

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171001005

石墨烯整理蚕丝织物的导电性能

曹机良^{1,2}, 王潮霞¹

(1. 江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122; 2. 河南工程学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450007)

摘要 为获得耐水洗和高导电的纺织材料, 采用原位还原法将氧化石墨烯(GO)用于蚕丝织物的导电整理。探究了GO质量浓度、GO溶液pH值、还原剂用量、超声时间和十二烷基苯磺酸钠质量浓度等对蚕丝织物导电性能的影响, 分析了还原氧化石墨烯(rGO)导电蚕丝织物的导电耐久性, 并借助扫描电子显微镜对织物形貌进行表征。结果表明: 在GO质量浓度为15 g/L, GO溶液pH值为5, 还原剂质量浓度为5 g/L, 超声时间为30~60 min时, 采用原位还原法还原吸附GO并烘干的蚕丝, 其表面电阻值降低至1.372 kΩ/cm, 导电性优良; 蚕丝表面被GO完全覆盖, 经20次水洗或机械摩擦后蚕丝织物依然保持较好的导电性能。

关键词 氧化石墨烯; 蚕丝织物; 原位还原; 导电性; 智能纺织品

中图分类号: TS 156; TS 192 文献标志码: A

Electrical conductivity of silk fabrics finished with graphene

CAO Jiliang^{1,2}, WANG Chaoxia¹

(1. School of Textile and Clothing, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou, Henan 450007, China)

Abstract In order to obtain washable high-conductivity textile materials, graphene oxide (GO) was used for the electrical conductive finishing of silk fabric by in-situ reduction. The influence of concentration of GO, pH value of GO solution, dosage of reducing agents, ultrasonic time and concentration of sodium dodecyl benzene sulfonate on the conductivity of the silk fabric was discussed. The conductive durability of the reduced graphene oxide (rGO) conductive silk fabric was analyzed, and the morphology of the silk fabric was characterized by scanning electron microscope. The results show that under the condition of GO of 15 g/L, pH value of 5, reductant of 5 g/L, ultrasonic treatment time of 30–60 min, the surface electric resistance of silk subjected to in-situ reduction is reduced to 1.372 kΩ/cm, and the conductivity of rGO coated silk fabric is excellent. The surface of silk is covered by GO sheets completely, and the surface electric resistance of the silk fabric is slightly changed after 20 times of standard washing or mechanical rubbing.

Keywords graphene oxide; silk fabric; in-situ reduction; electric conductivity; smart textile

石墨烯导电导热性能优良, 力学性能好, 物化稳定性好且具有较好的生物相容性, 因而在电子信息、新能源、医药研究、生命科学等领域得到广泛的研究及应用^[1-2]。同时, 石墨烯的发现也为智能纺织产品的研发开辟了新的方向^[3], 例如石墨烯导电织物的制备、纺织品抗紫外线、抗菌、阻燃、防电磁

波辐射等功能整理^[4-6], 石墨烯纤维^[7-8]等成为纺织领域研究的热点。其中导电纺织品可用于人体健康信息监测、智能家居装饰、环境保护监测、柔性传感设备等方面。石墨烯不仅具有优良的导电性能, 且在生物相容性方面也具有较多的应用^[9-10], 因此, 石墨烯及其衍生物用于纺织品导电整理引起广泛

收稿日期: 2017-10-09 修回日期: 2018-07-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(21174055); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUSRP51724B); 河南省高等学校重点科研项目(18B540001)

第一作者简介: 曹机良(1982—), 男, 副教授, 博士。主要研究方向为石墨烯导电纺织材料的制备及应用、纺织品染整工艺与理论研究。

通信作者: 王潮霞, E-mail: wangchaoxia@sohu.com。

关注。

蚕丝织物具有手感柔软、清爽,穿着热湿舒适性好,亲肤性能优良等特点,广受消费者的喜爱。将与人体相容性极好的蚕丝和石墨烯相结合,制备出柔软、耐久和亲肤导电纺织品极具发展前景。本文在前期对石墨烯导电棉、羊毛和蚕丝导电性研究^[11-12]的基础上,采用较高质量浓度氧化石墨烯(GO)溶液通过原位还原法对蚕丝织物进行导电整理,并对GO整理蚕丝织物导电性能进行探讨,以期为石墨烯智能高导电蚕丝的研发,以及在医疗保健、可穿戴服饰、电子皮肤等领域的应用提供一定的借鉴。

