

分类号: S881.3; O636

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210410102



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题目 基于“雾聚合”技术制备高耐久
性多功能棉织物及其性能研究

论 文 作 者 王心雨

指 导 教 师 王宗乾（教授）、许青波（讲师）

学 位 （ 专 业 ） 纺织科学与工程

研 究 方 向 生态染整与功能纺织品

论文提交日期: 2024 年 06 月 03 日

分类号: S881.3; O636

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2210410102

**题 目 基于“雾聚合”技术制备高耐久性多功能棉织物
及其性能研究**

英文并列

**题 目 Study on the preparation and properties of
high-durability and multi-functional cotton fabric based on
“mist polymerization” technology**

学生姓名: 王心雨

指导教师: 王宗乾（教授）、许青波（讲师）

专 业: 纺织科学与工程

研究方向: 生态染整与功能纺织品

论文答辩日期: 2024 年 5 月 24 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：王心雨

日期：2024年6月2日

安徽工程大学学位论文版权使用说明书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：王心雨

指导教师签名：王泉彪

日期：2024年6月2日

日期：2024年6月2日

基于“雾聚合”技术制备高耐久性多功能棉织物 及其性能研究

摘 要

棉纤维具有来源广泛、化学反应位点丰富、柔软舒适等特性，是非常重要的天然纤维之一。为满足复杂场景的需要，多功能棉纤维织物应运而生，但基于传统工艺加工的多功能棉织物表现出的功能持久性差、加工工艺复杂以及高耗水高耗能等诸多难题，研发具有高耐久性多功能棉织物的新工艺具有重要意义。“雾聚合”作为一种新兴的改性方法，具体通过空气压缩雾化器将功能性溶液喷雾至棉织物表面，进而发生反应，以实现棉织物的改性，具有设备简单、前驱体适用范围大、基质损害程度小、表面处理时间短、原料消耗少等优势。为此，本论文采用雾聚合技术制备了多种具有高耐久特征的多功能棉织物，具体研究内容和研究结果如下：

（1）基于“雾聚合”技术制备高耐久超疏水棉织物，探究接枝聚合对耐久性能的影响。首先通过可逆加成-断裂链转移（RAFT）的聚合工艺合成了无氟双嵌段共聚物聚[（甲基丙烯酸甲酯）-*b*-(2-（二甲基氨基）乙基）]（PMMA-*b*-PDMAEMA），后采用雾聚合技术将PMMA-*b*-PDMAEMA通过酯交换反应接枝到棉织物表面，系统研究了其改性棉织物的超疏水及其耐久性能。研究表明：PMMA-*b*-PDMAEMA和棉纤维的羟基发生酯交换反应形成键合，所

获得改性棉织物的静态接触角可达到 159.9° ，并确保了其在经受 1600 次机械磨损或 50 次洗涤后，接触角仍大于 155.0° ，证明了超疏水棉织物优异的耐久性。此外，该超疏水棉织物还展现了对乙醇、DMF、THF、氯仿和正己烷等溶剂的良好稳定性，即使在经过 72 h 浸泡后，疏水性能也未明显下降。同时，该棉织物具有自清洁和高效的油水分离功能，分离氯仿/水混合物时的油水分离效率高达 99.4%，且在 50 次循环后仍能达到 96.6% 的分离效率。在保持高性能的同时，其柔软性、水蒸气透过性和机械强度等服用性能也未受影响。

(2) 基于“雾聚合”技术，经丙烯酰氯(AC)预处理、抗菌单体接枝聚合等工艺制备了单面抗菌棉织物，系统探究了制备抗菌棉织物的抗菌及其耐久性能。结果表明：[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵(DMES)抗菌单体聚合后与棉织物表面的碳碳双键通过共价键接枝，成功制备了高耐久单面抗菌棉织物。成品棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率可达到 99.2% 以上；经 50 次洗涤后，棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率仍分别达到 97.5% 和 96.7%，具有较高的抗菌耐久性。

(3) 基于“雾聚合”技术经丙烯酸预处理、多功能单体在棉织物两侧分别接枝聚合制备了双面异性多功能棉织物，系统探究了 Janus 棉织物的抗菌防水以及智能调温性能。研究结果表明：甲基丙烯酸月桂酯单体与棉织物一侧的碳碳双键发生自由基共聚反应形成疏水层；在棉织物的另一侧通过共价键与季铵盐类抗菌单体[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵和热缩型温敏

单体 N-异丙基丙烯酰胺的混合物进行接枝形成热缩型温敏抗菌凝胶层，得到具有抗菌防水以及智能调温的 Janus 棉织物。成品棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均高于 99.3 %，并且内表面的静态接触角超过 144.0°，具有优异抗菌以及防水性能；此外，该改性棉织物具备智能调温性能，能够在环境温度较高时迅速排汗并降低皮肤表面温度，而在环境温度较低时则能提高皮肤表面温度，从而达到保暖的效果。

关键词：雾聚合，耐久性能，超疏水棉织物，抗菌棉织物，双面异性

STUDY ON THE PREPARATION AND PROPERTIES OF HIGH-DURABILITY AND MULTI-FUNCTIONAL COTTON FABRIC BASED ON "MIST POLYMERIZATION" TECHNOLOGY

ABSTRACT

Cotton fiber is one of the most important natural fibers with the characteristics of wide sources, rich chemical reaction sites, softness, and comfort. To meet the needs of complex scenarios, multifunctional cotton fiber fabrics have emerged. However, based on the traditional multifunctional cotton fabric shows many problems such as poor function durability, complex processing technology high water consumption, and high energy consumption, so it is of great significance to develop a new process with high durability multi-functional cotton fabric." Mist polymerization" as a new modification method, concrete by air compression atomizer will functional solution spray to the surface of cotton fabric, and reaction, to achieve the modification of cotton fabric, with simple equipment, precursor applicable range, small matrix damage degree, short surface treatment time, less raw material consumption. Various multifunctional cotton fabrics with high durability are prepared by mist polymerization. The specific research contents and results are as

follows:

(1) Prepare high-durable superhydrophobic cotton fabric based on "mist polymerization" technology to explore the influence of grafting polymerization on durability performance. The fluorine-free double-block copolymer [(methyl methacrylate) -*b*- (2- (dimethylamino) ethyl)] (PMMA-*b*-PDMAEMA) was synthesized by reversible addition-break strand transfer (RAFT) polymerization process, and then PMMA-*b*-PDMAEMA was grafted to the surface of the cotton fabric by transesterification reaction, and the superhydrophobic and durability properties of the modified cotton fabric were systematically studied. The results show that PMMA-*b*-PDMAEMA and the hydroxyl group of cotton fiber are ester to form a bond, the static contact angle of the modified cotton fabric can reach 159.9°, and ensure that the contact angle is still greater than 155.0° after 1600 mechanical wear or 50 washes, proving the excellent durability of superhydrophobic cotton fabric. In addition, the superhydrophobic cotton fabric also showed good stability to solvents such as ethanol, DMF, THF, chloroform, and n-hexane, even after 72 h of immersion, the hydrophobic performance did not be significantly reduced. At the same time, the cotton fabric has the function of self-cleaning and efficient oil-water separation. The oil-water separation efficiency of the chloroform/water mixture is as high as 99.4 %, and the separation efficiency is still 96.6 % after 50 cycles. While

maintaining the high performance, its taking performance, such as softness, air permeability, and mechanical strength, were also not affected.

(2)Based on the "mist polymerization" technology, the single-sided antibacterial cotton fabric was prepared by acryloyl chloride (AC) pretreatment and antibacterial monomer grafting polymerization, and the antibacterial and durability of the antibacterial cotton fabric were systematically investigated. The results show that: [2- (methacryloyl) ethyl] dimethyl- (3-propyl sulfonate) ammonium hydroxide (DMES) antibacterial monomer polymerized with the carbon-carbon double bond on the cotton surface through the covalent bond, and the high-durable single-sided antibacterial cotton fabric was successfully prepared. The antibacterial rate of finished cotton fabric to *E. coli* and *S. aureus* reached 99.2 %; after 50 washes, the antibacterial rate of cotton fabric to *E. coli* and *S. aureus* reached 97.5 % and 96.7 % respectively, with high antibacterial durability.

(3)Based on the "mist polymerization" technology, multi-functional polymer grafting, and polymerization of cotton fabric, the antibacterial waterproof and intelligent temperature control performance of Janus cotton fabric were systematically explored. The results show that the radical copolymerization with the carbon-carbon double bond forms the hydrophobic layer; on the other side of the [2-

(methacrylate oxygen) ethyl] dimethyl- (3-sulfonic acid) ammonium hydroxide and N-isopropyl acrylamide on the other side of the cotton fabric to form a heat-shrink antibacterial gel layer, obtaining the Janus cotton fabric with antibacterial waterproof and intelligent temperature control. The antibacterial rate of finished cotton fabric to *E. coli* and *S. aureus* is higher than 99.3 %, and the static contact Angle of the inner surface exceeds 144.0°, with excellent antibacterial and waterproof performance. In addition, the modified cotton fabric has intelligent temperature control performance, can quickly sweat at high ambient temperature and reduce the skin surface temperature , and can increase the skin surface temperature when the ambient temperature is low, to achieve the effect of warmth.

WANG Xinyu(Textile Science and Engineering)

Supervised by WANG Zongqian, XU Qingbo

KEY WORDS: mist polymerization, durability performance, superhydrophobic cotton fabric, antibacterial cotton fabric, double-sided specificity

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪 论	1
1.1 论文的研究背景及意义	1
1.2 “雾聚合”技术研究进展概述	2
1.2.1 “雾聚合”技术原理	2
1.2.2 “雾聚合”技术应用与研究进展	4
1.3 棉织物的功能整理技术	6
1.3.1 浸渍法制备功能棉织物	7
1.3.2 涂层法制备功能棉织物	7
1.3.3 喷涂法制备功能棉织物	8
1.3.4 “雾聚合”技术制备功能棉织物	9
1.4 高耐久功能纺织品及其制备技术	10
1.4.1 高耐久功能纺织品概述	10
1.4.2 高耐久功能纺织品的研究进展	10
1.5 本论文的研究目的、研究内容及创新点	12
1.5.1 本论文的研究目的	12
1.5.2 本论文的研究内容	13
1.5.3 本论文的创新点	14
第 2 章 “雾聚合”技术制备高耐久超疏水棉织物及其性能分析	16
2.1 引言	16
2.2 实验部分	16
2.2.1 实验材料和化学试剂	16
2.2.2 实验主要设备	17
2.2.3 棉织物的预处理	17
2.2.4 双嵌段聚合物的合成	18
2.2.5 超疏水棉织物的制备	18

2.2.6 测试与表征	19
2.3 结果与讨论	21
2.3.1 双嵌段共聚物的结构分析	21
2.3.2 改性棉织物的微观形貌及表面结构分析	23
2.3.3 改性棉织物的超疏水性能分析	28
2.3.4 超疏水表面的耐久性分析	30
2.3.5 改性棉织物的自清洁性能分析	31
2.3.6 改性棉织物的油水分离性能分析	33
2.3.7 改性棉织物服用性能分析	34
2.4 本章小结	35
第3章“雾聚合”技术制备高耐久单面抗菌棉织物及其性能分析	36
3.1 引言	36
3.2 实验部分	36
3.2.1 实验材料和化学试剂	36
3.2.2 实验主要设备	37
3.2.3 棉织物的预处理	38
3.2.4 棉织物表面碳碳双键的构造	38
3.2.5 单面抗菌棉织物的制备	38
3.2.6 测试与表征	39
3.3 结果与讨论	39
3.3.1 单面抗菌功能性棉织物的制备机理	39
3.3.2 改性棉织物的微观形貌及表面结构分析	40
3.3.3 改性棉织物的抗菌性能及其耐久性分析	44
3.3.4 改性棉织物服用性能分析	45
3.4 本章小结	46
第4章“雾聚合”技术制备双面异性多功能棉织物及其性能分析	47
4.1 引言	47
4.2 实验部分	47
4.2.1 实验材料和化学试剂	47

4.2.2 实验主要设备	48
4.2.3 棉织物的预处理	49
4.2.4 棉织物表面碳碳双键的构造	49
4.2.5 双面异性抗菌超疏水棉织物的制备	49
4.2.6 测试与表征	50
4.3 结果与讨论	51
4.3.1 动态 Janus 织物湿热自适应机制分析	51
4.3.2 PC-AA 织物的结构分析	52
4.3.3 改性棉织物的制备机理	53
4.3.4 改性棉织物的微观形貌及表面结构	54
4.3.5 改性棉织物抗菌性能分析	57
4.3.6 改性棉织物的温敏性能分析	59
4.3.7 改性棉织物的智能调温性能分析	60
4.3.8 织物样品的防水性能分析	62
4.3.9 改性棉织物服用性能分析	63
4.4 本章小结	64
第 5 章 结论与展望	65
5.1 结论	65
5.2 展望	66
参考文献	68
攻读硕士学位期间的研究成果	78
论文	78
专利	79
比赛	79
致 谢	80

第 1 章 绪 论

1.1 论文的研究背景及意义

棉纤维，作为一天然高分子聚合物的代表，以其广泛的来源、丰富的化学反应位点、天然无毒和柔软舒适的特性，在纺织领域中占据着不可替代的地位^[1, 2]。随着纺织行业的迅猛发展和科技的不断进步，人们对纺织品的需求也日益多样化，尤其是在复杂多变的应用场景中，多功能棉织物应运而生^[3, 4]。多功能棉织物顾名思义除了传统纺织品的保暖、遮羞等基本功能外，还具备如抗菌^[4, 5]、抗紫外^[6, 7]、阻燃^[8, 9]、吸湿排汗^[10, 11]等附加功能的棉织物。然而，传统棉织物的加工工艺存在一些问题，如功能持久性差、加工工艺复杂、高耗水高耗能等^[12, 13]，这些问题不仅限制了功能棉织物的应用领域，也与当代社会的绿色发展理念背道而驰。

针对上述问题，研发制备高耐久多功能棉织物的新工艺成为当前纺织领域的研究热点。而“雾聚合”技术作为一种新兴的表面改性技术，该技术通过空气压缩雾化器，将功能性溶液雾化成液滴通过喷雾的形式作用于棉织物表面，进而引发化学反应，实现对棉织物的改性^[14]。值得注意的是，“雾聚合”技术对棉织物的改性仅限于织物表面，因而所产生的功能性涂层较薄，从而使得棉织物在获得改性功能性的同时保持棉织物原有优良的服用性能。该技术因具有设备简便、前驱体适用范围广泛、对基质损伤微小、表面处理周期短、原料消耗低等诸多优势^[15-17]，为多功能棉织物的研发与生产开辟了新的路径。

本研究将基于“雾聚合”技术，深入探究其对多功能棉织物耐久性能的影响，我们将系统地解析多功能棉织物的纤维表面结构和性能的关系，揭示雾聚合技术如何提升多功能棉织物的耐久性，降低加工工艺的复杂性以及资源的消耗。同时棉织物表面 Janus 结构的构建，不仅有助于推动动态多功能棉织物的发展，也能在其他基材上构建 Janus 结构并赋予其动态功能性提供理论依据。动态多功能纺织面料与传统功能性纺织面料的区别在于，它能更好地满足人们在日常使用中的需求，并在不同使用条件下表现出动态响应功能^[18-20]。近年来，动态多功能纺织面料的研究与开发迅速崛起，成为当前学术研究的热点。这一研究不仅有助于推动纺织业的绿色发展， also 具有重要的现实意义和应用价值。

1.2 “雾聚合” 技术研究进展概述

1.2.1 “雾聚合” 技术原理

“雾聚合”技术作为一种新兴的改性方法，其核心是将聚合反应单体溶液通过特殊装置雾化为细小雾滴，然后将这些雾滴输送至基体表面进行接枝聚合。“雾聚合”技术的本质过程是液相聚合，这种聚合方式的特点在于，聚合反应发生在基底表面（尺寸约为数十到数百纳米）的液体膜中。由于聚合反应发生在微小的体积内，因此，它受到单体溶液和基底织物之间界面性质的影响。这也意味着，传质和传热的作用在“雾聚合”技术中与传统的液相聚合有所不同，但同时，它也具备一些气相聚合的特性。

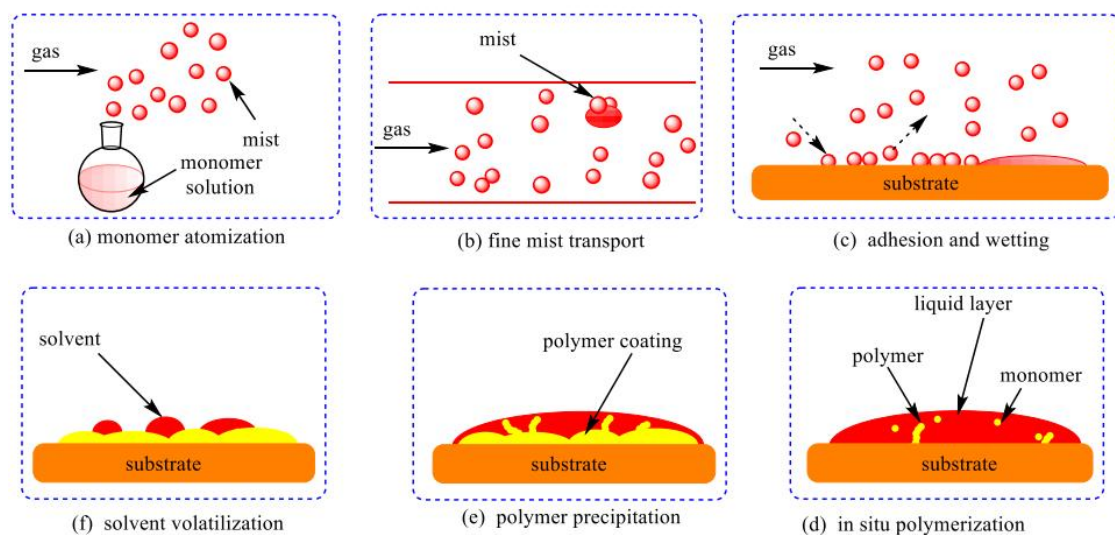


图 1-1 “雾聚合” 的主要阶段^[17]

Fig. 1-1 The main stages of the "mist polymerization"^[17]

将“雾聚合”的过程（图 1-1）划分为以下六个阶段^[17]：首先是单体雾化阶段，通过特殊设备将单体溶液雾化为细小雾滴；然后是细雾运输阶段，将雾化后的单体雾滴输送到基体表面；接下来是雾滴的粘附和润湿阶段，雾滴在基体表面形成液体膜，并与基体表面发生润湿作用；然后是原位聚合阶段，在基体表面进行聚合反应；紧接着是聚合物沉淀阶段，聚合后的聚合物在基体表面形成沉淀；最后是溶剂挥发阶段，随着溶剂的挥发，聚合物层逐渐形成。总的来说，“雾聚合”技术是一种具有巨大潜力和广泛应用前景的改性方法。

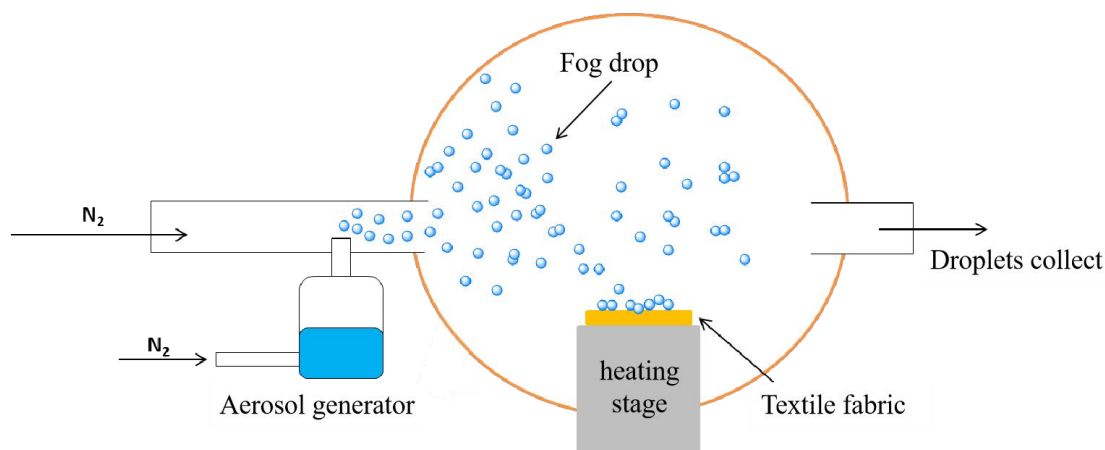


图 1-2 雾流与织物表面接触原理图

Fig. 1-2 Schematic diagram of contact between mist flow and fabric surface

“雾聚合”技术实验装置（图 1-2）主要由三部分组成：气溶胶发生器、细雾反应器和雾滴收集器。这三部分共同构成了一个高效、节能的实验系统，气溶胶发生器是实验装置的关键部分，其主要作用是将通入的功能性单体雾化成细小的雾滴。细雾反应器是实验装置的第二部分，它是一个半球形玻璃容器，直径约 25 cm，内置恒温加热台。雾滴收集器是实验装置的最后一部分，其主要作用在实验过程中，洗气瓶内的溶剂会捕集和回收漂浮的雾滴。通过这种独特的设计，使得气溶胶散发出的雾滴随空气或氮气的流动形成雾流，雾流仅与织物的一个表面进行接触，实现接触改性。从而获得单面改性的功能性织物，为实现织物的智能化和多功能化提供了可能。

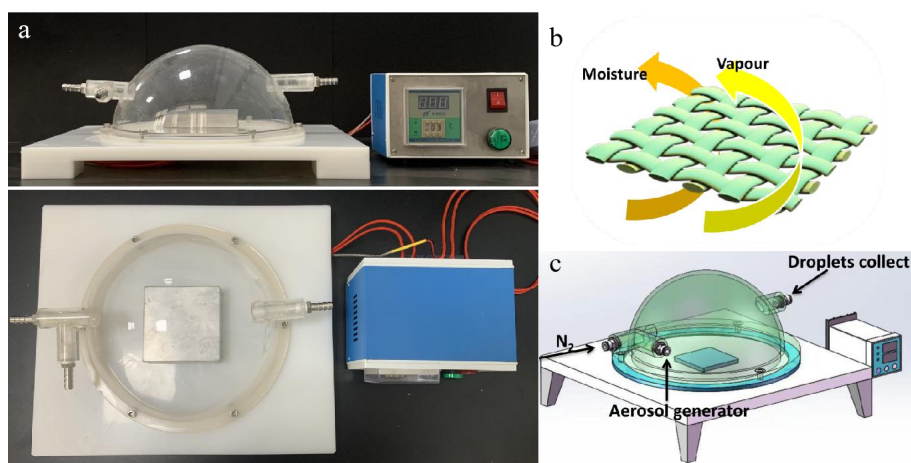


图 1-3 (a) “雾聚合”装置的光学图像 (b) 透气吸水性能 (c) “雾聚合”装置模拟图

Fig 1-3 (a) Optical image of the "mist polymerization" device (b) breathable water absorption energy (c) simulation of the "mist polymerization" device

本论文“自制”雾聚合装置的光学图像如图 1-3 所示。“自制”雾聚合装置由三个连接端口组成。左侧的两个连接端口连接到氮气发生器和气溶胶发生器。当气溶胶发生器连接到连接端口，氮气发生器连接到左侧的另一个连接端口时，就会产生雾流。右侧的连接端口用于收集雾。在整理过程中，织物被放置在“自制”雾聚合装置内的加热台上。过程中产生的少量雾流和织物下方的加热台确保雾流仍附着在织物的单个表面上。

这致使“雾聚合”技术可以对织物的一个单一表面进行改性。利用“自制”的雾聚合装置，可以在改性棉织物的一侧形成一层薄薄的功能性涂层。该方法确保了改性棉织物的服用性能（如水蒸气透过性和吸水性）与原始棉织物相比不会有太大变化，使得改性棉织物在具备功能性的同时，仍保持着较为优异的穿着舒适度。

1.2.2 “雾聚合”技术应用与研究进展

随着研究的深入，“雾聚合”技术已经不仅仅是指单体和引发剂溶液产生的细雾在基体表面发生聚合反应。现已在棉织物的单侧成功制备出了功能涂层较薄且具有超疏水、抗菌、阻燃等功能表面层^[21-23]。

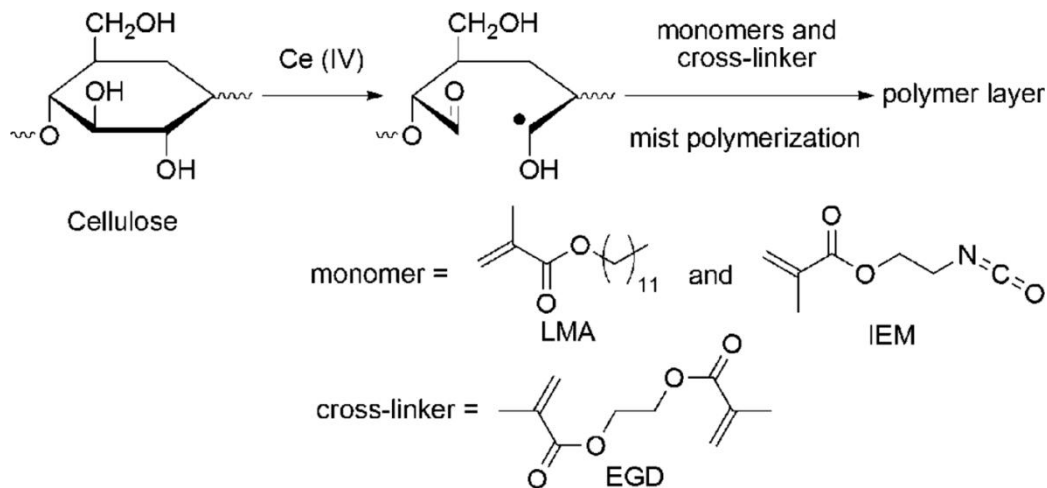


图 1-4 棉织物单侧表面改性方案^[24]

Fig. 1-4 The scheme of the surface modification on single side of a cotton fabric^[24].

如图 1-4 所示，Wang 等^[24]采用了一种创新的接枝聚合工艺，以雾化的甲基丙烯酸月桂酯为单体，成功制备了无氟且不对称的超疏水棉织物。该方法中合成的聚合物能够在棉纤维表面形成纳米级分层结构，通过调控溶剂种类或单体雾流进料量，我们可以精确控制表面形貌。将特定表面改性剂应用于棉织物后，无需

引入其他纳米颗粒,即可实现不对称超疏水表面的构建,同时棉织物上的溶剂损伤被控制在极低水平。经检测,棉织物改性后的表面展现出了出色的耐洗涤性和机械稳定性,水接触角大于 150° ,而另一面则保持了原始棉织物的亲水性。此外,我们还发现,改性棉织物在吸水能力上表现出介于原始棉和 PET 织物之间的中等水平,且维持了与原始棉织物相当的优良蒸气透过性。这些独特的性能使得该超疏水棉织物在纺织和医疗领域具有广阔的应用前景。

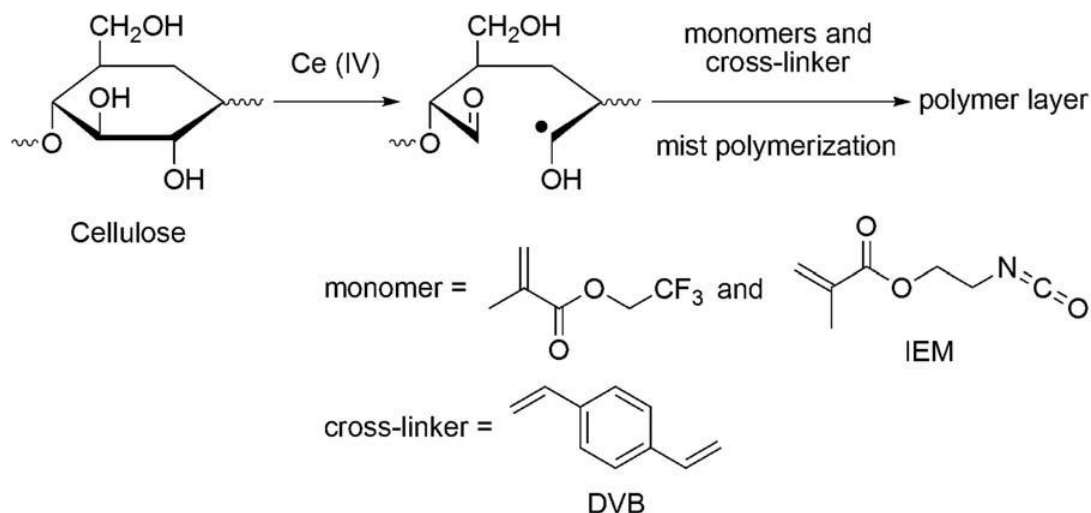


图 1-5 棉织物单侧表面改性方案^[25]

Fig. 1-5 The scheme of the surface modification on single side of a cotton fabric^[25]

Xi 等人^[25]提出了一种制备不对称超疏水棉织物的简便策略,如图 1-5 所示。该研究采用了 TFMA、IEM 和 DVB 这三种单体的雾化共聚方法。我们利用 X 射线光电子能谱分析和衰减全反射附件等技术确认了棉织物表面形成的共聚物层,并通过场发射扫描电子显微镜对表面特征进行了分析。结果表明,改性后棉织物一侧表面具有超疏水性,而其反面则保持了棉纤维原有的亲水性。进一步的实验数据显示,经过表面改性的棉织物在保持良好的吸水率和水蒸气透过性的同时,还展现出了超疏水的特性。这些独特的性能使得该棉织物在纺织和医疗等领域具有广泛的应用前景。

Xu 等人^[26]经过 RAFT 聚合反应精确合成双嵌段共聚物,即聚[(甲基丙烯酸甲酯)-*b*-(甲基丙烯酸三氟乙酯)](PMMA-*b*-PTFMA)。为在棉织物表面构造出具有可修复特性的超疏水层,我们采用丙酮溶液雾化处理技术^[27]。在这一过程中,共聚物中的 PMMA 嵌段通过酯交换反应与棉纤维表面的纤维素分子形成共价键合,而 PTFMA 嵌段则发挥功能作用,赋予棉织物新的表面特性。经过这一

处理，棉织物展现出卓越的超疏水性，其水接触角（WCA）超过 160° 。同时，所得的超疏水层表现出卓越的耐洗涤和耐磨性，即便经过 60 次洗涤或 2000 次磨损，织物的 WCA 仍维持在 140° 以上。此外，织物还兼容常见的干洗剂全氯乙烯（ C_2Cl_4 ）。值得一提的是，这种雾气改性方法对棉织物的原始性能影响甚小，保持了棉织物原有的柔软性、吸水性和水蒸汽透过率。

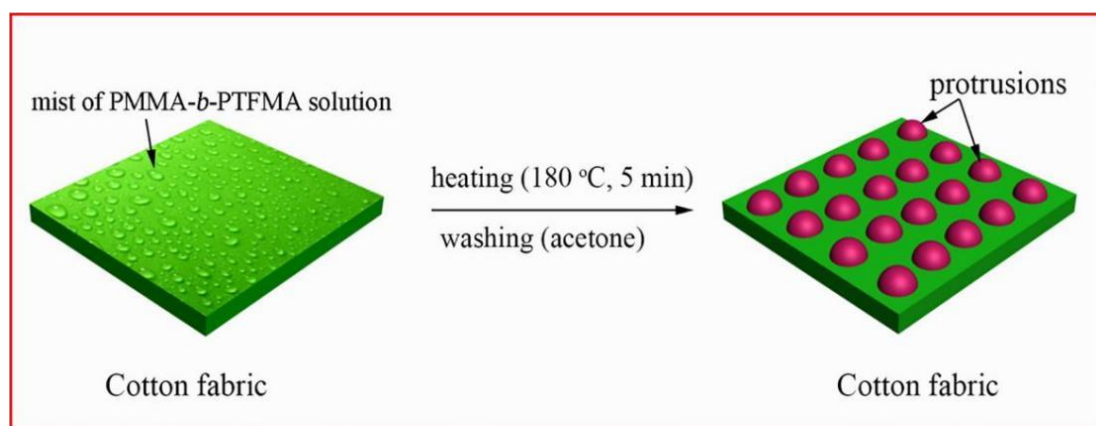


图 1-6 超疏水棉织物的制备机理^[26]

Fig. 1-6 Preparation mechanism of superhydrophobic cotton fabric^[26]

随着对“雾聚合”技术的研究，雾聚合技术兼有液相和气相反应的优点：对基体材料结构破坏小、层级精细可控、适用单体范围广、单体用量少。雾聚合可以在纤维表面形成一层非常薄的层，并可以定制该层。与其他获得超疏水润湿性的方法相比，可以大大保留所需的棉花特性。棉织物具有独特的功能特性，具有制造功能性纺织品和其他工业织物的潜力。

1.3 棉织物的功能整理技术

棉织物功能整理技术是指通过物理、化学或者生物等方法，改善棉织物的表面性能、增加特殊功能或提高附加值的一系列技术手段。这些技术涵盖了染色、印花、涂层、整理等多个环节，旨在赋予棉织物防水、防污、抗菌、抗皱、透气、保暖等多种功能特性。后整理法作为棉织物功能性整理常见方法，这种方法直接在棉织物表面进行功能性处理，简便易行，非常适合大批量功能性棉织物的生产。通过后整理，可以有效赋予棉织物相应的功能性，满足市场的多样化需求。目前，功能性棉织物所采用的主要后整理方法包括：浸渍法^[28, 29]、涂层法、喷涂法^[30, 31]、“雾聚合”技术等^[32, 33]。

