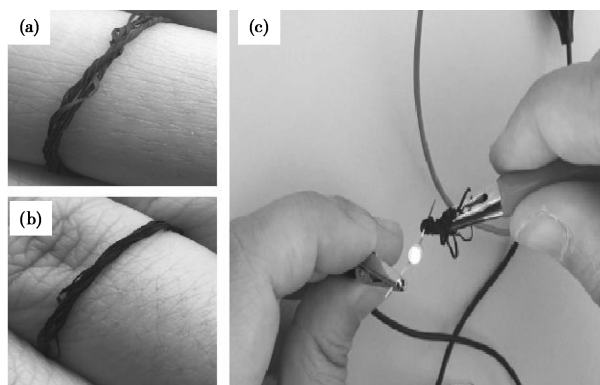


图 5 P3HT-12 的实用性能示意图

[(a)碘掺杂前;(b)碘掺杂后;

(c)碘掺杂后作为导线使回路连通,回路中小 LED 灯点亮]

3 结论

通过湿法纺丝法成功制备了系列 P3HB4HB/P3HT 复合纤维,复合纤维随 P3HT 含量的增加,纤维表面的光滑度增加,拉伸断裂强度增加,伸长率均能 $\geq 600\%$ 。碘蒸汽掺杂后,复合纤维由紫色变成墨绿色,具有良好的导电性。同时,在碘浓度相同时,P3HT 含量越多,复合纤维对碘的敏感程度越大,变色越快,导电性也越好。因此,这类复合纤维在碘的敏感器等方面有应用前景。

参考文献

- [1] 史阳.电纺制备 P3HT 纳米纤维及其光电性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [2] Rahayu A,Zaleha Z,Yahya A R M,et al.Production of copolymer poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) through a one-step cultivation process[J].World Journal of Microbiology and Biotechnology,2008,24(11):2403-2409.
- [3] Li Z J,Shi Z Y,Jian J,et al.Production of poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) from unrelated carbon sources by metabolically engineered Escherichia coli[J].Metabolic engineering,2010,12(4):352-359.
- [4] 陈驰,但卫华,曾睿.可生物降解功能纤维的研究进展[J].纺织学报,2006,27(7):100-103.
- [5] 王好盛,丛川波,乔虹.聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)的土降解和酶降解[J].北京化工大学学报,2008,35(4):42-46.
- [6] Gao Q,Meguro H,Okamoto S,et al.Flexible tactile sensor using the reversible deformation of poly (3-hexylthiophene) nanofiber assemblies [J]. Langmuir, 2012, 28 (51): 17593-17596.
- [7] Lee S W, Moon G D, Jeong U Y. Continuous production of uniform poly(3-hexylthiophene) (P3HT) nanofibers by electrospinning and their electrical properties[J].Chemical Materials,2009,19(6):734-748.

收稿日期:2017-04-18

(上接第 97 页)

- [3] Fu Z Y,Gui Y,Cao C L,et al.Structure evolution and mechanism of polyacrylonitrile and related copolymers during the stabilization[J].Journal of Materials Science,2014,49(7):2864-2874.
- [4] 赵震,张琨,史晓健,等.预氧结构对聚丙烯腈基碳纤维致密结构的影响[J].北京化工大学学报(自然科学版),2013,40(2):44-48.
- [5] Jing M,Wang C G,Wang Q,et al.Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350~600℃[J].Polymer Degradation and Stability,2007,92:1737-1742.
- [6] Kong L Q,Liu H,Cao W Y,et al.PAN fiber Diameter effect on the structure of PAN-based carbon fibers[J].Fibers and Polymers,2014,15(12):2480-2488.

- [7] Hameed N,Sharp J,Nunna S,et al.Structural Transformation of polyacrylonitrile fibers during stabilization and low temperature carbonization[J].Polymer Degradation and Stability,2016,128:39-45.
- [8] Lee S H,Kim J H,Ku B C,et al.Structural evolution of polyacrylonitrile fibers in stabilization and carbonization[J].Advances in Chemical Engineering and Science,2012,2:275-282.
- [9] Ma Q S,Gao A J,Tong Y J,et al.The densification mechanism of polyacrylonitrile carbon fibers during carbonization [J].New Carbon Materials,2016,31(5):550-554.
- [10] 许东,王华,彭卫东,等.PAN 基预氧化纤维碳化过程中结构与性能变化[J].合成纤维,2016,45(11):16-19.
- [11] 张校.PAN 纤维预氧结构调控及其对高温热裂解重组行为的影响[D].北京化工大学,2015.

收稿日期:2017-05-08

修稿日期:2017-06-20