http://pmse.scu.edu.cn

自组装碳纳米管和聚吡咯对羊毛导电性能的影响

付承臣，闫来彬，丁 威，刘贵豪，赖 璐，曹机良
（河南工程学院 化工与印染工程学院，河南 郑州 450007）

摘要：采用羧基化碳纳米管（CNT-COOH）对羊毛织物进行静电自组装，以吡咯（PY）原位聚合法制备聚吡咯（PPY）自组装于羊毛织物表面，得到CNT-COOH和PPY协同导电羊毛织物。研究了CNT-COOH质量浓度、PY体积浓度、自组装顺序对羊毛织物导电性能的影响，测试了导电羊毛织物的耐洗性，并采用扫描电子显微镜（SEM）对CNT-COOH和PPY组装羊毛织物进行了表征。结果表明，当CNT-COOH质量浓度2 g/L、PY体积浓度6 mL/L时，自组装羊毛/CNT-COOH/PPY和羊毛/PPY/CNT-COOH织物均具有较好的导电性，表面电阻值分别为9.22 kΩ/cm和5.42 kΩ/cm；羊毛/CNT-COOH/PPY和羊毛/PPY/CNT-COOH织物经过30次水洗后表面电阻值变化较小，说明自组装羊毛织物的耐洗性好；SEM表征也证实了CNT-COOH和PPY在羊毛织物表面的沉积。

关键词：羧基化碳纳米管；聚吡咯；羊毛；导电；自组装
中图分类号：TS195.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）08-0142-06

随着社会的发展进步，智能可穿戴的研究成为一个新的热点。在智能可穿戴材料中柔性导电材料的研究最为突出，而以纺织材料为基材的柔性导电材料是最理想的智能可穿戴材料。故纺织品的导电整理成为近年来研究的热点[1~3]。在众多纺织品导电介质中有金属导电材料[4,5]（如铜、银等）、无机导电材料（如石墨烯、碳纳米管、炭黑等）和有机高分子导电材料（如聚苯胺、聚吡咯、聚3，4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸钠等）等[6~11]。

羊毛由蛋白质组成，回弹性良好、吸湿性好、亲肤性好，是柔性导电纺织材料的优良基材之一。单一导电介质材料对纺织基材进行导电整理过程中往往存在导电性不佳等问题，故2种或2种以上导电介质的协同导电整理成为研究工作者的选择之一。在众多导电介质中，碳纳米管和聚吡咯（PPY）是常用的导电介质材料。碳纳米管的电荷输运特性极佳，一维的静电学特性也很优良，是半导体电子学研究的热门，而且它是优秀的半导体性载体，成为了场效应晶体管通道的一维纳米材料[12~15]。为改善碳纳米管水中分散性差的缺点，往往对碳纳米管进行改性，制得羧基化碳纳米管（CNT-COOH）和氨基化碳纳米管等衍生物。PPY具有诸多优良性能，特别是电学性能，而PPY导电织物主要是通过化学聚合法在羊毛表面原位生成PPY，PPY与羊毛之间可以形成氢键、范德华力等物理作用。

由于羊毛含有大量氨基，CNT-COOH含有一定数量的羧基，CNT-COOH易于与羊毛的氨基结合，吡咯（PY）在酸性水溶液中具有一定的正电性，故本文以天然蛋白质纤维羊毛为基材，以无机导电材料CNT-COOH和高分子有机导电聚合物PPY为导电介质，通过静电自组装将CNT-COOH吸附于羊毛表面，通过PY原位聚合自组装使PPY固着于羊毛表面，系统研究了组装顺序、CNT-COOH和PY用量对羊毛织物导电性的影响，以期为柔性导电羊毛织物的制备提供借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0166
收稿日期：2022-10-25
基金项目：河南省高等学校重点科研项目（21A540001）；河南省科技攻关计划（202102210239）；河南省2023年大学生创新创业训练计划项目（202311517013）
通讯联系人：曹机良，主要从事导电纺织材料的制备及应用、纺织品染整工艺与理论研究，E-mail：caojiliang301@163.com

