

## 乙二醇掺杂对 PVA/PEDOT: PSS 导电纤维结构和性能的影响

王新月<sup>1,2</sup>, 葛明桥<sup>1,2</sup>, 冯古雨<sup>1,2</sup>

(1. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**通过湿法纺丝制备聚乙烯醇(PVA)/聚3,4-乙撑二氧噻吩:聚对苯乙烯磺酸(PEDOT: PSS)共混纤维,为改善共混纤维的导电性能,在PVA/PEDOT: PSS共混纺丝液中加入乙二醇,制备出掺杂不同乙二醇含量的共混纤维。探究了乙二醇掺杂对PVA/PEDOT: PSS共混纤维结构和性能的影响,并分析机理。采用红外光谱、原子力显微镜、显微共聚焦激光拉曼光谱仪、高阻计和电子单纤维强力仪对共混纤维的结构和性能进行测试表征。结果表明,随着乙二醇掺杂量的增加,共混纤维电导率逐渐增加,最高达到15.9 S/cm;拉曼光谱显示乙二醇掺杂使PEDOT主链发生苯醌转变,PEDOT的主要特征峰发生红移;红外光谱显示掺杂不改变共混纤维的化学组成;原子力显微镜结果显示随着乙二醇掺杂质量分数的提高,PEDOT与过剩PSS发生相分离,共混纤维表面粗糙度增加;此外,随着乙二醇掺杂质量分数的提高,共混纤维的拉伸强度逐渐升高,断裂伸长逐渐降低。

**关键词:**乙二醇;聚乙烯醇/聚3,4-乙撑二氧噻吩:聚对苯乙烯磺酸纤维;湿法纺丝

**中图分类号:** TQ342+.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2016)12-0065-05

导电纤维通常是指在标准状态下(20 °C, 65% R.H),电阻率小于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 的纤维<sup>[1]</sup>。近年来由导电高聚物制备的导电纤维成为导电纤维研究中的热点,这种导电纤维不仅具有传统导电纤维的电磁屏蔽、抗静电等特性,还具有高聚物特有的电化学反应、电致变色、压电感应和电荷存储等特性,从而可以在化学传感器、电化学驱动器和储能电极等智能纺织品中的组件领域有巨大的应用价值。在众多导电高聚物中,聚3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT),经聚对苯乙烯磺酸根阴离子(PSS)掺杂后,可以稳定地分散在水溶液中,具有良好的稳定性、高电导率及较好的光学透明性,从而令越来越多的研究学者利用PEDOT: PSS为原料,通过与其他成纤高分子基材共混制备共混导电纤维,并通过有机溶剂掺杂提高共混纤维的导电性能。如许英涛<sup>[1]</sup>等通过湿法纺丝制备出聚乙烯醇(PVA)/PEDOT: PSS复合导电纤维,并探究牵伸倍率对共混纤维结构和性能的影响。Qkuzaki<sup>[2]</sup>等通过湿法纺丝制备出PEDOT: PSS纤维,随后将纤维浸泡在乙二醇溶液中改善纤维导电性能。Jalili等<sup>[3]</sup>在PEDOT: PSS纺丝液中直接加入乙二醇和聚乙二醇,随后通过湿法

纺丝制备出导电性能优异的PEDOT: PSS导电纤维。但是,目前关于对PVA/PEDOT: PSS共混纤维进行有机溶剂掺杂提高纤维性能,并分析相关机理方面的报道还很少见。因此,为了探究有机溶剂对PVA/PEDOT: PSS共混纤维性能的影响,本文将PVA水溶液与PEDOT: PSS水分散液共混,在湿法纺丝液中加入不同含量的乙二醇,通过湿法纺丝制备出不同乙二醇掺杂含量的PVA/PEDOT: PSS共混纤维。并深入探讨了乙二醇掺杂对共混纤维结构和性能的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要材料

聚乙烯醇: 相对分子质量13.2万,醇解度99%,日本Kurary公司;聚3,4-乙撑二氧噻吩: 聚对苯乙烯磺酸(PEDOT: PSS): 1.3% (质量分数)水溶液,美国Sigma公司;乙二醇(EG): 分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

#### 1.2 PVA/PEDOT: PSS共混纤维的制备

配置PVA浓度为100 mg/mL, PEDOT: PSS浓度为5 mg/mL的混合纺丝液,向其中加入不同含量的乙二醇。在90 °C下,以2500 r/min的转速搅拌6 h,制得

