

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20191021.002

聚吡咯/碳纤维纸电热复合材料的制备及性能

汤龙其¹, 令旭霞¹, 王士华^{2,3}, 郭帅^{2,3}, 龙柱^{*1}(1. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122; 2. 连云港市工业投资集团有限公司, 连云港 222002;
3. 连云港纤维新材料研究院有限公司, 连云港 222002)

摘要: 在碳纤维纸(CPP)上采用气相聚合法使吡咯单体发生聚合生成聚吡咯(PPY), 制备聚吡咯/碳纤维(PPY/CF)纸导电发热复合材料。通过FTIR、SEM、XRD对PPY/CF纸复合材料进行测试分析, 并探究了CPP中CF的最佳质量分数及FeCl₃的最优溶度, 研究了PPY/CF纸复合材料的力学性能和电热性能。结果表明, 成功制备了PPY/CF纸复合材料, 且PPY主要附着在芳纶浆粕上; 采用CF质量分数为10 wt%的CPP且FeCl₃浓度为1.2 mol/L时, 制备的PPY/CF纸复合材料具有最低的电阻率, 为0.139 Ω·cm; PPY/CF纸复合材料与CPP相比不仅力学性能大幅提高, 而且在低电压下, PPY/CF纸复合材料具有导电性能稳定、发热效果显著、热稳定性好等优点。

关键词: 碳纤维; 聚吡咯; 电阻率; 复合材料; 力学性能; 电热性能

中图分类号: TB332; TS762 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2020)06-1426-08

Preparation and properties of polypyrrole/carbon fiber paper electrothermal composites

TANG Longqi¹, LING Xuxia¹, WANG Shihua^{2,3}, GUO Shuai^{2,3}, LONG Zhu^{*1}(1. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. Lianyungang Industrial Investment Group CO. LTD., Lianyungang 222002, China;
3. Lianyungang Fiber New Materials Research Institute CO. LTD., Lianyungang 222002, China)

Abstract: Polypyrrole/carbon fiber (PPY/CF) paper electrothermal composites were prepared by polymerizing pyrrole monomers on carbon paper (CPP) by gas phase polymerization. The PPY/CF paper composites were tested by FTIR, SEM and XRD, the optimum mass fraction of CF in CPP and the optimal solubility of FeCl₃ were investigated. The mechanical properties and electrothermal properties of PPY/CF paper composites were studied. The results show that PPY/CF paper composites are successfully prepared, and PPY is mainly attached to aramid pulp; The PPY/CF paper composite prepared with CPP precursor with 10 wt% CF mass fraction and FeCl₃ with concentration of 1.2 mol/L has the lowest resistivity, which is 0.139 Ω·cm. The PPY/CF paper composite has a significant increase in mechanical properties compared with CPP. And under the low voltage, the PPY/CF paper composite has the advantages of stable electrical conductivity, remarkable heat generation effect and good thermal stability.

Keywords: carbon fiber; polypyrrole; composites; resistivity; mechanical properties; electrothermal properties

碳纤维(CF)除具有高强高模、耐腐蚀性等优点^[1-2], 还具有良好的导电、导热性能, 且CF发热材料是一种远红外辐射元件, 其远红外波长在8~15 μm之间, 是与人体最匹配的红外线波段, 因此CF导电发热纸孕育而生。CF导电发热纸是单独使用CF或使用CF与其他纤维为原料, 通过造纸法

制备的一类功能纸^[3]。然而CF中C—C键以非极性共价键相连接, 导致CF表面活性基团少, 不易被水润湿, 在水中易絮聚, 分散性能较差, 制备的纸张匀度也较差^[4-7]。因此采用造纸法制备得到均匀的碳纤维纸(CPP)需要加入分散剂或者减少CF在CPP中的含量。

收稿日期: 2019-07-02; 录用日期: 2019-09-20; 网络首发时间: 2019-10-21 11:37:08

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191021.002>

通信作者: 龙柱, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能纤维纸基材料、特种纸与功能纸、生物基化学品和材料 E-mail: longzhu@jiangnan.edu.cn

引用格式: 汤龙其, 令旭霞, 王士华, 等. 聚吡咯/碳纤维纸电热复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(6): 1426-1433.

TANG Longqi, LING Xuxia, WANG Shihua, et al. Preparation and properties of polypyrrole/carbon fiber paper electrothermal composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(6): 1426-1433(in Chinese).

聚吡咯(PPY)具有良好的导电性，但PPY与其他导电聚合物类似，难进行机械加工。因此，通过在基体(纸张或织物)上沉积或涂覆PPY制备的复合材料可同时具备基体的力学性能和聚合物的导电性能^[8-9]，这就克服了聚合物的机械加工问题。PPY与CPP制备成复合材料，不仅解决了各自缺陷，同时其导电性可以通过控制PPY的生成量来调节^[10]，得到低电阻率的纸复合材料。Lee等^[11]采用电化学方法制备电热织物，施加低电压就能使织物升温到55℃；Shang等^[12]采用气相聚合法在织物上制备出导电PPY膜，并研究了其复合材料的发热应用潜力；黄文靖等^[13]采用自组装聚合法制备了具有低电阻率的木质素磺酸/PPY导电纸；丁春跃^[14]在纸浆纤维悬浮液体系中通过原位聚合法制备了PPY包覆型导电纸；陈京环等^[15]利用气相聚合法制备PPY导电纸。综上所述，目前大多数研究都是PPY与植物纤维做成导电纸或是PPY在织物导电发热性能的研究，然而关于PPY与CPP结合制备纸复合材料并研究其导电发热性能的文献鲜有公开报道。

