

Fe₃O₄ 与聚吡咯对棉织物的防电磁辐射 整理及屏蔽效能研究

于志财^{1ab,2}, 何华玲², 王朝生^{1ac}, 王华平^{1abc}, 陈 焯^{1ac}

(1. 东华大学 a. 材料科学与工程学院; b. 高性能纤维及制品教育部重点实验室; c. 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 武汉 430073)

摘要: 以 Fe₃O₄ 为磁损耗材料、聚吡咯为导电吸波材料, 采用两步法制备了 Fe₃O₄/聚吡咯/棉防电磁辐射复合织物。首先利用 Fe₃O₄ 纳米分散液对棉织物浸轧、烘干方式获得 Fe₃O₄/棉磁性复合织物, 并以此为基底材料, 以 FeCl₃ 为氧化剂、对甲苯磺酸为掺杂剂, 通过原位聚合制备成磁性 Fe₃O₄/聚吡咯/棉电磁屏蔽复合面料。探讨了吡咯单体浓度、氧化剂与掺杂剂浓度等因素对织物电磁屏蔽效能的影响规律, 以及整理对棉织物吸湿速干性能的影响。实验结果表明, FeCl₃·6H₂O 与 C₄H₅N 摩尔配比为 1:1, 摩尔浓度为 0.6 mol/L 时具有最佳的电磁屏蔽性能, 在 30~1500 MHz 内, 电磁屏蔽效能值可达 15 dB, 整理前后棉织物的液态水动态传递综合指数由 5 级降为 2 级, 即整理削弱了棉织物的吸湿速干性能。

关键词: 功能性整理; 聚吡咯; 四氧化三铁; 电磁屏蔽; 棉织物

中图分类号: TS101.923

文献标志码: A

文章编号: 1001-7003(2018)02-0019-06

引用页码: 021104

Study on effect of ferrous oxide and polypyrrole on anti-electromagnetic radiation finishing and electromagnetic shielding property of cotton fabric

YU Zhical^{1ab,2}, HE Hualing², WANG Chaosheng^{1ac}, WANG Huaping^{1abc}, CHEN Ye^{1ac}

(1a. College of Materials Science and Engineering; 1b. Key Laboratory of High Performance Fibers & Products (Ministry of Education); 1c. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China)

Abstract: Ferrous oxide/polypyrrole (PPY)/cotton composite fabric was prepared with two-step process by taking Fe₃O₄ and PPY (polypyrrole) as magnetic loss material and wave absorption material respectively. Firstly, Fe₃O₄ nano-dispersion solution was used to gain Fe₃O₄/cotton magnetic composite fabric by cotton fabric padding and drying. Fe₃O₄/cotton magnetic composite fabric was used as the substrate material, and FeCl₃ and p-toluenesulfonic acid were used as the oxidant and dopant respectively; by to prepare magnetic Fe₃O₄/PPY/cotton electromagnetic shielding composite fabric. The effect of dosages of oxidant, pyrrole and dopant on electromagnetic shielding property of the fabric was investigated in this study. Moreover, the influence of finishing on moisture absorption and quick drying performance of the cotton fabric was also studied. The result shows that the prepared EM shielding fabric has the best electromagnetic shielding property (15dB) in the frequency of 30 - 1500 MHz under the following conditions: mole ratio of FeCl₃·6H₂O to C₄H₅N 1:1, pyrrole concentration 0.6 mol/L. The water dynamic transfer index of cotton fabric declined to Grade 2 from Grade 5 after finishing. In other words, the finishing weakens overall moisture absorption capability of cotton fabric.

