

聚吡咯导电织物的制备及电阻性能表征

张晓峰, 王浩, 胡圣寅

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200040)

摘要: 采用化学聚合法制备聚吡咯导电织物, 研究了其电阻的环境稳定性以及耐洗涤性能。测试结果表明, 聚吡咯导电织物的电阻会随着暴露在环境中的时间延长而增加, 洗涤4 h并没有造成聚吡咯颗粒明显脱落, 但洗涤溶剂与聚吡咯的脱掺杂反应会造成织物电阻的增加。

关键词: 聚吡咯; 导电织物; 电阻; 织物制备; 性能表征

中图分类号: TS101.923

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2018)04-0040-03

Preparation of polypyrrole conductor fabric and characterization of resistivity

ZHANG Xiaofeng, WANG Hao, HU Shengyin

(Shanghai Quality Supervision and Inspection Technology Research Institute, Shanghai 200040, China)

Abstract: The polypyrrole(PPy) conductive woven fabric is produced by in-situ chemical polymerization. The environmental stability and resistance stability to washing of PPy conductive fabric are studied. The test results show that the resistance increases with the exposure time in the environment, and there is no significant loss of PPy flakes on fabric surface after washing for 4 h. But the dedoping reaction between solvent and PPy can increase the fabric's resistance after washing.

Key words: PPy; conductive woven fabric; resistance; fabric preparation; performance characterization

DOI:10.16549/j.cnki.issn.1001-2044.2018.04.012

近年来,以柔性导电织物为传感元件的应变传感器系统因能弥补传统传感系统在便携性以及隐蔽性上的不足,而受到了广泛关注。使用化学聚合工艺制备聚吡咯导电织物,工艺流程简单,同样也被广泛研究。织物电阻是表征聚吡咯导电织物电学性能的基本指标,对于应用于可穿戴人体运动测试系统上的导电织物,其电阻的稳定性非常重要,特别是环境稳定性及耐洗性。因此,本文通过连续测试一段时间内导电织物的电阻变化来研究导电织物电阻的环境稳定性。

1 聚吡咯导电织物的制备

1.1 试验材料

试验所用的基布材料:织物1#,棉/氨93/7包芯纱平纹机织物,经纬纱线密度9.8 tex×9.8 tex,面密度90 g/m²,经纬密900根/10 cm×880根/10 cm。作为对比试验用的基布材料:织物2#,涤/氨93/7包芯纱平纹机织物,经纬纱线密度8.0 tex×8.0 tex,面密度120 g/m²,经纬密360根/10 cm×240根/10 cm。两种织物都经过漂白处理。连接电极的镀银导电纱线电阻率为430 Ω/m,细度为100 D。化学试剂:吡咯,CP,纯度>97%,国药集团产;氧化剂(FeCl₃·6H₂O),AR,上海化学试剂公司产;掺杂剂为葱醌磺酸钠(AQSA),AR,国药集团产;氢氧化钠,AR,上海试剂一厂产。

1.2 聚吡咯导电织物的制备

聚吡咯导电织物的主要制备工序分为碱处理和原位聚合。

在碱处理工序中,将经过漂白处理的织物放入浓度为1 mol/L的NaOH溶液中浸泡1 h。取出后用大量清水冲洗,再用蒸馏水清洗,直至洗液成中性。将清洗好的织物放入温度80℃的烘箱中干燥20 min,使织物充分干燥。

在原位聚合工序中,将烘干好的织物浸入吡咯与AQSA的混合溶液中,在温度为0℃的冰浴中浸渍1 h,使织物充分吸收吡咯。其中,吡咯的浓度为0.12 mol/L, AQSA的浓度为0.01 mol/L。然后,将浓度为0.18 mol/L的FeCl₃溶液用滴定管滴入织物与吡咯的混合溶液中。滴定完毕后,将反应溶液放入温度为0℃的冰浴中充分反应2 h,使织物吸附聚吡咯以获得良好的导电性能。然后,将试样取出用蒸馏水冲洗,直至蒸馏水中无黑色颗粒状物质。接着将试样放入温度80℃的烘箱中干燥20 min。

2 导电织物的电阻测试

依据标准AATCC76—1989《织物的电阻试验方法》,采用PROVA901型数字万用表,并使用自制的特殊平行铜电极夹板进行织物表面电阻的测试,测试装置见图1。根据测量得到电阻 $r(\Omega)$,计算其电阻值 $R(\Omega/\text{sq})$,见式(1)^[1]:

收稿日期: 2017-09-16

作者简介: 张晓峰(1990—),男,在读硕士研究生,主要从事纺织品检测工作。

$$R = r \times \frac{W}{D} \quad (1)$$

式中: r ——数字万用表所测得的电阻值, Ω ;

W ——织物宽度,mm;

D ——平行铜电极夹板间的距离,mm

3 导电织物的环境稳定性

聚吡咯导电织物的环境稳定性是指将聚吡咯导电织物置于大气环境中,连续测试一段时间内织物电阻的变化。以图1所示的测试装置来测试织物的电阻。将同一批次的3块聚吡咯导电织物置于大气环境中,在一个月內每隔48 h测试3块织物的电阻值,并求其平均值。



图1 织物表面电阻测试装置示意图

4 导电织物的耐洗性

聚吡咯导电织物的耐洗性主要以导电织物在洗涤过程中聚吡咯是否会脱落来表征,如果在反复洗涤过程中没有发生聚吡咯的脱落,则说明聚吡咯导电织物有很好的耐洗性。

4.1 试验方案

试验方案主要参考 GB/T 3921—2008《纺织品色牢度耐皂洗色牢度》和 GB/T 12490—2014《纺织品色牢度试验耐家庭和商业洗涤色牢度》两个标准进行设计。试验以磁力搅拌器代替国标中的钢杯,洗涤剂为蓝月亮洗衣液,将3块尺寸为6 cm×5 cm的聚吡咯导电织物放入洗涤剂溶液中进行洗涤。

4.2 与国标测试参数比较

聚吡咯脱落试验参数与 GB/T 12490—2014(A1S方法)参数的对比如下:GB/T 12490—2014(A1S方法)中的洗涤剂质量浓度为4 g/L,试液体积为150 mL,温度40℃,转速40 r/min,时间0.5 h;聚吡咯脱落试验方案中的洗涤剂质量浓度为26.7 g/L,试液体积为150 mL,温度22℃,转速22 r/min,时间4 h。

试验中洗涤液质量浓度按照4 g/150 mL配置,因此质量浓度达到26.7 g/L,是国标的6.7倍。国标中钢杯的转速为40 r/min,而磁力搅拌器转速范围为100~1 500 r/min,试验采用的是中速,转速应该大于400 r/min,是国标的10倍以上。国标要求洗涤温度为40℃,由于磁力搅拌器没有温控功能,因此只能在室温下进行试验。国标测试时间为0.5 h,由于试验过程中的解吸附作用和摩擦作用,经一次单个试验,试样所造成的褪色和沾色非常接近一次家庭和商业洗涤。而本试验测试时间为4 h,是国标的8倍,接近8次洗涤过程。

4.3 检测方法

4.3.1 紫外分光光度法

聚吡咯难溶难熔,需要进行特殊处理才能溶解。文献[2]中通过紫外分光光度计对浸泡过聚吡咯膜的酸性以及碱性溶液进行扫描,测试结果表明,在403 nm和609 nm波长处均出现聚吡咯的吸收峰。因此通过洗涤过程中溶液的紫外扫描图谱变化,可以观察到是否有聚吡咯脱落。如果在上述两波长附近出现吸收峰则说明洗涤过程中发生了聚吡咯的脱落。同时观察溶液中是否有黑色碎屑。

4.3.2 纸巾吸干

国标中用灰色色卡来评定试样的沾色。本试验每隔1 h将3块聚吡咯织物取出,分别用纸巾吸干,观察纸巾上是否有脱落的黑色聚吡咯碎屑。

4.3.3 电阻测试

聚吡咯脱落必然会造成织物的电阻增大。因此通过使用万用表测试洗涤前后聚吡咯织物的电阻变化,可知是否有聚吡咯脱落或聚吡咯导电网络的破裂。

5 结果与讨论

5.1 导电织物的电阻测试

将聚合之后的聚吡咯导电织物修剪成尺寸为6 cm×5 cm的织物,采用图1所示的方法对导电织物的电阻进行测试。夹持方式保证 D 、 W 都为5 cm,则万用表显示的数值即为织物的电阻值。测试5块导电织物,其电阻值见表1。

表1 织物表面电阻值 (Ω/sq)

项目	1	2	3	4	5	平均值	
织物1 [#]	经向	92.236	91.827	91.387	93.026	92.421	92.179±0.62
	纬向	85.476	87.732	88.332	90.114	89.573	88.245±1.82
织物2 [#]	经向	102.036	104.625	102.463	103.137	102.830	103.018±0.99
	纬向	96.352	98.523	98.821	100.341	99.836	98.775±1.54

