

纳米石墨烯/壳聚糖自组装对棉织物性能的影响

翁淑珍

(江西服装学院, 江西 南昌 330201)

摘要: 利用纳米石墨烯/壳聚糖自组装对服用棉织物进行功能整理,探讨了纳米石墨烯/壳聚糖自组装对棉织物整理后性能的影响。研究表明,纳米石墨烯/壳聚糖自组装对服用棉织物整理后,其抗紫外线性能、导电性能、抗电磁辐射性能、力学性与导热性能均得到一定程度的改善,且当纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数大于5层时,棉织物的紫外线性能、导电性能、抗电磁辐射性能、导热性能与力学性能的增加均趋于稳定,建议利用纳米石墨烯/壳聚糖自组装对棉织物进行整理时采用5次层合。

关键词: 棉织物; 石墨烯; 整理; 抗紫外线性能; 导电性能; 抗电磁辐射性能; 力学性能; 导热性能

中图分类号: TS190.641

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)12-0018-04

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.12.005

Effect of nano-graphene/chitosan self-assembly on properties of cotton fabrics

WENG Shuzhen

(Jiangxi Institute of Fashion Technology, Nanchang 330201, China)

Abstract: The nano-graphene/chitosan self-assembly is used to functionalize the cotton fabric, and the influence of nanographene/chitosan self-assembly on the performance of cotton fabric finishing is discussed. Studies show that nanographene/chitosan self-assembly has a certain degree of improvement on cotton fabric in UV resistance, electrical conductivity, electromagnetic radiation resistance, mechanical properties and thermal conductivity. When the number of nanographene/chitosan self-assembled lamination is more than 5 layers, the UV performance, electrical conductivity, electromagnetic radiation resistance, thermal conductivity and mechanical properties of the finished cotton fabrics tend to be stable. It is recommended to use nanographene/chitosan self-assembly with 5 layers for cotton finishing.

Key words: cotton fabric; graphene; finish; UV resistance; electrical conductivity; electromagnetic radiation resistance; mechanical property; thermal property

石墨烯是碳原子键以 sp^2 杂化而成苯六元环结构向二维空间键合、延伸而形成的蜂窝状晶格网络^[1-2],该特殊结构使得石墨烯具有优异的物理^[3]、化学^[4]、电学^[5]、热学^[6]、力学^[7]等性能。近年来随着石墨烯制备技术的进步,其在污水净化^[8]、传感器^[9]、萃取^[10]及储能材料^[11]等方面的应用得到较大发展。利用石墨烯对织物进行功能改性制备功能服装面料也成为研究热点^[12-14]。基于石墨烯的优异性能,本文利用石墨烯对织物进行改性整理,制备功能性服装面料,为石墨烯的功能应用与功能服装面料的开发提供借鉴。

1 试验部分

1.1 材料与药品

棉织物,自织,平纹,经纬纱线细度均为 18.2 tex,经纱密度 420 根/10 cm,纬纱密度 360 根/10 cm;壳聚糖,脱乙酰度 $\geq 95\%$,分子量 10 万~20 万,国药集团化学试剂有限公司产;石墨烯微片,厚 6~8 nm,宽 5 μm ,国药集团化学试剂有限公司产;聚 4-苯乙烯磺酸钠,平均相对分子量 7 000, Sigma-Aldrich 公司产;无水乙

酸(国药集团化学试剂有限公司)。以上化学药品均为分析纯。

1.2 仪器与设备

Sartorius-BSA124S 型电子天平(德国赛多利斯集团)、NSTRON5582 型万能材料试验机(美国英斯特朗公司)、康恒 101-1 型恒温干燥箱(广州市康恒仪器有限公司)、LRHS-800B-LH 型恒温恒湿试验箱(上海林频仪器股份有限公司)、INSTRON5582 型万能材料试验机(美国英斯特朗公司)、SZT-2A 型四探针测量仪(江苏省苏州同创电子有限公司)、NETANALYZER FY800 型网络分析仪(温州方圆仪器有限公司)、HFM436 型导热仪(德国耐驰公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 电解质的配置与织物的整理

参考文献[15]中电解质的配置方法:将壳聚糖投入体积分数为 2%的乙酸溶液中,配制成壳聚糖质量分数为 3%的混合溶液;将石墨烯微片置于上述混合液中,搅拌,超声 30 min,使石墨烯片与壳聚糖溶液形成均一的正电解质溶液;利用去离子水配置质量浓度为 0.3 mg/mL 的聚 4-苯乙烯磺酸钠溶液,即负电解质溶液。

