

DOI: 10. 13475/j.fzxb.20180701106

紫外光固化石墨烯涂层棉织物的导电性能

曹机良, 徐李聪, 孟春丽, 李晓春

(河南工程学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450007)

摘要 为获得柔性导电纺织材料, 采用紫外(UV)光固化技术将还原氧化石墨烯(RGO)印制于棉织物表面。探究了 RGO、聚氨酯丙烯酸酯(PUA)、光引发剂 1173 和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)质量分数及 UV 光固化时间对棉织物导电性能的影响, 测试了整理织物的导电性和导电耐久性, 通过扫描电子显微镜分析对整理织物的形貌。研究表明, 随着 RGO 质量分数增加, 织物的导电性增强, 但导电耐久性降低; 随着 PUA、光引发剂 1173 和 TMPTA 质量分数增加及固化时间延长, 织物的导电性降低但导电耐久性提高; RGO 质量分数增加, 织物表面沉积的 RGO 越多, RGO 导电层的连续性提高。当 RGO、PUA、TMPTA 和光引发剂 1173 的质量比为 10:4:69:17, 固化时间 15 s 时印制出来的棉织物的导电性、导电耐久性最佳。

关键词 可穿戴; UV 光固化; 智能纺织品; 导电性能; 石墨烯

中图分类号: TS 195.5; TS 194.4 文献标志码: A

Electric conductivity of cotton fabrics by graphene UV curable coating

CAO Jiliang, XU Licong, MENG Chunli, LI Xiaochun

(Department of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou, Henan 450007, China)

Abstract Reduced graphene oxide (RGO) was used to print on the surface of cotton fabrics to obtain flexible conductive textile materials by UV-curing technology. The mass concentration of RGO, polyurethane acrylate (PUA), photoinitiator 1173 and trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and the curing time on conductive properties of cotton fabric was explored. The conductivity of cotton fabrics were tested, and the morphology of RGO printed on the surface of cotton fabrics was characterized by scanning electron microscopy. The results show that the conductivity of cotton fabrics increases with the increasing of RGO mass concentration. The electrical durability, however, decreases with the increasing of RGO mass concentration. The conductivity of cotton fabrics decreases with the increasing of PUA, photoinitiator 1173 and TMPTA mass concentration, and the electrical durability increases at the same time. The SEM test results show that with the increasing of RGO mass concentration, the amount of RGO coated on the surface of cotton fabrics is increased, and the continuity of RGO conductive layer is enhanced. It is concluded that the optimal UV curable printing process is the mass ratio of RGO, PUA, TMPTA and photoinitiator 1173 10:4:69:17, curing for 15 s, the printed cotton fabrics obtain excellent electrical conductivity and electrical durability.

Keywords wearable; UV curable; smart textile; electrical conductivity of cotton fabric; graphene

近年来,关于石墨烯作为导电和储能材料的研究^[1-2],尤其是作为柔性智能可穿戴纺织材料的导电介质^[3-4]或功能整理助剂的研究较为活跃^[5-6]。柔性智能可穿戴纺织材料颠覆了人们对传统纺织面料的认识,受到越来越多的科技工作者的关注^[7-8]。由于氧化石墨烯(GO)具有较好的水溶性和分散

性,故石墨烯导电纺织材料的一个制备途径是将 GO 制备成一定浓度的分散液,通过浸渍、浸轧或印制 GO 分散液,再烘干织物,最后在织物上原位还原 GO 的方法获得导电织物^[9-11]。该法可获得均匀的石墨烯导电织物,但由于还原剂的选择需要考虑织物的损伤,故织物上的 GO 还原不够充分,难以获得

收稿日期: 2018-07-11 修回日期: 2018-11-01

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(18B540001); 河南工程学院博士基金资助项目(Dkj2018005)

第一作者: 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。E-mail: caojiliang301@163.com。

高导电性或需要通过多次浸渍、浸轧或印制处理方可获得高导电性^[12]。

针对这一问题,也有学者先将 GO 还原获得还原氧化石墨烯(RGO),再将 RGO 用于纺织品导电整理。由于还原后的 RGO 去除了大部分活性基团,其性质与涂料类似,需要黏合剂才能牢固地固着于织物表面^[13],即传统的涂料浸染、轧染和印制的方法均可用于 RGO 导电纺织材料的制备,其中印制法可按需分配导电介质,更加符合智能可穿戴面料的要求。一般 RGO 印制法获得导电织物的工艺是印制、烘干和焙烘,该工艺能源消耗比较大,不利于节能减排。而紫外(UV)光固化是近年来兴起的一种新型黏合剂成膜技术,它用 UV 光照射代替了传统的焙烘工艺,可大大节约能源消耗^[14]。基于此,本文采用 UV 光固化技术将 RGO 印制于棉织物表面,探究各工艺条件对棉织物导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

