

石墨烯改性纤维中石墨烯含量的精确测定

唐地源¹, 俞凌云², 王双成¹, 彭国宝¹, 马军强¹

(1. 济南圣泉集团股份有限公司, 山东 济南 250204;

2. 成都海关技术中心, 四川 成都 610041)

摘要: 目前我国石墨烯产业迅速发展, 石墨烯纤维含量直接影响产品的性能和价格, 但市场缺少规范统一的标准以规范石墨烯改性纤维含量的测定。文中首先采用红外光谱法对石墨烯改性纤维中主纤维成分进行定性, 再通过拉曼光谱法对石墨烯成分进行定性, 最终通过热重分析法精确定量出石墨烯含量。结果表明, 此方法可有效应对新型纺织纤维的检测需求, 促进光谱技术在新型纺织纤维鉴别上的广泛使用。

关键词: 石墨烯改性纤维; 石墨烯含量; 红外光谱法; 拉曼光谱法; 热重分析法; 定量分析

中图分类号: TS 107

文献标志码: B

文章编号: 1000-4033(2019)06-0070-04

Accurate Determination of Graphene Content in Graphene Modified Fibers

Tang Diyuan¹, Yu Lingyun², Wang Shuangcheng¹, Peng Guobao¹, Ma Junqiang¹

(1. Jinan Shengquan Group Share Holding Co., Ltd., Jinan, Shandong 250204, China;

2. Technical Center of Chengdu Customs, Chengdu, Sichuan 610041, China)

Abstract: At present, the graphene industry is developing rapidly in China. The content of graphene in fibers directly affects the performance and price of products. However, there is a lack of standardized and unified standards in the market to regulate the determination of graphene (composite) fibers. In this paper, the main fiber components in graphene modified fibers were first characterized by infrared spectroscopy, and then it characterized the graphene components by Raman spectroscopy, the content of graphene was accurately quantified by thermo-gravimetric analysis. The results show that this method can effectively meet the needs of new textile fibers and promote the wide application of spectral technology in the identification of new textile fibers.

Key words: Graphene Modified Fibers; Graphene Content; Infrared Spectroscopy; Raman Spectroscopy; Thermogravimetric Analysis; Quantitative Analysis

随着纺织业的迅猛发展, 各种新型纺织纤维及其制品层出不穷。纤维含量测试一直是纺织品质理化测试的重要项目。在日常检测中, 要求鉴别和定量分析含有新型纺织纤维的纺织品种较多。石墨烯纤维通常是指将石墨烯组装为宏观的纤维结构, 由石墨烯直接制备得

到。以传统纺丝液(黏胶、聚酯等)为基体, 通过添加稳定分散的石墨烯悬浮液制备低石墨烯含量的石墨烯复合纤维^[1-2]。

石墨烯产品中石墨烯的比例不同, 产品的性能和价位也存在较大差别。目前我国石墨烯产业炒作多、产业化少, 加快石墨烯产业化

应用是关键中的关键, 但近年来只要含有石墨烯的纤维都统称为石墨烯纤维, 但实际石墨烯纤维含量多少直接影响产品的性能和价格, 并没有一个规范统一的国内国际标准规范石墨烯(复合)纤维含量的测定^[3-4]。因此, 建立石墨烯纤维中石墨烯含量的精确测定方法, 有

基金项目: 海关总署科研项目(2017IK032)。

获奖情况: “第31届(2018年)全国针织染整学术研讨会”优秀论文。

作者简介: 唐地源(1979—), 男, 经济师。主要从事石墨烯纤维和复合材料开发的工作。

助于石墨烯产业的健康发展。

本文首先采用红外光谱法对石墨烯改性纤维中主纤维成分进行定性,再通过拉曼光谱法对石墨烯成分进行定性,最终通过热重分析法精确定量出石墨烯含量,以期建立一个石墨烯纤维中石墨烯含量的精确测定方法,为石墨烯产业的健康发展提供参考依据。

1 试验

1.1 材料及仪器

材料:1# 石墨烯改性锦纶纤维、2# 石墨烯改性黏胶纤维和 3# 石墨烯改性聚酯纤维(石墨烯含量在 4%~18%,济南圣泉集团股份有限公司的石墨烯改性纤维和湖北石墨烯纤维生产公司)。