Key words: function finishing; polypyrrole; ferrous oxide; electromagnetic shielding; cotton fabric

收稿日期: 2017-06-17; 修回日期: 2017-12-21

基金项目: 国家科技部重点研发计划项目(2016YFB0302900); 国家青年科学基金项目(51703021); 上海市浦江人才支持计划项目(16PJ1400500); 辽宁省自然科学基金计划项目(20170520400)

作者简介: 于志财(1983—), 男, 博士, 主要从事电磁防护面料设计与制造的研究。通信作者: 陈焯, 副教授, chenye@dhu.edu.cn。

随着现代电子设备小型化、高度集成化的迅猛发展,人类所处的电磁环境越来越复杂。大量科学证据表明,长期暴露在电磁辐射的环境下容易导致人体新陈代谢紊乱、身体免疫力下降、皮肤粗糙等,甚至诱发白血病及各类癌症^[1-4]。为减少电磁波辐射危害,实现自我保护,各种电磁屏蔽材料的研发成为热点。在人体防护方面,穿着具有电磁屏蔽功能的服装是切实可行的。目前,防电磁辐射服装面料主要分为金属纤维混纺织物、金属涂层与导电高分子复合织物两大类。相对于金属复合织物而言,利用导电高分子织物设计制造的电磁防护面料在面料保形性、穿着舒适性、吸波特异性等方面更具有优势^[5-7]。

聚吡咯作为典型的结构型导电高分子,可将电磁波能量转化成热能而消耗掉,实现对电磁波的有效吸收,是一种重要的电磁屏蔽材料。聚吡咯是由吡咯单体通过化学氧化并经过“掺杂”之后制备而成,其导电机理为在氧化剂存在条件下,吡咯单体的含氮五元杂环会失去一个电子,形成阳离子自由基然后通过相互碰撞形成高聚体,并通过内部共轭 π 电子的转移实现导电功能。根据吸波材料的电磁损耗机理,性能优良的吸波材料需要同时具有较好的电损耗与磁损耗。由于聚吡咯磁损耗很小,因此仅利用聚吡咯整理的电磁屏蔽织物防护效果不理想,且存在对电磁波吸收率低、频带窄等缺点^[8-9]。

Fe_3O_4 作为一类传统的吸波材料,是一种兼有复磁导率与复介电常数的双复介质,对电磁波可同时产生磁损耗与介电损耗,在磁损耗方面主要来源于铁磁共振。棉织物作为一种重要的电磁屏蔽基材,具有穿着舒适性的特点。因此,在棉纤维表面同时负载纳米磁性 Fe_3O_4 粒子与聚吡咯导电高分子,理论上可赋予棉织物良好的电磁损耗特性,有望制备出吸收率高、频带宽、材质轻的电磁屏蔽面料。基于以上分析,本研究采用两步法工艺将纳米四氧化三铁与聚吡咯先后整理于棉织物上,重点考察整理过程中各影响因素对电磁屏蔽效能的影响。

1 实验

1.1 材料

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ 吡咯单体 CP、 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ 对甲苯磺酸 AR、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 六水三氯化铁 AR、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 无水乙醇 AR(国药集团),10~20 nm 30% 固含量的 Fe_3O_4 纳米四氧化三铁分散液(阿拉丁),平纹纯棉织物平方

米质量 $121\text{g}/\text{m}^2$ (市售)。

1.2 仪器

恒温振荡箱(江苏金坛市宏华仪器厂),电子天平(梅特勒-托利多有限公司),烘箱(上海笃特科学仪器有限公司),恒温水浴锅(国华电磁有限公司),MS46322 型矢量网络分析仪(安立通讯科技有限公司),EM-2107A 型测试夹具(美国测电技术有限公司),M290 型 MMT 液态水分管理测试仪(锡莱亚太拉斯有限公司),ZB3020K 型恒温加热平台板(正邦电子设备有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 棉织物前处理

将棉织物浸入处理液体中($4\text{g}/\text{L}$ Na_2CO_3 , $2\text{g}/\text{L}$ 净洗剂),在温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 30 min,再用冷水洗涤, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干待用。