织物:市售纯棉机织物(面密度为 150 g/m²)。

化学品:石墨粉(44 μm,内蒙古瑞盛新能源有限公司),高锰酸钾、硝酸钠、水合肼(分析纯,天津市盛奥化学试剂有限公司),30%过氧化氢、98%浓硫酸(分析纯,烟台市双双化工有限公司);脂肪族聚氨酯丙烯酸酯(PUA,工业品,济宁华凯树脂有限公司);三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA,工业品,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);光引发剂 1173(工业品,广州冠川贸易发展有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 RGO 的制备

采用改性 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO),将所得 GO 溶液以 4 000~8 000 r/min 离心收集产物,再用 5 g/L 水合肼在 95 ℃、12 h 的条件下将 GO 还原成 RGO,然后抽滤、水洗、冷冻干燥得到 RGO。

1.2.2 色浆的制备

先称取一定量的 RGO 至烧杯中,然后加入 TMPTA 搅拌均匀后,再加入 PUA 搅拌均匀,使用前再加入光引发剂 1173,即配制好色浆。

1.2.3 棉织物上色浆的印制

采用磁棒印花机将色浆通过丝网印制在棉织物上,再将印制色浆的棉织物在 UV 固化机中固化一定时间,然后取出织物,测试其性能。

1.3 测试方法

1.3.1 导电性能测试

在 SZT-2B 型四探针测试仪(苏州同创电子有

限公司)上测试 UV 光固化 RGO 印制棉织物的电阻值,每个样品测量 8 次取平均值,并计算标准偏差。

1.3.2 耐洗和摩擦性能测试

耐洗性能:将导电棉织物在 4 g/L 标准合成洗涤剂溶液中于 40 ℃ 洗涤 15 min,再用蒸馏水水洗、烘干,此为 1 次水洗过程。

耐摩擦性能:按 GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦色牢度》测试织物摩擦部位电阻。

1.3.3 织物表面形貌观察

将粘有干燥棉织物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 15.00 kV。

2 结果与讨论

2.1 RGO 和固化对棉织物导电性的影响

2.1.1 RGO 用量对棉织物导电性的影响

保持 PUA、TMPTA 和光引发剂 1173 的质量比为 4:69:17,图 1 示出不同固化时间下 RGO 质量分数对棉织物导电性能的影响。可以看出,在相同固化时间条件下,随着 RGO 质量分数的增加,棉织物的表面电阻值呈逐渐下降的趋势。这是因为 RGO 质量分数越高,其在织物表面沉积越多,RGO 在织物表面形成导电层的连续性越好,故织物的导电性越好。

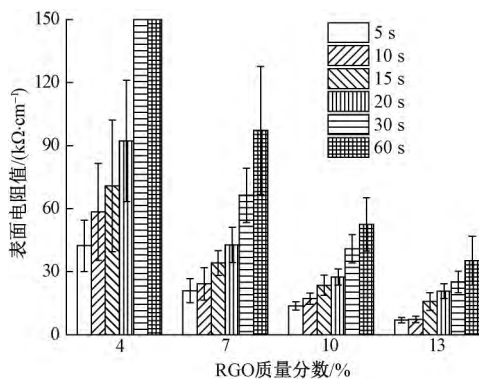


图 1 RGO 质量分数和固化时间对棉织物导电性能的影响

Fig.1 RGO dosage and curing time on conductivity of cotton fabric

从图 1 还可看出,在相同 RGO 质量分数条件下,随着固化时间的延长,织物的表面电阻越来越大,其中 RGO 质量分数为 4%,固化时间为 30 s 和 60 s 时织物的电阻值无法采用本文实验的四探针测试仪测出。这是因为 UV 固化色浆中的光引发剂在吸收足够多的光能之后才会发生裂解,产生活性基

