

含水状态对细菌纤维素/聚苯胺复合凝胶膜制备及性能的影响*

岳丽娜 郑裕东** 栾家斌 余 弈 谢亚杰 吴 健

(北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要 以不同含水量细菌纤维素为模板,苯胺单体为原料原位聚合生成聚苯胺,制备出不同含水量细菌纤维素/聚苯胺(HBC/PANI、LBC/PANI 及 DBC/PANI)复合凝胶膜,系统研究了细菌纤维素凝胶膜含水量和反应时间对苯胺原位聚合以及复合凝胶膜微观形貌、电学性能和力学性能的影响。扫描电镜照片表明聚苯胺均匀包覆在 BC 纤维上形成导电网络结构;四探针测试表明聚合时间 90 min 时导电率最高;低含水量加快了聚合反应速度,提高了复合凝胶膜的电导率,而完全干燥则使电导率降低;交流阻抗测试也表明低含水量可以明显提高材料的离子导电性;力学性能测试结果表明了 BC/PANI 复合凝胶膜具有良好的机械性能,抗拉强度可达 0.21 MPa,同时低含水量不会降低复合凝胶膜的力学性能。

关键词 细菌纤维素, 聚苯胺, 含水量, 电导率, 交流阻抗, 力学性能

细菌纤维素(bacterial cellulose, BC)是由微生物发酵得到的生物聚合天然纤维素^[1]。相对于植物合成的纤维素,细菌纤维素具有高纯度、高结晶度、纳米纤维网络结构完整、大比表面积^[2~4]等显著优点;而且拥有非常好的持水性和亲水性,吸收水分可达其干重的 700 倍^[5];生物亲和性和相容性良好^[6];机械性能优异,具有极佳的形状维持能力和抗撕力^[7],在食品工业、医用材料^[8~10]、造纸工业^[11]、电子设备^[12]等领域应用广泛。

聚苯胺(polyaniline, PANI)是一种重要的导电聚合物^[13],其导电性与质子掺杂和氧化还原态有密切的关系,电导率依其掺杂程度和氧化还原态可以在 $10^{-8} \sim 100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 间变化^[14]。PANI 对多种刺激信号具有敏感性和响应性,可应用在生物传感器、神经探针等生物医用领域^[15]。然而,PANI 本身是一种粉末状材料,其成形能力较差,现有的自支撑膜力学性能较差。以 BC 膜为模板,通过原位聚合或复合得到 PANI 复合材料^[16],可以很好地弥补其力学性能和加工性能方面的缺陷,同时保持 PANI 高的导电性,将扩大 PANI 的应用范围,并促进导电高分子复合材料的发展。目前国内外关于 BC/PANI 复合导电材料已开展了

一些研究^[17~21],主要集中在掺杂不同的酸和氧化剂以及浓度对复合材料的结构和电导率的影响。然而,在与水络合的凝胶态 BC 模板中原位合成聚苯胺还有含水状态、反应时间、反应温度、搅拌速度等诸多因素影响其结构和性能,其中 BC 含水量的不同也会明显影响着 PANI 在 BC 上的聚合和结构,而目前国内尚鲜见关于 BC 不同含水状态对 BC/PANI 复合凝胶膜的导电性、力学性能的综合影响关系的相关研究报道。为此,本文以不同含水状态的细菌纤维素为基体,在其空间网状结构上原位聚合生成聚苯胺,制得 BC/PANI 复合凝胶膜。着重研究了不同含水状态对 BC/PANI 复合凝胶膜的反应聚合条件、导电率、交流阻抗、力学性能的影响规律,并提出相关作用机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

细菌纤维素由海南亿德食品有限公司提供;苯胺(AN)、盐酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)、过硫酸铵(APS)、氢氧化钠(NaOH)等试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;体积分数为 75% 的乙醇为北京万醇有限责任公司产品;去离子水

* 2014-01-07 收稿, 2014-03-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 51273021)和国家科技支撑项目(项目号 2011BAK15B04)资助。

** 通讯联系人,E-mail:zhengyudong@mater.ustb.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13478

为北京科技大学自制.

本文使用了如下仪器设备:BS210 精密电子天平,北京赛多利斯天平有限公司;DSHZ-300 多用途水浴恒温振荡器,太仓市实验设备厂;LGJ-10 冷冻干燥机,北京松源华兴科技发展有限公司;AURIGA Cross Beam 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),德国卡尔蔡司公司;NICOLET6700 红外光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司;CHI618D 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;RTS-8 四探针测试仪,广州四探针科技有限公司;Texture Analyser 32 物性分析仪,超技仪器有限公司.

1.2 BC/PANI 复合凝胶膜的制备

将厚度为 (2.68 ± 0.28) mm 的 BC 膜浸泡于 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 90 ℃ 水浴处理 60 min, 除去膜中的残余细菌和副产物等杂质, 后冷却至室温, 用去离子水洗至中性, 得到纯化的 BC 膜. 处理后的 BC 膜切成 $\Phi = 15$ mm 的圆片并分成 4 份, 1 份不做处理, 为高含水膜(HBC); 另取 2 份进行失水处理, 得到低含水 BC 膜, 含水量分别为 81.3% (LBC-1) 和 38.4% (LBC-2); 最后 1 份完全干燥, 得到完全失水的 BC 膜(DBC). 将不同含水量的 BC 膜分别放入苯胺盐酸溶液(HCl 1.0 mol/L, AN 0.5 mol/L) 中浸泡 24 h, 然后缓慢加入氧化剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS, 0.5 mol/L) 溶液并不断振荡, 同时观察反应现象. 在 15、30、60、90、120、150 min 时间点分别取出不同含水量的 BC/PANI 膜, 得到不同反应时间的导电复合凝胶膜.

1.3 电导率测试

使用游标卡尺精确测量复合导电凝胶膜试样的直径与厚度, 温湿度计测量环境温度及相对湿度, 采用 RTS-8 型四探针测试仪测量凝胶膜的电导率.

