

# 导电聚醚醚酮/聚苯胺薄膜的制备

赵旭<sup>1</sup>, 林子瑜<sup>2</sup>, 赵哲<sup>1</sup>, 任强<sup>1</sup>, 丁思文<sup>1</sup>, 赵建盛<sup>1</sup>,  
申璐<sup>1</sup>, 庞金辉<sup>1</sup>, 姜振华<sup>1</sup>

(1. 吉林大学化学学院, 特种工程塑料教育部工程研究中心, 长春 130012;  
2. 北京化工大学生命科学与技术学院, 北京 100029)

**摘要** 为解决常规熔融共混法制备聚醚醚酮(PEEK)/聚苯胺(PANI)复合材料过程中存在的PANI易团聚和高温分解的问题, 采用聚合物前驱体膜一步原位合成法, 制备出高含量且分布均匀的PEEK/PANI复合薄膜. 通过考察前驱体聚合物的共聚组成对最终PANI含量及薄膜性能的影响, 调控关键单体 *N*-苯基(4,4'-二氟二苯)酮胺(PDK)与4,4'-二氟二苯甲酮的摩尔比, 制备了一系列聚芳醚亚胺(PAEN)共聚物薄膜作为前驱体膜, 并对其经侧基水解协同氧化偶联反应得到的PEEK/PANI复合薄膜进行了表征. 结果表明, 当PDK与4,4'-二氟二苯甲酮的摩尔比为9:1时, 所得PEEK/PANI-0.9薄膜表现出最佳综合性能. 扫描电子显微镜(SEM)观察显示, PEEK/PANI薄膜表面致密均匀、无明显孔洞. 电学测试结果表明, 厚度为40 μm的PEEK/PANI-0.9薄膜的电导率较高, 为 $4.78 \times 10^{-4}$  S/m. 所制备的PANI含量高、分散均匀的聚醚醚酮导电复合薄膜有望在导电、抗静电、电磁屏蔽及吸波领域得到广泛应用.

**关键词** 一步原位合成法; 导电材料; 聚醚醚酮; 聚苯胺

中图分类号 O631.5; O631.2 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250326

## Preparation of Conductive Polyetheretherketone/Polyaniline Films

ZHAO Xu<sup>1</sup>, LIN Ziyu<sup>2</sup>, ZHAO Zhe<sup>1</sup>, RENG Qiang<sup>1</sup>, DING Siwen<sup>1</sup>,  
ZHAO Jiansheng<sup>1</sup>, SHEN Lu<sup>1</sup>, PANG Jinhui<sup>1</sup>, JIANG Zhenhua<sup>1\*</sup>

(1. *Engineering Research Center of High Performance Plastics, Ministry of Education, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;*

2. *School of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

**Abstract** To address the issues of polyaniline (PANI) aggregation and thermal degradation in conventional melt-blended polyetheretherketone (PEEK)/PANI composites, we developed a one-step *in-situ* synthesis method starting from copolymer precursor films. A series of precursor films based on PAEN copolymer was prepared by varying the molar ratio of the key monomers, *N*-phenyl(4,4'-difluorodiphenyl) ketone-amine(PDK) and 4,4'-difluorodiphenyl ketone. These precursors were subsequently converted into PEEK/PANI composite films through side-chain hydrolysis and oxidative coupling. The results showed that the composite film with a 9/1 monomer ratio (denoted as PEEK/PANI-0.9) exhibited the best overall performance. Scanning electron microscopy (SEM) characterization revealed a dense and uniform surface morphology without obvious pores. Electrically, a 40 μm-thick PEEK/PANI-0.9 film achieved a conductivity of  $4.78 \times 10^{-4}$  S/m. In summary, this method successfully produces PEEK films with well-dispersed, high content PANI, showing promise for applications in areas requiring conductivity, antistatic protection, electromagnetic shielding and wave absorption.

收稿日期: 2025-11-02. 网络首发日期: 2025-12-10.

联系人简介: 姜振华, 男, 博士, 教授, 主要从事高性能聚合物方面的研究. E-mail: jiangzhenhua@jlu.edu.cn

基金项目: 吉林省自然科学基金(批准号: 20250102059JC)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Jilin Province, China(No. 20250102059JC).

**Keywords** One-step *in-situ* synthesis method; Conductive material; Polyetheretherketone; Polyaniline

随着电子器件向微型化和高温化发展,对兼具优异热稳定性、力学强度和可调导电性的高性能聚合物材料的需求日益增加.具有导电性能的高分子复合材料兼具轻质、高强度、耐腐蚀、抗静电、吸波及电磁屏蔽等优异特点<sup>[1-5]</sup>,在众多领域得到广泛应用.例如,在航空航天领域,具有导电能力的碳纤维增强树脂基复合材料被用于制造飞机及卫星结构件<sup>[6]</sup>,在大幅降低重量的同时提升了装备的安全性<sup>[7]</sup>;在电子电器领域,抗静电高分子复合材料有效避免了摩擦静电对装备的损坏<sup>[8]</sup>,大幅提升了器件及装备的安全性<sup>[9-11]</sup>.总体而言,导电高分子复合材料正在推动高端装备制造、可持续能源与智能电子等前沿产业的持续发展.

聚醚醚酮(PEEK)以其稳定的芳香族骨架、高玻璃化转变温度<sup>[12]</sup>及优良的耐化学腐蚀性能成为高端装备领域重要的高分子材料<sup>[13,14]</sup>.PEEK薄膜材料在使用过程中通常需要进行导电处理<sup>[6]</sup>,以达到消除静电和屏蔽电磁的作用<sup>[15,16]</sup>.常规的导电处理方法有薄膜表面喷涂金属涂层和金属粒子及将碳粒子复合到聚合物膜中等.这些方法往往增大了聚合物薄膜的比重,同时由于高分子与金属粒子等的界面缺乏相互作用,也会影响材料的力学性能.近年来,以导电高分子为填料的复合薄膜材料受到了关注<sup>[17]</sup>,如以聚苯胺(PANI)粒子为填料,研制出聚酰亚胺与尼龙的复合材料.聚酰亚胺具有良好的高温稳定性和机械强度,尼龙具备出色的耐磨性和成膜工艺,将PANI引入该体系得到的轻薄、柔性导电复合材料广泛适用于柔性电子器件、可穿戴设备及电磁屏蔽原件等领域<sup>[18]</sup>.