团引发活性单体和光固化低聚物发生交联聚合作用,故增加 UV 光固化的时间,光引发剂吸收的光能越充分,活性单体和光固化低聚物交联聚合程度越高,固化效果越好,印制织物的牢度越好,PUA 在织物表面形成的膜的强度越高,对 RGO 导电层的遮盖性越强,织物越来越硬,表面电阻增加。但实验过程中发现,随着 RGO 质量分数的增加,织物的手感越来越好,这是因为在印制到织物上的浆料质量一定的条件下,RGO 质量分数越高,织物上印制的 RGO 越多,则 PUA 越少,故薄膜越薄,织物手感越好。考虑到印制织物的手感柔软和导电性能 2 方面,应选择 RGO 质量分数为 10%。

2.1.2 固化时间对棉织物导电耐久性的影响

选择 RGO、PUA、TMPTA 和光引发剂 1173 的质量比为 10:4:69:17(RGO 质量分数为 10%),测试不同固化时间下织物摩擦和洗涤前后的电阻,结果如图 2 所示。可以看出,与摩擦之前的电阻比较,经过干、湿摩擦后的织物其表面电阻都呈下降的趋势,这是由于 PUA 聚合成的膜被破坏导致 RGO 导电层“裸露”使电阻降低。

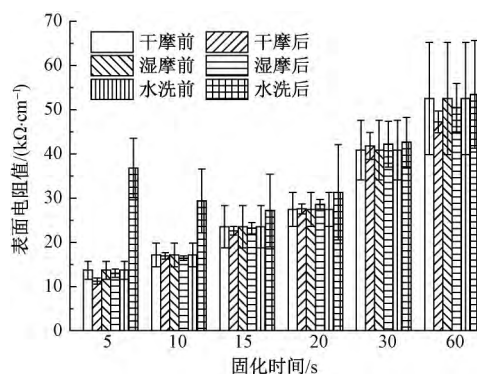


图 2 固化时间对棉织物导电耐久性的影响

Fig.2 Effect of curing time on electrical durability of cotton

从图 2 还可看出,不同固化时间下的棉织物经水洗后的表面电阻基本是呈增加的趋势。在固化时间为 5 s 时水洗后的电阻增加得最多,增加了将近 1 倍;固化时间为 10 s 时导电耐洗性相对较差;此后再延长固化时间,电阻增加的趋势不大。这是因为在固化时间较短时,UV 光固化所需要的能量不够,光固化低聚物的交联程度较低,这时成膜的强度较低,故织物导电耐洗性较差,经水洗后有较多的 RGO 脱落到洗涤液中,织物的电阻增大,导电性降低;随着固化时间的延长,PUA 的交联程度增加,PUA 形成的膜的硬挺度和强度增加,导电耐洗性提高,水洗后掉落的 RGO 减少,电阻增加很小。可见,UV 光固化时间选为 15 s 较合适。

2.2 PUA 对棉织物导电和耐久性的影响

保持 RGO、TMPTA 和光引发剂 1173 的质量比为 10:69:17(RGO 质量分数为 10%) 不变,固化时间为 15 s,测试不同 PUA 质量分数条件下织物的表面电阻值及摩擦和水洗后的电阻,结果如图 3 所示。可以看出:对于未水洗或摩擦的试样,随着 PUA 质量分数的不断增加,RGO 导电棉织物的表面电阻值逐渐增大;未加 PUA 时,棉织物的表面电阻只有 6.35 kΩ/cm;当 PUA 质量分数为 4% 时,织物的表面电阻值明显增加;在 PUA 质量分数为 6% 时,表面电阻值为 52 kΩ/cm。这是因为 PUA 在紫外光的照射下与色浆中的活性稀释剂发生光聚合反应,在织物的表面形成了一层薄膜,PUA 薄膜虽然使 RGO 黏着在织物的表面,但由于薄膜的存在会起到包覆 RGO 的作用而使织物的表面电阻变大,进而影响织物的导电性能,且薄膜的厚度会随着色浆中 PUA 质量分数的不断增加而增厚,虽然印制织物的导电耐久性提高,但是却影响了织物的导电性能,也导致织物上印制图案的手感变硬。