1.3.1 浸渍法制备功能棉织物

浸渍法制备功能性棉织物的过程是一种通过将棉织物浸泡在含有特定功能性物质的溶液中，最后在一定温度下进行烘干，使织物吸收这些物质并整合到其纤维结构中的方法。如图 1-7 所示，通过溶胶-凝胶浸渍法对棉织物进行了处理，使用浸渍的方法将硼酸锌颗粒的均匀分布在棉织物上，获得了可用于抑制医院感染和食物变质相关的肠球菌的抗菌棉织物^[34]。

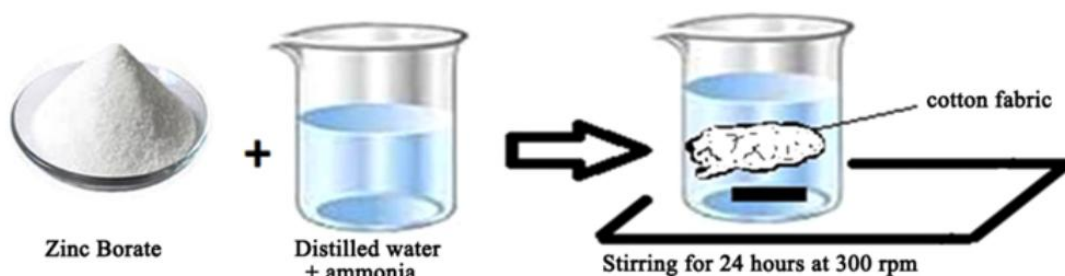


图 1-7 硼酸锌浸渍工艺流程图

Fig. 1-7 Zinc borate impregnation process flow chart

浸渍法的工艺简单，在制备超疏水棉织物^[35]、导电棉织物^[36]、抗菌棉织物^[37]等领域中都有着广泛的研究。但是这种方法需要将棉织物浸泡在功能性溶液中，需要使用的功能性溶液的量较大，并且整理后棉织物的功能性涂层不均匀，可能会对棉织物上赋予的功能性产生影响，其次因浸渍法无法控制功能涂层的厚度，可能导致改性后棉织物的服用性能如水蒸气透过率、柔软性、断裂强度等都有较大的影响。因此，通过这种方法制备出的功能性棉织物不仅无法满足可穿戴要求而且耗能较高，不符合绿色发展的理念。

1.3.2 涂层法制备功能棉织物

涂层法是指将整理剂刮布到纺织品上，经过烘烤后，整理剂与纺织纤维可能会部分发生接枝聚合反应或者整理剂之间相互聚合，在纺织品的表面形成较为牢固的薄膜^[38, 39]。涂层技术是一种重要的表面处理技术，通过改变被涂物表面的性能和特性，可以提高材料的使用寿命和性能。涂层技术的原理主要包括涂覆材料的选择、涂覆工艺和涂层性能的评估。涂层织物是在织物的基础上，采用特殊工艺，涂覆一层或多层具有特殊功能的涂层粘合剂，在织物表面形成功能性涂层的整理技术。涂布胶是一种具有成膜性能的高分子化合物，不同种类有不同的性能。

涂层不仅可以改善织物的手感、外观和风格，还可以增加织物的性能，使织物具有防水、抗静电性、阻燃、防紫外线等特殊功能^[40-42]。在涂层技术中的介质不同得到改性后样品的优缺点也存在差异，溶剂型介质具有低固含量、良好的成膜性和快速干燥等优点，但也存在以下缺点：在织物中具有较强的渗透性，手感粗糙，毒性大，易引发火灾并且回收成本高。而水性介质与溶剂型介质相比，水性介质安全无毒、成本较低、不易燃烧且不需要回收利用。而水性介质存在耐水压性低，干燥较慢，在长丝织物上不易粘附的缺点^[43, 44]。随着对涂层技术研究的深入，越来越多的功能性纺织品通过涂层技术被研制出来。这种整理方法的结合牢度较高、耐久性能较好并且生产成本较低，而缺点是通过该技术整理的纺织品对其手感影响较大^[39]，该技术无法获得较高的服用舒适度。

1.3.3 喷涂法制备功能棉织物

喷涂工艺是将功能性液体喷到棉织物表面，通过这种方式在棉织物表面形成功能性涂层^[45]。

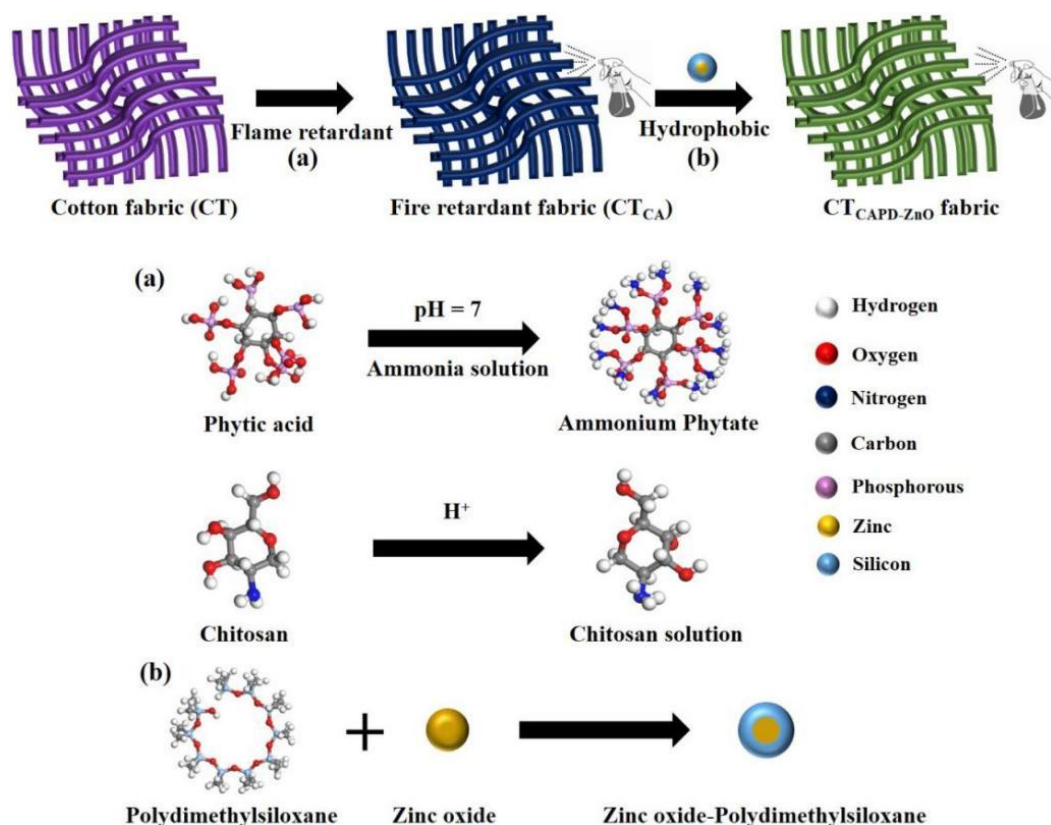


图 1-8 采用喷涂法制备棉织物上 (a) 阻燃剂和 (b) 疏水涂料的方法^[46]

Fig.1-8 Preparation method of (a) fire retardant and (b) hydrophobic coating on cotton fabric via spray coating methods^[46]

喷涂法与浸渍法之间存在较大的差异，浸渍法，即将棉织物浸泡在液态反应介质中，使其与液体中的化学物质发生反应。而喷涂法，则是通过喷雾装置将反应气体喷洒到棉织物表面，使其在气相条件下与气体中的化学物质发生化学反应。喷涂法较大的优点是可以仅对棉织物的一侧进行改性，从而获得具有单面功能改性的棉织物，而未改性面仍然可以保持着原始棉织物的性质^[47]。例如 Ajay Vishwakarma 等人^[46]通过两步分层喷涂法制备多功能棉织物，其中第一层包含壳聚糖和植酸铵的涂层具有阻燃性，第二层采用 PDMS-ZnO 复合材料，使织物具有疏水性（图 1-8）。通过分子动力学（MD）模拟研究，计算了涂层不同组分的界面粘附性，在此基础上确定了涂层的顺序，并用于制备涂层样品。涂层织物的阻燃性从 18 % 提高到 30 %，炭长度从 30 cm 减少到 7 cm。

通过喷涂法虽然能够获得具有单面功能性的棉织物，但在喷涂过程中需要对棉织物未改性面进行较为复杂的保护处理。因此，在实际生产中，难以通过喷涂法大规模的生产单面的功能性棉织物。

1.3.4 “雾聚合”技术制备功能棉织物

“雾聚合”技术，如图 1-9 所示，就是将功能性单体通过空气压缩雾化器转化为雾流，使其与基质表面接触，随后，功能性单体在基质表面发生接枝聚合反应，从而在基质上形成功能性涂层。与传统的喷涂方法相比，“雾聚合”技术具有明显的优势，包括设备简单易用、适用范围广泛、基质损伤较低、表面处理时间缩短以及原料利用效率高。实际上，研究者们已经利用这一技术成功制备了多种功能性棉织物，如超疏水棉织物、抗菌棉织物和耐磨棉织物、阻燃棉织物等^[48, 49]。

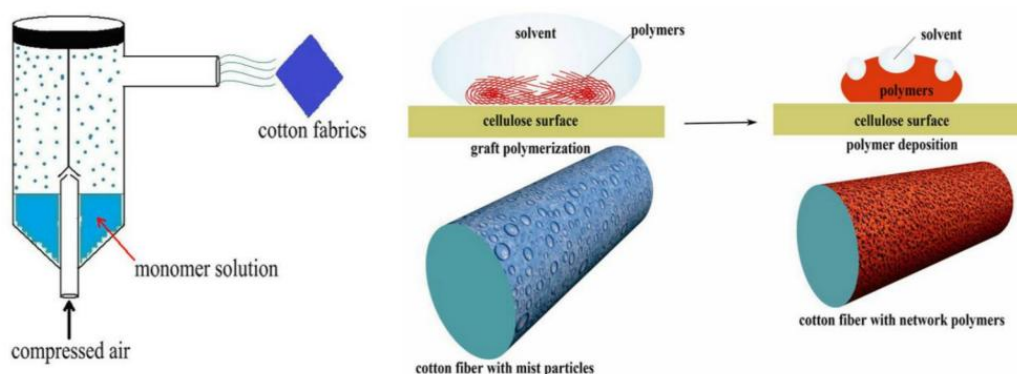


图 1-9 雾聚合法的反应过程

Fig. 1-9 The reaction progress of the mist polymerization method

1.4 高耐久功能纺织品及其制备技术

1.4.1 高耐久功能纺织品概述

纺织品的耐久性是指纺织品在正常使用条件下能够保持物理和化学性能的能力^[50]。高耐久功能纺织品是指纺织品在物理和化学因素的影响下，纺织品具备优异的机械稳定性和化学稳定性。耐久性是纺织品质量的一个重要指标，直接关系到纺织品的使用寿命和性能品质。因此，对纺织品的耐久性能进行研究具有重要的意义。

纺织品的耐久性能指标主要包括耐磨性、耐水洗性、耐摩擦性、色牢度和耐拉伸性等。耐磨性是指纺织品在摩擦或磨损下的耐久能力，可以通过破损面积和质量损失量来评估^[51]。耐水洗性是指纺织品在水洗过程中的耐久能力，可以通过收缩率、强度损失和外观变化等来评估^[52]。耐摩擦性是指纺织品在摩擦作用下的耐久能力，可以通过磨损体积和质量损失量来评估^[53]。色牢度是指纺织品在各种条件下的色彩稳定性，可以通过颜色变化和脱色等指标来评估^[54]。耐拉伸性是指纺织品在拉伸作用下的耐久能力，可以通过断裂强度和延伸率等指标来评估^[55]。这些指标可以综合评估纺织品的耐久性能，从而为纺织品的设计和改进提供依据。

耐久性能是功能性纺织产品质量的重要指标之一，几乎所有功能纺织品都需要具备一定的耐久性。除了极少数一次性产品外，大多数功能纺织品都有耐久性要求^[44]。功能纺织品的耐久性是通过特定的洗涤程序和次数来验证的，这些程序和次数通常根据相关法规、标准和买家要求确定。目前看来，采用功能纤维生产的功能纺织品具有良好的耐久性，但采用后整理方式生产的功能纺织品则需要引起注意。

1.4.2 高耐久功能纺织品的研究进展

目前所生产的功能性纺织品普遍存在着耐久性不足的问题。为了提升其耐久性，常用的涂层方法往往会对棉织物的服用性能如柔软度等产生显著影响，使得最终产品的使用体验无法达到既定标准。因此，为了进一步拓宽功能性纺织品的应用领域，研究并开发出高耐久性的功能性纺织品显得尤为重要。

为了提高纺织品的耐久性能，可以从纤维材料的选择、纺织工艺的改进和后整理等方面进行改进。首先，合理选择纤维材料是提高纺织品耐久性的关键。不同纤维具有不同的耐久性能，要根据纺织品的用途和要求选择合适的纤维材料。

其次, 纺织工艺对纺织品的耐久性也有很大影响。在纺织工艺中, 要注意控制纺纱和织造的张力、速度和温度等参数, 以及控制织物的结构和密度, 从而提高纺织品的强度和耐磨性。此外, 后整理也是提高纺织品耐久性的重要环节。通过适当的后整理处理, 不仅可以使织物增加功能性, 同时可以改善纺织品的柔软性、耐磨性和耐水洗性等性能。

经过对功能性纺织品耐久性能的不断探索与研究, 各类功能性纺织品的耐久性能均获得了显著提升。Phuong Nguyen-Tri 等研究者^[56]通过的耐久性。如图 1-10 所示, 利用碱和等离子蚀刻技术, 结合二氧化硅纳米颗粒和 TEOS, 成功制备了无氟工艺下的超疏水棉织物表面。通过精心调节输入变量和蚀刻技术, 研发出具有高化学稳定性和高机械耐久性的超疏水棉织物, 其接触角可达 173° 。通过构建均匀的 TEOS 拒液层, 实现了对纳米级表面结构的精细控制。经过洗涤和磨耗测试, 所制备的超疏水棉织物展现了优异的疏水稳定性。然而, 此方法对棉织物本身的断裂强力造成了一定程度的影响。

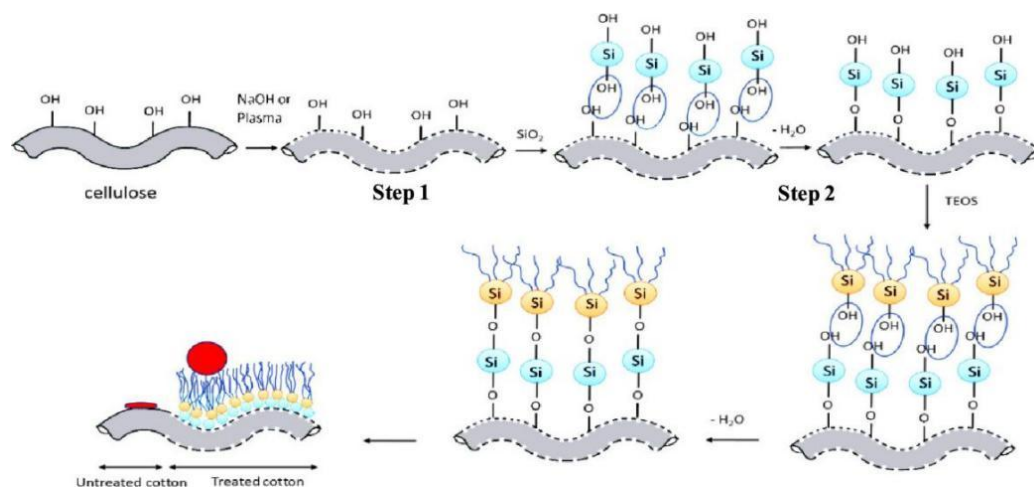


图 1-10 碱或等离子体预处理制备超疏水棉织物^[56]

Fig.1-10 Preparation of superhydrophobic cotton fabric by alkali or plasma pretreatment^[56]

Guo 等人^[57]通过使用硅烷偶联剂以及紫外光固化的方法提高导电涂层的耐久性能。如图 1-11 所示采用硅烷偶联剂 KH580 对棉织物进行改性, 在其表面引入活性巯基。随后, 制备了含有 Ag@rGO 复合材料的 UV 固化油墨, 并通过丝网印刷方法将其涂覆在改性棉上。采用 UV 固化方法, 将导电油墨牢固地固定, 形成耐用的涂层。通过 FTIR、XPS 和 WCA 分析研究了 KH580 对棉织物性能的影响。结果表明, KH580 对棉织物进行了成功的改性。研究结果表明 KH580 的

改性可以明显提高棉上导电涂层的机械性能和耐久性,改性棉织物中的硫醇基团可以参与 PUA 的成膜反应,增加薄膜的结构完整性和韧性,使得导电涂层之间的附着力织物表面更坚固、更持久,抵抗外界侵蚀。

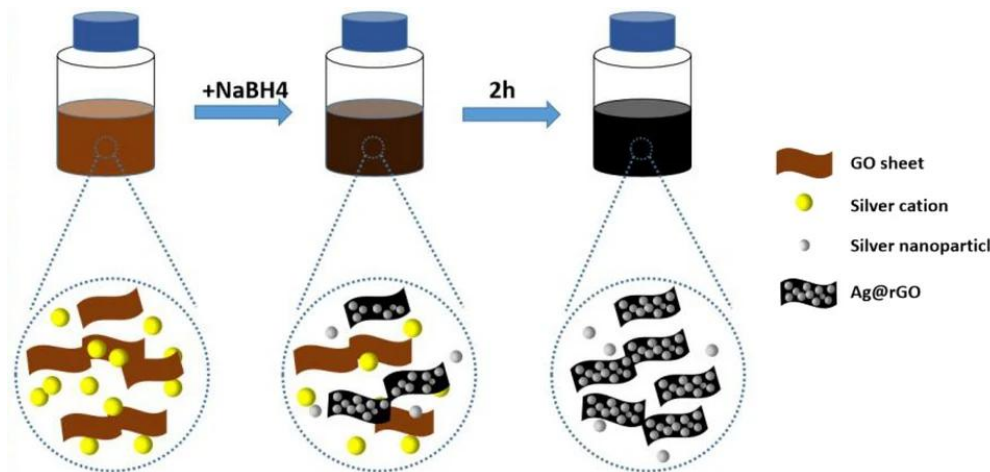


图 1-11 高耐久 Ag@rGO 涂层导电棉织物的制备过程^[57]

Fig. 1-11 Preparation process of high durability Ag @ rGO coated conductive cotton fabric^[57]

随着各种功能性棉织物的耐久性能的提高,以及对双面异性棉织物的研发,双面异性棉织物的耐久性能的研究也在同步地开展起来。Li 等人^[58]使用高碘酸钠雾化棉纤维表面,[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(DMC)与丙烯酸羟乙酯(HA)共聚得到抗菌阳离子聚合物(DMC-co-HA)。经过缩醛反应,聚合物的羟基与氧化棉表面的醛基发生共价接枝,使得功能棉织物具有优异的抗菌活性。对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均可达到 100%,并且经耐久性测试后,BR 值仍可保持在 95%以上。此外,经过严格的细胞毒性评估,已证实改性棉织物对人体皮肤具有可靠的安全性。

1.5 本论文的研究目的、研究内容及创新点

1.5.1 本论文的研究目的

随着人们生活水平的不断提高,人们对环境生态方面的重视程度逐渐增加,对天然纺织品的需求也变得越来越来大。由于棉织物具有绿色可再生、可反应位点丰富、成本低、穿着舒适等优点^[59-61],使得棉织物在纺织服装市场中占据主导地位。然而,科技的日新月异使得人们对棉织物的需求不再仅限于保暖等基础功能。现代消费者更加追求棉织物的多元化功能,如超疏水、抗菌、阻燃和导电等特性。

功能性棉织物在日常生活中具有广泛的应用,因此人们对其并不陌生。但传

统的改性方法制备出的功能棉织物都存在着耐久性能较差、难以达到服用的要求、加工工艺复杂以及高耗水高耗能等诸多问题。一种符合行业绿色发展要求的表面改性技术的提出，在棉织物功能化领域具有非常重要的意义。

1.5.2 本论文的研究内容

本论文的研究焦点在于，通过采用先进的“雾聚合”技术，将功能性涂层，诸如超疏水涂层与抗菌涂层共价接枝至棉织物表面。此举旨在赋予棉织物卓越耐久功能性的同时保持其穿着舒适性。本论文在制备高耐久性超疏水棉织物的研究中，确立双嵌段共聚物通过共价接枝在棉织物上的方法，探究雾聚合技术对超疏水棉织物耐久性能的影响，系统地解析超疏水棉织物的纤维表面结构和性能的关系。在高耐久性单面抗菌棉织物的研究中，确立采用季铵盐类抗菌单体通过酯化反应共价接枝在棉织物表面的方法；分析该方法对制备出的单面抗菌棉织物洗涤耐久性能的影响规律。在制备双面异性多功能棉织物的研究中，确立采用甲基丙烯酸月桂酯疏水单体、热缩型温敏单体 N-异丙基丙烯酰胺、季铵盐类抗菌单体[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵等功能性单体制备双面异性多功能棉织物；分析这些功能性单体对双面异性多功能棉织物抗菌、防水以及智能调温性能的影响。具体研究内容为：

(1) “雾聚合”技术制备超疏水棉织物及其测试表征

通过选取甲基丙烯酸甲酯（MMA）单体和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯（DMAEMA）单体，并利用可逆加成—断裂链转移聚合（RAFT）反应，成功合成了双嵌段共聚物聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯（PMMA-*b*-PDMAEMA）。使用傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振波谱仪和凝胶渗透色谱仪表征双嵌段共聚物聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的结构。随后采用纤维素酶在棉织物表面进行蚀刻，将双嵌段共聚物聚（甲基丙烯酸甲酯）-*b*-（聚甲基丙烯酸 2-（二甲氨基）乙酯）（PMMA-*b*-PDMAEMA）通过“雾聚合”技术制备获得超疏水棉织物；采用红外测试（FTIR-ATR）、X 射线衍射测试（XRD）、X 射线光电子能谱分析测试（XPS）对改性后棉纤维的结构进行表征，采用原子力显微镜（AFM）和扫描电子显微镜（SEM）对改性棉织物表面的微观形貌进行测试。随后采用实验测试对超疏水棉织物的耐磨和耐洗性能、自清洁和油水分离性能以及改性后棉织物的柔软性、水蒸气透过性、吸

水性、机械强度等服用性能进行表征。

(2) “雾聚合”技术制备单面抗菌棉织物及其测试表征

采用浸渍方式在棉织物表面接枝丙烯酰氯，优化丙烯酰氯负载至棉织物表面的工艺条件，如丙烯酰氯单体浓度、接枝温度，接枝时间等；测试表征负载丙烯酰氯棉织物的结构与性能。本工序目的是在棉纤维表面形成可发生接枝反应的碳碳双键。采用雾聚合技术将[2-（甲基丙烯酰基氧基）乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵（DMES）的雾化液滴均匀喷涂到棉织物表面，与丙烯酰氯发生聚合反应，调控聚合工艺参数，实现有效聚合；采用红外测试（FTIR-ATR），紫外测试（UV），X射线衍射测试（XRD），X射线光电子能谱分析测试（XPS），扫描电子显微镜测试（SEM），原子力显微镜测试（AFM）等对聚合后的棉织物进行系统测试表征，评估改性后棉织物的抗菌性能以及洗涤耐久性能。并对棉织物的水蒸气透过性、吸水性、机械强度等服用性能进行测试对比。

(3) “雾聚合”技术制备高耐久双面异性抗菌防污棉织物及其测试表征

首先采用“雾聚合”技术将丙烯酸单体通过共价键接枝在棉织物两侧，从而使得棉织物纤维上有大量的碳碳双键。甲基丙烯酸月桂酯单体喷雾到棉织物的一侧，在引发剂的作用下，与织物外表面的碳碳双键发生自由基共聚反应，在棉织物的内表面接枝疏水层。热缩型温敏单体 N-异丙基丙烯酰胺、季铵盐类抗菌单体[2-（甲基丙烯酰基氧基）乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵的混合物通过引发剂接枝到棉织物的另一侧，从而在织物外表面接枝热缩型温敏抗菌凝胶层，从而制备出双面异性抗菌防污棉织物；采用红外测试（FTIR-ATR），X射线衍射测试（XRD），X射线光电子能谱分析测试（XPS），扫描电镜测试（SEM），红外热成像仪等测试仪器对制备织物进行测试表征，测试棉织物的抗菌性、智能调温性能，探究双面整理对抗菌性能、疏水性能的影响规律。

1.5.3 本论文的创新点

功能性棉织物在实际应用中，其耐久性一直是一个艰巨的挑战。本论文对“雾聚合”技术的应用范围进行了扩展，该方法早期仅通过“接出法”将功能性涂层接枝在棉织物上。然而，经过进一步的研究与发展，我们成功运用“雾聚合”技术以“接入法”和“接通法”的方式将功能性单体通过共价键接枝在棉织物表面，从而赋予了这一技术全新的内涵，使其成为棉织物表面改性的重要手段。经过该

技术整理后的功能性棉织物不仅展现出卓越的耐久性，同时也确保了改性后棉织物在服用性能上的稳定性。

本论文中具体创新点如下：

（1）基于雾聚合技术制备了疏水、抗菌以及智能控温性能等功能棉织物，探究了雾聚合技术对多功能棉织物耐久性能的影响，系统地解析多棉织物的纤维表面结构和性能的关系，拓展了功能性纺织品制备理论和实验支撑；

（2）拓展了雾聚合的应用领域，采用“雾聚合”技术在棉织物表面构建 Janus 结构，获得了智能调温技术，能够根据外界环境和人体需求自动调节织物温度，使人在不同环境下都能感受到舒适，提供了应用实践案例。

（3）雾聚合技术对基质材料和预聚物单体的要求较低、单体用量少、表面处理时间短、原料消耗少。是一种相对较为绿色、简单、高效的表面改性方法，符合行业绿色发展要求。

第 2 章 “雾聚合” 技术制备高耐久超疏水棉织物 及其性能分析

2.1 引言

超疏水棉织物在自清洁^[62]、油水分离^[63]、防结冰^[64]等领域都具有广泛的应用，然而目前制备的超疏水棉织物具有这几种缺点：第一，超疏水棉织物的耐久性不高；第二，改性过程对棉织物的服用性能影响较大，导致制备出的超疏水棉织物达不到服用标准；第三，制备过程的实验周期长，耗能较高。为了扩大超疏水棉织物的应用范围，本文基于雾聚合的优势按照可逆加成—断裂链转移(RAFT)聚合工艺合成了无氟双嵌段共聚物聚[(甲基丙烯酸甲酯)-*b*-(2-(二甲基氨基乙基))](PMMA-*b*-PDMAEMA)。此后，使用纤维素对棉织物进行蚀刻，致使表面粗糙度的显著增加，在此之后，使用雾聚合技术通过酯交换反应将制备好的 PMMA-*b*-PDMAEMA 接枝到蚀刻棉织物的纤维表面，探究改性方法对改性棉织物的超疏水及其耐久性能的影响，评估超疏水棉织物的自清洁、油水分离性能以及改性后棉织物的柔软性、水蒸气透过性、吸水性、机械强度等服用性能。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料和化学试剂

实验材料：棉织物（经纱密度 60 根/cm，纬纱密度 30 根/cm，厚度 0.42 mm，面密度 120 g/m²）购自绍兴启东纺织有限公司。

表 2-1 实验主要的化学试剂

Table 2-1 Main chemical reagents in the experiment

名称	规格	生产厂家
N, N-二甲基甲酰胺	AR	上海阿拉丁有限公司
四氢呋喃	AR	上海阿拉丁有限公司
正己烷	AR	上海阿拉丁有限公司
氯仿	AR	上海阿拉丁有限公司
丙酮	AR	上海阿拉丁有限公司
乙醇	AR	上海阿拉丁有限公司

表 2-1 实验主要的化学试剂

Table 2-1 Main chemical reagents in the experiment

续前表

名称	规格	生产厂家
甲基丙烯酸甲酯	AR	上海阿拉丁有限公司
1,4-二氧六环	AR	上海阿拉丁有限公司
甲基丙烯酸二甲氨基乙酯	AR	上海阿拉丁有限公司
硫代苯甲酰硫代乙醇酸	AR	上海阿拉丁有限公司
2,2-偶氮二异丁腈	AR	上海阿拉丁有限公司
去离子水	—	自制

2.2.2 实验主要设备

本章实验所用的主要设备见表 2-2 所示。

表 2-2 实验设备

Table 2-2 Experimental equipment

设备名称	设备型号	生产厂家
空气压缩雾化器	—	自制
原子力显微镜	Bruker	Dimension ICON 公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	D8 系列	德国 Bruker 公司
核磁共振波谱仪	BrukerAvance 400	德国 Bruker 公司
傅立叶变换红外光谱仪	Nicolet Avatar 370	美国 Perkin-Elmer 公司
光学接触角张力测量仪	OSA 60	德国 LAUDA Scientific 公司
X-射线光电子能谱	K-Alpha	美国 Thermo Scientific 公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海秋佐科学仪器有限公司
数显智能控温磁力搅拌器	SZCL-2	上海标和仪器有限公司
电子织物强度测试仪	YG(B)026G	温州大荣纺织仪器有限公司
分析天平	SOPTOP	舜宇恒平科学仪器有限公司

2.2.3 棉织物的预处理

将棉织物（3.0 cm×3.0cm）浸渍于浓度为 7.34 mmol/L、体积为 100 mL 的十二烷基磺酸钠溶液中，磁力搅拌 2 h 后，取出后将其放入 100 mL 浓度为 80%

的乙醇溶液中，进行 2 h 的搅拌清洗。随后，将棉织物转移至 100 mL 蒸馏水中进行三次洗涤，每次清洗时长为 30 min。完成洗涤后，将棉织物放入 100℃ 的烘箱中干燥 2 h。经此处理后的棉织物，命名为 CF，并在其一面使用记号笔进行标记，以备后续使用。

2.2.4 双嵌段聚合物的合成

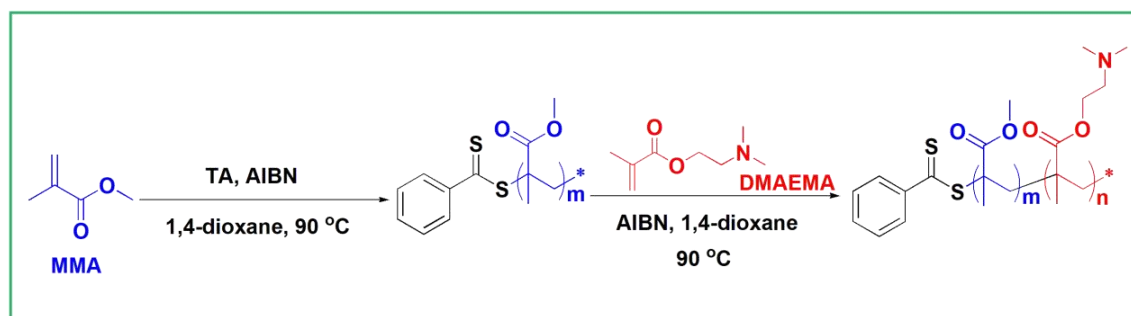


图 2-1 双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 的合成路线

Fig. 2-1 The synthetic route of the double-block copolymer PMMA-*b*-PDMAEMA

参考相关文献^[65-67]本研究通过 RAFT 聚合制备双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 的路线如图 2-1 所示。首先，将 0.17 g 硫代苯甲酰硫代乙醇酸、0.13 g 2,2-偶氮二异丁腈、8.02 g 甲基丙烯酸甲酯混合在 11.90 mL 1,4-二氧六环的三角瓶中，氮气条件下脱氧 30 min，于 90℃ 下加热 6 h。随后，将混合物缓慢冷却至室温，并依次加入其他混合物溶液。这些溶液包括 0.13 g 2,2-偶氮二异丁腈，12.59 g 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和 15.8 mL 1,4-二氧烷。在氮气环境下进行 30 min 的脱氧处理，随后在 90℃ 下反应 6 h。反应完成后，通过乙醇沉淀得到聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯（PMMA-*b*-PDMAEMA）产物。最后，将产物在 80℃ 的真空条件下干燥 48 h 备用。

2.2.5 超疏水棉织物的制备

第一步是将原始棉织物（PF，3 cm×3 cm）浸泡在 10 g/L 的纤维素酶中，在 50℃ 的水中搅拌 30 min，然后使用蒸馏水（30 min；3×50 mL）洗涤，并在 80℃ 下干燥 2 h。所得到的织物被标记为 EF。

第二步，将 PMMA-*b*-PDMAEMA 溶液与丙酮（1 wt.%）在 EF 的一侧雾化 5 min。随后 180℃ 条件下固化 3 min。将得到的样品用丙酮洗涤 30 min（3×50 mL），并在 80℃ 下干燥 2 h，得到 SF-1。采用类似的步骤制备 SF-2 和 SF-3 样品。相关试剂用量如表 2-3 所示。

表 2-3 制备样品过程中各试剂的用量

Table 2-3 The amount of each reagent used during the preparation of the samples

样品	PMMA- <i>b</i> -PDMAEMA	丙酮
SF-1	1 wt. %	1 wt. %
SF-2	2 wt. %	2 wt. %
SF-3	3 wt. %	3 wt. %