PANI具有良好的热稳定性和化学稳定性,同时具有电导率高、密度小、易加工及原料便宜等优点<sup>[19-21]</sup>.将PANI引入PEEK基体构建PEEK/PANI复合体系,可在引入导电通路<sup>[10,22,23]</sup>与电磁功能<sup>[24,25]</sup>的同时保持PEEK的耐高温、耐腐蚀及机械性能<sup>[26]</sup>.PEEK与PANI具有较好的界面相容性,对复合材料力学性能的提升是金属导电粒子和碳填料无法比拟的,同时两类高分子材料均具有较低的密度(约 $1.3\text{ g/cm}^3$ ),利于器件减重.尽管PEEK/PANI体系展现出了广阔的应用前景,但仍面临挑战.PEEK材料难以溶液加工,熔融加工温度高且熔体黏度大,成为制备PEEK/导电高分子复合材料的技术瓶颈.

本工作创新性地提出,以含席夫碱的聚芳酰亚胺(PAEN)为前驱体,通过常温下温和的水解协同氧化偶联反应,使苯胺从PAEN侧链上水解脱除.该过程中,聚合物转变为PEEK,同时脱除的苯胺在聚合物膜内氧化偶联形成PANI,最终制备出PEEK/PANI薄膜.研究了*N*-苯基(4,4'-二氟二苯)酮胺(PDK)与4,4'-二氟二苯甲酮的摩尔比对复合膜中PANI含量及性能的影响规律.本工作突破了传统导电复合材料的共混制备方法<sup>[27,28]</sup>,制备的PEEK/PANI复合薄膜兼具优异的力学性能、耐溶剂稳定性及导电特性,具有明显的潜在工业应用价值,为制备高性能复合导电材料提供了新的可行思路.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

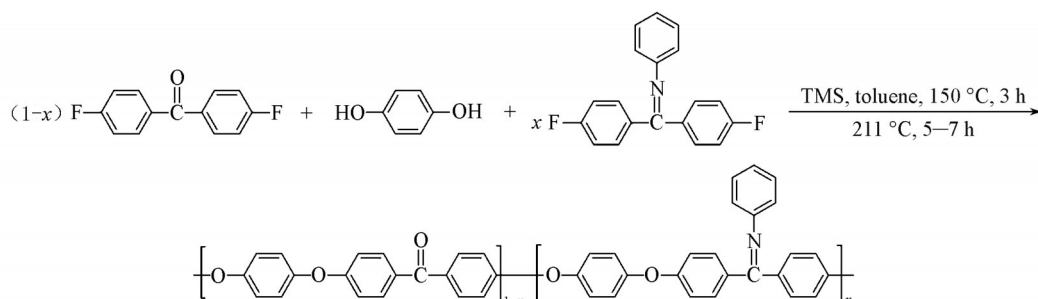
乙醇(纯度98%)、盐酸(质量分数38%)、甲醇和碳酸钾,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺,色谱纯,过硫酸铵、环丁砜、苯胺、对苯二酚、无水氯化钙和4,4'-二氟二苯甲酮,分析纯,上海阿拉丁有限公司; 二氯甲烷和甲基-2-吡咯烷酮,分析纯,汕头西陇科学股份有限公司; 甲苯,分析纯,锦州泉瑞试剂有限公司; *N,N*-二甲基乙酰胺,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司.

Avance NEO型核磁共振波谱仪(NMR),瑞士Bruker公司; iS10型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国赛默飞世尔科技公司; Nova nano 450型扫描电子显微镜(SEM),美国SEM/FEI公司; RSA-G2型电子万能试验机,美国TA公司; Keithley2400型数字万用表,美国Keithley公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 PAEN聚合物的合成 如Scheme 1所示,设计了新型PAEN共聚物的合成路线,采用亲核缩聚反应制备PAEN聚合物.将5.5055 g(50 mmol)对苯二酚、13.1994 g(45 mmol) PDK、1.0910 g(5 mmol) 4,4'-二氟二苯甲酮、8.2923 g(60 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、30.0 mL甲苯和44.45 mL环丁砜加入250 mL三颈烧瓶

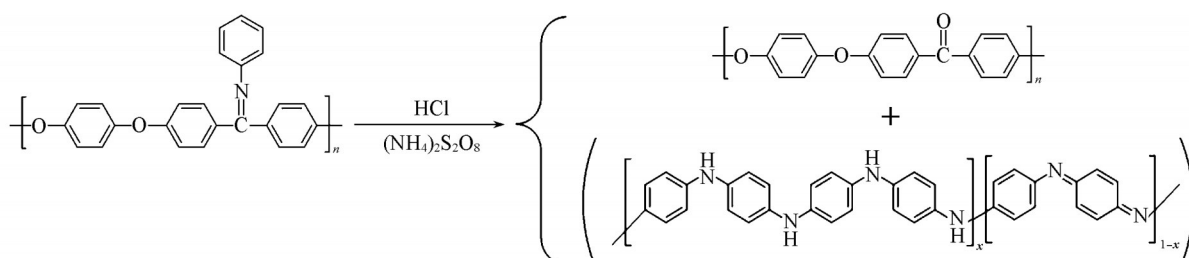
中, 装配机械搅拌器、带水回流装置和冷凝管, 在氩气保护下进行操作. 向带水器中加入甲苯以实现共沸脱水, 将反应体系加热至 150 °C 并保持 3 h, 确保体系中水分被充分除去. 随后将反应体系温度升至 211 °C, 并保持 5~7 h, 直至体系呈亮黄色黏稠溶液状态. 反应结束后, 将反应混合物倒入大量去离子水中沉淀, 得到浅黄色纤维状固体并粉碎. 所得固体在室温下先后用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次 (每次 60 min). 将产物置于 80 °C 真空烘箱中干燥 12 h, 得到浅黄色固体产物, 命名为 PAEN-0.9. 通过调控 PDK 与 4,4'-二氟二苯甲酮的摩尔比为 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 与 10:0, 分别得到不同比例的聚芳醚亚胺 (PAEN- $x$ ,  $x=0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ ) 聚合物.