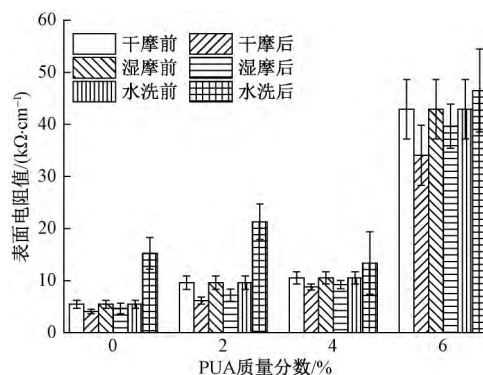


图 3 PUA 质量分数对棉织物导电耐久性的影响

Fig.3 Dosage of PUA on electrical durability of cotton fabric

从图 3 还可看出,与摩擦前对照,经过干、湿摩擦后的织物的表面电阻值都会有所减小,这可能是由于织物经过摩擦后,PUA 在织物表面形成的膜遭到了破坏,使 RGO 导电层“裸露”故表面电阻下降。经过水洗后棉织物的表面电阻都有所增加,且 PUA 质量分数较低时,电阻值增加趋势更为明显。这是因为 PUA 质量分数较低时,织物表面所成薄膜面积较小且很薄,洗涤时易破裂使 RGO 脱落到洗涤液中,故织物水洗后的电阻值有明显增加。当 PUA 质量分数增加时,所成薄膜的面积增大、厚度增厚,洗涤时不易破裂,因此,PUA 的质量分数应选择 4% 较合适,此用量下印制棉织物的导电性较好,且织物的手感较柔软。

2.3 光引发剂对棉织物导电和耐久性影响

保持 RGO、TMPTA 和 PUA 的质量比为 10:69:4 (RGO 质量分数为 10%) 不变, 固化时间为 15 s, 测试光引发剂 1173 质量分数对棉织物表面电阻值及摩擦和水洗后电阻的影响, 结果如表 1 所示。可以看出: 对于未水洗或摩擦的试样, 随着光引发剂 1173 质量分数的增加, 织物的表面电阻逐渐增加, 在未加入光引发剂时的电阻只有 2.441 kΩ/cm; 随着光引发剂质量分数的增加, 织物的表面电阻值逐渐增大。这是因为在未加光引发剂时, PUA 不能在织物表面成膜, 故此时 RGO “裸露”在织物表面导致织物的表面电阻很小, 增加光引发剂质量分数, 光引发剂受 UV 光照射产生的自由基逐渐增多, 会使 PUA 在织物上成膜的面积和厚度逐渐增加, 由于薄膜的存在, RGO 才可以固着在织物表面, 牢度提高, 但却使 RGO 包覆在薄膜内部导致织物的表面电阻增大。

表 1 光引发剂质量分数对棉织物导电耐久性的影响

Tab.1 Dosage of photoinitiator on electrical durability of cotton fabric

光引发剂质量分数 / %	电阻 / (kΩ·cm ⁻¹)			
	未处理织物	干摩后	湿摩后	水洗后
0	2.441	1.826	2.405	247.750
8	5.235	3.793	4.779	49.713
17	7.943	5.801	6.235	12.312
23	13.359	10.156	11.811	18.013
29	19.528	15.203	17.683	21.619

从表 1 可看出, 与摩擦之前的电阻相比较, 摩擦后织物的表面电阻都呈现出下降趋势, 这也是因为摩擦前 RGO 被固化膜包覆, 摩擦后薄膜破裂 RGO “裸露”使电阻值降低。

从表 1 水洗前后试样的电阻值可知, 固化后的棉织物在经过耐水洗测试后的表面电阻值都有所增加, 不过增加的趋势不一样, 未加光引发剂的织物水洗之前的电阻为 2.441 kΩ/cm, 经过水洗之后的电阻却增加到 247.75 kΩ/cm 左右, 增加了将近 80 倍, 这是因为不加光引发剂时 PUA 无法成膜, RGO 在织物表面的固着性差, 经过水洗, 大部分 RGO 从织物上脱落; 加入 8% 的光引发剂的织物经水洗后电阻增加了将近 10 倍; 此后继续增加光引发剂质量分数, 织物的电阻值继续增加, 而导电耐洗性逐渐提高。这是因为加入光引发剂后交联反应的发生导致 RGO 被包覆在 PUA 交联结构中, 切断了 RGO 相互之间的导电连接点, 造成导电性降低、电阻值增加; 但由于 PUA 交联到织物表面对 RGO 起保护作用, 故织物的导电耐洗性随着光引发剂质量

