

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180201006

# 聚苯胺/壳聚糖/羊毛复合织物导电性能 及苯胺吸附分子模拟

俞俭<sup>1,2</sup>, 逢增媛<sup>2</sup>, 魏取福<sup>2</sup>

(1. 盐城工学院 纺织服装学院, 江苏 盐城 224051;

2. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

**摘要** 为提高聚苯胺/羊毛复合织物的导电性能,采用原位聚合法利用醋酸和盐酸共掺杂一步合成聚苯胺/壳聚糖(PANI/CTS)/羊毛复合导电织物。借助场发射扫描电镜、X射线光电子能谱仪和四探针测试仪对复合织物的结构和导电性能进行分析,研究了CTS用量对复合织物导电性能的影响。采用分子模拟方法模拟苯胺吸附的微观运动,进一步研究了CTS增强PANI/羊毛复合织物导电性能的微观机制。结果表明:当CTS用量为2.05% (o. w. f)时,PANI/CTS/羊毛复合导电织物的电导率达到11.32 S/cm;羊毛角蛋白分子表面非均匀电场分布导致苯胺非均匀吸附,而CTS氨基质子化有助于弱电场区域的苯胺吸附,使得苯胺整体吸附量更多,均匀度更好,聚合形成更加均匀、致密的PANI层,提高了复合织物的导电性能。

**关键词** 聚苯胺/壳聚糖/羊毛复合织物; 原位聚合法; 导电性; 苯胺吸附分子模拟

中图分类号: TS 101.8 文献标志码: A

## Conductivity of polyaniline/chitosan/wool composite fabrics and molecular simulation for aniline adsorption

YU Jian<sup>1,2</sup>, PANG Zengyuan<sup>2</sup>, WEI Qufu<sup>2</sup>

(1. School of Textile and Clothing Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China;

2. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract** In order to improve the conductivity of polyaniline/wool composite conductive fabric, polyaniline (PANI) was deposited on the surface of wool fabric in one step by in-situ polymerization using carboxylic acid and hydrochloric acid as doping acid. The influence of CTS dosage on the structure and electrical conductivity of composite fabrics was investigated by field emission scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and four probes. The micro motion process of aniline adsorption was simulated by molecular simulation, and the micro mechanism of CTS enhancing the conductivity of PANI/wool composite fabric was further studied. The results indicate that the conductivity of PANI/CTS/wool composite conductive fabric reaches 11.32 S/cm with addition of 2.05% (o. w. f) of CTS. Non-uniform electric field distribution on the surface of keratin molecules leads to non-uniform adsorption of aniline, while the amino protonation of CTS contributes to aniline adsorption in the weak current field, leading to more overall adsorption of aniline, better uniformity, and more uniform and dense PANI layer by polymerization, which improves the conductivity of the composite fabrics.

**Keywords** polyaniline/chitosan/wool composite fabric; in-situ polymerization; conductivity; aniline adsorption molecular simulation

近年来,研究人员对织物导电性能的研究和应用越来越多<sup>[1]</sup>,对羊毛纤维导电性能的研究也引起

了更多的关注。目前,导电高分子沉积制备导电织物由于对织物原始性能改变较小,在实际应用方面

收稿日期: 2018-02-05 修回日期: 2018-08-08

基金项目: 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2016065-24)

第一作者简介: 俞俭(1971—),女,副教授,博士生。主要研究方向为材料功能整理。

通信作者: 魏取福 E-mail: qfwei@jiangnan.edu.cn

更具优势<sup>[2]</sup>。聚苯胺(PANI)原料易获取,制备方法简单,电学性能强,具有较佳的热稳定性、化学稳定性,可有效地进行掺杂改性优化,成为目前研究发展最快的导电高分子材料之一<sup>[3]</sup>。但聚合物和基材之间主要依靠范德华力等物理作用吸附,吸附量较少,吸附力较弱,而壳聚糖(CTS)因其富含—OH、—NH<sub>2</sub>等活性基团,具有较强的吸附性和化学活性,被广泛应用在纺织品的功能整理方面<sup>[4-6]</sup>。将CTS与PANI在酸性环境中进行共掺杂,可增加PANI的溶解性和与羊毛织物之间的吸附力<sup>[7]</sup>,改善PANI聚合的均匀性和附着厚度,从而增强其导电性能。

