

纳米管状聚苯胺织物涂层与导电及微波屏蔽性能

王进美^{1,2}, 朱长纯¹, 李毅³, 胡军岩³

(1. 西安交通大学 电子与信息工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 西安工程科技学院 纺织与材料学院, 陕西 西安 710048; 3. 香港理工大学 纺织制衣学系, 香港)

摘要 利用所合成的纳米管状聚苯胺, 采用 Mini-tab DOE 多因子优化分析实验方法, 通过选择纳米管状聚苯胺与普通盐酸掺杂聚苯胺混配比、碳纳米管掺杂剂用量、有机粘合剂用量、织物涂层用量 4 个因数对涂层织物的表面比电阻进行优化实验, 确定了合理的织物涂层整理剂配方。利用对整理剂用量的单因数工艺实验, 对涂层织物的表面比电阻和微波屏蔽性能进行了分析, 优化涂层织物的最低表面比电阻使之达到 16Ω , 整理后织物的导电性大大提高。利用波导管法测试整理后织物的微波段电磁屏蔽效能, SE 值为 48 dB。该整理技术对开发抗电磁波、导电、抗静电、电热纺织服装产品具有重要的实际意义。

关键词 碳纳米管; 纳米管聚苯胺; 涂层整理; 导电织物; 抗电磁波

中图分类号: TS 157 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)04-0010-04

Coating for fabrics with nano tube-PANIs and the properties of conducting and shielding microwave

WANG Jin-mei^{1,2}, ZHU Chang-chun¹, LI Yi³, HU Jun-yan³

(1. School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shanxi 710049, China;
2. Faculty of Textile and Material, Xi'an University of Engineering Science & Technology, Xi'an, Shanxi 710048, China;
3. Institute of Textile and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract The perfect coating agents were prepared by use of the Mini-tab DOE analysis experiment with the ratio of nano-tube PANIs and the hydrochloric PANIs the dosage of CNT adulterant, the dosage of bonds and the dosage to fabric. The four factors were analyzed by testing the surface resistant of the coating fabric. The lowest surface resistance of coating fabric is 16Ω , the highest SE (shielding effectiveness of microwave) is 48 dB, according to a series of coating technique experiments on single factor, the dosage of agent. So the conductivity and SE of the fabric was improved greatly, the techniques have important applications in development of the anti-electromagnetic wave, conducting electricity, anti-electrostatics, electronic warm fabric or costume.

Key words CNTs; nano tube PANIs; coating treatment; conducting fabric; anti-electromagnetic wave

聚苯胺是一种导电高聚物材料, 因为其具有优异的易掺杂、易制备及导电性和环境稳定性高等特性, 在许多领域都得到广泛研究和应用^[1-3]。利用不同制备方法得到的聚苯胺的形态并不相同, 且存在非常大的差异。在一般条件下合成的聚苯胺为球形颗粒, 呈不规则、多分散团聚体结构。Vincent 等人利用各类水溶性的聚合物如聚乙烯甲醚、聚乙烯醇、甲基纤维素为稳定剂合成出米粒状、面条状的聚苯胺^[4]。Yang C Y 等人利用十二烷基苯磺酸钠 (DBSA) 作为乳化剂和掺杂剂, 通过乳液聚合合成了纤维状的聚苯胺^[5]。人们尤为关注的是管状聚苯胺的合成, 因为一维结构使其分子具有“类似金属”的

导电特性, 并且因为克服了金属岛的结构缺陷, 使得材料的导电性能大大提高。同时该材料对微波具有较强的吸收和屏蔽作用。因此, 在电磁波屏蔽材料的应用方面也具有广泛的前景。

为积极开发具有导电、抗电磁波功能的纺织产品, 近年来开展了一系列相关的研究工作。在前期研究中, 通过对碳纳米管进行的纯化和化学切割实验形成开口状态碳纳米管, 利用开口碳纳米管作为模板与苯胺单体混合, 并进行氧化聚合形成纳米管状的聚苯胺。本文利用所合成的聚苯胺-纳米管复合材料, 通过对普通无定形聚苯胺、掺杂碳纳米管、有机粘合剂、整理材料用量等因数进行 Mini-tab 优

