

# 等离子体处理对石墨烯/涤纶复合织物结合牢度的影响研究

王 义, 马丽芸, 马依拉·亚尔买买提, 张初阳, 于杨菁华, 李 明, 茹 敏, 田小龙

(新疆大学 纺织与服装学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

**摘要:** 利用常温常压等离子体对涤纶织物表面进行改性处理,使其表面引入含氮基团,然后将石墨烯通过接枝和浸渍的方式引入到涤纶织物表面,制备成石墨烯/涤纶复合织物。通过试验对比,研究了常温常压等离子体处理后织物表面含氮基团的时效性及石墨烯/涤纶复合织物的结合牢度。等离子体即时处理与处理后放置 24 h 后织物的氮元素比例由 3.73% 下降为 1.33%,处理 24 h 后制备的复合织物表面电阻率由 0.124 MΩ/cm<sup>2</sup> 增加到 0.259 MΩ/cm<sup>2</sup>,说明等离子体处理具有明显的时效性;经等离子体处理复合织物水洗后表面电阻率变化率由 99.1% 减小到 49.2%,说明等离子体处理后的涤纶织物制备的石墨烯/涤纶复合织物结合牢度显著提高。

**关键词:** 等离子体; 复合织物; 导电性; 石墨烯; 结合牢度; 时效性

**中图分类号:** TS174

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1001-2044(2018)10-0053-04

## Research on bonding fastness of RGO/PET fabrics treated by plasma

WANG Yi, MA Liyun, Mayila YAERMAIMAITI, ZHANG Chuyang,

YUYANG Jinghua, LI Ming, RU Min, TIAN Xiaolong

(College of Textile and Clothing, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** Nitrogen-containing groups are introduced into polyester fabric by modification with normal temperature and pressure plasma, and then graphene is introduced into the polyester fabric surface by grafting and impregnation to prepare RGO/PET composite fabric. By experiment and comparison, the time effect on the nitrogen-containing groups on the surface of the fabric after normal temperature and pressure plasma treatment is researched, and also the bonding fastness of the RGO/PET composite fabric is researched. After treating with plasma for 24 h, the proportion of nitrogen in the fabric decreases from 3.73% to 1.33%, and the surface resistivity of composite fabric changes from 0.124 MΩ/cm<sup>2</sup> to 0.259 MΩ/cm<sup>2</sup> after 24 h treatment. The experimental results show that the plasma treatment had obvious time effect on this composite fabric. After plasma treatment, the change rate of surface resistance of the composite fabric reduces from 99.1% to 49.2%. The experimental results show that the bonding fastness of RGO/PET composite fabric prepared by plasma-treated polyester fabric is significantly improved.

**Key words:** plasma; composite fabric; electric conductivity; graphene; bonding fastness; time effect

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.10.016

石墨烯呈独特的二维结构,具有优异的导电性、导热性、阻燃性、抗菌性、抗紫外线等性能<sup>[1-3]</sup>,受到了各行各业的广泛关注。胡希丽<sup>[4]</sup>采用石墨烯纳米片作为功能整理剂对棉织物进行改性整理,研究了改性棉织物的防紫外、导电和导热性能;杜敏芝等人<sup>[5]</sup>采用层层自组装纳米石墨烯技术整理棉织物,研究了其电热性能;于杨菁华等人<sup>[6]</sup>利用常温常压等离子体处理涤纶织物,制备涤纶/石墨烯导电材料,研究了等离子体处理涤纶织物的最佳时间参数;朱士凤等人<sup>[7]</sup>采用氧化石墨烯(GO)和硅烷偶联剂(KH560)作为功能整

理剂,对涤纶织物进行整理,研究了涤纶织物的结构变化和防熔滴性能;靳洋<sup>[8]</sup>研究了石墨烯/环氧树脂复合材料的介电性能。

由于石墨烯结构规整,内部由很多拟苯六元环组成,且不含不稳定化学键,因此石墨烯表面呈惰性,与溶剂等其他介质之间的作用力弱,且片层之间存在较强的范德华力,容易发生积聚沉淀,不容易在水或者常见有机溶剂中稳定分散,所以限制了石墨烯的进一步发展及研究<sup>[9-11]</sup>。采用石墨烯的衍生物氧化石墨烯制备复合材料则较为方便,氧化石墨烯含有大量的羟基、羧基和环氧基等活性含氧官能团,这些官能团使氧化石墨烯在水中有良好的分散性<sup>[12-14]</sup>。利用氧化石墨烯还原法制备氧化石墨烯溶液,将涤纶织物与氧化石墨烯结合后再进行还原即可得到石墨烯/涤纶复合织物。石墨烯与织物结合一般采用直接浸轧、喷涂、复配液整理、交联改性、紫外光固化及化学气相沉淀等方法,但使用常规的复合织物制备方法,制备出的复合织物结