通过实验方法研究羊毛纤维和PANI吸附的结构形态变化,只能得到变化的总体信息,现有实验仪器难以测量和观察到吸附界面分子水平上的细节信息<sup>[8]</sup>。分子模拟方法能够在分子水平模拟再现实验中难以观察的微观现象,从而帮助揭示物理化学变化的机制。参考蛋白质在自组装膜表面结构形态和吸附量变化<sup>[9-10]</sup>的具体研究手法,采用分子模拟方法模拟苯胺在羊毛表面的吸附运动过程,观察苯胺吸附形态及其变化的特点,可分析其微观吸附机制。

本文通过冰醋酸(HAc)和盐酸(HCl)共掺杂引入CTS,原位聚合形成PANI/CTS/羊毛复合导电织物,考察了CTS对复合织物聚合均匀性和导电性能的影响;并采用分子模拟方法模拟苯胺吸附到角蛋白分子上的微观运动过程,探索在添加CTS条件下苯胺吸附量增加、吸附更加均匀的微观机制。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

实验采用的织物为纯白色羊毛凡立丁,经纬纱线密度均为36 tex,面密度为80 g/m<sup>2</sup>(无锡协新毛纺厂)。

试剂:苯胺、无水乙醇、过硫酸铵、盐酸、冰醋酸、丙酮和氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(质量分数为30%,分析纯,江苏彤晟化学试剂有限公司);壳聚糖(分析纯,Sigma-Aldrich中国有限公司)。

### 1.2 PANI/CTS 复合羊毛织物的制备

将羊毛织物裁剪成15 cm × 15 cm,用丙酮浸泡洗涤30 min后于室温晾干,放入HD-4B型冷等离子体处理室内进行氧气等离子体处理,得到等离子体处理羊毛织物。设置等离子体处理功率为200 W,时间为3 min。

首先采用双氧水法降解CTS,使其相对分子质量为9 × 10<sup>4</sup>,取一定量的降解CTS溶于浓度为

1 mol/L的醋酸溶液中,向其中加入苯胺单体(浓度为0.5 mol/L),磁力搅拌一定时间,将等离子体预处理后的羊毛织物浸入上述溶液(浴比为1:30),于60 °C水浴加热1 h后,用均匀轧车二浸二轧,轧余率为90%,然后在真空烘箱于60 °C烘干。

取一定量的盐酸(浓度为1 mol/L)和过硫酸铵,配制成浓度为0.009 mol/L的过硫酸铵-盐酸溶液,按浴比为1:30将吸附苯胺单体的羊毛织物浸入其中一定时间后,用轧车浸压处理,控制轧余率为90%。然后将织物置于密闭容器中,于冰水浴中静置4 h进行聚合反应。最后将织物于60 °C条件下进行真空干燥,再依次用60 °C热水、丙酮、稀盐酸溶液、冷的去离子水洗涤至洗液无色为止,于60 °C条件下烘干即得到聚苯胺/壳聚糖/羊毛复合织物。以上述相同步骤控制壳聚糖添加量为0,即得到聚苯胺/羊毛织物。

### 1.3 结构表征及性能测试

表面形貌观察:织物的微观形貌采用Nova Nano SEM 450型场发射扫描电子显微镜(美国FEI公司)进行观察。

织物表面元素测试:采用PHI 5000C ESCA System型X射线光电子能谱仪(美国PHI公司),分析织物表面C、N、O、S和Cl等元素的含量。

织物改性质量增加率测试:将经过等离子体处理的织物称量后质量记为m<sub>0</sub>(g),改性羊毛质量记为m<sub>1</sub>(g),则织物的质量增加率为

$$\Delta m = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\%$$

导电性测试:采用SZT-2 A型四探针测试仪和ZC-90G型高绝缘电阻测量仪测试织物的电阻率,再根据下式计算电导率。

$$\sigma = 1/\rho$$

式中: $\rho$ 为电阻率,Ω·cm; $\sigma$ 为电导率,S/cm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌分析

