高性能石墨烯材料在纺织领域的应用进展

梁小玲

(国家知识产权局专利局专利审查协作广东中心,广东 广州 510555)

摘 要:阐述了石墨烯材料在纤维类材料制备、功能性织物以及非织造布的生产等纺织领域的应用情况;综述了纯石墨烯纤维的多种制备方法以及采用聚合物、无机金属和无机非金属与石墨烯混合制备石墨烯复合纤维的研究;概括了石墨烯对织物的功能性研究,包括导电、阻燃、抗菌、抗紫外以及疏水方面的性能;介绍了采用直接浸渍法、自组装法以及真空抽滤法制备石墨烯非织造布,并对石墨烯在纺织领域的发展进行了展望。

关键词:石墨烯;氧化石墨烯;复合纤维;功能织物;非织造布

中图分类号:TS102.4

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2020)07-0026-04

近年来,人们对纺织品的需求不仅局限于日常穿着以及家居装饰的应用,对纺织品的功能性方面也提出了更高的要求,纺织品除了满足在使用期间内的普通价值外,还要具备导电、抗紫外、阻燃、疏水、保健等一种或多种功能。其中,石墨烯材料由于具有优异的电学、光学、热学和力学性能,因而在纺织领域中应用广泛^[11]。本文主要介绍了石墨烯纤维、石墨烯功能织物以及石墨烯非织造产品的主要制备方法及其最新应用进展。

1 石墨烯材料

石墨烯是一种由碳原子以 sp² 杂化方式形成的具有六角形蜂窝状晶格结构的平面薄膜,它是目前已知矿物中厚度最薄的二维材料,2004 年英国曼切斯特大学的 Novoselov 等^[2]采用机械剥离的方法首次获得能稳定存在的单层石墨烯,并因此获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖,继而引发了学者们对该种碳材料的关注。由于石墨烯材料具有独特的光电学性能、机械强度高、光学透明以及比表面积大等特点,其在超级电容器、太阳能电池、燃料电池催化剂和导热/导电/高强复合材料等众多领域中具有广阔的应用前景。但是石墨烯的单原子层片状结构以及层间范德华力和 π一π 相互作用,使粉末形状的石墨烯在使用过程中容易团聚,甚至重新形成厚的石墨片,从而丧失石墨烯的结构特征和优越性能。

氧化石墨烯是石墨烯的含氧衍生物,它与石墨烯

具有相似的二维结构,氧化石墨烯的表面含有一定数量的羟基、羧基、羰基以及环氧基等官能团,因而相对于石墨烯,其具有更好的水溶性和分散性,能够与其他活性基团进行反应,因此也被称作功能化的石墨烯。目前将石墨烯材料制作成纤维状、织物类块状、非织造材料以期发挥出优异的性能引起了国内外研究者的广泛关注[3]。

2 石墨烯材料在纺织领域的应用

2.1 石墨烯纤维的制备

石墨烯容易团聚,在一般溶剂中的分散性较差,如何将石墨烯制备得到宏观可见的纤维类材料的同时,又保留石墨烯独特的优异性能,成为目前开发石墨烯功能纤维的一大难题。石墨烯纤维的制备主要涉及纯石墨烯纤维和石墨烯复合纤维两大类。

2.1.1 纯石墨烯纤维

常用的制备石墨烯纤维的方法是液晶湿法纺丝法。例如,高超等[4]将石墨经过插层氧化得到氧化石墨烯,将高浓度的氧化石墨烯分散在水或有机溶剂中形成取向排列的氧化石墨烯液晶纺丝液后,通过将纺丝液从毛细管中挤出进入凝固液进行凝固、干燥后得到氧化石墨烯纤维,后经化学还原得到石墨烯纤维,所得石墨烯纤维导电性好,力学性能优异,但是由于需要使用凝固浴,且需要交联剂等,因而仍亟待开发简易、环境友好的石墨烯纤维制备工艺。

随着制备石墨烯纤维研究的不断深入,相继出现了不同的方法,如电纺丝法、溶液自组装法、溶胶一凝胶法、干法、高温烧结等方法制备石墨烯纤维。例如,曲良体等[5]将配制成的氧化石墨烯溶液分别作为外层

收稿日期:2020-04-16

作者简介:梁小玲(1988-),女,助理研究员,硕士,主要从事纺织领域专利 审查工作,E-mail;shinravu@163.com。 溶液和内层溶液输入到同轴针头的外层和内层,将外层溶液注射到接收溶液中,得到含水氧化石墨烯中空纤维,干燥后得到氧化石墨烯中空纤维;经还原后可得到石墨烯中空纤维;该方法虽可在不同步骤制得氧化石墨烯和石墨烯中空纤维,但是受限于针头结构等,不适合石墨烯纤维的连续规模化制备。