1 实验部分

1.1 实验材料

织物: 双绉蚕丝织物,市售,面密度为 38 g/m^2 。

试剂: 天然石墨粉(内蒙古瑞盛新能源有限公司);高锰酸钾(分析纯,洛阳市化学试剂厂);硝酸钠、氢氧化钠(均为分析纯,天津市盛奥化学试剂有限公司);质量分数为 30% 的过氧化氢、质量分数为 98% 的浓硫酸(均为分析纯,烟台市双双化工有限公司);二十烷基苯磺酸钠(SDBS,分析纯,天津市德恩化学试剂有限公司);快速还原剂 QR(自制)。

1.2 实验方法

1.2.1 GO 的制备

采用超声辅助改进 Hummers 法制备 GO 溶液,将所得 GO 溶液于 $4\ 000 \sim 8\ 000 \text{ r/min}$ 离心处理收集离心产物,并放入冷冻干燥机中进行干燥,制得固体 GO。

1.2.2 GO 溶液的配制

配制一定质量浓度的 GO 溶液,调成不同 pH 值,并在其中加一定量的 SDBS,研究 SDBS 对溶液稳定性的影响,然后于室温超声处理一定时间,期间保持适当搅拌得到 GO 溶液。

1.2.3 蚕丝织物对 GO 的吸附及原位还原

首先将蚕丝织物放入 GO 溶液中于室温浸渍吸附 1 h,然后取出织物并在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 30 min。

将吸附 GO 并烘干的蚕丝织物放入一定质量浓度的还原剂 QR 溶液中,于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 还原处理 40 min,蚕丝表面的 GO 被还原成还原氧化石墨烯(rGO),然后将样品进行水洗并于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 4 h,待用。

1.3 测试与表征

1.3.1 导电性能测试

织物的导电性能依据 AATCC 84—2005《纱线电阻的测定》,采用优利德 UT151B 型数字万用表,

对蚕丝导电性能进行测试,2 支测试笔间距为 1 cm ,测试 16 次并取平均值。导电蚕丝织物的导电效果采用灯泡实验测试,将石墨烯整理蚕丝织物用导电夹夹住后,作为导电路径的一部分,观察通电后灯泡的亮度。

1.3.2 耐洗和摩擦性能测试

耐洗性能: 导电蚕丝织物的耐洗性按 AATCC 61—2013《耐洗色牢度 加速法》进行处理,测试水洗前后蚕丝织物的表面电阻值。

耐摩擦性能: 按 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》对导电蚕丝织物进行处理,测试摩擦处理后织物摩擦部位表面电阻。

1.3.3 蚕丝的表面形貌观察

将黏有干燥蚕丝试样的样品台放于离子溅射仪中镀金处理,在真空状态下,使用 Quanta 250 型扫描电子显微镜对样品的形貌特征进行观察,测试电压为 15 kV 。

2 结果与讨论

2.1 SDBS 质量浓度对蚕丝导电性的影响

在 GO 质量浓度为 15 g/L ,调节其 pH 值为 5,还原剂 QR 质量浓度为 5 g/L 时,重复 1.2.3 节浸渍-还原实验研究 SDBS 质量浓度对织物导电性能的影响,结果如图 1 所示。