图1示出改性前后羊毛织物的微观形貌。由图1(a)可见:羊毛纤维原样表面鳞片完整清晰;经过等离子体处理后其表面鳞片层遭到一定程度的破坏,发生碎裂、边缘翘起或脱落现象(见图1(b)),同时氧等离子体产生的高能量使得表层部分物质形成气体而被去除<sup>[11]</sup>,从而引起纤维表面粗化;经醋酸-盐酸掺杂的聚苯胺/羊毛复合织物(见图1(c)),PANI沉积于纤维表面,并有许多颗粒状的凸起,通过放大可清晰地看到稀疏地排列着规则的方形颗粒。当添加了2.05% (o. w. f) CTS后,形成了聚苯

胺/壳聚糖/羊毛复合导电织物,可清晰地看到有一层膜状物覆盖在羊毛纤维的表面,且有更密的颗粒状凸起(见图 1(d)),表面更平坦,这有助于提高织物的导电性。

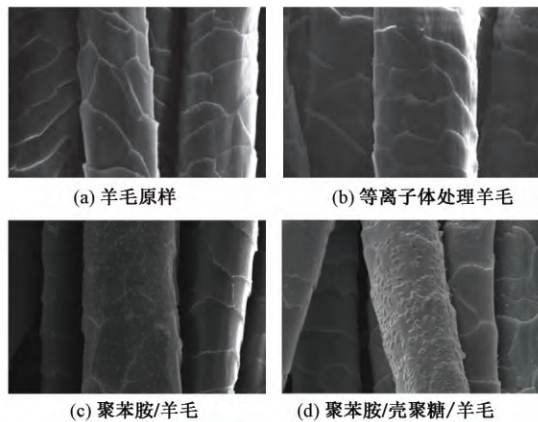


图 1 改性前后羊毛纤维表面形貌(×6 000)

Fig. 1 FESEM images of wool fiber before and after modification(×6 000). (a) Wool; (b) Plasma treated wool; (c) PANI/wool; (d) PANI/CTS/Wool

## 2.2 纤维表面化学元素分析

图 2 示出改性前后羊毛纤维的 X 射线光电子能谱图,其表面化学元素含量如表 1 所示。

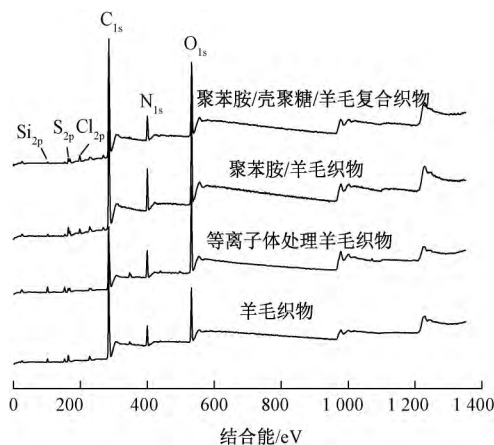


图 2 改性前后羊毛织物表面 XPS 能谱图

Fig. 2 XPS wide scan of wool fabrics before and after modification

表 1 改性前后羊毛纤维表面主要元素含量

Tab. 1 Surface element content of wool fabrics before and after modification %

样品名称	元素含量				
	C <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>	N <sub>1s</sub>	S <sub>2p</sub>	Cl <sub>2p</sub>
羊毛织物	70.64	14.54	8.71	2.61	—
等离子体处理羊毛织物	56.63	23.84	11.84	2.71	—
聚苯胺/羊毛织物	68.75	17.14	11.33	0.47	1.02
聚苯胺/壳聚糖/羊毛复合织物	68.78	16.88	9.40	2.53	1.46