Scheme 1 Synthesis of intermediate polymer PAEN

1.2.2 PAEN 均质膜的制备 通过溶液浇铸法制备 PAEN 聚合物薄膜. 将 1.25 g PAEN-0.9 粉末置于 30 mL NMP 中, 在室温下磁力搅拌至完全溶解, 得到棕黄色透明溶液. 将该溶液在室温下静置 12 h 以充分脱泡, 随后浇铸于水平且洁净的玻璃板 (12 cm×12 cm) 上, 并置于烘箱中干燥. 干燥程序设定为在 80 °C 保持 24 h 后升温至 100 °C 继续保持 24 h, 随后冷却至室温. 用刮刀将所得浅黄色透明薄膜完整揭取, 并置于 120 °C 烘箱中再干燥 12 h 以彻底去除残留溶剂, 最终获得 PAEN-0.9 均质膜. 通过使用不同 PDK 与 4,4'-二氟二苯甲酮共聚比例的 PAEN 共聚物可制备不同的 PAEN 薄膜, 并通过控制 PAEN 聚合物质量得到不同厚度的 PAEN 薄膜.

1.2.3 PEEK/PANI 复合薄膜的制备 采用水解协同氧化偶联的方法, 以 PAEN 薄膜为前驱体膜一步制备 PEEK/PANI 复合薄膜 (Scheme 2). 在搅拌下将  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶于 2.5 mol/L 的盐酸中, 配制成浓度为 0.037 mol/L 的无色透明混合溶液. 将 PAEN 薄膜边缘固定于玻璃支架上, 置于盛有上述混合溶液的烧杯中, 以保证薄膜在氧化/水解过程中保持平整并促进 PANI 的均匀生长. 于室温下反应 6 h 后, 薄膜颜色由浅黄色转变为墨绿色, 表明 PANI 形成. 反应结束后取出薄膜并用去离子水充分冲洗以去除表面残留的酸与氧化剂, 最终获得 PEEK/PANI 薄膜. 通过对 PAEN 薄膜厚度的调控, 可制备出不同厚度的 PEEK/PANI 复合薄膜.



Scheme 2 Preparation of PEEK/PANI composite films via oxidation of PAEN films

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAEN 共聚物的制备与表征

以对苯二酚、PDK 和 4,4'-二氟二苯甲酮为原料, 经亲核缩聚反应制备了 PAEN 共聚物. 通过改变投料过程中 PDK 与 4,4'-二氟二苯甲酮单体的比例调控 PAEN 共聚物中苯基席夫碱侧基的比例. 利用核磁共振氢谱对 5 种聚合物进行了结构表征. 如图 1(A) 所示, 氢的核磁信号峰与聚合物的结构有严格

的对应关系,并且随着共聚物中席夫碱侧基的增多,H-g的信号增强,H-d的信号减弱,且H-g与H-d的信号峰面积的积分比与聚合物的理论结构对应.当PDK与4,4'-二氟二苯甲酮单体的摩尔比为10:0时,聚合物PAEN-1.0仅在7.75处出现一个H-d的核磁信号峰.结果表明,制得了预期结构PAEN共聚物.

由图1(B)可以看出,随着PDK单元比例的增加,薄膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )呈线性升高,这主要归因于PDK基团具有较强的刚性和平面性,随着PDK用量增加,聚合物主链的刚性与规整度提升,分子链弯曲与旋转的自由度下降,因此需要更高的热能才能激发链段运动.此外,PDK为强极性基团,可增强偶极相互作用等分子间作用力,使分子链间束缚更加紧密,从而提高了 $T_g$ .

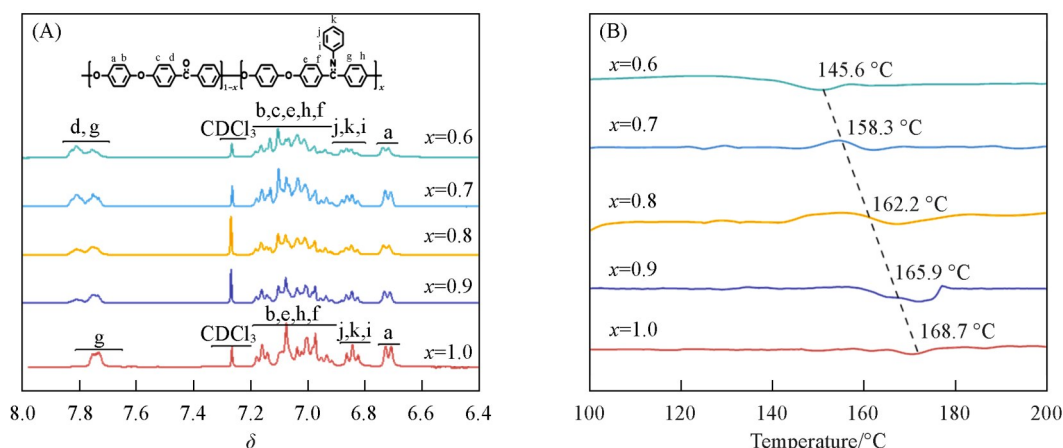


Fig. 1  $^1\text{H}$  NMR spectra(A) and DSC curves(B) of PAEN-x

对PAEN共聚物的黏度和分子量进行了表征(表1),利用乌氏黏度计测试了一系列5 g/L PAEN共聚物的NMP溶液的比浓增比黏度( $\eta_{sp/c}$ ),结果表明所有共聚物的比浓增比黏度均高于1.1,达到商品化工程塑料级别的聚醚砜黏度.同时利用GPC对PAEN共聚物的相对分子量进行了测试,结果表明此系列共聚物的数均分子量( $M_n$ )高于 $5 \times 10^4$ ,重均分子量( $M_w$ )高于 $8 \times 10^4$ ,分散度(PDI)小于1.7.证明聚合物具有较高的分子量,可确保后续薄膜的力学性能.