本文制备匀度良好的CPP，采用气相聚合法在CPP上制备出PPY/CF纸复合材料，并探索了CPP中CF质量分数和FeCl₃浓度对该PPY/CF纸复合材料的影响，采用FTIR、SEM、XRD等进行表征，进行了PPY/CF纸复合材料的导电发热性能的研究。且对比石墨烯或碳纳米管等导电发热材料，本产品成本低廉，机械加工性能好，但制备工艺略复杂。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

CF(5 mm)，购自江苏奥神新材料有限公司；植物浆纤维为商品加拿大漂白硫酸盐针叶浆，经打浆机疏解，打浆度为35°，平衡水分后备用；芳纶1414浆粕(AP)，购自深圳市纤谷有限公司，打浆度为19°，长度为0.3~0.6 mm。吡咯(PY)、FeCl₃、羧甲基纤维素钠(CMC)、无水乙醇，均为分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 PPY/CF纸复合材料的制备

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，Nicolet iS10型，美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司；扫描电子显微镜(SEM)，SU1510型，日本日立株式会社；X射线衍射仪(XRD)，18001526型，德国布鲁克AXS有限公司；ZQS2型打浆机、ZQS4型纤

维解离器、ZQJ1-B-II Φ200 mm型纸张抄取器，陕西科技大学机械厂；超声波清洗器，KH-400KDE型，昆山禾创超声仪器有限公司；精密数字多用表，FLUCK8846A型，江苏金湖华泰计量仪器有限公司；超高分辨率红外热像仪，InfReC R500型，日本NEC有限公司；直流稳定电源，HY3005B型，华谊仪表有限公司。

首先对5 mm CF表面进行预处理，在400℃的马弗炉灼烧30 min，然后在10%的NaOH溶液中浸泡1 h，过滤洗涤干燥以后得到处理后的CF；处理后的CF放入质量分数为10 wt%的CMC溶液中超声分散30 min；AP在疏解器中疏解5 min；把疏解好的AP和处理好的CF按照不同比例在纸页抄造器中抄造成型；最后把制备的湿纸页经压榨(0.4 MPa)、干燥(105℃)得到最终的CPP，定量为100 g/m²。

用旋转蒸发仪和低温冷却循环槽(温度85℃，真空度-90 kPa)对PY蒸馏提纯。配制一定浓度的FeCl₃溶液(溶剂为水：乙醇=4:1)，将制备好的CPP浸渍在FeCl₃溶液吸收至饱和，取出置于可抽真空的玻璃干燥器中，并把玻璃干燥器置于冰浴中，干燥器底部放有PY单体。在一定真空下会促使PY挥发，并在浸渍过FeCl₃溶液的CPP上发生气相聚合，反应3 h后取出，用蒸馏水清洗未反应的氧化剂、乙醇等杂质，最后在压力为0.4 MPa的油压机下压榨3 min，随后在105℃的干燥器中干燥，最终得到PPY/CF纸复合材料。

1.3 电阻率测试

测量时在两电极上施加20 N以上的压力以减小接触电阻，提高测量的准确性，体积电阻率计算公式^[16]如下：

$$\rho = R \frac{hd}{L} \quad (1)$$

式中： ρ 为材料的体积电阻率(Ω·cm)； R 为样品电阻的测量值(Ω)； h 为所测样品截面宽度(cm)； d 为测样品截面厚度(cm)； L 为两测量电极之间的距离(cm)。

1.4 电热性能测试

把CPP或PPY/CF纸复合材料裁成13 cm×13 cm的大小，两端贴上导电铜箔，分别在两端接上10 V的直流电源，测试环境为28.1℃和50%的湿度。

1.5 PPY/CF纸复合材料导电稳定性测试

耐酸碱测试：把PPY/CF纸复合材料放置在不

同 pH 值环境下 12 h 后, 测试其电阻率变化。

使用次数测试: 把 PPY/CF 纸复合材料裁成 13 cm×13 cm 的大小, 在两端贴上导电铜箔后, 接上 10 V 的直流电源, 通电 3 h 后, 断开电源 1 h, 然后再上电源通电 3 h, 重复上述步骤。测试其电阻率的变化。