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60036010); 陕西省教育厅产业化培育项目 (02JC14); 香港技术创新基金项目 (K. 14. 37. ZP10)。

作者简介: 王进美 (1964-), 男, 副教授, 在读博士。研究领域包括纺织功能材料与纳米技术、特种动物纤维加工等。

化工艺实验,形成性能优异的导电、抗电磁波整理剂,将该整理剂应用于导电、抗电磁波织物的涂层整理,取得了很好的应用效果。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

1.1.1 纳米管状聚苯胺 墨绿色膏状物,微观形态为管状结构,内径为3~20 nm,外径为30~40 nm,自备合成。

1.1.2 普通盐酸掺杂聚苯胺 紫绿色膏状物,微观形态为无定形态,自备合成。

1.1.3 多壁碳纳米管(MWCNT) 黑色粉末,微观形态为碳原子石墨层卷曲的多层管状结构,内径为2~30 nm,外径为5~60 nm,由西安交通大学微电子与微机械研究所制备。

1.1.4 聚丙烯酸酯粘合剂 DICRYLAN GF 由CIBA精化有限公司提供。

1.1.5 整理材料的配置 均采用去离子水。

1.1.6 实验仪器 包括超声波震荡器、涂层装置,均采用常用设备。

1.2 Mini-tab DOE 因子实验分析

为了进行导电和抗微波织物涂层基本工艺分析,确定整理剂配置材料的用量,利用Mini-tab DOE因子实验设计方法进行多因数实验分析。为合理分析纳米管状聚苯胺与普通盐酸掺杂聚苯胺的差异,设置CNT合成的纳米管状聚苯胺与普通盐酸掺杂聚苯胺的不同混配比值为1个因数,另外3个因数分别为掺杂剂用量、粘合剂用量、整理材料用量(o. w. f, %),每个因数按高、中、低3个水平选择,均先按确定的水平称取合成的纳米管状聚苯胺、普通盐酸掺杂聚苯胺、粘合剂及掺杂剂,与确定质量的去离子水混合,经超声波分散处理形成涂层整理剂。然后按确定的整理剂用量进行织物涂层处理,对织物进行烘干后,恒温恒湿(20 °C, 65%)静置48 h。进行织物表面比电阻测试,经软件分析选择涂层整理剂的最佳配方。

1.3 织物涂层整理剂用量实验

按照优化实验方案,配制了稳定的织物涂层整理剂。在不同整理剂用量条件下对织物进行涂层,对涂层织物分别进行表面比电阻、微波屏蔽性能单因数实验分析。实验采用涤纶织物进行涂层整理,整理的工艺流程为:织物试样→涂层整理剂稀释→喷压→涂层→烘干→烘焙→导电、抗微波织物。

1.4 性能测试分析

1.4.1 织物表面比电阻 用质量200 g的2个特制

铜电极,电极的长度为 L (cm),将电极放置在织物的表面,两电极间的间距为 W (cm),利用SUNWA YX-960TR万用表测出电阻 R ,则可计算出织物的表面比电阻 $\rho^{\text{表}}$, $\rho^{\text{表}} = RL/W$ 。 ρ 为导电织物表面的宽度和长度都为1 cm时的电阻(Ω)。

1.4.2 织物微波屏蔽效能SE 电磁波测试采用HELETT PACKKATRD Agilent S-Parameter NETWORK Analyzer 8720ES网络分析仪,测试波导管传输线采用的微波波段为2 250~2 650 MHz^[7]。

$$\begin{aligned} SE &= 20 \times \lg |E_0/E_1| \\ &= 20 \times \lg |H_0/H_1| \\ &= 10 \times \lg (W_0/W_1) \quad (\text{dB}) \end{aligned}$$

