

碳纳米管涂层针织物的导电性能研究

程琼, 赵文浩, 包奕涵, 刘玮

(上海工程技术大学 服装学院, 上海 201620)

摘要: 采用碳纳米管分散液使碳纳米管以涂层方式与针织物结合, 研究了碳纳米管涂层针织物的导电性能。结果表明: 当碳纳米管溶液的质量分数为 5% 时, 碳纳米管涂层针织物的综合性能最佳, 电阻值最小, 仅为 435 Ω , 导电性最好; 此外, 溶液质量分数越大, 环境相对湿度对织物导电性能的影响越明显, 针织物的硬挺度也越好; 水洗后, 织物不导电。

关键词: 针织物; 涂层整理; 导电性; 碳纳米管

中图分类号: TS101.32

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)01-0035-04

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.01.011

Electrical properties of carbon nanotube coated knitted fabrics

CHENG Qiong, ZHAO Wenhao, BAO Yihan, LIU Wei

(Fashion College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: The knitted fabrics are coated by carbon nanotube dispersion, and the electrical conductivity of the composites knitted fabrics is investigated. The results show that when the mass fraction of carbon nanotube solution is 5%, the overall performance of the coated knits is the best with the smallest resistance value of only 435 Ω and the best conductivity. With the increase of solution concentration, the effect of environmental humidity on the electrical conductivity of the knits becomes greater, and the stiffness of the composites knits becomes better. The coated fabric is not conductive after washing.

Key words: knitted fabric; coating finish; electric conductivity; CNTs

随着电子信息技术的飞速发展, 各种高端电子智能产品逐渐进入人们的生活, 作为载体之一的智能纺织品已然成为纺织技术领域的研究热点。其中, 传感器是纺织品实现智能化的关键因素^[1], 并且在很大程度上决定了智能纺织品的舒适性。由于针织物的弹性和延伸性较好, 易于成形且结构灵活多变^[2], 近年来, 不少学者致力于制备导电型针织物, 进而研制柔性传感器。韩阜益、李慧琴等^[3-4]人采用涤纶/氨纶混纺弹力针织物为基布, 以吡咯为原料, 采用化学聚合法, 制备了具有良好导电性的聚吡咯导电织物, 发现在一定范围内, 氧化剂浓度越大, 导电织物的导电性越好。李选等^[5]人对采用碳纤维编织的织物和不锈钢导电纤维编织的织物进行测试分析, 发现纱线间接触电阻的变化影响织物表面应变的传感机理^[6]。王金凤等^[7]人研制了导电针织结构柔性传感器, 并分析和表征了其电-力学性能, 对集成该柔性传感器的针织无缝内衣的压力进行测试。

碳纳米管(CNTs)又名巴基管, 是一种拥有特殊结构和优异性能的新型材料^[8]。碳纳米管的导电性十

分优异, 仅次于超导体, 具有金属性或半导体特性, 电导率可达 1 000 ~ 2 000 s/cm, 可通过电流密度高达 10⁶ A/cm²^[9]。利用碳纳米管的导电、传感特性制作而成的传感器, 具有灵敏度高、传感性好、使用范围广等特点^[10]。本文采用碳纳米管与针织物复合, 对不同浓度下制备的碳纳米管涂层针织物的力学及导电性能进行试验研究, 以期选出导电传感性和力学性能较好的织物传感器。

1 试验

1.1 试验原料

碳纳米管分散液(中国科学院成都有机化学公司), 质量分数为 9.2%, 含固率为 10.5%; 分散剂 TNWDIS, 质量分数为 1.3%; 纯棉罗纹布; 碱剂为 NaOH 和 NaSiO₃。

1.2 针织物预处理

为了避免针织物上的棉籽、杂质、浆料等物质对试验结果产生影响, 必须对织物进行预处理。制备浴比为 1:50 的碱性溶液, 其中, 碱剂 NaOH 和溶液的质量浓度比值为 1:2.5, NaSiO₃ 和溶液的质量浓度比值为 1:0.25。将放有溶液和原布的烧杯置于 HHS6 型数显恒温水浴锅中, 待水浴锅升温至 100℃ 后煮练 2 h 取出原布, 清水冲洗至 pH 为中性。随后, 将原布放入 SDZF-60 型烘箱中, 在 100℃ 下烘干, 之后用 SZT-2C 型四探针电阻测试仪对针织物的导电性进行测试。

收稿日期: 2017-03-30

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51503120); 上海市扬帆计划项目(14YF1409600); 上海市优秀青年教师培养项目(ZZgcd14016)