仪器:Nicolet iS50 红外光谱仪[赛默飞世尔科技(中国)有限公司],inVia Qontor 拉曼光谱仪[雷尼绍(上海)贸易有限公司],TGA2 热失重分析仪(梅特勒-托利多国际有限公司),电子天平(精确到 0.000 1 g,梅特勒-托利多国际有限公司)。

1.2 试验方法

将所选择的代表性样品:1#、2#、3# 均分为 4 份,其中第 1 份选用红外光谱法进行纤维主含量定性;第 2 份选用拉曼光谱法进行石墨烯定性;剩下的 2 份用热重分析法定量石墨烯含量。

1.2.1 红外光谱法

当入射角大于临界角时,入射光在透入光疏介质(样品)一定深度后,会折回射入全反射晶体中。进入样品的光,在样品有吸收的频率范围内光线会被样品吸收而强度衰减,在样品无吸收的频率范围内光线被全部反射。衰减全反射(ATR)光谱就是置于晶体上样品的红外光谱,反映光经过部分样品的化学键分子运动特征。衰减全

反射不需要通过样品信号,而是通过样品表面的反射信号获得样品表层有机成分。采用 ATR 分析制样简单、无需前处理、不破坏样品就可以直接进行红外分析,所测得的红外光谱与吸收光谱的谱带位置、形状一致。

校准仪器,保证各吸收光谱带在其波长位置上出现;再选择合适的检测条件;将样品预烘至干燥,然后放在 ATR 附件(OMNI 采样器)上测定,分辨率 4.00 cm⁻¹,扫描 64 次,记录 600.00~4 000.00 cm⁻¹ 的红外光谱。红外光谱测定结果与标准 FZ/T 01057.8—2012《纺织纤维鉴别试验方法 第 8 部分:红外光谱法》^[5-6] 相互比对,得出纤维中的主要成分。

1.2.2 拉曼光谱法

当一束激光照射样品时,样品分子与光子之间产生非弹性碰撞,即产生拉曼散射。借助于仪器将拉曼散射的强度值与相应拉曼位移作图,即可获得拉曼光谱,光谱每一个拉曼位移特征峰都包含了样品分子结构的信息,不同物质有不同的拉曼光谱图。利用这种原理,将未知纤维与已知纤维的拉曼光谱进行比较来区别纤维的类别。

1.2.3 热重分析法

在已知添加物为石墨烯的前提下,定量检测纤维中的石墨烯含量。石墨烯组成元素为碳元素,因此,石墨烯的含量以固定碳含量来计。纤维中石墨烯含量的测定,通过扣除空白纤维和添加的石墨烯粉末在 800 ℃下的残碳及损耗进行准确定量。

1.3 计算方法

将空白锦纶(黏胶、涤纶)纤维样品、石墨烯改性锦纶(黏胶、涤纶)纤维样品及石墨烯粉末样品分别按如上方法进行测试,按 GB/T

3521—2008《石墨的化学分析方法》中方法^[7],分别得到空白锦纶(黏胶、涤纶)纤维样品、石墨烯改性锦纶(黏胶、涤纶)纤维样品及石墨烯粉末样品在 800 ℃下的残碳量。热重法改性石墨烯纤维中石墨烯含量的计算如式(1)所示。

$$\text{纤维中石墨烯含量} = \frac{b-a}{c-a} \times 100\% \quad (1)$$

式中: a 指空白锦纶(黏胶、涤纶)纤维样品在 800 ℃下的残碳剩余量, g ; b 指石墨烯改性锦纶(黏胶、涤纶)纤维样品在 800 ℃下的残碳剩余量, g ; c 指粉末状石墨烯样品在 800 ℃下的残碳剩余量, g 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱法定性结果