2.2.6 测试与表征

2.2.6.1 原子力显微镜测试

用原子力显微镜 (AFM) 表征出双嵌段共聚物聚甲基丙烯酸甲酯-*b*-聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯棉织物在云母片表面上的形貌

2.2.6.2 红外光谱测试

用傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet Avatar 370 表征出双嵌段共聚物和棉织物表面的化学结构。安装衰减全反射附件 (ATR)，测试扫描范围是 700-4000 cm^{-1} ，扫描次数 64 次。测试条件为标准大气压，室温，空气湿度为 60%。

2.2.6.3 核磁共振波谱测试

用核磁共振波谱仪 BrukerAvance 400，并以丙酮为溶剂表征出双嵌段共聚物样品的化学结构。

2.2.6.4 X-射线光电子能谱

采用 K-Aipha 型 X-射线光电子能谱仪研究了棉织物表面的元素组成和元素化学态。

2.2.6.5 X-射线衍射测试

采用 D8 系列 X-射线衍射仪分别对棉织物与改性棉织物的结晶结构进行测试，具体参数如下：Cu α 靶 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$)，测试电压和电流分别为 45 kV 和 30 mA，衍射扫描范围 (2θ) 为 5-90°，扫描步长 0.027 °/sec，扫描速度 5 °/min。

2.2.6.6 表面微观形貌测试

采用 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM) 观察改性前后棉纤维的形态结构变化，将镀金试样放置于扫描电镜置物台上，抽真空后，在加速电压为 15 kV 下拍摄各个样品的形貌结构。

2.2.6.7 表面接触角测试

采用 OSA60 视频光学接触角张力测量仪在 25℃ 和 60 % 相对湿度 (RH) 下测量改性前后棉织物样品的水接触角 (WCA)，以去离子水为试液，试液滴体积为 5 μL ，通过多点试验得出平均值^[68, 69]。

2.2.6.8 耐洗涤测试

将棉织物样品浸没在十二烷基磺酸钠水溶液 (0.2 %，100 mL) 中，在转速为 50 rpm 的磁力搅拌和室温的条件下模拟家用洗涤程序，其中一个洗涤周期为 10 min。按照计划将洗涤好的棉织物样品从洗涤液中取出，用大量的蒸馏水洗去棉织物样品上的洗涤剂，于 100℃ 烘箱中干燥 2 h，备用。

2.2.6.9 自清洁测试

参考文献^[70]所述方法，具体操作如下：第一种，将待测棉织物浸没在被蓝色墨水染色的蒸馏水中，30 s 后取出，观察并拍照；第二种，在待测棉织物表面上放上甲基橙粉末，然后用蒸馏水进行冲洗，观察并拍照。

2.2.6.10 油水分离测试

取 100 mL 的氯仿和 100 mL 的去离子水进行混合，将混合后的油水混合物以改性棉织物为过滤材料进行油水分离试验。用公式 (2-1) 计算改性棉织物样品的油水分离效率^[62]：

$$\eta = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2-1)$$

其中， m_0 是测试前水的质量， m_1 是测试后水的质量， η 是油水分离效率，每组样品均重复测试三次取平均值。

2.2.6.11 水蒸气透过性能测试

首先在直径为 15 mm 的试管中装有蒸馏水，使得水面离试管口约 3 mm，再用待测织物封住试管口，用橡皮筋拴牢。记录 24 h 前后试管中水质量的变化。用公式 (2-2) 计算织物的水蒸气透过性：

$$T(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}) = \frac{m_0 - m_a}{\pi \cdot r^2} \quad (2-2)$$

其中, m_0 是测试前试管内水的质量, m_a 是测试后试管内水的质量, r 是试管的内壁半径, T 是透气率为每天每平方米的织物表面透出去水的质量, 单位为 $g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$, 每组样品均重复测试三次取平均值。

2.2.6.12 吸水性能测试

将待测棉织物样品浸没在蒸馏水中 10 min, 后取出并用镊子挤出待测棉织物上多余的水分, 记录待测棉织物样品吸收水前后质量的变化, 按公式 (2-3) 计算棉织物样品的吸水性:

$$W\% = \frac{W_a - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (2-3)$$

其中, W_0 是吸水前棉织物的质量, W_a 是吸水后棉织物的质量, $W\%$ 是棉织物的吸水率, 每组样品均重复测三次取平均值。

2.2.6.13 柔软性能测试

使用圆环法 (IS 7016 Part 11) 评估棉织物样品的柔软性。测试前, 重新制备尺寸为 4.0 cm×16.0 cm 大小的棉织物样品, 之后将待测棉织物样品首尾相连形成一个圆环并放置在水平面上, 测量圆环的高度。圆环的高度越低, 灵活性就越大, 柔软性越好。

2.2.6.14 力学性能测试

根据 GB/T 3923.1—2013 《纺织品织物拉伸性能第 1 部分: 断裂强力和断裂伸长率的测定(条样法)》, 采用 YG (B) 026G 型电子织物强力仪分别对改性前后棉织物的断裂强力及断裂伸长率进行测试, 设置织物大小为 300 mm×50 mm 的条状, 夹持距离为 200 mm, 拉伸速度为 50 mm/min。

2.3 结果与讨论

2.3.1 双嵌段共聚物的结构分析

依据 2.2.4 方案, 实验首先合成了双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PMMA。测试了该共聚物的 FTIR 光谱, 如图 2-2 所示。在 2948 cm^{-1} 和 2821 cm^{-1} 处出现了 $-CH_3$ 和 $-CH_2-$ 的特征伸缩振动峰。在 2773 cm^{-1} 处出现了 $-N(CH_3)_2$ 对应的伸缩振动峰, 在 1456 cm^{-1} 处出现了 $-CH_2-$ 的弯曲振动峰, $C=O$ 的特征拉伸振动峰出现在 1729 cm^{-1} 处, 在 1150 cm^{-1} 处对应的峰值为 C-O 的拉伸振动峰^[71, 72]。此外, 在光谱图

中没有对应 C=C 键的特征峰, 说明 MMA 和 DMAEMA 单体已完全聚合。

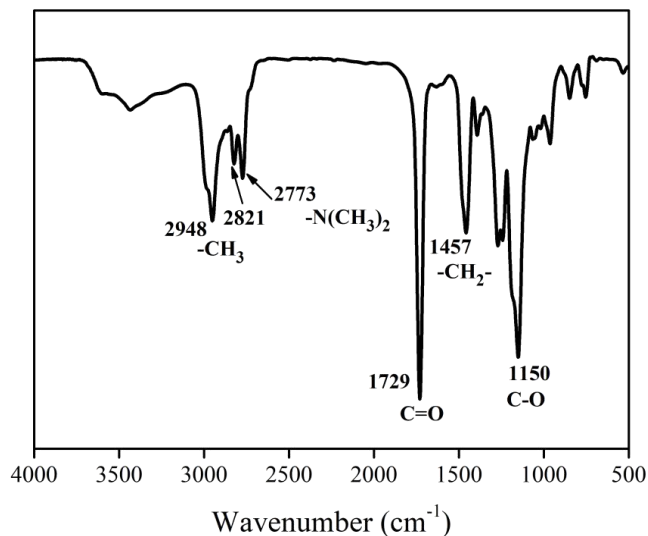


图 2-2 双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 的红外光谱

Fig. 2-2 The FTIR spectra of the diblock copolymer PMMA-*b*-PDMAEMA.

为进一步分析 PMMA-*b*-PDMAEMA 的结构, 实验测试了共聚物的 ^1H NMR 谱, 结果如图 2-3 所示, 在 3.61 ppm (a, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 的信号归因于 PMMA, 4.07 ppm (b, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-}$)、2.59 ppm (c, $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{-}$), 和 2.05 ppm (d, $(\text{CH}_3)_2\text{N-}$) 的信号归因于 PDMAEMA。在 3.12 ppm (e, $\text{RCH}_2\text{-}$) 和 1.88 ppm (f, $\text{RCH}_2\text{-}$) 处的信号被分配到聚合物链上^[73]。这些结果表明, MMA 和 DMAEMA 的单体在 PMMA-*b*-DMAEMA 的合成过程中被成功地聚合起来了。

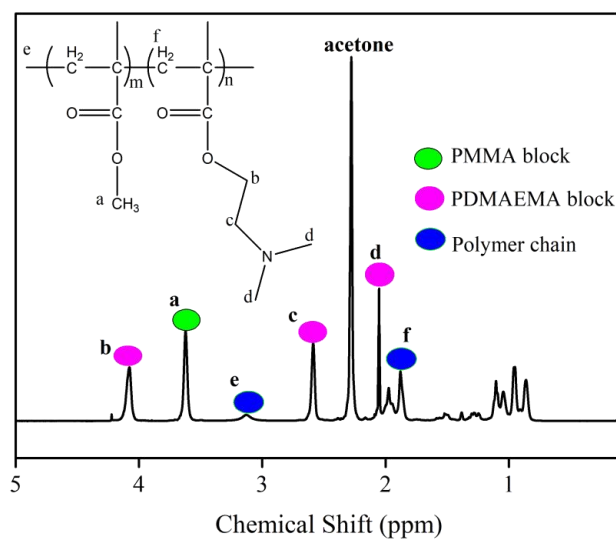


图 2-3 双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 的核磁共振氢谱图

Fig. 2-3 The ^1H NMR spectra of the diblock copolymer PMMA-*b*-PDMAEMA.

随即对双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 的 GPC 曲线进行分析, 结果如图 2-4 所示。在 GPC 曲线上观察到一个单峰, 同时对应于 PMMA 和 PMMA-*b*-PDMAEMA, GPC 结果分析表明双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 的形成。双嵌段共聚物的 M_n 值和 PDI 值分别为 1.8347×10^4 g/mol 和 1.29^[74]。狭窄的分子量分布证明, 利用 RAFT 聚合技术可以成功地获得产物。

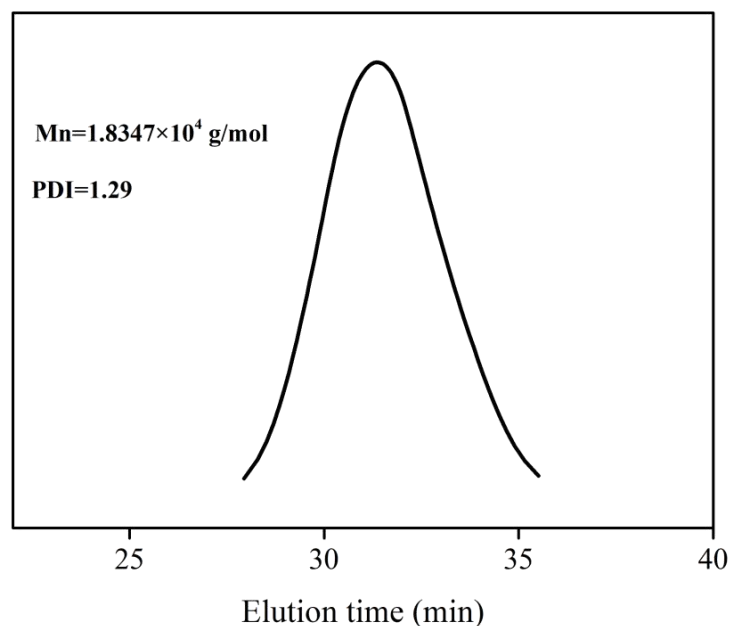


图 2-4 双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 的凝胶渗透色谱图

Fig. 2-4 GPC cure of the diblock copolymer PMMA-*b*-PDMAEMA.

2.3.2 改性棉织物的微观形貌及表面结构分析

图 2-5 (a) 显示了超疏水织物的形成机理。首先, 在 50℃ 下使用纤维素酶对棉织物进行 30 min 的刻蚀, 增加棉织物表面的粗糙度。随后, 采用“雾聚合”技术在棉织物的一侧雾化双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA。它与棉纤维的羟基发生酯交换反应。因此, 双嵌段共聚物利用共价键被接枝在棉织物的一侧, 通过双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 的接枝降低了织物的表面能, 成功构建了超疏水表面。有必要分析改性织物的结构和性能, 以了解制备机理。图 2-5 (b-g) 显示了 PF、EF 和 SF-1 样品的 AFM 图像。PF 样品的表面光滑, (均方根值) RMS 约为 18.6 nm (图 2-5 (b) 和 2-5 (e))。EF 样品的表面明显粗糙不平, RMS 值为 53.2 nm (图 2-5 (c) 和图 2-5 (f))。这些结果表明纤维素酶刻蚀使得织物表面粗糙度显著增加。此外, SF-1 样品的表面粗糙, 但粗糙度低于 EF 样品中观察到的粗糙度 (RMS: 约 47.5 nm) (图 2-5 (d) 和图 2-5 (g))。结果

表明, 接枝双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 不会显著降低刻蚀棉织物的表面粗糙度。

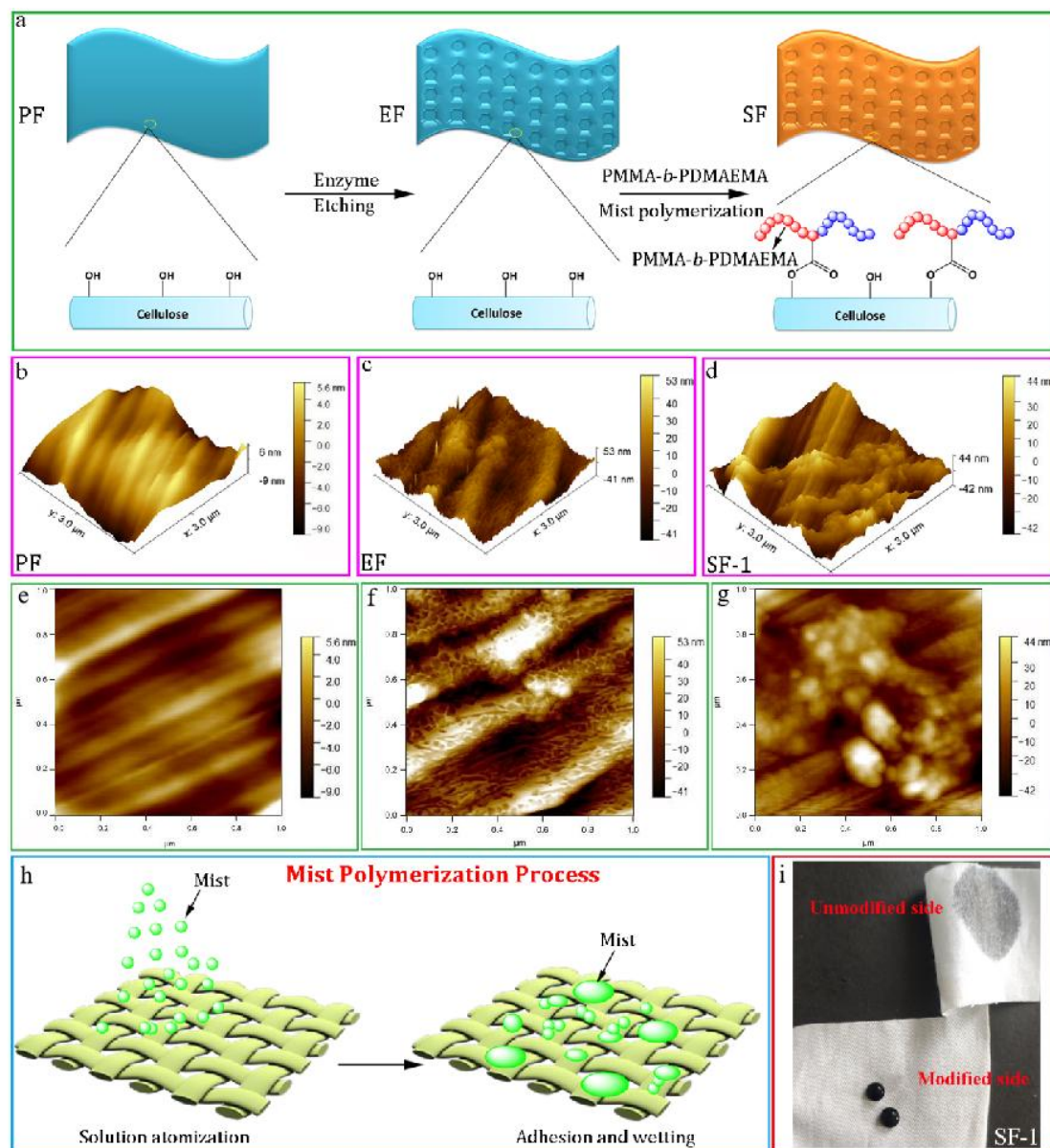


图 2-5 (a) 超疏水棉织物的合成路线。PF (b、e)、EF (c、f) 和 SF-1 (d、g) 样本的 AFM 图像; (h) 雾聚合技术的雾化和粘附过程; (i) SF-1 样品的光学图像

Fig. 2-2 (a) Synthetic route for the preparation of superhydrophobic cotton fabric. AFM images of PF (b, e), EF (c, f), and SF-1 (d, g) samples; (h) Atomization and adhesion processes following the mist polymerization technique; (i) Optical images of the SF-1 samples

雾聚合过程如图 2-5 (h) 所示。使用雾化器将双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 的丙酮溶液雾化。使得 PMMA-*b*-PDMAEMA 溶液的雾滴粘附到 EF 的一侧。使用“雾聚合”技术制备超疏水表面有两个优点。首先, “雾

聚合”技术可将薄薄的一层双嵌段共聚物 $\text{PMMA-}b\text{-PDMAEMA}$ 接枝到 EF 表面，并且接枝了双嵌段共聚物的 EF 样品的表面粗糙度没有显著降低。其次，如图 2-5 (i) 所示，根据雾聚合技术制备的 SF-1 样品具有双面异性的特性。改性的 SF-1 表面表现出优异的疏水性，而未改性表面的亲水性程度与 PF 的亲水性程度相同。这些结果表明，该技术可以用于为织物表面的两侧不同性能的灵活设计。

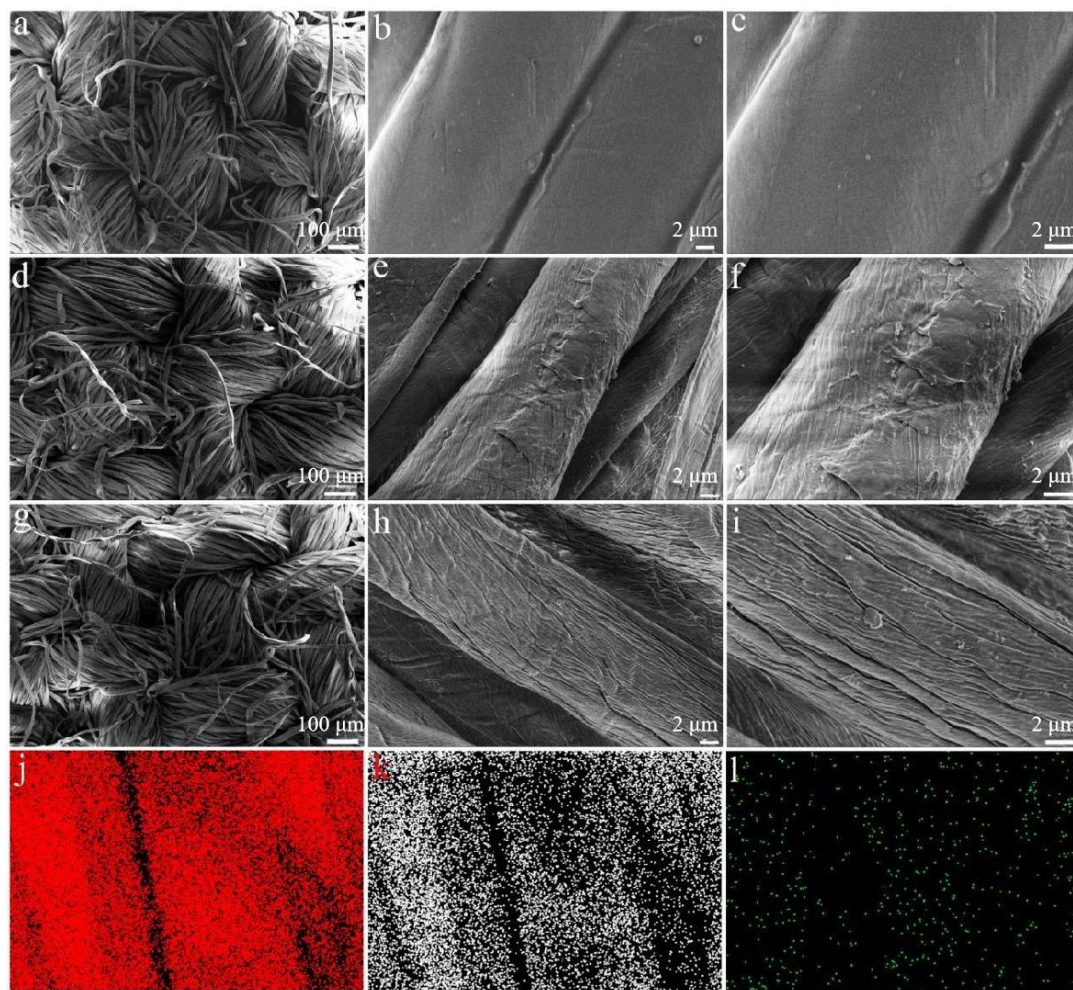


图 2-6 棉织物样品的扫描电镜图像 (a-c) PF 样品，(d-f) EF 样品，(g-i) SF-1 样品，SF-1 样本的 C (j)，O (k)，和 N (l) 元素的 EDS 图像

Fig. 2-6 SEM images of cotton fabric samples (a-c) PF, (d-f) EF, (g-i) SF-1, C (j), O (k), and N (l) elements of SF-1

棉织物样品的扫描电镜 (SEM) 如图 2-6 所示，在低倍放大倍数下，PF、EF、SF-1、SF-2 及 SF-3 样品的 SEM 图像并未展现出明显差异。这一观察结果表明，尽管刻蚀过程会改变织物表面的特性，但它并未对棉纤维间的间隙造成显著影响。此外，这也表明双嵌段共聚物 $\text{PMMA-}b\text{-PDMAEMA}$ 能够成功接枝到纤

维表面，而不会阻塞棉纤维间的空隙。在高倍放大倍数的 SEM 图像中观察到 PF 样品的表面清洁光滑，EF、SF-1 样品的表面粗糙不平。这一结果表明，刻蚀后 EF 样品的表面粗糙度得到了明显的提升，为制备超疏水表面创造了必要条件。此外，这一结果还表明，当将双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 接枝到 EF 样品上时，经过刻蚀后棉织物的表面粗糙度并没有大幅降低。C、O 和 N 元素的 EDS 图像显示，双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 均匀分布在 SF-1 纤维的表面。这些研究结果显示，当棉织物经过纤维素酶蚀刻处理后，其表面粗糙度会有所上升。然而，采用雾聚合技术接枝双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 后，棉织物的表面粗糙度并未出现显著下降。

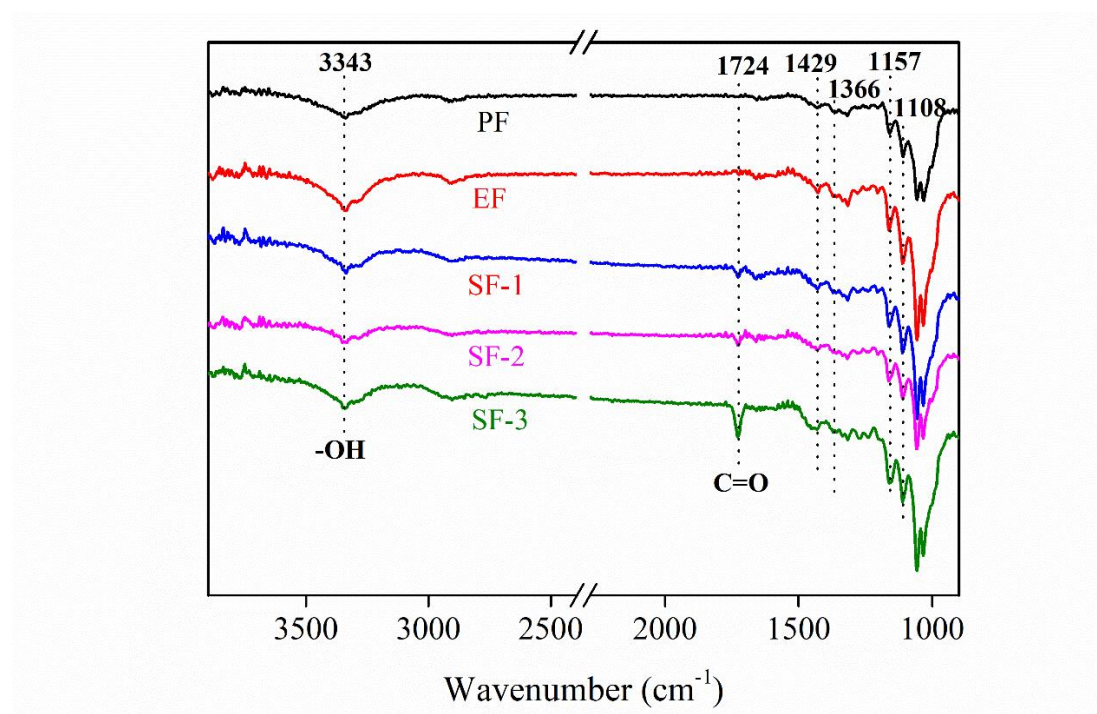


图 2-7 棉织物样品的红外光谱

Fig 2-7. ATR-FTIR spectral profiles of the fabrics

使用 ATR-FTIR 分析棉织物表面存在的化学基团如图 2-7 所示。纤维素的特征谱带出现在 3343 cm^{-1} (-OH 伸缩振动)， 1429 cm^{-1} (C-H 摇摆振动)， 1366 cm^{-1} (C-H 弯曲振动)， 1108 cm^{-1} (C-O-C ，不对称伸缩振动)， 1157 cm^{-1} ， 1056 cm^{-1} 和 1031 cm^{-1} (C-O 伸缩振动) [67, 75-77]。这些谱带在 PE 和改性织物的光谱中均清晰可见，这表明纤维素的化学结构基本保持不变。然而，在三个改性织物样品的红外光谱中， 1724 cm^{-1} 位置出现了一个新的峰，归因于 C=O 基团伸

缩振动峰。该结果证明，双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 可以成功地接枝到 EF 样品的表面。此外，这些结果表明，双嵌段聚合物 PMMA-*b*-PDMAEMA 可以成功地接枝到棉织物上，且不会对表面化学结构造成显著损害。

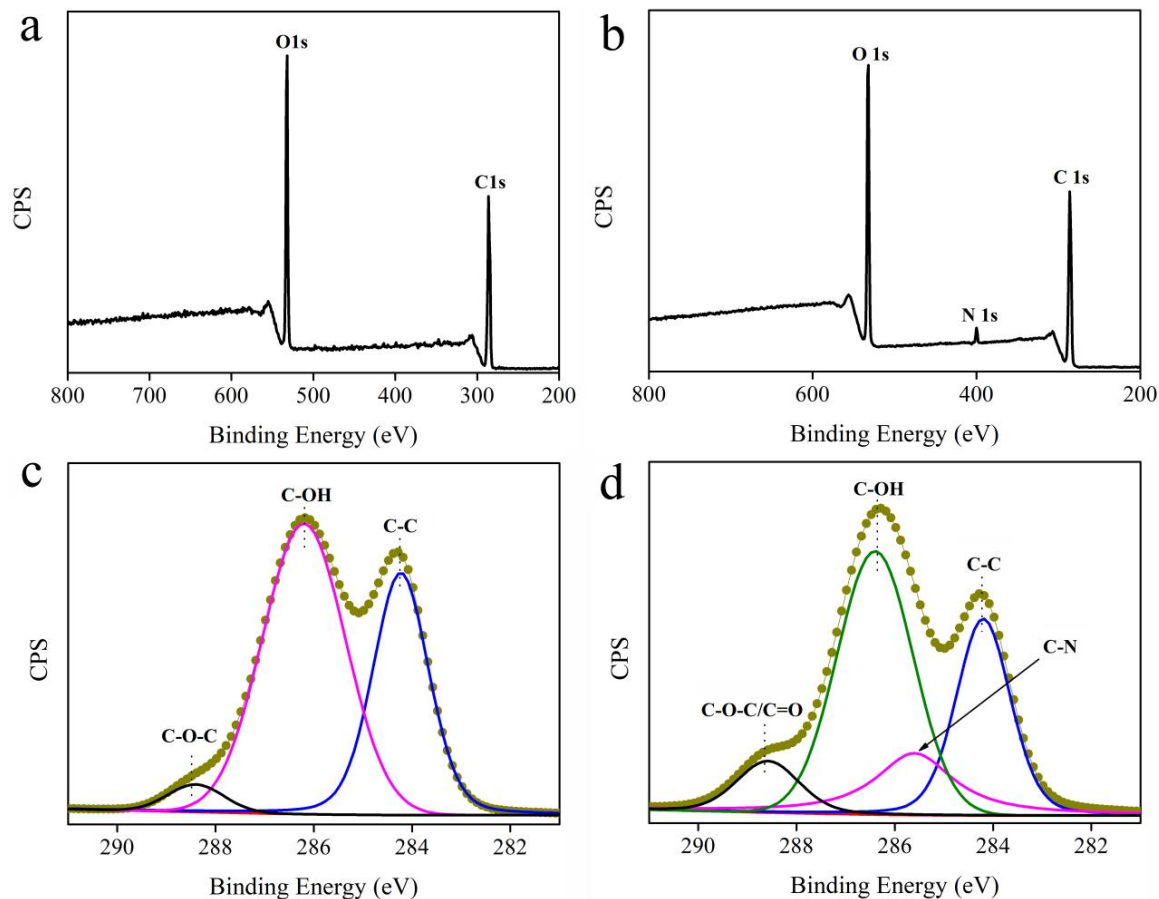


图 2-8 棉织物的 XPS 谱图 (a) PF 样品 (b) SF-1 样品的 XPS 高分辨谱图 (c) PF 样品和 (d) SF-1 样品 C 1s 的 XPS 高分辨谱图

Fig 2-8. The wide-range XPS spectral profiles of the PF (a) and SF-1 (b) fabrics. The C 1s XPS spectral profiles of the PF (c) and SF-1 (d) samples.

图 2-8 (a) 和 (b) 显示了 PF 和 SF-1 样品的宽范围 XPS 光谱。如图 2-8 (a) 所示，PF 样品记录的光谱在 531.8 eV 和 285.9 eV 的结合能处显示两个峰，分别归因于 O 1s 和 C 1s 信号^[78, 79]。SF-1 样品的光谱显示了另一个峰，其结合能为 400.1 eV，这归因于 N 1s 信号（图 2-8 (b)）^[80, 81]。这一结果表明，双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 存在于织物表面。PF 和 SF-1 样品的 C 1s XPS 光谱图如图 2-8 (c) 和 (d) 所示，PF 的光谱图显示在 284.2 eV(C-C)、286.2 eV(C-OH) 和 288.5 eV(C-O-C)处存在峰^[82, 83]。与 PF 光谱图中不同，在 SF-1 的光谱图中观察到在 285.6 eV(C-N)^[84]处有一个额外的峰。此外，SF-1 样品在 288.7

eV(C–O–C/C=O)处的峰值与 PF 样品观察到的峰值不匹配。这一结果表明, 棉织物成功地接枝了双嵌段共聚物, 并形成了新的 C=O 键。这些结果表明, 双嵌段共聚物 PMMA-*b*-PDMAEMA 可以通过酯交换反应接枝到棉织物表面。

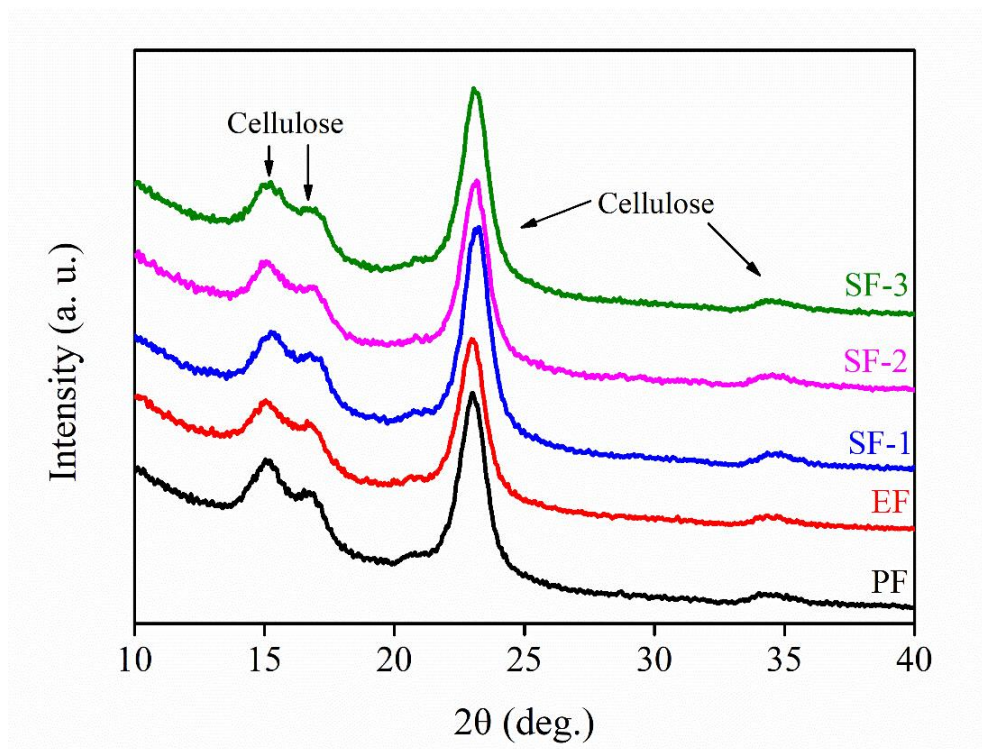


图 2-9 棉织物样品的 XRD 光谱

Fig. 2-9 XRD spectral profiles of the samples.