湿度测试: 把 PPY/CF 纸复合材料放置在不同湿度环境下 12 h 后, 测试其电阻率变化。

2 结果与讨论

2.1 CPP 与 PPY/CF 纸复合材料结构形貌和物相组成

图 1 为 PPY/CF 纸复合材料和 CPP 的 FTIR 图谱。图 1(a) 中 1 530 cm⁻¹ 和 1 122 cm⁻¹ 处出现振动

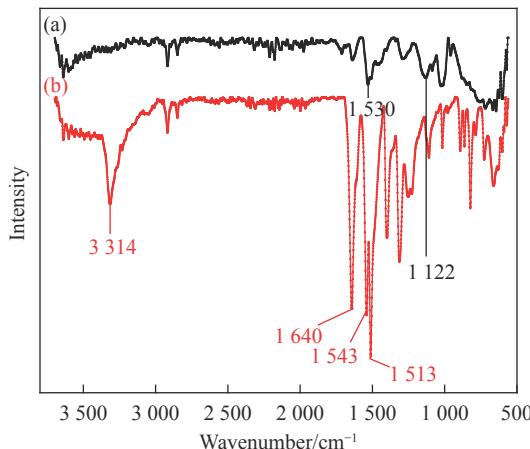


图 1 聚吡咯/碳纤维(PPY/CF)纸复合材料(a)和碳纤维纸(CPP)(b)的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of polypyrrole carbon fiber(PPY/CF) paper composites (a) and carbon fiber paper (CPP) (b)

峰, 分别对应的是 PY 环的 C=C 和 C—N 键的伸缩振动峰, 由此可以证明 PPY 的生成。图 1(b) 的 3 314、1 640 和 1 543 cm⁻¹ 处对应的是 AP 中的—NH、C=O 和 C—N 键, 1 513 cm⁻¹ 对应的是 AP 苯环结构中的 C=C 键。对比图 1(a)、图 1(b), 图 1(a) 中 3 314 cm⁻¹ 处的峰消失, 这是由于 PY 中的亚胺基团与 AP 的—NH 键相互作用, 生成的 PPY 更好地与 AP 互相结合; 且 1 640、1 513 和 1 543 cm⁻¹ 处对应的峰消失或者减弱是由于 PPY 大量附着在 AP 表面上, 使其对应的峰强度降低或消失。

图 2 为 CPP 和 PPY/CF 纸复合材料的 SEM 图像。对比图 2(a)、图 2(b) 可以看出, PPY/CF 纸复合材料中纤维周围长出细丝状的 PPY; 观察图 2(c) 可见, 光滑圆润的是 CF, 扁平粗大的是 AP, 细丝状的 PPY 主要生长在 AP 上, CF 上只有少量 PPY 缠绕在上面。

图 3 是 CPP 和 PPY/CF 纸复合材料的 XRD 图谱。CPP 和 PPY/CF 纸复合材料都在 2θ 为 20.9° 和 23.3° 处出现衍射峰, 然而 PPY 的引入虽然能够提高特征峰的衍射强度, 但并没有改变衍射峰的位置, 说明未改变原来 CPP 内部的晶型结构。结合图 1、图 2 和图 3 分析可知, PPY/CF 纸复合材料中 PPY 主要是通过物理作用方式生长吸附在 AP 上。

2.2 CF 质量分数对 CPP 的影响

图 4 是 CF 质量分数对 CPP 电阻率和抗张指数的影响。可以看出, 当 CPP 中 CF 质量分数小于 10 wt% 时, CPP 电阻率急剧下降; 但在 CF 质量分数大于

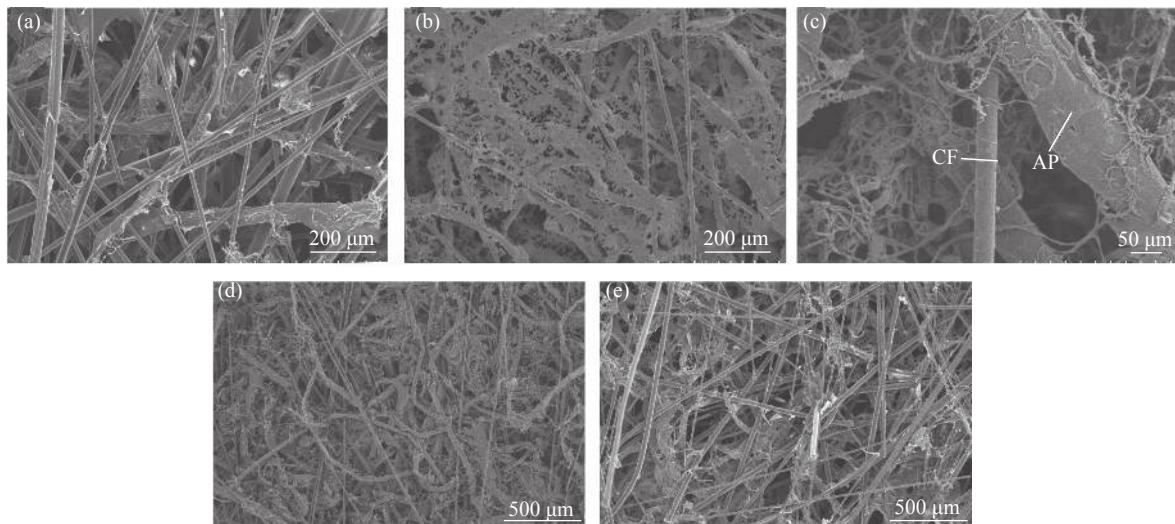


图 2 CPP((a),(d)) 和 PPY/CF 纸复合材料((b),(c),(e))的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of CPP((a),(d)) and PPY/CF paper composites((b),(c),(e))