Table 1 The viscosity, molecule weight and thermal properties of PAEN copolymers

Polymer	$\eta_{sp/c}$	$M_n$	$M_w$	PDI	$T_g$ / °C
PAEN-1.0	2.42	51200	80990	1.58	168.7
PAEN-0.9	2.07	57071	94410	1.65	165.9
PAEN-0.8	1.62	76732	126528	1.64	162.2
PAEN-0.7	1.30	60813	100478	1.65	158.3
PAEN-0.6	1.13	54677	80356	1.46	145.6

## 2.2 PEEK/PANI复合薄膜的制备

本课题组在之前的工作中采用水解方法,以PAEN薄膜为前驱体,通过一步法制备了PEEK分离膜<sup>[29]</sup>.本研究在此基础上,以PAEN薄膜为基底,盐酸和过硫酸铵为反应介质,巧妙利用PAEN共聚物中席夫碱侧基水解转化为PEEK过程中释放的苯胺分子,引发其聚合,从而在原始基质膜内部形成具有PEEK/PANI相结构的复合膜,具体反应流程见图2(A).

系统研究了复合膜制备过程中温度与介质浓度对成膜效果的影响.结果表明,在反应温度为25 °C、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为0.037 mol/L、反应时间为6 h的条件下,所制备的PEEK/PANI复合膜形态最佳.当温度升高至60 °C或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度过高时,薄膜出现褶皱和收缩,同时PANI大量聚集于膜表面.这归因于较高温度下席夫碱水解释放苯胺速率过快,导致大量未聚合苯胺扩散至膜表面发生聚合.采用称重法评估反应前后PAEN膜的质量变化,发现其质量变化很小,且反应液中未观察到PANI颗粒,表明PANI的聚合反应仅发生于PEEK膜的内部及表面.经计算,PEEK/PANI-0.6~PEEK/PANI-1.0

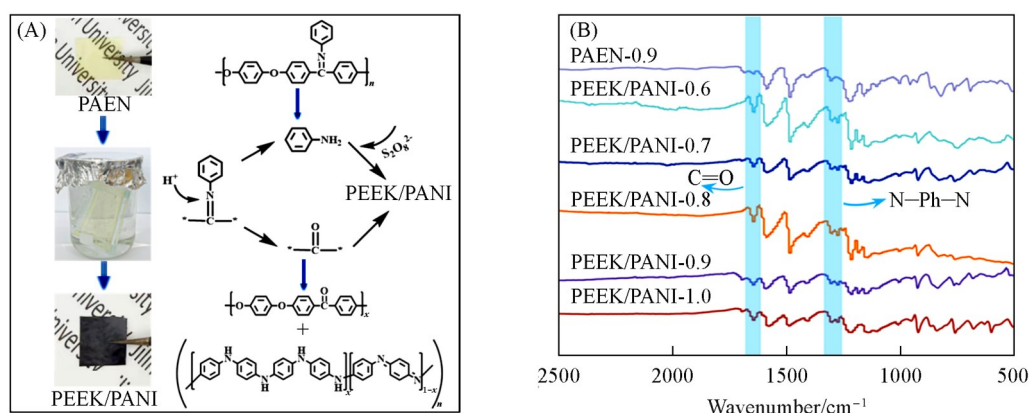


Fig. 2 Synthetic route(A) and FTIR spectra of PEEK/PANI composite films(B)

5种薄膜中PANI的质量分数分别为10.58%, 12.30%, 13.24%, 15.94%与17.91%, 与理论值接近.

利用FTIR分析了PEEK/PANI复合膜的结构. 由图2(B)可以看出, 与PAEN膜相比, PEEK/PANI薄膜在 $1650\text{ cm}^{-1}$ 处出现C=O伸缩振动吸收峰, 证明了PEEK结构的生成. 在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的强氧化作用下, 水解过程中产生的苯胺单体被氧化为活性中间体, 这些活性物种在薄膜内部发生自聚, 最终形成PANI链. PEEK/PANI薄膜的FTIR谱图还在 $1306\text{ cm}^{-1}$ 处出现了芳香胺的C—N伸缩振动(N—Ph—N)吸收峰, 进一步说明PANI的生成. 据文献报道, 单独的氧化或水解处理并不能同时得到上述两类结构, 单一水解主要导致PEEK链的形成<sup>[1,2]</sup>, 因此薄膜中PANI链的生成应归因于HCl与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的部分协同作用.

### 2.3 PEEK/PANI复合薄膜的微观形貌

利用SEM观察了PEEK/PANI复合薄膜的微观形貌. 图3(A)~(E)示出了 $40\text{ }\mu\text{m}$ 厚的PEEK/PANI复合薄膜的表面形貌. 可以看出, 5种PEEK/PANI薄膜表面结构完整、连续, 未见大尺寸孔洞或贯通裂隙. 表面粗糙度主要由均匀分布的PANI颗粒引起, 表明本方法制备的PEEK/PANI复合材料结构完整, 未出现反应溶剂腐蚀、氧化或PANI在膜内部聚合导致的问题. 对比观察发现, PEEK/PANI-0.6复合薄膜表面分布有尺寸不一的球形或不规则PANI颗粒, 颗粒稀疏且基底纹理清晰. PEEK/PANI-0.7复合薄膜中颗粒数量明显增多, 分布更密集且呈不规则形状, 但基底仍可见, 且未出现大规模团聚. 而在PEEK/PANI-0.8复合薄膜中, PANI覆盖度进一步提高, 基底纹理变得模糊, 颗粒尺寸分布更宽, 表面不均匀性和粗糙度显著增大. 这一现象主要由高密度堆积的PANI颗粒所致, 而非薄膜缺陷. 在PEEK/PANI-0.9复合薄膜中, PANI颗粒高度密集并呈相对连续的“多晶状”堆积, 颗粒间紧密接触, 有利于形成稳定的连续导电网络. 相反, PEEK/PANI-1.0表面被PANI几乎完全覆盖, 形貌不平整且出现明显不

