

# 高导电石墨烯/银复合棉织物的制备及性能研究

陈卓明, 杨盈, 何珊, 刘晓霞, 姜浩, 彭傲鑫, 刘怀远, 朱英婷

(上海工程技术大学 服装学院, 上海 201620)

**摘要:** 结合浸渍-还原法和磁控溅射技术制备导电性能优异的石墨烯/银复合导电棉织物。探讨不同质量分数的氧化石墨烯(GO)和溅射功率对石墨烯/银复合棉织物性能的影响。结果表明:通过KH-560硅烷偶联剂对棉织物进行预处理,能明显改善复合棉织物的耐水洗性能,从而改善其导电持久性;采用GO质量分数为0.8%以及溅射功率为300W制备的石墨烯/银复合棉织物具有最优的导电性能,其表面方阻值为 $13.62 \Omega/\text{sq}$ ;随着溅射功率增加至300W,复合棉织物的水静态接触角增大至 $147.4^\circ$ ,其疏水性能得到明显的增强。

**关键词:** 棉织物; 导电性; 耐洗性; 石墨烯; 银; 浸渍-还原法; 磁控溅射

**中图分类号:** TS106.6

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1001-2044(2018)08-0012-04

## Preparation and properties of highly conductive graphene/silver composite cotton fabric

CHEN Zhuoming, YANG Ying, HE Shan, LIU Xiaoxia, JIANG Hao, PENG Aoxin, LIU Huaiyuan, ZHU Yingting  
(School of Fashion Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Graphene/silver composite conductive cotton fabric with excellent conductivity is prepared by impregnation-reduction method and magnetron sputtering technique. The effects of different mass fractions of graphene oxide (GO) and sputtering power on the properties of graphene/silver composite cotton fabric are systematically investigated. The results show that the pretreatment of cotton fabric with KH-560 silane coupling agent could significantly improve the washing fastness of the composite cotton fabric and thus improve the conductive durability. Graphene/silver composite fabric prepared by using GO mass fraction of 0.8% and sputtering power of 300W has the best conductivity and the sheet resistance is  $13.62 \Omega/\text{sq}$ . The static contact angle of composite cotton fabric increases to  $147.4^\circ$  with the sputtering power increases to 300W, and its hydrophobic property could be obviously enhanced.

**Key words:** cotton fabric; electric conductivity; washability; graphene; silver; impregnation-reduction method; magnetron sputtering

随着材料科学和纳米技术等新兴学科的发展,新材料和纳米技术成为21世纪的研究热点,被广泛应用于电子信息、生物医学和机械制造等领域<sup>[1]</sup>。由于各学科的相互交叉与渗透,将导电新材料与纺织面料相结合制备具有优良导电性能的功能纺织品备受纺织领域的关注。胡希丽等人<sup>[2]</sup>采用氧化石墨烯(GO)和壳聚糖(CS),通过静电层层自组装技术对棉织物进行表面改性,并应用低温化学法还原改性棉织物,研究结果表明,经过10次自组装的棉织物,其表面电阻率可降至 $4.35 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 。董猛等人<sup>[3]</sup>以涤纶为基布,选择三氯化铁为氧化剂,采用原位聚合法制备了涤纶聚吡咯导电复合织物,研究表明,在最佳工艺参数下制备的涤纶复合织物,其表面电阻可降至 $200 \sim 300 \Omega$ 。此外,石墨烯自2004年被A.Geim和K.Novoselov发现以来,由于具有独特的二维平面结构以及优越的光学、电学等特性,已成为近几年的研究热点之一,其优异的透光

率、电子迁移率和导电率、力学性能和机械延展性、良好的热稳定性与化学稳定性,使其在光电子器件中具有广泛的应用前景<sup>[4-6]</sup>。目前,较多研究集中于利用石墨烯优异的导电性能对织物进行改性处理。胡希丽等人<sup>[7]</sup>采用石墨烯纳米片作为紫外线吸收剂,以水溶性聚氨酯为黏合助剂,通过轧-烘-焙方法对棉织物进行涂层整理以赋予其良好的导电性能。杜敏芝等人<sup>[8]</sup>采用石墨烯和纳米二氧化锰,通过浸润涂覆、化学沉积和碳化方法对棉织物进行处理改善其导电性能。张松林等人<sup>[9]</sup>采用浸蘸式层层组装技术在棉织物表面制备GO/聚二甲基二烯丙基氯化铵盐酸盐多层膜,从而增强棉织物的导电性能。