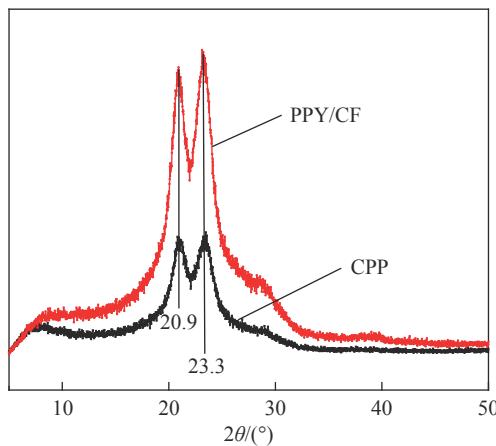


图 3 CPP 和 PPY/CF 纸复合材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of CPP and PPY/CF paper composites

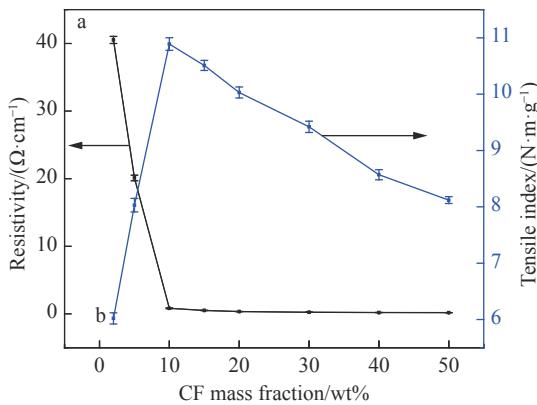


图 4 CF 质量分数对 CPP 电阻率和抗张指数的影响

Fig. 4 Effect of CF mass fraction on resistivity and tensile index of CPP

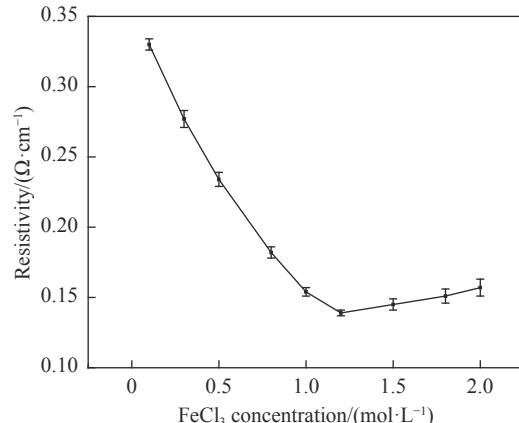
10 wt% 后，CPP 前驱体电阻率下降微弱并趋于稳定，这是由于到达了导电材料的渗滤阀值^[17]。在 CF 质量分数较小时，CPP 中 CF 之间彼此接触较少，只能形成局部的连接，并不能在 CPP 中构成完整的导电网络；而当 CF 质量分数为 10 wt% 时，CPP 内部的导电网络基本已经完整，CPP 中 CF 继续增加，电阻率下降缓慢并趋于稳定。

从图 4 还可知，随着 CF 质量分数的增加 CPP 的抗张指数先上升后下降，并在 CF 质量分数为 10 wt% 左右达到最高。这是由于当 CPP 中 CF 质量分数较小时，CF 本身具有良好的增强效果，CPP 抗张指数提高；但当 CF 质量分数继续增大时，抗张指数下降是由于 CF 表面活性基团少，不易被水润湿，在水中易絮聚，分散性能较差，制备的 PPY/CF 纸复合材料匀度也较差，且难于与 AP 形成化学键造成的。综上所述采用 10 wt% 的 CF 制备的 CPP 性能比较好。

2.3 FeCl₃ 浓度对 PPY/CF 纸复合材料电阻率的影响

在液相吸附聚合制备 PPY 导电纸中发现，加入掺杂剂有利于降低导电纸的电阻率^[18-19]。而在气相聚合法中，CPP 中的 AP 吸收溶液和其他离子的能力是有限的，且如果又引入另一种掺杂剂溶液会降低吸收氧化剂的物质的量，从而降低 PPY 的生成量，导致 PPY/CF 纸复合材料电阻率升高。然而 FeCl₃ 在实际聚合过程中，不仅作为氧化剂，其阴离子也作为掺杂剂，提供转移电荷^[20]，因此在本实验中使用 FeCl₃ 试剂更有利于 PPY 的生成。

图 5 为 FeCl₃ 浓度对 PPY/CF 纸复合材料电阻率的影响。可知，随着 FeCl₃ 浓度增加 PPY/CF 复合材料的电阻率先降低后提高，且 FeCl₃ 浓度为 1.2 mol/L 时复合材料电阻率达到最低值，为 0.139 Ω·cm。这是由于在本实验中，PPY/CF 纸复合材料中 PPY 的物质的量是由 CPP 中吸收的 FeCl₃ 的物质的量决定的。由于 FeCl₃ 浓度增加，CPP 中 PPY 生成的量增加，PPY/CF 纸复合材料电阻率下降；但是随着其浓度的继续增加，由于 FeCl₃(+0.77 V) 的氧化电势高于 PPY(+0.65 V)，因此过氧化使 PPY 长链被破坏^[21-22]，降低链状的规整性，且载流电子的迁移速率下降，从而使 PPY/CF 纸复合材料的电阻率小幅度增大。