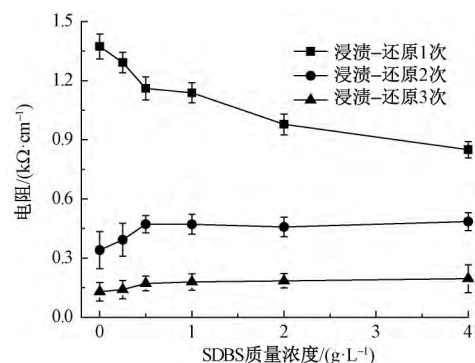


图 1 SDBS 质量浓度对蚕丝织物导电性能的影响

Fig. 1 Dosages of SDBS on conductivity of silk fabric

由图 1 可知,浸渍-还原 1 次后随 SDBS 质量浓度的增加,蚕丝织物表面电阻略有降低趋势,这是因为 SDBS 的加入有利于提高 GO 溶液的稳定性,从而有利于提高蚕丝对 GO 的吸附。当浸渍还原 GO 溶液次数为 2 和 3 时,蚕丝织物的电阻值随 SDBS 质量浓度的增加略有增加,但考虑到 SDBS 不具备导电性,较多的 SDBS 吸附于 GO 片层或蚕丝表面会影响电子的运动轨迹,降低蚕丝织物导电性,故本文后续实验中 GO 溶液不添加 SDBS。

2.2 GO 质量浓度对蚕丝导电性的影响

在 GO 溶液 pH 值为 5 ,还原剂 QR 质量浓度为 5 g/L 条件下 ,研究 GO 质量浓度对蚕丝导电性能的影响如图 2 所示。

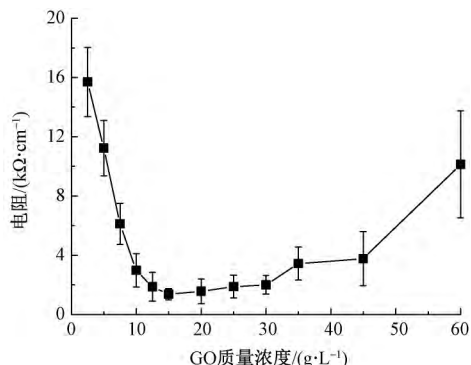


图 2 GO 质量浓度对蚕丝织物导电性能的影响

Fig. 2 Influence of concentration of GO on conductivity of silk fabric

由图 2 可知 ,随 GO 质量浓度的增加 ,蚕丝表面电阻值逐渐降低 ,导电性能增强 ,当 GO 质量浓度达到 15 g/L 后 ,随着 GO 质量浓度的增加 ,蚕丝织物的表面电阻值逐渐增加。由此可得出 ,在 GO 处理蚕丝织物过程中并非 GO 质量浓度越高所得织物导电性能越好 ,这是由于在 GO 质量浓度较高时 ,GO 分子片层在水中的分散均匀程度较低 ,部分 GO 分子剥离困难而发生片层聚集 ,形成较大的 GO 聚集体 ,从而得到并非单层或少层的 GO 溶液 ,不利于 GO 对蚕丝织物的吸附 ,也不利于还原织物导电性能的提升;另外 ,在 GO 质量浓度较低时 ,GO 在水溶液中的分散均匀性增加 ,单分子片层含量增多 ,有利于 GO 吸附于纤维表面上 ,且在还原处理时 GO 还原较为充分 ,从而有利于织物导电性能的提升;然而 GO 质量浓度过低时 ,溶液中 GO 在纤维表面的有效吸附量降低 ,纤维表面 GO 的有效覆盖降低 ,不利于电子的自由运动 ,同样会导致织物导电性能的降低。此外 ,实验过程中发现 ,GO 溶液的黏度随其质量浓度的增加先增加后降低 ,且人眼可见高质量浓度 GO 聚集颗粒逐渐增加 ,所得溶液易分层 ,这一变化可解释高质量浓度 GO 处理蚕丝织物其导电性能降低的原因。

2.3 GO 溶液 pH 值对蚕丝织物导电性影响

在 GO 质量浓度为 15 g/L ,还原剂 QR 质量浓度为 5 g/L 的条件下 ,研究 GO 溶液 pH 值对织物导电性能的影响如图 3 所示。可知 ,随溶液 pH 值的升高 ,织物表面电阻先降低后增加 ,且在 pH 值为中性或弱酸性条件下所处理织物可获得最佳导电性能 ,这是由于 pH 值对 GO 分子片层大小、结

