

棉织物的荷叶仿生结构改性及其负离子功能

欧阳棨雯 廖海燕 李肖滨 生俊露 黄锦波 张惠芳

Lotus-effect biomimetic modification of the cotton fabric and its negative ion functionality

OUYANG Qinwen, LIAO Haiyan, LI Xiaobin, SHENG Junlu, HUANG Jinbo, ZHANG Huifang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240809.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶态硼化钴合金-还原石墨烯/棉织物柔性电极复合材料的制备与性能

Preparation and properties of amorphous cobalt boride alloy-reduced graphene/ cotton fabric flexible electrode composite
复合材料学报. 2021, 38(7): 2265-2273 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201014.001>

自修复光致变色聚氨酯复合织物的制备与性能

Preparation and properties of self-healing photochromic polyurethane composite fabric
复合材料学报. 2024, 41(8): 4189-4199 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231214.004>

疏水改性玄武岩纤维增强树脂复合材料筋的力学性能及耐久性

Mechanical properties and durability of hydrophobically modified basalt fiber reinforced polymer bars
复合材料学报. 2022, 39(11): 5228-5238 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220419.003>

普鲁士蓝/氟化超支化聚氨酯复合涂层材料及其光热转换超疏水性能

Prussian blue/fluorinated hyperbranched polyurethane composite coating material and its photothermal conversion superhydrophobic properties
复合材料学报. 2021, 38(12): 4014-4022 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.002>

十四酸改性SiO₂/超支化PDMS自修复涂层的制备及其超疏水性能

Preparation of myristic acid modified SiO₂/hyperbranched-PDMS self-healing coating and its superhydrophobic performance
复合材料学报. 2024, 41(1): 227-239 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230511.001>

洋麻纤维-棉纤维混纺织物/环氧树脂复合材料力学及吸湿性能

Moisture absorption and mechanical properties of kenaf fiber-cotton fiber blended fabric/epoxy composite
复合材料学报. 2020, 37(7): 1581-1589 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191226.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

棉织物的荷叶仿生结构改性及其负离子功能



分享本文

欧阳琴雯¹, 廖海燕¹, 李肖滨¹, 生俊露^{*1,2}, 黄锦波³, 张惠芳⁴

(1. 嘉兴大学 材料与纺织工程学院, 嘉兴 314001; 2. 嘉兴大学 G60 科创走廊产业与创新研究院, 嘉兴 314001;

3. 浙江国富纺织科技有限公司, 湖州 313000; 4. 浙江省轻工业产品质量检验研究院, 杭州 310018)

摘要: 为使棉织物获得良好的负离子释放效果, 并且满足棉织物应用于汽车内饰时功能化的需求, 在净化环境的同时能够具备自清洁功能。本文采用氨基改性聚硅氧烷 (AMP) 进行无氟疏水整理使棉织物由亲水变为疏水, 同时在棉织物表面形成一层粘连结构, 引入电气石 (TM) 颗粒仿生构筑了荷叶表面的微突结构。当 AMP 的浓度为 4wt%、TM 浓度为 4wt%, 改性织物综合性能最佳: 接触角达到 145.8°, 透湿量为 5 428 g/(m²·24 h), 透气量为 434.2 mm/s, 断裂强力为 175.6 N, 负离子释放量为 1 640 个/cm³。继续增加 TM 浓度到 8wt% 时, 接触角达到 150.3°, 织物表面呈现超疏水特性。此外, 4wt% AMP+4wt% TM 改性棉织物的耐久性测试表明, 经过干摩擦 50 次后仍然具有较高的接触角 (142.4°), 平磨 20 次后负离子释放量有所提升, 为 2 108 个/cm³。本文通过对棉织物进行疏水-负离子复合涂层整理, 使其具有一定的自清洁性能且负离子释放量达到了较高水平, 使该材料在汽车内饰领域具有广阔的应用前景。

关键词: 棉织物; 无氟疏水改性; 涂层整理; 电气石; 负离子释放性能

中图分类号: TS195.6; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)05-2647-11

Lotus-effect biomimetic modification of the cotton fabric and its negative ion functionality

OUYANG Qinwen¹, LIAO Haiyan¹, LI Xiaobin¹, SHENG Junlu^{*1,2}, HUANG Jinbo³, ZHANG Huifang⁴