李景烨等[6]将氧化石墨烯溶液与抗坏血酸等水溶 性还原剂的混合物放入到管状反应器中加热后,氧化 石墨烯还原组装为含水石墨烯凝胶纤维,经干燥得到 石墨烯纤维,实现了在低温、温和的条件下制备出石墨 烯纤维。石高全等[7]将天然石墨粉经过改进的 Hummers 方法氧化得到不同氧化程度、不同缺陷密度的氧 化石墨烯胶体溶液,基于溶胶一凝胶化学的方法,利用 酸化或者温和热退火处理将流动的溶胶状态的氧化石 墨烯分散液转化为粘稠的凝胶态,并进而得到机械强 度良好的石墨烯纤维,由于无需使用凝固浴,制备过程 简单。张兆发等[8]将氧化石墨烯溶液作为纺丝液,采 用干法纺丝直接制备连续干燥致密的氧化石墨烯纤 维,再通过还原得到超高柔韧性的石墨烯纤维,其与湿 纺纺丝相比,没有凝固浴,制备的氧化石墨烯纤维的断 裂伸长率可达 16.17%, 是湿法纺丝制备的 2 倍多,因 而在柔性电极、超级电容器、智能织物方面的应用前景 更广阔。但是上述方法均需要对成型后的氧化石墨烯 纤维进行还原,操作步骤多目复杂,目含氧官能团也难 以完全去除,限制了石墨烯纤维的应用。

苟燕子等^[9]在真空环境和/或惰性气体环境中,对碳化硅纤维进行升温,升温至硅元素分解逸出后保温,纤维内部剩余的碳重新组装形成二维碳结构,从而得到一种石墨烯纤维;其利用已成型的连续碳化硅纤维的结构,因而制得的石墨烯纤维结构均匀、力学性能稳定,且无需对纤维进行还原等操作,可实现石墨烯纤维的连续化规模化生产。

2.1.2 石墨烯与其他基体材料形成的复合纤维

相对于纺制单纯的石墨烯纤维难度较大且性能单一的缺陷,通过开发石墨烯与其他基体材料进行共混获得复合纤维,这更利于石墨烯材料在纺织领域的应用。根据与石墨烯进行混合基体材料的不同,石墨烯复合纤维可分为:石墨烯/聚合物复合纤维、石墨烯/无机金属复合纤维、石墨烯/无机非金属复合纤维3大类。

王宗花等[10]直接将石墨烯加入到海藻酸钠溶液

中得到石墨烯/海藻酸钠纺丝液,通过纺丝得到石墨烯功能化海藻纤维,其综合了石墨烯与海藻酸钠二者的优异性能,具有较高的强度。周晓松等[11]等通过在氧化石墨烯液晶中加入金属纳米线制备得到纺丝液溶胶后,经纺丝、还原得到金属纳米线掺杂的石墨烯复合纤维,其通过金属纳米线的掺杂从而大幅度提高了纤维的电导率。上媛媛等[12]将化学气相沉积的方法制备的碳纳米薄膜浸入氧化石墨烯水溶液中形成混合薄膜,裁剪成条带后,利用水汽对条带润湿,然后在马达带动下扭转成螺旋结构的纤维状,之后进行化学还原得到石墨烯一碳纳米管复合纤维,从而使得复合纤维的拉伸强度大幅度提高。

2.2 石墨烯功能织物的制备

2.2.1 导电石墨烯织物

石墨烯具有优异的导电性能,其电阻率约为10⁻⁶ Ω·cm,是目前已知的电阻率最小的材料^[13],故将其结合到织物表面可以赋予织物优异的导电性能,可用于柔性可穿戴电子产品中。但是石墨烯跟织物基体的结合力较差,物理牢度不高,为了改善石墨烯与织物之间的结合力,汪海映等^[14]采用碱溶液处理织物使其产生部分剥皮现象,然后进行超临界二氧化碳处理以增加织物表面的粗糙度,上述预处理后的织物能够使石墨烯浆料进入织物的内部和溶胀的空隙中,使石墨烯导电织物的功能特性更持久。

2.2.2 阻燃石墨烯织物

石墨烯由于独特的单原子二维片层结构,比表面积大,可在高分子材料中平面覆盖和层层叠加,形成致密的物理隔热层,起到物理隔绝作用,提高高分子材料阻燃性。拜永孝等[15]将石墨烯溶液与无机盐水溶液通过分子组装形成复配体系的阻燃剂,再加入粘结剂得到阻燃整理液后,负载于织物上即得到难燃高分子材料,其极限氧指数在38%~52%之间,远优于目前阻燃剂的性能。

