

基于原位聚合法制备聚吡咯涂层针织物 及其热学性能研究

李雅芳^{1,2} 刘 猛¹ 刘 皓^{1,2*} 康卫民¹ 李晓久^{1,3*}

(1.天津工业大学纺织学院,天津 300387;2.智能可穿戴电子纺织品研究所,天津 300387;
3.浙江理工大学服装学院,杭州 310018)

摘 要 采用原位聚合法在针织物表面涂覆聚吡咯,制备具有良好导电性能的柔性导电针织物。采用红外摄像机采集不同电压下聚吡咯涂层针织物的表面温度图像。结果显示,聚吡咯涂层针织物平衡温度随着施加电压的升高而升高,聚吡咯涂层针织物的表面温度与织物的功率密度成正比。对聚吡咯涂层针织物温度随时间的变化曲线进行拟合,拟合相关系数均大于 0.9783。在 10 次循环加热测试中最高温度和稳态平均温度的变化率分别为 7.04% 和 3.4%。柔性加热针织物在积极发热保暖服装领域具有非常广阔的应用前景。

关键词 聚吡咯,原位聚合法,针织物,柔性加热织物,红外温度图像

Fabrication of polypyrrole heating knitted fabric based in-situ polymerization and its electrical-thermal performance

Li Yafang^{1,2} Liu Meng¹ Liu Hao^{1,2} Kang Weimin¹ Li Xiaojiao^{1,3}

(1.School of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387; 2.Institute of Smart Wearable Electronic Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387;
3.Fashion School & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

Abstract The polypyrrole knitting fabrics were obtained by in-situ polymerization. The surface temperature of fabrics was measured by infrared camera. The result showed that the fabrics temperature rised with increasing the voltage. The fabrics temperature was proportional to the power density of fabrics. The curve of temperature changing with time was fitted, and the correlation coefficients were larger than 0.9783. The change rate of highest temperature and the stable average temperature was 7.04% and 3.4% respectively. Flexible heating knitted fabrics had very broad application prospect in the field of positive warm clothing.

Key words polypyrrole, in-situ polymerization, knit good, flexible heating fabric, infrared image

智能加热服装能够帮助生活和工作在严寒地区的人们改善热舒适性。柔性加热元件是智能加热服装中的关键部分。目前应用于智能加热服装的柔性加热元件主要有碳纤维织物、柔性碳纳米管加热膜^[1-3]和超细不锈钢金属丝织物^[4]、超细银丝和镀银纱线织物^[5]。聚吡咯由于具有良好的导电性、热稳定性,且易于制备和改性^[6],在传感器^[7]、超级电容^[8]等多个领域有广泛应用。使用聚吡咯作为柔性发热元件最近也受到一些研究人员的关注^[9-10]。与金属丝相比,聚吡咯织物制备方法简单,制备完成后不需要进一步的加工就可以得到柔性加热元件。与

碳纤维、碳纳米管导电膜相比造价较低,适用于大范围的生产和使用。针织纯棉织物具有良好的柔性并且具有一定的厚度,能够减缓织物在加热升温过程中热量的散失。

1 实验部分

1.1 聚吡咯涂层针织物的制备

将吡咯单体(纯度为 98%,上海科峰公司,使用前未提纯)溶于蒸馏水中制备成浓度为 0.4mol/L 的吡咯溶液。将厚度为 0.82mm 的纯棉针织物除杂后干燥称重放入浴比为 1:40 的吡咯溶液中润湿

作者简介:李雅芳,(1984-),女,博士研究生,主要从事智能柔性纺织材料研究。

联系人:刘皓,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为柔性传感器。

李晓久,教授,博士研究生导师,主要研究方向为智能服装。

30min。然后将 FeCl_3 与吡咯单体摩尔质量比为 1:2 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (天津广富公司, 使用前未提纯) 溶解在蒸馏水中, 并向吡咯溶液中滴加并持续搅拌。2h 后, 用 2% (质量分数) 乙醇溶液进行多次洗涤并平铺晾干, 得到聚吡咯涂层针织物^[11]。