分数的增多而逐渐提高, 经过水洗后电阻增加的趋势有所下降。但光引发剂质量分数太高, 造成成本增加, 且导致薄膜太厚使织物手感变硬, 故在考虑织物导电性、手感和导电耐久性的前提条件下, 光引发剂的质量分数应选择 17%。

2.4 TMPTA 对棉织物导电和耐久性影响

选择 RGO、PUA 和光引发剂 1173 的质量比为 10:4:17 (RGO 质量分数为 10%), 固化时间为 15 s, 测试 TMPTA 质量分数对棉织物表面电阻及水洗和摩擦后电阻的影响, 结果如表 2 所示。可以看出, 对于未水洗或摩擦的试样, 随着活性单体 TMPTA 质量分数的增加, 织物电阻呈现逐渐上升的趋势。这是因为随着 TMPTA 质量分数的增加, 其与 PUA 交联聚合作用越大, 在织物表面成膜的强度和厚度越高, 更多的 RGO 被薄膜包覆, RGO 相互之间的导电连接性降低, 故织物的导电性越差。但总体看来, 4 个 TMPTA 质量分数条件下织物的电阻值差别不是很大。

表 2 TMPTA 质量分数对棉织物导电耐久性的影响

Tab.2 Dosage of TMPTA on electrical durability of cotton fabric

TMPTA 质量分数 / %	电阻 / (kΩ·cm ⁻¹)			
	未处理织物	干摩后	湿摩后	水洗后
36	6.899	6.970	8.206	16.324
53	7.661	6.924	8.664	13.211
69	8.694	8.309	9.416	9.863
77	13.663	16.557	15.388	14.463

从表 2 还可看出: 经湿摩擦后织物的表面电阻均高于摩擦前织物电阻, 说明湿摩擦时织物表面所受摩擦力较大, 织物表面的石墨烯有所脱落, 导致石墨烯导电层的连续性有所降低; 同时, 经干摩擦后织物的表面电阻变化规律不是很明显, 与摩擦前织物电阻相比有所增大或降低, 这可能与干摩擦后织物的导电均匀性下降, 从而使干摩擦后织物电阻的变化规律不是很明显有关。从表 2 中水洗前后试样的电阻值可知, 印制的织物在经过水洗后的表面电阻呈现出增加的趋势, 但增加的程度有较大的差别。单体 TMPTA 质量分数在 36% 和 53% 时, 水洗后织物的电阻值显著增加; TMPTA 质量分数为 69% 和 77% 时, 织物洗后电阻变化不大。这是因为当 UV 固化色浆中活性单体的量比较少时, 与 PUA 聚合作用较小, 所成膜的交联程度较低, 膜的强度较弱, 水洗后会有较多的 RGO 从织物表面脱落, 所以水洗后电阻增加较多; 当色浆中活性单体的比例较多时, PUA 薄膜的交联程度增加, 薄膜的强度增加, 水洗后织物表面的 RGO 几乎不会脱落, 织物水洗前后电阻变化较小。考虑到织物导电性、导电耐久性及其柔

软性,活性单体 TMPTA 质量分数选择 69%。

2.5 整理织物的形貌特征

图4示出棉织物的SEM照片。由图4(a)可知:原棉纤维表面有天然扭曲,纤维表面没有任何杂质;由图4(b)和(c)可知,与原棉纤维相比,随着RGO质量分数的增加,棉纤维表面沉积的RGO颗粒越来越多,且RGO在织物表面的连续性增强;与图4(c)相比,图4(d)中经过水洗后织物表面RGO部分脱落;图4(e)和(f)中经过干、湿摩擦的织物表面的RGO导电层稍有破坏,但总体保留较为完整,这是因为PUA在织物表面所成薄膜在摩擦过程中起到一定保护作用。