收稿日期: 2018-03-11

基金项目: 新疆大学 2017 年大学生创新训练计划项目(XJU-SRT-17009);新疆维吾尔自治区高校科研计划科学研究重点项目(201604111134);天山创新团队计划(新疆特色纺织材料开发及应用研究创新团队)

作者简介: 王义(1996—),男,本科在读,主要从事纺织复合材料方面的研究。

通信作者: 马丽芸。E-mail: maliyun0323@foxmail.com。

合牢度较低,即石墨烯与织物的结合性能较差。本文采用等离子体对涤纶(PET)织物表面进行预处理<sup>[15-17]</sup>,通过氧化石墨烯与涤纶织物的接枝及浸渍,对涤纶织物表面的氧化石墨烯进行还原,从而制得高结合牢度的石墨烯/涤纶复合织物,通过对比未经常温常压等离子体处理、常温常压等离子体处理后即时以及放置24 h后(以下分别简称未处理、处理后即时、处理24 h后)制备的复合织物的性质,探究等离子体处理制备石墨烯/涤纶复合织物的最佳方案。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料及仪器

试验材料:市售200 g/m<sup>2</sup>涤纶纺粘非织造布(山东泰鹏环保材料股份有限公司),浓硫酸、浓盐酸、高锰酸钾(均为分析纯),硝酸钠、无水乙醇、30%过氧化氢溶液(天津市永晟粗细化工有限公司),鳞片石墨粉(阿拉丁试剂),保险粉(天津市盛森精细化工有限公司),蒸馏水(实验室制备)。

试验仪器:ATOMFLOTM Model 400(V2.OHE)型常温常压等离子体设备(Surfx Technologies LLC),DF-101S型集热式磁力搅拌器,FRQ-1004HT型超声波清洗机,LXJ-A型电动离心机,电热鼓风干燥箱,DZKW-D-4型电热恒温水浴锅,CP124C型电子天平,XPB20-32型洗衣机,ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪,PHENOM G2 Pro型扫描电子显微镜,OCA15EC型光学接触角测量仪。

### 1.2 试验方法

试验样布准备:裁剪6 cm×6 cm的涤纶织物,分别用无水乙醇和蒸馏水超声清洗20 min,以除去表面油脂及水溶性杂质,烘干备用。

氧化石墨烯溶液制备:采用改进的Hummers氧化石墨烯制备方法,量取46 mL浓硫酸加入烧杯中,冰浴,使其温度降至4℃以下;称取1 g鳞片石墨粉,1 g硝酸钠,6 g高锰酸钾,按顺序分别缓慢加入烧杯中,搅拌30 min;调节温度至35℃,水浴搅拌1 h;加入80 mL蒸馏水,调节温度至98℃,水浴搅拌30 min;关闭加热开关,加入200 mL蒸馏水和12 mL的30%过氧化氢溶液,搅拌10 min;加入5%盐酸溶液和蒸馏水进行多次清洗,直至上清液pH为中性;使用离心机将分散质离心,取下层沉淀物,加入适量蒸馏水,然后在超声清洗机中超声分散,制得氧化石墨烯溶液。

等离子体处理:将织物进行等离子体处理,等离子

体处理织物高度2 mm,处理时间120 s,功率100 W,氮气流速0.6 L/min,氦气流速35 L/min。

接枝还原:将织物立即浸入氧化石墨烯溶液中,在60℃条件下进行接枝反应12 h,然后将接枝上氧化石墨烯的涤纶织物用蒸馏水洗涤,60℃条件下烘干3 h;配置50 mmol/100 mL保险粉溶液,90℃水浴条件下还原1 h,然后将织物进行反复水洗,60℃条件下烘干3 h。