1.2 聚吡咯涂层针织物的性能表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, S4800 型, 日本 HITACHI 公司) 观察纯棉针织物和聚吡咯涂层针织物表面的纤维形貌; 使用红外摄像仪 (TP8 型, 武汉高德红外股份有限公司) 采集聚吡咯涂层针织物在热学测试中的红外温度图, 红外摄像机分辨率为 384×288 像素, 温度测量精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$, 采集升温阶段采集频率为 4 帧/s, 稳定状态下采集频率为 1 帧/s, 散热阶段为 2 帧/s; 采用万用电表 (Agilent 3402 型, 安捷伦科技有限公司) 记录聚吡咯涂层针织物的电阻和在加热过程中通过织物的电流; 采用自主开发的 Matlab 程序处理红外温度图。

表 1 列出了试样的测试尺寸、面积和电阻值, 图 1 为聚吡咯涂层针织物和电阻测试及加热示意图。将聚吡咯涂层针织物放入两侧铜片中夹持住, 根据试样参数调整铜片的距离。在铜片的两侧施加 12、18 和 24V 的电压进行热学性能测试。

表 1 聚吡咯涂层针织物电阻测试参数

试样	电阻/k Ω	测试长 $\times$ 宽/cm	测试面积/cm ²
A4	1.435	2 $\times$ 2	4
A16	1.181	4 $\times$ 4	16
A36	1.190	6 $\times$ 6	36
A64	0.741	8 $\times$ 8	64

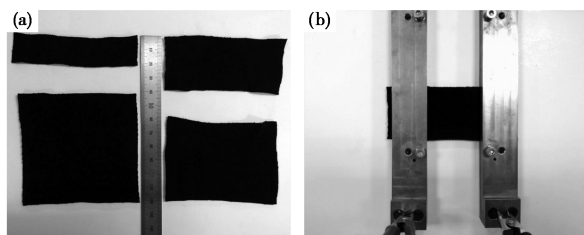


图 1 不同尺寸聚吡咯涂层针织物(a)和电阻(b)测试及加热示意图

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

试样的光学图与 SEM 图见图 2。由图 2(a) 可知, 白色的纯棉织物在表面生成聚吡咯层之后变成了黑色。由图 2(b) 可知, 纯棉织物中纤维的表面光滑。图 2(c) 和 (d) 分别为 700 倍和 5000 倍放大倍数下聚吡咯涂层针织物表面纤维的 SEM 图, 由图

可知, 纤维表面附着了一层聚吡咯薄膜和一些聚吡咯颗粒。连续的聚吡咯涂层使棉织物具有了导电性。

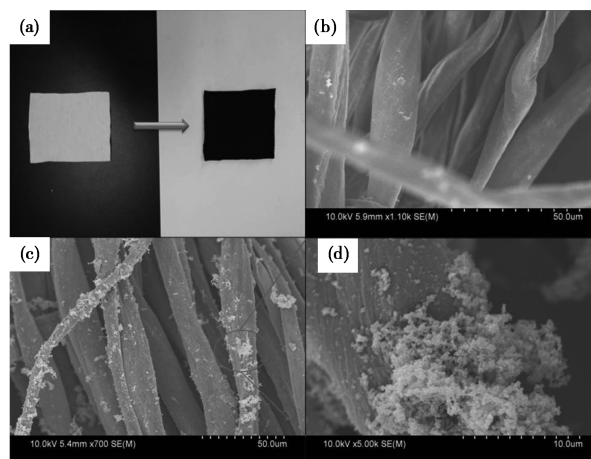


图 2 试样的光学图(a)与 SEM 图(b—d)

[(a)纯棉织物和聚吡咯涂层棉织物光学图;(b)纯棉织物内纤维;(c)聚吡咯涂层棉织物, $\times 700$;(d)聚吡咯涂层棉织物, $\times 5000$]