构缺陷和聚集行为具有影响。在溶液 pH 值小于 3 时 ,随 pH 值的降低 ,GO 质子化程度增大 ,导致分子间静电斥力减弱 ,GO 分子质子化聚集行为增加 ,且 pH 值过低时 GO 分子缺陷程度增大 ,单分子尺寸降低 ,从而使得 GO 还原后织物导电性能降低;而当溶液 pH 值大于 7 时 ,GO 分子中含氧基团的溶解度降低 ,导致 GO 分子的凝聚作用增大 ,使得碱性条件下处理后织物的导电性能同样出现降低趋势^[13-14]。另外 ,由于蚕丝纤维在弱酸性条件下氨基质子化而带正电荷 ,GO 分子带负电荷 ,使得 GO 与蚕丝纤维间静电引力作用增加 ,且此时 GO 的质子化程度较低 ,分子中结构缺陷较少 ,具有最佳的导电性能^[14]。

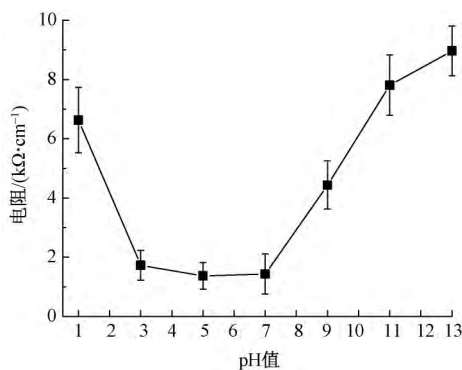


图 3 GO 溶液 pH 值对蚕丝织物导电性能的影响

Fig. 3 Influence of pH value of GO on conductivity of silk fabric

图 4 为 GO 溶液 pH 值为 5 时制备的石墨烯导电蚕丝作为导电路的实物图。可知 ,GO 溶液 pH 值为 5 时 ,LED 灯泡亮度较亮 ,可作为 LED 灯的柔性导线。

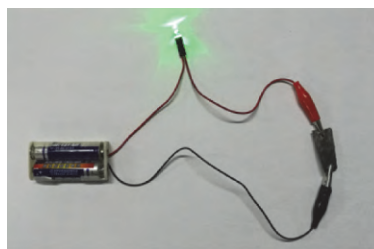


图 4 石墨烯导电蚕丝作为导电路的实物图

Fig. 4 Picture of graphene coated silk as an electric conductive wire

2.4 还原剂质量浓度对蚕丝织物导电性影响

在 GO 质量浓度为 15 g/L ,调节其 pH 值为 5 ,研究还原剂用量对织物导电性能的影响如图 5 所示。可知 ,随还原剂质量浓度的增加 ,织物表面电阻逐渐降低 ,当其质量浓度达到 1 g/L 时 ,织物电阻降低减慢 ,质量浓度达到 5 g/L 时 ,织物电阻基本不再有明显的变化 ,说明此时 GO 得到较充分的还原。

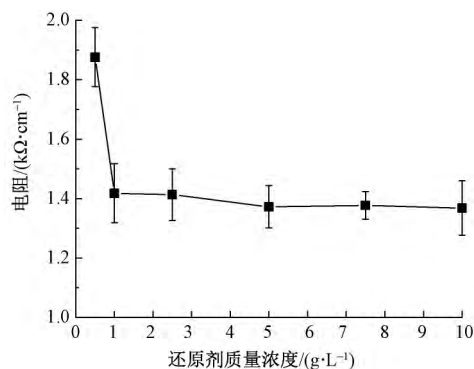


图 5 还原剂质量浓度对蚕丝织物导电性能的影响

Fig. 5 Influence of reducing agents dosages on conductivity of silk fabric

2.5 超声时间对蚕丝织物导电性能的影响

在 GO 质量浓度为 15 g/L, 调节其 pH 值为 5, 还原剂 QR 质量浓度为 5 g/L 时, 研究 GO 超声时间对织物导电性能的影响如图 6 所示。