样品 1# 石墨烯改性锦纶纤维、2# 石墨烯改性黏胶纤维和 3# 石墨烯改性涤纶纤维的红外吸收光谱图如图 1 所示。

由图 1 可知,石墨烯主要特征峰为 1 458.24 cm⁻¹, 1 384.29 cm⁻¹; 1# 石墨烯改性锦纶纤维主要吸收谱带及其特性频率为 1 712.56 cm⁻¹, 1 407.96 cm⁻¹, 1 338.45 cm⁻¹, 1 242.02 cm⁻¹, 1 095.14 cm⁻¹, 1 016.96 cm⁻¹, 871.77 cm⁻¹, 722.05 cm⁻¹, 其中 1 407.96 cm⁻¹ 和 1 338.45 cm⁻¹ 为石墨烯特征峰; 2# 石墨烯改性黏胶纤维主要吸收谱带及其特性频率为 3 295.46 cm⁻¹, 2 932.74 cm⁻¹, 2 862.05 cm⁻¹, 1 634.38 cm⁻¹, 1 537.24 cm⁻¹, 1 462.17 cm⁻¹, 1 416.22 cm⁻¹, 1 371.42 cm⁻¹, 1 261.63 cm⁻¹, 1 199.11 cm⁻¹, 681.13 cm⁻¹, 其中 1 407.96 cm⁻¹ 和 1 338.45 cm⁻¹ 为石墨烯特征峰; 3# 石墨烯改性聚酯纤维主要吸收谱带及其特性频率为 3 333.29 cm⁻¹, 2 917.85 cm⁻¹, 2 850.73 cm⁻¹, 1 735.18 cm⁻¹, 1 632.51 cm⁻¹, 1 451.32 cm⁻¹, 1 367.95 cm⁻¹,

1 314.45 cm^{-1} , 1 232.95 cm^{-1} , 1 027.37 cm^{-1} , 661.24 cm^{-1} , 其中 1 451.32 cm^{-1} , 1 367.95 cm^{-1} 为石墨烯特征峰; 由红外光谱测定结果与标准 FZ/T 01057.8—2012 得出 1# 样品的主要成分为锦纶, 2# 样品的主要成分为黏胶, 3# 样品的主要成分为聚酯, 且 1#、2#、3# 样品中均出现石墨烯特征峰, 表明样品中含有一定量的石墨烯。

2.2 拉曼光谱法定性结果

明确选区面扫描和选点扫描所选择的区域与位置, 石墨烯 G 峰的峰位在 1 580.00 cm^{-1} 附近; D 峰的峰位在 1 270.00~1 450.00 cm^{-1} 附近; 2D 峰在 2 700.00 cm^{-1} 附近^[8-9]。对比石墨烯改性纤维的测定结果如图 2 所示, 各样品的特征峰如表 1 所示。如果出峰位置吻合, 且 I_{2D}/I_G ≥ 0.35 (I_{2D}/I_G: 2D 峰与 G 峰的强度比) 说明纤维中含有石墨烯。

由图 2、表 1 可知, 石墨烯改性纤维特征峰与纯石墨烯 G 峰和 2D 峰一致; G 峰在 1 580.00 cm^{-1} 附近, 2D 峰在 2 700.00 cm^{-1} 附近; 而 D 峰的峰位由于不同种类纤维基体的不同, 略有漂移, 出峰位置在 1 270.00~1 450.00 cm^{-1} 附近。另外, 由图中峰的强度明显可见 I_{2D}/I_G ≥ 0.35, 表明 1#、2#、3# 样品中均含有石墨烯。

2.3 热重分析法定量结果

800 $^{\circ}\text{C}$ 下空白锦纶纤维、黏胶、涤纶的残碳量分别为 1.926 7%、5.963 4%、1.029 0%, 石墨烯残碳量为 96.124 3%^[10], 石墨烯改性纤维的热重分析如图 3 所示。

由图 3 可知, 通过热重分析, 1#、2#、3#、800 $^{\circ}\text{C}$ 下石墨烯改性纤维的残碳剩余量为 5.889 6%、17.458 7%、17.950 7%。根据公式 (1) 计算, 可计算石墨烯改性纤维中的石墨烯含量, 1#、2#、3# 样品中