(1. College of Materials and Textile Engineering, Jiaying University, Jiaying 314001, China; 2. G60 STI Valley Industry & Innovation Institute, Jiaying University, Jiaying 314001, China; 3. Zhejiang Guofu Textile Technology Co., Ltd., Huzhou 313000, China; 4. Zhejiang Light Industrial Products Inspection and Research Institute, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In pursuit of achieving the effective negative ion release property for cotton fabric, and to meet the functional requirements of cotton fabric when applied to automotive interiors, which entails environmental purification as well as self-cleaning capabilities. The amino-modified polysiloxane (AMP) was employed for fluorine-free hydrophobic finishing to endow the cotton fabric with hydrophobicity in this study, while forming adhesive structure on the surface of the cotton fabric. The introduction of tourmaline particles (TM) constructed the biomimetic micro-papillary structure like the surface of the lotus leaf. When the concentration of the AMP was 4wt% and the concentration of the TM was 4wt%, the modified fabric was imparted with the best comprehensive performance: Contact angle of 145.8°, water vapor transmission rate of 5 428 g/(m²·24 h), air permeability of 434.2 mm/s, maximum force of 175.6 N, and negative ion released of 1 640 ions/cm³. Further increasing the concentration of TM to 8wt%, the fabric was imparted with certain self-cleaning properties (contact angle of 150.3°). In addition, the durability test of cotton fabric modified by 4wt% AMP + 4wt% TM showed that it still had a high contact angle

收稿日期: 2024-06-04; 修回日期: 2024-07-15; 录用日期: 2024-07-26; 网络首发时间: 2024-08-12 08:44:22

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240809.003>

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51803075); 浙江省自然科学基金探索项目 (LY20E030010); 浙江省博士后科研择优资助项目 (ZJ2023134); 嘉兴市青年科技人才专项 (2023AY40012); 浙江省大学生科技创新活动计划 (2024R417A004)

National Natural Science Foundation of China (51803075); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LY20E030010); Postdoctoral Science Preferential Funding of Zhejiang Province (ZJ2023134); Jiaying Youth Science and Technology Talent Project (2023AY40012); Science and Technology Innovation Program for College Students in Zhejiang Province (2024R417A004)

通信作者: 生俊露, 工学博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为功能纳米纤维材料 E-mail: shengjunlu@126.com

引用格式: 欧阳琴雯, 廖海燕, 李肖滨, 等. 棉织物的荷叶仿生结构改性及其负离子功能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2647-2657.

OUYANG Qinwen, LIAO Haiyan, LI Xiaobin, et al. Lotus-effect biomimetic modification of the cotton fabric and its negative ion functionality[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2647-2657(in Chinese).

(142.4°) after 50 times of dry friction, and the release of negative ions increased to $2\ 108\ \text{ions}/\text{cm}^3$ after 20 times of surface grinding. Through the application of a hydrophobic-negative ion composite coating to the cotton fabric, this research successfully fabricated a modified cotton fabric with superhydrophobicity and negative ion emission capabilities, thus offering broad application prospects of the modified cotton fabric in the automotive interior sector.

Keywords: cotton fabric; fluorine free hydrophobic modification; coating finish; tourmaline; negative ion release property

随着工业的发展, 大气环境受到了严重的影响, 空气中正负离子的比例呈下降趋势, 自然界所特有的离子平衡遭到了破坏, 而负离子被称为“空气维生素”^[1], 其目的是为了激活和强化人体的一些生理活动, 促进合成和储存人体维生素。而电气石产生负氧离子的机制是其能使四周的水分子发生电离, 导致邻近的水和氧分子上附着电子, 最终成功实现净化周围环境的效果^[2]。医学界公认负离子对人体具有活化细胞、消除疲劳、增强抗病能力、改善过敏体质等保健作用^[3]。

随着负离子对人体的保健作用被广大消费者所了解, 纺织品的负离子功能改性也逐渐引起研究者的关注。表面涂覆是目前获得负离子功能性纺织品的主要途径, 将电气石、奇冰石、蛋白石等具备负离子释放性能的材料配制成负离子整理液, 在纤维和织物的后加工工序中, 利用整理技术将整理液直接附着在纺织品上, 使其具有显著的“受激”后产生负离子的保健功能^[4-6]。但这种方法制得的织物手感、透气性等性能下降, 且功能单一。丁慧慧等^[7]采用研磨的方法制备了超细电气石粉, 发现在球料质量比为 1 : 3, 玛瑙球填充率为 80% 且经湿磨 15 h 的条件下, 粉体粒径和负离子发生量达到最佳, 将其整理到棉织物上, 测得其负离子发射量为 $3\ 756\ \text{个}/\text{cm}^3$, 并基于脑电反应 (EEG) 负离子服装穿着感受实验, 验证了自制的负离子棉 T 恤能够加强人体舒适状态。程健^[8]采用研磨改性的方法制备出稳定的电气石水性浆料, 通过印花的方法将电气石附着在棉织物上, 整理后的织物具有一定的负离子发射功能, 断裂强度及耐磨性较整理前有所提高, 但透湿等其他性能略有减小。Chen 等^[9]提出了一种“可穿戴的类森林微环境纺织品”, 该纺织品基于螺旋纤维素-电气石复合纤维, 具有优于纤维素和天然大纤维的机械强度。这种可穿戴的微环境不仅能产生约 $18\ 625\ \text{个}/\text{cm}^3$ 的负氧离子, 还能有效净化颗粒物。净化空气的负离子纺织品主要应用于电影院、交通工具内等人多密闭空间, 主要包括室内纺织