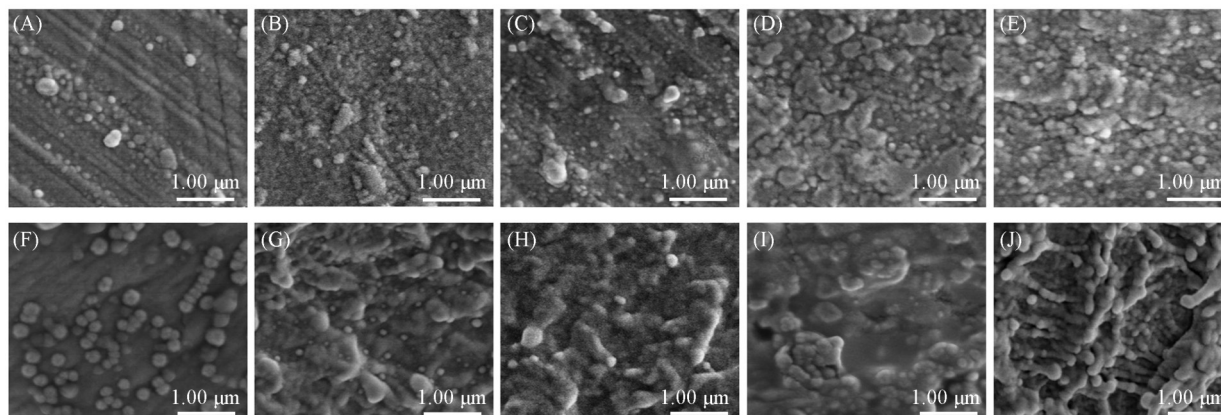


Fig. 3 SEM images of surface(A—E) and cross-section(F—J) of PEEK/PANI films

(A, F) PEEK/PANI-0.6; (B, G) PEEK/PANI-0.7; (C, H) PEEK/PANI-0.8; (D, I) PEEK/PANI-0.9; (E, J) PEEK/PANI-1.0.

规则的裂缝。裂纹的产生主要归因于成膜干燥时内部应力超过颗粒堆积体的力学强度，导致薄膜开裂。由此可以看出，共聚物中苯基席夫碱的含量直接影响复合材料中PANI的分散，随着PANI用量的增加，薄膜表面富集的PANI逐渐增多。

分析薄膜截面的SEM照片[图3(F)~(J)]可知，PEEK/PANI复合材料截面致密，无空洞缺陷，PANI呈细丝状或颗粒状均匀分散在PEEK连续相中，未出现PANI大面积团聚现象，而且随着PAEN共聚物中侧基含量的增多，PANI在PEEK薄膜中的相态连续性变好。在PEEK/PANI-0.9复合薄膜中，PANI的粒子形态趋于稳定、均匀，PANI逐渐成为完善的连续相结构，有利于构建稳定的连续导电网络并提高电导率。而PANI含量进一步增高的PEEK/PANI-1.0复合薄膜的整体结构完整性下降，呈现更高的粗糙度和更疏松的状态，出现明显相分离，这对复合薄膜的机械强度会产生影响。

#### 2.4 PEEK/PANI 复合薄膜的热性能

优异的耐热性能是特种薄膜材料应用的关键。本文系统分析了PEEK/PANI复合薄膜的热性能。图4(A)为复合薄膜的DSC曲线。由图4(A)可知，PEEK/PANI复合薄膜的 $T_g$ 在157.6~166.2 °C之间，高于商品化PEEK( $T_g=143$  °C)；而熔点位于291.6~313.9 °C范围内，明显低于商品化PEEK的熔点( $T_m=334$  °C)。PEEK/PANI复合薄膜熔点低于纯PEEK膜是由于PANI分子分散于PEEK链间时，与PEEK链段发生强相互作用，显著干扰了PEEK分子链的规整排列和结晶过程，导致PEEK结晶完善程度下降，使得PEEK/PANI复合薄膜的熔点较纯PEEK膜降低了约20~30 °C。利用TGA对PEEK/PANI复合薄膜的耐热性能进行了测试。从图4(B)中可以看出，所有复合薄膜在200 °C之前均保持稳定。温度在200~450 °C范围内时，发生了PANI的轻微分解；450 °C之后的大幅失重则对应于PEEK骨架及PANI的分解。该结果也进一步说明，PEEK/PANI复合材料无法通过熔融共混法制备，因为PEEK的加工温度接近400 °C。

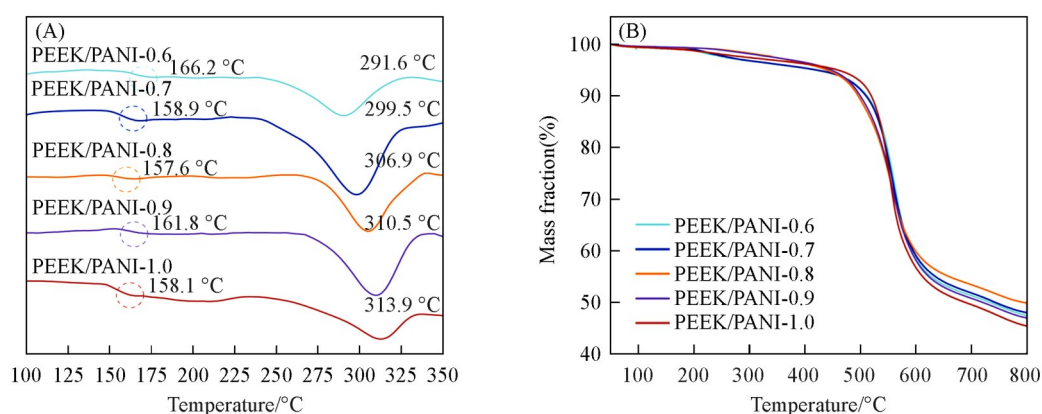


Fig. 4 DSC(A) and TGA(B) curves of PEEK/PANI films

#### 2.5 PEEK/PANI 复合薄膜的耐溶剂性能

为评估PEEK/PANI复合的耐溶剂性能，选取40 μm厚的未经处理的PAEN-0.9薄膜与经过处理的PEEK/PANI-0.9薄膜，在常温下分别置于N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇(MeOH)和氯仿(CHCl<sub>3</sub>)中，浸泡24 h后观察膜形貌并测试凝胶含量。结果表明，未经氧化/水解处理的PAEN-0.9薄膜在除甲醇外的多种溶剂中迅速溶解；而经过水解氧化偶联得到的PEEK/PANI-0.9复合薄膜则表现出PEEK材料优异的耐溶剂性能，在上述所有溶剂中均不溶解。由图5可以看出，经溶剂浸泡24 h后，PEEK/PANI复合薄膜的形态保持完整。浸泡后薄膜的凝胶含量测试结果表明，PAEN薄膜在甲醇中完全不溶，浸泡前后质量基本不变；而PEEK/PANI复合薄膜浸泡后的凝胶含量均高于82%。其中，在甲醇中浸泡后的凝胶含量最高，接近100%；在NMP中浸泡后的凝胶含量为82.7%。分析认为，高极性质子化溶剂对PEEK膜具有溶胀作用，浸泡过程中复合薄膜发生溶胀，导致表面PANI脱落，从而引起凝胶含量下降。这一点也可从浸泡液颜色的变化得到验证，尤其是NMP浸泡液呈现黑绿色，表明部分PANI溶解于NMP中，或复合薄膜表面颗粒脱落后分散于溶液中。