1.4 结构及微观形貌测试

将 BC/PANI 凝胶膜在冷冻干燥机(设置温度 -40 ℃ 以下)中冷冻后干燥至恒重, 将干燥的样品剪碎研磨后与溴化钾按质量比 1:100 混合压片, 采用 NICOLET 6700 型傅里叶红外光谱仪测试样品在 500 ~ 4000 cm⁻¹ 范围内的红外吸收光谱, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次. 样品冷冻干燥后表面喷金, 用 AURIGA Cross Beam 场发射扫描电子显微镜观察其表面微观形貌.

1.5 交流阻抗测试

将复合凝胶膜置于不锈钢电极之间, 利用上海辰华公司的 CHI618D 型电化学工作站测试复

合凝胶膜的交流阻抗谱, 研究其质子导电性能等. 测试电压为试样的稳定开路电位、频率范围 0.01 Hz ~ 100 kHz、振幅 5 mV.

1.6 力学性能测试

将预处理后的 BC 膜剪成约 80 mm × 30 mm 的长条, 进行苯胺的原位聚合反应. 利用 Texture Analyser 32 物性分析仪测试复合凝胶膜的应力应变曲线, 从而获得样品的强度和塑性指标, 即断裂强度和总延伸率. 测试前测量试样的宽度和厚度, 设定拉伸速率 0.5 mm/s 及其他相应参数, 进行测试直至试样被拉断.

2 结果与讨论

2.1 电导率测试分析

不同含水量、不同反应时间对复合凝胶膜电导率的影响如图 1 所示. 结果表明 BC 低含水量试样的电导率均高于饱和含水量试样, 而完全失水的电导率则低于其他组试样, 因此 BC 的含水量是影响复合凝胶膜电导率的一个重要因素. 四探针测试结果表明, 不同含水量的 BC/PANI 复合凝胶膜的电导率均在 90 min 时达到最高(HBC/PANI, 1.09×10^{-2} S/cm; LBC/PANI-1, 1.72×10^{-2} S/cm; LBC/PANI-2, 1.55×10^{-2} S/cm; DBC/PANI, 0.624×10^{-2} S/cm), LBC/PANI-1 和 LBC/PANI-2 试样的电导率分别提高了 57.8% 和 42.2%. 图 1 中, DBC/PANI 试样的电导率均低于其余组, 猜测是因为完全失去水后, 细菌纤维素纤维之间过分紧缩靠近, 将其浸入苯胺单体溶液后, 反而不利于苯胺单体的吸收, 故电导率降低. LBC/PANI-2 组同样由于失水过多, 使电导率有一定下降. 之后对电导率最高的 LBC/PANI-1 组(下文记为 LBC/PANI, 90 min 时凝胶膜中 PANI 与 BC 质量比为 6:1) 和 HBC/PANI 组(90 min 时 PANI 与 BC 质量比为 4:1) 进行讨论研究.

2.2 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

选取高电导率的 LBC/PANI-1 试样与 HBC/PANI 试样以及纯 BC 凝胶膜、聚苯胺进行红外光谱测试, 结果如图 2 所示. 由 BC 的图谱可知, BC 的主要特征峰 3403、1654、2895 和 1063 cm⁻¹ 分别对应于 OH 的伸缩振、吡喃环中 C—H 键的伸缩振动、吸收水中 O—H 键的伸缩振动以及 C—O—C 键的伸缩振动引起^[22,23]. PANI 谱线中在 1200 cm⁻¹ 处有一强吸收峰, 此为 PANI 中醌环 N = Q = N 的特征吸收峰. 1560 和 1480 cm⁻¹ 分别对应

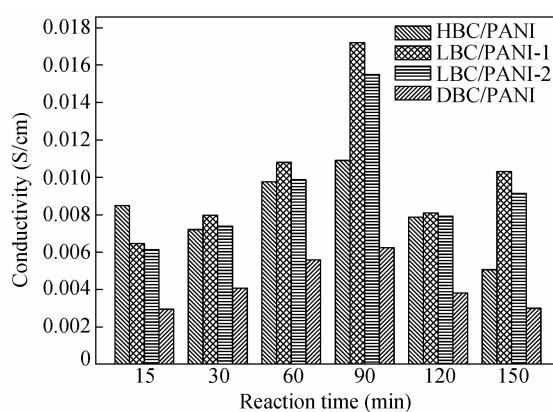


Fig. 1 Conductivity of HBC/PANI and LBC/PANI composite gel membranes

于醌式结构和苯环结构的 C—C 键的伸缩振动吸收峰, 1304 cm^{-1} 的吸收峰对应于苯环中 C—N 键的伸缩振动^[24]. 饱和水 BC/PANI 复合凝胶膜的红外图谱中 BC 的 3403 cm^{-1} 的羟基峰几乎消失, 说明 PANI 的引入使得 BC 的 OH 基团振动变弱, 表明细菌纤维素和聚苯胺的复合反应很可能通过脱水缩合进行, 2895 cm^{-1} 的特征峰在复合凝胶膜图谱中有不同程度的消失或强度降低, 表明聚苯胺的存在一定程度掩盖了 BC 的特征峰. 可推测在聚合前, AN 单体与 BC 的羟基存在较强的相互作用(如氢键), 这种作用降低苯胺的团聚效应, 并使得聚苯胺包覆在 BC 的纤维上, 形成均匀的结构. 此外, 在 HBC/PANI 图谱中, 1108 cm^{-1} 吸收峰加强, 可能是 C—O—C 键伸缩振动峰和 N = Q=N 吸收峰重叠的结果. 图 2 中低含水 LBC/

PANI 复合凝胶膜图谱与饱和水 HBC/PANI 几乎一致, 表明苯胺单体在不同含水量的 BC 上均能有效聚合生成聚苯胺.