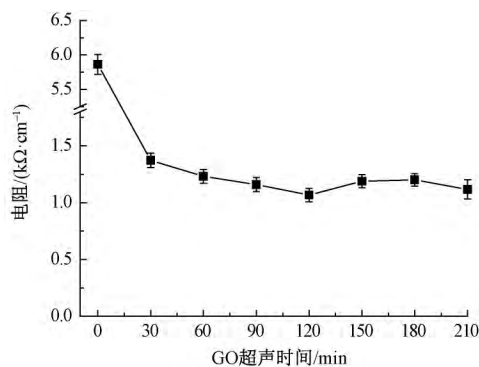


图 6 GO 超声时间对蚕丝织物导电性能的影响

Fig. 6 Influence of GO ultrasonic time on electrical conductivity of silk fabric

由图 6 可知, GO 溶液经超声处理后所得织物表面电阻值明显降低, 随着超声时间的延长, 织物表面电阻缓慢降低, 说明超声处理可提高原位还原处理织物的导电性能。这是由于超声处理可使 GO 聚集颗粒得到有效的剥离, 由多层转化为少层或单层, 提高溶液中 GO 分子片层的分散均匀性与稳定性, 有利于提高织物上 GO 的吸附量, 从而提高还原织物的导电性, 因此, 可得最佳超声处理时间为 30 ~ 60 min, 且在超声处理时间为 30 min 时, 蚕丝织物的电阻可达 1.372 kΩ/cm。

2.6 石墨烯导电蚕丝织物耐久性

在 GO 质量浓度为 15 g/L, 调节溶液 pH 值为 5, 还原剂 QR 质量浓度为 5 g/L 时, 对织物进行耐洗和耐摩擦性能测试, 得到不同洗涤次数蚕丝或摩擦部位蚕丝表面电阻值, 如表 1 所示。可知, GO 处理蚕丝织物表面电阻随水洗次数的增加有所增加, 但

增加较少, 说明 GO 处理蚕丝织物具有较好的耐水洗性能。通过耐摩擦性能测试发现, 织物耐摩擦性能要差于耐水洗性能, 这是由于 GO 与蚕丝纤维的结合主要发生在纤维表面, 在外力作用下可能导致还原后部分 GO 片层发生脱落, 使表面电阻增加, 且可发现其湿摩擦性能要差于干摩擦性能。

表 1 石墨烯导电蚕丝织物的耐久性

Tab. 1 Durability of graphene conductive silk fabric

原样电阻	水洗试样电阻			摩擦试样电阻	
	1 次	10 次	20 次	干	湿
1.372	1.601	1.655	2.030	1.809	4.079

2.7 石墨烯导电蚕丝的形貌

图 7 为 GO 处理前后蚕丝的扫描电镜照片。可知: 吸附 GO 后的蚕丝表面存在较明显的 GO 层, 在 GO 质量浓度为 2.5 g/L 时, 还原后纤维表面具有较明显的还原氧化石墨烯 (rGO) 片层, 且依然可明显地看出纤维间存在沟壑及空隙; 而 GO 质量浓度为 15 g/L 时, 纤维表面被完全覆盖, 纤维几乎无裸露且纤维间空隙得到有效填补, rGO 分子片层间的连续性较 GO 质量浓度为 2.5 g/L 时明显改善, 从而有利于缩短电子运动轨迹, 可有效增加蚕丝导电性能。

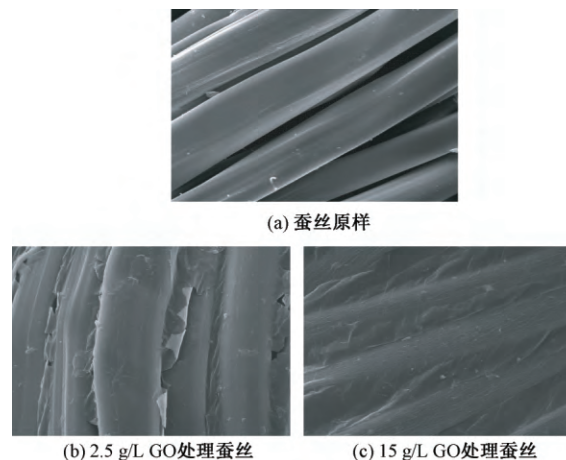


图 7 蚕丝的形貌照片 (×5 000)

Fig. 7 Morphology image of silk (×5 000).