浸渍还原:由于接枝处理后织物表面石墨烯尚不能形成导电网络,将烘干的织物完全浸入氧化石墨烯溶液中,在常温条件下浸渍2 h,烘干,还原,水洗,干燥。循环此过程,制备成含有三层石墨烯的石墨烯/涤纶复合织物。

对照样品的制备:将未经等离子体处理的涤纶原样及等离子体处理条件下的涤纶样品放置24 h后,按上述步骤制备成含有三层石墨烯的石墨烯/涤纶复合织物。

### 1.3 测试方法

SEM测试:用SEM扫描电子显微镜对等离子体处理前后织物表面微观形态进行分析。

XPS表征:用XPS表征未处理、处理后即时和处理24 h后的PET样品元素含量变化。

接触角测试:采用接触角测试仪对未处理、处理后即时、处理24 h后PET样品进行接触角测试。

导电性能测试:利用二探针法测定比电阻率( $\Omega/\text{cm}$ )或表面电阻率( $\Omega/\text{cm}^2$ )。所测矩形复合材料比电阻的计算式见式(1):

$$\rho = R \cdot A / L \quad (1)$$

式中: $R$ ——试样两端之间的电阻;

$A$ ——样品两端之间的横截面积;

$L$ ——样品两端之间的长度

复合材料的表面电阻率通过测定两个Pt电极之间的表面电阻获得,其中电极之间距离和电极长度为1 cm<sup>[18]</sup>。

牢度测试:测试石墨烯/涤纶复合织物耐水洗结合牢度,测试方法参照GB 12014—2009《防静电服》进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 等离子体处理前后织物表面形态变化

图1为等离子体处理前后涤纶织物及石墨烯/涤纶复合织物的SEM图。

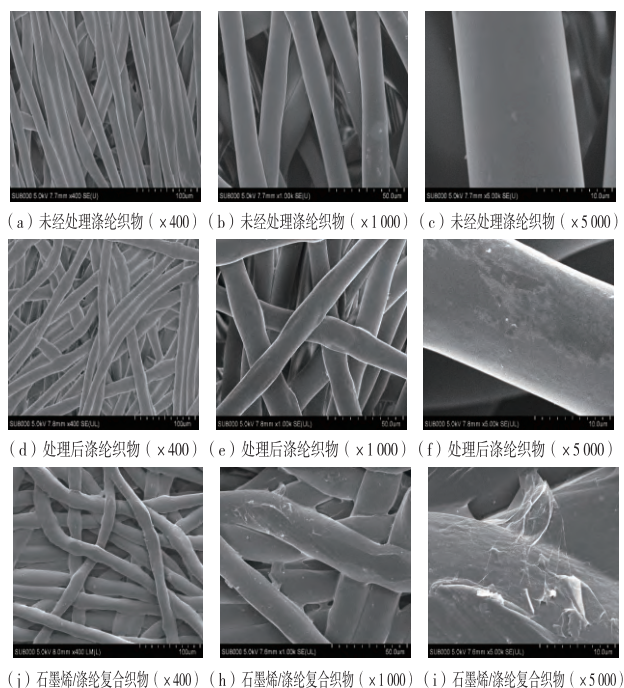


图1 等离子体处理前后涤纶织物及石墨烯/涤纶复合织物的SEM图

由图1可以看出,未经等离子体处理的纤维表面光滑且无刻蚀等痕迹;而经等离子体处理后织物表面产生了凹凸不平的刻蚀,其比表面积增大,更有利于织物与石墨烯的结合;从图1(g)、(h)、(i)可以看出,纤维表面形成了石墨烯片层,且纤维与纤维之间也形成了一层石墨烯交联膜,使得织物表面形成了导电网络。

## 2.2 含氮量分析及接触角测试

为了探究等离子体处理对石墨烯/涤纶复合织物的影响,通过对未处理、处理后即时、处理24 h后的石墨烯/涤纶复合织物进行XPS含氮结果分析。测试结果表明,处理后即时制备的复合织物氮元素含量最高,占织物中总元素含量的3.73%;处理24 h后制备的复合织物氮元素含量次之,占比为1.33%;未处理制备的织物中氮元素含量最少,占比为0.77%。可以看出,常温常压等离子体处理后织物表面被引入了氮元素;处理24 h后氮元素含量下降明显,说明常温常压等离子体处理的效果具有时效性,其处理材料表面的改性效果会随时间发生衰减<sup>[19-20]</sup>。