装饰面料、窗帘、地毯及座椅面料等, 人们需要利用这类负离子纺织品来净化密闭空间内的空气^[10-11]。尤其车内空气污染主要是由车内装饰材料引起, 将负离子织物和自清洁织物结合起来, 既可以净化车内空气, 又可以减少车内清洁的工作量, 做到了在防水、防尘的同时具备一定的保健功能^[12]。在保证棉织物柔软特性的基础上, 结合负离子和自清洁的优势, 研究开发负离子自清洁织物, 具有广阔的应用前景和重要的研究意义。

疏水织物需要较低的表面能和较高的表面粗糙度, 通过构建微纳米结构和改性处理, 已经开发出各种具有疏水性的人工表面^[13-18]。Wang 等^[19]制备了一种聚丙烯腈静电纺丝纳米纤维膜, 并用水性氟化聚氨酯对其进行了改性, 获得了高防水和透气性能, 并且具有显著的超疏水性, 其接触角为 159° 。然而, 这些可以在生物体内积累、抗分解、具有较长生物半衰期的含氟疏水剂已在许多国家被禁止。此外, 含氟聚合物与纳米纤维之间的弱相互作用力也限制了超疏水性能的长期稳定性。荷叶表面因具有微结构的绒毛和具有低表面能的蜡质颗粒, 而呈现超疏水特性^[20]。采用无氟物质进行改性处理并模拟荷叶表面仿生结构的设计成为目前获得疏水织物的常用方法, 根据 Wenzel 模型, 在疏水材料表面引入颗粒物可以改变其表面粗糙度, 能使原来疏水的材料变得更加疏水^[21-22]。Gong 等^[23]基于操纵静电纺丝射流的相分离, 将水性丙烯酸树脂均匀紧密地包裹在纤维膜表面, 原位构建了微/纳米粗糙结构, 形成了仿荷叶表面的微乳突结构, 并结合涂层和交联处理, 使膜具有稳定的低表面能。最终, 所得膜具有超疏水性, 水接触角约 154° , 具有良好的自清洁性能。

本文通过涂层整理技术, 采用氨基改性聚硅氧烷 (AMP) 对棉织物进行无氟疏水整理, 使棉织物由亲水变为疏水, 同时在棉织物表面形成一层粘连结构, 随后引入了电气石 (TM) 颗粒, 仿生构筑了荷叶表面的微突结构, 进一步提升其疏水性

能，且具有一定的负离子释放性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

AMP (表面能为 $20\text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$)，嘉善江南纺织材料有限公司；正己烷 (C_6H_{14} ，分析纯)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC，分析纯)，国药集团化学试剂有限公司；棉织物 (平纹， 14.8 tex ， 110×90 根/10 cm)，南通创舒纺织有限公司；TM ($1.25\text{ }\mu\text{m}$ ，纯度 98wt%)，灵寿县德航矿产品有限公司。

1.2 实验方法

(1) 配制无氟疏水整理液。采用正己烷作为溶剂，AMP 为溶质，搅拌 45 min，制备一定质量分数的疏水整理液。本次实验选用了 5 个浓度梯度的 AMP 进行配制疏水整理液，分别是 0.5wt%、1wt%、2wt%、4wt% 和 8wt%。

(2) 配制负离子整理液。使用 DMAC 作为溶剂，加入 TM 配制一定质量分数的负离子整理液，搅拌 45 min，超声波振荡 30 min 至电气石粉末分散均匀。本次实验选用 5 种不同浓度的电气石粉末进行负离子整理液的配制，分别是 1wt%、2wt%、4wt%、6wt% 和 8wt%。

(3) 棉织物的功能整理

依次用乙醇和蒸馏水进行 15 min 的超声波清洗棉织物，放入 80°C 烘箱 (DHG-9030A，上海析宇仪器有限公司) 中烘干备用。将经过前处理的棉织物沿经向剪成 $30\text{ cm}\times 20\text{ cm}$ 的布样，使其在涂布台上保持平整、方正。固定好布样后，将 5 g 整理液均匀且充分地涂覆在布样上。随后将处理后的布样从涂布台上取下，放入真空烘箱 (DZF-6050，上海一恒科学仪器有限公司)，在 100°C 的温度下焙烘 30 min。疏水涂层完成后，可进行负离子涂层，操作步骤与前者相同。