式中, E_0, H_0, W_0 和 E_1, H_1, W_1 分别为通过织物前、后(入射和透过)的电场、磁场、电磁能。

2 结果与分析

2.1 工艺优化的DOE实验分析

按照Mini-tab软件实验设计的要求,确定的实验方案与表面比电阻测试结果如表1所示。每个试样烘干后的织物手感和未涂层织物的色泽几乎没有明显改变。

表1 Mini-tab DOE实验方案及表面比电阻测试结果

试样号	聚苯胺 质量比	掺杂碳 纳米管/g	粘合剂 GF/g	对织物涂 层重/%	表面比 电阻 Ω
1	1:0	0.000	0.50	1.0	84.4
2	0:1	0.000	0.50	2.0	2150
3	1:0	0.050	0.50	2.0	16.4
4	0:1	0.050	0.50	1.0	173
5	1:0	0.000	1.00	2.0	151
6	0:1	0.000	1.00	1.0	1030
7	1:0	0.050	1.00	1.0	46.8
8	0:1	0.050	1.00	2.0	1080
9	0.5:0.5	0.025	0.75	1.5	42.4
10	0.5:0.5	0.025	0.75	1.5	36.5
11	0.5:0.5	0.025	0.75	1.5	55.2
12	0.5:0.5	0.025	0.75	1.5	49.2

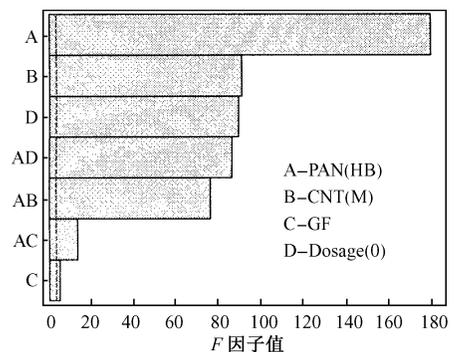


图1 Mini-tab分析直方图

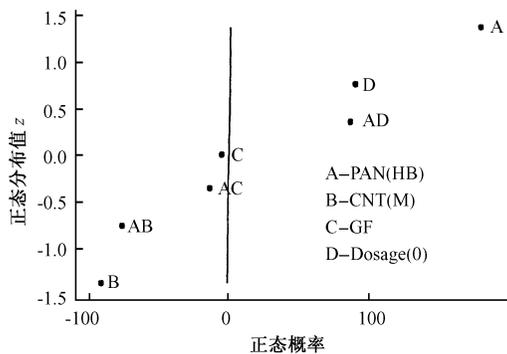


图2 标准概率分布图

应用 Mini-tab 软件对结果进行分析, 所得的直方图、概率分布图如图 1, 2 所示。分析结果表明, 对改性的碳纳米管状聚苯胺/普通盐酸掺杂聚苯胺、掺杂碳纳米管、丙烯酸粘合剂 GF 及整理剂对织物用量 4 个参数, 选择正常使用水平范围内参数值进行对比可见: 聚苯胺是影响最为显著的因素, 碳纳米管掺杂对织物用量次之, 粘合剂的用量影响最小。

2.1.1 聚苯胺材料对织物导电性的影响 图 1 中, 虚线代表了由于实验误差对实验结果影响的临界值, 聚苯胺材料的因子 F 分布值约为 180, 为最显著的影响因素。因此, 实验中对聚苯胺材料的用量选择尤为重要。

实验中聚苯胺采用了纳米管状聚苯胺与普通盐酸掺杂聚苯胺在不同质量比条件下进行混合使用, 在前 8 个试样中, 试样 1, 3, 5, 7 为只采用纳米管状聚苯胺的试样, 其表面比电阻的平均值为 74.65Ω , 最小值为 16.4Ω , 试样 2, 4, 6, 8 为只采用普通盐酸掺杂聚苯胺试样, 表面比电阻平均值为 1108.25Ω , 最小值为 173Ω 。纳米管状聚苯胺在相同用量条件下, 表面比电阻是普通盐酸掺杂聚苯胺的 10%, 说明由于克服了岛结构的缺陷, 纳米管状聚苯胺在应用于织物导电整理时, 具有显著的优越性。

2.1.2 掺杂剂 CNT 用量对表面比电阻的影响 对比试样 3 和 5, 2 和 8 的数据不难发现, 无论采用纳米管状聚苯胺, 还是普通盐酸掺杂聚苯胺, 添加只有聚苯胺质量的 5% 碳纳米管作为掺杂剂时, 涂层织物的表面比电阻将提高 200% 左右, 其原因为碳纳米管材料在混合涂层材料中, 与聚苯胺分子间形成了良好的共轭结构, 有利于电子的输送。这对于实现在低用量条件下达到优异导电性能具有重要的应用意义。从图 1, 2 中看出, 掺杂剂 CNT 的用量在所选水平范围内, 对表面比电阻的影响次于聚苯胺材料, 但它与聚苯胺的交互影响因子显然不容忽视。