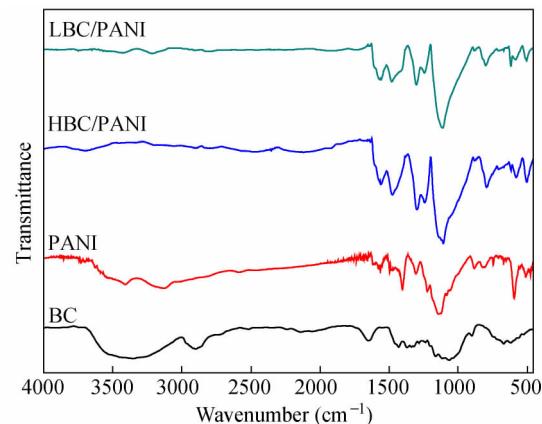


Fig. 2 FTIR spectra of pure BC, PANI, HBC/PANI and LBC/PANI composite gel membranes

2.3 BC/PANI 的微观形貌

图 3 为高含水 HBC/PANI 复合凝胶膜的场发射扫描电镜照片, 可以看出: 反应时间较短时, BC 纤维上出现不连续的聚苯胺颗粒(图 3(a)); 随着反应时间的增加, 沉积于 BC 纤维上的 PANI 分布逐渐均匀, 形成连续导电网络(图 3(b)、3(c)、3(d)), 90 min(图 3(d))时效果最好; 当反应时间超过 120 min 时, 包覆在 BC 纤维上的聚苯胺出现明显的团聚, 局部区域聚集形成块(图 3(e)、3(f)), 甚至很难观察到纤维结构(图 3(f)), 导致复合凝胶膜电导率下降(图 1). BC 结构中羟基与聚苯胺单元中的—NH—间能够形成氢键, 为

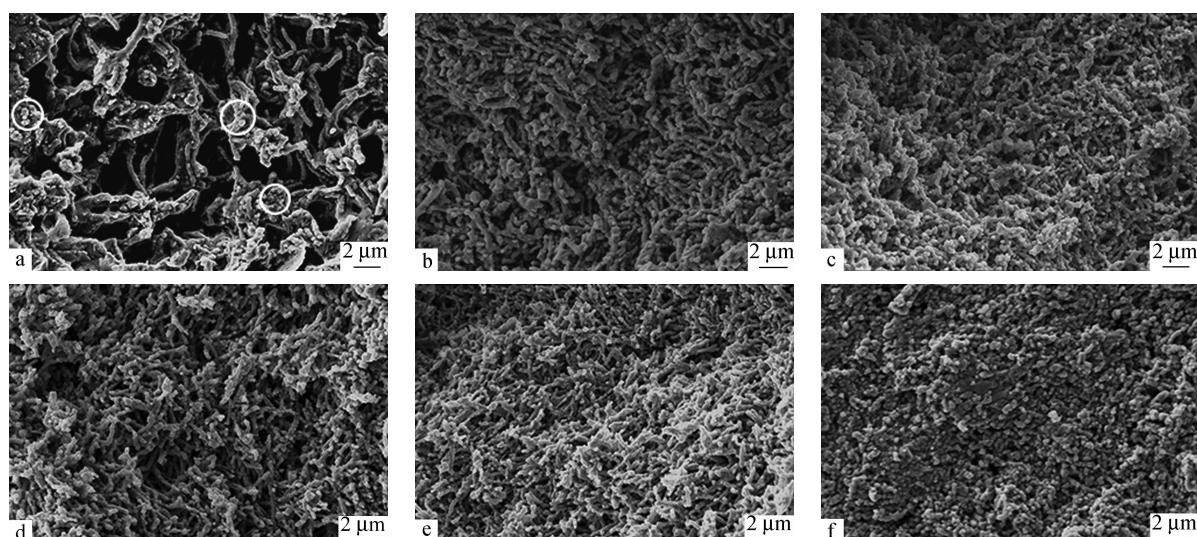


Fig. 3 FE-SEM images of HBC/PANI composite gel membranes with different reaction time: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min and (f) 150 min

PANI 聚合提供结合位点,使聚苯胺颗粒牢固结合在 BC 纤维上而不脱落,这对于材料的结构稳定性非常重要。

图 4 为低含水量的 LBC/PANI 复合凝胶膜的场发射扫描电镜照片,对比图 3 和图 4 中相同反应时间下 HBC/PANI 和 LBC/PANI 的微观形貌,发现一定的失水对 BC 三维网状结构并没有破坏,这对于保持 BC 优异的性能至关重要。而相同反应时间下 LBC/PANI 聚合得到的 PANI 更多,说明低含水量可加快反应速度,90 min 时 PANI

含量达到最高且导电网络最发达但也出现了少量 PANI 团聚现象(图 4(d))。随着时间延续,团聚现象越来越严重,120 min 已出现大量团聚(图 4(e)),三维导电网络也一定程度遭到破坏,从而电导率下降。从图 3 和图 4 观察发现,在一定时间下 PANI 可以均匀地分布于 BC 的超精细三维网状纤维上,所得复合材料的纤维直径约在 100~200 nm 之间。BC 的超精细网络结构为 PANI 提供了优良的模板,从而利于 PANI 纳米颗粒在 BC 上形成导电网络,得到导电复合凝胶膜。