2.2.3 抗菌石墨烯织物

石墨烯可以通过接触细菌的细胞膜使其分解而实现抗菌功能。权衡等[16]将石墨烯分散液与水性高分子树脂乳液、发泡剂等混合制得石墨烯泡沫分散体并用其整理羊绒纺织品,能在不影响羊绒制品独特的柔软、蓬松和回弹手感情况下,赋予其优异的抗菌、保暖等功能。

2.2.4 抗紫外线石墨烯织物

石墨烯能够吸收波长小于 281 nm 的紫外线和反

射波长大于 281 nm 的长波紫外线,故可以作为制备抗紫外织物的整理剂。田明伟等[17]通过层层静电组装的方式使氧化石墨烯和壳聚糖的复合物沉积到棉上,使其具有优良的耐洗性能,且其 UPF 值高达 452。可见,石墨烯是一种极好的用于纺织品抗紫外处理的整理剂。

2.2.5 疏水石墨烯织物

石墨烯具有较强的疏水能力,将其沉积到织物表面可以降低织物表面的自由能,从而制备具有疏水功能的织物。李红强等[18]用含 S-H 基的硅烷偶联剂对氧化石墨烯进行表面改性后,将改性氧化石墨烯和端乙烯基聚二甲基硅氧烷、交联剂和光引发剂搅拌后,采用浸涂法将织物浸泡在混合溶液中,通过紫外光照射,使附着在织物上的改性氧化石墨烯上的 S-H 基与端乙烯基聚二甲基硅氧烷上的 C=C 双键发生巯烯反应形成化学交联层,制得石墨烯基超疏水织物,所制备的织物表面水滴静态接触角大于 150°,且涂层与织物表面的附着力高。

2.3 石墨烯非织造布的制备

石墨烯作为无机碳材料,其与基体之间没有亲和力,可以通过浸渍法、自组装法和真空抽滤法等对非织造布进行改性以实现非织造布的功能化应用,拓宽非织造布的应用范围。

2.3.1 直接浸渍法

浸渍法是制备石墨烯功能性非织造布最简便的方法之一。王罗新等[19]通过将无纺布浸渍氧化石墨烯/聚乙烯醇复合修饰液,经烘干以及氧化石墨烯还原后,原本易溶于水的氧化石墨烯和聚乙烯醇均不溶于水,石墨烯和聚乙烯醇紧密附着于无纺布纤维表面,其避免了化学交联剂或黏合剂的使用,还能赋予无纺布良好的亲水性、抗菌性、抗静电性、吸附性等。

2.3.2 层层自组装法

浸渍法虽然操作简便,但是非织造布对石墨烯材料的吸附能力较弱,为了改善非织造布与石墨烯的结合牢度,通过利用分子间的静电作用进行层与层之间自发缔结、逐层沉积形成自组装膜的静电自组装法是高效制备石墨烯功能性非织造布的方法。魏俊富等[20]将亲水性共聚单体配成接枝液,通过紫外辐照接枝于非织造布上,将上述功能化非织造布浸于氧化石墨烯悬浮液中,通过层层静电自组装的方法制得负载氧化石墨烯的功能化非织造布,其以非织造布作为支

撑框架,具有微米尺度贯穿通道,解决了氧化石墨烯在 水中难以分离的问题,可实现水溶液在贯穿通道间的 自由流通。

2.3.3 真空过滤法

通过抽滤将浓度较高的氧化石墨烯吸附到非织造布表面及其内部是增加石墨烯材料在非织造布上负载量的常见方法。李大伟等[21]将石墨烯等碳材料分散液通过抽滤的方式固定在非织造布基体材料上并作为海水淡化材料使用,这种方法有利于增强石墨烯整理后的功能性。

3 结语

石墨烯材料由于其独特的性能,其对纤维、织物以及非织造布的功能改性已经取得一定进展,但仍然面临着一些问题,如石墨烯的生产成本高,石墨烯纤维的制备工艺复杂,实现连续规模化生产还有一定难度,石墨烯材料在基材上的吸附量低,无法充分发挥其功能性等。然而,石墨烯材料在纺织领域广阔的应用前景是毋庸置疑的,随着对石墨烯材料研究的日益深入,以期能研制出越来越多性能优异的石墨烯智能纺织材料。

参考文献:

- [1] 胡希丽,田明伟,朱士凤,等. 石墨烯在纺织上的应用研究 [J].成都纺织高等专科学校学报,2016,(3): 12-17.
- [2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306:666-669.
- [3] 赵 兵,祁 宁.石墨烯和氧化石墨烯在纺织印染中的应用[J]. 印染,2014,40(5):49-52,59.
- [4] 高 超,许 震.一种高强度宏观石墨烯导电纤维的制备 方法:102534868A[P].2012-07-04.
- [5] 曲良体,姜长城,赵 扬. 一种氧化石墨烯和石墨烯中空 纤维的制备方法:103031618A[P].2013-04-10.
- [6] 李景烨,李吉豪,张伯武,等. 一种石墨烯纤维的制备方法;103966699A「P].2014-08-06.
- [7] 石高全,李 春,张 森,等. 高性能石墨烯膜与纤维及其 凝胶转化制备方法:105174249A[P].2015-12-23.
- [8] 张兆发,陈宇岳,张德锁,等.一种干法纺丝制备的超高柔性石墨烯纤维及其制备方法:108277556A[P].2018-07-13
- [9] 苟燕子,王 浩,王 军. 石墨烯纤维的制备方法: 109056117A[P].2018-12-21.

- [10] 王宗花,赵凯,迟德玲,等. 石墨烯功能化海藻纤维的制备方法:102181961A[P].2011-09-14.
- [11] ZHOU X,GAO C,XU Y, et al. Graphene fiber and preparation method therefor: EP2837716A1[P].2015 02 18.
- [12] 上媛媛,花春飞,王 颖,等. 一种螺旋结构石墨烯一碳纳 米管复合纤维的制备方法:107043962A[P].2017-08-15.
- [13] 张 政,杨雪松,魏秋芳.石墨烯在导电领域的应用研究进展[J]. 当代化工,2014,43(10):2115-2117.
- [14] 汪海映,赖垂林,陈云雷,等. 一种石墨烯导电织物及其制备方法:11037383A[P].2019-10-25.
- [15] 拜永孝,张玉金. 一种难燃高分子材料的制备方法: 110358141A[P].2019-10-22.
- [16] 权 衡,杨明星,毕曙光,等. 一种基于水性高分子树脂的 羊绒纺织品泡沫法石墨烯整理工艺:110485153A「P」.

- 2019 11 22.
- [17] QU L, TIAN M, HU X, et al. Functionalization of cotton fabric at low graphene nanoplate content for ultrastrong ultraviolet blocking[J]. Carbon, 2014,80:565-574.
- [18] 李红强,廖晓凤,曾幸荣,等. 一种石墨烯基超疏水织物及 其制备方法:107858825A[P].2018-03-30.
- [19] 王罗新,段楠楠,王 桦,等. 一种基于石墨烯/聚乙烯醇 修饰的无纺布的制备方法:105002736A[P].2015-10-28
- [20] 魏俊富,田 间,孔志云,等. 一种负载氧化石墨烯的功能 化非织造布、制备方法及其应用:109440459A[P].2019-03-08.
- [21] 李大伟,魏取福,吕鹏飞,等. 一种功能化非织造布海水淡 化材料及其制备方法和应用:107338642A[P].2017-11-10.

Application Progress of High-performance Graphene Materials in Textile Field

LIANG Xiao-ling

(Patent Examination Cooperation Guangdong Center of the Patent Office, CNIPA, Guangzhou 510555, China)

Abstract: The application of graphene materials in the textile field was described, including the production of fiber materials, functional fabrics and non-woven fabrics. The various preparation methods of pure graphene fibers and the preparation of graphene composite fibers by using polymer, inorganic metal and inorganic non-metal were reviewed. The functional research of graphene on fabrics was summarized, including the conductivity, flame retardance, antibacterial activity, ultraviolet resistance and hydrophobic performance. The preparation of graphene nonwoven fabric by direct impregnation, self-assembly and vacuum filtration was introduced, and the development of graphene in the textile field was prospected.

Key words: graphene; graphene oxide; composite fiber; functional fabric; non-woven fabric

(上接第25页)

Effect of Nozzle Pressure and Cloth Belt Position on Pressure Drop Stability of Filter Rod

YUAN Gong-dao, XIE Jian-wei

(Zhuhai Cellulose Fibers Co., Ltd., Zhuhai 519050, China)

Abstract: KDF-2 molding machine was mainly composed of two parts: loosing machine and pipe. The loosing machine loosened the finished silk bundle into a fluffy state, to meet the requirements of making a filter rod of specific specifications. The loose silk bundle was tightened and glued into shape in the pipe. The stability of the filament-bundle through the nozzle and the bong had a great influence on the quality of the filter rod, especially in the process of forming fine sticks. Through analysis of variance, the pressure of the nozzle and the position of the cloth belt during the shaping process of the fine-supported filter rod were studied, and it was found that the position of the cloth belt had no obvious influence on the stability of the filter rod, while the influence of the nozzle pressure was obvious. And the relationship between factors and results was studied by regression model. Finding the optimum processing parameters of the fine-supported rod had certain reference significance for improving the quality of the fine-supported filter rod.

Key words: loosing machine; pipe; nozzle pressure; cloth belt position; filter rod stability