1.3.2 Fe_3O_4 /聚吡咯/棉复合电磁辐射防护织物制备

将预处理的棉织物浸渍在纳米 Fe_3O_4 分散液中 5 min(浴比 1:30),二浸二轧(轧余率 100%),取出后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干。再将样品浸入一定摩尔浓度的吡咯单体水溶液中($0.2\sim 0.8\text{ mol}/\text{L}$),并置于 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温振荡箱中 1 h,使棉纤维充分吸附吡咯单体。然后在振荡条件下将配置好的 FeCl_3 和对甲苯磺酸溶液缓慢滴加进去,滴毕继续氧化反应 2 h,使吡咯在棉纤维及三氯化铁上通过原位聚合形成聚吡咯导电高分子层。最后将已整理的织物分别用乙二醇与去离子水洗净,并进行恒温干燥,获得 Fe_3O_4 /聚吡咯/棉电磁屏蔽复合织物。

1.3.3 电磁屏蔽性能测试

依据国际规范标准 ASTM D4935—1999《平面材料的屏蔽效应的试验方法》,采用同轴传输线法对整理的棉织物进行电磁屏蔽效能测试。测试设备主要由 MS46322 型矢量网络分析仪与 EM-2107A 型固定夹具组成,测试样品尺寸为直径 133 mm 圆形,根据测试标准电磁波测试频率范围为 $30\sim 1500\text{ MHz}$ 。为保证实验结果的准确性,测试前样品需预先在标准大气环境中(温度 $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 $65\% \pm 5\%$)静置 24 h,测试系统如图 1 所示。

1.3.4 吸湿速干性能评定

本研究采用 M290 型液态水分管理测试仪(MMT)来测试整理前后织物对液态水分的动态传递能力,使用 AATCC195—2011《纺织织物液态水分管理标准》评价织物的吸湿速干性能。MMT 仪器对织

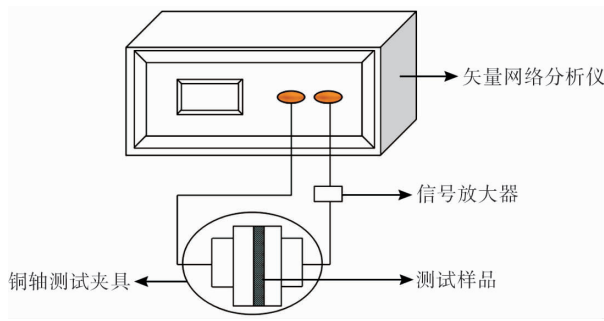


图 1 屏蔽效能测试装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of shielding effectiveness device

物的测试指标包括底层/表层浸湿时间、底层/表层吸水速率、底层/表层最大浸湿半径、底层/表层液态水分扩散速度、累计单向传递能力及整体液态水分管理测试能力。该仪器主要核心部件由上下两组同心的传感器组成。测试开始时,在规定的时间内仪器将向被测试织物上表面滴加(0.2 ± 0.01 g)生理盐水(9 g/L NaCl 溶液),用以模拟人体排出汗液的过程。液态水与织物接触后,将会沿着织物的上表面向四周及下表面转移。当传感器接触到浸湿织物的表面时,由于电阻的变化传感器将记录液态水分动态传递情况,得到溶液的浸湿、转移和扩散等数据,从而量化表征织物的单向导湿性能,综合评估织物对液态水分的动态管理能力及吸湿速干性能^[10]。实验所用的液体水分管理测试仪如图 2 所示。



图 2 液态水分管理测试仪

Fig. 2 Schematic diagram of shielding effectiveness device

2 结果及分析

2.1 Fe₃O₄/聚吡咯/棉复合织物外观形态及屏蔽效能

图 3 为分别经过 Fe₃O₄ 与 Fe₃O₄/聚吡咯整理的棉织物外观图。从图 3 可以看出,经过 Fe₃O₄ 纳米分散液处理的棉织物表面呈深褐色,然后继续通过

原位聚合反应在整理完毕的 Fe₃O₄/棉织物上沉积,聚吡咯导电高分子制备的 Fe₃O₄/聚吡咯/棉复合织物呈现黑色。分析原因,主要是吡咯单体与氧化剂通过原位聚合生成的聚吡咯其本身为黑色,从外观上也直接证明了聚吡咯的存在。