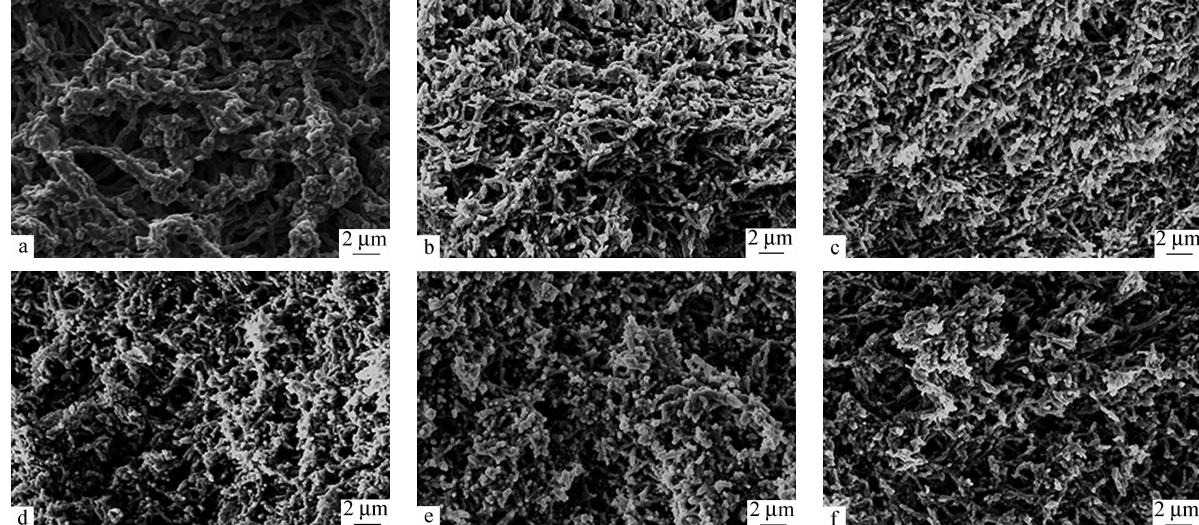


Fig. 4 FE-SEM images of LBC/PANI composite gel membranes with different reaction time: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min and (f) 150 min

2.4 不同含水状态下苯胺的聚合过程

苯胺在 BC 纳米网络结构中原位聚合过程示意图如图 5 所示,AN 单体在掺杂酸 HCl 的作用下首先扩散进入细菌纤维素的网状结构中,由于 BC 膜中存在大量的羟基,AN 可通过氨基与羟基的氢键作用附着在纤维素的纤维表面,加入 APS 后,AN 单体在引发剂 APS 诱导作用下生成二聚物,之后聚合进入链增长阶段,反应开始自加速,聚苯胺颗粒迅速出现,体系大量放热,随着反应的进行,PANI 粒子依附 BC 纤维生长,彼此连接形成连续的纳米鞘层,包裹着纤维素的纤维,从而得到 BC/PANI 复合导电凝胶膜。

图 6 是 HBC 膜吸收苯胺(图 6(a))以及 HBC 膜失水得到 LBC 再吸收苯胺(图 6(b))原理图。失水前,HBC 膜处于吸水膨胀饱和状态,纤维素链分散较开,网络结构的空间内充满了水分(图 6(a1)和 6(b1)),当 HBC 膜浸泡于苯胺溶液中时,

AN 单体进入 HBC 网络结构的动力只有 HBC 膜网络结构内外苯胺浓度不同产生的浓度差,此种动力较小,一定时间下只有少量苯胺单体分散在 HBC 三维网络结构中(图 6(a2))。失去一定量的水后,LBC 膜处于收缩状态,纤维素链相互靠近缠结,网络结构比较紧密(图 6(b2)),将 LBC 膜浸入苯胺溶液中,AN 单体进入 LBC 三维网络结构中的动力除了苯胺的浓度差外,还存在一个膜内外因含水量不同产生的浓度梯度,可使苯胺溶液大量进入 LBC 膜的网络结构中。此外,由于纤维素链上含有大量的强亲水性基团羟基,也促进了 LBC 膜对苯胺溶液的吸收,使苯胺单体大量分散在细菌纤维素的三维网络结构中(图 6(b3)),添加氧化剂 APS 后聚合生成更多聚苯胺。

2.5 交流阻抗分析

为研究 BC/PANI 复合凝胶膜的电解质性能,对材料进行交流阻抗测试研究。采用双电极体系,

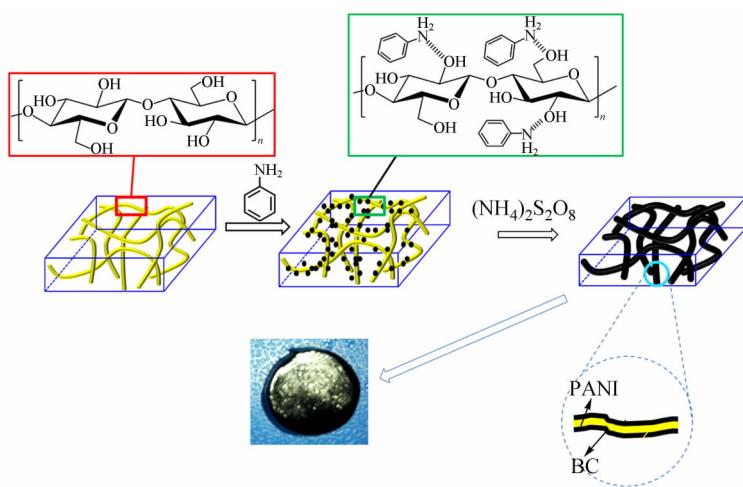


Fig. 5 Schematic illustration of the process of preparation of BC/PANI in HCl/H₂O mixed solution

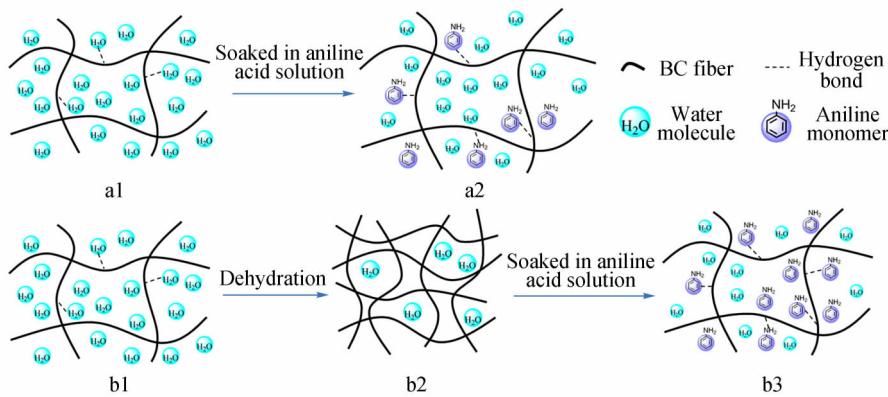


Fig. 6 Schematic illustration of HBC/PANI and LBC/PANI composite gel membranes

以两片相同的不锈钢为电极,中间夹一层不同状态的BC/PANI复合凝胶膜,厚度为0.8 mm,组装成对称电池测试。图7(a)所示电路为电化学阻抗谱的等效电路图,其中, R_s 表示2个相同不锈钢电极的串联欧姆电阻; R_{ct} 表示电极与电解质界面的电荷传输阻抗; Q 表示一未知的恒相角元(CPE),其阻抗值可用下面的公式表达:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$$