图 5 FeCl₃ 浓度对 PPY/CF 纸复合材料电阻率的影响Fig. 5 Effect of FeCl₃ concentration on electrical resistivity of PPY/CF paper composites

2.4 PPY/CF 纸复合材料力学性能

表 1 是 PPY/CF 纸复合材料和 CPP 的力学性能。PPY/CF 纸复合材料与 CPP 相比，其抗张指数、耐破指数、撕裂指数都有大幅的提高。对比图 2(d)与图 2(e)，PPY/CF 纸复合材料由于 PPY 的引入，

表 1 CPP 和 PPY/CF 纸复合材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of CPP and PPY/CF paper composites

	CPP	PPY/CF paper composite
Tensile index/(N·m·g ⁻¹)	10.891±0.122	21.110±0.150
Burst resistance index/(kPa·m ² ·g ⁻¹)	2.123±0.113	4.569±0.185
Tear index/(mN·m ² ·g ⁻¹)	3.502±0.150	6.563±0.115

CF 与 AP 结合得更紧密，纤维之间的空隙减少，且 PPY 分子与 AP 分子产生范德华力，分子之间相互作用力增大。并结合图 3 的 XRD 图谱，PPY 的引入能够在一定程度上提高特征峰的衍射强度，并通过 Jade 软件计算得到 PPY/CF 纸复合材料的结晶度为 46.91%，而 CPP 的结晶度为 23.29%，说明引入 PPY 后，CPP 中的无定型区向结晶区转变，因此 PPY/CF 纸复合材料的力学性能大幅提高。

2.5 PPY/CF 纸复合材料的电热性能

图 6 是 PPY/CF 纸复合材料和 CPP 的热成像图和拍摄原图。实验中使用铜箔作为导电电极，铜箔可能在与材料贴合时会产生褶皱，因此这些地方会产生空隙，导致电阻过大，边缘温度较中心区域偏大，因此在分析过程中采用材料中心发热部分研究复合材料的电热性能更合理^[23]。测试环境温度为 28.1℃。图 6(a) 最高温度为 56.7℃，最低温度为 53.7℃，平均温度为 54.6℃；图 6(c)

高温度为 33.2℃，最低温度为 32.1℃，平均温度为 32.2℃。可知，PPY/CF 纸复合材料温度上升 26.5℃，而 CPP 前驱体上升 4.0℃。经上述分析得 CPP 与 PPY/CF 纸复合材料的温度分布均匀性都很好，但是 PPY/CF 纸复合材料上升的温度大幅高于 CPP，说明 PPY/CF 纸复合材料的发热效果更加优异。

图 7 是 PPY/CF 纸复合材料和 CPP 的小灯泡实验。可以看出，电流在 0.194 A 时，小灯泡略微发亮；电流为 0.250 A 时，小灯泡亮度明显。当电流为 0.194 A 时，PPY/CF 纸复合材料需要电压为 3V，CPP 需要电压为 7.25 V；当电流为 0.250 A 时，PPY/CF 纸复合材料需要电压为 0.419 V，而 CPP 需要电压为 9.22 V。以上数据表明，PPY/CF 纸复合材料具有低电阻率，且导电性能优异。

2.6 PPY/CF 纸复合材料导电稳定性

图 8 为 PPY/CF 纸复合材料的耐酸碱性。可知，随着 pH 值上升，电阻率先下降后上升，且在 pH 为 5 左右最小。在酸性环境下，电阻率变化很小，但是在碱性环境下，电阻率上升很快。这是由于 PPY 遇碱后结构不稳定，其 PPY 中阴离子会与亲核性很强的 OH⁻ 交换。如果环境的碱性太强，或者置入时间太长，将会发生 PPY 共轭结构的降解和破坏，导致其导电性和电化学性质的降低和丧失，电阻率上升。因此 PPY/CF 纸复合材料最好在弱酸或中性环境下工作。