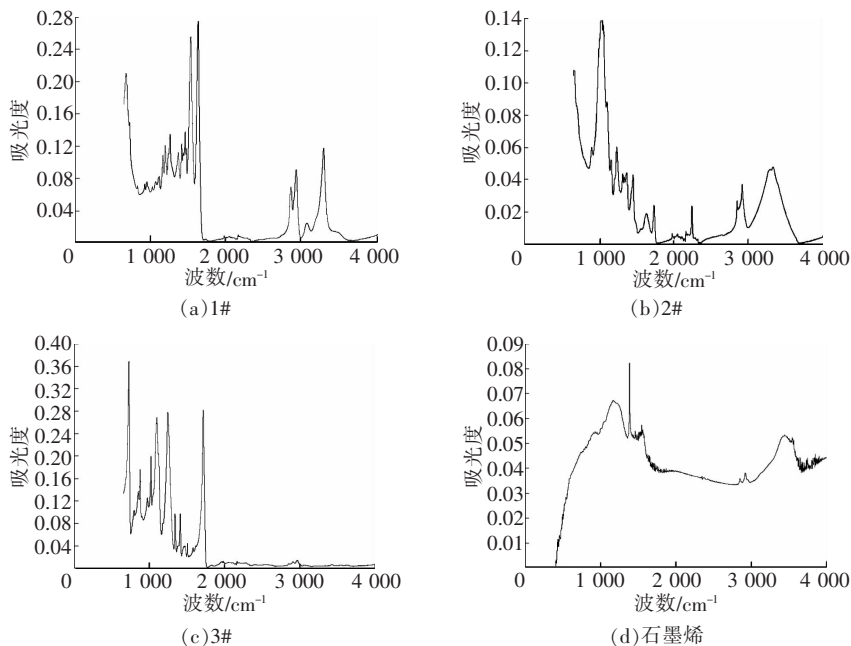


图 1 样品红外光谱图

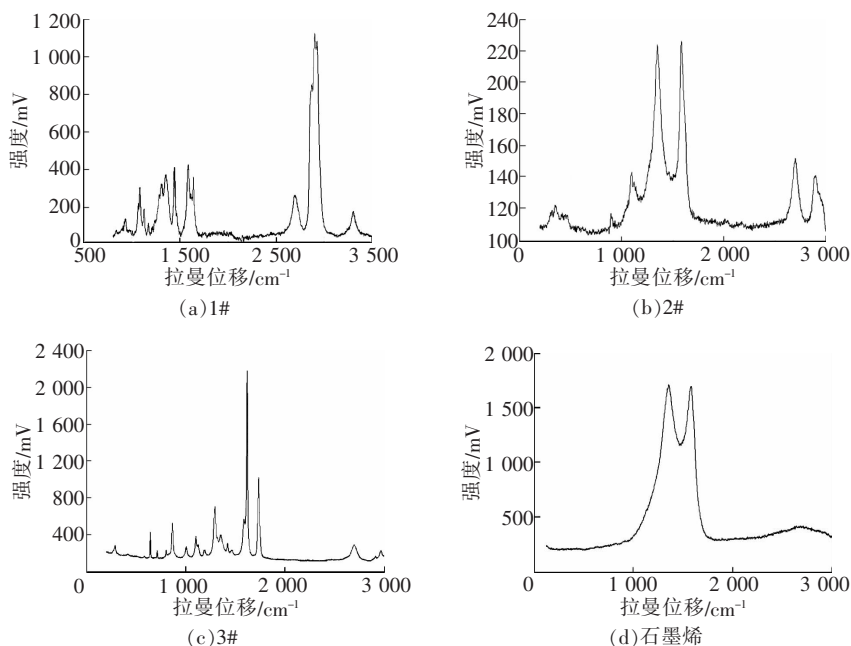


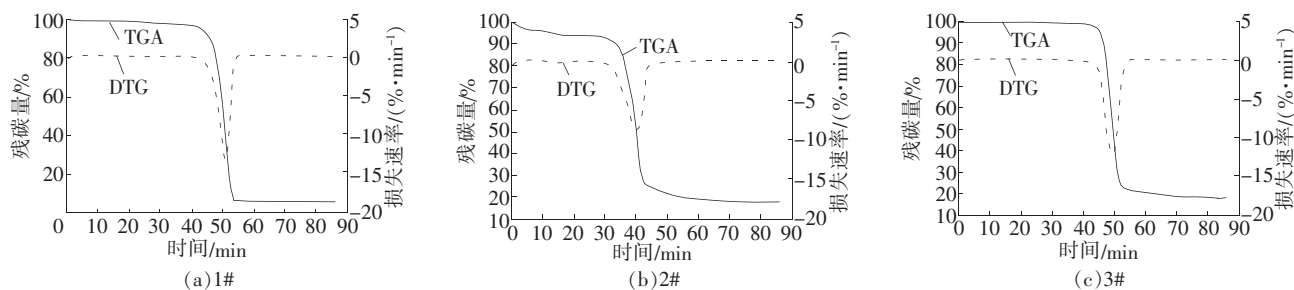
图 2 样品拉曼图谱

表 1 石墨烯改性纤维拉曼位移特征峰

样品	特征峰/(cm^{-1})		
	特征峰 1(D 峰)	特征峰 2(G 峰)	特征峰 3(2D 峰)
1	1 346.90	1 581.38	2 697.56
2	1 348.17	1 581.41	2 695.70
3	1 353.00	1 585.89	2 698.98