其中, Q 是一个与频率无关的常数, ω 是角频率, n 值是CPE的相关系数。若 $n=1$,则CPE可拟合为一个电容;若 $n=0$,则CPE为一个电阻;若 $n=0.5$ 时,电荷的传输过程则伴有扩散过程。相同反

应时间下,不同含水量BC/PANI复合凝胶膜的测试Nyquist图谱如图8所示。利用ZSimpWin软件,以图7(a)所示模型对各个试样的Nyquist图谱进行拟合,可以得到试样的电化学参数,如表1所示。其中 n 接近于1,因此 Q 可看做电容性的等效元件,即为电极与电解质膜之间的双电层电容 C ,等效电路图转化为图7(b)。

图8所示电化学阻抗谱主要显示为不同直径的半圆弧曲线。靠左边的高频段与实轴的交点代表两不锈钢电极之间的电阻,用 R_s 表示;高频段半圆弧的直径大小则代表了膜层的欧姆电阻 R_{ct} ,直径越小说明复合膜的传荷电阻越小,即质子导电性能越好^[25,26]。利用 R_{ct} 值可以计算出试样的

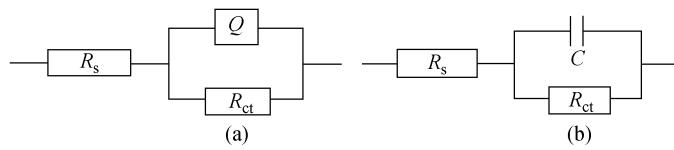


Fig. 7 Equivalent circuit diagrams of AC impedance

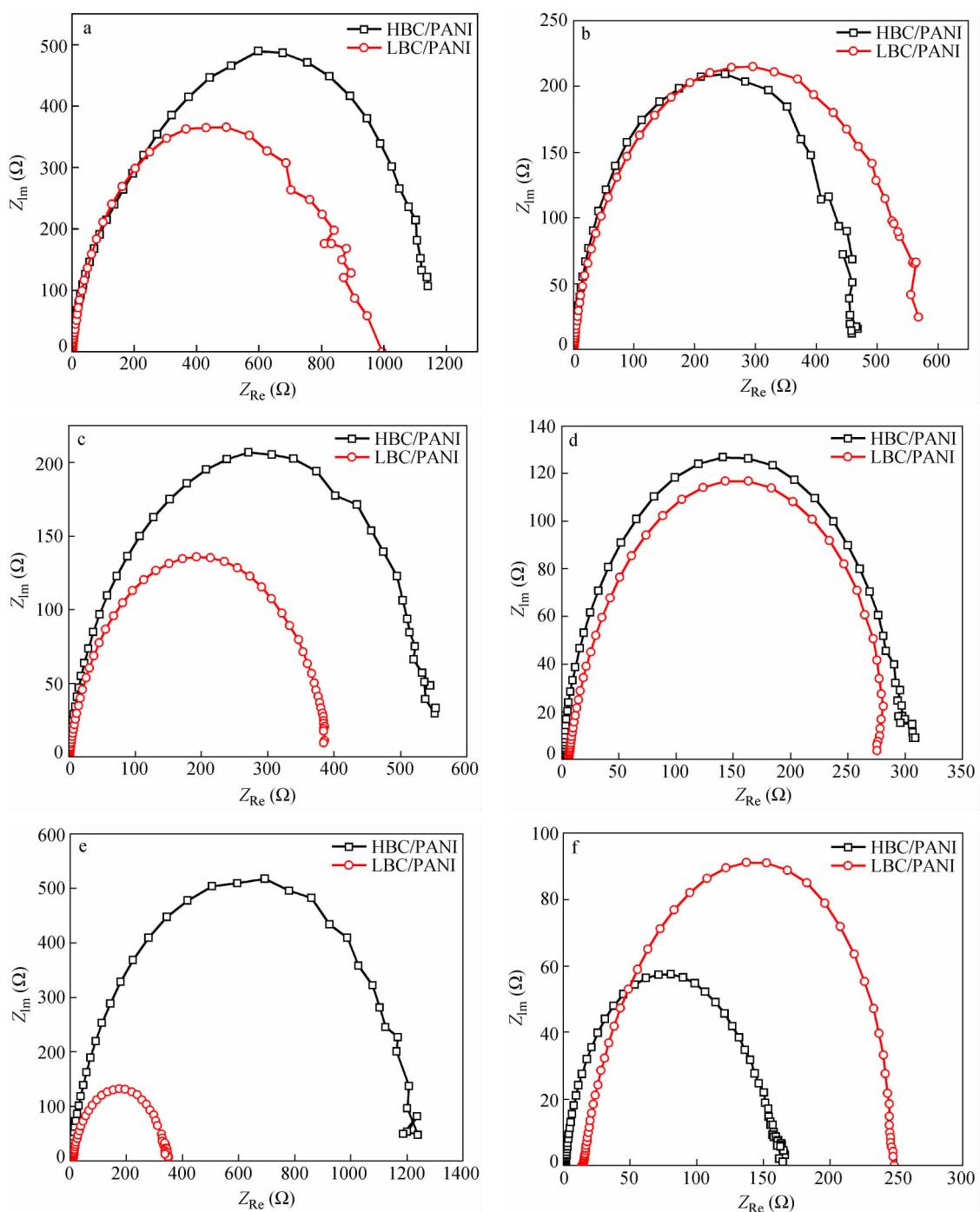


Fig. 8 AC impedance of HBC/PANI and LBC/PANI composite gel membranes: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min and (f) 150 min

离子电导率 σ (表 1):

$$\sigma = \frac{l}{R_{et} \cdot A}$$

其中, l 为试样的厚度, A 为试样与不锈钢电极的接触面积.