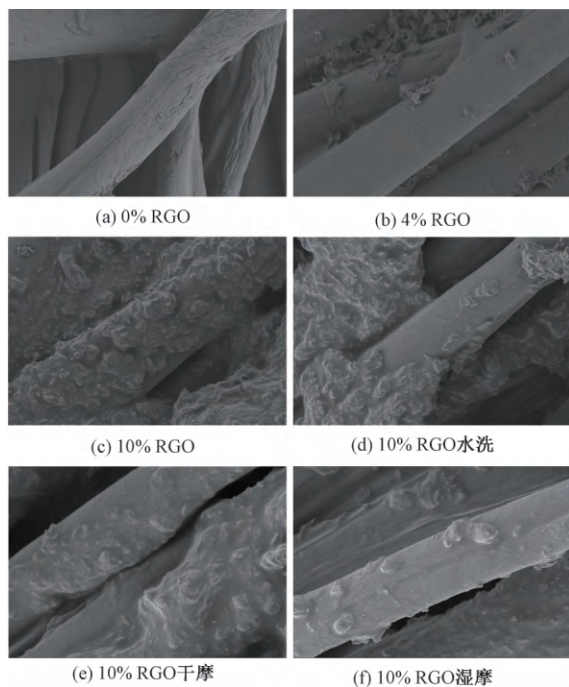


图4 RGO紫外光固化棉织物的表面形貌照片($\times 2000$)

Fig.4 Surface morphology of RGO UV curable cotton fabric.

(a) 0% RGO; (b) 4% RGO; (c) 10% RGO;
(d) 10% RGO after washing; (e) 10% RGO after dry rubbing;
(f) 10% RGO after wet rubbing

3 结论

1) 研究紫外光固化还原氧化石墨烯对棉织物印制法导电整理可知,随着还原氧化石墨烯质量分数的增多,织物的导电性越来越好,但导电耐久性变差;聚氨酯丙烯酸酯、光引发剂1173和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯质量分数的增加及固化时间的延长,均使织物的导电性有所降低,但导电耐久性提高。

2) 随着还原氧化石墨烯质量分数增加,织物表面沉积的还原氧化石墨烯越多,还原氧化石墨烯导电层的连续性增强,经过水洗和摩擦后RGO导电层

有部分脱落的现象,但合适的工艺对织物导电性的影响较小。

3) 还原氧化石墨烯对棉织物进行紫外光固化导电印制的最佳工艺为:还原氧化石墨烯、聚氨酯丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和光引发剂1173的质量比10:4:69:17(质量分数为10%),固化时间15s,印制棉织物导电性、导电耐久性较佳。

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] ALI UMAR M I, YAP C C, AWANG R, et al. Characterization of multilayer graphene prepared from short-time processed graphite oxide flake [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, 24(4): 1282-1286.
- [3] 杨晨啸, 李鹏. 柔性智能纺织品与功能纤维的融合[J]. *纺织学报*, 2018, 39(5): 160-169.
YANG Chenxiao, LI Li. Integration of soft intelligent textile and functional fiber [J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(5): 160-169.
- [4] 赵兵, 祁宁, 徐安长, 等. 石墨烯/蚕丝复合材料研究进展[J]. *纺织学报*, 2018, 39(10): 168-174.
ZHAO Bing, QI Ning, XU Anchang, et al. Research progress on graphene/silk composite materials [J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(10): 168-174.
- [5] 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.
- [6] 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 Dezhuan. Functional fibers based on graphene [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(10): 153-157.
- [7] RODRIGUEZ-LOZANO F J, GARCIA-BERNAL D, AZNAR-CERVANTES S, et al. Effects of composite films of silk fibroin and graphene oxide on the proliferation, cell viability and mesenchymal phenotype of periodontal ligament stem cells [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2014, 25(12): 2731-2741.
- [8] 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.

- [9] KARIMI L , YAZDANSHENAS M E , KHAJAVI R , et al. Functional finishing of cotton fabrics using graphene oxide nanosheets decorated with titanium dioxide nanoparticles [J]. *Journal of the Textile Institute* ,2015 , 107(9) : 1122–1134.
- [10] ZHENG X , YAO L , MEI X , et al. Comparing effects of thermal annealing and chemical reduction treatments on properties of wet-spun graphene fibers [J]. *Journal of Materials Science* ,2016 ,51(21) : 1–13.
- [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] MIN X , SHENG D X , ZHONG M Y , et al. The influence of thermal treatment conditions on the structures and electrical conductivities of graphite oxide [J]. *New Carbon Materials* ,2004 , 19(2) : 92–96.
- [13] PERES N M R. Colloquium: the transport properties of graphene: an introduction [J]. *Physics* ,2010 ,82(3) : 2673–2700.
- [14] NERAL B , ŠOSTAR-TURK S , VONCINA B. Properties of UV-cured pigment prints on textile fabric [J]. *Dyes & Pigments* ,2006 ,68(2) : 143–150.