由图 2 和表 1 可以看出,羊毛织物中主要含有

C、O、N 元素,经过等离子体处理后羊毛表面 C 元素含量显著减少,同时 O、N 元素含量增加,可能是因为等离子体中粒子的高速运动碰撞对羊毛表面的刻蚀作用,破坏了羊毛表面部分 C—C 键,去除了部分类脂结构,并打断了酰胺键转化为羧基等极性基团<sup>[12]</sup>,改善了织物的亲水性。经过掺杂的聚苯胺/羊毛织物 XPS 谱图中,可清晰地看到出现了 Cl 元素的谱峰,并且 N 元素信号增强,说明盐酸中的 Cl<sup>-</sup> 已经成功地掺杂到 PANI 链中;经过 CTS 改性的聚苯胺/壳聚糖/羊毛复合织物由于整理后引入了 CTS, N 元素含量相对减少,同时引入了更多的掺杂态 PANI S 和 Cl 含量增加,说明了更多的苯胺被氧化,并掺杂到 PANI 链中,从侧面表明羊毛表面接枝了部分 CTS 和 PANI<sup>[13]</sup>。

## 2.3 织物导电性能

采用氧等离子体预处理羊毛织物 3 min,苯胺浓度为 0.5 mol/L,浸渍时间为 1 h,氧化剂浓度为 0.009 mol/L,氧化反应时间为 10 s。聚苯胺/壳聚糖/羊毛复合织物的电导率与织物质量增加率变化如图 3 所示。可以看出:羊毛织物表面生成的 PANI/CTS 随着 CTS 用量的增加而增加,但是织物的电导率在 CTS 用量为 2.05% (o. w. f) 附近出现极大值,为 11.32 S/cm;当 CTS 用量增加到 2.5% (o. w. f),电导率下降到较低的水平,可能是随着 CTS 含量增加,膜层变得黏稠,阻碍其在羊毛织物上均匀分散。

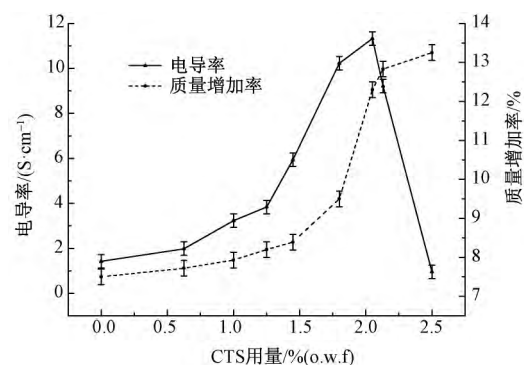


图 3 CTS 用量对羊毛改性复合织物导电性能的影响

Fig. 3 Effects of CTS concentration on conductivity of wool fabrics after modification

## 3 分子模拟

实验表明,影响导电性能的关键因素是等离子体处理羊毛织物对苯胺的吸附量和吸附均匀度。通过在分子水平模拟苯胺吸附的微观运动过程,进一步揭示其吸附机制。

### 3.1 分子建模

#### 3.1.1 羊毛表面鳞片层结构分析

氧等离子体处理 3 min 对羊毛表皮结构的刻蚀深度在 30 ~ 50 nm 之间<sup>[12]</sup>,可完全破坏鳞片外表皮层(厚度为 2 ~ 4 nm)和部分破坏鳞片外角质层(厚度为 100 ~ 200 nm)并且使得羊毛表面 β-氨基酸残基构成的角蛋白线性长分子链断裂,形成新的含氧极性基团,二硫键氧化并断裂产生亲水基团,因此,苯胺在羊毛表面的吸附主要表现为苯胺分子在 β-氨基酸残基构成的角蛋白线性分子短链上的吸附。

#### 3.1.2 羊毛角蛋白分子模型构建

角蛋白分子链的氨基酸重复单元有 A( C-C-X-P-X) 和 B( C-C-X-S/T-S/T) 2 种基本形式, A 又可以衍生出 A1( C-C-Q-P-X) 和 A2( C-C-R-P-X), 这 4 种基本结构组合形成短肽链( AB、A1B、A2B) 或长肽链( BABA1、BA1AA)<sup>[14-15]</sup>。