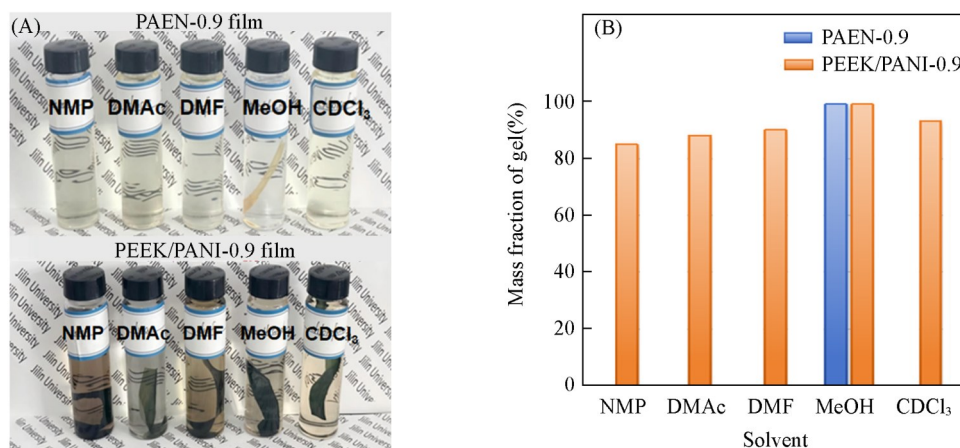


Fig. 5 Solubility(A) and mass fraction of gel(B) of PAEN-0.9 and PEEK/PANI-0.9 films

## 2.6 PEEK/PANI 复合薄膜的机械性能

良好的机械性能有助于拓展材料在防静电构件、EMI屏蔽与吸波层、柔性电子器件及高温传感器导电基底等领域的应用。本文对不同厚度的PAEN和PEEK/PANI薄膜的机械性能进行了研究。从图6(A)中可以看出,PAEN薄膜具有较好的韧性,其断裂伸长率明显高于PEEK/PANI薄膜。这主要是由于PAEN作为PDK与4,4'-二氟二苯甲酮的共聚物,呈无定形结构,从而赋予了材料良好的柔韧性。相比之下,PEEK/PANI薄膜的最大拉伸强度远高于PAEN薄膜[图6(B)],这是由于复合后高分子链段运动受限,使得材料刚性增强。PEEK/PANI-0.9(70 μm)的最大拉伸强度达到82.7 MPa,断裂伸长率为50%,表现出优异的机械性能,是常规共混型导电高分子材料无法比拟的。PEEK/PANI复合薄膜的力学性能与其微观结构密切相关。从SEM照片[图3(A)~(E)]可知,随着PDK用量的增加,复合材料表面及内部PANI颗粒含量逐渐增加。由图6(A)可知,复合材料的断裂伸长率随着PANI含量的增加呈先增大后减小的趋势,这是由于刚性PANI以分子形式分散于PEEK内部,当含量较低时起到刚性增韧的效果,而当PANI含量过高时则会出现PANI较大的相区,同时有逐渐向表面聚集的趋势,导致材料的力学性能下降。PEEK/PANI-0.9复合薄膜中PEEK和PANI相分布均匀,力学性能也最优异。而PEEK/PANI-1.0复合薄膜的断裂伸长率低于PEEK/PANI-0.9复合薄膜,由图3(J)截面SEM照片可以看出,PEEK/PANI-1.0复合薄膜中PANI颗粒过度聚集,出现明显相分离。由图6(B)可知,随着PDK用量的增加,复合薄膜的拉伸强度明显提升,这主要归因于PANI在复合材料中起到增强作用,较好地分散了应力,避免局部应力集中。本文还研究了厚度对复合材料力学性能的影响规律。由图6可以看出,当复合薄膜的厚度从40 μm增加至70 μm时,机械性能均有一定程度的提升。这主要是因为厚度增加使有效承载面积增大,在相同受力条件下应力分布更宽,薄膜不易因局部应力集中而断裂;此外,在厚度较

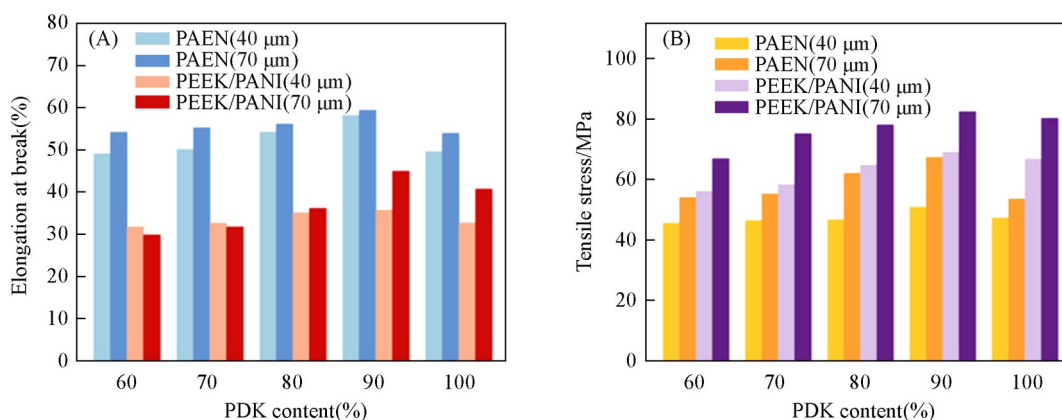


Fig. 6 Elongation at break(A) and tensile stress(B) of PAEN and PEEK/PANI films with different PDK contents

薄时,内部表面或界面缺陷对整体强度影响更加显著,而适当增加厚度有助于提升薄膜的整体抗断裂能力.