由表 1 可知, 欧姆电阻 R_s 值的变化不大, 基本在 $0.7 \sim 15 \Omega$ 范围内, 这是由于 R_s 主要是 2 不

锈钢电极之间的串联电阻, 不同含水量、不同时间的复合凝胶膜电解质对其影响较小. 而不同反应时间凝胶膜电解质的电荷转移电阻变化较大: 15 min 时反应时间较短, 苯胺单体生成的聚苯胺较少, 故电导率较低, 从图 8 也可以看出此时的 R_{et} 较大, 饱和水的 BC/PANI 凝胶膜 R_{et} 值高达 1127Ω , 低含水凝胶膜的 R_{et} 比饱和含水凝胶膜

低,但也达 904Ω ;随着反应时间的增加,苯胺单体在 BC 上聚合生成的聚苯胺含量越来越多, R_{ct} 出现了明显下降,90 min 时比 15 min 时下降约 4 倍,此时电导率值达 $1.44 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. 低含水量复合凝胶膜电解质与饱和水试样相比,相同反应时间下的 R_{ct} 基本都有明显下降,可一定程度上增加其电导率. 但较长的反应时间(120 min)下其内部的聚苯胺发生团聚,此时的聚苯胺并未充满纳米纤维素的网络孔中,故其导电性下降. 在 150 min 时,由于聚苯胺的过分团聚,使纳米纤维素网

络的孔中也布满聚苯胺,反而使复合凝胶膜的电导率提高,不过此时凝胶膜的网络结构已经被破坏,无法保持相应的结构性能. 复合凝胶膜的离子电导率如图 9 所示,低含水量复合凝胶膜的电导率基本都高于饱和含水量复合凝胶膜,这也说明了低含水量复合凝胶膜更有利于聚苯胺的聚合,能够提高复合凝胶膜的电导率,这与前述的机理相符合. 而 150 min 时出现饱和含水凝胶膜的离子电导率远高于低含水的凝胶膜,这是由于聚苯胺的过分团聚,严重破坏纳米纤维素的空间网络结构,此时含

Table 1 The parameters of AC impedance of BC/PANI and Dry-BC/PANI composite gel membranes

Sample	Reaction time (min)	$R_s (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	n	Ionic conductivity (S/cm)
HBC/PANI	15	0.8858	1127	0.8956	3.76×10^{-5}
	30	1.093	470	0.922	9.02×10^{-5}
	60	0.7052	524.8	0.8948	8.08×10^{-5}
	90	0.8206	294.6	0.9415	1.44×10^{-4}
	120	0.8123	1210	0.9039	3.50×10^{-5}
	150	1.683	155.9	0.8772	2.72×10^{-4}
LBC/PANI	15	1.424	904.1	0.8985	4.69×10^{-5}
	30	0.7612	548.9	0.8989	7.72×10^{-5}
	60	1.312	376.6	0.8473	1.13×10^{-4}
	90	6.163	283.7	0.8626	1.49×10^{-4}
	120	8.975	332.7	0.8757	1.27×10^{-4}
	150	14.45	240.7	0.8129	1.76×10^{-4}

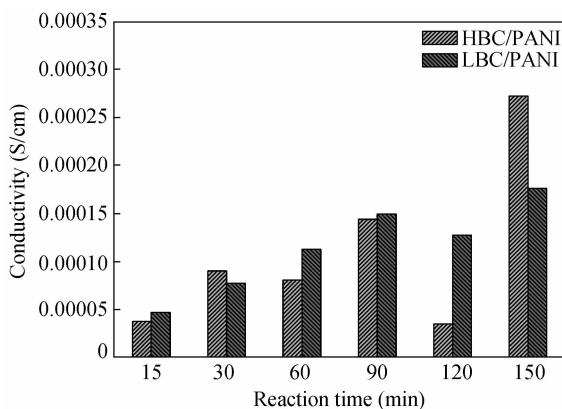


Fig. 9 Ionic conductivity of HBC/PANI and LBC/PANI composite gel membranes

水量对电导率的影响已经几乎不存在.

2.6 力学性能分析

复合凝胶膜的力学性能是决定其应用的一个重要参数,不同含水量不同反应时间下的应力应变曲线如图 10 所示,可以看出无论失水与否的 BC/PANI 复合凝胶膜都呈现出典型的韧性断裂特征. 聚苯胺本身力学性能很差,其引入破坏了

BC 网络强的相互作用,使得材料的抗拉强度降低. 所以复合凝胶膜抗拉强度较纯 BC 膜都有不同程度的降低. 但另一方面,复合进入到 BC 网络中的 PANI 可以一定程度降低其孔隙率,从而使抗拉强度回升^[27]. 表 2 结果显示,纯 BC 凝胶膜基体的抗拉强度为 0.41 MPa,而所有试样的抗拉强度都在 0.12 MPa 以上,相对于几乎不具备成型能

Table 2 Mechanical properties of HBC/PANI and LBC/PANI composite gel membranes

Sample	Reaction time (min)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
HBC/PANI	Pure BC	0.41	51.6
	15	0.21	42.8
	30	0.18	44.7
	60	0.18	47.0
	90	0.15	42.8
	120	0.13	37.9
LBC/PANI	150	0.12	25.1
	15	0.17	53.1
	30	0.17	47.9
	60	0.17	46.1
	90	0.14	46.4
	120	0.15	34.1
	150	0.13	46.0