本文以棉织物为基底,首先采用浸渍-还原法制备石墨烯棉织物,然后通过磁控溅射技术在石墨烯棉织物表面沉积纳米银薄膜来制备导电层密度较大的石墨烯/银复合织物。为了提高复合棉织物的导电耐水洗牢度,采用硅烷偶联剂(KH-560)对棉织物进行预处理,并探讨了不同质量分数的GO和磁控溅射功率对石墨烯/银复合棉织物导电性能的影响,并对其表面微观形貌、耐水洗性能和表面浸润性能进行研究分析。

## 1 试验部分

**收稿日期:** 2018-01-11

**基金项目:** 上海工程技术大学引进人才科研启动基金(GCD-XQ2016-27);上海高校青年教师培养资助计划项目(ZZGCD16028);上海工程技术大学大学生创新训练项目(cx1709007)

**作者简介:** 陈卓明(1986—),女,讲师,主要从事织物表面功能化整理及功能性纺织材料的研发。

## 1.1 试验材料

采用纯棉机织物作为基底并裁剪成 20 cm×20 cm 的方形布样。织物面密度为 60 g/m<sup>2</sup>,经纬密为 130×130 根/10 cm。氧化石墨烯粉末(GO),固含量 42.78%,常州第六元素材料科技股份有限公司产。采用金属银作为靶材,直径 80 mm,厚度 6 mm,纯度 99.99%。采用  $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)用于棉织物的预处理,以增强 GO 与棉织物的黏合力,质量分数 98%。采用水合肼用于还原 GO,质量分数 80%。

## 1.2 浸渍-还原法制备石墨烯棉织物

首先采用一定量的丙酮与氢氧化钠混合溶液对纯棉织物进行 2 h 密封超声清洗,然后用去离子水漂洗以去除溶剂,接着放入 80℃ 烘箱中干燥 5 h。将烘干的棉织物浸渍在装有一定量 KH-560 溶液的烧杯中,并放入 70℃ 的恒温水浴锅内预处理 1 h。随后将预处理后的棉织物取出浸渍在不同质量分数的 GO 分散液中(0.2%,0.4%,0.6%,0.8%和 1.0%)并放入 60℃ 恒温水浴锅浸渍 1 h 制备得到 GO/棉织物,将其经过“一浸一轧”工艺后放入 90℃ 的水合肼稀溶液中还原 5 h,接着放入 80℃ 烘箱中干燥 5 h 得到石墨烯棉织物。

## 1.3 磁控溅射制备石墨烯/银复合棉织物

采用 MSP-300C 型磁控溅射镀膜设备在石墨烯棉织物上镀覆纳米银薄膜,并保持织物基底与银靶材之间的距离为 100 mm。首先将磁控溅射真空腔抽真空度至  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa,然后充入纯度 99.9% 的氩气,保持气体流速为 10 mL/min。为了改善镀覆纳米银薄膜的均匀性,磁控溅射过程中保持基底转速为 100 r/min。采用不同溅射功率(100、150、200、250、300 W),在溅射时间 10 min 的条件下制备得到石墨烯/银复合棉织物。图 1 是制备石墨烯/银复合棉织物的工艺流程图。

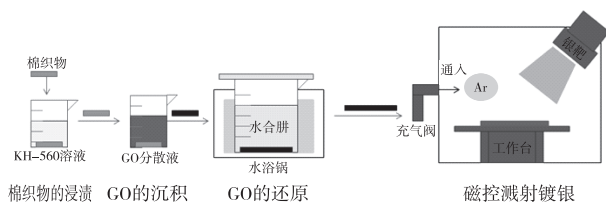


图 1 石墨烯/银复合棉织物的制备工艺流程图

## 1.4 表征方法

采用 JEOL JSM-840 型扫描电子显微镜(SEM)分析棉织物、石墨烯棉织物以及石墨烯/银复合棉织物的微观形貌;采用 SZT-2C 型四探针测试仪研究不同样