## 2.7 PEEK/PANI复合薄膜的导电性能

PEEK/PANI复合薄膜的高导电性主要来源于本征导电高分子PANI. PEEK/PANI-0.9(40  $\mu\text{m}$ )复合薄膜呈均匀的墨绿色[图7(A)],这是由于PEEK薄膜被PANI包覆所致. PANI主链由交替的苯环与醌环通过氮原子相连,形成穿越分子链的 $\pi$ 共轭体系,使得 $\pi$ 电子能够在共轭链上离域移动,为电子传输提供了“高速通道”.未掺杂的本征态PANI导电性较低,在酸性条件下发生质子化(掺杂)后,链上的亚胺氮被质子化,从而产生大量可移动的电荷载流子,这些载流子可沿共轭链或在链间“跃迁”并在外加电场下形成电流,显著提升材料的电导率.上述质子化机理也支持了先前通过HCl与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 协同原位生成PANI链的观点.此外,PEEK在复合体系中既作为机械与热学性能的刚性骨架,保障薄膜的强度与稳定性,又有助于促使PANI链段更有序地堆积,从而有利于电荷在微观尺度上的有效传输.由图7(A)还可看出,随着PANI含量增加,电导率在PEEK/PANI-0.9时达到峰值( $4.78 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ ),这是由于孤立的PANI逐渐互相连接,形成稳定且连续的导电网络,极大地提高了电荷迁移效率.而当PANI含量继续增大时,过量的PANI容易引起链段团聚或产生不理想的微观结构,破坏原有的均匀导电通路,增加电荷传输阻力,从而导致电导率下降.由图7(B)可知,当折叠次数从0增加至100时,40  $\mu\text{m}$ 厚的PEEK/PANI-0.9复合薄膜的归一化电导率仅衰减5%. PEEK/PANI复合薄膜优良的耐用性主要归因于导电网络高度稳定,重复折叠并未破坏整体的导电通路且PANI和PEEK基体之间具有良好的界面黏附性能,能在弯曲应力下保持连续性,避免大面积的剥离或断裂. PEEK/PANI薄膜在多次折叠后仍保持95%以上的电导率,为柔性电子器件、可弯曲EMI屏蔽材料以及可穿戴器件提供了新的可行思路.

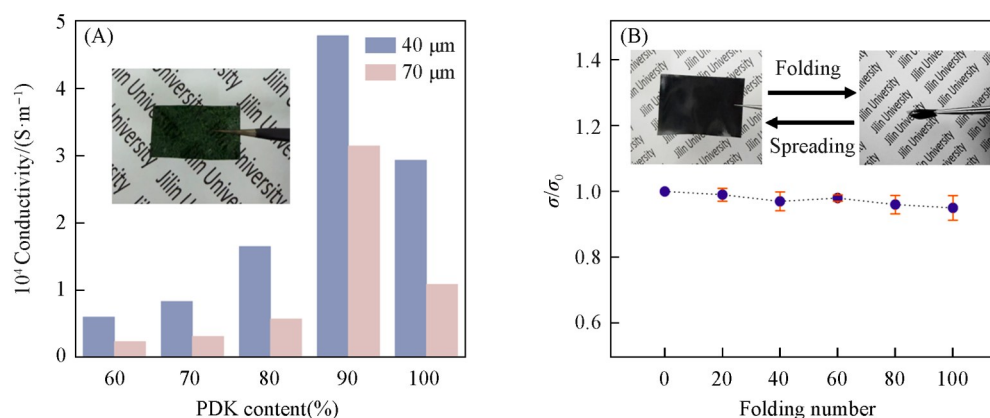


Fig. 7 Conductivity of PEEK/PANI films with different PDK contents at 40  $\mu\text{m}$  and 70  $\mu\text{m}$  thickness(A) and the normalized conductivity( $\sigma/\sigma_0$ )(B)

Insets: (A) the image of PEEK/PANI-0.9 film; (B) the images of PEEK/PANI-0.9 film taken after folding and spreading.

## 3 结 论

提出并验证了一种一步制备工艺:以PAEN共聚物薄膜为前驱体,通过常温酸性氧化/水解在基底表面原位生成并掺杂聚苯胺(PANI),制备出PEEK/PANI复合薄膜.通过调控N-苯基(4,4'-二氟二苯)酰胺与4,4'-二氟二苯甲酮的摩尔比,确定摩尔比为9:1时得到的PEEK/PANI-0.9复合薄膜性能最优.该薄膜表面致密,内部呈多孔结构. PEEK/PANI复合薄膜表现出良好的热稳定性和优异的耐溶剂性.力学测试结果表明,PEEK/PANI-0.9复合薄膜的综合性能最佳.电导率测试表明,40  $\mu\text{m}$ 厚的复合薄膜的电导率优于70  $\mu\text{m}$ 厚的薄膜.5种复合薄膜的电导率随PANI用量增加呈先增大后降低的趋势,其中PEEK/PANI-0.9复合薄膜(40  $\mu\text{m}$ )的电导率最高,达 $4.78 \times 10^{-4} \text{ S/m}$ .当PANI含量过高时,易发生链段聚集或产生裂纹,破坏连续导电网络,导致电导率下降.本文采用的PEEK/PANI复合薄膜的制备方