使用 XRD 探究其改性过程对棉织物晶体结构的影响, 结果如图 2-9 所示。PF、EF、SF-1、SF-2 和 SF-3 的光谱图中, 在 $2\theta=15.1^\circ$, 16.6° , 23.0° , 和 34.6° 处出现了类似的峰, 这些峰归因于纤维素 (I)。这一结果表明, 刻蚀后棉纤维的晶体结构没有受到明显的破坏^[85]。并且在接枝过程中, 棉纤维的晶体结构未发生能改变。

2.3.3 改性棉织物的超疏水性能分析

较高表面粗糙度和较低的表面能是构造超疏水表面的决定性因素。因此对改性棉织物的疏水性能进行了一系列定性和定量分析, 以研究改性棉织物的超疏水性能。

图 2-10 (a-d) 为织物样品上水滴的光学图像, 水滴在 PF 样品的表面上被润湿, 而成品织物样品上的三个水滴呈球形状态。织物样品的 WCA 图像如图 2-10 (e-h) 所示。PF 样品的 WCA 值为 0.0° , 而三个处理过的织物样品的 WCA 值

均大于 150.0° ，因此，证明了改性棉织物具有超疏水性能。图 2-10 (i) 和 (j) 显示了 PF 和 SF-1 样品对日常生活中常见污渍的自清洁性能。如咖啡、牛奶和可乐的液滴，都在 SF-1 的表面呈现球形，而在短时间内润湿在了 PF 样品的表面上。

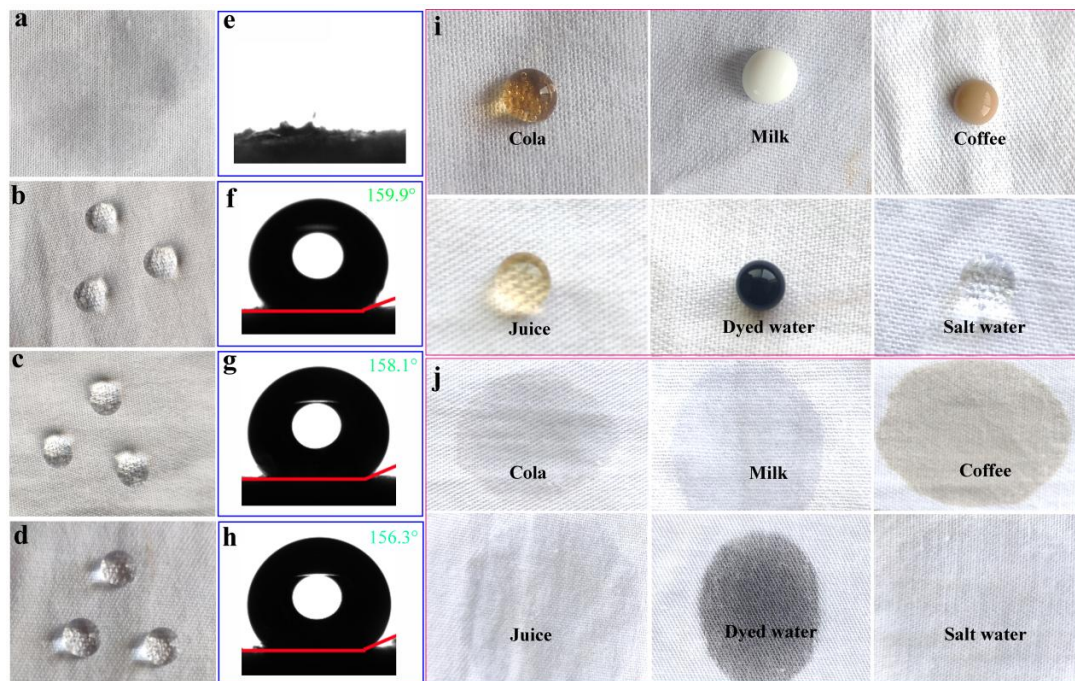


图 2-10 水滴在 (a) PF 样品 (b) SF-1 样品 (c) SF-2 样品和 (d) SF-3 样品上光学图片；
(e) PF 样品 (f) SF-1 样品 (g) SF-2 样品和 (h) SF-3 样品的 WCA 图像；不同液滴放置在
(i) SF-1 样品和在 PF (j) 表面的光学图像

Fig. 2-10 Optical images of water droplets on (a) PF samples (b) SF-1 (c) SF-2 and (d) SF-3; (e)
WCA images of PF samples (f) SF-1 and SF-2 (g) and (h) SF-3; optical images of different
droplets placed on (i) SF-1 and on the surface of PF (j)

图 2-11 (a) 和 (b) 显示了放置在水面上的 PF 和 SF-1 的光学图像。PF 样品迅速淹没在水中，而 SF-1 样品即使在几分钟后仍浮在水面上。将 SF-1 织物和原始棉织物分别浸泡在水中，可以观察到 SF-1 织物改性面上呈现出明亮的光泽（图 2-11 (d)），而原始棉织物表面则没有这种显著的光亮层（图 2-11 (c)）。这种差异的产生是因为气泡被困在改性棉纤维表面粗糙不平的结构中，无法停留在光滑的原始棉纤维表面。当一束流动的水柱喷到改性后的 SF-1 样品表面时，它会立即反弹并且在 SF-1 样品表面找不到水的痕迹（图 2-11 (e)）。这些结果表明，改性织物的表面表现出典型的超疏水性能^[86, 87]。

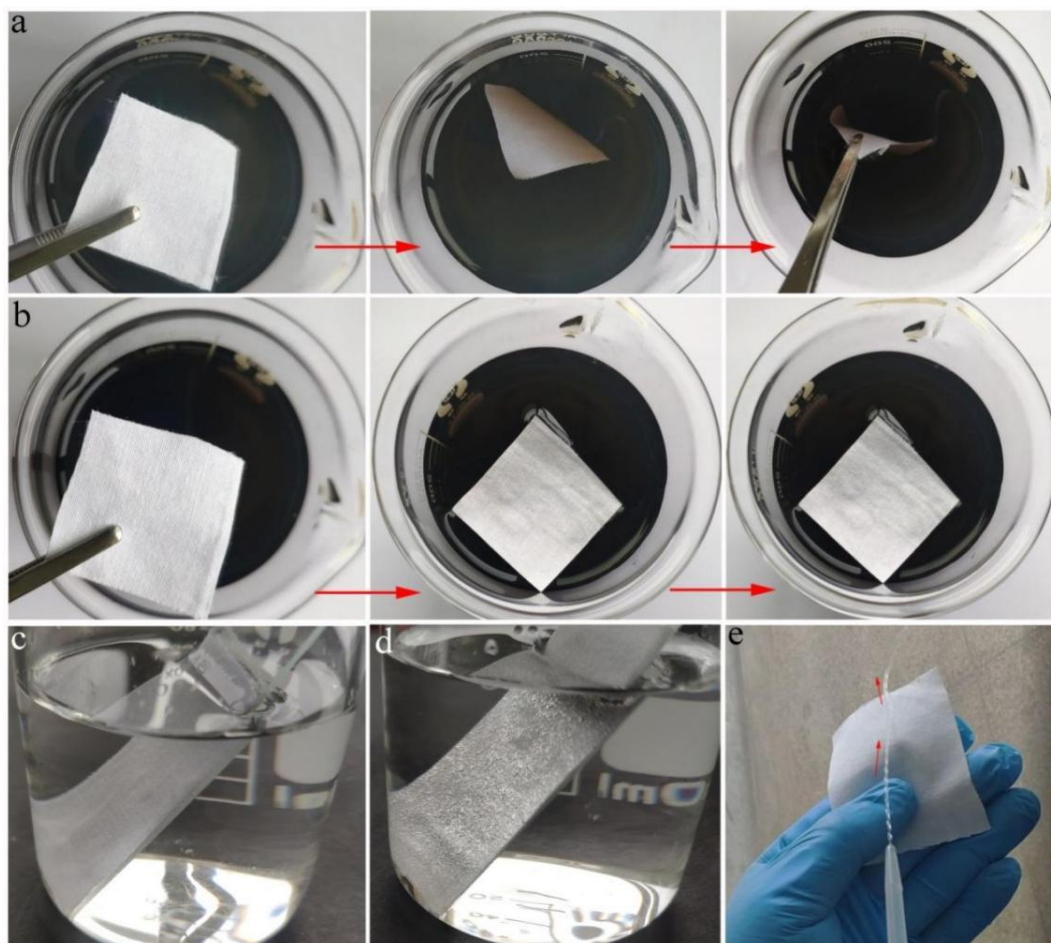


图 2-11 放置在水面上的 (a) PF 样品和 (b) SF-1 样品的光学图像, (c) PF 样品和 (d) SF-1 样品在水中表面形貌的光学图像, (e) 一束流动的水柱从 SF-1 样品表面反弹的光学图像

Fig 2-11. Image of the PF sample immersed in distilled water (a) and SF-1 sample floating on the water surface (b). Surface of the unaltered PF sample (c) and the shiny layer present on the surface of the SF-1 sample (d). Flowing water bouncing off the surface of the SF-1 sample (e).

2.3.4 超疏水表面的耐久性分析

超疏水棉织物的耐久性是在实际应用条件下必须考虑的重要因素之一。如图 2-12 (a) 所示, 对改性棉织物的耐磨性能进行了分析。SF-1 样品的 WCA 值随着磨损循环次数的增加而降低但 SF-1 样品在 1600 次循环后, 其 WCA 值仍大于 155.0° 存在超疏水的性能。SF-1 样品的 WCA 值也随着洗涤循环次数的增加而降低 (图 2-12 (b))。SF-1 样品即使经历了 50 次洗涤循环处理后织物表面的 WCA 值仍为 155.7° , 具有超疏水性能。这些结果表明, SF-1 样品表现出优异的机械耐久性。如图 2-12 (c) 所示即使在乙醇、DMF、THF、氯仿和正己烷中浸

泡 72 h, SF-1 样品仍保持其超疏水性其 WCA 值大于 152.2° 。

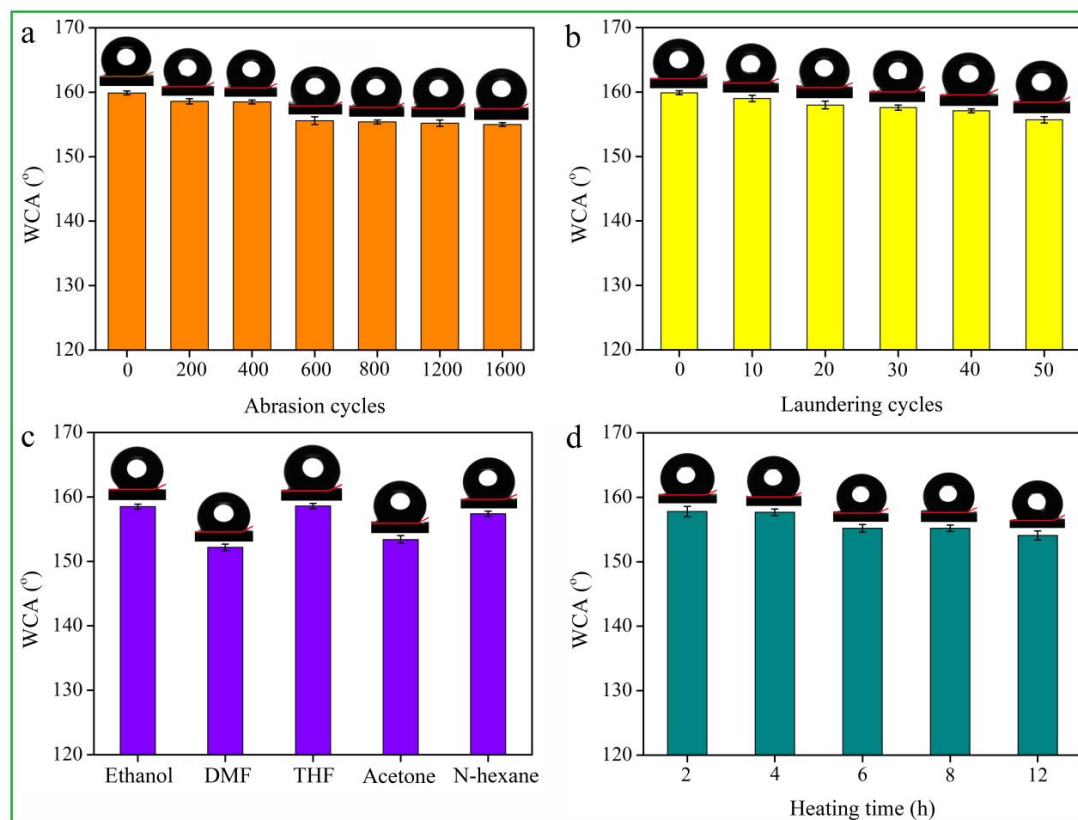


图 2-12 SF-1 样品经过 (a) 磨损循环、(b) 洗涤循环、(c) 各种溶剂处理工艺和 (d) 不同加热条件后的水接触角。

Fig. 2-12 WCA of the SF-1 sample subjected to abrasion cycles (a), laundering cycles (b), various solvent treatment processes, (c) and different heating conditions (d).

这一结果表明, SF-1 样品的改性表面具有优异的化学耐久性。图 2-12 (d) 示出了 SF-1 样品在加热后 (在不同时间条件下) 超疏水性能的变化。即使加热时间增加, SF-1 织物的 WCA 值几乎保持不变。这一结果表明, 织物的超疏水涂层即使在加热后也是稳定的。以上结果均表明, 棉纤维表面的超疏水涂层表现出优异的稳定性。

2.3.5 改性棉织物的自清洁性能分析

具备卓越超疏水特性的织物, 同样应展现出卓越的自清洁能力。如图 2-13 所示, 即使在经过大量水洗涤后, PF 样品表面仍被粘附的甲基橙 (MO) 粉末所污染。然而, 在 SF-1 样品改性表面上用蒸馏水洗涤表面可以很容易地去除粘附的甲基橙粉末。这一观察结果明确地证明了成品改性棉织物表面具有出色的自清洁性能, 能够有效地清除固体粉尘。

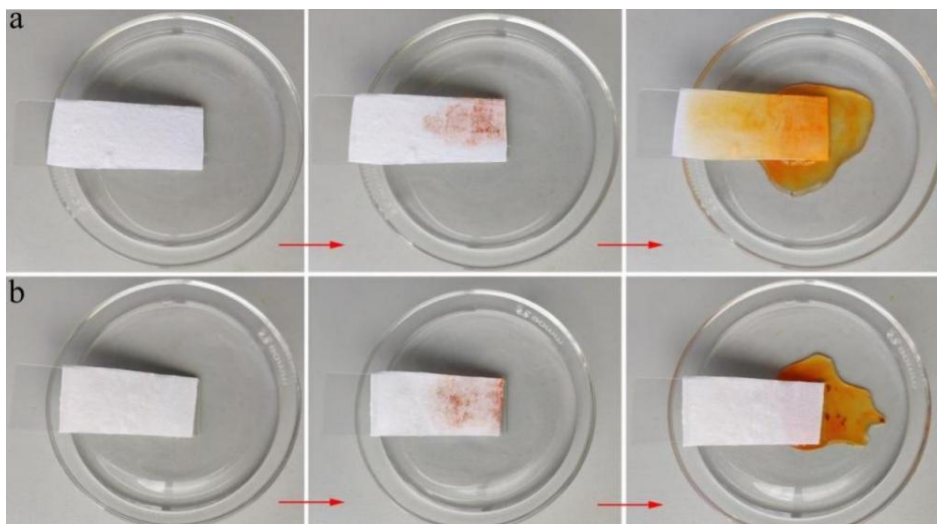


图 2-13 甲基橙粉末在 (a) PF 样品和 (b) SF-1 样品表面用水冲洗前后的光学图像

Fig. 2-13 Self-cleaning properties in the presence of MO of the PF (a) and SF-1 (b) samples.

图 2-14 示出了棉织物在液体污染物存在下的自清洁效果。将 PF 样品浸入污水后，其表面可能会被污染。然而，即使将 SF-1 样品的改性表面浸入污水，其表面仍然保持清洁。这一结果表明，SF-1 样品的改性表面具有优异的自清洁性能。上述结果表明，具有优异自清洁性能的成品织物可用于制造家用纺织品。

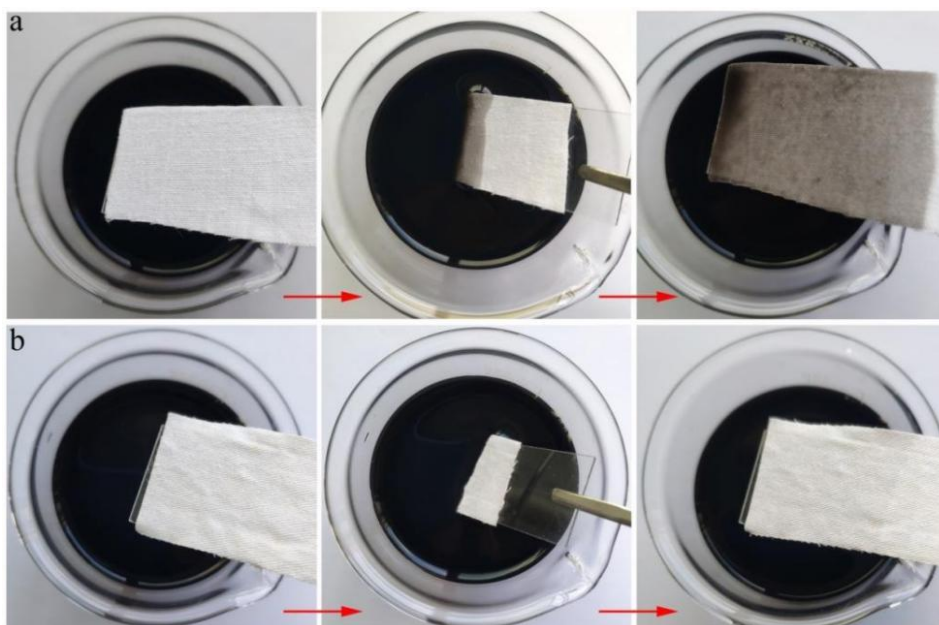


图 2-14 (a) PF 样品和 SF-1 样品在污水中处理后的光学图像

Fig. 2-14 Self-cleaning properties of the PF (a) and SF-1 (b) samples treated with polluted water.

2.3.6 改性棉织物的油水分离性能分析

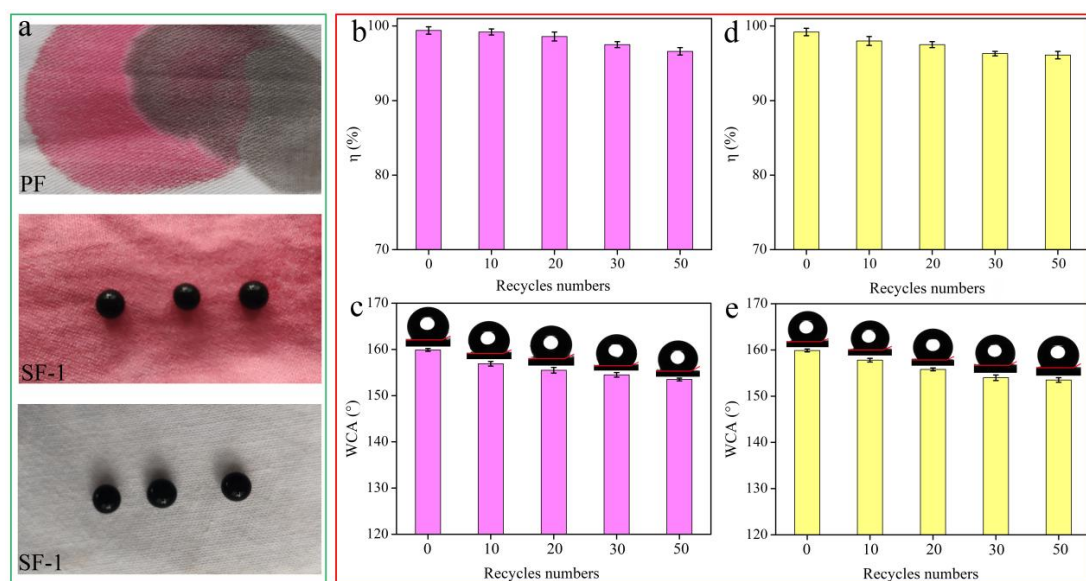


图 2-15 (a) 水滴和氯仿湿润 PF 样品和 SF-1 样品 (不论是否被氯仿润湿) 表面的光学图像, (b) SF-1 样品作为氯仿/水混合物的过滤材料的分离效率, (c) SF-1 样品对氯仿/水混合物分离不同周期后的静态接触角, 插图为代表性静态接触角照片, (d) SF-1 样品作为正己烷/水混合物的过滤材料的分离效率, (e) SF-1 样品对正己烷/水混合物分离不同周期后的静态接触角, 插图为代表性静态接触角照片

Fig. 2-15 Optical images of the surface of water droplets and chloroform wet PF samples and SF-1 samples (whether moistened by chloroform) (a). Separation efficiency (η) of the SF-1 sample as filter material (subjected to varying conditions of separation cycles) for the chloroform/water mixture (b) and the WCA value of the SF-1 sample that could withstand varying conditions of separation cycles (c). The separation efficiency (η) of the SF-1 sample as filter material (subjected to different conditions of separation cycles) for the n-hexane/water system (d), and the WCA value of the SF-1 sample that could withstand varying conditions of separation cycles (e).

超疏水棉织物具有优异的自清洁性能^[88]。此外,改性的成品织物在油水分离领域具有潜在应用价值。从而对改性棉织物进行了定性分析,以研究成品棉织物样品的油水分离效果。如图 2-15 (a) 所示,氯仿(用油红 O 染色)和水滴(用墨水染色)在 PF 样品表面被润湿。然而,无论是否用氯仿润湿样品表面,墨水染色的水滴在 SF-1 样品表面均呈现球状。图 2-15 (b) 显示了在氯仿/水混合物在改变分离周期的条件下, SF-1 作为过滤材料时的油水分离效率(η)为 99.4 %。

即使在 50 次分离循环后，氯仿/水混合物（过滤材料：SF-1）的分离效率仍可达到 96.6 %。图 2-15（c）示出了在不同的分离周期下，SF-1 样品的 WCA 值。当样品在氯仿/水混合物进行 50 次油水分离循环后，WCA 值仍大于 153.5° 。在相同条件下，样品可用于正己烷/水混合物的有效分离。如图 2-15（d）所示，正己烷/水混合物分离效率为 99.2 %。在 50 次分离循环后分离效率为 96.1 %。图 2-15（e）显示了正己烷/水混合物不同的分离周期的 WCA 值，即使在分离循环 50 次后 SF-1 样品的 WCA 值仍可大于 153.0° 。这些结果表明，所获得的织物具有很高的分离效率。因此，这些材料可以在水油分离领域具有较高的应用价值。

2.3.7 改性棉织物服用性能分析

分析功能性织物的服用性能非常重要^[89-91]。改性织物的吸水能力、水蒸气透过性、柔韧性和机械强度决定织物能否在工业和家庭中使用的关键因素。

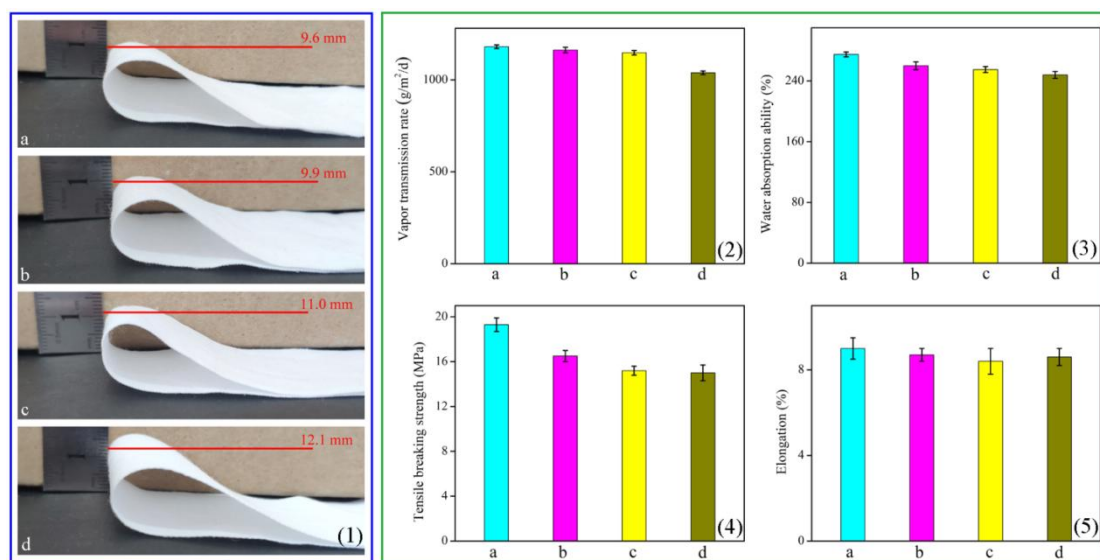


图 2-16 （a）PF 样品（b）SF-1 样品（c）SF-2 样品（d）SF-3 样品的（1）棉织物样品柔软性的光学照片、（2）水蒸气透过性、（3）吸水性、（4）拉伸强度和（5）断裂伸长率

Fig 2-16. The flexibility (1), water vapor permeability (2), water absorption (3), tensile strength (4), and elongation at break (5) of the PF (a), SF-1 (b), SF-2 (c), and SF-3 (d) samples.

图 2-16 显示了 PF 和改性棉织物的服用特性。PF 织物的环高为 9.6 mm，而 SF-1、SF-2 和 SF-3 的环高分别为 9.9 mm、11.0 mm 和 12.1 mm（图 2-16（1））。环高越低，织物的柔韧性越好。与 PF 样品相比，改性织物的环高略高但在可接受的范围内。图 2-16（2）显示了 PF、SF-1、SF-2 和 SF-3 样品的水蒸气透过率。SF-1 和 SF-2 的水蒸气透过率与 PF 样品的水蒸气透过率相当，而 SF-3 的水蒸气

透过率低于 PF 样品（减少百分比： $\leq 12.0\%$ ）。SF-1、SF-2 和 SF-3 的吸水能力趋势与水蒸气透过率趋势相似（图 2-16（3））。PF、SF-1、SF-2 和 SF-3 的抗拉强度如图 2-16（4）所示。与 PF 样品的抗拉强度相比，SF-1、SF-2 和 SF-3 的抗拉强度较低。减少程度仅小于 22.2% 。图 2-16（5）显示了 PF、SF-1、SF-2 和 SF-3 样品的断裂伸长率。总体而言，SF-1、SF-2 和 SF-3 样品的断裂伸长率值与 PF 样品的断裂伸长率值相似。这些结果表明，刻蚀方法和“雾聚合”技术的结合没有显著影响超疏水织物的服用性能。

2.4 本章小结

（1）本章中采用甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯通过可逆加成-断裂链转移聚合（RAFT）反应成功地合成了共聚物聚[（甲基丙烯酸甲酯)-*b*-(2-（二甲氨基）乙基)]（PMMA-*b*-PDMAEMA）。通过雾聚合技术通过酯交换反应将制备好的 PMMA-*b*-PDMAEMA 接枝到蚀刻棉织物的纤维表面，成功制备出超疏水棉织物，使得改性棉织物表面的 WCA 值为 159.9° 。

（2）改性织物的表面表现出优异的机械和化学稳定性。即使经过 1600 次机械磨损处理或 50 次洗涤循环，WCA 值仍高于 155.0° 。即使在使用各种溶剂（如乙醇和 DMF）处理 72 h 后，成品织物的超疏水性能也在很大程度上得到了保留。改性棉织物表现出优异的自清洁以及油水分离性能该织物对氯仿/水和正己烷/水的油水分离效率分别为 99.4% 和 99.2% 。即使经过 50 次油水分离循环，成品织物对这些混合物的分离效率仍高于 96.0% ，WCA 值高于 153.0° 。经过处理后的棉织物，其柔软性和机械强度等服用性能的关键指标均保持稳定，未出现显著变化。

第3章 “雾聚合”技术制备高耐久单面抗菌棉织物及其性能分析

3.1 引言

具有抗菌功能的健康纺织品在对抗新型冠状病毒^[92, 93]等公共卫生问题具有重要作用^[94]。目前, 尽管已有制备抗菌棉织物的方法, 但这些方法大多涉及无机纳米粒子的固定^[95], 这些粒子在长时间的洗涤过程中容易从棉织物上脱落, 从而限制了抗菌棉织物的实际应用。针对这一问题, 研究团队提出了一种创新的解决方案, 即通过构建抗菌涂层与棉织物之间的共价键连接, 以增强其抗菌性能的持久性。然而, 在实施这一技术时, 我们必须确保织物的穿着舒适性不受显著影响。尤其是在作为医用敷料应用时, 鉴于织物上的抗菌材料可能对受损皮肤产生潜在影响。因此, 开发一种新型工艺, 使棉织物在维持原有穿着舒适性的同时, 实现单面抗菌且具备持久性的特性, 显得尤为关键和重要。

本章基于雾聚合技术首先采用丙烯酰氯 (AC) 分子处理棉织物, 使棉织物表面富含可聚合单元 (碳碳双键)。然后, 采用“接枝”的方法, 在棉织物上通过碳碳双键使得[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵 (DMES) 单体进行聚合。这使得利用共价键将聚[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵 (PDMES) 成功地接枝到棉织物上。此外, 采用“自制”雾聚合装置制备抗菌棉织物, 确保成品棉织物的服用性能在制备完成后得到了很大程度的保留。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料和化学试剂

实验材料: 棉织物规格同 2.2.1 所述。

表 3-1 实验主要的化学试剂

Table 3-1 Main chemical reagents in the experiment

名称	规格	生产厂家
N, N-二甲基乙酰胺	AR	上海阿拉丁有限公司
丙烯酰氯	AR	上海阿拉丁有限公司

表 3-1 实验主要的化学试剂

Table 3-1 Main chemical reagents in the experiment

续前表

名称	规格	生产厂家
三乙胺	AR	上海阿拉丁有限公司
[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵	AR	上海阿拉丁有限公司
过硫酸铵	AR	上海阿拉丁有限公司
亚硫酸钠	AR	上海阿拉丁有限公司
氢氧化钠	AR	上海麦克林有限公司
氯化钠	AR	上海阿拉丁有限公司
蛋白胨	AR	上海阿拉丁有限公司
营养琼脂	AR	上海阿拉丁有限公司
生理盐水	AR	上海阿拉丁有限公司
去离子水	—	自制

3.2.2 实验主要设备

本章实验所用的主要设备见表 3-2 所示。

表 3-2 实验设备

Table 3-2 Experimental equipment

设备名称	设备型号	生产厂家
空气压缩雾化器	—	自制
原子力显微镜	Bruker	Dimension ICON 公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	D8 系列	德国 Bruker 公司
傅立叶变换红外光谱仪	Nicolet Avatar 370	美国 Perkin-Elmer 公司
光学接触角张力测量仪	OSA60	德国 LAUDA Scientific 公司
X-射线光电子能谱	K-Alpha	美国 Thermo Scientific 公司
超净台	SW-CJ-1D	杭州高晶精细化工有限公司
恒温培养箱	DNP-9052	上海精宏实验设备有限公司
高压灭菌锅	YX280/20	上海三申医疗器械有限公司

表 3-2 实验设备

Table 3-2 Experimental equipment

续前表

设备名称	设备型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海秋佐科学仪器有限公司
数显智能控温磁力搅拌器	SZCL-2	上海标和仪器有限公司
电子织物强度测试仪	YG(B)026G	温州大荣纺织仪器有限公司
分析天平	SOPTOP	舜宇恒平科学仪器有限公司

3.2.3 棉织物的预处理

棉织物裁剪为 5 cm×5 cm 的大小，棉织物的预处理方法与第二章中 2.2.3 相同，用记号笔标记洗净的棉织物（Pristine fabric）一面，备用。

3.2.4 棉织物表面碳碳双键的构造

将原始棉织物（5 cm×5 cm）浸入 N，N-二甲基乙酰胺（DMAC）溶剂（100 mL）中。然后将三乙胺（TEA）（4.5 mL）加入保持在冰浴中的溶液中。随后，在 30 min 内将丙烯酰氯（AC）（4.5 mL）逐滴加入混合物中。搅拌所得混合物，并在 40℃ 下处理 5 h。最后，用去离子水（3×50 mL）和甲醇（3×50 mL）洗涤经过处理的棉织物，并在 50℃ 下真空干燥 12 h。所得织物命名为 Poly-F。

3.2.5 单面抗菌棉织物的制备

表 3-3 制备样品过程中各试剂的用量

Table 3-3. The information of the fabric samples

样品	DMES (mmol/L)	过硫酸铵 (mmol/L)	亚硫酸钠 (mmol/L)
Pristine fabric	--	--	--
PDMES-F-1	35.80	0.72	0.72
PDMES-F-2	178.99	3.58	3.58
PDMES-F-3	357.97	7.16	7.16

然后将 Poly-F 样品与抗菌剂接枝。使用“自制”雾聚合装置将含有[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵（35.80 mmol/L）、过硫酸铵（0.72 mmol/L）和亚硫酸钠（0.72 mmol/L）的混合物雾化。该过程在棉织物的一侧上雾化了 5 min。随后，将制备后的棉织物在 40℃ 的条件下干燥 6 h，用去

离子水（3×50 mL）洗涤以去除所有游离的 DMES 分子，并在 100℃ 下干燥 1 h 以获得 PDMES-F-1 样品。PDMES-F-2 和 PDMES-F-3 的制备过程与 PDMES-F-1 样品的制备过程相似。制备过程中使用的各种试剂的浓度如表 3-3 所示。

3.2.6 测试与表征

3.2.6.1 微观形貌与化学结构测试

红外光谱（FTIR）、X 射线衍射图谱（XRD）、X 射线光电子能谱（XPS）和扫描电子显微镜（SEM）等测试方法均与第二章 2.2.6 中相关测试方法相同。

3.2.6.2 耐久性能与服用性能测试

棉织物样品的耐洗涤测试方法、机械性能测试方法、透气性测试方法和吸水性测试方法均与第二章 2.2.6 中相关测试方法相同。

3.2.6.3 抗菌性能测试

按照国家标准 AATCC100-1999 方法对抗菌超疏水棉织物的抗菌性能进行测试，并与原棉织物的抗菌性能进行对比，选取细菌为大肠杆菌 ATCC 25922 和金黄色葡萄球菌 ATCC 6538。具体操作如下：取菌种置于 4 mL 生理盐水中，涡旋 10 s 混合均匀，取活化后的母液分别稀释 40，40²，40³，40⁴ 倍梯度稀释后，选取适宜的浓度，随后分别取 0.02 mL 对应浓度的菌液滴加于放有织物的载玻片上，接触 60 min 后，取出样品置于 5 mL 生理盐水中，涡旋 10 s 分散样品中的细菌，随后分别取 0.1 mL 细菌悬浮液均匀涂布于固体培养基上，于 37℃ 培养 24 h 后，观察计算菌落数。每组样品重复测试 3 次。随即计算待测棉织物样品的抑菌率（BR）按照公式（3-1）计算：

$$BR = \frac{B - A}{B} \times 100\% \quad (3-1)$$

其中，A 和 B 分别是待测棉织物和原棉织物固体培养基中细菌菌落的个数。每组样品均重复测试三次取平均值。

3.3 结果与讨论

3.3.1 单面抗菌功能性棉织物的制备机理

我们使用“自制”雾聚合装置来制备功能性棉织物。如图 3-1 所示，使用雾聚合装置在棉织物的一侧引入丙烯酰氯分子，导致棉织物的一侧形成碳碳双键（C=C）^[6]。在棉织物的一侧引入 C=C 双键后，DMES 单体与织物上的 C=C 双键通过“接枝”方法聚合。结果，PDMES 通过多个共价键成功接枝到棉织物上。

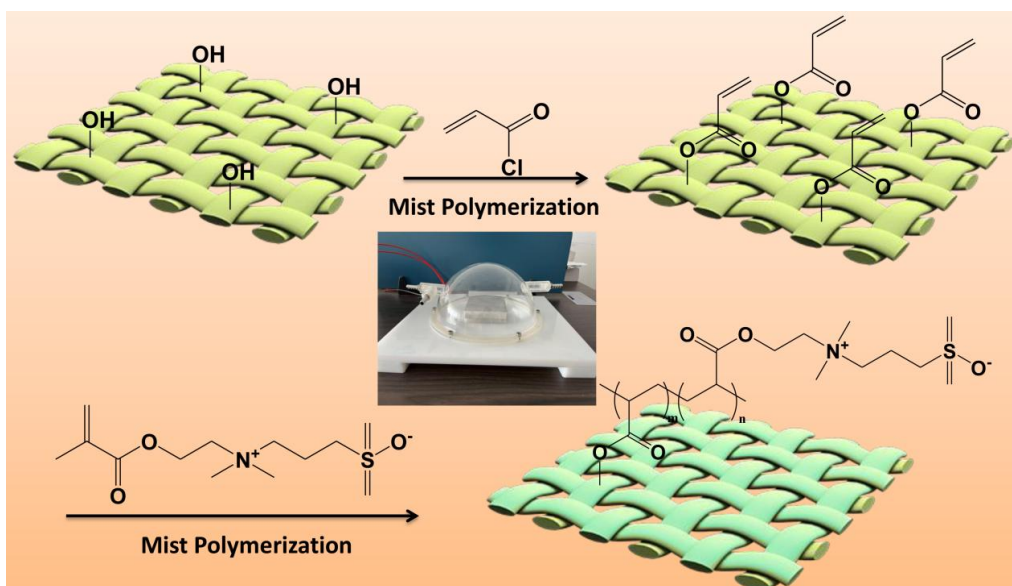


图 3-1 抗菌棉织物样品的合成机理

Fig. 3-1 Synthesis mechanism of finished fabric samples.