纯羊毛机织物:面密度120 g/m^2,市售;羧基化碳纳米管:99%,南京先丰纳米材料科技有限公司;吡咯、过硫酸铵:均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

扫描电子显微镜:Quanta 250型,捷克FEI公司;四探针表面电阻测试仪:SZT-2B型,苏州同创电子有限公司;耐洗色牢度试验机:SW-12A型,温州市大荣纺织仪器有限公司。

1.2　自组装羊毛织物的制备

1.2.1　CNT-COOH对羊毛或羊毛/PPY的自组装:配制一定质量浓度的CNT-COOH于染杯中,调节溶液pH值为4,室温条件下将羊毛原布或羊毛/PPY织物投入染杯中,在红外线染色机中进行自组装。以2 ℃/min的速度升温至100 ℃,保温60 min,再以3 ℃/min降温至50 ℃,取出织物水洗、烘干、测试其表面电阻值。

1.2.2　PY对羊毛或羊毛/CNT-COOH的自组装:往锥形瓶中加入0.6 mL PY和100 mL蒸馏水,超声振荡10 min,再加入羊毛或羊毛/CNT-COOH织物。将上述溶液在恒温振荡水浴锅中20 ℃振荡4 h,然后30 min内滴加20 mL 0.5 g/L过硫酸铵和0.02 g/L十二烷基苯磺酸钠水溶液,再继续振荡24 h。最后取出织物水洗、烘干、测试其表面电阻值。

1.3　测试与表征

1.3.1　羊毛织物表面电阻值测试:采用SZT-2B四探针表面电阻测试测量羊毛织物的表面电阻值,每个试样测试16次,取其平均值。

1.3.2　扫描电子显微镜分析:采用扫描电子显微镜(SEM)对羊毛织物的表面形貌进行表征,仪器加速电压1.5 kV。

1.3.3　耐洗性测试:羊毛织物的导电耐久性按照《AATCC135-2004织物经过家庭洗涤后的尺寸稳定性》进行测试,测试织物经0,5,10,20,30次皂洗后电阻值的变化。

2　结果与讨论

2.1　羊毛/CNT-COOH/PPY织物的性能

2.1.1　**CNT-COOH**质量浓度对羊毛导电性能的影响:用不同质量浓度的CNT-COOH自组装羊毛,测得羊毛/CNT-COOH的表面电阻值如Fig.1所示。由Fig.1可知,随着CNT-COOH质量浓度的提高,羊毛的表面电阻值逐渐下降,说明羊毛织物的导电性越来越强。因为随着CNT-COOH质量浓度的提高,CNT-COOH在羊毛织物表面形成越来越致密的导电层,而CNT-COOH相对分子质量较大无法进入羊毛纤维内部,只能在羊毛织物表面吸附沉积。由于羊毛含有大量氨基而CNT-COOH含有羧基,故CNT-COOH可与羊毛织物表面的氨基以离子键、氢键和范德华力结合。随着CNT-COOH质量浓度的提高,羊毛表面组装的CNT-COOH量越多,形成的CNT-COOH导电层的连续性越佳,织物的导电性也越好。