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2016.12.012

收稿日期: 2015-08-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51503082); 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP11444); 教育部创新团队项目(IRT1135); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

通讯联系人: 葛明桥,主要从事功能纤维制备研究, E-mail: ge\_mingqiao@126.com

均匀的 PVA/PEDOT: PSS 共混纺丝液。

将纺丝液注入针头内径为 0.8 mm 的平头针管注射器,以 4 mL/h 的速率将纺丝液挤入甲醇凝固浴,将经凝固定型的纤维牵引缠绕至热辊上,热辊温度 85 °C,即制得掺杂不同乙二醇含量的 PVA/PEDOT: PSS 共混纤维。

### 1.3 PVA/PEDOT: PSS 共混纤维的性能表征

采用美国 Thermo Fisher 公司的 NICOLET is10 型傅立叶-红外光谱仪对纤维的化学组分进行分析测定;采用英国 Renishaw 公司的 inVia 型显微共聚焦拉曼光谱仪分析测定纤维内部分子结构的变化,功率 0.5 mW,激发波长 785 nm;纤维的表面微观形貌和结构由 BenYuan 公司的 CSPM-3000 型原子力显微镜分析测定;纤维的电导率由美国 Tektronix 公司的 Keithley 6517B 型高阻计测量得到;纤维的拉伸力学性能由常州市第二纺织仪器厂的 YG004 型电子单纤维强力仪测试得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外分析

为了探究乙二醇掺杂对共混纤维化学组分的影响,对共混纤维做了红外光谱分析,如 Fig. 1 所示。

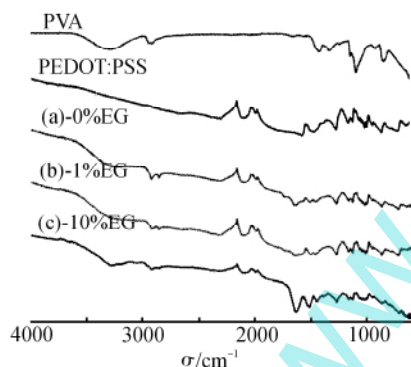


Fig. 1 FT-IR spectra of PVA, PEDOT: PSS, and PVA/PEDOT: PSS blend fiber doped with different contents of EG

Fig. 1(a)、Fig. 1(b)、Fig. 1(c) 分别为未掺杂乙二醇、掺杂 1% 和 10% 乙二醇的 PVA/PEDOT: PSS 共混纤维的红外谱图。在 PVA 的红外谱图中,838  $\text{cm}^{-1}$ , 1323  $\text{cm}^{-1}$ , 2945  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为 PVA 大分子链内 C-C 伸缩振动, C-H 面内弯曲振动, C-H 对称伸缩振动引起的碳链特征峰<sup>[4]</sup>; 1095  $\text{cm}^{-1}$ , 1422  $\text{cm}^{-1}$ , 3306  $\text{cm}^{-1}$  处分别为 PVA 大分子链内 C-O 伸缩振动、CH-OH 弯曲振动、-OH 伸缩振动引起的羟基特征峰<sup>[4]</sup>。在 PEDOT: PSS 的红外谱图中,713  $\text{cm}^{-1}$ 、863  $\text{cm}^{-1}$ 、990  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰与噻吩环中 C-S 的伸缩振

动有关<sup>[5]</sup>; 1266  $\text{cm}^{-1}$  和 1498  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为噻吩环中 C-C 和 C=C 的伸缩振动引起的<sup>[5]</sup>; 2100  $\text{cm}^{-1}$  处为 PEDOT: PSS 中 C-O-C 的吸收峰<sup>[5]</sup>。Fig. 1(a) 中同时存在 PVA 和 PEDOT: PSS 的特征峰,说明两者成功共混在纤维中。Fig. 1(b) 和 Fig. 1(c) 与未掺杂乙二醇的纤维的谱图相比,没有明显变化,说明掺杂并未引入新的化学基团,且掺杂的质量分数并不影响纤维的化学成分。

### 2.2 拉曼光谱分析

为了探究乙二醇掺杂对 PEDOT 分子结构的影响,对共混纤维进行拉曼测试。拉曼光谱是研究有机物分子结构的重要工具,拉曼位移、峰强度及形状是判断化学键、官能团及高聚物主链结构变化的重要依据。