作者简介: 程琼(1993-), 女, 江苏宿迁人, 硕士研究生, 主要从事碳纳米管复合材料的制备及传感性能研究。

1.3 浸渍-干燥法制备碳纳米管涂层针织物

碳纳米管涂层针织物的制备使用浸渍-干燥法。分别配置质量分数为5%、3%、1%、0.5%、0.3%、0.1%的碳纳米管溶液。所用碳纳米管分散液的浆料质量分数为9.2%，根据碳纳米管含量不变的原则计算所用水和碳纳米管原浆的量，计算公式见式(1)：

$$A = \frac{9.2\%m}{n} \quad (1)$$

式中： m ——碳纳米管原浆的质量，g；

n ——所配分散液中水的用量，g；

A ——所配分散液碳纳米管的质量分数，%。

剪取18块6 cm×3 cm的罗纹针织物试样，平整地置于培养皿中，分别倒入6种质量分数的碳纳米管分散液，每种备3块试样，直至布样被完全浸没。浸渍30 min后取出试样，于新培养皿中平整铺开，放入温度为80℃的烘箱中烘干。

1.4 力学、电学及服用性能测试

为了研究经碳纳米管涂层后针织物的性能，对采用质量分数为5%、3%、1%、0.5%、0.3%、0.1%的碳纳米管溶液制备的涂层针织物进行了导电性、拉伸性、力电性能、水洗后导电性能以及不同相对湿度下织物的导电性能测试。

采用SZT-2C型四探针电阻测试仪对退浆后以及浸渍后的织物进行电阻率测试，每个浓度各取两块试样，每块试样正反面各测试3次，最后取其平均值。采用34405A型数字万用表测试一定距离间不同碳纳米管浓度的涂层针织物的静态电阻值，两电极之间的距离为3 cm。采用XS(08)F2型电子织物强力机测试涂层织物的拉伸性能，夹距为30 mm，拉伸速度为200 mm/min。为了测试织物在拉伸过程中的动态电阻变化，即织物的力电性能，将一定长度的铜丝穿在织物两端，使其在强力机夹头外能与万用电表相连，同时在夹头处粘贴铜箔，使织物和万用电表之间形成回路。待测试样的尺寸为6 cm×3 cm，所用碳纳米管的质量分数为1%、3%和5%。为了研究相对湿度对涂层织物导电性能的影响，将织物分别放置在相对湿度为66%和73%、温度均为21℃的环境下进行测试。此外，本研究还对水洗后的针织物进行了导电性能测试。采用家用洗衣机对试样进行30 min的洗涤，包括10 min的浸泡、10 min的滚筒清洗桶内衣服和3 min的脱水。完成后取出试样，放入80℃的烘箱中烘干，之后于日

常穿着使用的状态下，采用34405A型数字万用表测试其静态电阻值。

在对针织物进行浸渍-干燥法制备碳纳米管涂层的过程中，发现涂层后的针织物手感发生明显变化，考虑到碳纳米管涂层针织物应用于柔性传感器的实用性，对其进行织物硬挺度及厚度的测试。采用YG207型自动织物硬挺度仪进行硬挺度测试，试样尺寸为2 cm×10 cm；采用指针式纺织品厚度测试仪进行厚度测试，施加测量力50 kPa，测试时间为15 s。

2 结果与讨论

2.1 织物经预处理后的导电性能分析

采用四探针电阻率测试仪对针织物的导电性进行测试，测试结果见表1。

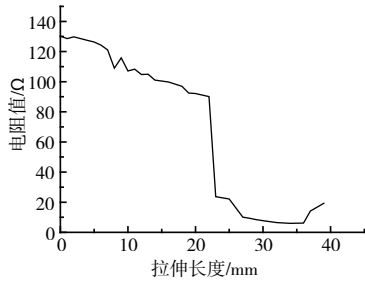
表1 经不同质量分数碳纳米管溶液处理后涂层针织物的电阻及电阻率

溶液质量分数/%	电阻值/kΩ	电阻率/(kΩ·cm ⁻¹)
5	0.435	0.033 0
3	1.375	0.055 7
1	9.08	0.927 8
0.5	35.8	4.615 8
0.3	388	不导电
0.1	217 000	不导电

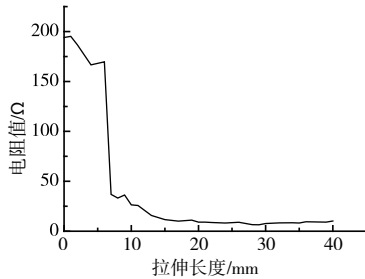
由表1可见，碳纳米管涂层针织物的电阻值随着溶液质量分数的上升而下降。当碳纳米管溶液的质量分数为0.3%、0.1%时，织物不导电；当碳纳米管的质量分数从0.3%增加到0.5%时，织物瞬间导电；当碳纳米管的质量分数为5%时，织物的电阻率最低，表明此时织物的导电性能最好。宏观渗流理论研究表明，碳纳米管作为具有导电性的纳米粒子，经由分散液涂覆在针织物表面后，其在针织物中的浓度达到临界值及以上时，就会相互接触，进而构成导电网络。因此，当碳纳米管溶液质量分数低于0.5%时，针织物不再导电，表明碳纳米管涂层针织物的导电临界质量分数为0.5%。当碳纳米管溶液质量分数为5%时，针织物上的碳纳米管微粒相互连接形成导电通路，改善了针织物的导电性能。