根据羊毛中 20 多种氨基酸的含量和不同特性,选择有代表性的 10 种氨基酸缩合成 1 条十肽链 NCys 为 Cys-Arg-Pro-Gln-Cys-Cys-Arg-Ser-CThr( 其中 Cys 为半胱氨酸, Arg 为精氨酸, Pro 为脯氨酸, Gln 为谷氨酰胺, Ser 为丝氨酸, Thr 为苏氨酸), 代表由若干重复单元的肽链构成的羊毛角蛋白分子。

### 3.2 苯胺吸附的分子模拟过程

#### 3.2.1 模型构建

采用 Gromacs-5.1.4 程序包和 amber 99 sb-ildn 力场 构建角蛋白分子处于一定浓度苯胺稀酸水溶液中的混合模型 1( Model 1) 和角蛋白分子处于一定浓度 CTS 苯胺稀酸水溶液中的混合模型 2( Model 2)。

#### 3.2.2 位置限制性预平衡模拟

本文进行 2 个阶段的位置限制性模拟: 100 ps 的正则系综( NVT) 平衡和 100 ps 的等温等压系综( NPT) 平衡。模拟温度值设为 300 K, 压力值为 0.1 MPa, 对能量和压力使用色散校正。通过参数调整, 使模拟环境接近于实际实验条件。

#### 3.2.3 成品模拟

在专用服务器( Intel xeon e5-2630 v4 2 cpu 20 核 64 GB μnix) 上进行成品模拟, 模拟时间设定为 10 ns。

### 3.3 分子模拟结果与讨论

#### 3.3.1 角蛋白分子结构形态变化比较分析

3.3.1.1 Model 1 中角蛋白分子结构形态变化 图 4 示出 Model 1 中角蛋白分子结构形变的均方根偏差( RMSD) 曲线( kcw 曲线)。由于角蛋白分子上的

不同性质残基以及残基组合区域对苯胺的吸附能力差别较大, 存在竞争性吸附。吸附能力强的残基及区域由于吸附较多苯胺分子, 体积增大, 对周围空间形成挤压, 或挤压周围吸附能力弱的残基, 使角蛋白分子主链结构形态发生较大变化。

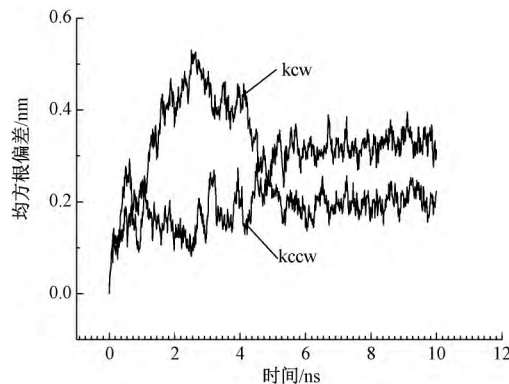


图 4 角蛋白分子吸附苯胺 10 ns 内的均方根偏差  
Fig. 4 RMSD of an adsorbed by keratin within 10 ns

3.3.1.2 Model 2 中角蛋白分子结构形态变化 由图 4 Model 2 中角蛋白分子结构形变的 RMSD 曲线( kccw 曲线) 可以看出, 由于 CTS 携带苯胺分子吸附到角蛋白分子上吸附能力较弱的区域, 使得整体吸附过程变得更加均匀, 角蛋白分子整体结构形态基本维持稳定。

#### 3.3.2 苯胺分子径向分布函数比较分析

3.3.2.1 Model 1 中苯胺分子径向分布函数 图 5 示出 Model 1 中角蛋白分子及各残基的径向分布函数。

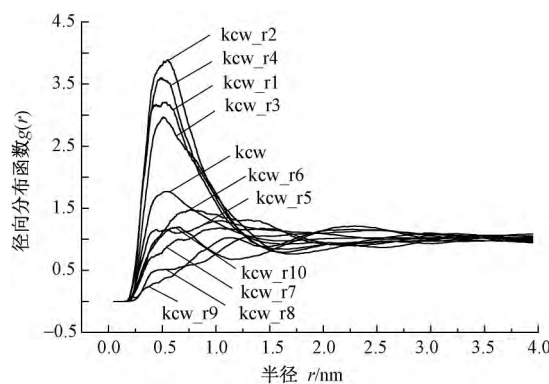


图 5 Model 1 中角蛋白分子及各残基的径向分布函数  
Fig. 5 Radial distribution function of keratin and residues in Model 1