2.1.3 粘合剂用量对表面比电阻的影响 粘合剂用量对涂层材料的附着牢度及耐洗性能会产生决定

性的影响。采用的粘合剂通常为高分子材料, 材料交联固化后几乎不导电, 因此从理论上讲粘合剂用量增大, 涂层织物的表面比电阻就会增大。但实验所选择的粘合剂用量较低, 在所选择的用量范围内, 对整体涂层材料的导电性没有产生明显的影响。图 1, 2 也显示在所有因数中, 粘合剂用量对表面比电阻的影响最小。因此, 为保证导电材料与纤维的附着性能, 粘合剂用量可以按高水平选择。

2.1.4 整理剂用量对表面比电阻的影响 整理剂对织物用量以及它与聚苯胺的交互作用因子对涂层织物的表面比电阻均会产生较显著的影响。而对仅仅是粘合剂用量不同的 3, 7 号试样和 2, 6 号试样织物比较可见, 纳米管状聚苯胺材料用量增加 200% 时, 表面比电阻降低到 30%, 而普通盐酸掺杂的聚苯胺用量增加 200% 时, 涂层织物的表面比电阻降低了 50%。说明不同材料间的导电机制并不完全相同。

综合 DOE 实验分析的结果, 确定了最终的整理剂配方: 纳米管状聚苯胺为 30%, 碳纳米管为 6%, 丙烯酸粘合剂为 30%, 去离子水为 34%。

2.2 整理剂用量单因数实验

2.2.1 整理剂用量对表面比电阻的影响 为进一步了解纳米管状聚苯胺材料用于织物涂层整理后, 对织物导电及微波屏蔽性能的影响规律。先用去离子水将所配制的整理剂稀释 5 倍, 然后采用不同对织物的量, 进行对比实验, 结果如图 3 所示。从图 3 中看出, 随着整理剂用量的增加, 织物表面的电导率并非呈线性关系下降, 在 40% ~ 60% 范围内, 表面电导率的变化已非常小。根据金属岛理论^[8], 在用量达到 40% 时, 纳米管状聚苯胺分子的头尾段已可以形成良好的搭接, 因此高于此浓度后, 涂层织物的表面比电阻的增加就比较微弱, 利用对应的盐酸掺杂聚苯胺进行对比实验, 可见在相同用量时, 盐酸掺杂的无定形聚苯胺的电阻率比纳米管状聚苯胺要高 1 ~ 2 个数量级, 这与 DOE 实验的结果基本一致。

2.2.2 整理剂用量对微波屏蔽效应的影响 图 4 为涂层织物微波段电磁波屏蔽性能测试结果。电磁波屏蔽率为 2 250 ~ 2 650 MHz 微波条件下电磁扫描测试的平均值。由此可见, 涂层织物的微波段电磁波屏蔽率与表面比电阻有密切的关系, 表面比电阻越低, 电磁波屏蔽率越高。纳米管状聚苯胺-碳纳米管复合材料涂层织物的微波段电磁波屏蔽效果明显比普通盐酸掺杂的无定形聚苯胺要高得多, 在涂层用量为 60% 时, 织物的平均 SE 值为 48 dB, 而织物的手感等风格几乎不变。纳米管状聚苯胺的优异电