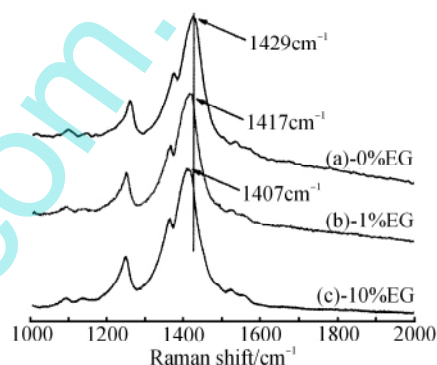


Fig. 2 Raman spectra of blend fibers doped with different contents of EG

Fig. 2(a) 为未掺杂乙二醇的共混纤维的拉曼谱图,位于 1429  $\text{cm}^{-1}$  处有一个非常明显的强吸收特征峰,它是由 PEDOT 主链上单个五元噻吩环中  $C_{\alpha} = C_{\beta}$  对称伸缩振动引起<sup>[6]</sup> 的。Fig. 2(b)、Fig. 2(c) 分别为掺杂 1% 和 10% 乙二醇的纤维的拉曼谱图,经对比发现, Fig. 2(a) 中位于 1429  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰在 Fig. 2(b)、Fig. 2(c) 中均发生明显红移,分别移至 1417  $\text{cm}^{-1}$ , 1407  $\text{cm}^{-1}$ 。PEDOT 主链结构通常是以 2 个  $\beta$  位被乙撑二氧基取代的噻吩环形式出现,有明显芳香环特征,是一种苯式结构<sup>[7]</sup>。在某些情况下, PEDOT 主链会转变成醌式结构。即 PEDOT 主链上单个五元噻吩环的  $C_{\alpha} = C_{\beta}$  转变为  $C_{\alpha} - C_{\beta}$ , 而连接 2 个噻吩环的  $C_{\alpha} - C_{\beta}$  键转变为  $C_{\alpha} = C_{\beta}$  键,对应着 PEDOT 的拉曼主峰红移<sup>[8]</sup>。结合测试结果说明乙二醇的加入使得 PEDOT 主链发生了苯醌转变,这是由于乙二醇的加入会降低带正电的 PEDOT 主链和带负电的 PSS 链段间的静电作用<sup>[9]</sup>,间接促使 PEDOT 发生苯醌转变。苯式结构的 PEDOT 主链表现为一种无规则线团状的卷曲结构,如 Fig. 3 所示。根据 Flory 高分子理论相关模型<sup>[10]</sup>,无规则线

团状的卷曲结构不利于 PEDOT 内部载流子

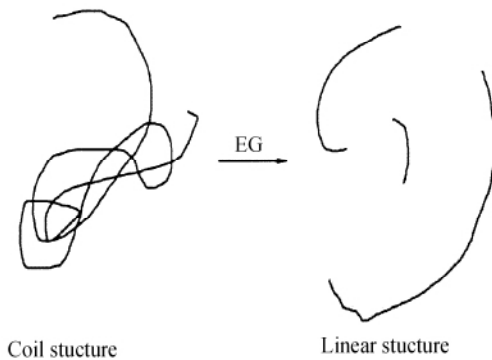


Fig. 3 Effect of EG doping on structural change of PEDOT chains

沿 PEDOT 分子链的移动, 载流子迁移的势垒高, 迁移速度慢, 从而使得聚合物的导电性较差。而醌式结构的 PEDOT 主链则表现为伸展性卷曲状结构, 且伴随局部区域为直线型<sup>[8]</sup>, 如 Fig. 3 所示。这种结构中分子链局部有序结构大幅度增加, 从而极大降低了载流子沿 PEDOT 主链迁移的势垒, 更有利于载流子的迁移, 从而可以增强聚合物的导电性。随着乙二醇掺杂质量分数的增加, PEDOT 主链的苯醌转变程度逐渐