3.3.2 改性棉织物的微观形貌及表面结构分析

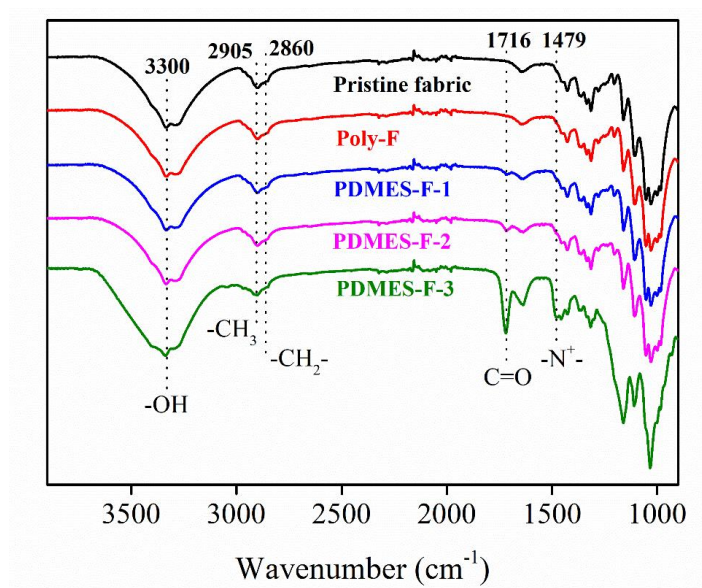


图 3-2 棉织物样品的红外光谱图

Fig. 3-2 ATR-FTIR spectra of fabric samples

原始织物、Poly-F 样品和三种成品织物的红外光谱图如图 3-2 所示，在 3300 cm^{-1} 、 2905 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 处存在的峰分别归因于 -OH 、 -CH_3 和 $\text{-CH}_2\text{-}$ 基团的伸缩振动峰^[97-99]。这一结果表明，织物的纤维素结构在改性后没有发生显著变化。原始织物和 Poly-F 样品的红外光谱图与三种成品织物样品（PDMES-F-1、PDMES-F-2 和 PDMES-F-3）的红外光谱图对比，在 1716 cm^{-1} 和 1479 cm^{-1} 处存

在额外的峰, 分别对应于 $\text{C}=\text{O}$ 和 N^+ -基团^[100-102]。这一结果表明, PDMES 通过共价键成功接枝到棉织物上。

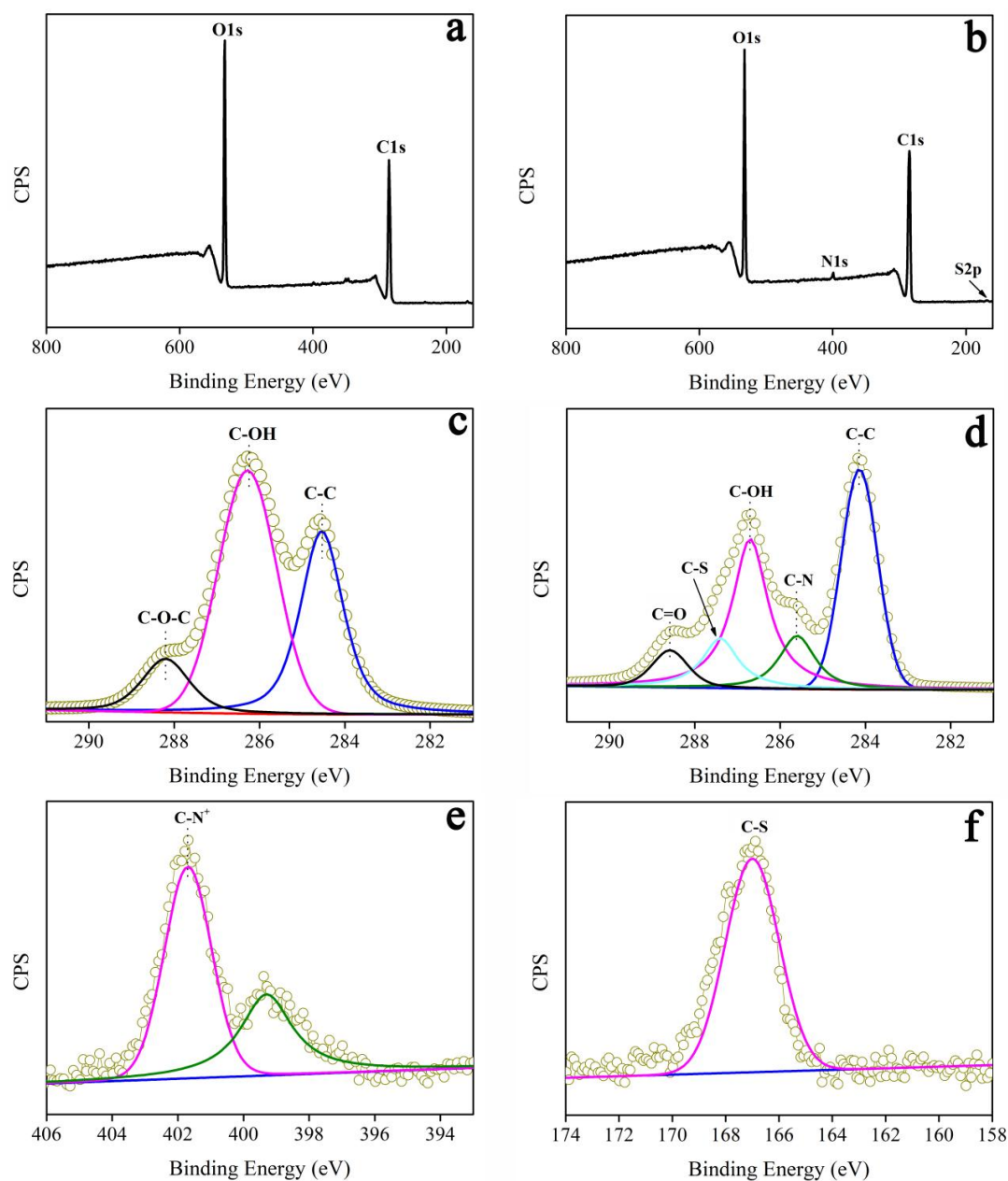


图 3-3 棉织物样品的 XPS 谱图 (a) 原始织物和 (b) PDMES-F-3 样品的 XPS 谱图; (c) 原始织物和 (d) PDMES-F-3 样品的 C 1sXPS 谱图; PDMES-F-3 样品对应的 (e) N 1s 和 (f) S 2p XPS 谱图

Fig. 3-3 XPS profiles of the cotton fabric samples (a) XPS profiles of the original fabric and (b) PDMES-F-3 samples; (c) C 1sXPS profiles of the original fabric and (d) PDMES-F-3 samples; (e) N 1s and (f) S 2p XPS profiles corresponding to the PDMES-F-3 samples

对棉织物样品 XPS 进行分析, 以研究织物样品的化学元素和价键。如图 3-3

(a) 和 (b) 所示, 原始棉织物在 531.6 eV 和 285.3 eV 处有两个峰, 分别对应于 O 1s 和 C 1s 信号^[91, 103]。在 PDMES-F-3 样品的谱图观察到在原始织物的谱图中不存在的峰, 分别归因于 N 1s 和 S 2p 信号的 400.0 eV 和 167.4 eV 处的两个峰。这一结果表明, PDMES 成功地接枝在棉织物上。与原始织物和 PDMES-F-3 样品相对应的 C 1s XPS 分别如图 3-3 (c) 和 (d) 所示。在原始织物中观察到三个峰, 分别位于 284.7 eV、286.6 eV 和 288.4 eV, 分别归因于 C-C, C-OH 和 C-O-C。在 PDMES-F-3 样品中观察到区别于原始棉织物谱图的分别位于 285.6 eV 和 287.2 eV 的两个峰, 分别归因于 C-N 和 C=O。这一结果表明, 由 PDMES 组成的抗菌涂层是通过共价链接枝在棉织物上的。图 3-3 (e) 和 (f) 示出了 PDMES-F-3 样品的 N 1s 和 S 2p XPS 谱图。N 1s XPS 轮廓中位于 401.7 eV 的峰归因于 C-N+基团。S 2p XPS 轮廓中位于 167.0 eV 的峰被归因于 C-S 基团。这一结果再次证明了 PDMES 成功接枝在棉织物上。

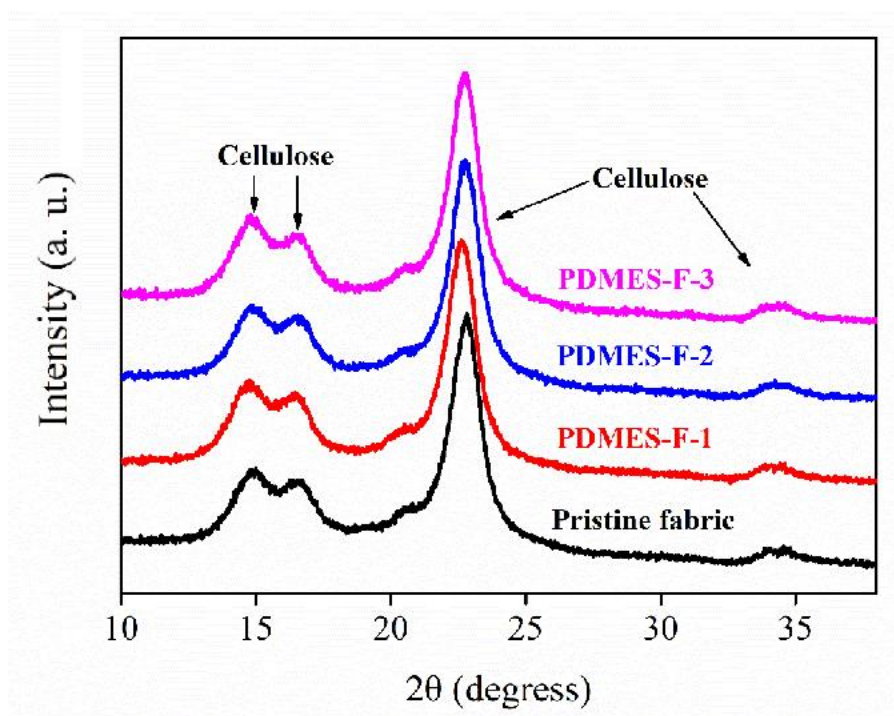


图 3-4 棉织物样品的 XRD 谱图

Fig. 3-4 XRD profiles corresponding to the fabric samples

图 3-4 显示了原始织物、PDMES-F-1、PDMES-F-2 和 PDMES-F-3 的 XRD 谱图。原始织物和三个成品织物样品在 $2\theta=14.8^\circ$, 16.6° , 22.7° 和 34.2° 处显示出了类似的峰。这些峰为纤维素 (I) 单元^[104, 105]。这一结果表明, 改性后棉织物的

晶体结构受到的损伤较小。

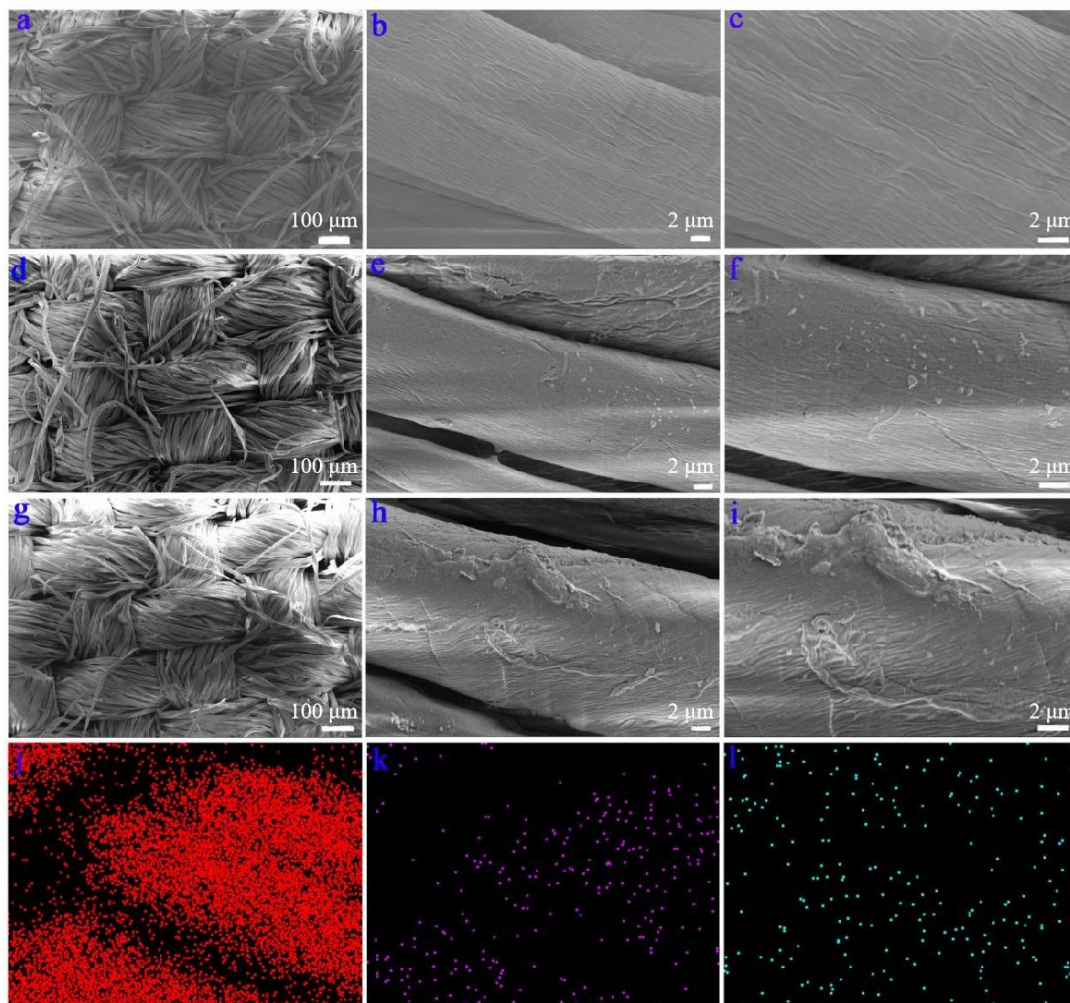


图 3-5 棉织物样品的扫描电镜图像；（a-c）原始棉织物样品；（d-f）Poly-F 样品；（g-i）PDMES-F-3 样品；PDMES-F-3 样品的 C（j）,N（k）,和 S（l）元素的 EDS 图像

Fig.3-5 SEM images of cotton fabric samples; (a-c) original cotton fabric samples; (d-f) Poly-F samples; (g-i) PDMES-F-3 samples; C (j), N (k), and S (l) elements of PDMES-F-3 samples

使用扫描电子显微镜（SEM）技术对棉织物样品的微观形态进行了研究。对 Poly-F 和 PDMES-F-3 样品的低倍 SEM 图像进行分析,结果表明这些图像与原始织物的图像相似（图 3-5（a）（d）（g））。这一结果表明,抗菌涂层仅被接枝到织物表面,而不会堵塞织物纤维之间的空间。这也保证了优异的水蒸气透过性。高倍 SEM 图像分析表明,原始织物的表面光滑整洁,而 Poly-F 样品的表面比原始样品的表面粗糙,结合上述结构分析间接证明了 Poly-F 样品由可聚合的丙烯酸单元组成。PDMES-F-3 的表面由一层聚合物组成,与原始织物和 Poly-F 样品的表面不同,表明 PDMES 涂层已成功接枝到棉织物上。从而,对 PDMES-F-3

元素分布的图像进行分析，以分析抗菌涂层在成品织物表面上的分布。C、N 和 S 元素的图像表明，PDMS 涂层均匀分布在 PDMS-F-3 样品上。

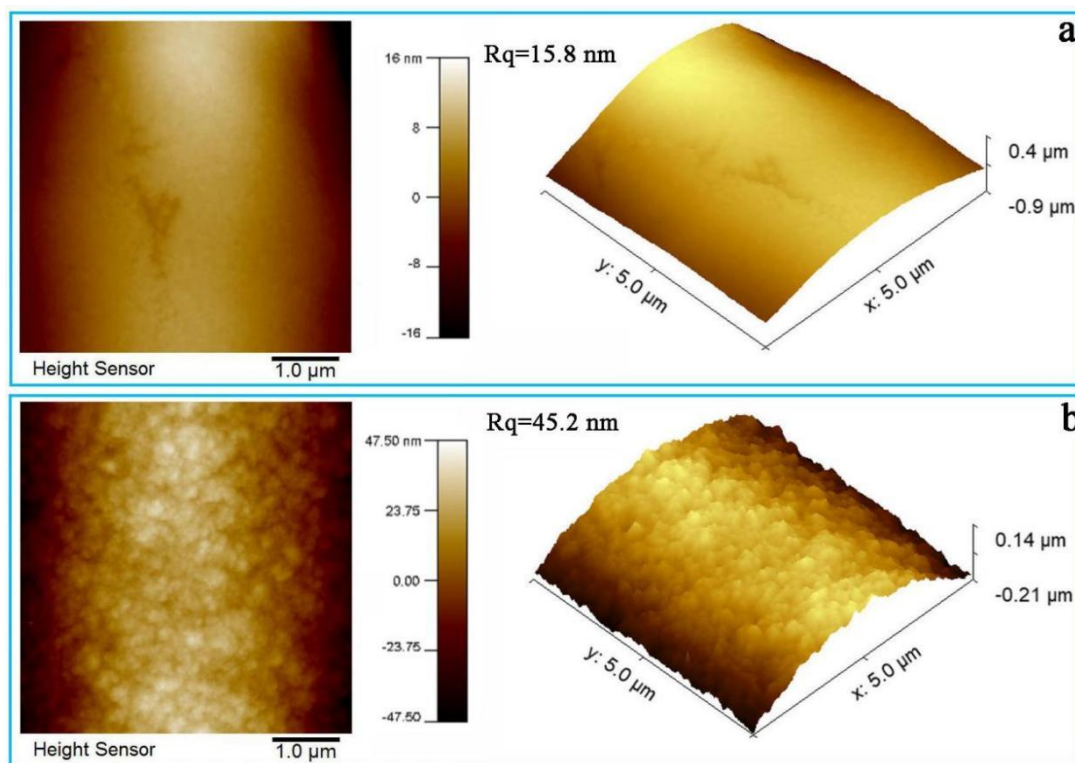


图 3-6 棉织物样品的 AFM 图像 (a) 原始棉织物; (b) PDMS-F-3 样品

Fig. 3-6 AFM image of cotton fabric samples (a) original cotton fabric; (b) PDMS-F-3 sample

图 3-6 为原始织物和 PDMS-F-3 样品的 AFM 图像,原始织物的表面比样品织物的表面更光滑和平坦。均方根 (RMS) 值约为 15.8 nm。与原始织物相比,PDMS-F-3 的表面更粗糙,更不平坦,RMS 值为 45.2 nm。这一结果表明,改性后成品织物的表面粗糙度显著提高,这一现象可能与织物表面可聚合丙烯酸的结构和 PDMS 涂层的接枝有关。

3.3.3 改性棉织物的抗菌性能及其耐久性分析

改性后的棉织物 PDMS 的涂覆有望表现出优异的抗菌性能。因此,分析棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率,以分析成品棉织物的抗菌性能。如图 3-7 (a) 所示,与原始织物相比,PDMS-F-3 样品表现出更好的抗菌效果。对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率 (BR) 值分别为 99.5 %和 99.2 %。

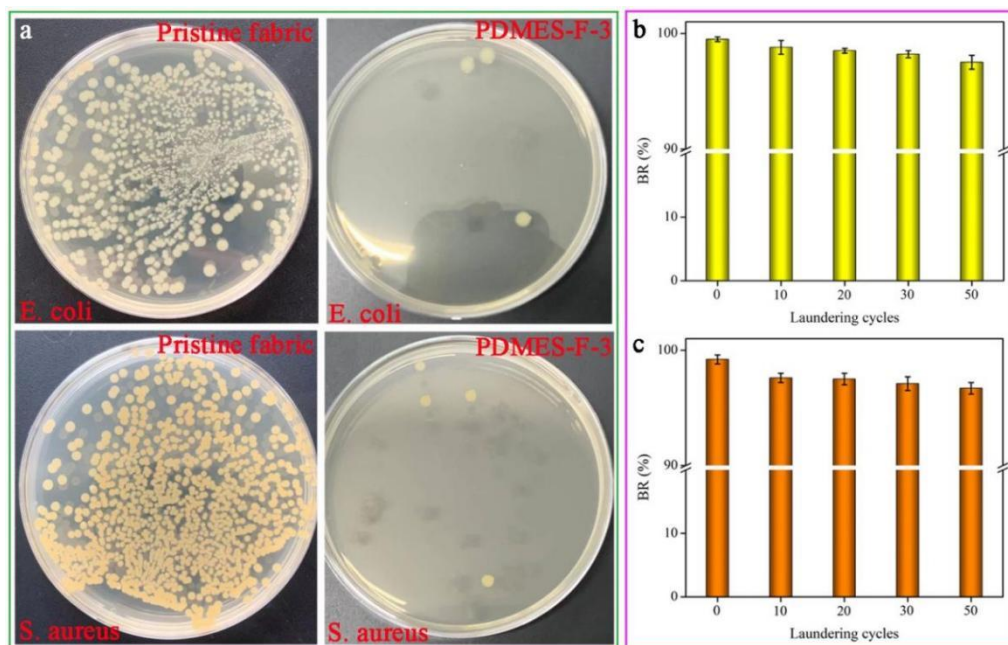


图 3-7 (a) 原始织物和 PDMES-F-3 样品分别对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能的光学图像, PDMES-F-3 样品对 (b) 大肠杆菌和 (c) 金黄色葡萄球菌的抗菌耐久性能

Fig. 3-7 Optical image presenting the antibacterial properties of the fabric sample against *E. coli* and *S. aureus* (a). Antibacterial durability of the PDMES-F-3 sample against *E. coli* (b) and *S. aureus* (c)

织物的抗菌耐久性应很高, 以实现抗菌织物的实际应用, 并使织物适合穿着。因此, 有必要研究成品织物的洗涤耐久性。如图 3-7 (b) 和 (c) 所示, 即使在 50 次洗涤循环后, PDMES-F-3 样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率 (BR) 分别为 97.5 % 和 96.7 %。这一结果证明, 通过“嫁接”方法在表面织物上嫁接 PDMES 涂层, 可以显著提高成品织物的抗菌耐久性。

3.3.4 改性棉织物服用性能分析

除了研究抗菌效果的耐久性外, 还应分析织物的服用性能 (如水蒸气透过性和吸水性等), 以确定棉织物的穿着舒适性^[106-108]。图 3-8 (1) 示出了原始织物和三个成品织物样品的柔性。原始织物的环高为 9.4 mm, 而 PDMES-F-1、PDMES-F-2 和 PDMES-F-3 的环高分别为 10.0 mm、10.5 mm 和 11.0 mm。织物环高越高, 柔性越差。与原始织物的柔性程度相比, 三个成品织物样品的柔性程度较低。如图 3-8 (2) 和 (3) 所示, 三个成品织物的透汽性和吸水性没有显著变化, 与原始织物的性能相当。三种成品织物的拉伸断裂强度 (图 3-8 (4)) 和断裂伸长率 (图 3-8 (5)) 与原始织物没有显著差异。这些结果表明, 成品织物的

服用性能没有显著变化，结果表明成品织物符合穿着标准。

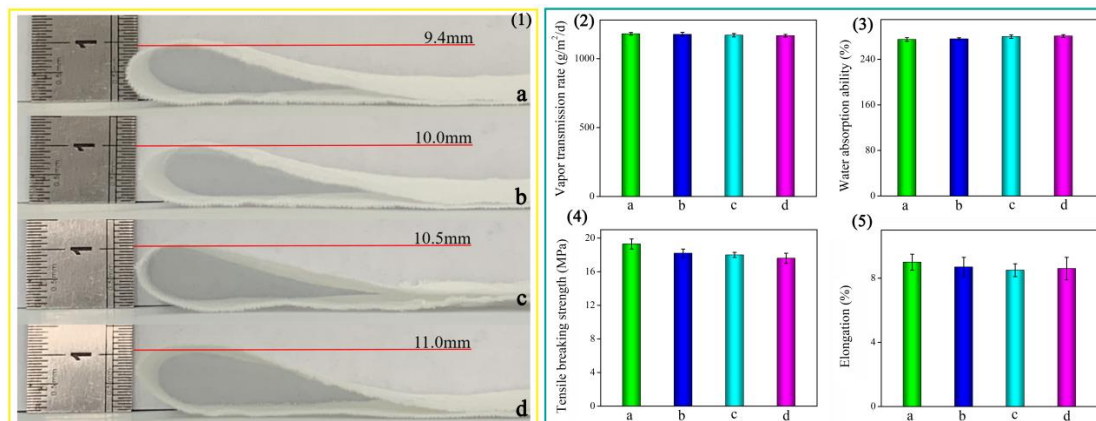


图 3-8 (a) 原始棉织物 (b) PDMES-F-1 样品 (c) PDMES-F-2 样品 (d) PDMES-F-3 样品的 (1) 棉织物样品柔软性的光学照片、(2) 水蒸气透过性、(3) 吸水性、(4) 拉伸强度和 (5) 断裂伸长率

Fig.3-8 Flexibility (1), water vapor permeability (2), water absorption (3), tensile strength (4), and elongation at break (5) of the pristine fabric (a), PDMES-F-1 (b), PDMES-F-2 (c), and PDMES-F-3 (d) samples

3.4 本章小结

(1) 通过使用“自制”的雾聚合技术将 PDMES 涂层接枝到织物上，成功制备了耐用的抗菌棉织物，其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 BR 率分别为 99.5 %和 99.2 %。经 50 次洗涤，棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 BR 率仍高于 96.0 %，表现出优异的抗菌耐久性。

(2) 雾聚合技术制备的抗菌棉织物的服用性能（如水蒸气透过性和机械强度）不降低，满足穿着要求。

第 4 章 “雾聚合” 技术制备双面异性多功能棉织物及其性能分析

4.1 引言

动态多功能棉织物在纺织服装市场中得到越来越多地关注。与传统的功能性棉织物不同，动态多功能棉织物是指在日常使用中更加贴合人们使用需求，满足在不同使用条件下具有动态响应功能性的棉织物^[109-111]。近年来，动态多功能棉织物相关的科研开发迅猛发展，成为当前学术研究中的一个热点。在棉织物上构建简洁结构可以赋予织物动态多功能性能。然而，由于织物纤维之间的孔隙较大，通过浸渍技术在棉织物双面接枝不同的功能涂层来形成 Janus 结构是困难的，为继续深入开发 Janus 织物，研究织物 Janus 结构构建机制是非常具有研究意义的。

本研究基于“雾聚合”技术将丙烯酸单体通过共价键接枝在棉织物两侧，从而使得棉织物纤维上具有大量的碳碳双键。随后将甲基丙烯酸月桂酯单体喷雾到棉织物的一侧，在引发剂的作用下，与织物外表面的碳碳双键发生自由基共聚反应，在棉织物的一侧表面上接枝疏水层。随后仍采用雾聚合技术将热缩型温敏单体 N-异丙基丙烯酰胺、季铵盐类抗菌单体[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵的混合物通过引发剂接枝到棉织物的另一侧，从而在织物外表面接枝热缩型温敏抗菌凝胶层，从而得到具有抗菌防水以及智能调温的 Janus 棉织物。制备的改性棉织物可以实现在不同温度下，织物经纬向交织纤维的膨胀和收缩，从而调节织物温度的动态变化，本研究为实现织物的动态调节提供一个新的思路，以确保在不同温度下，穿戴者的最大舒适度。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料和化学试剂

实验材料：棉织物规格同 2.2.1 所述。

表 4-1 实验主要的化学试剂

Table 4-1 Main chemical reagents in the experiment

名称	规格	生产厂家
N-异丙基丙烯酰胺	AR	上海阿拉丁有限公司

表 4-1 实验主要的化学试剂

Table 4-1 Main chemical reagents in the experiment

续前表

名称	规格	生产厂家
丙烯酸	AR	上海阿拉丁有限公司
甲基丙烯酸月桂酯	AR	上海麦克林有限公司
[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵	AR	上海阿拉丁有限公司
过氧化苯甲酰	AR	上海麦克林有限公司
N,N-二甲基苯胺	AR	上海阿拉丁有限公司
氢氧化钠	AR	上海麦克林有限公司
氯化钠	AR	上海阿拉丁有限公司
蛋白胨	AR	上海阿拉丁有限公司
营养琼脂	AR	上海阿拉丁有限公司
生理盐水	AR	上海阿拉丁有限公司
过硫酸铵	AR	上海阿拉丁有限公司
亚硫酸钠	AR	上海阿拉丁有限公司
去离子水	—	自制