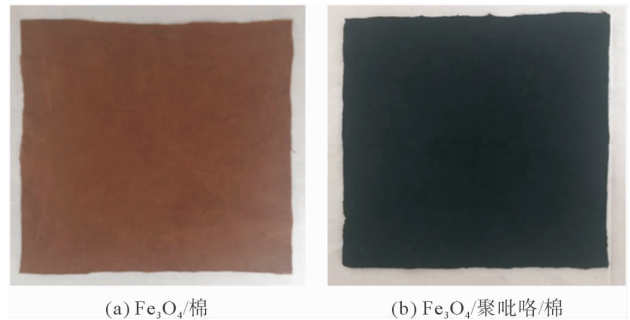


图 3 整理织物的外观形态

Fig. 3 Appearance of finished cotton fabric

图 4 为 Fe₃O₄/棉与 Fe₃O₄/聚吡咯/棉复合织物的电磁屏蔽效能值。由图 4 可知,Fe₃O₄ 与聚吡咯对电磁波都具有一定的屏蔽能力,尤其经 Fe₃O₄/聚吡咯整理过的棉织物的电磁屏蔽可达 6 dB,且具有防护频带宽的特点。利用吸波材料制备的 Fe₃O₄/聚吡咯/棉复合制备对电磁波具有吸收和拓展频带作用,可以用来克服目前反射式屏蔽材料的不足,通过协同发挥各材料的吸波特性,达到对不同频率段电磁波的屏蔽效能起到平衡及提高作用。

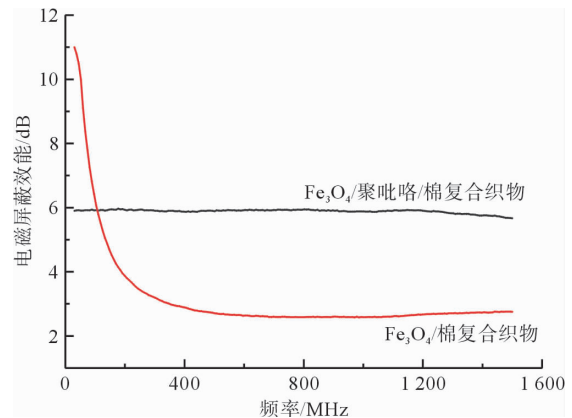


图 4 Fe₃O₄/棉与 Fe₃O₄/聚吡咯/棉复合织物的电磁屏蔽效能值

Fig. 4 EM shielding values of Fe₃O₄/cotton and Fe₃O₄/polypyrrole/cotton fabrics

2.2 吡咯摩尔浓度对电磁屏蔽效能的影响

以 Fe₃O₄/棉织物为基材,在三氯化铁摩尔浓度为 0.2 mol/L,对甲苯磺酸摩尔浓度为 0.2 mol/L,反应温度为 5 °C 条件下,考察了吡咯摩尔浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8 mol/L 时对电磁屏蔽性能的影响,