品的表面电阻,并取 5 次测量结果的平均值进行导电性能分析;根据 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验耐皂洗色牢度》中的测试方法对不同样品进行不同次数的洗涤并采用 SZT-2C 型四探针测试仪测试样品不同洗涤次数后的表面电阻,取 5 次测量结果的平均值进行导电性能的分析,以评价织物的耐水洗色牢度性能;根据 GB/T 30447—2013《纳米薄膜接触角测量方法》中的测试方法,使用德国 KRUSS DSA30 型接触角测试仪研究不同样品的表面浸润性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微观形貌

棉织物、石墨烯棉织物和石墨烯/银复合棉织物的 SEM 图见图 2。KH-560 处理前后棉织物的 SEM 图见图 3。

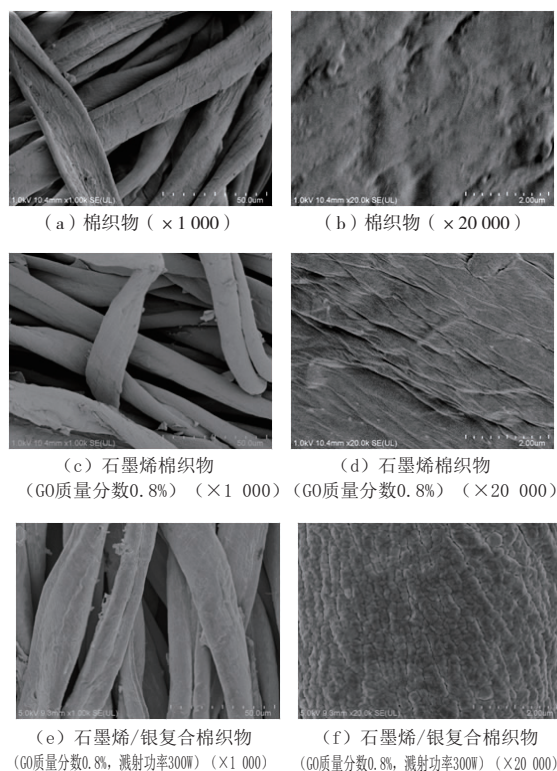


图 2 不同放大倍率的织物 SEM 图

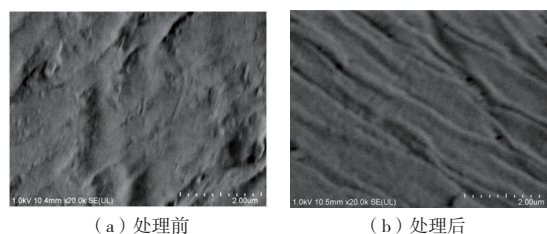


图 3 KH-560 处理前后的棉织物 SEM 图

如图 2(a)、(b) 所示,原棉纤维表面较粗糙,存在天然卷曲,褶痕明显。如图 2(c)、(d) 所示,经过 GO

浸渍-还原后,棉织物的纤维表面覆盖有良好规律性的波浪状起皱结构的石墨烯薄膜<sup>[10]</sup>,从而在一定程度上改善了棉织物的表面粗糙度,使其表面褶皱变得平缓<sup>[11]</sup>。这是由于在浸渍 GO 溶液前,采用 KH-560 溶液对织物进行过预处理,通过其与棉织物的桥梁作用,在织物表面附着了一层 KH-560 薄膜<sup>[12]</sup>,使棉纤维更好地与 GO 结合,形成均匀连续的薄层(如图 3 所示)。如图 2(e)、(f)所示,经过磁控溅射镀膜后,石墨烯棉纤维表面包覆了一层均匀致密的纳米银薄膜,在高倍镜下可以清楚看到,银颗粒排列紧密平整,具有连续性。