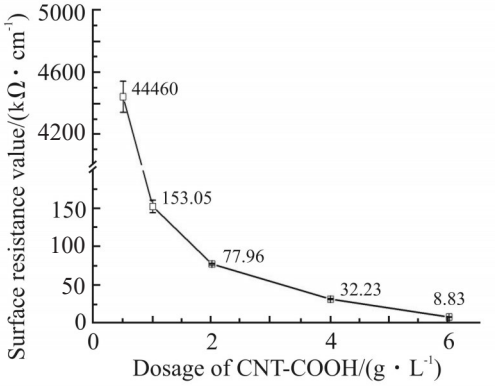


Fig. 1　Dosage of CNT-COOH on electrical conductivity of wool

2.1.2　PY对不同质量浓度CNT-COOH组装羊毛导电性能的影响:用体积浓度6 mL/L的PY对不同质量浓度CNT-COOH组装的羊毛进行原位聚合自组装,得到羊毛/CNT-COOH/PPY织物的表面电阻值如Fig.2所示。

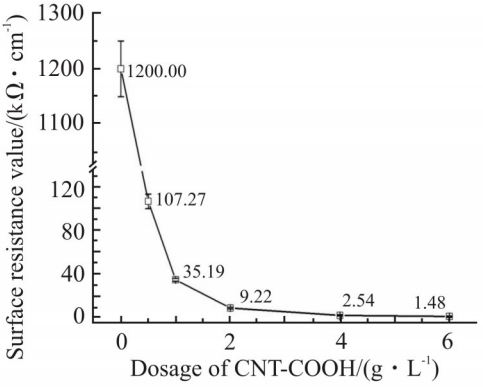


Fig. 2　PY on electrical conductivity of wool for different dosages of CNT-COOH

由Fig.2可知,单独用6 mL/L的PY原位聚合组装羊毛织物的表面电阻值为1200 kΩ/cm,说明羊毛/PPY织物的导电性不是很强。当羊毛织物先用0.5 g/L的CNT-COOH进行静电自组装,再用6 mL/L的PY原位聚合组装时,织物的表面电阻值由44460 kΩ/cm降低至107.27 kΩ/cm,说明经PPY第2次自组装后羊毛的导电性明显增强。当第1次自组装CNT-COOH质量

浓度为1 g/L，2 g/L，4 g/L和6 g/L，再用6 mL/L的PY原位聚合组装时，羊毛的表面电阻值分别降低至35.19 kΩ/cm，9.22 kΩ/cm ，2.54 kΩ/cm和1.48 kΩ/cm。由此说明，PPY在羊毛/CNT-COOH表面起到了提高织物表面CNT-COOH导电薄膜连续性的作用，虽然CNT-COOH在织物表面形成的导电薄膜的连续性随着CNT-COOH质量浓度的提高而提高，但是PPY第2次组装使CNT-COOH/PPY复合导电膜的连续性进一步增强，故织物的导电性能高。

2.1.3 PY体积浓度对2 g/L CNT-COOH组装羊毛导电性能的影响：用不同体积浓度的PY对质量浓度2 g/L CNT-COOH组装的羊毛进行原位聚合，得到的羊毛/CNT-COOH/PPY的表面电阻值如Fig.3所示。

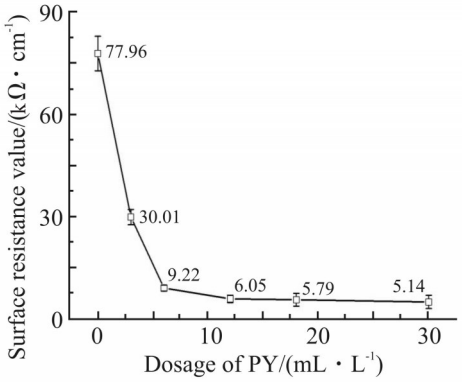


Fig. 3 Dosage of PY on electrical conductivity of wool for 2 g/L CNT-COOH

由Fig.3可知，无PPY组装时，2 g/L CNT-COOH组装羊毛的表面电阻值为77.96 kΩ/cm；当PY体积浓度为3 mL/L时，羊毛/CNT-COOH/PPY的表面电阻值降低至30.01 kΩ/cm；此后随着PY体积浓度的增加，织物的表面电阻值进一步下降，但降低幅度减小。这是因为随着PY体积浓度的增加，PY在羊毛/CNT-COOH上所成PPY导电薄膜的连续性增强，从而使羊毛织物表面CNT-COOH/PPY复合导电薄膜的导电连续性增强；但是继续增大PY的浓度，PPY异构体增多，分子链段排布无序、扭曲、缠结，材料载流子迁移率下降，从而对羊毛织物导电性的提升不明显，织物的表面电阻值降低幅度减小[16]。