2.2 碳纳米管涂层针织物的力电性能分析

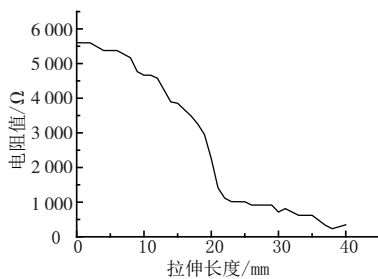
根据上述导电性的分析，碳纳米管质量分数较低的涂层织物导电性较差，故只分析质量分数为5%、3%、1%时，织物的力电性能，其电阻与拉伸长度的关系见图1。



(a) 5%



(b) 3%



(c) 1%

图1 拉伸伸长和不同质量分数与碳纳米管涂层针织物电阻的关系

由图1可以看出,刚开始时,随着拉伸长度变大,针织物的电阻减小;拉伸长度达到一定值后,碳纳米管涂层针织物的电阻呈现急剧减小的趋势;继续增大拉伸长度后,针织物的电阻出现回升。经过测试发现,最低的电阻往往出现在织物开始被拉断的时候;随着织物被逐渐拉断,针织物的电阻值逐渐变大。这是由于当针织物被拉伸时,织物内部的碳纳米管导电网格的结构随之发生变化,相互接触的线圈数量变多,碳纳米管导电网格的接触点也变多,导电性能随之变好;当织物开始被拉断时,部分导电网格的结构受到破坏,能够导电的碳纳米管网格数量减少,使得碳纳米管涂层针织物在被逐渐拉断过程中的电阻值不断增大,直到被完全拉断,致使两段织物间不再存在导电网格。

2.3 相对湿度对碳纳米管涂层针织物导电性能的影响

相对湿度与碳纳米管涂层针织物导电性能之间的关系见图2。

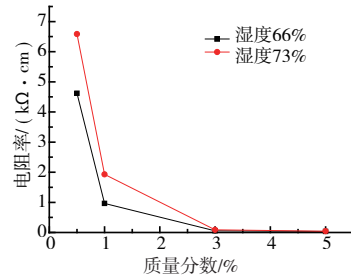


图2 相对湿度与碳纳米管涂层针织物导电性能的关系

由图2可以发现,随着碳纳米管质量分数的增加,处于不同相对湿度下的试样间的电阻率差值不断减小。当碳纳米管质量分数为5%时,电阻率差值只有0.0077 kΩ·cm;当碳纳米管质量分数从0.5%上升到3%时,不同相对湿度下的试样电阻率差值变化幅度较大;当碳纳米管质量分数从3%上升到5%时,试样的电阻率差值变化波动不大。

2.4 水洗后涂层针织物导电性能的变化

用万用表测试试样电阻值,发现水洗后织物的导电性受到很严重的影响。无论水洗之前试样电阻为多少,经一次水洗后试样均从原先的导电变为不导电。这是因为试样在洗涤过程中受到了机械应力和摩擦力的作用,导致涂层脱落,使得试样的导电性能大幅下降。

2.5 碳纳米管涂层针织物硬挺度分析

碳纳米管质量分数与织物硬挺度的关系见图3。

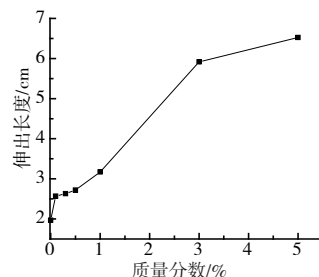


图3 碳纳米管质量分数与织物硬挺度的关系

如图3所示,织物的硬挺度随着碳纳米管质量分数的增加而增大。造成这一现象的主要原因是碳纳米管分散液中有一定量的固体,使得在烘干碳纳米管涂层针织物时,随着水分的蒸发,这些固体逐渐在针织物表面形成一层薄膜,一定程度上增加了针织物的硬挺度。所用碳纳米管溶液的质量分数越大,含固率越高,固体在针织物中的含量也越高,形成的薄膜强度越大,对针织物硬挺度的影响也越大。