### 2.2 导电性能

图 4 为棉织物和不同 GO 质量分数的石墨烯棉织物的表面方阻。

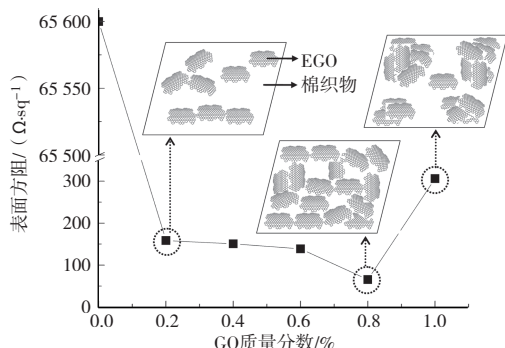


图 4 不同 GO 质量分数石墨烯棉织物的表面方阻

由图 4 可见,棉织物的表面方阻值为  $6.56 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ ,导电性能较差,经过不同质量分数的 GO 分散液浸渍后,棉织物的导电性能得到明显的改善。如图 4 所示,在 GO 质量分数为 0.2%~0.8%时,石墨烯棉织物的表面方阻值随着 GO 质量分数的增大而呈缓慢下降趋势,表明其导电性能随着 GO 质量分数的增大而提高。这主要是因为随着 GO 质量分数的增加,沉积到纤维表面的 GO 分子数量相应增加,使得还原得到的 RGO 分子增多并且在棉织物表面的分布更加密集,进而使得 RGO 分子间的间隙变小,从而逐步构建形成连续均匀的导电网络,满足了电子流通要求,提高了织物的导电性能。然而,随着 GO 质量分数继续增加至 1.0%,织物的表面方阻曲线急剧上升,电阻值迅速增大。出现这种情况的原因是当 GO 质量分数过大时,使得织物表面的 GO 分子出现团聚现象,分子无法均匀分布在纤维表面,一方面影响 GO 还原成 RGO 的过程,另一方面也难以形成畅通的导电网络,阻碍了电子的流通,导致织物的导电性能下降。

金属银具有良好的导电性能,其电导率可达  $63 \times$

$10^6 \Omega \cdot \text{m}$ ,采用磁控溅射技术将其镀覆于石墨烯棉织物上能进一步改善棉织物的导电性能。图 5 为棉织物和不同磁控溅射功率制备的石墨烯/银复合棉织物的表面方阻。

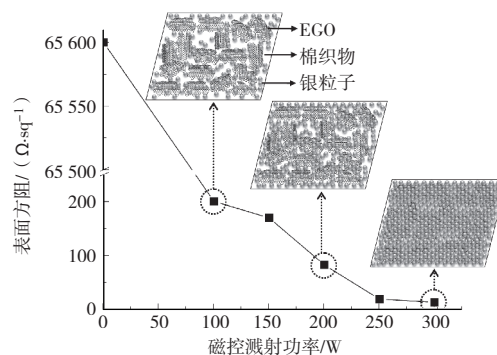


图 5 不同磁控溅射功率制备的石墨烯/银复合棉织物的表面方阻

由图 5 可见,经过不同功率的磁控溅射处理后,石墨烯棉织物的导电性能均得到显著的改善,且随着溅射功率的增大,石墨烯/银复合棉织物的表面方阻值呈现逐渐下降的趋势,说明织物的导电性能随着磁控溅射功率的增加而提高。这主要因为随着溅射功率的增加,银靶上的纳米银粒子的溅射速率加快,单位时间内溅射到织物表面的银粒子增加,并在织物表面形成均匀致密的银粒子薄膜,从而在石墨烯棉织物的基础上进一步完善导电网络,最终显著提高了织物的导电性能。

综上所述,当 GO 质量分数为 0.8%,磁控溅射功率为 300 W 时,石墨烯/银复合棉织物导电性能的改善幅度最大,其表面方阻为  $13.62 \Omega/\text{sq}$ 。

### 2.3 耐水洗性能

表 1 列出了经过不同水洗次数(0 次,5 次,10 次,15 次,20 次)洗涤后的织物的表面方阻值,表中 GO 质量分数为 0.8%,溅射功率为 300 W。