2.2 羊毛/PPY/CNT/COOH织物的性能

改变自组装顺序，先用PPY对羊毛进行原位聚合自组装，再用CNT-COOH对羊毛/PPY进行静电自组装，探究了各因素对羊毛导电性能的影响。

2.2.1 CNT-COOH对不同体积浓度PY组装羊毛导电性能的影响：用质量浓度为2 g/L的CNT-COOH对不同体积浓度PY原位聚合组装的羊毛进行再次自组装，得到羊毛/PPY/CNT-COOH的表面电阻值如Fig.4所示。

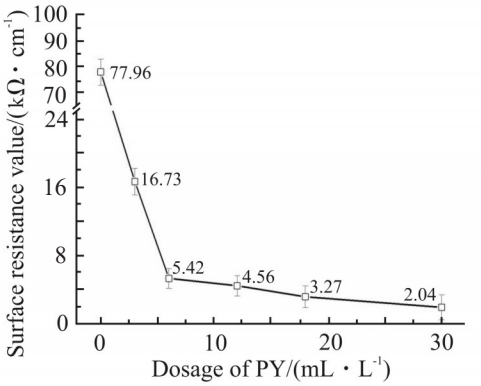


Fig. 4 CNT-COOH on electrical conductivity of wool for different dosage of PY

由Fig.4可知，PY体积浓度为0 mL/L时，2 g/L CNT-COOH自组装羊毛的表面电阻值为77.96 kΩ/cm；PY体积浓度为3 mL/L，6 mL/L，12 mL/L，18 mL/L和30 mL/L时，羊毛/CNT-COOH/PPY的表面电阻值分别为16.73 kΩ/cm，5.42 kΩ/cm，4.56 kΩ/cm，3.27 kΩ/cm和2.04 kΩ/cm。说明随着PY体积浓度的提高，羊毛/CNT-COOH/PPY的表面电阻值逐渐降低。这是因为PY体积浓度提高，羊毛上原位聚合的PPY导电层连续性越好，再用相同质量浓度的CNT-COOH进行静电自组装时，进一步增强了PPY/CNT-COOH导电层的连续性，但第1次原位聚合自组装PPY越多羊毛的导电性更强。