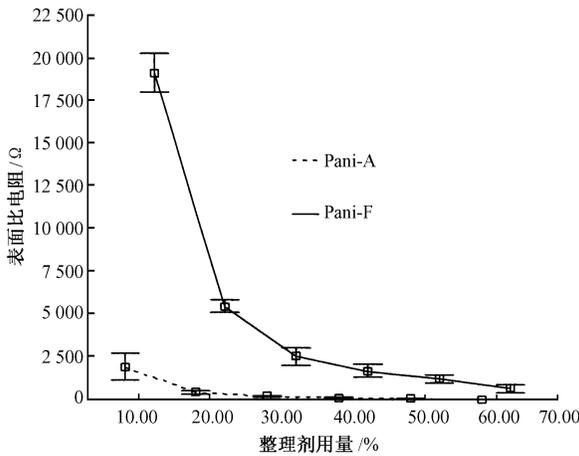


图3 涂层织物电导率测试结果

磁波屏蔽性能与聚苯胺分子的共轭体系的相互作用,使自由电子的数量和运动都明显提高。

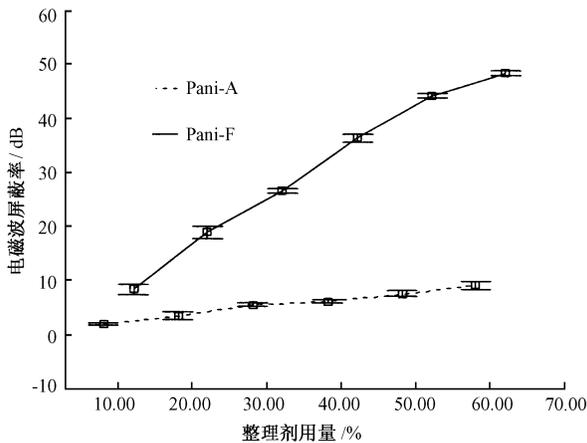


图4 涂层织物电磁波屏蔽性能分析结果

将经优化工艺涂层处理的织物,按 AATCC 标准洗涤 20 次,测试表面比电阻和微波屏蔽性能,结果比洗涤前降低约 5%。因此,该整理剂具有良好的耐水洗性能。

3 结论

1) 利用改性的碳纳米管作为模板,合成的纳米

管状结构聚苯胺导电聚合物用于织物涂层整理,比普通合成的无定形状态的聚苯胺具有更加优异的导电性能和微波屏蔽性能。

2) 将合成的纳米管状聚苯胺聚合物与改性的碳纳米管、有机粘合剂分子进行复配,经过 DOE 优化实验选择,形成了稳定的导电、抗电磁波织物涂层整理剂。该整理剂中纳米管状聚苯胺分子具有很好的化学稳定性,静置 2 个月未发生任何变化。

3) 采用目前生产中常规使用的整理设备和工艺条件,通过单因数实验分析,研究纳米涂层整理剂用量对整理后织物的导电和抗电磁波性能的影响。对整理后织物的导电性进行测试,测得最佳表面比电阻为 16Ω 微波段电磁波屏蔽率为 48 dB。

参考文献:

- [1] Mahito Atobe, Naki Chowdhury, Toshio Fuchigami, et al. Preparation of conducting polyaniline colloids under ultrasonication [J]. Ultrasonics Sonochem, 2003, (10): 77-80.
- [2] Jeevananda T, Siddaramaiah. Synthesis and characterization of ethylene vinyl-acetate/polyaniline blends prepared by emulsion polymerization technique [J]. Polym Engineering and Sci, 2003, 43 (5): 1138-1141.
- [3] 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 63-77.
- [4] Vincent B, Waterson J. Synthesis and characterization of conducting poly (aniline-co-o-aminophenethyl alcohol)s [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1990 16: 683-687.
- [5] Yang C Y, Smith P, Heeger A J, et al. Template-free synthesized microtubules of conducting polymers [J]. Polymer, 1994 36: 1142-1146.
- [6] 李汝勤, 宋钧才. 纤维和纺织品的测试原理与仪器 [M]. 上海: 中国纺织大学出版社, 1995. 320-321.
- [7] 宋月贤. 导电导磁复合聚苯胺电磁参数及吸波性的研究 [J]. 西安交通大学学报, 2002, 6: 32-26.
- [8] Su Ching Iuan, Chern Jin Tsair. Effect of stainless steel-containing fabrics on electromagnetic shielding effectiveness [J]. Textile Research Journal, 2004, 74(1): 51-55.
- [9] 汪澜, 陈文兴, 陈海相. 电磁波屏蔽织物的碱减量对相关性能的影响 [J]. 纺织学报, 2003, 24(3): 61-63.