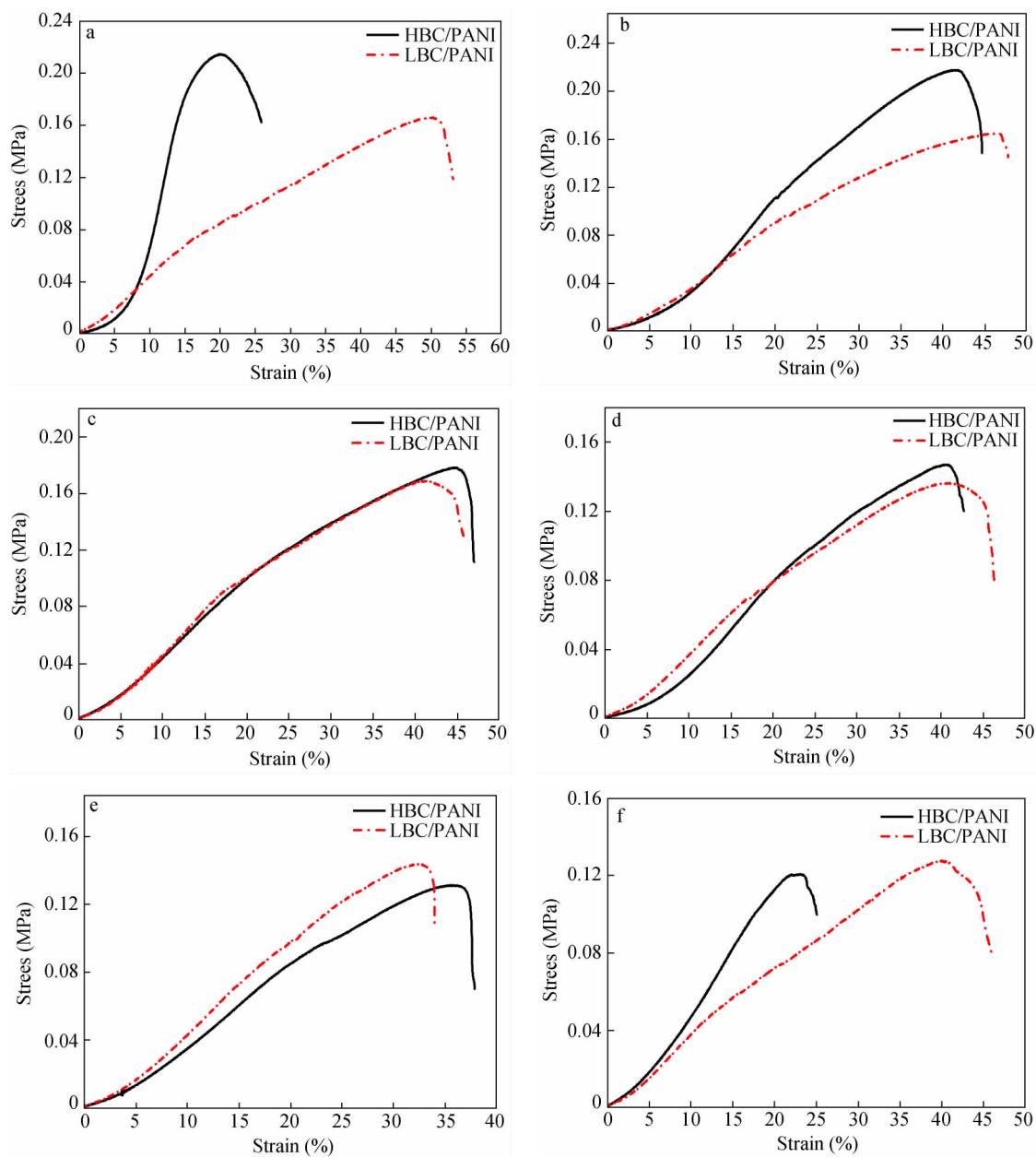


Fig. 10 Tensile stress-strain behaviors of HBC/PANI and LBC/PANI composite gel membranes: (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min and (f) 150 min

力的 PANI, BC 作为模板的 BC/PANI 复合材料很好地改善了聚苯胺的力学性能, 扩大了其应用范围。分析 BC/PANI 试样的应力-应变曲线, 可以发现随着聚合时间的增加, 复合凝胶膜的抗拉强度呈降低趋势, 断裂伸长也不断减小, 当反应时间为 150 min 时, 试样的抗拉强度最低。这是因为聚合时间增加, 复合的聚苯胺量增多, 并且由于团聚的影响, 材料结构更加不均匀, 力学性能不断变差。由图 10 和表 2 可以看出 2 种不同含水量凝胶膜的抗拉强度并没有明显差异, 说明低含水量试样

仍然保持了较好的力学性能。

3 结论

本文以不同含水量的细菌纤维素为模板, 在其网络结构中原位聚合生成聚苯胺, 研究比较了不同含水量和不同聚合时间的 BC/PANI 复合导电凝胶膜的微观形貌、电学性能和力学性能。结果表明不同反应时间以及不同含水量对复合导电凝胶膜的电学性能影响较大: 低含水量加快了 BC 膜对苯胺单体的吸收速度, 提高了网络结构中苯

胺单体的含量,使聚苯胺的量相对提高,从而较大地提高了复合凝胶膜的电学性能。四探针测试表明聚合时间为 90 min 时,最高电导率可达 0.0172/cm,低含水量能够提高复合凝胶膜的电导率,可提高 57.8%;交流阻抗测试表明低含水

量提高了材料的离子导电性;力学性能测试结果表明了 BC/PANI 复合凝胶膜具有良好的机械性能,抗拉强度可达 0.21 MPa,同时低含水量能保持较好的力学性能。