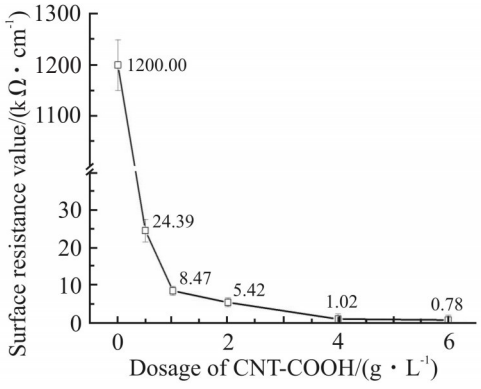


Fig. 5 Dosage of CNT-COOH on electrical conductivity of wool for 6 mL/L PY

2.2.2 CNT-COOH质量浓度对6 mL/LPY组装羊毛导电性能的影响：用不同质量浓度的CNT-COOH对体积浓度为6 mL/L PY原位聚合组装的羊毛进行静电自组装，得到羊毛/PPY/CNT-COOH的表面电阻值如

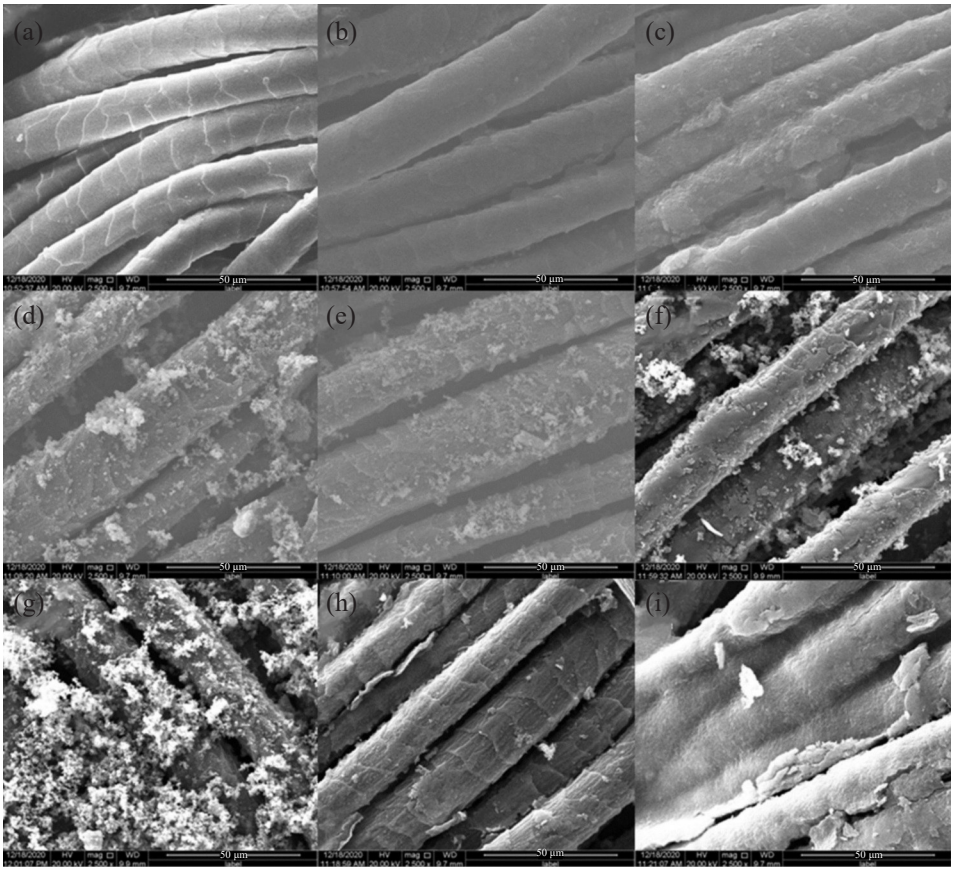


Fig. 6 SEM images of wool fabrics

(a): blank; (b, c): self-assembled wool with 2 g/L and 6 g/L CNT-COOH, respectively; (d, e): wool by in-situ polymerization with 3 mL/L and 6 mL/L of PY, respectively; (f, g): wool was first self-assembled with 2 g/L CNT-COOH, and then in-situ polymerized with 3 mL/L and 6 mL/L PY, respectively; (h, i): wool was first in-situ polymerized with 6 mL/L PY, and then self-assembled with 2 g/L and 2 g/L CNT-COOH, respectively

Tab. 1 Electrical resistance to washing of self-assembled wool fabrics

Samples	Wash times				
	0	5	10	20	30
Wool/CNT-COOH/PPY	9.22	9.68	9.82	11.53	13.79
Wool/PPY/CNT-COOH	5.42	5.85	6.94	7.09	8.74

Fig.5所示。由Fig.5可知,CNT-COOH的用量对羊毛/PPy/CNT-COOH组装织物的导电性能影响较大。随着CNT-COOH质量浓度的提高,组装羊毛的表面电阻值逐渐降低,导电性能越来越好。CNT-COOH质量浓度分别为0 g/L,0.5 g/L,1 g/L,2 g/L,4 g/L和6 g/L时,羊毛/PPY/CNT-COOH的表面电阻值分别为1200.00 kΩ/cm,24.39 kΩ/cm,8.47 kΩ/cm ,5.42 kΩ/cm,1.02 kΩ/cm和0.78 kΩ/cm。这是因为在第1次用相同体积浓度的PY原位聚合羊毛,再用不同质量浓度的CNT-COOH组装时,CNT-COOH质量浓度越高,羊毛-PPY织物表面吸附的CNT-COOH越多,羊毛表面形成的PPY/CNT-COOH复合薄膜的导电连续性越好,导电性越强。