4.2.2 实验主要设备

本章实验所用的主要设备见表 4-2 所示。

表 4-2 实验设备

Table 4-2 Experimental equipment

设备名称	设备型号	生产厂家
空气压缩雾化器	—	自制
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	D8 系列	德国 Bruker 公司
傅立叶变换红外光谱仪	Nicolet Avatar 370	美国 Perkin-Elmer 公司
光学接触角张力测量仪	OSA 60	德国 LAUDA Scientific 公司
X-射线光电子能谱	K-Alpha	美国 Thermo Scientific 公司
超净台	SW-CJ-1D	杭州高晶精细化工有限公司

表 4-2 实验设备

Table 4-2 Experimental equipment

续前表

设备名称	设备型号	生产厂家
恒温培养箱	DNP-9052	上海精宏实验设备有限公司
高压灭菌锅	YX280/20	上海三申医疗器械有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海秋佐科学仪器有限公司
数显智能控温磁力搅拌器	SZCL-2	上海标和仪器有限公司
电子织物强度测试仪	YG(B)026G	温州大荣纺织仪器有限公司
红外热成像仪	UTi260A	优利德科技股份有限公司
恒温培养箱	DNP-9052	上海精宏实验设备有限公司

4.2.3 棉织物的预处理

棉织物裁剪为 5 cm×5 cm 的大小，棉织物的预处理方法与第二章中 2.2.3 相同，用记号笔标记洗净的棉织物（Pristine fabric）一面，记为 PC，备用。

4.2.4 棉织物表面碳碳双键的构造

采用空气压缩雾化器来对丙烯酸溶液进行处理。首先，在雾化杯中倒入 5 mL 浓度为 1.31 mol/L 的丙烯酸溶液，通过雾流在棉织物的两侧表面处理 3 min，随即将处理过的棉织物放入 140℃ 的烘箱中 20 min，再用 50 mL 蒸馏水洗涤三次（每次 10 min），最后将棉织物放入 100℃ 的烘箱中干燥 2 h。将处理得到的样品标记为 PC-AA。

4.2.5 双面异性抗菌超疏水棉织物的制备

（1）采用“接枝”法在 PC-AA 织物内表面接枝疏水单体

首先，将 LMA（31.0 mmol/L）和 BPO（0.6 mmol/L）溶解在 N,N-二甲基苯胺（91.0 mL）中，得到混合溶液。随后将混合溶液在 PC-AA 样品内表面雾化 5 min，取出在 80℃ 下固化 6 h，用蒸馏水洗涤（50 mL×3 次，每次洗涤 10 min）后在 100℃ 下干燥 2 h，PC-AA 样品的处理表面被标记为 Inside-F。

（2）通过“接枝”法在 PC-AA 织物的外表面接枝温敏抗菌聚合物

首先采用空气压缩雾化器将含有 360.0 mmol/L 的[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵、720.0 mmol/L 的 N-异丙基丙烯酰胺、21.6 mmol/L (NH₄)₂S₂O₈ 和 21.6 mmol/L Na₂SO₃ 的混合溶液雾化，使得雾流在带有双键

织物的一面喷雾 5 min。再将处理的棉织物于 80℃下放置 6 h, 50 mL 蒸馏水中洗涤三次 (每次 10 min), 用于除去未反应的单体。得到的样品记为织物样品的改性表面命名为 Outside-F-3。外部 Outside-F-1 和 Outside-F-2 的制备方法与 Outside-F-3 相似, 实验过程中各试剂的用量见表 4-3。

表 4-3 制备样品过程中各试剂的用量

Table 4-3 The amount of each reagent used during the preparation of the samples

样品	MDAH (mmol/L)	NIPA (mmol/L)	过硫酸铵 (mmol/L)	亚硫酸钠 (mmol/L)
PC	--	--	--	--
Outside-F-1	360.0	180.0	10.8	10.8
Outside-F-2	360.0	180.0	14.4	14.4
Outside-F-3	360.0	180.0	21.6	21.6

表 4-4 为不同涂层接枝双面整理后的成品织物样品名称。

表 4-4 双面整理后的织物样品名称

Table 4-4 Name of the double-sided finishing fabric sample

样品	外表面	内表面
Janus-CF-1	Outside-1	Inside-F
Janus-CF-2	Outside-2	Inside-F
Janus-CF-3	Outside-3	Inside-F

4.2.6 测试与表征

4.2.6.1 微观形貌与化学结构测试

红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射图谱 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等测试方法均与第二章 2.2.6 中相关测试方法相同。

4.2.6.2 耐久性能与服用性能测试

棉织物样品的耐洗涤测试、水蒸气透过率测试、吸水性测试以及机械性能测试方法均与第二章 2.2.6 中相关测试方法相同。

4.2.6.3 抗菌性能测试

棉织物样品的抗菌测试方法与第三章 3.2.6.3 中相关测试方法相同。

4.2.6.4 表面接触角测试

棉织物样品的表面接触角测试方法与第二章 2.2.6.7 中相关测试方法相同。

4.2.6.5 智能调温性能测试

采用 UTi260A 型红外热成像仪对改性前后棉织物在不同温度下的表面温度进行测量，仪器与样品的测试距离为 20 cm，待仪器数据稳定后读数并拍照记录。

4.3 结果与讨论

4.3.1 动态 Janus 织物湿热自适应机制分析

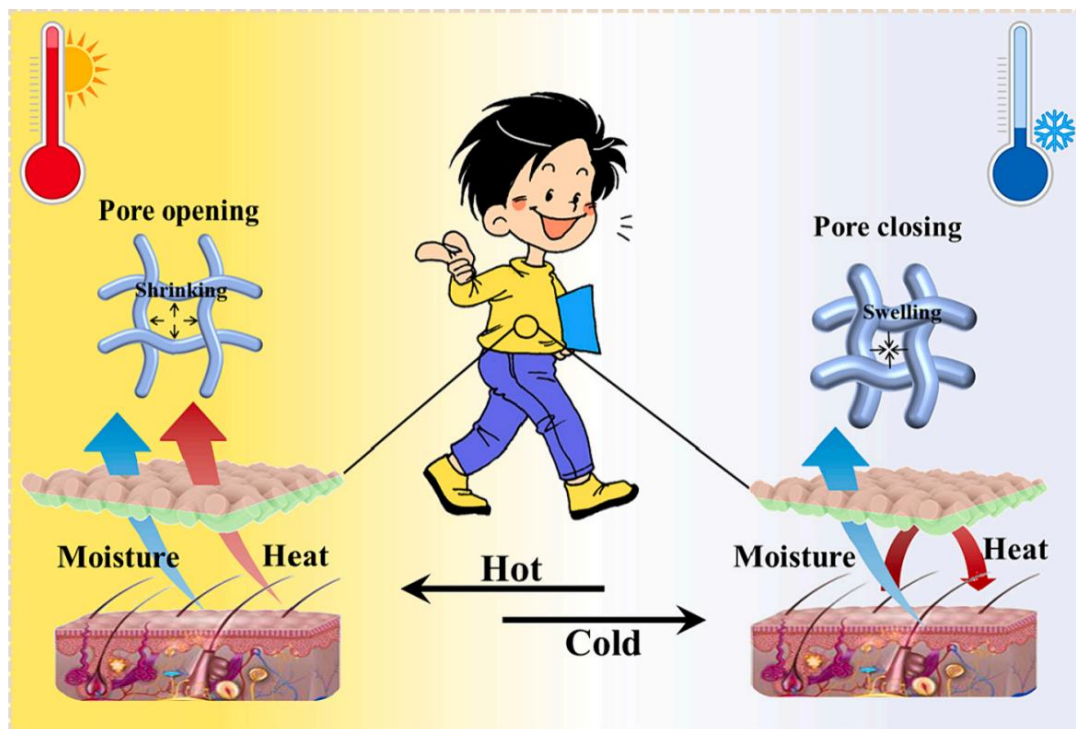


图 4-1 动态 Janus 织物在不同温度湿度下自适应工作原理示意图

Fig. 4-1 Schematic diagram of the adaptive working principle of the dynamic Janus fabric at different temperature and humidity

如图 4-1 所示，采用雾聚合法将聚甲基丙烯酸月桂酯和热缩型温敏抗菌凝胶层分别嫁接到棉织物的内外表面。当环境温度升高时，接枝于织物外表面的热缩型温敏抗菌凝胶层会发生收缩现象。这导致织物毛孔充分展开，使得人体皮肤分泌的汗液能够快速从织物内表面传递至外表面，从而达到降温效果。而当环境温度降低时，这种热缩型温敏抗菌凝胶层则会膨胀，进而减小织物的孔隙大小，这

减少了人体向外部环境释放的热量辐射，从而实现保温功能。此外，棉织物的内外表面分别接枝了聚甲基丙烯酸月桂酯和热缩型温敏抗菌凝胶层。这两种物质共同作用，使得织物具有出色的防水性能。同时，由于采用了雾聚合技术，棉织物的内外表面获得了极为薄层的聚甲基丙烯酸月桂酯和热缩型温敏抗菌凝胶层。因此，织物的水蒸气透过性并未受到显著影响。综上所述，通过将棉织物的内外表面分别接枝聚甲基丙烯酸月桂酯和热缩型温敏抗菌凝胶层，我们有望获得具有智能调温以及防水抗菌的 Janus 棉织物。

4.3.2 PC-AA 织物的结构分析

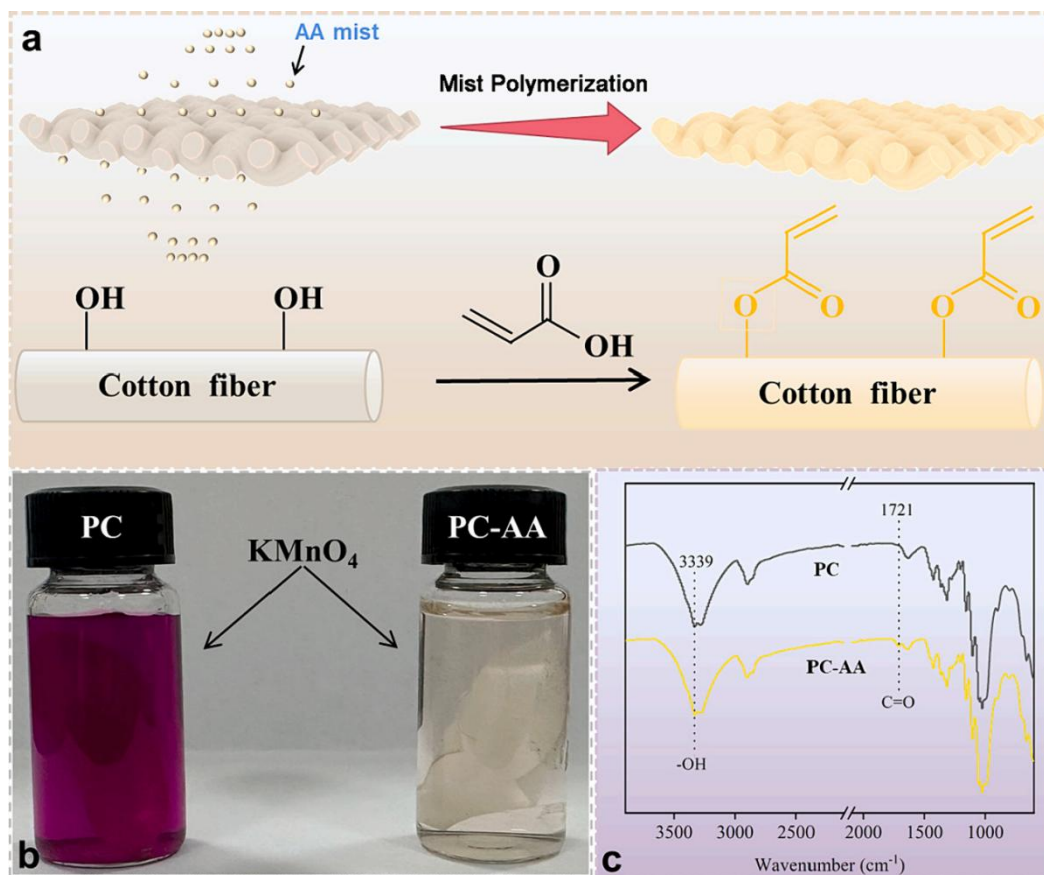


图 4-2 (a) PC-AA 织物的制备；(b) 样品浸没在酸性高锰酸钾中的光学图像；(c) 棉织物样品的红外光谱图

Fig. 4-2 (a) Preparation of PC-AA fabric; (b) optical image of the sample immersed in acidic potassium permanganate and (c) infrared spectrum of the cotton fabric sample

如图 4-2 (a) 所示，利用“雾聚合”技术将丙烯酸溶液雾化在棉织物的两侧，随后在 140℃ 的温度下反应 20 min，棉织物表面的羟基基团与丙烯酸分子中的羧基基团发生了酯化反应，使得丙烯酸能够与棉织物表面形成牢固的共价键。为了

验证这一反应是否成功进行，进行了如下实验：将尺寸相同（3 cm×3 cm）的原始棉织物和 PC-AA 织物分别浸没在酸性高锰酸钾溶液中。实验结果显示，放入 PC-AA 织物的溶液迅速由紫色变为无色，而放入原始棉织物的溶液则维持紫色不变（如图 4-2（b）所示），这一实验结果明确表明，PC-AA 织物表面存在碳碳双键^[112]。图 4-2（c）是原始棉织物和 PC-AA 织物的红外光谱，与原始棉织物相比，PC-AA 织物在 1721 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 C=O 的伸缩振动峰^[113]。经过对实验结果的深入分析，我们得出结论：丙烯酸单体能够有效地接枝在棉织物样品的表面，使其表面含有碳碳双键。

4.3.3 改性棉织物的制备机理

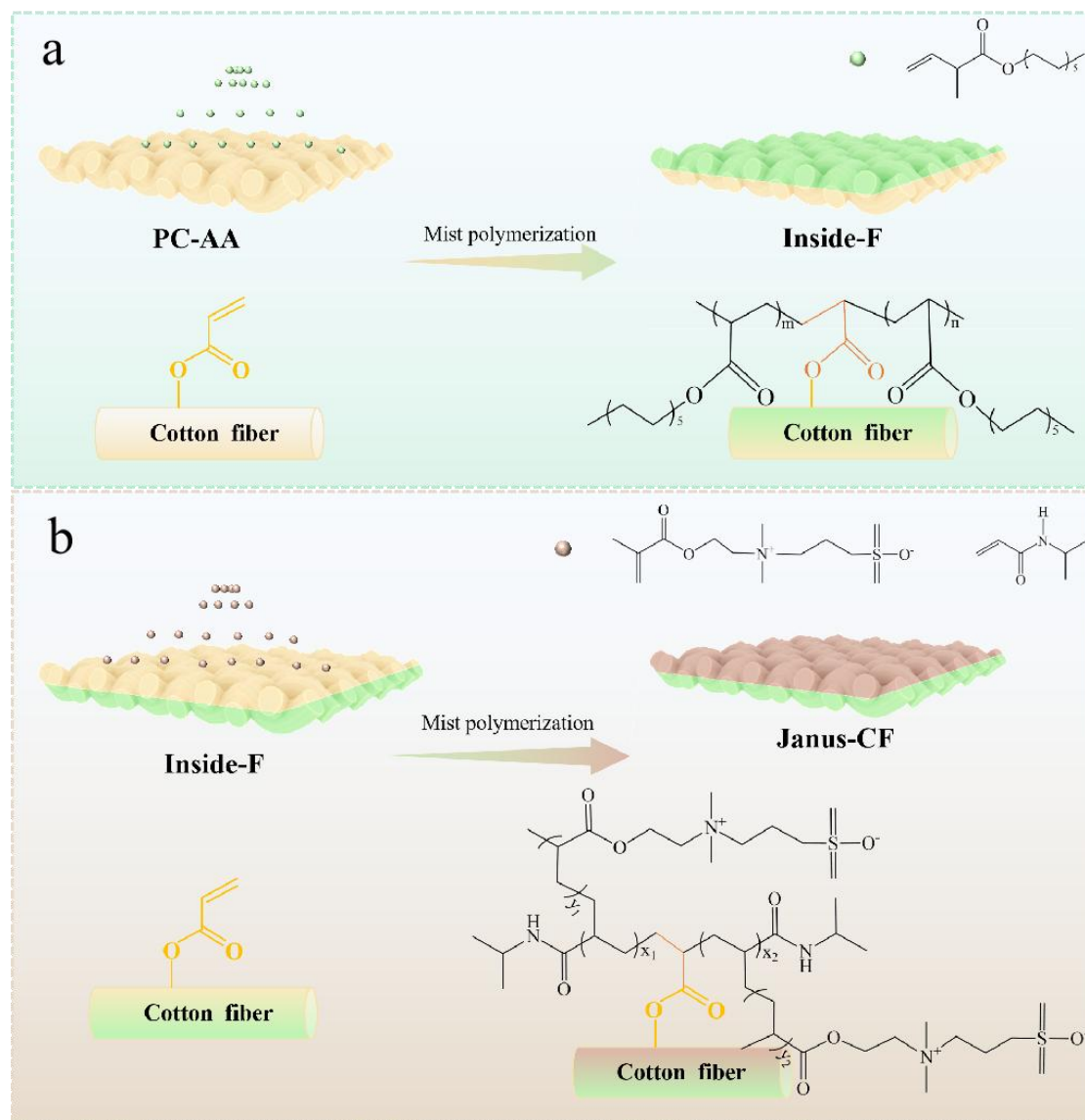


图 4-3 改性棉织物的制备机理

Fig. 4-3 Preparation mechanism of the modified cotton fabrics

图 4-3 是 Janus-CF-3 动态调控棉织物的制备机理。首先, 在 PC-AA 织物上引入丙烯酸, 随后采用“雾聚合”技术对 PC-AA 织物的两面进行改性, 棉织物内表面表面的碳碳双键通过“通过式”接枝技术与疏水涂层甲基丙烯酸月桂酯相结合。而在织物外表面改性过程中, 棉织物表面的碳碳双键则利用“接通法”接枝季铵盐类抗菌单体[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵和热缩型温敏单体 N-异丙基丙烯酰胺。在整个改性过程中, 疏水以及抗菌温敏层均通过共价键与棉纤维牢固结合, 赋予了改性后棉织物优异的耐久性。

4.3.4 改性棉织物的微观形貌及表面结构

如图 4-4 所示, 使用 ATR-FTIR 光谱技术分析改性棉织物样品的表面官能团。

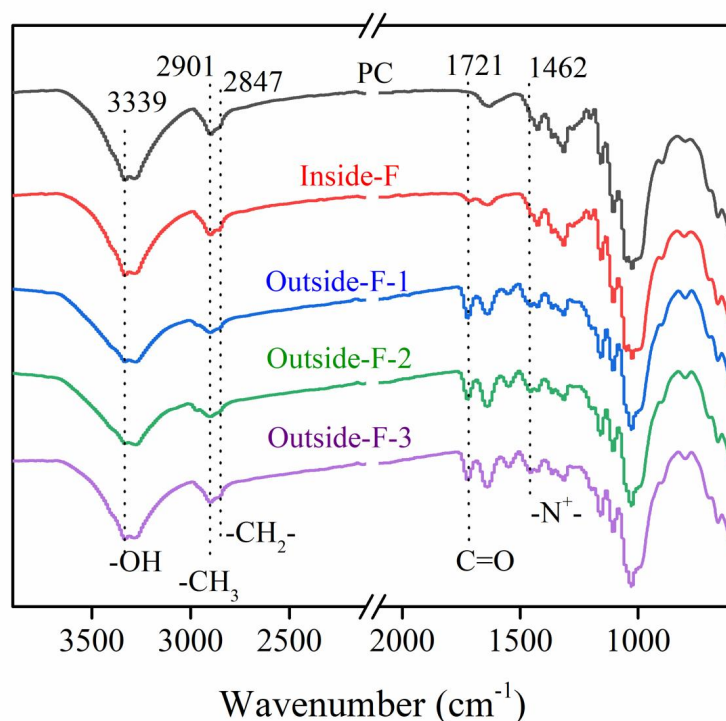


图 4-4 棉织物样品的红外光谱图

Fig. 4-4. ATR-FTIR spectra of fabric samples.

图 4-4 示出了原始棉织物、Inside-F-1 样品、Outside-F-1 样品、Outside-F-2 样品和 Outside-F-3 样品的红外光谱对比。织物样品的红外光谱在 3339 cm^{-1} 、 2901 cm^{-1} 和 2847 cm^{-1} 处的峰分别是由于羟基、甲基和亚甲基^[114-116]的伸缩振动。结果表明, 棉织物表面的化学结构受整理工艺的影响不大。与 PC 样品的光谱相比, Inside-F-1 样品、Outside-F-1 样品、Outside-F-2 样品和 Outside-F-3 样品在 1721 cm^{-1} 处出现了 C=O 基团的不对称伸缩振动峰^[76, 101, 117]。此外, 在 Outside-F-1 样品、

Outside-F-2 样品和 Outside-F-3 样品的光谱中, 在 1462 cm^{-1} 处出现对应-N+基团的伸缩振动峰表明整理后抗菌单体[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵与温敏单体 N-异丙基丙烯酰胺可能已经聚合接枝在了棉织物表面^[118-120]。这些结果表明, 聚甲基丙烯酸月桂酯和热缩型的温敏抗菌聚合物分别成功地接枝到成品织物样品的内外表面。

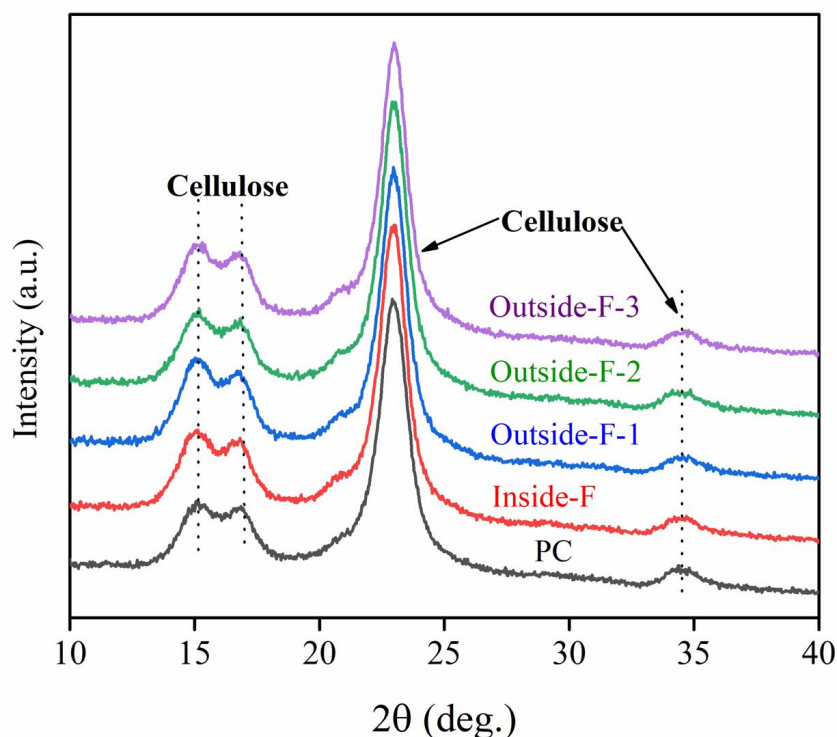


图 4-5 棉织物样品的 XRD 谱图

Fig. 4-5 XRD profiles corresponding to the fabric samples.

图 4-5 为原始织物、Inside-F、Outsid-F-1、Outsid-F-2 和 Outsid-F-3 的 XRD 谱图。原始织物和四个成品织物样品在 $2\theta = 14.8^\circ$, 16.6° , 22.7° 和 34.2° 处显示出了类似的峰, 这些峰归因于纤维素 (I)^[121, 122]。这一结果表明, 改性后棉织物的晶体结构受到的损伤较小。

利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析了棉织物表面的化学元素和价态。图 4-6 (a-c) 显示了原始棉织物、Inside-F 样品和 Outside-F-3 样品的宽扫描 XPS 图谱。织物样品光谱中在 282.7 和 532.5 eV 处的峰分别归因于 C 1s 和 O 1s 信号。与 PC 和 Inside-F 谱相比, Ontur-F-3 谱在 166.3 eV 和 400.0 eV 处有额外的峰, 分别对应于 S 2p 和 N 1s 信号峰^[123-126]。这些结果进一步证实了聚甲基丙烯酸月桂酯和热缩型温敏抗菌凝胶层分别成功地接枝到成品织物样品的内外表面。

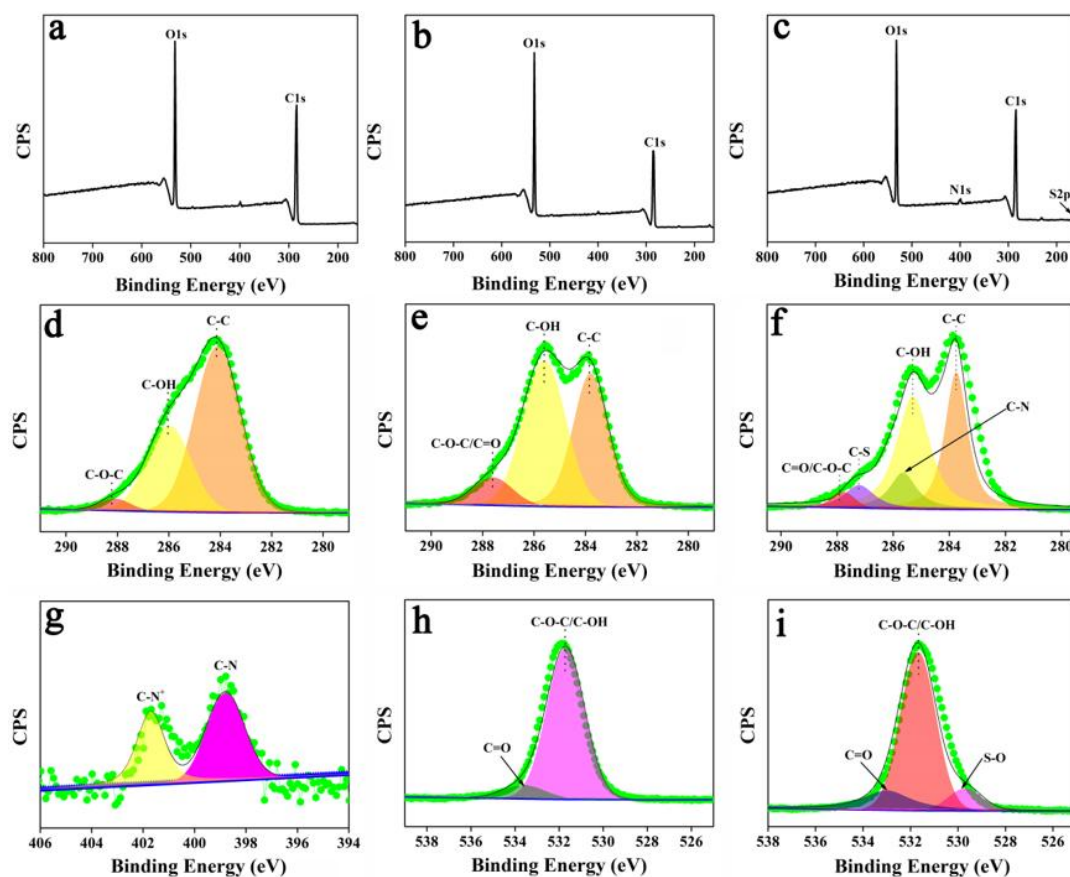


图 4-6 棉织物样品的 XPS 谱图 (a) 原始织物; (b) Inside-F 样品 (c) Outside-F-3 样品的 XPS 谱图; (d) 原始织物; (e) Inside-F 样品 (f) Outside-F-3 样品的 C 1s XPS 谱图; (g) Outside-F-3 样品对应的 N 1s XPS 谱图 (h) 原始织物和 (i) Outside-F-3 样品 O 1s XPS 谱图。

Fig. 4-6. The XPS profiles of the cotton fabric samples, Wide-range XPS profiles recorded for the (a) pristine fabric (b) Inside-F sample and (c) the Outside-F-3 sample; C 1s XPS profile recorded for the (d) pristine fabric (e) Inside-F sample and (f) Janus-CF-3 sample; (g) N 1s XPS map of the Outside-F-3 sample; O 1s XPS spectrum of the (h) PC and (i) Outside-F-3 sample.