表 1 石墨烯棉织物和石墨烯/银复合棉织物的耐水洗性能

洗涤次数	石墨烯棉织物 (未经 KH-560 处理)	石墨烯棉织物 (经 KH-560 处理)	石墨烯/银复合棉织物 (经 KH-560 处理)
0	$76.3 \times 10^3$	$65.6 \times 10^3$	13.6
5	$169.3 \times 10^3$	$159.5 \times 10^3$	200.3
10	$239.1 \times 10^3$	$222.8 \times 10^3$	599.5
15	$297.3 \times 10^3$	$231.8 \times 10^3$	913.1
20	$489.8 \times 10^3$	$277.0 \times 10^3$	$2.58 \times 10^3$

由表 1 可见,经 KH-560 溶液处理后的石墨烯棉织物的电阻均小于未经 KH-560 溶液处理的石墨烯棉织物,说明 KH-560 作为交联剂,加强了 GO 分子与棉

纤维之间的结合力,减少了GO分子在水洗过程中的脱落,从而提高了石墨烯棉织物的导电耐水洗牢度。此外,石墨烯/银复合棉织物在经20次洗涤后,织物方阻为 $2.58 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$ ,数值明显小于经KH-560处理的石墨烯棉织物,进一步说明了采用磁控溅射技术在石墨烯棉织物表面镀覆纳米银金属薄膜能明显改善棉织物的导电性能,从而在一定程度上提高其导电持久性能。

#### 2.4 表面浸润性能

石墨烯棉织物和不同溅射功率下石墨烯/银复合织物的表面浸润性能可通过静态接触角来表征,不同样品的水静态接触角测试结果见图6。

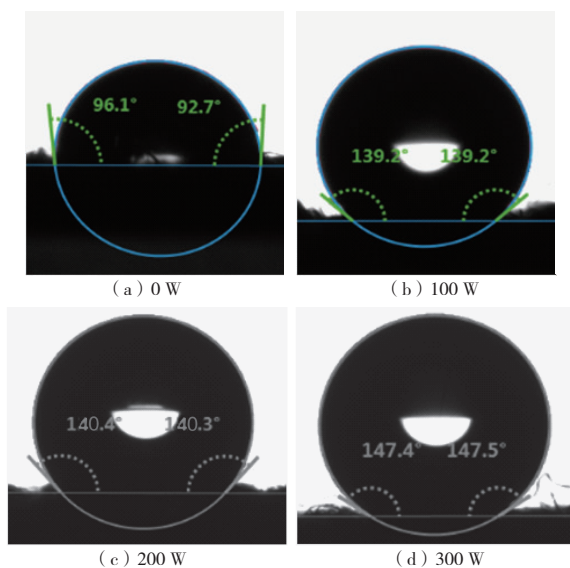


图6 石墨烯棉织物和不同溅射功率下石墨烯/银复合织物的接触角

根据“润湿模型”原理<sup>[13]</sup>可知,当接触角为 $0^\circ$ 时,液滴与金属膜层表面属于完全浸润关系,此时复合织物表现为较好的浸润性能,即亲水性能较好;当接触角为钝角时,液滴与金属膜层表面属于不浸润关系,此时复合织物表现为较差的浸润性能,即疏水性能较好;当接触角为锐角时,液滴与金属膜层表面属于部分浸润关系,此时复合织物的浸润性能介于亲水与疏水之间。由图6(a)可见,石墨烯棉织物的水静态接触角为 $96.1^\circ$ ,由图6(b)~(d)可见,随着磁控溅射功率的增加,石墨烯/银复合棉织物的水静态接触角不断增加,分别为 $139.2^\circ$ 、 $140.5^\circ$ 、 $147.4^\circ$ 。结果表明,随着磁控溅射功率的增大,石墨烯/银复合棉织物表面疏水性能得到提高。这主要因为均匀致密的银粒子薄膜覆盖于棉织物表面并填充了纤维与纤维之间的空隙,阻碍了水分子的渗透、吸收和毛细效应<sup>[14]</sup>,使得磁控溅射后的