2.6 碳纳米管涂层针织物的厚度分析

碳纳米管质量分数与织物厚度的关系见图4。

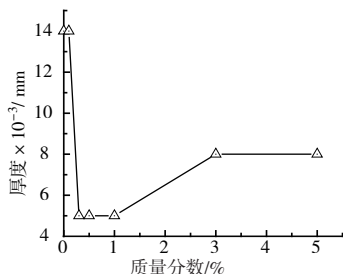


图4 碳纳米管质量分数与织物厚度的关系

由图4可以看出,随着碳纳米管质量分数的增加,织物厚度呈现先降后升的变化趋势。当碳纳米管质量分数在0~1%内,织物厚度呈现下降趋势,在1%~5%内,则呈上升趋势。这是因为在浸渍-干燥的过程中,固体浆料经过高温烘干形成浆膜,对针织物起到了收缩作用,减少了原针织物内部纤维间的空间和孔隙,厚度就相对变小。当碳纳米管分散液中的固体对针织物厚度的收缩达到极限后,随着碳纳米管含量进一步提高,涂层厚度变大,继续增加的碳纳米管涂层针织物的厚度其实是涂层的厚度。此外不难发现,当碳纳米管质量分数为0.1%时,针织物的厚度和原织物厚度相同。原因是碳纳米管分散液在未经稀释时的含固率为5%,当碳纳米管质量分数由原分散液的9.8%被稀释至0.1%时,含固率同样被稀释近100倍。此时,分散液中的含固率已经微乎其微,不足以对针织物起到收缩作用。因此,对于碳纳米管涂层针织物的厚度而言,同样存在一个临界阈值,当碳纳米管质量分数达到这个阈值时,针织物的厚度会大幅减小。之后,随着碳纳米管质量分数的变大,涂层厚度变大,针织物的厚度也随之变大。

3 结语

本文分析了不同质量分数的碳纳米管分散液涂层针织物的导电性能、力电性能、服用性能。当采用质量分数为5%的碳纳米管分散液涂层针织物时,其导电性能最好,织物电阻最小,仅为435 Ω;随着溶液质量分数的增大,相对湿度对织物导电性能的影响越来越明显,针织物的硬挺度也随之变好,水洗后,针织物不导电;不同的碳纳米管质量分数对针织物的厚度和力电性能均有影响。碳纳米管不耐水洗,水洗后影响织物服用性能等发现都将为今后碳纳米管织物用作柔性传感器的开发提供进一步的研究方向。



参考文献:

- [1] 姜怀.智能纺织品开发与应用[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [2] 龙海如.针织学[M].北京:中国纺织出版社,2008.
- [3] 李慧琴.聚吡咯导电织物的制备与性能研究[D].上海:东华大学,2010.
- [4] 韩阜益.导电织物的制备及其性能研究[D].上海:东华大学,2007.
- [5] 李选,杨斌.导电纤维纺织结构温度/应变传感性能的研究[D].浙江:浙江理工大学,2011.
- [6] 陈斌,李娜娜,蔡璐,等.导电针织物结构设计及性能研究[J].纺织工业,2015(6):23-25.
- [7] 王金凤.导电针织柔性传感器的电-力学性能及内衣压力测试研究[D].上海:东华大学,2013.
- [8] 王显德,解玉鹏.碳纳米管的性质及其在陶瓷基复合材料中的应用[J].吉林化工学院学报,2016,33(5):77-81.
- [9] 赵展.碳纳米管分散性的研究[D].上海:东华大学,2014.
- [10] 白玉峰,张云怀,肖鹏,等.碳纳米管传感器的研究进展[J].材料导报,2006,20(5):109-119.

《上海纺织科技》征稿启事

现将本刊来稿要求公示如下:

(1)内容翔实,数据精确,层次清楚,论点鲜明,行文规范流畅,以5 000字以内为宜。作者可通过在线投稿系统 <http://sfkk.cbpt.cnki.net> 或 <http://tg.cntexcloud.com> 投稿,两者选其一即可。作者需先注册、登录后,方可投稿。

(2)标题、作者名、摘要(100~200字,包括目的、方法、结果、结论)、关键词和所在单位全称,均要求中英文对照,并提供第一作者简介(包括姓名、性别、出生年份、籍贯、职称或职务、从事的研究工作或研究方向)以及详细的通讯地址和有效联络方式。基金项目应注明项目名称及编号。

(3)稿件中应尽量避免繁杂的数学理论公式推导。

(4)参考文献应根据GB/T 7714—2015《信息与文献 参考文献著录规则》的要求详细列出作者名、题名、书/刊名、出版年份、卷期号、起止页码,图书应有出版者及出版地,报纸、网页还应注明年月日、版次、网址。

稿件录用与否一般在一个月內答复。