在 C 1s XPS 高分辨图谱中, 原始棉织物在结合能等于 284.7 eV (C-C)、286.2 eV (C-OH) 和 288.4 eV (C=O) 处分别各有一个峰 (图 4-6 (d)), 而 Inside-F 样品虽然没有新的峰出现, 但 286.2 eV (C-OH) 和 288.4 eV (C=O) 明显地增多 (图 4-5 (e)), 表明疏水单体甲基丙烯酸月桂酯的成功接枝, 棉织物在结合能为 285.6 eV (C-N) 以及 287.1 eV (C-S) 处还额外出现了两个峰 (图 4-6 (d))。此外, 相比于原始棉织物图 4-5 (g) Outside-F-3 样品对应的 N 1s XPS 高分辨谱图在结合能为 402.5 eV (C-N⁺) 处出现了新峰。以及图 4-6 (h-i) 原始织物和改性棉织物样品 O 1s XPS 高分辨谱图的对比出现了改性棉织物在 529.8 eV (S-O)

处出现了一个新的峰。以上结果均表明抗菌单体[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵和温敏单体 N-异丙基丙烯酰胺成功地以“接通法”共价接枝在改性棉织物内表面。

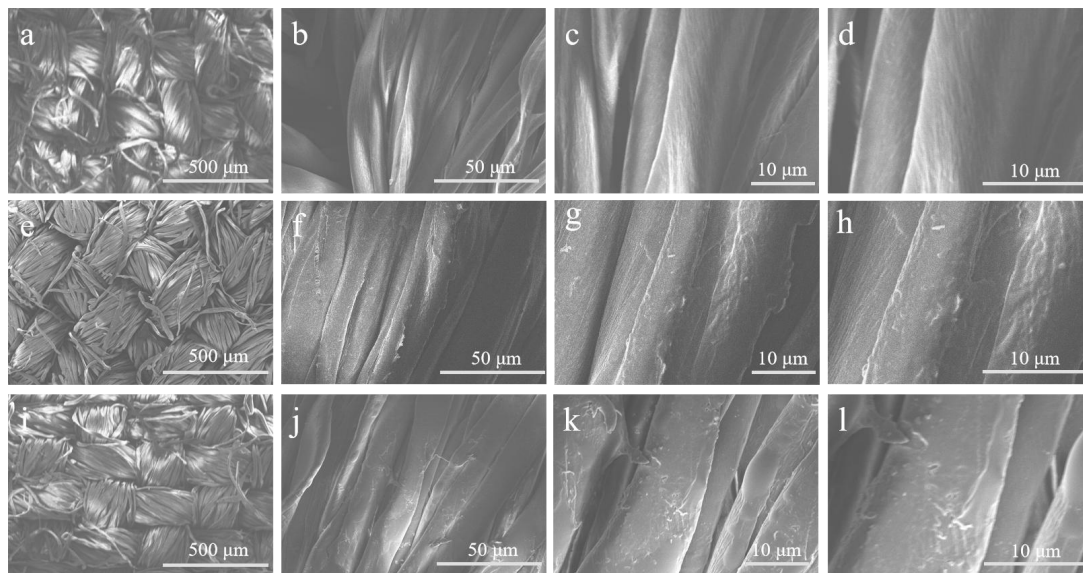


图 4-7 棉织物样品的扫描电镜图像; (a-d) 原始棉织物样品; (e-h) Inside-F 样品; (j-l) Outsidi-F-3 样品;

Fig. 4-7 SEM images of a cotton fabric sample,(a-d) PC sample; (e-h) Inside-F sample; (j-l) Outsidi-F-3 sample;

采用扫描电镜 (SEM) 对棉织物样品的表面形貌进行分析。如图 4-7 (a-d) 在低放大倍数条件下, 没有观察到原始棉织物、Inside-F 样品和 Outsidi-F-3 样品的 SEM 图像有显著差异。这一结果表明, 赋予棉织物功能性的过程会影响织物表面的性质, 但不会改变棉纤维之间的间隙。在高倍放大的条件下记录的 SEM 图像中观察到原始棉织物的表面清洁光滑, Inside-F 样品和 Outsidi-F-3 样品的表面较原始棉织物略显粗糙。并且在 Inside-F 样品的表面观察到膜状物质与上述测试相验证可能是由于疏水物质甲基丙烯酸月桂酯的涂覆, 而在 Outsidi-F-3 样品也就是外表面上观察到了一些丝状物。这些丝状物可能是改性棉织物外表面上接枝的[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵和 N-异丙基丙烯酰胺。

4.3.5 改性棉织物抗菌性能分析

改性棉织物外表面接枝了聚[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵作为抗菌涂层, 接下来对改性棉织物外表面的抗菌性能进行分析。

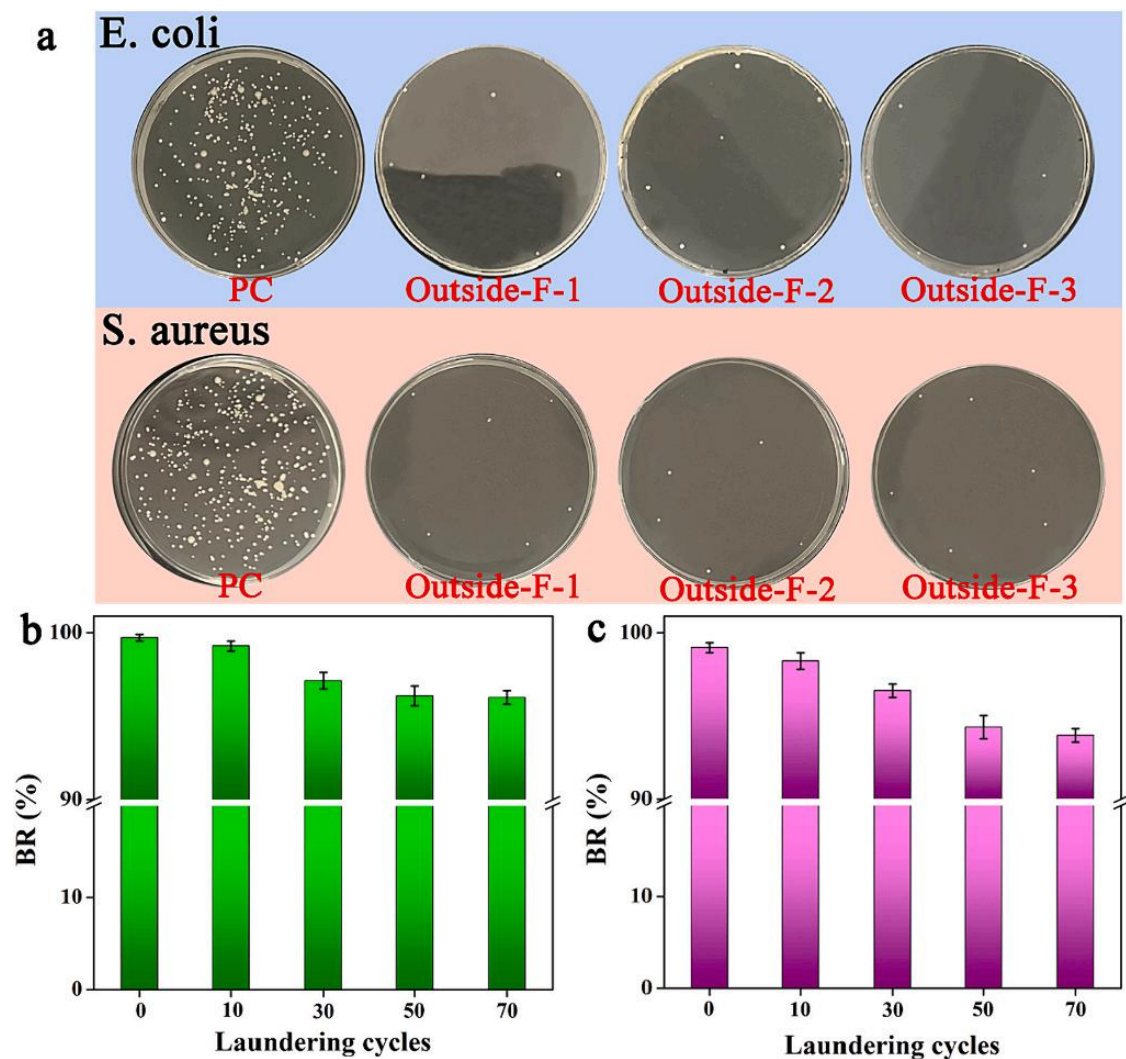


图 4-8 (a) 织物样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能的光学图像; Janus-CF-3 对 (b) 大肠杆菌和 (c) 金黄色葡萄球菌的抗菌耐久性

Fig. 4-8 (a) Antibacterial effects of the fabric samples against *E. coli* and *S. aureus* Antibacterial durability of Outside-F-3 against (b) *E. coli* and (c) *S. aureus*

棉织物的外表面与热缩型温敏抗菌凝胶层接枝,使织物具有抗菌性能。如图 4-8 (a) 所示,对织物样品对大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 的抑菌率 (BR) 进行了检测和分析。用 PC 样品处理后,细菌仍然生长,在培养皿中观察到大量菌落。与 PC 样品处理相比,当用 OutsideF-1、OutsideF-2 和 OutsideF-3 样品处理细菌溶液时,培养皿中只剩下少数菌落。结果表明,成品织物的外表面具有良好的抗菌性能。对于实际应用,对成品织物的抗菌耐久性进行了必要的分析。如图 4-8 (b) 和 (c) 所示,OutsideF-3 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 BR 值分别为 99.7 %和 99.1 %。此外,即使 OutsideF-3 样品经过 70 个

洗涤周期后，其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 BR 值仍高于 93.0 %。仍表现出较为优异的抗菌性能。这个结果表明，改性棉织物外表面具有优异的抗菌耐久性能。

4.3.6 改性棉织物的温敏性能分析

由于改性过程中温敏单体 N-异丙基丙烯酰胺的加入，随着温度的变化棉织物的纤维直径也会发生变化，因此我们通过样品对红色染液的液滴吸收的时间及液滴直径来判断改性棉织物在不同温度下孔径的变化。

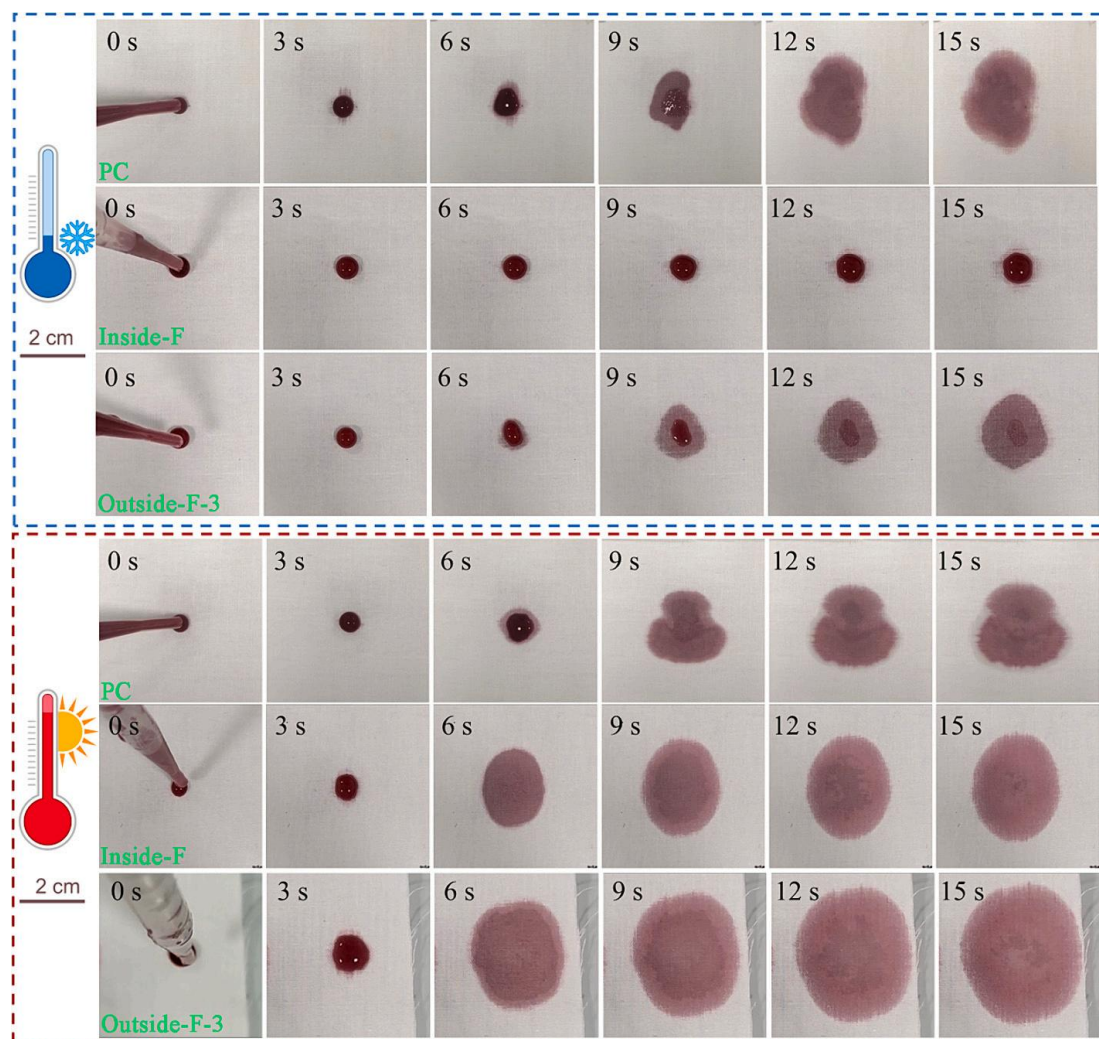


图 4-9 高温或低温下液滴(5 μ L)在原始织物以及 Janus-CF-3 样品的 Inside-F 表面和 Outside-3 表面的光学图像；

Fig. 4-9 Water droplets (dyed with ink) placed on PC, Inside-F, and Outside-F-3 at high and low temperatures.

为了研究棉织物的温敏性能，我们进行了一系列的分析^[127]。如图 4-9 和 4-10 (a) 所示，当环境温度为 4.3℃时，Inside-F 上的水滴（用红墨水染色）的润湿

面积明显小于 PC 样品。当环境温度为 40.0℃时，Inside-F 水滴的润湿面积明显大于 PC 样品的润湿面积。这些结果表明接枝到成品织物外表面的温敏抗菌聚合物在低温下膨胀，减小了织物的孔径。因此，在较低的环境温度下，水滴渗入织物的速度更慢。

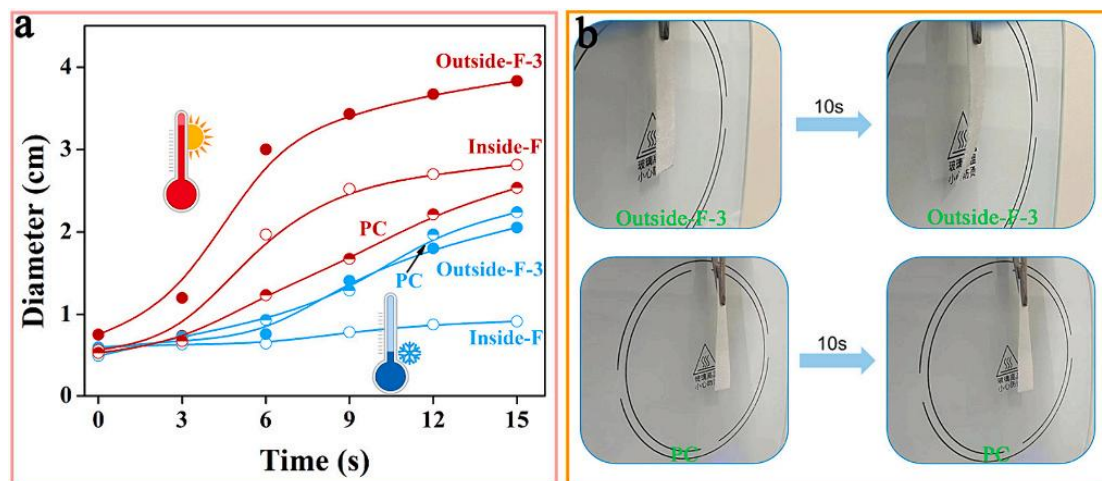


图 4-10 (a) 放置在织物表面的水滴(用墨水染色)的直径与时间关系; (b) 外部 OutsideF-3 和 PC 样品的温敏光学图像

Fig. 4-10 (a) Plot of the diameter of the water droplet (dyed with ink) placed on the fabric surface versus time.(b) Temperature-sensitive optical images of the Outside-F-3 and PC samples.

在高温环境下，成品织物外表面的热缩型温敏抗菌凝胶层发生收缩，使得织物的孔隙完全敞开。因此，在高温条件下，水滴能更快地渗入织物内部。此外，无论环境温度如何变化，Outer-F-3 样品的水滴润湿面积均大于 Inside-F 样品，这证明了热缩型温敏抗菌凝胶层和聚甲基丙烯酸月桂酯已成功接枝于成品织物的内外表面，从而在织物上构建了一个 Janus 结构。如图 10 (b) 所示，当 Outer-F-3 和 PC 样品被垂直放置在加热面板周围时，随着温度的上升，Outer-F-3 开始弯曲，而 PC 样品则保持稳定。这一结果进一步证实了热缩型温敏抗菌凝胶层已成功接枝于成品织物上。随着环境温度的变化，接枝在织物表面的热敏性抗菌凝胶层能够发生弯曲和扭曲，这显示出成品织物在智能织物机器人领域具有广阔的应用前景。

4.3.7 改性棉织物的智能调温性能分析

经过对织物智能调温性能的深入研究，我们分析了该织物在高温和低温条件下的调温特性。

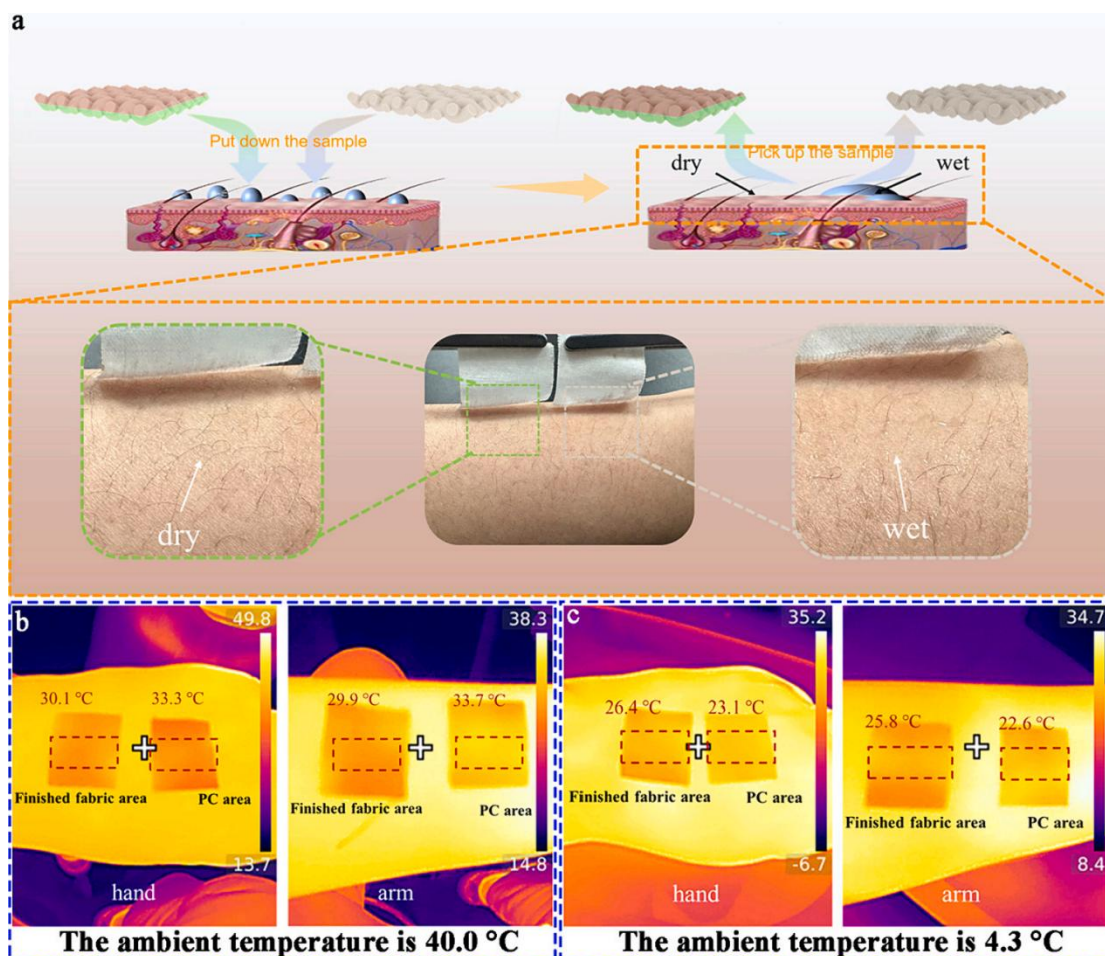


图 4-11 (a)皮肤表面织物样品的智能温控机制;(b)织物样品在较高环境温度下降低皮肤温度;
(c)织物样品可以在较低的环境温度下提高皮肤温度

Fig. 4-11 (a) Intelligent temperature-control mechanism of the fabric sample on the skin surface .
(b) Fabric samples reduce the skin temperature at high ambient temperatures. (c) Fabric samples increase the skin temperature at low ambient temperatures.

如图 4-11 所示, 当环境温度达到较高值时, 人体皮肤会通过分泌汗液来调节体温。为了更准确地模拟这一过程, 我们将环境温度设定为 40 °C, 并使用生理盐水湿润手和手臂的皮肤表面, 以模拟汗液的存在。随后, 将 PC 样品和 Outside-F-3 样品分别粘贴在皮肤表面。经过 5 分钟的测试后, 取出织物样品, 并测量了皮肤覆盖区域的温度。实验结果显示, PC 样品和 Outside-F-3 样品所覆盖的皮肤区域温度分别为 33.3 °C 和 30.1 °C。同时, 在手臂上进行的实验也得出了相似的结果, 即 PC 样品和 Outside-F-3 样品所覆盖的皮肤区域温度分别为 33.7 °C 和 29.9 °C。这些实验数据表明, 在高温环境下, 与 PC 样品相比, 成品织物能够更有效地降低皮肤表面温度。为了进一步验证织物的调温性能, 我们在较低的环境

温度 (4.3°C) 条件下进行了实验。同样地, 我们将手和手臂的皮肤表面粘贴了 PC 样品和 Outside-F-3 样品。经过 5 min 的测试后, 我们测量了皮肤覆盖区域的温度。实验结果显示, Outside-F-3 和 PC 样品所覆盖的皮肤区域温度分别为 26.4°C 和 23.1°C 。在手臂上的实验结果也表明, Outside-F-3 和 PC 样品所覆盖的皮肤区域温度分别为 25.8°C 和 22.6°C 。这些实验数据表明, 在低温环境下, 与 PC 样品相比, 成品织物能够提升皮肤表面温度, 并表现出良好的升温效果。

相较于 PC 样品, 成品织物在环境温度变化时, 展现出独特的智能调温性能。具体而言, 在高温条件下, 织物能够发挥冷却作用; 而在低温环境中, 则呈现出升温效果。这一现象的背后原理, 如图 4-9 所示。在高温环境中, 织物外表面所接枝的热缩型温敏抗菌凝胶层会发生收缩, 进而完全打开织物的孔隙结构。这种变化加速了热辐射的发射过程, 从而使织物发挥出冷却作用。相反, 在低温环境下, 热缩型温敏抗菌凝胶层会膨胀, 导致织物孔隙的尺寸减小。这种变化阻碍了热辐射的发射, 使织物具备了一种保暖效应。这种独特的热调节功能, 使得成品织物在适应不同环境温度方面表现出色。

4.3.8 织物样品的防水性能分析

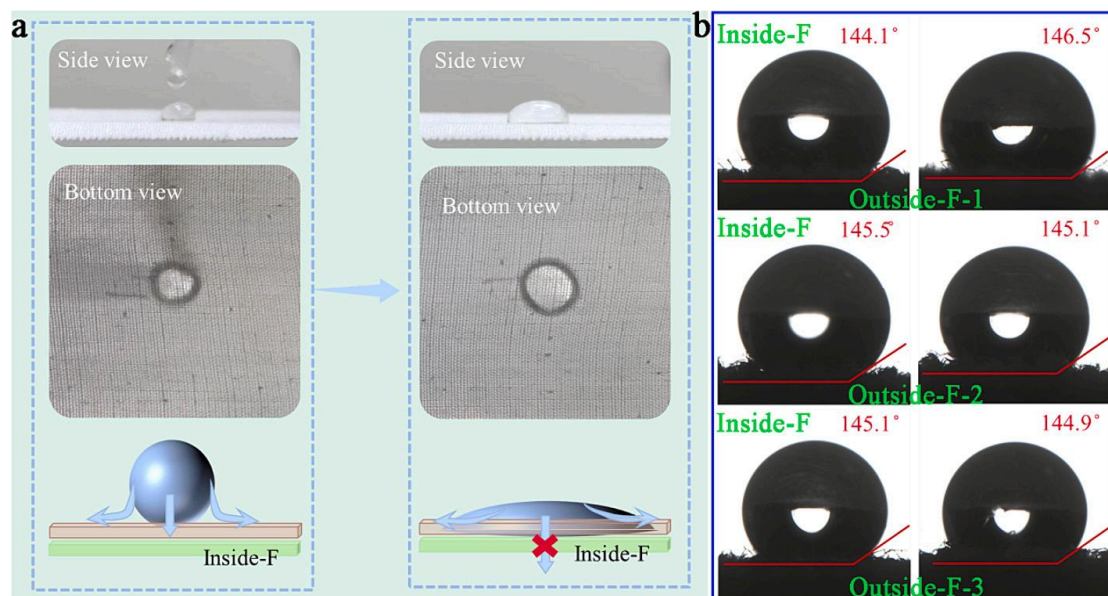


图 4-12 (a) Janus 织物的防水机制; (b) 成品织物样品的 Inside-F 表面上的静态接触角

Fig. 4-12 (a) Waterproofing mechanism of the Janus fabric. (b) WCA on the Inside-F surface of the finished fabric samples

如图 4-12 (a) 所示, 成品织物的内外表面分别嫁接了热收缩的热敏抗菌凝

胶层和 PLMA 层。所构建的 Janus 结构可以防止环境中的水滴穿透 Outside-F-3 样品。环境中的水滴落在成品织物的外层上，而没有穿透成品织物的内表面。成品棉织物的 Janus 结构具有优良的防水性能。因此，在雨天穿着现成的织物可以在不润湿人体的情况下旅行，这表明它们在防水服装上具有巨大的应用潜力。为了研究该织物具有优良的防水性能的原因，分析了成品织物内表面的疏水性能。如图 4-12 (b) 所示，成品织物内表面的静态接触角均高于 144.0° 。这一结果表明，用 PLMA 接枝的成品织物的内表面具有良好的疏水性，从而防止水滴穿透成品织物的内表面，使织物具有优良的防水性能。

4.3.9 改性棉织物服用性能分析

除了研究抗菌效果以及智能调温性能外，还应分析织物的服用性能如水蒸气透过性和吸水性等，以确定棉织物的穿着舒适性^[128-132]。

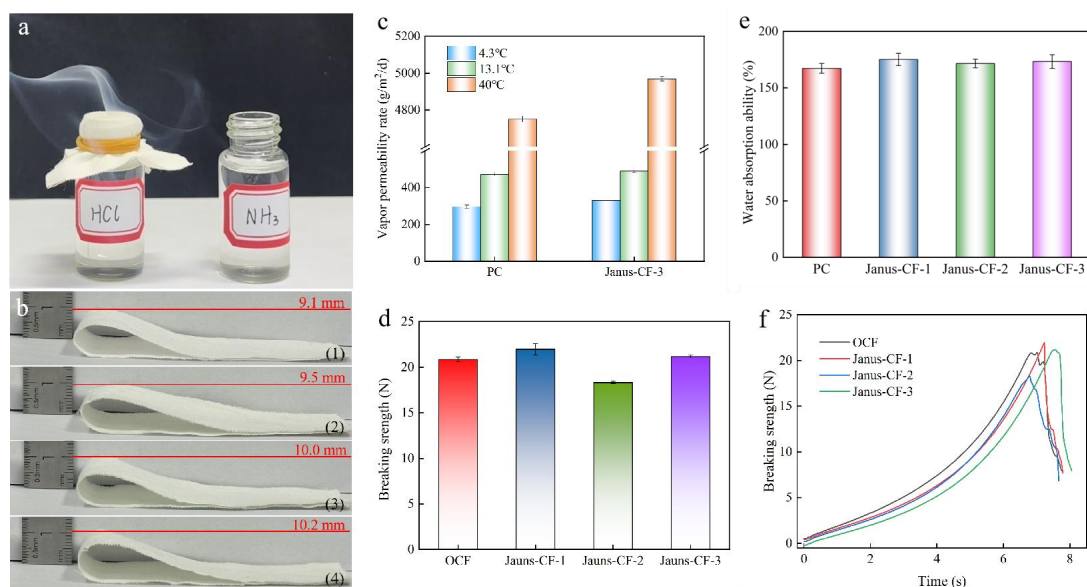


图 4-13 (a) Janus-CF-3 样品水蒸气透过性的光学图片；(b) 柔软性的光学照片 (1) 原始棉织物 (2) Janus-CF-1 样品 (3) Janus-CF-2 样品 (4) Janus-CF-3 样品；(c) 棉织物样品在不同温度下的水蒸气透过性；(d) 拉伸强度、(e) 吸水性和 (f) 断裂伸长率

Fig.4-13 (a) Optical picture of air permeability of Janus-CF-3 samples; (b) Flexibility (1) PC (2) Janus-CF-1 sample (3) Janus-CF-2 sample (4) Janus-CF-3 sample (c) water vapor permeability, (d) water absorption (d), tensile strength (e), and elongation at break (f) of the pristine fabric

图 4-13 (a) 示出了 Janus-CF-3 改性棉织物的水蒸气透过性能由于盐酸与氨水发生反应，所以在盐酸瓶口处被改性棉织物覆盖出现大量白雾，结果表明改性

后的棉织物具有较为优异的水蒸气透过性能。图 4-13 (b) 原始织物和三个成品织物样品的柔软性。原始织物的环高为 9.1 mm, 而 Janus-CF-1 样品、Janus-CF-2 样品和 Janus-CF-3 样品的环高分别为 9.5 nm、10.0nm 和 10.2 nm。织物环高越高, 柔性越差。与原始织物的柔性程度相比, 三个成品织物样品的柔软性略微降低。如图 4-13 (c) 和 (e) 所示, 三个改性棉织物在不同温度下的水蒸气透过性能较原始棉织物更优异了一些, 吸水性没有显著变化, 与原始织物的性能相当。三种成品织物的拉伸断裂强度 (图 4-13 (d)) 和断裂伸长率 (图 4-13 (f)) 与原始织物没有显著差异。这些结果表明, 成品织物的服用性能没有显著变化, 结果表明成品织物可以达到舒适的穿着标准。

4.4 本章小结

(1) 采用“雾聚合”技术成功制备了一种在棉织物的内外表面分别接枝疏水层和热缩型温敏抗菌凝胶层的 Janus 棉织物, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 BR 率高于 99.3 %, 即使经过 70 次洗涤循环后, 其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 BR 值仍高于 93.0 %, 表现出优异的抗菌以及耐久性。

(2) 改性棉织物在 40.0℃的环境温度下, 与 PC 样品相比, 成品织物可以在 5 min 范围内将皮肤温度降低约 3.0℃。在 4.3℃的环境温度下, 成品织物在 5 min 范围内将皮肤温度提高了约 3.0℃, 显示出优异的智能温度控制性能。

(3) Janus 棉织物具有良好的防水性和水蒸气透过性; 加工过程中采用的雾聚合技术可以在很大程度上保留成品织物的服用性能, 如水汽渗透性、柔韧性、吸水能力、机械强度等。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本研究将基于雾聚合技术，深入探究其对多功能棉织物耐久性能的影响。我们将系统地解析多棉织物的纤维表面结构和性能的关系，揭示雾聚合技术如何提升多功能棉织物的耐久性，降低加工工艺的复杂性以及资源的消耗。同时棉织物表面 Janus 结构的构建，不仅有助于推动动态多功能棉织物的发展，同时也能为在其他基材上构建 Janus 结构并赋予其动态功能性提供理论依据。

(1) “雾聚合”技术制备高耐久超疏水棉织物：按照可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合工艺合成了无氟双嵌段共聚物聚[(甲基丙烯酸甲酯)-*b*-(2-(二甲基氨基)乙基)] (PMMA-*b*-PDMAEMA)。此后，使用纤维素对棉织物进行蚀刻，致使表面粗糙度的显著增加，在此之后，使用雾聚合技术通过酯交换反应将制备好的 PMMA-*b*-PDMAEMA 接枝到蚀刻棉织物的纤维表面，成功制备了耐用的超疏水棉织物。涂层赋予成品织物改性表面优异的超疏水性能。改性表面的 WCA 值为 159.9°。改性织物的表面表现出优异的机械和化学稳定性。即使经过 1600 次磨损处理或 50 次洗涤循环，WCA 值仍高于 155.0°。即使在使用各种溶剂（如乙醇和 DMF）处理 72 小时后，改性棉织物的超疏水性能也在很大程度上得到了保留。具有优异超疏水性能的成品织物在固体粉尘和液体污染物存在时也表现出良好的自清洁性能。改性棉织物对氯仿/水和正己烷/水的油水分离效率分别为 99.4 % 和 99.2 %，即使经过 50 次油水分离循环，成品织物对这些混合物的分离效率仍高于 96.0 %，经过 50 次氯仿/水和正己烷/水系统分离循环的成品棉织物的 WCA 值高于 153.0°，改性棉织物的柔软性和机械强度等理想性能没有明显变化，因此，我们认为所制备的超疏水棉织物可以用于制造工业和家庭中使用。

(2) “雾聚合”技术制备高耐久单面抗菌棉织物：首先用丙烯酰氯 (AC) 分子处理棉织物，使棉织物表面富含可聚合单元（碳碳双键）。然后，采用“接枝”的方法，在棉织物上通过碳碳双键使得[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵 (DMES) 单体进行聚合。这使得利用共价键将聚[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵 (PDMES) 成功地接枝到棉织物上。成功制备了耐用的抗菌棉织物。接枝有 PDMES 涂层的成品棉织物表现

出优异的抗菌效果。成品棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 BR 率分别为 99.5 % 和 99.2 %。即使在洗涤 50 次后,成品棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 BR 率仍高于 96.0 %,表现出优异的抗菌耐久性。该技术有助于确保成品棉织物的服用性能不会显著降低。我们认为,本文提出的改性工艺不仅可以解决抗菌棉织物耐久性差的问题,而且可以确保成品棉织物的服用性能(如水蒸气透过性和机械强度)满足穿着要求。我们制备的抗菌棉织物具有巨大的潜在应用价值,“自制”的雾聚合技术也为制备其他功能或智能棉织物提供了新的研究思路。

(3) 采用“雾聚合”技术将丙烯酸单体通过共价键接枝在棉织物两侧,从而使得棉织物纤维上有大量的碳碳双键。采用雾聚合技术将甲基丙烯酸月桂酯单体喷雾到棉织物的一侧,在引发剂的作用下,与织物外表面的碳碳双键发生自由基共聚反应,在棉织物的一侧表面上接枝疏水层。随后仍采用雾聚合技术将热缩型温敏单体 N-异丙基丙烯酰胺、季铵盐类抗菌单体[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵的混合物通过引发剂接枝到棉织物的另一侧,从而在织物外表面接枝热缩型温敏抗菌凝胶层,从而得到具有抗菌疏水的 Janus 棉织物。所获得棉织物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 BR 率高于 99.3 %,表现出优异的抗菌性能。此外,即使成品织物经过 70 次洗涤循环后,其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 BR 值仍高于 93.0 %,表现出优异的耐久性。改性棉织物在 40.0℃ 的环境温度下,与 PC 样品相比,成品织物可以在 5 min 范围内将皮肤温度降低约 3.0℃。在 4.3℃ 的环境温度下,成品织物在 5 min 范围内将皮肤温度提高了约 3.0℃,显示出优异的智能温度控制性能。Janus 棉织物具有良好的防水性和水蒸气透过性;加工过程中采用的雾聚合技术可以在很大程度上保留成品织物的服用性能,如水汽渗透性、柔韧性、吸水能力、机械强度等。这种双面异性整理方法不仅可以获得出色抗菌防水以及智能调温的功能性表面,同时为织物 Janus 结构的构建提供一种新的理论依据。

5.2 展望

(1) 本研究使用“雾聚合”技术成功制备了耐久性较高的单面超疏水棉织物和单面抗菌棉织物。利用这项技术,还可以在其他纺织面料上实现单面高耐久性的超疏水或抗菌效果。

(2) 根据本文所阐述的改性方法,我们得以运用先进的“雾聚合”技术,

制备如导电棉织物、个人热管理棉织物等多种功能性棉织物。

（3）依据本文所述的理论框架，通过运用“雾聚合”技术，可以在构建织物 Janus 结构的过程中，实现具有其他功能的双面异性材料的制备。这一创新方法不仅满足了人们在不同环境中的多样化需求，而且为材料科学领域的发展提供了新的思路和方向。