5.2 导电织物的环境稳定性

以织物1[#]经向电阻为例,测试了聚吡咯原位聚合棉氨平纹导电机织物在33 d内的电阻值变化,见图2。

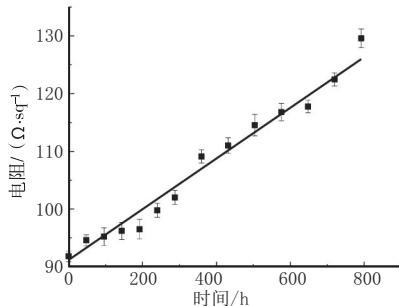


图2 聚吡咯导电机织物电阻环境稳定性

从图2可以看出,将聚吡咯导电机织物置于大气环境中,其电阻会随着时间增加而逐渐增大,经过33 d之后其电阻增加了约40%,且呈现线性变化趋势。这是因为空气中的氧气渗透聚吡咯膜,并与聚吡咯主链发生反应,破坏了主链的结构,导致聚吡咯不稳定。其反应过程见式(2)、(3):



式中:A——掺杂的阴离子;

B——OH⁻

因此,为了应用于可穿戴监测系统,聚吡咯导电织物需要经过封装处理。如采用透气导湿膜对导电织物进行封装,以阻隔聚吡咯膜与氧气的接触,从而保证导电织物的电阻稳定性。

5.3 导电织物的耐洗性

5.3.1 紫外扫描结果

将以织物1[#]为基布聚合生成的聚吡咯导电织物置于洗涤溶液中,洗涤4 h后的溶液紫外光谱图见图3。

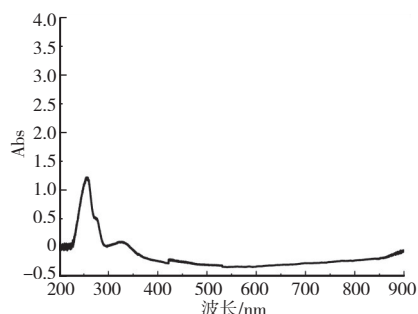


图3 经过4 h洗涤后溶液的紫外光谱图

从图3可以看出,在403 nm和609 nm附近并没有出现吸收峰。这说明经过4 h洗涤后,导电织物上的聚吡咯没有出现明显的脱落。

5.3.2 纸巾吸干试验

每经过1 h洗涤以后,分别用纸巾将3块聚吡咯织物上的液体吸干。以1[#]导电织物为例,4 h洗涤以后纸巾上没有黑色碎屑。因此,可以认为在4 h的洗涤过程中,聚吡咯没有脱落。

5.3.3 电阻测试

洗涤前后3块聚吡咯导电织物经向的电阻值变化见表2。

表2 洗涤前后织物经向电阻的变化

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]
洗涤前	82.6	81.2	85.5
洗涤后	90.2	92.5	94.3

从表2可知,经过4 h洗涤后,聚吡咯导电织物的电阻都有一定程度的增加,但从紫外扫描结果以及纸巾吸干试验结果看却没有发现聚吡咯的脱落。图4为织物洗涤前后放大3 000倍的电镜图。

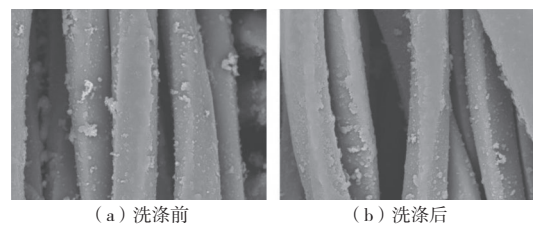


图4 聚吡咯导电机织物洗涤前后SEM图

从图4可以看出,纤维表面的聚吡咯膜结构在洗涤4 h后与洗涤前相比并没有明显的变化,因此,电阻增加不是洗涤过程中的机械作用破坏聚吡咯膜的结构而引起的。

洗涤剂为中性溶液,聚吡咯在中性以及碱性溶液中长时间浸泡会发生聚吡咯的脱掺杂反应,从而破坏聚吡咯的导电性^[3],导致其电阻增加。因此,在经过4 h洗涤后,由于溶剂与聚吡咯发生了脱掺杂反应,使得聚吡咯导电织物电阻增大。

综上所述,采用上述工艺条件制备的聚吡咯导电织物,聚吡咯与织物有着很好的附着牢度,在洗涤过程中不会造成聚吡咯的明显脱落。但是,在洗涤过程中聚吡咯与溶剂之间的反应会使导电织物的电阻略微增加,因此,聚吡咯导电织物应采用偏酸性洗涤剂进行洗涤。