石墨烯含量分别为 4.21%、12.75%、17.79%。另外, 石墨烯改性纤维的热重分析图中曲线光滑, 说明石墨

烯在纤维中分布均匀。热重法根据石墨烯碳的特性, 通过纤维中最终残碳含量, 精确计算改性纤维中石



注: ——,残碳量; ----,损失速率; 5 min时测试温度为 40 ℃,以 10 ℃/min 升温至 800 ℃。

图3 样品热重分析图谱

墨烯含量。

3 结束语

通过研究确定了石墨烯改性纤维中石墨烯含量的准确测定方法,首先采用红外光谱法对石墨烯改性纤维中主纤维成分的进行定性,再通过拉曼光谱法对石墨烯成分进行定性,最终通过热重分析法精确定量出石墨烯含量。建立此方法可有效应对新型纺织纤维的检测需求,促进光谱技术在新型纺织纤维鉴别上的广泛使用。

参考文献

[1]王玉姣,田明伟,曲丽君.石墨烯的

研究现状与发展趋势[J].成都纺织高等专科学校学报,2016,33(1):13-18.

[2]韩乔乔,周智勇,陈磊.石墨烯增强碳纤维环氧复合材料界面性能研究[J].针织工业,2019(1):22-24.

[3]孙海波,王双成,马军强.生物质石墨烯聚乳酸纤维的制备及性能研究[J].针织工业,2018(6):21-23.

[4]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,2016,33(3):12-17.

[5]吴俭俭,孙国君,谢维斌,等.红外光谱与拉曼光谱技术在纤维定性分析中的应用[J].丝绸,2013,50(7):27-33.

[6]FZ/T 01057.8—2012 纺织纤维鉴别

试验方法 红外光谱法[S].

[7]GB/T 3521—2008 石墨的化学分析方法[S].

[8]李坤威,郝欢欢,刘晶冰,等.拉曼光谱表征石墨烯材料研究进展[J].化学通报,2017,80(3):236-240.

[9]乔西娅,戴连奎,吴俭俭.拉曼光谱特征提取在化学纤维定性鉴别中的应用[J].光谱学与光谱分析,2010,30(4):975-978.

[10]李玲,郑少明.热重分析法鉴别羊毛/黏纤混合物[J].上海纺织科技,2014,42(5):6-9.

收稿日期 2018年11月11日

信息直通车

“针织书屋”淘宝店欢迎您!

为方便广大读者购买针织类相关书籍、期刊和资料,我刊特在淘宝网上开设“针织书屋”网店,欢迎读者光临,订阅相关书籍。

《针织工业》,全国中文核心期刊,是针织行业权威专业期刊,月刊,邮发代号 6-24,国内定价 15 元/期,全年 12 期共计 180 元(含邮费)。

《针织大圆机实用宝典》是针织大圆机生产及使用的必备工具书,对针织大圆机技术人员在实际工作中遇到的各类技术问题进行了详细解答,可以帮助技术人员更加深入地理解大圆机的原理、性能、调试方法以及面料生产的相关工艺。

《针织工程手册 染整分册》(第 2 版)系统介绍了各类纤维针织物及纱线、合纤丝的练漂、染色、印花、后整理等工艺,也对针织厂漂染化验、漂染用水及废水处理做了详细叙述,在阐述各种加工工艺时都附有实际案例,便于读者查阅。

读者可扫描右下方二维码,直接进入淘宝网“针织书屋”界面购买或了解其他详情。

地址:天津市南开区鹊桥路 25 号《针织工业》编辑部

邮编:300193

电话:022-27380390-8116

传真:022-27384456

联系人:刘老师(13352067246)

网店:<http://zhenzhishuwu.taobao.com>