由图 5 可知, 角蛋白分子周围吸附的苯胺密度是不均匀的。由 kcw\_r1( Cys)、kcw\_r2( Cys)、kcw\_r3( Arg)、kcw\_r4( Pro) 4 个残基形成区域所吸附的苯胺密度是平均密度的 2 倍, 而另一端 kcw\_r8( Arg)、kcw\_r9( Ser)、kcw\_r10( Thr) 3 个残基所形成区域周围苯胺密度明显低于平均密度。在半径为

1.25 nm 位置左右,苯胺分子聚集密度快速接近于平均密度,说明 1 个角蛋白分子对苯胺的有效吸附半径在 1.25 nm 左右。苯胺分子在角蛋白分子链一端的堆积使得苯胺在羊毛表面的吸附不均匀,与图 1(c) 聚苯胺/羊毛扫描电镜形貌呈现稀疏的点状分布结果一致。

**3.3.2.2 Model 2 中苯胺分子径向分布函数** 图 6 示出 Model 2 中角蛋白分子及各残基的径向分布函数。与图 5 相比较可知,由 kccw\_r1 (Cys)、kccw\_r2 (Cys)、kccw\_r3 (Arg)、kccw\_r4 (Pro) 4 个残基形成的富集区域吸附的苯胺分子平均密度有所降低,而另一端 kccw\_r8 (Arg)、kccw\_r9 (Ser)、kccw\_r10 (Thr) 3 个残基所在的贫集区域吸附的苯胺分子平均密度有较大提高,苯胺分子在角蛋白分子周围分布更加均匀。在半径为 1.75 nm 位置左右,苯胺分子聚集密度基本接近于平均密度,说明添加 CTS 后,1 个角蛋白分子对苯胺的有效吸附范围半径在 1.75 nm 左右,使得苯胺在羊毛纤维表面吸附的厚度有所增加。这些特征与图 1(d) 中聚苯胺/壳聚糖/羊毛复合织物扫描电镜形貌呈现明显的片状分布,并且厚度增加的结果相吻合。

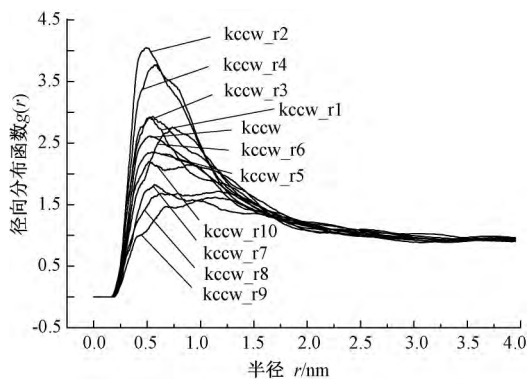


图 6 Model 2 中角蛋白分子及各残基的径向分布函数

Fig. 6 Radial distribution function of keratin and residues in Model 2

### 3.3.3 苯胺在角蛋白分子上的吸附机制分析

**3.3.3.1 Model 1 中苯胺非均匀吸附机制** 蛋白质表面有带正电、负电和不带电的残基,并且残基分布不均匀,可能导致蛋白质整体表现为一端带电特性明显,另一端可能呈电中性。本文模拟实例中,N 端有 kcw\_r1 (Cys) 和 kcw\_r3 (Arg) 带正电,使得 N 端区域带正电的特性明显,周围形成强电场,对周围苯胺分子的吸引作用较强;而 C 端有 kcw\_r9 (Arg) 带正电和 kcw\_r10 (Thr) 带负电,周围形成电场很弱,使得 C 端整体表现为电中性,对周