结果见图 5。

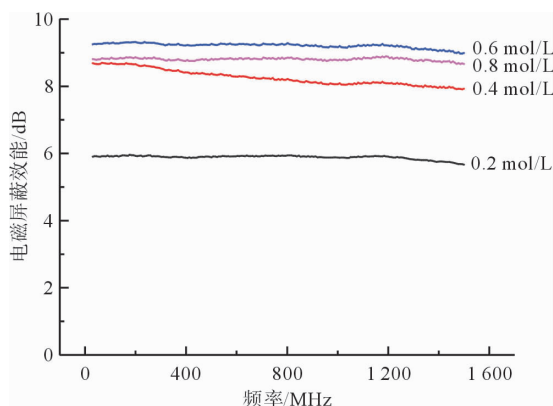


图 5 吡咯单体摩尔浓度对电磁屏蔽的影响

Fig. 5 Effect of pyrrole concentration on EM shielding value

从图 5 可以看出,随着吡咯单体摩尔浓度的增加,棉织物的整体电磁防护效果得到提高,在吡咯单体摩尔浓度为 0.6 mol/L 时电磁屏蔽效能值达到最大值,继续增加吡咯单体摩尔浓度屏蔽值反而下降。分析认为,增加吡咯单体摩尔浓度不仅可在纤维表面形成连续的聚吡咯薄膜,而且在纱线内部形成立体分布的聚吡咯高分子,在棉织物内部形成互穿的导电网络,进而增加了织物的导电性提高了电磁屏蔽效能。当吡咯摩尔浓度为 0.8 mol/L 时,电磁屏蔽效能值反而下降,这主要是因为较高摩尔浓度的吡咯单体可在织物上形成过多的不溶性的聚吡咯沉淀物,造成链的有序性及共轭度下降,织物表面电阻升高,电磁屏蔽效能也随之下降。因此本研究制备 Fe_3O_4 /聚吡咯/棉复合织物电磁屏蔽面料时,吡咯单体的最佳使用摩尔浓度为 0.6 mol/L。

2.3 氧化剂与掺杂剂摩尔浓度对电磁屏蔽效能的影响

以 Fe_3O_4 /棉复合织物为基材,在吡咯单体摩尔浓度为 0.6 mol/L,反应温度为 5 °C,三氯化铁与对甲苯磺酸浓度为 1:1 条件下,考察了催化剂摩尔浓度分别为 0.15、0.2、0.3、0.6 mol/L 时对电磁屏蔽的影响规律,结果见图 6。

从图 6 可以看出,增加氧化剂与掺杂剂的浓度有利于提高电磁屏蔽织物的电磁屏蔽性能。聚吡咯的电磁屏蔽效能与它共轭链的长度、掺杂水平、结构有序程度和微观形貌等密切相关。三氯化铁作为氧化剂,随着 Fe^{3+} 离子浓度的提高,吡咯单体更容易聚合为聚吡咯高分子,并且在聚吡咯分子链内形成载流子迁移通路,使其具备一定的导电特性。对甲苯磺酸在此反应中主要作为参杂剂,其目的是使形成

的聚吡咯导电高分子的共轭结构产生一定程度的缺陷,在聚合物链上通过移走或插入电子来提高导电高分子物的导电能力,从而提高电磁屏蔽性能。研究中发现,三氯化铁与对甲苯磺酸的摩尔浓度为 0.6 mol/L 时,电磁屏蔽值可达 15 dB 左右。同时,在制备 Fe_3O_4 /聚吡咯/棉复合织物的过程中,氧化剂与掺杂剂不宜过多,过多的氧化剂会使聚吡咯上的双键被过度氧化破坏共轭体系,从而降低导电特性。

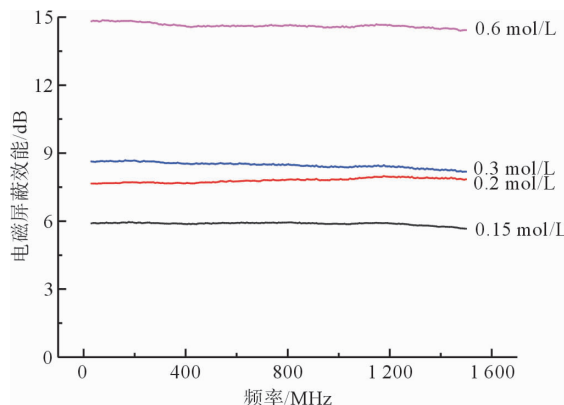


图 6 催化剂摩尔浓度对电磁屏蔽效能的影响

Fig. 6 Effect of catalyst dosage on the EM shielding value

2.4 Fe_3O_4 /聚吡咯/棉织物的动态水分传递性能

人体运动过程中产生的汗液首先被织物接近皮肤的一面所吸附,然后传递到织物的外侧,经过蒸发进入外界大气环境中,从而保持身体的干爽与舒适。因此,织物的吸湿与导湿能力是影响面料吸湿速干性能的重要指标。为了准确反映整理对织物吸湿速干性能的影响,实验采用液态水分管理测试仪对面料的动态水分传递能力进行评估,用以综合考察织物的吸湿速干性能。整理前后织物动态水分传递性能及性能指标分级见表 1 与表 2。其中液态水动态传递综合指数,是指被测试织物的渗透面的吸水速率、单向传递指数及水分扩散速度的加权值,能够综合评价水分在织物内部的传递与扩散能力。