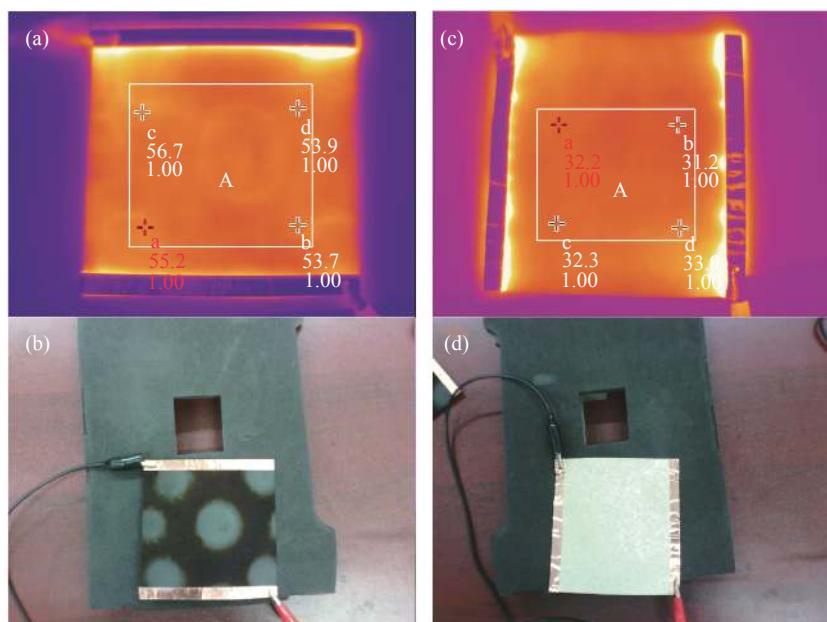


图 6 PPY/CF 纸复合材料的热成像图 (a) 和拍摄原图 (b) 及 CPP 的热成像图 (c) 和拍摄原图 (d)

Fig. 6 Thermal imaging(a) and picture(b) of PPY/CF paper composites and thermal imaging(c) and picture(d) of CPP

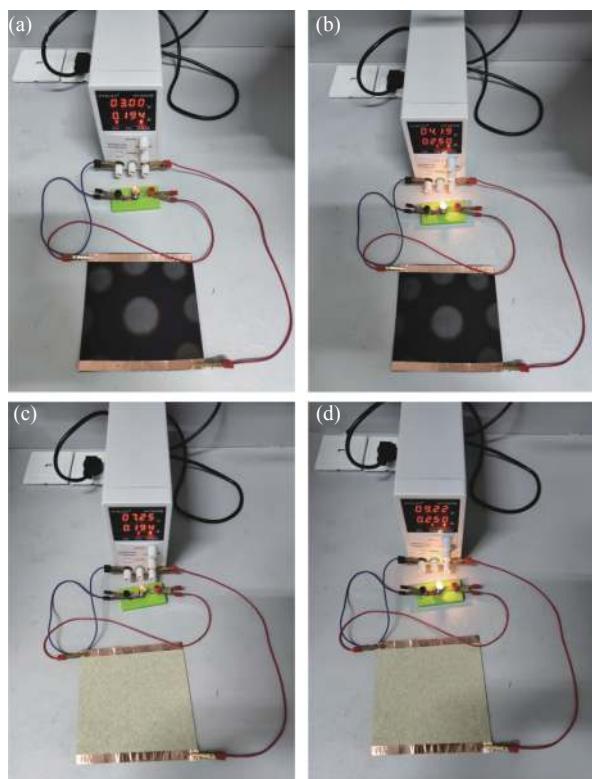


图 7 PPY/CF 纸复合材料 ((a)、(b)) 和 CPP ((c)、(d)) 的小灯泡实验

Fig. 7 Small bulb experiment of PPY/CF paper composite ((a), (b)) and CPP ((c), (d))

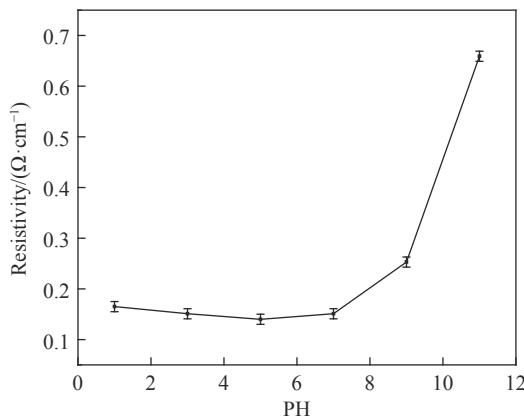


图 8 不同 pH 值下 PPY/CF 纸基复合材料的电阻率

Fig. 8 Resistivity of PPY/CF paper composites at different pH values

图 9 为 PPY/CF 纸复合材料在不同空气湿度下的电阻率变化。可以看出，在不同湿度情况下，PPY/CF 纸复合材料电阻率变化较小。原因是 PPY/CF 纸复合材料主要物质是 PPY、AP 和 CF，其中导电物质是 PPY 和 CF，二者化学性能稳定，故水汽对其无明显影响，因此湿度对 PPY/CF 纸复合材料电阻率的影响较小。