2.2 热学性能分析

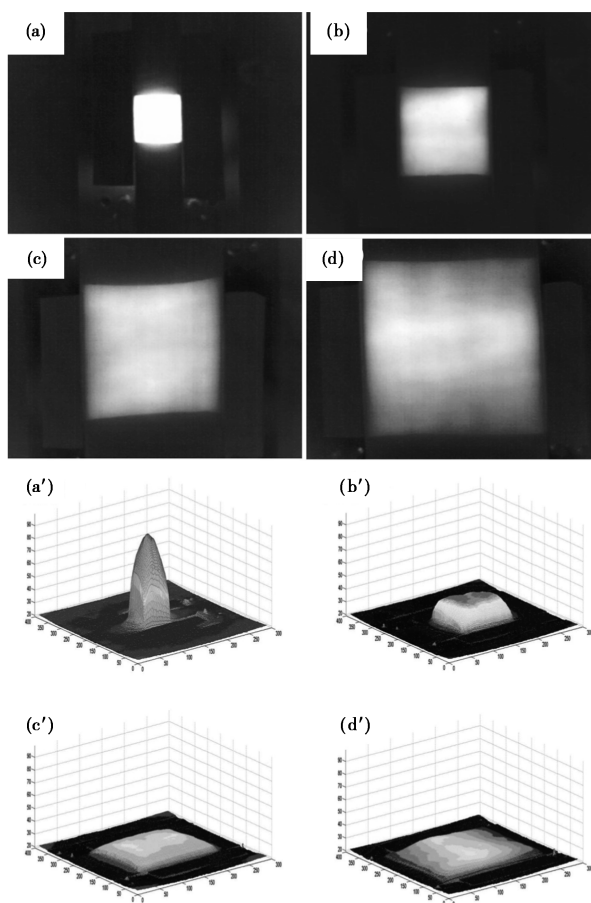


图 3 24V 电压下 4 块聚吡咯织物的红外图(a—d)与三维温度图(a'—d')

[(a)A4;(b)A16;(c)A36;(d)A64;(a—d)为试样的红外温度图;(a'—d')为相应试样的三维温度图]

图 3 为 4 块聚吡咯涂层针织物在 24V 电压下平衡状态时的红外图和三维温度图。红外图中亮度越高表示温度越高,三维温度图中的 Z 轴表示温度高低。由图可知,三维图清晰显示了面积较小的试样具有更高的温度,最高温度和平均温度分别为 105.4 和 91.5℃,而面积最大的试样在同样的电压下最高温度和平均温度分别为 33.6 和 31.1℃,显然,随着面积的增加试样表面的最高温度和平均温度降低。

4 块试样在不同电压下温度随时间的变化曲线见图 4。由图可知,在施加电压的初始阶段,温度上升的速度很快,而当温度近似达到平衡温度时升温速度变慢,A4 在 24V 电压下的平衡温度最高,达到 105.4℃。聚吡咯涂层针织物的平衡温度随着电压的增加而升高。

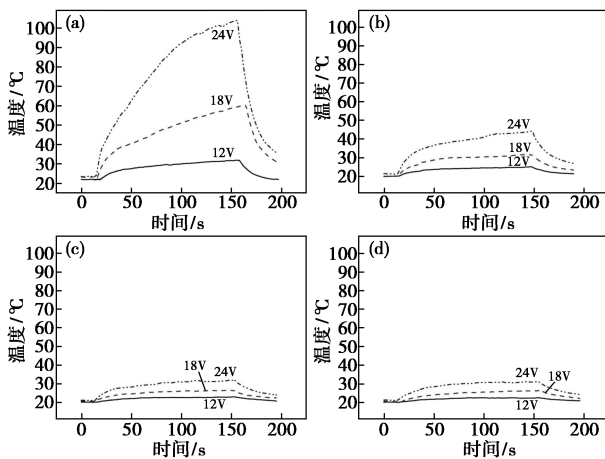


图 4 4 种试样在不同电压下温度随时间的变化曲线图
[(a) A4; (b) A16; (c) A36; (d) A64]