图2为对未处理、处理后即时、处理24 h后织物表面进行接触角测试的照片。可见,未处理的涤纶试样在3 s时刻接触角为112.4°;处理后即时测试的样品,由于表面刻蚀及含氮基团的引入,使其浸润性能明显提高,浸润铺展时间约为1 s;处理24 h后的样品,由于等离子处理具有时效性,其表面极性基团含量减

少,浸润铺展时间约为3 s。对比未处理织物的表面接触角情况,可知处理24 h后的织物浸润性仍好于未处理织物。

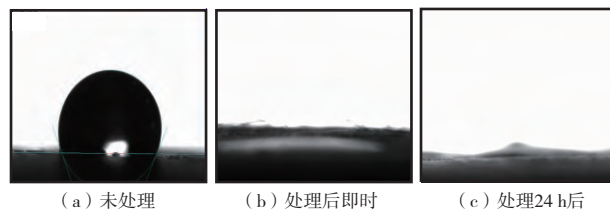


图2 等离子体处理前后织物表面浸润角变化

## 2.3 复合织物导电性测试

复合织物导电性测试结果显示:未处理制备的复合织物表面电阻率为 $0.336 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ ;处理后即时制备的复合织物表面电阻率最小,为 $0.124 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ ,即导电性能最好;而处理24 h后再制备的石墨烯/涤纶复合织物表面电阻率明显增大,达到 $0.259 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ ,结合织物的含氮量变化情况,可知石墨烯/涤纶复合织物表面电阻率大小与氮元素含量有关。

## 2.4 复合织物结合牢度测试

对未处理、处理后即时、处理24 h后制备的石墨烯/涤纶复合织物进行测试,结果见表1。

表1 洗涤次数对不同制备石墨烯/涤纶复合织物时间的表面电阻率影响

水洗次数/次	未处理		即时		24 h后	
	表面电阻率/ $(\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	变化率/%	表面电阻率/ $(\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	变化率/%	表面电阻率/ $(\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	变化率/%
0	0.336	—	0.124	—	0.259	—
1	0.421	25.3	0.137	10.5	0.310	19.7
2	0.473	40.8	0.145	16.9	0.347	34.0
3	0.536	59.5	0.157	26.6	0.385	48.6
4	0.584	73.8	0.164	32.3	0.423	63.3
5	0.669	99.1	0.185	49.2	0.454	75.3

使用洗涤的方式测试复合织物的耐洗牢度,使用表面电阻率变化率来衡量织物与石墨烯结合牢度,表面电阻率变化率=(洗涤后表面电阻率-未洗涤表面电阻率)/未洗涤表面电阻率 $\times 100\%$ 。由表1可知,水洗5次后,未处理制备的石墨烯/涤纶复合织物表面电阻率增加了 $0.333 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ ,表面电阻率变化率为99.1%;处理后即时制备的石墨烯/涤纶复合织物表面电阻率仅增加了 $0.061 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ ,表面电阻率变化率仅为49.2%;处理24 h后制备的石墨烯/涤纶复合织物表面电阻率增加了 $0.195 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ ,表面电阻率变化率为75.3%。且经过相同洗涤次数的处理后即时制备的复合织物表面电阻率的变化梯度与未处理制备的复合织

物及处理 24 h 后制备的复合织物表面电阻率的变化梯度相比有所减小,可以看出等离子体处理对结合牢度有明显提高;等离子体处理放置 24 h 后制备的石墨烯/涤纶复合织物其水洗结合牢度有所下降,但依旧高于未处理的复合织物。综上所述,等离子体处理后即时进行石墨烯/涤纶复合织物的制备,可使涤纶和石墨烯的结合牢度有显著提高。