图 10 是多次通电使用下 PPY/CF 纸复合材料

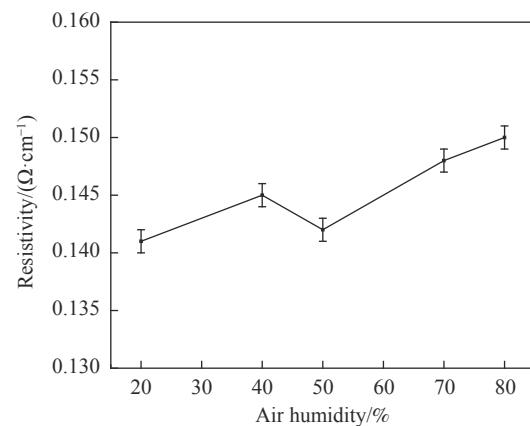


图 9 不同空气湿度下 PPY/CF 纸复合材料的电阻率

Fig. 9 Resistivity of PPY/CF paper composites under different air humidity

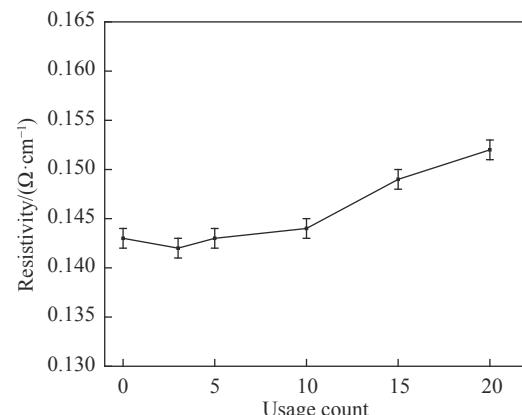


图 10 PPY/CF 纸复合材料多次使用下的电阻率

Fig. 10 Resistivity of PPY/CF paper composite used multiple times

电阻率的变化。可知，使用 20 次后，PPY/CF 纸复合材料的电阻率从 $0.143 \Omega \cdot \text{cm}$ 升到 $0.152 \Omega \cdot \text{cm}$ ，变化不大，说明材料长时间工作稳定性良好。

图 11 为 PPY/CF 纸复合材料的热稳定性。可以看出，温度小于 300°C 时，复合材料并未出现明显的质量下降；在 $300\text{--}350^\circ\text{C}$ 区间出现一个小

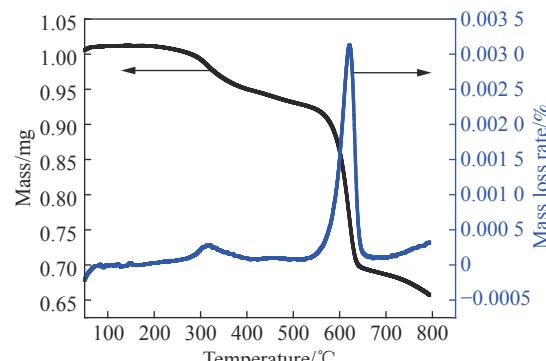


图 11 PPY/CF 纸复合材料的 TG 曲线

Fig. 11 TG curves of PPY/CF paper composite

幅度失重点，是 PPY/CF 纸复合材料中 PPY 的热分解温度；在 550~650℃ 区间出现一个大的失重峰，是 PPY/CF 纸复合材料中 AP 的热分解温度。说明 PPY/CF 纸复合材料热稳定性优异。

3 结论

采用气相聚合法制备了聚吡咯/碳纤维 (PPY/CF) 纸导电发热复合材料，并探究其结构形貌和物相组成、力学性能和导电发热性能。

(1) FTIR、XRD 和 SEM 表征结果证明了 PPY 存在于 PPY/CF 纸复合材料上，且 PPY 主要是通过物理作用方式生长吸附在芳纶 1414 浆粕 (AP) 上，最终形成 PPY/CF 纸复合材料。

(2) 采用造纸法制备出 CF 的质量分数为 10 wt% 的碳纤维纸 (CPP)，通过气相聚合法制备出的 PPY/CF 纸复合材料在 1.2 mol/L FeCl₃ 浓度条件下电阻率最低，为 0.139 Ω·cm。PPY/CF 纸复合材料的抗张指数比 CPP 提高 93.83%，耐破指数提高 115.21%，撕裂指数提高 87.41%。可知 PPY/CF 纸复合材料的力学性能大幅提高，便于加工应用。