2.3 自组装羊毛织物的形貌

Fig.6是羊毛织物的表面形貌,放大倍数均为2500倍。Fig.6(a)为羊毛原样的SEM,由Fig.6(a)清楚可见

羊毛纤维表面的鳞片层。Fig.6(b)和Fig.6(c)分别为2 g/L和6 g/L CNT-COOH自组装羊毛，由Fig.6(b)和Fig.6(c)可知，CNT-COOH质量浓度越高，羊毛织物表面自组装CNT-COOH的量越多。Fig.6(d)和Fig.6(e)分别为3 mL/L和6 mL/L PY原位聚合组装羊毛，由Fig.6(d)和Fig.6(e)可知，PY体积浓度越高，羊毛织物表面原位聚合组装的PPY越多。Fig.6(f)和Fig.6(g)为羊毛先用2 g/L的CNT-COOH自组装，再用3 mL/L或6 mL/L的PY原位聚合羊毛/CNT-COOH，得到羊毛/CNT-COOH/PPY，由Fig.6(f)和Fig.6(g)可明显看到织物表面的PPY颗粒，且PY体积浓度越高，织物表面的PPY颗粒越多。Fig.6(h)和Fig.6(i)为羊毛织物先用6 mL/L的PY原位聚合自组装，再用2 g/L或6 g/L的CNT-COOH自组装羊毛/PPY，得到羊毛/PPY/CNT-COOH，由Fig.6(h)和Fig.6(i)可明显看到CNT-COOH在羊毛表面成膜，且CNT-COOH质量浓度为6 g/L时，织物表面所成膜的连续性和厚度明显增加。

2.4 自组装羊毛织物的导电耐洗性

Tab.1为wool/CNT-COOH/PPY和wool/PPY/CNT-COOH（CNT-COOH 2 g/L，PY 6 mL/L）在水洗5，10，20和30次后分别测得的表面电阻值。由Tab.1可知，经30次水洗后wool/CNT-COOH/PPY和wool/PPY/CNT-COOH织物的表面电阻值增加率分别为49.57%和61.25%，这说明wool/CNT-COOH/PPY的耐洗性略优于wool/PPY/CNT-COOH，但差别不大，说明自组装羊毛织物的耐洗性均较好，不论羊毛织物最外一层组装的是PPY还是CNT-COOH，自组装羊毛织物均具有一定的导电耐洗性。

3 结论

(1)采用CNT-COOH对羊毛织物进行静电自组装，以PY对羊毛织物进行原位聚合自组装，得到CNT-COOH和PPY协调导电的羊毛织物。当CNT-COOH质量浓度2 g/L、PY体积浓度6 mL/L时，羊毛/CNT-COOH/PPY和羊毛/PPY/CNT-COOH的表面电阻值分别为9.22 kΩ/cm和5.42 kΩ/cm。

(2)通过对羊毛织物的形貌用SEM进行表征可知，CNT-COOH和PPY在羊毛织物表面得到成功组装，且CNT-COOH和PY浓度越高，羊毛织物表面沉积的CNT-COOH/PPY复合导电薄膜的连续性越好。

(3)CNT-COOH的羧基以及PPY的质子化氮原子与羊毛的氨基可以通过离子键、氢键和范德华力结合，而CNT-COOH的羧基与PPY的质子化氮原子也可以通过离子键和氢键结合，从而使得织物上CNT-COOH/PPY复合导电薄膜有良好的耐洗性。本文获得了一种制备柔性导电羊毛织物的方法，有望将其应用于智能可穿戴服饰面料。

参考文献：

[1] Cao J, Wang C. Multifunctional surface modification of silk fabric via graphene oxide repeatedly coating and chemical reduction method[J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 380-388.

[2] Zhang H, Cao J, Wu W, *et al*. Layer- by- layer assembly of graphene oxide on viscose fibers for the fabrication of flexible conductive devices[J]. Cellulose, 2016, 23: 3761-3770.

[3] Ren J, Wang C, Zhang X, *et al*. Environmentally- friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide[J]. Carbon, 2017, 111: 622-630.

[4] 林思伶, 李龙, 王军庆, 等. 导电聚酰胺/氨纶包覆纱的应变传感性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(7): 143-148.
Lin S L, Li L, Wang J Q, *et al*. Strain sensing performance of conductive polyamide/spandex covered yarn [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(7): 143-148.

[5] 鄂毅, 邹姝燕, 毛晨, 等. 聚乳酸/银纳米线纳米复合材料的制备与结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(2): 80-87.
Er Y, Zhou S Y, Mao C, *et al*. Preparation and crystallization behavior of polylactic acid /AgNWs nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(2): 80-87.

[6] Fugetsu B, Sano E, Yu H, *et al*. Graphene oxide as dyestuffs for the creation of electrically conductive fabrics[J]. Carbon, 2010, 48: 3340-3345.