围苯胺分子的吸引作用较弱。由于羊毛表面鳞片层主要是由  $\beta$ -氨基酸平行或反平行折叠长链构成,长链之间通过氢键相连形成锁网结构, $\beta$ -折叠链又以平行方式堆积成多层结构,抗张性能高,整体表现为硬性蛋白的特点,表层致密性高,吸附质在其表面的吸附倾向于收缩集聚,所以苯胺在羊毛鳞片层表面呈点状聚集,残基带电特性及周围电场分布如图 7 所示。

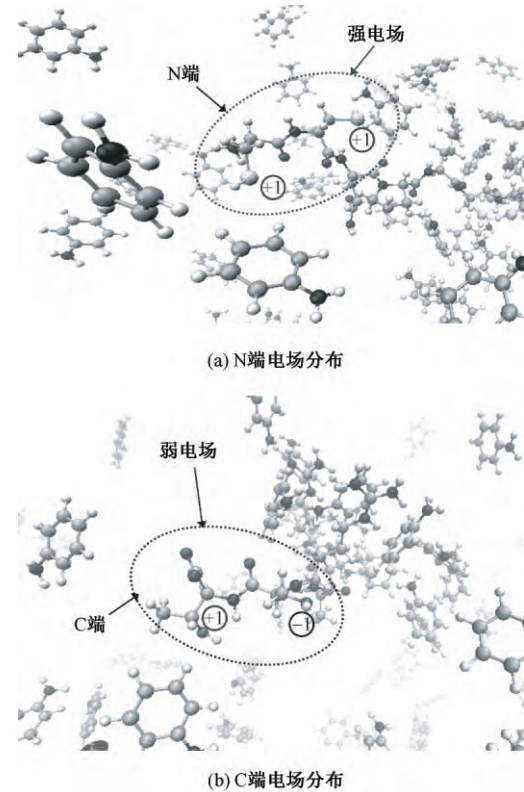


图 7 残基带电特性及周围电场分布

Fig. 7 Electrical characteristics of residues and surrounding electric field distribution. (a) N-terminal electric field distribution; (b) C-terminal electric field distribution

**3.3.3.2 Model 2 中苯胺均匀吸附机制** 溶解在稀酸中的高聚 CTS 被降解为可溶性低聚 CTS 分子,相对分子质量越小,吸附表面积越大,吸附越易达到平衡。CTS 分子中带有可用作吸附位点的功能基团  $-NH_2$  和  $-OH$ ,CTS 中的  $-NH_2$  在酸性介质中易被质子化,通过静电作用吸附苯胺分子,如图 8 所示。

经过等离子体处理的羊毛鳞片层表面含有大量极性基团,添加 CTS 后,由于胺基质子化而使 CTS 在稀酸溶液中带电基团增多,CTS 吸附苯胺分子后,再吸附到氨基酸残基周围,使得即使是不活泼的氨基酸残基周围也有苯胺分子的聚集,也使得原来在苯胺稀酸溶液中的竞争性吸附的激烈程度有所减弱,整体上表现为苯胺分子在角蛋白分子表面吸附的均匀度更好,吸附的苯胺厚度增加。并且,CTS 分

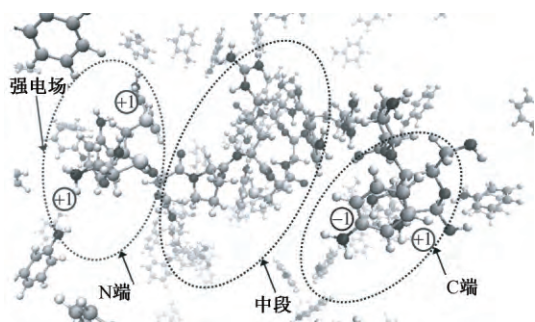


图 8 CTS 携带苯胺吸附到角蛋白分子周围

Fig. 8 CTS with aniline adsorbed to keratin molecule

子易聚成膜的特征使得比较均匀地吸附在鳞片表面的苯胺分子集聚,形成片状均匀分布并且厚度有所增加的苯胺分子膜(见图 1(d)),从而经聚合形成更加均匀、致密的 PANI 层,使聚苯胺/壳聚糖复合羊毛织物导电性明显增强。