(3) PPY/CF 纸复合材料具有低电压下发热效果好、导电性能稳定、热稳定性优异、制备方法简单、易加工等优点，使其能够很好的应用于实际生产中。

参考文献：

- [1] BEGUM Y K, LALE I S, SELMIYE A G. Flexible carbon-cellulose fiber-based composite gas diffusion layer for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(9): 4968-4976.
- [2] QIAN R R, CHEN C S. Effect of conductive carbon material content and structure in carbon fiber paper made from carbon felt on the performance of a proton exchange membrane fuel cell[J]. *Renewable Energy*, 2015, 78: 364-373.
- [3] 施云舟, 王彪. 碳纤维导电纸的研究现状及其应用[J]. 化工新型材, 2014(4): 192-194.
- SHI Yunzhou, WANG Biao. Research status and application of carbon fiber conductive paper[J]. *New Chemical Materials*, 2014(4): 192-194(in Chinese).
- [4] 王茂章, 贺福. 碳纤维的制造、性质及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 23-27.
- WANG Maozhang, HE Fu. The manufacture, properties and application of carbon fiber[M]. Beijing: Science Press, 1984: 23-27(in Chinese).
- [5] 张美云, 钟林新, 彭新文. 碳纤维屏蔽纸制造过程中纤维分散性研究[J]. *中华纸业*, 2008, 29(6): 10-13.
- ZHANG Meiyun, ZHONG Linxin, PENG Xinwen. Study on fiber dispersion properties in carbon fiber shielding paper manufacturing process[J]. *Zhonghua Paper*, 2008, 29(6): 10-13(in Chinese).
- [6] 张旺玺. 聚丙烯腈基碳纤维[M]. 上海: 东华大学出版社, 2005: 12-19.
- ZHANG Wangxi. Polyacrylonitrile-based carbon fiber[M]. Shanghai: Donghua University Press, 2005: 12-19(in Chinese).
- [7] 张美云, 钟林新, 陈均志, 等. 碳纤维导电纸的性能及应用[J]. *中国造纸*, 2008, 27(3): 13-17.
- ZHANG Meiyun, ZHONG Linxin, CHEN Junzhi, et al. Performance and application of carbon fiber conductive paper[J]. *China Paper*, 2008, 27(3): 13-17(in Chinese).
- [8] KAYNAK A, BELTRAN R. Effect of synthesis parameters on the electrical conductivity of polypyrrole-coated poly(ethylene terephthalate) fabrics[J]. *Polymer International*, 2003, 52(6): 1021-1026.
- [9] 李希萌, 厉英, 胡传波. 聚吡咯纳米复合材料制备及应用研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(4): 1489-1500.
- LI Ximeng, LI Ying, HU Chuanbo. Progress in preparation and application of polypyrrole nanocomposites[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(4): 1489-1500(in Chinese).
- [10] OMASTOVÁ M, PAVLINEC J, PIOINTECK J, et al. Synthesis electrical properties and stability of polypyrrole-containing conducting polymer composites[J]. *Polymer International*, 1997, 43(2): 109-116.
- [11] LEE J Y, PARK D W, LIM J O. Polypyrrole-coated woven fabric as a flexible surface-heating element[J]. *Macromolecular Research*, 2003, 11(6): 481-487.
- [12] SHANG S, YANG X, TAO X M, et al. Vapor-phase polymerization of pyrrole on flexible substrate at low temperature and its application in heat generation[J]. *Polymer International*, 2010, 59(2): 204-211.
- [13] 黄文靖, 丁子先, 邱学青, 等. 自组装聚合法制备木质素磺酸/聚吡咯柔性导电纸[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(11): 255-264.
- HUANG Wenjing, DING Zixian, QIU Xueqing, et al. Preparation of lignosulfonic acid/polypyrrole flexible conductive paper by self-assembled polymerization[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(11): 255-264(in Chinese).
- [14] 丁春跃. 原位聚合法制备聚吡咯包覆型导电纸的工艺与机理研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2010.
- DING Chunyue. Study on the preparation and mechanism of polypyrrole coated conductive paper by in-situ polymerization[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2010(in Chinese).

- Chinese).
- [15] 陈京环, 钱学仁, 李翠翠, 等. 气相聚合法制备聚吡咯导电纸[J]. *中国造纸*, 2008, 27(4): 5-8.
CHEN Jinghuan, QIAN Xueren, LI Cuicui, et al. Preparation of polypyrrole conductive paper by gas phase polymerization[J]. *China Paper*, 2008, 27(4): 5-8(in Chinese).
- [16] 薛茹君. 电磁屏蔽材料及导电填料的研究进展[J]. *涂料技术与文摘*, 2004, 25(3): 3-7.
XUE Rujun. Research progress in electromagnetic shielding materials and conductive fillers[J]. *Coating Technology and Abstracts*, 2004, 25(3): 3-7(in Chinese).
- [17] 颜杰, 唐楷. 炭黑复合导电材料的导电机理[J]. *化工新型材料*, 2005, 33(12): 76-78.
YAN Jie, TANG Kai. Conductive mechanism of carbon black composite conductive materials[J]. *Chemical Engineering Materials*, 2005, 33(12): 76-78(in Chinese).
- [18] 于万永, 赵磊, 王宁, 等. 聚乙烯醇-聚吡咯复合纳米纤维的制备及其导电性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(5): 1059-1065.
YU Wanyong, ZHAO Lei, WANG Ning, et al. Fabrication and conductive properties of polyvinyl alcohol-polypyrrole composite nano fibers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(5): 1059-1065(in Chinese).
- [19] 付长璟, 李爽, 宋春来, 等. 聚吡咯/氧化石墨复合材料的制备及其电容性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(3): 572-579.
- FU Changjing, LI Shuang, SONG Chunlai, et al. Preparation of polypyrrole/graphite oxide composite and its capacitance performance[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(3): 572-579(in Chinese).
- [20] 林生岭, 曹旭, 林琪, 等. 化学氧化法合成聚吡咯工艺条件优化及电化学性能[J]. *江苏科技大学学报(自然科学版)*, 2010, 24(4): 353-356.
LIN Shengling, CAO Xu, LIN Qi, et al. Optimization of process conditions and electrochemical properties of polypyrrole by chemical oxidation[J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2010, 24(4): 353-356(in Chinese).
- [21] MATHYS G I, TRUONG V T. Spectroscopic study of thermo-oxidative degradation of polypyrrole powder by FT-IR[J]. *Synthetic Metals*, 1997, 89(2): 103-109.
- [22] VARESANO A, DALLACQUA L, TONIN C. A study on the electrical conductivity decay of polypyrrole coated wool-textiles[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2005, 89(1): 125-132.
- [23] FORINTOS N, CZIGÁNY T. Multifunctional application of carbon fiber reinforced polymer composites: Electrical properties of the reinforcing carbon fibers: A short review[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 162: 331-343.