增加。在宏观上的表现则是共混纤维的导电性能逐渐增强。

### 2.3 纤维表面微观形貌分析

通常情况下, 纤维内部分子结构的变化会影响纤维表面的微观形貌。因此为了探究乙二醇掺杂对共混纤维表面微观形貌的影响, 对共混纤维做了原子力显微镜测试。Fig. 4(a)、Fig. 4(b) 分别为未掺杂和掺杂 10% 乙二醇的共混纤维的 AFM 表面成像三维形貌图。通过对比发现, 经乙二醇掺杂后共混纤维表面的粗糙度增加。未掺杂乙二醇的共混纤维的表面粗糙度  $R_s$  约为 64 nm, 掺杂 10% 乙二醇的共混纤维的表面粗糙度  $R_s$  增加到 89 nm。PEDOT: PSS 的存在形式一般认为是绝缘的 PSS 链段包裹着导电的 PEDOT 分子链<sup>[11]</sup>。乙二醇的加入降低了 PEDOT 与 PSS 分子链间的静电作用<sup>[9]</sup>, 一方面间接促使 PEDOT 主链发生苯醌转变, 另一方面使 PEDOT 和过剩的 PSS 发生相分离<sup>[9]</sup>, 两方面的共同作用使得部分 PEDOT 粒子暴露出来, 并且使得 PEDOT 晶粒尺寸增加<sup>[9]</sup>, 从而增大了纤维表面的粗糙度。而纤维表面结构和形貌的变化会对纤维导电性能有一定程度的影响。

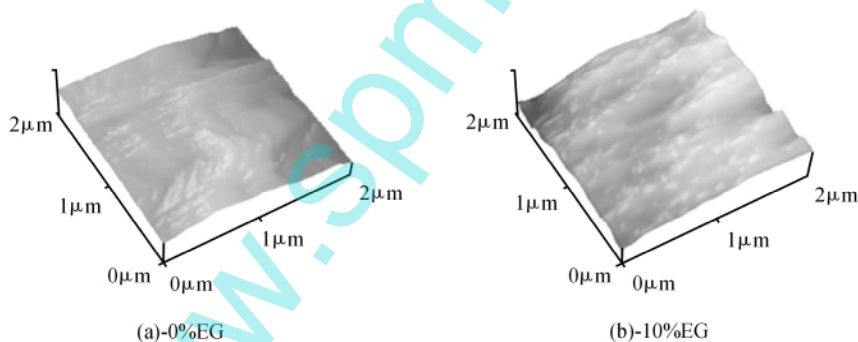


Fig. 4 Effects of EG on the surface microtopography of blend fibers

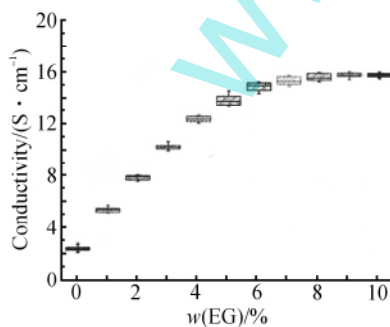


Fig. 5 Effect of EG contents on the conductivity of blend fibers

### 2.4 电导率分析

为了探究纤维内部分子结构和表面微观形貌的变

化对纤维导电性能的影响, 测量了掺杂不同含量乙二醇的共混纤维的电导率, 如 Fig. 5 所示。从 Fig. 5 可以看出, 未掺杂乙二醇的共混纤维的电导率约为 2.35 S/cm; 随着乙二醇掺杂量的增加, 纤维电导率逐渐增加, 当掺杂量为 8% 时, 纤维电导率达到 15.9 S/cm; 之后继续增加掺杂量, 纤维电导率基本不再变化。这是由于乙二醇的加入降低了 PEDOT 和 PSS 之间的静电作用, 间接促使 PEDOT 主链发生苯醌转变, 醌式结构与苯式结构相比, 分子链局部有序程度增加, 载流子迁移的势垒降低, 更有利于载流子沿 PEDOT 分子链的迁移。另一方面, 绝缘的 PSS 与导电的 PEDOT 发生相分离, 暴露出来的 PEDOT 粒子间有更好的接触, 从而也