(a) Original silk; (b) 2.5 g/L GO treated silk; (c) 15 g/L GO treated silk

3 结 论

1) 随氧化石墨烯质量浓度的增加, GO 处理蚕丝的表面电阻先降低后增加, 超声处理和适量的十二烷基苯磺酸钠有利于提高氧化石墨烯溶液的分散剥离和稳定性, 有利于提高氧化石墨烯对蚕丝的吸

附,从而提高蚕丝的导电性。

2) 氧化石墨烯质量浓度约为 15 g/L, pH 值为 5~7 还原剂 QR 质量浓度为 5 g/L 时,原位还原所得蚕丝可获得优异的导电性,蚕丝织物表面被氧化石墨烯完全覆盖。

3) 石墨烯导电蚕丝经 20 次洗涤和干湿摩擦后仍具有较好的导电性,且织物经干摩擦后其牢度优于湿摩擦,说明还原氧化石墨烯与蚕丝之间有一定的结合力从而使导电织物具备耐久性。 **FZXB**

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] 赵兵, 祁宁. 石墨烯和氧化石墨烯在纺织印染中的应用 [J]. *印染*, 2014, 40(5): 49-52, 59. ZHAO Bing, QI Ning. Application of graphene and graphene oxide in textiles, dyeing and printing industry [J]. *China Dyeing & Finishing*, 2014, 40(5): 49-52, 59.
- [3] NEVES A I, BOINTON T H, MELO L V, et al. Transparent conductive graphene textile fibers [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(8): 9866.
- [4] SHEN W, DONG Y, CUI G, et al. Optimized preparation of electrically conductive cotton fabric by an industrialized exhaustion dyeing with reduced graphene oxide [J]. *Cellulose*, 2016, 23(5): 3291-3300.
- [5] 张松林, 邹梨花, 张梓萌, 等. 氧化石墨烯多层膜在棉织物上的层层组装及其电磁屏蔽性能 [J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2016, 42(1): 30-34, 39. ZHANG Songlin, ZOU Lihua, ZHANG Zimeng, et al. Graphene oxide multilayer films on cotton fabrics through layer-by-layer assembly and its electromagnetic shielding property [J]. *Journal of Donghua University (Natural Science Edition)*, 2016, 42(1): 30-34, 39.
- [6] 许佳, 周翔, 邢志奇. 棉织物的六氯环三磷腈改性氧化石墨烯阻燃整理 [J]. *印染*, 2016, 42(16): 6-11, 18. XU Jia, ZHOU Xiang, XING Zhiqi. Flame retardant finish of cotton fabric using hexachlorocyclotriphosphazene modified graphene oxide [J]. *China Dyeing & Finishing*, 2016, 42(16): 6-11, 18.
- [7] 张克勤, 杜德壮. 石墨烯功能纤维 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(10): 153-157. ZHANG Keqin, DU Dezhuang. Functional fibers based on graphene [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(10): 153-157.
- [8] 胡晓珍, 高超. 石墨烯纤维研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2014, 33(8): 458-467. HU Xiaozhen, GAO Chao. Progress in research of graphene fibers [J]. *Materials China*, 2014, 33(8): 458-467.
- [9] 余改丽, 张弘楠, 张娇娇, 等. 高效低阻聚丙烯腈/石墨烯纳米纤维膜的制备及其抗菌性能 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(2): 26-33. YU Gaili, ZHANG Hongnan, ZHANG Jiaojiao, et al. Preparation and antibacterial property of high-efficiency low-resistance polyacrylonitrile/graphene nanofiber membrane for gas filtration [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(2): 26-33.
- [10] GURUNATHAN S, HAN J W, EPPAKAYALA V, et al. Biocompatibility effects of biologically synthesized graphene in primary mouse embryonic fibroblast cells [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2013, 8(1): 393.
- [11] CAO J, WANG C. Multifunctional surface modification of silk fabric via graphene oxide repeatedly coating and chemical reduction method [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 380-388.
- [12] REN J, WANG C, ZHANG X, et al. Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide [J]. *Carbon*, 2017, 111: 622-630.
- [13] WANG X, BAI H, SHI G. Size fractionation of graphene oxide sheets by pH-assisted selective sedimentation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(16): 6338-6342.
- [14] WU H, LU W, SHAO J J, et al. pH-dependent size, surface chemistry and electrochemical properties of graphene oxide [J]. *New Carbon Materials*, 2013, 28(5): 327-335.