[7] Cao J, Huang Z, Wang C. Natural printed silk substrate circuit fabricated via surface modification using one step thermal transfer and reduction graphene oxide[J]. Applied Surface Science, 2018, 440: 177-185.

[8] Curran S A, Ajayan P M, Blau W J, *et al*. A composite from poly and carbon nanotubes: A novel material for molecular optoelectronics[J]. Advanced Materials, 1998, 10: 1091-1093.

[9] Mei F, Zhong J, Yang X, *et al*. Improved biological characteristics of poly (L-lactic acid) electrospun membrane by incorporation of multiwalled carbon nanotubes/hydroxyapatite nanoparticles[J]. Biomacromolecules, 2007, 8: 3729-3735.

[10] Lee H, Kim H, Cho M S, *et al*. Fabrication of polypyrrole (PPy)/carbon nanotube (CNT) composite electrode on ceramic fabric for supercapacitor applications[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56: 7460-7466.

[11] Ferdosian F, Ebadi M, Zafar-Mehrabian R, *et al*. Extraction of epigallocatechin gallate from green tea and its chracterization using polymeric electrode PAN/PPY enriched with nano particles of TiO_2 and rGO[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14: 6347-6365.

[12] 陈泳, 黄建弟, 张霞, 等. 聚吡咯纳米管/碳纳米管复合材料在氧化还原电解液中的电化学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(5): 43-49.
Chen Y, Huang J D, Zhang X, *et al*. Electrochemical performance of polypyrrole nanotubes/carbon nanotubes composites in a redox electrolyte[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(5): 43-49.

[13] 魏丽菲, 王锐. 碳基纳米材料在聚合物阻燃中的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(9): 169-176.
Wei L F, Wang R. Progress in carbon-based nanomaterials in flame retardant polymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(9): 169-176.

[14] Ge J, Zhang Q, Liu Z, *et al*. Solvothermal synthesis of graphene encapsulated selenium/carboxylated carbon nanotubes electrode for lithium-selenium batterry[J]. Desalination, 2019, 810: 221-223.

[15] Nagraik R, Kaushal A, Gupta S, *et al*. Nanofabricated versatile electrochemical sensor for Leptospira interrogans detection[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2020, 129: 441-446.

[16] 俞杨销, 李枫, 王煜煜, 等. 聚吡咯/丝素导电纳米纤维膜的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2022, 43(10): 16-23.
Yu Y X, Li F, Wang Y Y, *et al*. Preparation and properties of polypyrole/silk fibroin conductive nanofiber membranes[J]. Journal of Textile Research, 2022, 43(10): 16-23.

Electrical Conductivity of Wool Self-Assembled Carbon Nanotubes and Polypyrrole

Chengchen Fu, Laibin Yan, Wei Ding, Guihao Liu, Lu Lai, Jiliang Cao
(*School of Chemical Engineering & Printing Dyeing, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China*)

ABSTRACT: Wool fabrics were prepared by electrostatic self-assembly using carboxylated carbon nanotubes (CNT-COOH), and polypyrrole (PPY) was self-assembled on the surface of wool fabric by in-situ polymerization of pyrrole (PY), the assembled electric conductive wool fabrics were obtained. The effect of CNT-COOH dosage, PY dosage and self-assembly sequence on the electrical conductivity of wool fabrics was researched. The washability of electric conductive of self-assembled wool fabrics was tested. The self-assembled wool fabrics were characterized by SEM. The results show that when the mass fraction of carboxylated carbon nanotubes is 2 g/L and the volume concentration of pyrrole is 6 mL/L, the self-assembled wool fabrics have better electric conductivity, the surface electric resistance is 9.22 kΩ/cm and 5.42 kΩ/cm, respectively. The surface electric resistance of the self-assembled wool fabrics changes little after 30 times of washing, indicating that the durability of wool fabrics is excellent. The SEM results show that the CNT-COOH and PPY are deposition on the surface of wool fabrics.

Keywords: carboxylated carbon nanotubes; polypyrrole; wool; electric conduction; self-assembly