促进了载流子的迁移。因此,随着乙二醇含量的增加,纤维导电性增强。

## 2.5 拉伸力学性能

为了探究乙二醇掺杂对共混纤维拉伸力学性能的影响,对共混纤维做了拉伸力学性能测试,结果如图 6 所示。随着乙二醇含量的增加,共混纤维的拉伸断裂强度逐渐提升。这是由于乙二醇的加入使得 PEDOT 主链发生苯醌转变,醌式结构的 PEDOT 主链表现为伸展性卷曲,伴随局部区域直线型<sup>[8]</sup>,这种结构相比于线团状卷曲的苯式结构的 PEDOT 主链,可以与长直线性 PVA 大分子链结合得更加均匀紧密,从而使得共混纤维具有更加均匀的内部结构。当纤维受到拉伸作用力时,均匀的纤维内部结构减少了应力集中点的存在,从而增强了纤维的拉伸强度。随着乙二醇含量的增加,共混纤维的拉伸断裂伸长逐渐下降。这是由于苯醌转变使得 PEDOT 分子结构上单个噻吩环上的  $C_{\alpha} = C_{\beta}$  键转变为  $C_{\alpha} - C_{\beta}$  键,而连接 2 个噻吩环的  $C_{\alpha} - C_{\beta}$  键转变为  $C_{\alpha} = C_{\beta}$  键,单键内旋转作用降低,分子链刚性增强<sup>[12]</sup>,宏观表现为纤维变得较硬。因此随着乙二醇含量的增加,共混纤维的拉伸断裂伸长逐渐下降。

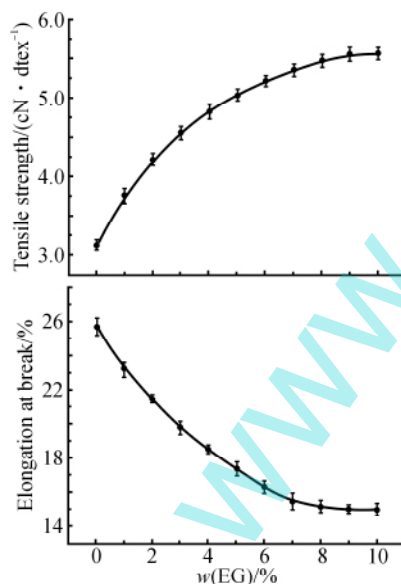


Fig. 6 Effects of EG contents on tensile properties of blend fibers

## 3 结论

乙二醇掺杂能够有效改善共混纤维的导电性能。乙二醇掺杂不改变共混纤维的化学成分,但是使得 PEDOT 主链发生苯醌转变,分子链刚性增强,同时伴随 PEDOT 与部分过剩 PSS 的相分离。随着乙二醇掺杂质量分数的增加,共混纤维电导率逐渐增加,当掺杂

质量分数为 8% 时,纤维的电导率达到 15.9 S/cm;共混纤维的表面粗糙度逐渐增加,共混纤维的拉伸断裂强度增加到 5.56 cN/dtex,断裂伸长下降。

## 参考文献:

- [1] 许英涛,李昕,李小宁,等. 牵伸倍率对 PEDOT-PSS/PVA 复合导电纤维结构与性能的影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(3): 111-116.
- Xu Y T, Li X, Li X N, *et al.* Effect of draw ratios on the structure and properties of PEDOT-PSS/PVA composite fibers [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2012, 29(3): 111-116.
- [2] Okuzaki H, Harashina Y, Yan H. Highly conductive PEDOT/PSS microfibers fabricated by wet-spinning and dip-treatment in ethylene glycol [J]. *Eur. Polym. J.*, 2009, 45: 256-261.
- [3] Jalili R, Razal J M, Innis P C, *et al.* One-step wet-spinning process of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) fibers and the origin of higher electrical conductivity [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21: 3363-3370.
- [4] 王新月, 高强, 高春霞, 等.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中空磁性纳米纤维的制备研究 [J]. *功能材料*, 2015, 46(8): 08094-08097.
- Wang X Y, Gao Q, Gao C X, *et al.* Study on preparation of hollow  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanofibers [J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(8): 08094-08097.
- [5] Xu Y, Wang Y, Liang J, *et al.* A hybrid material of graphene and poly(3,4-ethyldioxythiophene) with high conductivity, flexibility, and transparency [J]. *Nano Res.*, 2009, 2: 343-348.
- [6] Yu W L, Meng H, Pei J, *et al.* Tuning redox behavior and emissive wavelength of conjugated polymers by p-n diblock structures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 11808-11809.
- [7] Dkhissi A, Louwet F, Groenendaal L, *et al.* Theoretical investigation of the nature of the ground state in the low-bandgap conjugated polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 359: 466-472.
- [8] Ouyang J, Xu Q, Chu C W, *et al.* On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment [J]. *Polymer*, 2004, 45: 8443-8450.
- [9] Zhou J, Li E Q, Li R, *et al.* Semi-metallic, strong and stretchable wet-spun conjugated polymer microfibers [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3: 2528-2538.
- [10] Flory P J, McIntyre A D. Mechanism of crystallization in polymers [J]. *J. Polym. Sci.*, 1955, 18: 592-594.
- [11] Crispin X, Marciniak S, Osikowicz W, *et al.* Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxothiophene)-poly(styrene sulfonate): a photoelectron spectroscopy study [J]. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2003, 41: 2561-2583.
- [12] Wang X, Perzon E, Delgado J L, *et al.* Infrared photocurrent spectral response from plastic solar cell with low-band-gap polyfluorene and fullerene derivative [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 5081-5083.