表 2 4 块试样在不同电压下温度和时间的拟合公式和拟合相关参数

试样	电压/V	公式	R ²
A4	12	$y = 31.594 - 13.921 \times \exp(-0.025x)$	0.9864
	18	$y = 61.377 - 45.072 \times \exp(-0.016x)$	0.9838
	24	$y = 113.733 - 108.003 \times \exp(-0.016x)$	0.9966
A16	12	$y = 24.694 - 7.867 \times \exp(-0.041x)$	0.9909
	18	$y = 31.011 - 18.591 \times \exp(-0.042x)$	0.9920
	24	$y = 42.561 - 32.243 \times \exp(-0.036x)$	0.9783
A36	12	$y = 22.796 - 4.578 \times \exp(-0.036x)$	0.9928
	18	$y = 26.25 - 8.646 \times \exp(-0.036x)$	0.9914
	24	$y = 31.263 - 16.583 \times \exp(-0.04x)$	0.9823
A64	12	$y = 22.487 - 3.97 \times \exp(-0.033x)$	0.9897
	18	$y = 26.186 - 8.8 \times \exp(-0.028x)$	0.9934
	24	$y = 30.923 - 16.139 \times \exp(-0.038x)$	0.9982

注: x 为升温时长, s; y 为温度, °C。

表 2 列出了 4 块织物在不同电压下温度随时间变化曲线的拟合公式和拟合相关系数。公式中指数函数系数的绝对值越大表示织物的升温速度越快,平衡温度越高。由表可知,拟合曲线与实际测量曲线的相关系数都大于 0.9783,拟合出的升温曲线公式可以用来预测织物在升温过程中的升温速率和平衡温度。

在施加电压相同的条件下,织物面积越小平衡温度越高,但是,从 A36 和 A64 的升温速率和平衡温度来看,织物在相同电压下的差别较小。对比 4 块织物的初始电阻,发现 A64 的电阻明显小于其他织物,这就导致在相同电压下流过织物的电流不同,产生的功率也不相同。功率密度是表征在单位面积中织物在固定电压下的功率,功率密度的计算公式见式(1)。

$$P_D = \frac{P}{S} = \frac{\frac{U^2}{R}}{S} = \frac{U^2}{RS} \quad (1)$$

式中, P_D 为功率密度, W/m^2 ; P 为功率, W ; S 为聚吡咯涂层针织物面积, m^2 ; U 为电压, V ; R 为聚吡咯涂层针织物初始电阻, Ω 。

4 块试样功率密度和温度之间的关系见图 5,功率密度的大小与织物在加热过程中升温曲线的斜率以及织物温度成正比。而根据功率密度的计算公式可以得出织物的功率密度与施加在织物上的电压成正比,与织物的面积和电阻成反比。这与织物在实际测量中温度与织物面积和施加电压的关系是符合的。所以,决定聚吡咯涂层针织物平衡温度和升温速度的最关键因素是织物的功率密度。在实际应用中可以通过控制聚吡咯涂层针织物的电阻和施加的电压控制织物的功率密度,从而达到控制聚吡咯涂层针织物在发热过程中的温度。

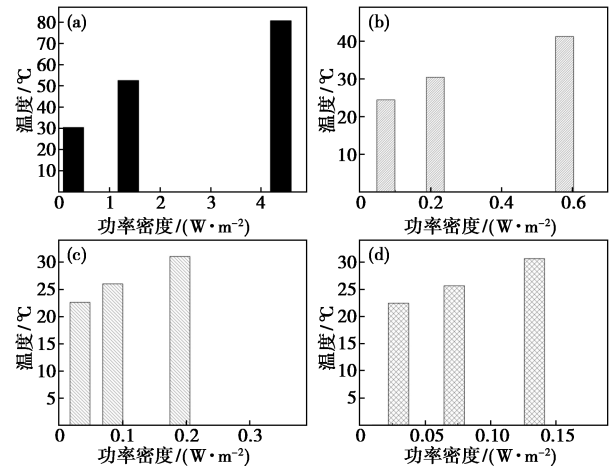


图 5 4 种试样的功率密度和稳态平均温度的关系图

[(a) A4; (b) A16; (c) A36; (d) A64]

图 6 给出了 A4 在 24V 下加热 10 次的重复测试结果。从图 6(a)可知,10 次测试中温度升高曲线的趋势和温度范围区间是比较相近的。从图 6(b)可知,最高温度和平均温度的温度差范围分别是 7.04% 和 3.4%,偏差很小,这说明聚吡咯涂层针织物作为柔性发热元件的稳定性能非常好,可重复性非常高,可以满足其作为电加热织物加热元件的基本要求。