REFERENCES

- 1 Brown A L. J Chem Soc, 1886, 49: 432 ~ 439
- 2 Chen P, Cho S Y, Jin H J. Macromolecular Research, 2010, 18(4): 309 ~ 320
- 3 Yamanaka S, Watanabe K, Kitamura N, Iguchi M, Mitsuhashi, S, Nishi Y, Uryu M. Mater Sci, 1989, 24(9): 3141 ~ 3145
- 4 Nakagaito A N, Iwamoto S, Yano H. Appl Phys A-Mater, 2005, 80(1): 93 ~ 97
- 5 Czaja W, Krystynowicz A, Bielecki S, Brown R M. Biomaterials, 2006, 27(2): 145 ~ 151
- 6 Wang Zongliang(王宗良), Jia Yuanyuan(贾原媛), Shi Yi(石毅), Cong Dengli(从登立), Chen Yanyan(陈彦彦), Jia Shiru(贾士儒), Zhou Yulai(周余来). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2009, 30(8): 1553 ~ 1558
- 7 Yamanaka S, Sugiyama J. Cellulose, 2000, 7(3): 2137 ~ 2251
- 8 Wu Jian(吴健), Zheng Yudong(郑裕东), Gao Shuang(高爽), Guo Jia(郭佳), Cui Qiuyan(崔秋艳), Ding Xun(丁寻), Chen Xiaohua(陈晓华). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2013, 34(1): 210 ~ 217
- 9 Chen Y M, Xi T F, Zheng Y D, Guo T T, Hou J Q, Wan Y Z, Gao C. J Bioactive Compatible Polym, 2009, 24(1): 137 ~ 145
- 10 Zhang Jingjing(张晶晶), Rong Jianhua(容建华), Li Wendi(李文迪), Lin Zhidan(林志丹), Zhang Xiuju(张秀菊). Acta Polymeria Sinica(高分子学报), 2011, (6): 602 ~ 607
- 11 Jung R, Kim H S, Kim Y, Kwon S M, Lee H S, Jin H J. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2008, 46(12): 1235 ~ 1242
- 12 Legnani C, Vilani C, Calil V L, Barud H S, Quirino W G, Achete C A, Ribeiro S J L, Cremona M. Thin Solid Films, 2008, 517(3): 1016 ~ 1020
- 13 Maediarmid A G, Chiang J C, Richter A F. Synthetic Metals, 1987, 18(1): 285 ~ 290
- 14 Shi X W, Zhang L N, Cai J, Cheng G Z, Zhang H M, Li J, Wang X H. Macromolecules, 2011, 44: 4565 ~ 4568
- 15 Bhadra S, Khastgir D, Singha N K, Lee J H. Prog Polym Sci, 2009, 34(8): 783 ~ 810
- 16 Muller D, Rambo C R, Recouvreux D O S, Porto L M, Barra G. M O. Synthetic Metals, 2011, 161(1-2): 106 ~ 111
- 17 Wang H H, Zhu E W, Yang J Z, Zhou P Pi, Sun D P, Tang W H. Phys Chem C, 2012, 116(24): 13013 ~ 13019
- 18 Marins J A, Soares B G., Dahmouche K, Ribeiro S J L, Barud H, Bonemer D. Cellulose, 2011, 18(5): 1285 ~ 1294
- 19 Hu W L, Chen S Y, Yang Z H, Liu L T, Wang H P. Phys Chem B, 2011, 115(26): 8453 ~ 8457
- 20 Shi Z J, Zang S S, Jiang F, Huang L, Lu D, Ma Y G, Yang G. RSC Advances, 2012, 2(3): 1040 ~ 1046
- 21 Park M, Cheng J, Choi J, Kim J, Hyun J. Colloid Surface B, 2013, 102: 238 ~ 242
- 22 Grande C J, Torres F G, Gomez C M, Carmen M. Acta Biomaterialia, 2009, 5(5): 1605 ~ 1615
- 23 Cai Z, Kim J. Cellulose, 2010, 17: 83 ~ 91
- 24 Chan H S O, Ko P K H, Ng S C, Tan B T G, Tan K L. J Am Chem Soc, 1995, 117: 8517 ~ 8523
- 25 Jia Zheng(贾铮), Dai Changsong(戴长松), Chen Ling(陈玲). Electrochemical Measurement Methods(电化学测量方法). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006. 163 ~ 168
- 26 Guarino V, Alvarez-perez M A, Borriello A, Napolitano T, Ambrosio L. Advanced Healthcare Materials, 2013, 2(1): 218 ~ 227
- 27 Lee H J, Chung T J, Kwon H J, Kim H J, Tze W T Y. Cellulose, 2012, 19(4): 1251 ~ 1258

Effects of Water Content on Preparation and Properties of Bacterial Cellulose/Polyaniline Composite Gel-membranes

Li-na Yue, Yu-dong Zheng*, Jia-bin Luan, Yi Yu, Ya-jie Xie, Jian Wu

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract Bacterial cellulose (BC) nanogel-supported polyaniline (PANI) conducting polymer composite gel-membranes with different water contents have been synthesized via *in situ* polymerization of aniline onto bacterial cellulose scaffold. Preparation conditions such as water content and reaction time, were systematically employed to achieve high conductivity. The effects of water content and reaction time on the composites' properties were intensively studied. The resultant high water content bacterial cellulose/polyaniline (HBC/PANI) and low water content bacterial cellulose/polyaniline (LBC/PANI) composite gel-membranes were fully characterized in terms of structure and morphology. The morphology of HBC/PANI and LBC/PANI composite gel-membranes was observed using a field-emission gun scanning electron microscope (FE-SEM), which demonstrated the PANI were polymerized in the network of BC. Four-probe conductivity tests showed that the best reaction time was 90 min, and samples with low water contents exhibited conductivity as high as 1.72×10^{-2} S/cm, which increased by 57.8% compared to that of HBC/PANI, but complete drying displayed poor conductivity. Alternating-current (AC) impedance measurements proved that ionic conductivity of BC/PANI composites with lower water content was improved. The ionic conductivity of HBC/PANI is 1.44×10^{-4} S/cm and that of LBC/PANI is 1.49×10^{-4} S/cm. The mechanical property tests indicated the obtained BC/PANI composites possessed good mechanical properties, with tensile strength of 0.21 MPa. Besides, low water content could remain good mechanical property. Furthermore, the growth mechanism of BC/PANI composite gel-membranes may be interpreted as first aniline dispersion onto BC nano-fiber network with the hydrochloric acid, and secondly *in situ* polymerization of aniline with oxidant ammonium persulfate (APS).

Keywords Bacterial cellulose, Polyaniline, Water content, Conductivity, AC impedance, Mechanical property

* Corresponding author: Yu-dong Zheng, E-mail: zhengyudong@mater.ustb.edu.cn