## Effects of Ethylene Glycol on Structure and Property of PVA/PEDOT: PSS Conductive Fiber

Xinyue Wang<sup>1,2</sup>, Mingqiao Ge<sup>1,2</sup>, Guyu Feng<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. College of Textile & Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT:** poly(vinyl alcohol) (PVA) /poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) (PEDOT: PSS) blend fibers were prepared by wet-spinning technique. In order to improve the conductivity of PVA/PEDOT: PSS blend fiber, various amount of ethylene glycol(EG) was added into the spinning formulation. Then PVA/PEDOT: PSS blend fibers doped with different amounts of EG were successfully fabricated. Effects of EG doping on structure and property of blend fiber were investigated and characterized by FT-IR, AFM, Raman spectrometer, high resistance meter, and fiber tensile strength tester. Results show that as the EG doping content increases, the conductivity of blend fiber increases and reaches 15.9 S/cm; Raman spectroscopy indicates that EG doping makes the PEDOT chain convert from benzoid structure into quinoid structure, and the main Raman characteristic line of PEDOT shifts to red after EG doping; FT-IR spectroscopy shows that EG doping does not change chemical constituents of the blend fiber; AFM indicates that EG doping makes phase separation between PEDOT and excess PSS, which lead to an increase in surface roughness of the blend fiber; in addition, as EG doping contents increase, the tensile strength of blend fiber increase, while the elongation at break decreases.

**Keywords:** ethylene glycol; poly(vinyl alcohol) /poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonate) fiber; wet-spinning

(上接第 64 页。continued from p.64)

## Influences of Poly(acrylic acid) Molecular Weight on Deformation of Polystyrene Compound Droplets

Meifang Liu, Qiaomei Chu, Jie Li, Sufen Chen, Yiyang Liu, Jing Li, Lin Su, Bo Li, Zhanwen Zhang  
(Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**ABSTRACT:** To improve the sphericity and wall thickness uniformity of thick-walled polymer shells used for laser inertial confinement fusion, poly(acrylic acid) (PAA) was added in the external phase (W2). The effects of PAAs with different molecular weights and poly(vinyl alcohol) (PVA) on deformation of the PS compound droplets were investigated. The experimental results show that PS compound droplets with 900  $\mu\text{m}$  diameter prepared with PVA are stable due to the hydrophilic and hydrophobic groups, but these groups significantly reduce the interfacial tension, the Laplace pressure decreases with increasing the diameter, leading to the deformation increase and PS compound droplets with 1900  $\mu\text{m}$  diameter breaking up, forming PS droplets without the inner water (W1). The interfacial tension of PAA with lower molecular weight (L-PAA) solution is much higher than that of the PVA solution, but their viscosities are almost the same, so the drag force for forming the droplet is much lower than that force for preventing it from being separated from the tube tip, resulting in that the formation of the droplets is difficult. Moreover, two or more PS compound droplets prepared with L-PAA coalesce to form bigger droplets in a short time after the generation, probably due to relative shorter chain. PS compound droplets with both 900  $\mu\text{m}$  and 1900  $\mu\text{m}$  diameter prepared with PAA with higher molecular weight (H-PAA) are stable, probably due to the steric stabilization of their longer chains. Moreover, compared with PVA system, H-PAA improves the sphericity of these PS shells, due to the higher interfacial tension.

**Keywords:** compound droplets stability; sphericity; wall thickness uniformity; interfacial tension; polystyrene shell