收稿日期: 2018-09-09

作者简介: 翁淑珍(1983-),女,江西抚州人,硕士,讲师,主要从事纺织服装营销与管理研究。

棉织物的自组装整理:棉织物浸泡于负电解质溶液 20 min 后置于 105℃ 的烘箱中干燥至恒重;使用去离子水对干燥后的棉织物进行反复清洗后再次在 105℃ 的烘箱中干燥;将再次干燥后的棉织物浸泡于正电解质溶液 20 min 后,按照上述操作方法干燥、清洗、干燥。棉织物整理 1 次记作 Z1 织物,依据上述流程,再次制备 Z3、Z5、Z7、Z9 织物。

1.3.2 抗紫外线性能测试

参考紫外线防护系数 AC/NZS 439:1996 澳大利亚/新西兰标准,测试紫外线 UVA、UVB 的透射率,利用公式(1)、(2)计算紫外线防护系数 UPF 对自组装棉织物进行评价。

$$UPF_{UVA} = \frac{\int_{315}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times d_{\lambda}}{\int_{315}^{400} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times d_{\lambda}} \quad (1)$$

$$UPF_{UVB} = \frac{\int_{280}^{315} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times d_{\lambda}}{\int_{280}^{315} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times T_{\lambda} \times d_{\lambda}} \quad (2)$$

式中: E ——相对红斑效应;

S ——辐射度, W/m^2 ;

λ ——光波波长, nm;

T_{λ} ——透射比;

d_{λ} ——波长增量

1.3.3 导电性能测试

参考美国材料与试验协会标准,利用 SZT-2A 型四探针测量仪在整理织物上各选 8 个点进行电阻率测试,结果取平均值。

1.3.4 抗电磁辐射性能测试

利用 NETANALYZER FY800 型网络分析仪测定上述整理后织物的电磁屏蔽性能,测试范围为 250 ~ 3 000 MHz,并利用式(2)计算屏蔽效能平均值 SE 。

$$SE = 20 \times \lg \left| \frac{H_0}{H_1} \right| = 20 \times \lg \left| \frac{E_0}{E_1} \right| = 10 \times \lg \left| \frac{P_0}{P_1} \right| \quad (2)$$

式中: H_0 ——棉织物整理前磁场强度, T;

H_1 ——棉织物整理后磁场强度, T;

E_0 ——棉织物整理前电场强度, N/C;

E_1 ——棉织物整理后电场强度, N/C;

P_0 ——棉织物整理前功率, W;

P_1 ——棉织物整理后功率, W

1.3.5 力学性能测试

将整理前后的棉织物沿经纱走向裁剪成长

250 mm、宽 50 mm 的织物试样,在 105℃ 的烘箱中干燥至恒重后在温度 20℃、相对湿度 65% 的恒温恒湿试验箱中调湿 24 h 备用。利用 INSTRON5582 型万能材料试验机沿经纱走向夹持织物 200 mm,在拉伸速度 20 mm/min 的条件下对等速伸长,测试 30 组织物试样,结果取其断裂强力与断裂伸长率的平均值。

1.3.6 织物导热性能测试

参照文献[16],参考 ASTM C518 热流计法标准,在 HFM436 型导热仪上对棉织物整理前后的热阻与热系数进行测试,测试 10 组织物试样,结果取其均值。

2 结果与讨论

2.1 抗紫外线性能分析

棉织物整理前后性能测试结果见表 1。

表 1 棉织物整理前后抗紫外线测试结果

织物种类	UPF	UVA/%	UVB/%
Z0	12.44	11.69	6.81
Z1	53.81	1.94	1.67
Z3	90.65	1.75	1.26
Z5	123.57	1.28	1.11
Z7	126.42	1.08	0.89
Z9	129.95	1.01	0.84

从表 1 可以看出,随着纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数的增加,棉织物 UPF 值不断增加,而 UVA 与 UVB 的透射率不断下降。当纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数达到 5 次,此时继续层合,其 UPF 值、UVA 与 UVB 的透射率变化幅度减小。由数值分析可知,自组装纳米石墨烯/壳聚糖层合次数为 1 时,其 UPF 大于 50,且 UVA 与 UVB 的透射率接近 1%,说明自组装纳米石墨烯/壳聚糖 1 次层合后已经具备良好的抗紫外线性能。这是由于通过纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合技术在棉织物上形成了 1 层或多层纳米石墨烯/壳聚糖膜,使棉织物的抗紫外线性能得到极大的改善^[17-18]。