参考文献

- [1] Mondal M I H, Haque M I, Ahmed F. Durable biobased hybrid compounds: Potential modifying agents for the development of functional cotton fabrics [J]. *Arabian Journal Of Chemistry*, 2023, 16(9):
- [2] 许青波. “雾聚合”法制备功能性棉织物的研究 [D]. 浙江: 浙江理工大学 2020.
- [3] Fang Y, Chen L, Liu J, et al. Multi-functionalization of cotton fabrics with excellent flame retardant, antibacterial and superhydrophobic properties [J]. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 2024, 254
- [4] Makowski T, Svyntkivska M, Piorkowska E, et al. Antibacterial Electroconductive Composite Coating of Cotton Fabric [J]. *Materials*, 2022, 15(3):
- [5] Wu Z, Yu W, Peng Y, et al. Facile fabrication of superhydrophobic and antibacterial dual-functional cotton fabrics for oil-water separation [J]. *Journal Of Materials Science*, 2024,
- [6] Zhang S, Fang K, Liu X, et al. Enhancement UV-resistance and hydrophobic of cotton fabrics through membrane formation by cationic colored nanospheres [J]. *Surfaces And Interfaces*, 2023, 37
- [7] Jia M, He X, Wang J, et al. Effects of durable antibacterial, UV-resistant cotton fabrics with differentiated polydopamine metal complexes [J]. *Materials Letters*, 2024, 355
- [8] Ling C, Guo L, Wang Z. A review on the state of flame-retardant cotton fabric: Mechanisms and applications [J]. *Industrial Crops And Products*, 2023, 194
- [9] Song W-M, Zhang L-Y, Li P, et al. High-Efficient Flame-Retardant Finishing of Cotton Fabrics Based on Phytic Acid [J]. *International Journal Of Molecular Sciences*, 2023, 24(2)
- [10] Shi W, Pei L, Gu X, et al. Stain removal performance of moisture-wicking fabric during home laundry [J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2023, 60(3): 203-213.
- [11] Deng P, Li X, Wang Y, et al. Highly Stretchable Ionic and Electronic Conductive Fabric [J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(1): 198-208.
- [12] Huang J, Li M, Ren C, et al. Preparation of High-Efficiency Flame-Retardant and Superhydrophobic Cotton Fabric by a Multi-Step Dipping [J]. *Coatings*, 2021, 11(10)
- [13] Liu G, Wang W, Yu D. Robust and self-healing superhydrophobic cotton fabric via UV induced click chemistry for oil/water separation [J]. *Cellulose*, 2019, 26(5): 3529-3541.
- [14] 顾家源, 付飞亚, 刘向东. 雾聚合表面接枝改性新方法及其应用进展 [J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 35(05): 679-684.
- [15] Wang P, Wang Y, Xu Q, et al. Fabrication of durable and conductive cotton fabric using silver nanoparticles and PEDOT:PSS through mist polymerization [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 592

- [16] Xu Q, Ying L, Wang X, et al. Durable Antibacterial and Antifouling Cotton Fabric Fabricated Using a Combination of Grafting Through Method and Mist Polymerization Technology [J]. *Fibers And Polymers*, 2022, 23(4): 944-953.
- [17] Liu X, Li L. “Mist Polymerization” Method for Fabricating Superhydrophobic Cotton Fabrics [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 774(1): 012007.
- [18] Zhao X, Wang L-Y, Tang C-Y, et al. Smart $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene Fabric with Fast Humidity Response and Joule Heating for Healthcare and Medical Therapy Applications [J]. *Acs Nano*, 2020, 14(7): 8793-8805.
- [19] Wang J, He J, Ma L, et al. Multifunctional conductive cellulose fabric with flexibility, superamphiphobicity and flame-retardancy for all-weather wearable smart electronic textiles and high-temperature warning device [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390
- [20] Wang D-C, Yang X, Yu H-Y, et al. Smart nonwoven fabric with reversibly dual-stimuli responsive wettability for intelligent oil-water separation and pollutants removal [J]. *Journal Of Hazardous Materials*, 2020, 383
- [21] Sharif R, Qutab H G, Mahmood K, et al. One pot application of a green chemistry-based finish for cotton fabric, providing hydrophobic, flame retardant, and antimicrobial properties [J]. *Rsc Advances*, 2024, 14(9): 6146-6155.
- [22] Wu R, Jia P, Song L, et al. Construction of MXene-mediated inorganic-organic quaternary ammonium salt-hybrid coating for fire safety and multi-mode synergistic antibacterial of cotton fabric [J]. *International journal of biological macromolecules*, 2024, 264(Pt 1): 130157-130157.
- [23] Dai L, Fan X. Fabrication of reversible bacteria-killing and bacteria-releasing cotton fabrics with anti-bacteria adhesion capacity for potential application in reusable medical materials [J]. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 2024, 260
- [24] Wang L, Xi G H, Wan S J, et al. Asymmetrically superhydrophobic cotton fabrics fabricated by mist polymerization of lauryl methacrylate [J]. *Cellulose*, 2014, 21(4): 2983-2994.
- [25] Xi G, Fan W, Wang L, et al. Fabrication of asymmetrically superhydrophobic cotton fabrics via mist copolymerization of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate [J]. *Journal Of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2015, 53(16): 1862-1871.
- [26] Xu Q, Wang L, Fu F, et al. Fabrication of fluorine-free superhydrophobic cotton fabric using fumed silica and diblock copolymer via mist modification [J]. *Progress In Organic Coatings*, 2020, 148
- [27] 靳琳琳. 基于无皂RAFT细乳液聚合法制备聚丙烯酸酯复合乳胶及其胶膜阻隔机制研究 [D]. 浙江: 浙江理工大学 2023.
- [28] Tang D, Liu E. Facile Fabrication of Robust and Fluorine-Free Superhydrophobic PDMS/STA-Coated Cotton Fabric for Highly Efficient Oil-Water Separation [J]. *Coatings*, 2023, 13(5):

- [29] Wang Y, Li H, Xu L, et al. Preparation and properties of nano-MgO/HDTMS super hydrophobic multifunctional cotton [J]. Journal Of the Textile Institute, 2023,
- [30] Xu T, Qian D, Hu Y, et al. Assembled hybrid films based on sepiolite, phytic acid, polyaspartic acid and Fe^{3+} for flame-retardant cotton fabric [J]. Journal Of Polymer Engineering, 2022, 42(8): 744-754.
- [31] Chen K, Wang L, Xu L, et al. Preparation of peanut shell cellulose nanofibrils and their superhydrophobic aerogels and their application on cotton fabrics [J]. Journal Of Porous Materials, 2023, 30(2): 471-483.
- [32] Xu Q, Yang J, Zhang X, et al. A "grafting through" strategy for constructing Janus cotton fabric by mist polymerization [J]. Journal Of Materials Chemistry A, 2020, 8(46): 24553-24562.
- [33] Xu Q, Wang X, Yin L, et al. Fabrication of Durably Superhydrophobic Cotton Fabrics by Polystyrene Latex Particles and Polydimethylsiloxane via Mist Polymerization Technology [J]. Fibers And Polymers, 2022, 23(6): 1548-1559.
- [34] Ipek Y, Ertekin O. Developing Antibacterial Cotton Fabric with Zinc Borate Impregnation Process [J]. Fibers And Polymers, 2021, 22(10): 2826-2833.
- [35] Wang H, Yu H, Wang J, et al. Superhydrophobic and Photocatalytic Self-Cleaning Cotton Fabrics Coated with $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Janus Particles and PDMS [J]. Fibers And Polymers, 2024, 25(3): 891-900.
- [36] Attia N F, Oh H, Ashery S E a E. Design and fabrication of metal-organic-framework based coatings for high fire safety and UV protection, reinforcement and electrical conductivity properties of textile fabrics [J]. Progress In Organic Coatings, 2023, 179
- [37] Ceron A, Costa S, Imbernon R, et al. Study of stability, kinetic parameters and release of lysozyme immobilized on chitosan microspheres by crosslinking and covalent attachment for cotton fabric functionalization [J]. Process Biochemistry, 2023, 128(116-125).
- [38] Abouaitah K, Bil M, Pietrzykowska E, et al. Drug-Releasing Antibacterial Coating Made from Nano-Hydroxyapatite Using the Sonocoating Method [J]. Nanomaterials, 2021, 11(7):
- [39] 张明霞, 张玉清. 功能性纺织品开发生产现状及其发展趋势 [J]. 中国纤检, 2008, 01): 70-72.
- [40] Wu H, Wang Y, Liu S, et al. Superhydrophobic Reflective Thermal Insulation Coating Enabled by Spraying Method [J]. Journal Of Materials Engineering And Performance, 2023,
- [41] Ishak A, Sonnier R, Otazaghine B, et al. A One-Step Approach for a Durable and Highly Hydrophobic Coating for Flax Fabrics for Self-Cleaning Application [J]. Molecules, 2024, 29(4)
- [42] Xu L, Zhang Y, Guo Y, et al. The Effect of Hydroxyl on the Superhydrophobicity of Dodecyl Methacrylate (LMA) Coated Fabrics through Simple Dipping-Plasma Crosslinked Method [J]. Coatings, 2020, 10(12)
- [43] 赵永霞, 丁玉苗, 等. 本期话题:功能性纺织品 [J]. 纺织导报, 2010, (10): 108-112.

- [44] 高铭, 鲍萍. 功能纺织品的安全性、耐久性和适用性 [J]. 印染, 2011, 37(12): 39-45.
- [45] Mohseni M, Far H S, Hasanzadeh M, et al. Non-fluorinated sprayable fabric finish for durable and comfortable superhydrophobic textiles [J]. Progress In Organic Coatings, 2021, 157
- [46] Vishwakarma A, Singh M, Weclawski B, et al. Construction of hydrophobic fire retardant coating on cotton fabric using a layer-by-layer spray coating method [J]. International Journal Of Biological Macromolecules, 2022, 223(1653-1666).
- [47] Zhang X, Yang J, Zhang W, et al. Facile preparation of durable superhydrophobic coating with microstructure self-repairing function by spraying method [J]. Progress In Organic Coatings, 2024, 187
- [48] Xu Q, Wang X, Xu W, et al. Nanoparticle-free, Fluorine-free, and Robust Superhydrophobic Cotton Fabric Fabricated Using a Combination of Etching Method and Mist Polymerization Technology [J]. Fibers and Polymers, 2022, 23(6): 1582-1594.
- [49] Xu Q, Wang X, Wang Y, et al. Smart Janus cotton fabrics prepared via mist polymerization for moisture and thermal management [J]. International journal of biological macromolecules, 2024, 130929-130929.
- [50] 周爱晖, 林旭, 陈玲, 等. 防紫外纺织品耐久性及耐洗涤性能研究 [J]. 中国纤检, 2023, (07): 77-81.
- [51] Textor T, Derksen L, Bahners T, et al. Abrasion resistance of textiles: Gaining insight into the damaging mechanisms of different test procedures [J]. Journal Of Engineered Fibers And Fabrics, 2019, 14
- [52] Galante A J, Haghanifar S, Romanowski E G, et al. Superhemophobic and Antivirofouling Coating for Mechanically Durable and Wash-Stable Medical Textiles (vol 12, pg 22120, 2020) [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(26): 30016-30016.
- [53] Ojstrsek A, Jug L, Plohl O. A Review of Electro Conductive Textiles Utilizing the Dip-Coating Technique: Their Functionality, Durability and Sustainability [J]. Polymers, 2022, 14(21)
- [54] Lu X, Huang H, Wang X, et al. Quasi-Ordered Nanosphere-Based Photonic Crystals with High- Fastness Structural Colors via Screen Printing: Implications for Textile Printing and Dyeing [J]. Acs Applied Nano Materials, 2022, 5(11): 16108-16115.
- [55] Peng Y, Dong J, Sun J, et al. Multimodal health monitoring via a hierarchical and ultrastretchable all-in-one electronic textile [J]. Nano Energy, 2023, 110
- [56] Phuong N-T, Altiparmak F, Nam N, et al. Robust Superhydrophobic Cotton Fibers Prepared by Simple Dip-Coating Approach Using Chemical and Plasma-Etching Pretreatments [J]. Acs Omega, 2019, 4(4): 7829-7837.
- [57] Guo X, Yao J, Wang R, et al. The Modification of Cotton Fabric by Silane Coupling Agent for Improving the Durability of UV Curing Ag@rGO Coating [J]. Fibers And Polymers, 2024, 25(1): 193-209.

- [58] Li Y, Wang P, Chen M, et al. A facile and scalable strategy for constructing Janus cotton fabric with persistent antibacterial activity [J]. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 2023, 236
- [59] Pakdel E, Wang J, Kashi S, et al. Advances in photocatalytic self-cleaning, superhydrophobic and electromagnetic interference shielding textile treatments [J]. *Advances In Colloid And Interface Science*, 2020, 277
- [60] Rao R R, Sathish M, Rao J R. Research advances in the fabrication of biosafety and functional leather: A way-forward for effective management of COVID-19 outbreak [J]. *Journal Of Cleaner Production*, 2021, 310
- [61] Ahmad W, Ahmad N, Rasheed S, et al. Silica-Based Superhydrophobic and Superoleophilic Cotton Fabric with Enhanced Self-Cleaning Properties for Oil-Water Separation and Methylene Blue Degradation [J]. *Langmuir*, 2024, 40(11): 5639-5650.
- [62] Xu Q, Wang X, Zhang Y. Green and sustainable fabrication of a durable superhydrophobic cotton fabric with self-cleaning properties [J]. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 2023, 242
- [63] Xu J, Li H, Zheng L, et al. A facile approach to fabricating fluorine-free superhydrophobic cotton fabric with excellent oil-water separation performance [J]. *Journal Of Applied Polymer Science*, 2023, 140(35)
- [64] Pakdel E, Sharp J, Kashi S, et al. Antibacterial Superhydrophobic Cotton Fabric with Photothermal, Self-Cleaning, and Ultraviolet Protection Functionalities [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(28): 34031-34043.
- [65] Xi G, Wang J, Luo G, et al. Healable superhydrophobicity of novel cotton fabrics modified via one-pot mist copolymerization [J]. *Cellulose*, 2016, 23(1): 915-927.
- [66] Xu Q, Xie L, Diao H, et al. Antibacterial cotton fabric with enhanced durability prepared using silver nanoparticles and carboxymethyl chitosan [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 177(187-193).
- [67] Xu Q, Ke X, Cai D, et al. Silver-based, single-sided antibacterial cotton fabrics with improved durability via an l-cysteine binding effect [J]. *Cellulose*, 2018, 25(3): 2129-2141.
- [68] Xu Q B, Wang X Y, Wang P, et al. Sustainable and superhydrophobic coating from epoxidized soybean oil and stearic acid on cotton fabric etched by deep eutectic solvent [J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26
- [69] 应丽丽. 低共熔溶剂作用聚乳酸纤维的表面改性与功能化修饰研究 [D]. 安徽: 安徽工程大学 2022.
- [70] Xu Q, Wang X, Zhou J, et al. Durably Superhydrophobic Cotton Fabric Constructed by Silica Particles and Polydimethylsiloxane via "Mosaic Mode" for Self-Cleaning and Oil-Water Separation [J]. *Fibers And Polymers*, 2023, 24(1): 299-308.
- [71] Yang M, Liu W, Jiang C, et al. Facile fabrication of robust fluorine-free superhydrophobic cellulosic fabric for self-cleaning, photocatalysis and UV shielding [J]. *Cellulose*, 2019, 26(13-14): 8153-8164.
- [72] Guo F, Wen Q, Peng Y, et al. Simple one-pot approach toward robust and boiling-water resistant superhydrophobic cotton fabric and the application in

- p>oil/water separation [J]. Journal Of Materials Chemistry A, 2017, 5(41): 21866-21874.
- [73] Cao C, Ge M, Huang J, et al. Robust fluorine-free superhydrophobic PDMS-ormosil@fabrics for highly effective self-cleaning and efficient oil-water separation [J]. Journal Of Materials Chemistry A, 2016, 4(31): 12179-12187.
- [74] Xu Q, Shen L, Duan P, et al. Superhydrophobic cotton fabric with excellent healability fabricated by the "grafting to" method using a diblock copolymer mist [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379
- [75] Cheng X-W, Tang R-C, Guan J-P, et al. An eco-friendly and effective flame retardant coating for cotton fabric based on phytic acid doped silica sol approach [J]. Progress In Organic Coatings, 2020, 141
- [76] Wang L, Wen X, Zhang X, et al. Durable antimicrobial cotton fabric fabricated by carboxymethyl chitosan and quaternary ammonium salts [J]. Cellulose, 2021, 28(9): 5867-5879.
- [77] Wang Z, Yang A, Tan X, et al. A veil-over-sprout micro-nano PMMA/SiO₂ superhydrophobic coating with impressive abrasion, icing, and corrosion resistance [J]. Colloids And Surfaces a-Physicochemical And Engineering Aspects, 2020, 601
- [78] Wang W, Wang J, Wang X, et al. Improving flame retardancy and self-cleaning performance of cotton fabric via a coating of in-situ growing layered double hydroxides (LDHs) on polydopamine [J]. Progress In Organic Coatings, 2020, 149
- [79] Zhong S, Yi L, Zhang J, et al. Self-cleaning and spectrally selective coating on cotton fabric for passive daytime radiative cooling [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 407
- [80] Li P, Wang B, Liu Y-Y, et al. Fully bio-based coating from chitosan and phytate for fire-safety and antibacterial cotton fabrics [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 237
- [81] Rong L, Liu H, Wang B, et al. Durable antibacterial and hydrophobic cotton fabrics utilizing enamine bonds [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 211(173-180.
- [82] Zhou T, Xu H, Cai L, et al. Construction of anti-flame network structures in cotton fabrics with pentaerythritol phosphate urea salt and nano SiO₂ [J]. Applied Surface Science, 2020, 507
- [83] Yang Y, Guo Z, Huang W, et al. Fabrication of multifunctional textiles with durable antibacterial property and efficient oil-water separation via *in situ* growth of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) on cotton fabric [J]. Applied Surface Science, 2020, 503
- [84] Jiang Z, Li H, He Y, et al. Flame retardancy and thermal behavior of cotton fabrics based on a novel phosphorus-containing siloxane [J]. Applied Surface Science, 2019, 479(765-775).
- [85] Ling C, Guo L. Preparation of a flame-retardant coating based on solvent-free synthesis with high efficiency and durability on cotton fabric [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 230

- [86] Zhu K, Zhang J, Zhang H, et al. Fabrication of durable superhydrophobic coatings based on a novel branched fluorinated epoxy [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 351(569-578).
- [87] Hou K, Zeng Y, Zhou C, et al. Facile generation of robust POSS-based superhydrophobic fabrics via thiol-ene click chemistry [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332(150-159).
- [88] Tan X, Wang Y, Huang Z, et al. Facile Fabrication of a Mechanical, Chemical, Thermal, and Long-Term Outdoor Durable Fluorine-Free Superhydrophobic Coating [J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(11)
- [89] Zhou J, Hu X, Zhu Y, et al. A hybrid binder of carboxymethyl chitosan and l-methionine enables a slight amount of Ag NPs to be durably effective on antibacterial cotton fabrics [J]. Cellulose, 2019, 26(17): 9323-9333.
- [90] Cai D, Zhou J, Duan P, et al. A hierarchical structure of l-cysteine/Ag NPs/hydrogel for conductive cotton fabrics with high stability against mechanical deformation [J]. Cellulose, 2018, 25(12): 7355-7367.
- [91] Xu Q, Zheng W, Duan P, et al. One-pot fabrication of durable antibacterial cotton fabric coated with silver nanoparticles via carboxymethyl chitosan as a binder and stabilizer [J]. Carbohydrate polymers, 2019, 204(42-49).
- [92] Cheng W, Liu W, Wang Q, et al. Durable hydrophobic and antibacterial textile coating via PDA/AgNPs/ODA in situ assembly [J]. Cellulose, 2022, 29(2): 1175-1187.
- [93] Hamouda T, Kafafy H, Mashaly H, et al. Breathability performance of antiviral cloth masks treated with silver nanoparticles for protection against COVID-19 [J]. Journal Of Industrial Textiles, 2022, 51(9): 1494-1523.
- [94] 张艳艳. 棉纤维表面结构调控及其抗菌织物耐洗性能改善研究 [D]. 浙江: 浙江理工大学 2020.
- [95] 张艳艳, 詹璐瑶, 王培, et al. 用无机纳米粒子制备耐久性抗菌棉织物的研究进展 [J]. 纺织学报, 2020, 41(11): 174-180.
- [96] Bao X, Dong F, Yu Y, et al. Green modification of cellulose-based natural materials by HRP-initiated controlled "graft from" polymerization [J]. International Journal Of Biological Macromolecules, 2020, 164(1237-1245).
- [97] Xing L, Wang B, Zhang Y, et al. Universal fabrication of superhydrophobic and UV resistant cotton fabric with polyphenols [J]. Cellulose, 2021, 28(18): 11645-11663.
- [98] Yan X, Zhu X, Ruan Y, et al. Biomimetic, dopamine-modified superhydrophobic cotton fabric for oil-water separation [J]. Cellulose, 2020, 27(13): 7873-7885.
- [99] Kong D, Liu J, Zhang Z, et al. Preparation of synergistic silicon, phosphorus and nitrogen flame retardant based on cyclosiloxane and its application to cotton fabric [J]. Cellulose, 2021, 28(12): 8115-8128.
- [100] Gou T, Wu X, Zhao Q, et al. Novel phosphorus/nitrogen-rich oligomer with numerous reactive groups for durable flame-retardant cotton fabric [J]. Cellulose, 2021, 28(11): 7405-7419.

- [101] Xiao Y, Duan P, Shen G, et al. Durably Antibacterial Cotton Fabric Prepared by a Combination of Betaine and Carboxymethyl Chitosan [J]. *Fibers And Polymers*, 2022, 23(3): 617-625.
- [102] Xu J, Li X, Yu W, et al. Durable anti-superbug adhesion cotton textiles decorated with natural borneol-based finishing agent [J]. *Cellulose*, 2022, 29(3): 2077-2091.
- [103] Xia L, Dai J, Wang X, et al. Facile fabrication of multifunctional cotton fabric by AgNC@boronate polymer/crosslinked chitosan [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 288
- [104] Liao Y, Chen Y, Wan C, et al. An eco-friendly N-P flame retardant for durable flame-retardant treatment of cotton fabric [J]. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 2021, 187(251-261).
- [105] Zhang F, Liao Y, Chen Y, et al. One-step green synthesis of eco-friendly novel N-P synergistic flame retardant for cotton fabric [J]. *Cellulose*, 2021, 28(12): 8205-8219.
- [106] Dhumal P S, Lokhande K D, Bondarde M P, et al. Aqua-mediated in situ synthesis of highly potent phosphorous functionalized flame retardant for cotton fabric [J]. *Journal Of Applied Polymer Science*, 2024, 141(4)
- [107] Su C, Zhou L, Ju G, et al. Multifunctional design integrating the flame-retardant and antifouling functionality into superhydrophobic cotton fabric [J]. *Progress In Organic Coatings*, 2023, 185
- [108] Deng S, Wang F, Wang M, et al. Integrating multifunctional highly efficient flame-retardant coatings with superhydrophobicity, antibacterial property on cotton fabric [J]. *International Journal Of Biological Macromolecules*, 2023, 253
- [109] Zhang A-N, Liu B-W, Zhao H-B, et al. Eco-friendly and durable flame-retardant coating for cotton fabrics based on dynamic coordination of Ca^{2+} -tannin acid [J]. *Progress In Organic Coatings*, 2022, 170
- [110] Zhou J, Liu G, Niu Z, et al. Hyperbranched Waterborne Polyurethane Solid-Solid Phase Change Material for Thermal Energy Storage in Thermal Management Fabric [J]. *Fibers And Polymers*, 2023, 24(2): 413-422.
- [111] Pal A, Samanta A K, Kar T R. "Statistical Optimization of Capric Acid Treatment on Cotton Fabric for Thermo-Regulating Finish to Produce Thermo-Tropic Smart Furnishing Textiles" [J]. *Journal Of Natural Fibers*, 2022, 19(9): 3208-3232.
- [112] Zhang S, Demir B, Ren X, et al. Synthesis of antibacterial N-halamine acryl acid copolymers and their application onto cotton [J]. *Journal Of Applied Polymer Science*, 2019, 136(16)
- [113] Mi Y, Wu D, Li Y, et al. Moisture-Induced Reversible Softening of Polyacrylates-Stiffened Cotton Fabrics [J]. *Fibers And Polymers*, 2022, 23(5): 1284-1292.
- [114] Huang W, Li Y, Chen M, et al. Durable antibacterial cotton fiber surface fabricated by the thiol-ene click reaction between eugenol and L-cysteine [J]. *Applied Surface Science*, 2024, 643

- [115] Shen L, Jiang J, Liu J, et al. Cotton fabrics with antibacterial and antiviral properties produced by a simple pad-dry-cure process using diphenolic acid [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 600
- [116] Xiao Y, Shen G, Zheng W, et al. Remarkable durability of the antibacterial function achieved via a coordination effect of Cu(II) ion and chitosan grafted on cotton fibers [J]. *Cellulose*, 2022, 29(2): 1003-1015.
- [117] Duan P, Xu Q, Zhang X, et al. Naturally occurring betaine grafted on cotton fabric for achieving antibacterial and anti-protein adsorption functions [J]. *Cellulose*, 2020, 27(11): 6603-6615.
- [118] Manian A P, Braun D E, Siroka B, et al. Distinguishing liquid ammonia from sodium hydroxide mercerization in cotton textiles [J]. *Cellulose*, 2022, 29(7): 4183-4202.
- [119] Wang L, Du Y, Zhu Q, et al. Regulating the alkyl Chain length of quaternary ammonium salt to enhance the inkjet printing performance on cationic cotton fabric with reactive dye ink [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(15): 19750-19760.
- [120] Li Y, Zhao H, Li T, et al. Quaternary ammonium salts functionalized cotton fibers with highly effective and durable antibacterial performances for daily healthcare textile applications [J]. *Industrial Crops And Products*, 2023, 202
- [121] Kumar A, Sharma M, Vaish R. Screen printed calcium fluoride nanoparticles embedded antibacterial cotton fabric [J]. *Materials Chemistry And Physics*, 2022, 288
- [122] Akram S, Javid A, Ashraf M. Silver electroless plating on aminated graphene oxide-based cotton fabric for electromagnetic interference shielding and bioactivity [J]. *Materials Science And Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials*, 2023, 288
- [123] Liu Y, Ding D, Lu Y, et al. Efficient and durable cotton fabric surface modification via flame retardant treatment [J]. *Colloids And Surfaces a-Physicochemical And Engineering Aspects*, 2022, 648
- [124] Gao Y-N, Wang Y, Yue T-N, et al. Multifunctional cotton non-woven fabrics coated with silver nanoparticles and polymers for antibacterial, superhydrophobic and high performance microwave shielding [J]. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 2021, 582(112-123).
- [125] Ma Y, Wang Y, Ma L, et al. Fabrication of hydrophobic and flame-retardant cotton fabric via sol-gel method [J]. *Cellulose*, 2023, 30(18): 11829-11843.
- [126] Chen H, Zhang G, Zhang W, et al. Silver nanoparticles deposited on a cotton fabric surface via an in situ method using reactive hyperbranched polymers and their antibacterial properties [J]. *Rsc Advances*, 2023, 13(17): 11450-11456.
- [127] Wang Y, Liang X, Zhu H, et al. Reversible Water Transportation Diode: Temperature-Adaptive Smart Janus Textile for Moisture/Thermal Management [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(6)
- [128] Chen M, Ayaz P, Xiao Y, et al. Hydrophobic, fireproof, UV-blocking and antibacterial cotton fabric activated by bio-based PA/ODA/TiO₂ [J]. *Cellulose*, 2023, 30(7): 4713-4733.

- [129] Gao F, Mi Y, Wu X, et al. Preparation of quaternized chitosan/Ag composite nanogels in inverse miniemulsions for durable and antimicrobial cotton fabrics [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 278
- [130] Wang P, Zhang M, Qu J, et al. Antibacterial cotton fabric prepared by a "grafting to" strategy using a QAC copolymer [J]. Cellulose, 2022, 29(6): 3569-3581.
- [131] Chen J, Wen X, Xu F, et al. High antibacterial durability of silver nanoparticles anchored on cotton fiber surfaces by 4-vinylpyridine polymers synthesized via a "grafting through " strategy [J]. Journal Of Applied Polymer Science, 2023, 140(19)
- [132] Chen M, Shangguan J, Jiang J, et al. Durably antibacterial cotton fabrics coated by protamine via Schiff base linkages [J]. International Journal Of Biological Macromolecules, 2023, 227(1078-1088).

攻读硕士学位期间的研究成果

论文

- 1、**Wang X Y**, Xu Q B, Wang J C, et al. Conductive cotton fabric fabricated using stable Ag/MXene colloidal solution and PDMS for heating and electromagnetic shielding[J]. *Materials Today Physics*, 2023: 101295.
- 2、**Wang X Y**, Xu Q B, Zhang J, et al. DNA used as a “double helix” template for synthesis of flexible silver strings for conductive and electromagnetic shielding of cotton fabrics[J]. *Cellulose*, 2024: 1-13.
- 3、王心雨, 郭明明, 张乐乐等. 耐久性抗菌超疏水棉织物的制备与性能分析[J]. *纺织学报*, DOI: 10.13475/j.fzxb.202311022 (已录用)
- 4、Xu Q B, **Wang X Y**, Wang Y, Zhang Y Y. Smart Janus cotton fabrics prepared via mist polymerization for moisture and thermal management[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 265:130929 (共同一作)
- 4、Xu Q B, **Wang X Y**, Zhang Y Y. Green and sustainable fabrication of a durable superhydrophobic cotton fabric with self-cleaning properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 124731. (共同一作)
- 5、Xu Q B, **Wang X Y**, Zhang Y, et al. Temperature-controlled wearable heater of durably conductive cotton fabric prepared by composite coatings of silver/MXene and polydimethylsiloxane[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 625: 157176. (共同一作)
- 6、Xu Q B, **Wang X Y**, Zhou J, et al. durably superhydrophobic cotton fabric constructed by silica particles and polydimethylsiloxane via “mosaic mode” for self-cleaning and oil – water separation[J]. *Fibers and Polymers*, 2023: 1-10. (共同一作)
- 7、Xu Q B, **Wang X Y**, Wang P, et al. Sustainable and superhydrophobic coating from epoxidized soybean oil and stearic acid on cotton fabric etched by deep eutectic solvent[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26: 101211. (共同一作)
- 8、Xu Q B, **Wang X Y**, Wang P, et al. Durable antibacterial cotton fabric fabricated using a “self-created” mist polymerization device[J]. *International Journal of*

Biological Macromolecules, 2022, 216: 148-156. (共同一作)

专利

- 1、许青波,王心雨,程绿竹,万颖萍,陈倩.一种全生物基高耐久超疏水棉织物及其制备方法[P].中国发明专利: CN202210167217.6 (授权)
- 2、许青波,王心雨,程绿竹,万颖萍.一种高稳定性导电和电磁屏蔽棉织物的制备方法[P]. 中国发明专利: CN202211543656.9 (授权)

比赛

- 1、全国纺织高校先进印染技术创新大赛三等奖 (负责人)
- 2、挑战杯“揭榜挂帅”专项赛市赛一等奖 (负责人)
- 3、挑战杯“揭榜挂帅”专项赛省赛二等奖 (负责人)
- 4、第八届安徽工程大学“互联网+”大学生创新创业大赛校赛二等奖
- 5、第九届安徽工程大学“互联网+”大学生创新创业大赛校赛二等奖
- 6、校研究生软件技能大赛连续两年荣获一等奖

致 谢

岁月如梭，我的硕士学习阶段已渐近尾声，这三年间，既漫长又短暂，其间交织着各种情感，既有挑战与困扰，也有收获与成长。在此，我要向那些陪伴我度过这段宝贵时光的尊敬的师长和亲爱的同学们表达最诚挚的感谢。正是有了你们的无私帮助，我才能够克服重重困难；正是有了你们的悉心指导，我才能够弥补遗憾，直至学业的圆满完成。

首先，我要衷心感谢我的导师王宗乾教授，每当我陷入低谷，王老师总能用寥寥数语驱散我心头的阴霾，他的关怀与尊重让我倍感温暖与珍贵，三年来，王老师以高标准要求我们，同时又在无声之处给予我们关心和鼓励，他慷慨地为我们提供最好的学术平台与资源，王老师深厚的专业知识、务实的工作态度以及卓越的全局观让我深感敬佩。此外，我还要特别感谢许青波老师在我实验课题及实验过程中的无私帮助。本篇论文的顺利完成离不开许老师的亲切关怀与精心指导。从选题、开题、撰写到定稿，许老师始终耐心指导，并给予我坚定的支持，在此过程中，我不仅确立了学术目标，掌握了研究方法，更领悟了许多人生哲理。在此，我谨向王宗乾教授和许青波老师表达我最崇高的敬意与衷心的感谢！

在此，我要向王鹏老师表达我深深的感激之情，他不仅对我个人给予了无私的关怀与帮助，同时也对整个实验室的发展倾注了心血。同时，我也要感谢杨海伟老师、王勇老师、裘秀群老师、殷茂力老师等在我学术和生活中所提供的宝贵帮助与支持。此外，我要特别感谢实验室的师兄师姐们，你们的支持与陪伴为我原本单调的生活注入了许多欢乐与活力。我还要向一直陪伴在我身边的朋友们表示衷心的感谢，包括我的小杨同学，我的好朋友陈吕鑫、王明丽、赵强、郑露、马小雪等。没有你们的陪伴与支持，我无法成为今天这个健全、乐观的我，也无法给予身边的人温暖与关爱。最后，我要感谢我的同窗姐妹们，郑嫚嫚、卜凡、张蕙。尽管我们性格各异，看待事物的角度也不尽相同，但我们的相遇本身就是一种缘分，我珍视与你们共度的时光，期待我们未来的缘分能够延续下去。

最后，我要衷心感谢我的父母，他们多年来始终给予我坚定的理解与支持，始终如一的鼓励以及无微不至的关爱。同时，我也要向安徽工程大学表达我的感激之情，为我提供了优越的学习和生活环境，使我能够安心地专注于学业。