织物具有良好的疏水性能。

### 3 结语

本文以棉织物为基底,结合浸渍-还原法和磁控溅射技术先后在棉织物表面沉积石墨烯和纳米银薄膜制备导电性能优异的石墨烯/银复合棉织物。为了提高导电织物的耐水洗性能和导电持久性能,采用了KH-560对棉织物进行预处理。研究表明:采用KH-560对棉织物进行预处理,能明显改善石墨烯/银复合棉织物的导电耐水洗性能;随着GO质量分数的增加( $0.2\% \sim 0.8\%$ ),石墨烯棉织物的导电性能不断增强;随着溅射功率的增大( $100 \sim 300 \text{ W}$ ),石墨烯/银复合棉织物的导电性能不断提高;采用GO质量分数为 $0.8\%$ 以及溅射功率为 $300 \text{ W}$ 制备的石墨烯/银复合棉织物具有最优的导电性能,其表面方阻值为 $13.62 \Omega/\text{sq}$ 。此外,随着磁控溅射功率的增加,石墨烯/银复合棉织物的疏水性能得到了明显的增强。本文制备的高导电石墨烯/银复合棉织物在制备柔性可穿戴电子传感器等电子器件领域具有良好的应用前景。



#### 参考文献:

- [1] 张崇才,赵志伟.纳米技术及其应用前景[J].材料导报,2004,18(4):19-21.
- [2] 胡希丽,田明伟,曲丽君.氧化石墨烯/壳聚糖静电组装棉织物的导电性能[J].印染,2015(18):1-5.
- [3] 董猛,田俊莹,江红.聚吡咯涤纶复合导电织物的研究[J].成都纺织高等专科学校学报,2017,34(1):74-78.
- [4] 史文贤.石墨烯电极及其在有机光电子器件中的应用[J].科技信息,2012(14):120-121.
- [5] 冯昕钰,樊国栋,刘超.石墨烯薄膜的制备及其在电子材料中的应用[J].材料导报,2015(13):44-48.
- [6] 祝钦,刘晓霞,俞侃,等.一种石墨烯银复合织物电极的制备与研究[J].棉纺织技术,2017,45(6):21-24.
- [7] 胡希丽,田明伟,曲丽君.基于纳米石墨烯整理的棉织物防紫外线性能分析[J].棉纺织技术,2015,43(6):32-36.
- [8] 杜敏芝,田明伟,曲丽君.二氧化锰石墨烯整理棉织物的电热及传感性能研究[J].棉纺织技术,2016,44(12):25-29.
- [9] 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.
- [10] CAI G, XU Z, YANG M, et al. Functionalization of cotton fabrics through thermal reduction of graphene oxide[J]. Applied Surface Science, 2017, 393: 441-448.
- [11] XU, L L, GUO M X, LIU S, et al. Graphene/cotton composite fabrics as flexible electrode materials for electrochemical capacitors[J]. Rsc Advances, 2015(5): 25244-25249.

☞(下转第34页)

验次数 20 次,试样 1<sup>#</sup>~5<sup>#</sup>的耐磨性测试结果分别为 72、65、58、56、138 次。可见,随着阻燃腈纶含量的减少,试样 1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup>的磨断次数逐渐减少,耐磨性变差;阻燃粘胶纱线的耐磨性最差,阻燃腈纶纱线的耐磨性最好,3 种混纺纱耐磨性介于上述两种纯阻燃纱线之间。这是因为阻燃腈纶的断裂强度较高,摩擦因数较小,所以阻燃腈纶含量越高,耐磨性就越好。

### 3.3 纱线的阻燃性能测试与分析

利用 LLY-07 型织物阻燃性能测试仪测试不同混纺比纱线的阻燃性能,试样长度 51 cm,点燃时间 2 s,火焰高度 3 cm,试验次数 20 次,5 种纱线的阻燃性能测试结果见表 3。

表 3 阻燃性能测试结果

项目	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
损毁长度/cm	6.82	50.09	50.41	6.48	4.29
续燃时间/s	1.45	4.73	5.68	0.78	0.12
阴燃时间/s	0	0	0	0	0

由表 3 可知,5 种纱线的阴燃时间均为 0,表明其都有一定的阻燃性能。随着阻燃腈纶含量的减少,3 种混纺纱的损毁长度和续燃时间逐渐增大,阻燃性逐渐变差,试样 4<sup>#</sup>和 5<sup>#</sup>的阻燃性比 3 种混纺纱好,试样 5<sup>#</sup>的续燃时间最短,损毁长度最短,所以其阻燃性能最好。这是因为混纺纱的阻燃性与纤维的阻燃性有关,阻燃腈纶的极限氧指数比阻燃粘胶纤维高,所以阻燃性较好。