2.2 导电性能分析

棉织物整理前后电阻率值变化曲线见图 1。可以看出,随着纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数的增加,棉织物电阻率值不断下降。当层合次数小于 5 次时,整理棉织物的电阻率急剧下降;当层合次数大于 5 次时,整理棉织物的电阻率值趋于稳定。这是由于纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数较少时,纳米石墨烯/壳聚糖涂层在棉织物上未构成立体导电网络,使得电子在石墨烯片层中的移动受限在二维层面涂层,电

阻率较大。随着层合次数的增加,石墨烯片层之间的立体结构更加完善,石墨烯间接触也更加紧密,电子移动限制减小,移动空间增加,使得导电性能得到很大改善。根据测试数据结合成本分析,纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数为5次时可以使纳米石墨烯/壳聚糖自组装整理棉织物具有良好的导电性能。

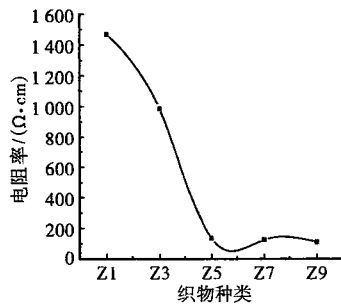


图1 棉织物整理后电阻率值变化曲线

2.3 抗电磁辐射性能分析

棉织物整理后电磁屏蔽效能变化曲线见图2。

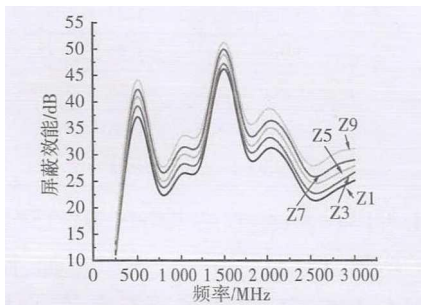


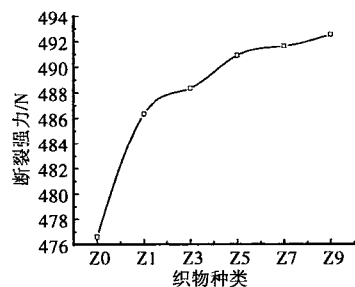
图2 棉织物整理后电磁屏蔽效能变化曲线

从图2可以看出,随着纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数的增加,棉织物的电磁屏蔽效能得到不同程度的改善。这是由于随着自组装层合次数的增加,纳米石墨烯/壳聚糖在棉织物上涂层更加均匀、紧密,立体空间网络也更加完善。根据 Schelkunoff 理论可知,导电性能与织物的抗电磁辐射性能呈正相关,这与上文中棉织物整理后电阻率值变化规律相互验证。当层合次数大于5次时,在250~3000 MHz 范围内,整理棉织物的电磁屏蔽效能较大频率范围内高于30 dB,符合国家抗电磁辐射标准的要求。

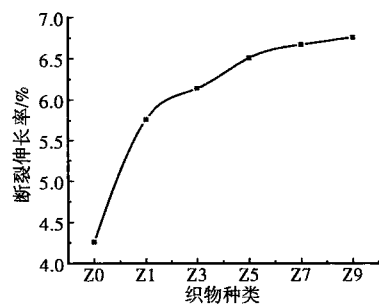
2.4 力学性能分析

棉织物整理前后力学性能变化曲线见图3。可以看出,棉织物经向断裂强力随着纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数的增加而增加,断裂伸长率则随着层合次数的增加而减小。这是由于纳米石墨烯在壳聚糖中呈现较好的分散性,使得棉织物与纳米石墨烯具有较好的界面吸附性,棉织物表面的石墨烯分子间相互作

用力提高了织物的断裂强力,降低了断裂伸长率。纳米石墨烯在棉织物的均匀分布也是上述抗紫外线性能、导电性能与抗电磁辐射性能得到改善的一个重要因素。同时从测试数据可以看出,当纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数大于5层时,棉织物的断裂强力与断裂伸长率变化趋于稳定,且变化幅度减小。