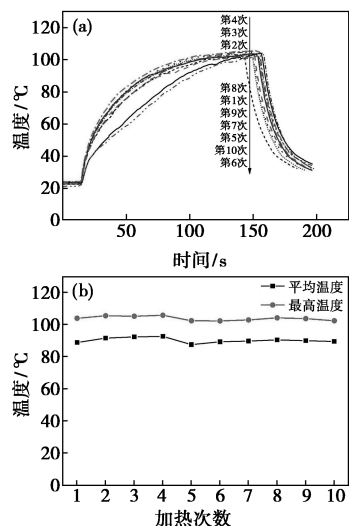


图 6 A4 在 24V 下加热 10 次后的温度随时间变化曲线图(a)和升温过程中最高温与平均温度的变化曲线图(b)

3 结论

采用原位聚合法制备了聚吡咯涂层针织物,通过 SEM 对聚吡咯涂层针织物进行表面形态表征。通过红外摄影采集了不同电压下 4 块试样表面温度随时间变化的结果。结果显示,聚吡咯涂层针织物加热平衡温度可以达到 105.4℃。采用指数逼近拟合公式拟合聚吡咯涂层针织物温度和时间曲线,得到的拟合相关系数均大于 0.9783。聚吡咯涂层针织物的温度和升温速率与织物的功率密度相关,根据功率密度公式可知聚吡咯涂层针织物的功率密度与施加在织物上的电压成正比,与织物的电阻和

织物的面积成反比,这与实际测试中平衡温度的结果相符合。聚吡咯涂层针织物具有良好的热稳定性,在 10 次重复加热实验中,试样的最高温度和稳定加热平均温度变化范围分别为 7.04% 和 3.4%,适用于各种电加热织物加热元件的制备。

参考文献

- [1] Ilanchezhian P, Zakirov A S, Kumar G M, et al. Highly efficient CNT functionalized cotton fabrics for flexible/wearable heating applications[J]. Rsc Advances, 2015, 5 (14): 10697-10702.
- [2] Pang E, Pickering S, Chan A, et al. Use of recycled carbon fibre as a heating element[J]. Journal of Composite Materials, 2013, 47(16): 2039-2050.
- [3] Wang J T, Hsu C C, Chen C M, et al. Preparation of carbon-based coating for flexible fabric heater by arc ion plating[J]. Thin Solid Films, 2013, 528(528): 247-254.
- [4] Kayacan O, Bulgun E, Sahin O. Implementation of steel-based fabric panels in a heated garment design[J]. Textile Research Journal, 2008, 79(16): 1427-1437.
- [5] Liu H, Zhang Y, Chen L, et al. Development and characterization of flexible heating fabric based on conductive filaments[J]. Measurement, 2012, 45(7): 1855-1865.
- [6] 胡小平, 刘志虎, 游丹, 等. 聚吡咯的制备、改性及应用进展[J]. 化工新材料, 2012, 40(7): 110-113.
- [7] Han G, Shi G. Electrochemical actuator based on single-layer polypyrrole film[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2006, 113(1): 259-264.
- [8] 杨庆浩, 黄天柱. 聚吡咯超级电容器研究进展[J]. 化工新材料, 2013, 41(12): 7-8.
- [9] Lee J Y, Dong W P, Lim J O. Polypyrrole-coated woven fabric as a flexible surface-heating element[J]. Macromolecular Research, 2003, 11(6): 481-487.
- [10] Hakansson E, Kaynak A, Lin T, et al. Characterization of conducting polymer coated synthetic fabrics for heat generation[J]. Synthetic Metals, 2004, 144(1): 21-28.
- [11] Liu Y, Zhao X, Xiao T. Preparation of polypyrrole coated cotton conductive fabrics[J]. Journal of the Textile Institute, 2016, 108(5): 829-834.

收稿日期: 2017-01-18

修稿日期: 2017-03-07

欢迎登陆《化工新材料》投稿系统, www.hgxx.org