从表 1 可以看出,与未整理的棉织物相比, Fe_3O_4 /聚吡咯/棉复合织物的吸水速率、液态水在织物上的扩散速率及扩散半径等指标都有不同程度的降低。分析认为,主要是由于 Fe_3O_4 与聚吡咯导电高分子上无吸水性基团,因此沉积在棉织物表面的聚吡咯与 Fe_3O_4 降低了对水分的吸收及运输能力;其次,在棉纤维毛细管内沉积的 Fe_3O_4 及聚吡咯阻碍了水分在毛细管道里的传输,也是降低液体水分扩散速率的另一个重要原因。

表 1 棉织物整理前后液态水分传递性能

Tab. 1 Liquid moisture transfer property of the finished cotton fabric

测试样品	浸湿时间 表层/s	浸湿时间 底层/s	表层吸水速率/ (%·s ⁻¹)	底层吸水速率/ (%·s ⁻¹)	表层最大 值浸湿半 径/mm	底层最大 值浸湿半 径/mm	表层液态水 分扩散速率/ (mm·s ⁻¹)	底层液态水 分扩散速率/ (mm·s ⁻¹)	累计单向 传递能力/ %	动态传 递综合 指数 M
原样	3.089	4.744	50.169	46.424 9	20	20	3.886	3.806 7	276.509	0.835
整理	5.054	9.734	4.730	3.967 7	5	5	1.405	1.242 2	190.799	0.233

表 2 性能指标分级

Tab. 2 The grading of property index

性能指标	浸湿时间 T/s	吸水速率 A/ (%·s ⁻¹)	最大浸湿 半径 R/mm	液态水扩散速度 S/ (mm·s ⁻¹)	单向传递 指数 O	动态传递综合 指数 M
1 级	≥120	0~9	0~7	0~0.9	<-50	0~0.19
2 级	20~119	10~30	8~12	1.0~1.9	-50~99	0.20~0.39
3 级	5~19	30~50	13~17	2.0~2.9	100~199	0.40~0.59
4 级	3~5	50~100	18~22	3.0~4.0	200~400	0.60~0.80
5 级	<3	>100	>22	>4.0	>400	>0.80

注: 浸水面与渗透面分别分级; 其中 5 级最好, 1 级最差。

为了能够更加形象直接地了解所制备的 Fe₃O₄/聚吡咯/棉织物对液态水分的动态传递情况, 本研究采用了水分动态传递等级综合评价表对其进行综合评价, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 经整理后的电磁屏蔽织物对动态水分传递能力的各个指标等级都要小于未整理的棉织物, 整理前后棉织物的动态传递综合指数从 5 级降为 2 级, 从吸湿速干的角度来讲对织物的影响是比较严重的。因此, 对棉织物的防电磁辐射整理过程中应兼顾电磁防护特性与吸湿速干性能。