法新颖,突破了传统熔融共混法的局限,且工艺条件温和、操作简便,能在维持基体热稳定性和力学稳定性的前提下实现导电功能的可控性,显示出良好的应用前景。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Wu H., Yu G., Pan L., Liu N., McDowell M. T., Bao Z., Cui Y., *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 1943
- [ 2 ] Santoro M., Gorelli F. A., Bini R., Haines J., van der Lee A., *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 1557
- [ 3 ] Wang Y., Zanelotti C. J., Wang X., Kerr R., Jin L., Kan W. H., Dingemans T. J., Forsyth M., Madsen L. A., *Nat. Mater.*, **2021**, *20*(9), 1255—1263
- [ 4 ] Orava J., Balachandran S., Han X., Shuleshova O., Nurouzi E., Soldatov I., Oswald S., Gutowski O., Ivashko O., Dippel A. C., Zimmermann M. V., Ivanov Y. P., Greer A. L., Raabe D., Herbig M., Kaban I., *Nat. Commun.*, **2021**, *12*(1), 2839
- [ 5 ] Chung H. T., Won J. H., Zelenay P., *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 1922
- [ 6 ] Lin Z., Cao N., Sun Z., Li W., Sun Y., Zhang H., Pang J., Jiang Z., *Adv. Sci.*, **2022**, *9*(1), e2103706
- [ 7 ] Chen M. X., Wang X. Y., Zhang W., Xiao C. F., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2023**, *42*(5), 2439—2453(陈明星, 王新亚, 张威, 肖长发. 化工进展, **2023**, *42*(5), 2439—2453)
- [ 8 ] Ding S. J., Zhao Y. Z., Ge D. B., *Mater. Rep.*, **2008**, *22*(4), 30—37(丁世敬, 赵跃智, 葛德彪. 材料导报, **2008**, *22*(4), 30—37)
- [ 9 ] Chen S. J., *Acta Aeronaut. Astronaut. Sin.*, **2008**, *29*(3), 605—610(陈绍杰. 航空学报, **2008**, *29*(3), 605—610)
- [ 10 ] Lin N., Lin Z. R., Chen H. N., Lu L. S., *J. Mech. Eng.*, **2022**, *58*(3), 235—250(蔺娜, 林志燃, 陈瀚宁, 陆龙生. 机械工程学报, **2022**, *58*(3), 235—250)
- [ 11 ] Peng X. D., Wang Y. M., Huang X., Li K., *Hydraul. Pneum. Seals*, **2009**, *29*(4), 4—11(彭旭东, 王玉明, 黄兴, 李鲲. 液压气动与密封, **2009**, *29*(4), 4—11)
- [ 12 ] Qin Y., Yi J. N., Wu Y. Q., Wu Q. L., Zhang Z., Li L., *Sci. Silvae. Sin.*, **2018**, *54*(3), 134—143(卿彦, 易佳楠, 吴义强, 吴清林, 张振, 李蕾. 林业科学, **2018**, *54*(3), 134—143)
- [ 13 ] Hou L. L., Zhang M. L., Lang F. X., Zheng X. Y., Liu L. M., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2024**, *43*(10), 5837—5856(候林丽, 张梦玲, 郎锋样, 郑希怡, 刘利民. 化工进展, **2024**, *43*(10), 5837—5856)
- [ 14 ] Zhao Y. F., *Mater. China*, **2013**, *32*(4), 217—242(赵云峰. 中国材料进展, **2013**, *32*(4), 217—242)
- [ 15 ] Liu L., Zhang D., *J. Funct. Mater.*, **2015**, *46*(3), 3016—3022(刘琳, 张东. 功能材料, **2015**, *46*(3), 3016—3022)
- [ 16 ] Song Y. X., Wei Y., Zheng Y. S., Xu C. R., *N. Chem. Mater.*, **2000**, *28*(9), 3—7(宋月贤, 韦玮, 郑元锁, 徐传镶. 化工新型材料, **2000**, *28*(9), 3—7)
- [ 17 ] Zhao X., Qiu P. D., Jiang H. J., Jin Z. X., Cai K. D., *Electron. Compon. Mater.*, **2015**, *34*(1), 1—8(赵雪, 邱平达, 姜海静, 金振兴, 蔡克迪. 电子元件与材料, **2015**, *34*(1), 1—8)
- [ 18 ] Zhang X. M., Yang K., Jiao M. L., Diao Q., Zhu G. X., Jia W. S., Cao J., *Shanghai Text. Sci. Technol.*, **2020**, *48*(8), 17—21(张啸梅, 杨凯, 焦明立, 刁泉, 朱根兴, 贾万顺, 曹健. 上海纺织科技, **2020**, *48*(8), 17—21)
- [ 19 ] Karami H., Mousavi M. F., Shamsipur M., *J. Power Sources*, **2003**, *117*(1/2), 255—259
- [ 20 ] Wang G., Morrin A., Li M., Liu N., Luo X., *J. Mater. Chem. B*, **2018**, *6*(25), 4173—4190
- [ 21 ] Yang Y., Qiang J. F., Jing X. L., Yao S., *N. Chem. Mater.*, **2003**, *31*(3), 1—6(杨勇, 强军锋, 井新利, 姚胜. 化工新型材料, **2003**, *31*(3), 1—6)
- [ 22 ] Mao C. Y., Zhao S., He P. P., Wang Z., Wang J. X., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *414*, 128929
- [ 23 ] Amura I. F., Shahid S., Sarihan A., Shen J., Patterson D. A., Emanuelsson E. A. C., *J. Membr. Sci.*, **2021**, *620*, 117712
- [ 24 ] Rayar A., Prasanna G. D., Shreedhara K. M., Dobbidi P., Rekha Phani P. S. D., Naveen C. S., *Synth. Metals*, **2026**, *317*, 118023
- [ 25 ] Mohajer S., Dorraj M. S. S., Rasoulifard M. H., Hajimiri I., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, *7*, 15394—15407
- [ 26 ] Zhou L., Meng Z. T., Sun B., Xue C. F., Xu B. F., Gu L. L., *N. Chem. Mater.*, **2025**, *53*(Suppl. 1), 63—75(周文, 孟照婷, 孙彬, 薛超凡, 许宝方, 顾璐璐. 化工新型材料, **2025**, *53*(Suppl. 1), 63—75)
- [ 27 ] Xu Z. H., Yi H., Fang T., Liu J. S., Wang Y. S., Tan X. M., Gui T. J., *J. Qingdao Univ. Technol.*, **2025**, *46*(4), 109—116(徐振华, 尹红, 方涛, 刘杰胜, 王源升, 谭晓明, 桂泰江. 青岛理工大学学报, **2025**, *46*(4), 109—116)
- [ 28 ] Zhang K. J., *Tech. Text.*, **2025**, *43*(7), 39—46(张坤杰. 产业用纺织品, **2025**, *43*(7), 39—46)
- [ 29 ] Cao N., Yue C., Lin Z., Li W., Zhang H., Pang J., Jiang Z., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *414*, 125489

(Ed.: H, K, M)