## 4 结 论

1) 采用原位聚合法制备聚苯胺/壳聚糖复合羊毛复合导电织物。当壳聚糖用量为 2.05% (o. w. f) 时,复合导电织物的电导率达到 11.32 S/cm。

2) 借助扫描电镜观察发现,醋酸-盐酸掺杂的聚苯胺/羊毛复合导电织物,其表面有许多颗粒状的凸起;聚苯胺/壳聚糖复合羊毛导电织物表面则形成了更为致密的膜。

3) 借助 X 射线光电子能谱仪分析了改性后羊毛表面化学键的组成、元素的含量和价态,证明了 PANI、CTS 在羊毛纤维表面成功聚合。

4) 通过分子模拟方法揭示了角蛋白分子周围电场分布不均匀是造成苯胺聚集不均匀的主要原因,而 CTS 携带苯胺分子吸附到氨基酸残基周围,导致羊毛复合织物 PANI 聚合厚度增加,均匀度更好。

FZXB

### 参考文献:

[1] SAINI P, CHOUDHARY V, DHAWAN S K. Improved microwave absorption and electrostatic charge dissipation efficiencies of conducting polymer grafted fabrics prepared via in situ polymerization [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(3): 343–349.

[2] ANBARASAN R, VASUDEVAN T, GOPALAN A. Peroxosalts initiated graft-copolymerization of aniline onto wool fiber: a comparative kinetic study [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(3): 617–625.

[3] MOLINA J, ESTEVES M F, FERNANDEZ J, et al. Polyaniline coated conducting fabrics. *Chemical and*

*electrochemical characterization* [J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(10): 2003–2015.

- [4] SADEGHI-KIAKHANI M, TAYEBI H A. Eco-friendly reactive dyeing of modified silk fabrics using corona discharge and chitosan pre-treatment [J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2017, 108(7): 1164–1172.
- [5] BHUIYAN M R, HOSSAIN M A, ZAKARIAL M, et al. Chitosan coated cotton fiber: physical and antimicrobial properties for apparel use [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2017, 25: 334–342.
- [6] ERRA P, MOLINA R, JOCIC D, et al. Shrinkage properties of wool treated with low temperature plasma and chitosan biopolymer [J]. *Textile Research Journal*, 1999, 69(11): 811–815.
- [7] HOSSEINI S H, SIMIARI J, FARHADPOUR B. Chemical and electrochemical grafting of polyaniline onto chitosan [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2009, 18(1): 3–13.
- [8] ROACH P, FARRAR D, PERRY C C. Interpretation of protein adsorption: surface-induced conformational changes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(22): 8168–8173.
- [9] ZHOU J, ZHENG J, JIANG S Y. Molecular simulation studies of the orientation and conformation of cytochrome c adsorbed on self-assembled monolayers [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(45): 17418–17424.
- [10] ANAND G, SHARMA S, DUTTA A K, et al. Conformational transitions of adsorbed proteins on surfaces of varying polarity [J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 10803–10811.
- [11] SUN D, STYLIOS G K. Fabric surface properties affected by low temperature plasma treatment [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, 173(2): 172–177.
- [12] EREN E, OKSUZ L, KOMUR A I, et al. Atmospheric pressure plasma treatment of wool fabric structures [J]. *Journal of Electrostatics*, 2015, 77: 69–75.
- [13] LI Z F, RUCKENSTEIN E. Grafting of poly(ethylene oxide) to the surface of polyaniline films through a chlorosulfonation method and the biocompatibility of the modified films [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 269(1): 62–71.
- [14] PARRY D A D, SMITH T A, ROGERS M A, et al. Human hair keratin-associated proteins: sequence regularities and structural implications [J]. *Journal of Structural Biology*, 2006, 155(2): 361–369.
- [15] FRASER R D B, PARRY D A. The three-dimensional structure of trichocyte (hard alpha-) keratin intermediate filaments: the nature of the repeating unit [J]. *Journal of Structural Biology*, 2006, 155(2): 375–378.