### 3 结 语

等离子体处理能提高复合材料界面间的结合性能,与未经常温常压等离子体处理的涤纶织物相比,经改性处理后制备的石墨烯/涤纶复合织物结合牢度明显提高,表面电阻率变化率由 99.1% 提高至 49.2%;同时经等离子体处理后制备的复合织物表面的导电性也优于未经处理的复合织物;对通过等离子体处理后即时制备的复合织物与处理 24 h 后制备的复合织物的氮元素比例、导电性等性能进行对比,发现等离子处理具有明显的时效性,织物的氮元素比例由 3.73% 下降到 1.33%,复合织物的表面电阻率由  $0.124 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$  增加到  $0.259 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$ 。通过试验及对比分析可知,等离子体处理能有效提高石墨烯/涤纶复合织物的导电性能及结合牢度,为智能织物的产业化提供了可选方法。



#### 参考文献:

- [1] 李金茗,吴穗生,杨梅,等.功能性石墨烯纺织品的应用研究[J].化纤与纺织技术,2017,46(1):11-15.
- [2] 刘浩怀,刘力飞,卢嘉明,等.石墨烯及其衍生物的抗菌性研究进展[J].中国测试,2015,41(3):8-13.
- [3] 唐晓宁,田明伟,朱士凤,等.石墨烯及其功能纺织品的制备方法[J].棉纺织技术,2015,43(5):80-84.
- [4] 胡希丽.石墨烯层层自组装功能纺织品制备及其性能研究[D].青岛:青岛大学,2016.
- [5] 杜敏芝,田明伟,曲丽君.层层自组装纳米石墨烯整理棉织物电热性能研究[J].成都纺织高等专科学校学报,2016,33(3):7-11.
- [6] 于杨菁华,马丽芸,邱夷平,等.常温常压等离子体处理涤纶与石墨烯结合制备导电材料[J].纺织导报,2017(9):84-86.
- [7] 朱士凤,曲丽君,田明伟,等.涤纶织物的氧化石墨烯功能整理及其防熔滴性能[J].纺织学报,2017,38(2):141-145.
- [8] 靳洋.石墨烯/环氧树脂复合材料的制备及其介电性能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2017.
- [9] 胡忠良,陈艺锋,李娜,等.石墨烯复合材料的结构、制备方法和原理[J].功能材料,2014,45(S2):16-21.
- [10] 王洪杰,向超,胡洪亮.石墨烯导电复合材料研究进展[J].吉林建筑大学学报,2016,33(3):35-39.
- [11] 赵剑,蒋中山.石墨烯的制备及应用发展方向概述[J].当代化工,2017,46(10):2119-2123.
- [12] 张秋平.表面引发开环易位聚合方法在石墨烯表面制备聚合物及其应用研究[D].长春:吉林大学,2015.
- [13] 郑飞.功能化氧化石墨烯的制备及其与共轭聚合物的相互作用[D].济南:山东大学,2017.
- [14] 周敏.氧化石墨烯的制备与表征[J].化工技术与开发,2017,46(7):21-24.
- [15] 宋富佳.等离子体技术在纺织行业的应用及问题[J].纺织导报,2011(6):87-88.
- [16] 耿轶凡.涤纶织物等离子体处理的研究[D].上海:东华大学,2009.
- [17] 陈英,陈森,宋富佳.等离子体接枝反应对涤纶织物亲水性能的影响[J].纺织学报,2010,31(7):74-78.
- [18] KIM M S, KIM H K, BYUN S W, et al. PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shieldin[J]. Synthetic Metals, 2002, 126(2): 233-239.
- [19] 王振欣,梁小平,王月然,等.低温等离子体改性效果时效性的研究进展[J].纺织学报,2011,32(2):149-154.
- [20] 任煜,邓佳,臧传锋,等.碱-等离子体处理涤纶织物的时效性研究[J].合成纤维工业,2011,34(5):19-22.

(上接第 18 页)

- [4] 陈威望,张洪,李铭,等.整经机经轴上落运输智能机器人机械结构设计[J].上海纺织科技,2018(1):59-62.
- [5] 朱龙英,李贵三.机械设计[M].北京:高等教育出版社,2012.

(上接第 52 页)

量控制水平。

企业的生产、经营随着市场的变化而变化,会采取各种生产、经营模式,如贴牌外发加工、经营承包、品牌代理或输出等。如何对产品质量实施有效的监控,关键取决于企业内部自身的监督、控制能力和有效管理

办法,检测机构应向该类企业提供其需要的检测、监控服务,协助其提高自控能力,从而更加有效地确保企业最终产品的质量,从源头上抓好和监控羽绒服装产品在各个环节的品质质量。