## 4 结 语

(1)在设计阻燃粘胶、阻燃腈纶纺纱工艺参数时,要充分考虑纤维的长度、拉伸性能、吸湿性和抗静电

性,适当降低回转机件的转速,加大隔距,确保纺纱生产的正常进行。

(2)阻燃粘胶/阻燃腈纶/棉混纺纱的断裂强度和断裂伸长率相差不大,3 种混纺纱的断裂强度介于纯阻燃粘胶纱线和纯阻燃腈纶纱线之间,阻燃粘胶/阻燃腈纶/棉 25/25/50 混纺纱最小;3 种混纺纱的断裂伸长率均低于纯阻燃粘胶纱线和纯阻燃腈纶纱线。

(3)阻燃腈纶含量影响纱线的耐磨性,含量越低混纺纱的磨断次数越少,耐磨性越差,3 种混纺纱的耐磨性介于纯阻燃粘胶纱线和纯阻燃腈纶纱线之间。

(4)5 种阻燃纱线均有阻燃性能,随着阻燃腈纶含量的减少,混纺纱阻燃性变差,纯阻燃粘胶纱和纯阻燃腈纶纱的阻燃性比 3 种混纺纱好,纯阻燃腈纶纱的阻燃性能最好。



### 参考文献:

[1] 冯继斌.阻燃纤维、阻燃纱线与阻燃织物的研究[J].广西纺织科技,2004,33(3):35-39.  
 [2] 张海霞,张喜昌.阻燃腈纶纤维性能与可纺性研究[J].棉纺织技术,2014,42(6):44-46.  
 [3] 吴红玲,张茂林,蒋少军.阻燃织物的开发及应用[J].现代纺织技术,2002(2):39-41.  
 [4] 张喜昌,张海霞.阻燃腈纶阻燃粘胶不锈钢纤维混纺纱性能研究[J].棉纺织技术,2016,44(7):37-39.  
 [5] MAHAPATRA N N.Flame retardant viscose fiber[J].Practical Perspectives,2014,61(12):49-52.  
 [6] 张喜昌,张海霞.阻燃腈纶/阻燃粘胶/不锈钢纤维纺纱工艺研究[J].上海纺织科技,2016,44(10):24-26.  
 [7] 朱张林.阻燃粘胶/阻燃腈纶纺织产品的开发[J].上海纺织科技,2009,37(2):30-31.

(上接第 15 页)

[12] YANG Z,CAI J,ZHOU C,et al.Effects of the content of silane coupling agent KH-560 on the properties of LLDPE/magnesium hydroxide composites[J].Journal of Applied Polymer Science,2010,118(5):2634-2641.  
 [13] 王大勇,冯吉才.杨氏方程的能量求解法及润湿角计算模型[J].

焊接学报,2002,23(6):59-61.

[14] WAKATA K,ISLAM M S,KARIM M R,et al.Role of hydrophilic groups in acid intercalated graphene oxide as a superionic conductor[J].RSC Adv,2017(7):21901-21905.

(上接第 19 页)

[2] 胡玉权.新型吸湿排汗面料与抗菌除臭面料的生产[J].针织工业,2008(11):31-33.  
 [3] 李岷,钟增元.抗菌除臭吸湿快干针织面料生产实践[J].针织工业,2015(1):7-8.  
 [4] 张红霞,陈雪善,祝成炎,等.蜂窝状微孔结构纤维表面形态观察及其统计分析[J].纺织学报,2009(2):13-17.

[5] 兰克健.新型抗菌除臭整理面料的研制[J].印染,2001(8):11-12.  
 [6] 金鹏.一种抗菌型防水、防油、防污面料复合功能整理技术[J].山东纺织经济,2014(12):26-28.  
 [7] 熊秋元.Cupron 抗菌鞋面针织面料产品的开发[J].纺织导报,2016(5):87-88.