(a) 棉织物整理前后断裂强力变化曲线

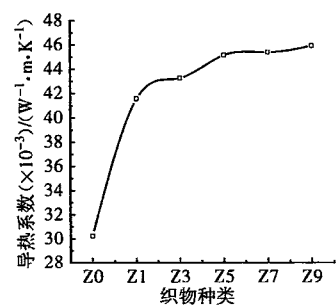


(b) 棉织物整理前后断裂伸长率变化曲线

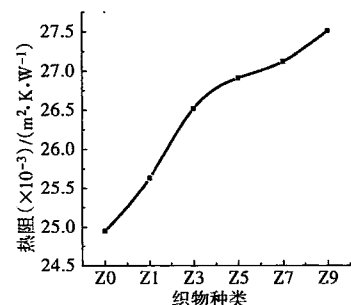
图3 棉织物整理前后力学性能变化曲线

2.5 织物导热性能分析

棉织物整理前后热学性能变化曲线见图4。



(a) 棉织物整理前后导热系数变化曲线



(b) 棉织物整理前后热阻变化曲线

图4 棉织物整理前后热学性能变化曲线

从图4可以看出,棉织物的导热系数与热阻均随

着纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数的增加而增加。这是由于随着层合次数的增加,棉织物的厚度不断增加,因此织物的热阻随之增加;织物导热系数的增加也是由于石墨烯良好的导热性能使得棉织物的导热性能得到改善。从测试数据可以看出,当纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数大于5层时,棉织物的导热系数与热阻增加趋于稳定,变化幅度减小。虽然棉织物的热阻增加,但对比导热系数可知,纳米石墨烯/壳聚糖自组装整理使得棉织物的导热性能得到一定程度的改善。

3 结语

通过纳米石墨烯/壳聚糖自组装对服用棉织物进行整理,测试结果表明,织物抗紫外线性能、导电性能、抗电磁辐射性能与导热性能均得到一定程度的改善,且织物力学性能并未损失,在提高织物功能性的同时,保证了织物的耐用性能;另一方面,当纳米石墨烯/壳聚糖自组装层合次数大于5层时,棉织物的紫外线性能、导电性能、抗电磁辐射性能、导热性能与力学性能增加均趋于稳定,变化幅度减小。基于节约生产成本考虑,建议利用纳米石墨烯/壳聚糖自组装对棉织物进行整理时使用5次层合。



参考文献:

- [1] VAN NOORDEN R. Moving towards a graphene world [J]. Nature, 2006, 442(7100): 228-229.
- [2] STOLYAROVA E, RIM K T, RYU S M, et al. High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(22): 9209-9212.
- [3] MEYER J C, GEIM A K, KATSNELSON M I, et al. The structure of suspended graphene sheets [J]. Nature, 2007, 446(7131): 60-63.
- [4] FASOLINO A, LOS J H, KATSNELSON M I. Intrinsic ripples in graphene [J]. Nat Mater, 2007, 6(11): 858-861.
- [5] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon film [J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [6] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902.
- [7] LEE C, WEI X, KY SAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [8] ZONG P F, WANG S F, ZHAO Y L, et al. Synthesis and application of magnetic graphene/iron oxides composite for the removal of U(VI) from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 220(11): 45-52.
- [9] YANG T, CHEN H Y, YANG R R, et al. The effect of material composition of 3-dimensional graphene oxide and self-doped polyaniline nanocomposites on DNA analytical sensitivity [J]. Colloids and Surfaces B Biointerfaces, 2015, 133(6): 24-31.
- [10] LIU Q, SHI J B, SUN J T, et al. Graphene and graphene oxide sheets supported on silica as versatile and high-performance adsorbents for solid-phase extraction [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2011, 123(26): 6035-6039.
- [11] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage [J]. Nature Chemistry, 2015, 7(1): 19-29.
- [12] 赵青. 氧化石墨烯整理对粘胶织物性能的影响 [J]. 毛纺科技, 2018, 46(4): 23-26.
- [13] 朱昆鹏, 汪进前, 盖燕芳, 等. 氧化石墨/壳聚糖层层自组装棉织物防紫外整理的研究 [J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2018, 39(1): 7-12.
- [14] 田明伟, 李增庆, 卢韵静, 等. 纺织基柔性力学传感器研究进展 [J]. 纺织学报, 2018, 39(5): 170-176.
- [15] 杜敏芝, 田明伟, 曲丽君. 层层自组装纳米石墨烯整理针织物防电磁辐射性能分析 [J]. 印染助剂, 2017, 34(5): 7-11.
- [16] 赵青. 氧化石墨烯整理对粘胶织物性能的影响 [J]. 毛纺科技, 2018, 46(4): 23-26.
- [17] 胡希丽. 氧化石墨烯改性棉织物防紫外线性能研究 [J]. 棉纺织技术, 2016, 44(1): 25-29.
- [18] 胡希丽. 氧化石墨烯/聚糖静电组装棉织物的导电性能 [J]. 印染, 2015(18): 1-5.

更正启事

本刊2018年46卷第7期第50页由河北科技大学纺织服装学院的齐晔、刘兆麟、张威撰写的《溶剂对聚乳酸纳米纤维膜孔隙结构及性能的影响》一文中增加通信作者。现将通信作者信息补充如下:

通信作者:刘兆麟。E-mail:liuzhaolin0508@163.com。

特此更正。

《上海纺织科技》编辑部