6 结语

本文评价了采用化学聚合法中原位聚合法所制备的聚吡咯导电织物的织物电阻、电阻的环境稳定性以及电阻的耐洗性,得出如下结论:

(1)以AQSA为掺杂剂、FeCl₃为氧化剂,经原位

☞(下转第61页)

后导入三维打印机,得到如图12所示的六角形三维打印几何模型。

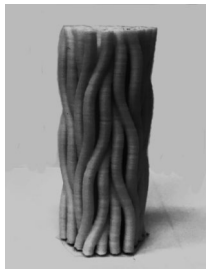


图12 优化后的六角形三维打印几何模型

2.4 六角形编织几何结构的划分

为了分析编织物的几何结构,一般会使用单胞体(unit cell)对编织物的微观结构进行定义。通常按照织物轴向由内到外把织物划分为内部单胞、表面单胞和角单胞,单胞体的形状多为正六面体^[5]。对于本例中的六角形编织物而言,由于其几何结构的对称性和重复性,可以依照图13(a)六边形虚线线框所示,用六边形棱柱来划分单胞体。于是有图13(b)和图13(c)所示的两种单胞体,每个单胞体中各有6根纱线段,纱线与z轴夹角 θ 为编织角。

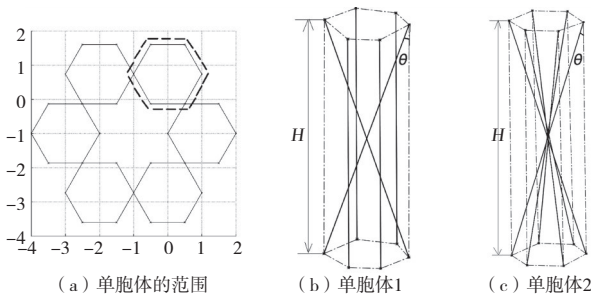


图13 六角形编织物中单胞体的划分

本例中的六角形编织物含30根编织纱,截面形状

为圆形,因此用六边形棱柱划分单胞体较为方便,如果利用六角形编织技术来织造其他截面形状的织物,是否适宜用六边形棱柱来划分单胞体仍需探讨。

3 结 语

本文探讨了三维打印技术辅助构建六角形编织物几何结构的可行性,通过坐标变换和三维打印的方法对一种编织物的几何结构进行了构建和优化。三维打印技术在模型成形方面的快速性和便捷性,为编织物几何模型的构建提供了一条新颖的路径。基于编织物单胞体理论,两种六边形棱柱的单胞体被定义,可以以此为基础分析预测六角形编织物的力学性能。今后亦可以利用三维打印的方法,对其他几何形状的六角形编织物的结构进行研究。



参考文献:

- [1] SCHREIBER F, THEELEN K, SCHULTE S. 3D-hexagonal braiding: possibilities in near-net shape preform production for lightweight and medical applications: 18th International Conference on Composite Materials [C]. Korea; 2011.
- [2] TSUZUKI M, KIMBARA M, FUKUTA K. Three-dimensional fabric woven by interlacing threads with rotor driven carriers: 5067525 [P]. 1991-11-26.
- [3] SCHREIBER F, KO F K, YANG H J, et al. Novel three-dimensional braiding approach and its products: 17th International Conference on Composite Materials [C]. Edinburgh; 2009.
- [4] QUAN Z, LARIMORE Z, WU A, et al. Microstructural design and additive manufacturing and characterization of 3D orthogonal short carbon fiber/acrylonitrile-butadiene-styrene preform and composite [J]. Composites Science and Technology, 2016(126): 139-148.
- [5] DU G W, KO F K. Unit cell geometry of 3-D braided structures [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1993, 12(7): 752-768.

(上接第42页)

化学聚合方法制备聚吡咯导电织物时,棉/氨/涤/氨平纹可以采用相同聚合工艺,所获得导电织物导电性能良好。

(2) 经原位聚合法制备的聚吡咯导电织物的导电性能随着在大气环境中的暴露时间增加而线性下降,在大气环境中33 d后,其电阻增加约40%。

(3) 经原位聚合法制备的聚吡咯导电织物的聚吡

咯与织物有着很好的附着强度,但洗涤过程中溶剂与聚吡咯的脱掺杂反应会造成织物电阻的增加。



参考文献:

- [1] 郑志然. 织物的电阻试验方法(AATCC 试验方法 76-1975) [J]. 山东纺织科技, 1978, 19(3): 49-50.
- [2] 薛晓康. 聚吡咯薄膜的电化学制备和性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
- [3] 李永舫. 导电聚吡咯的研究 [J]. 高分子通报, 2005(4): 51-57.

保 护 地 球 人 人 有 责