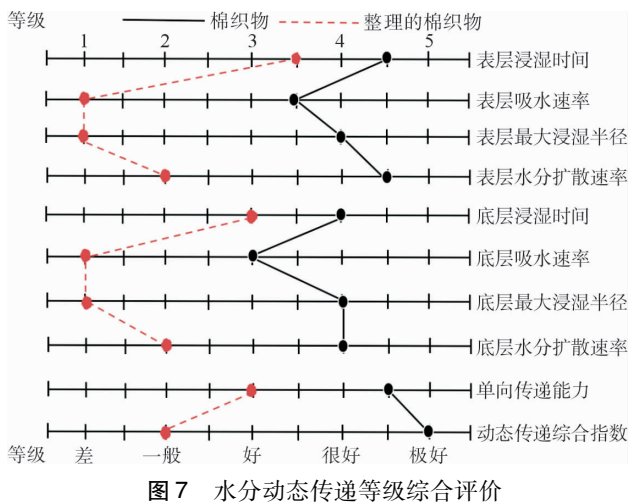


图 7 水分动态传递等级综合评价

3 结论

1) 基于纳米 Fe₃O₄ 与吡咯单体, 设计制备了

Fe₃O₄/聚吡咯/棉复合电磁屏蔽织物, 其具备良好的电磁损耗特性, 不仅提高了对电磁波的吸收率, 而且拓宽了对电磁波的吸收频带。相对于金属复合织物而言, 还具有质轻、穿着舒适等优点。

2) Fe₃O₄/聚吡咯/棉复合电磁屏蔽织物的最佳制备工艺条件: Fe₃O₄ 分散液浴比 1:30, 吡咯单体摩尔浓度为 0.6 mol/L, 三氯化铁与对甲苯磺酸浓度为 1:1, 三氯化铁摩尔浓度为 0.6 mol/L。

3) 经 Fe₃O₄ 与聚吡咯整理棉织物的浸湿时间、水分扩散速率、吸水速率、最大扩散半径等指标相对于未整理的棉织物都有不同程度的下降, 所整理棉织物的动态传递综合指数降低为 2 级。

参考文献:

- [1] 洪杰, 刘梅城, 莫靖昱. 含铁氧体磁性纤维织物的防护性能研究 [J]. 丝绸, 2014, 51(4): 36-40.
HONG Jie, LIU Meicheng, MO Jingyu. Research on protective performance of ferrite magnetic fiber-containing fabrics [J]. Journal of Silk, 2014, 51(4): 36-40.
- [2] 段永洁, 谢春萍, 王广斌, 等. 棉/不锈钢纱线针织物的电磁屏蔽性能研究 [J]. 丝绸, 2016, 53(9): 9-14.
DUAN Yongjie, XIE Chunping, WANG Guangbing, et al. Study on electromagnetic shielding property of cotton/stainless steel yarn knitted fabrics [J]. Journal of Silk, 2016, 53(9): 9-14.
- [3] 李俊, 林俊雄, 汪澜. 聚吡咯/棉复合导电织物的制备 [J]. 印染, 2010(14): 5-7.
LI Jun, LIN Junxiong, WANG Lan. Preparation of polypyrrole/cotton composite conductive fabric [J]. Dyeing

- & Finishing, 2010(14): 5-7.
- [4] DURAN D, KADOGLU H. Electromagnetic shielding characterization of conductive woven fabrics produced with silver-containing yarns [J]. *Textile Research Journal*, 2015, 85(10): 1009-1021.
- [5] YILDIZ Z, USTA I, GUNGOR A. Electrical properties and electromagnetic shielding effectiveness of polyester yarns with polypyrrole deposition [J]. *Textile Research Journal*, 2012, 82(20): 2137-2148.
- [6] FATMA Z E, ISMAIL U A. Electromagnetic shielding effectiveness of polyester fabrics with polyaniline deposition [J]. *Textile Research Journal*, 2014, 84: 903-912.
- [7] HU Jiyong, ZHANG Xiaofeng, LI Guohao, et al. Electrical properties of PPY-coated conductive fabrics for human joint motion monitoring [J]. *Autex Research Journal*, 2016, 16(1): 7-12.
- [8] YILDIZ Z, USTA I. Investigation of the electrical properties and electromagnetic shielding effectiveness of polypyrrole coated cotton yarns [J]. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2013, 2(98): 32-37.
- [9] HEBEISH A, FARAG S, SHARAF S, et al. Advancement in conductive cotton fabrics through in situ polymerization of polypyrrole-nanocellulose composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 96-102.
- [10] TROYNIKOV O, WARDININGSIH W. Moisture management properties of wool/polyester and wool/bamboo knitted fabrics for the sportswear base layer [J]. *Textile Research Journal*, 2011, 81(6): 621-631.