1.3 测试表征

采用 Phenom Pure 台式扫描电子显微镜 (上海复纳科学仪器有限公司) 观察样品的表观形貌；采用 Vextex 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (德国 Bruker 公司) 分析涂层整理后基团的伸缩振动变化；采用 DSA-30 型接触角测量仪 (北京良山信诚科技有限公司) 测试改性前后棉织物表面水接触角变化；采用 YG 461 E 型数字式织物透气量仪 (赣州市淇竣电子有限公司)、YG 601 型电脑式织物透湿仪 (南通三思机电科技有限公司) 测试样品整理前后的透通性变化；采用 YG 065H 型多功能

织物强力仪 (莱州市电子仪器有限公司) 测试样品的力学性能；采用 YG(B)022 D 型自动织物硬挺度试验仪 (温州大荣纺织仪器有限公司) 测试样品的抗弯刚度；采用 YB571-II 型预置式色牢度摩擦仪 (温州际高检测仪器有限公司) 对样品进行干、湿摩擦；采用 YG401 D-II 型织物平磨仪 (常州第一纺织设备有限公司) 对样品进行平磨；采用 Q-SUN Xe-1B 型耐日晒色牢度仪 (美国 Q-Lab 公司) 对样品进行模拟日晒测试；采用 DLY-6A232 型负离子测试仪 (福建中睿环保科技有限公司) 测试样品的负离子释放性能。

2 结果与讨论

2.1 AMP 浓度的调控

2.1.1 表观形貌

首先通过扫描电镜观察棉织物及经过疏水整理的涂层织物的表面微观形貌，如图 1 所示。未经过整理的棉织物的纤维表面存在许多纤细沟槽，纤维局部表面棱角较尖锐。而经过 4wt% AMP 疏水改性后，由于 AMP 在棉织物表面形成了一层薄膜状粘连结构，使纱线褶皱消失，变得光滑、均匀，织物表面的粗糙度降低。

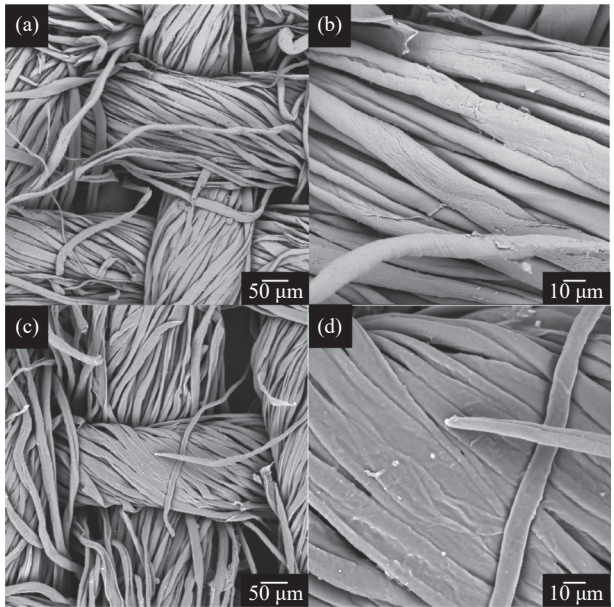


图 1 经过 4wt% 氨基改性聚硅氧烷 (AMP) 疏水改性前后棉织物的 SEM 图像对比：((a), (b)) 棉织物；((c), (d)) 经疏水整理后的棉织物
Fig. 1 Comparison of SEM images of cotton fabric before and after 4wt% amino-modified polysiloxane (AMP) hydrophobic modification: ((a), (b)) Cotton fabric; ((c), (d)) Cotton fabric after hydrophobic treatment

2.1.2 表面润湿性和柔软度

为了研究 AMP 浓度对棉织物表面润湿性的影

响,采用静态水滴进行表面接触角测试(图 2(a))。由于棉纤维是多孔性结构的纤维素纤维,并且含有大量的羟基(—OH)而具有良好的吸水性,能够迅速与水分子结合,从而使水渗透进入纤维素的组织结构间[24-25]。未经过整理的棉织物表现出优异的亲水性,水接触角仅有 45.4°,且润湿性很强,表面的水滴在 2 s 之内即可润湿织物表面,如附 图 S1 所示。当浓度为 0.5wt% 的 AMP 对棉织物进行疏水整理后,水接触角增大到 134.6°。由于 AMP 表面张力小,在纱线的表面易于铺展成膜,改变了纱线形貌及表面性能,在一定程度上能够提高织物的疏水性能[26]。随着 AMP 浓度的提升,接触角逐渐增大,到 4wt% 浓度时,接触角达到了 143.8°。当继续增加 AMP 浓度到 8wt% 时,接触角略有降低,为 140.9°,表明通过 AMP 疏水改

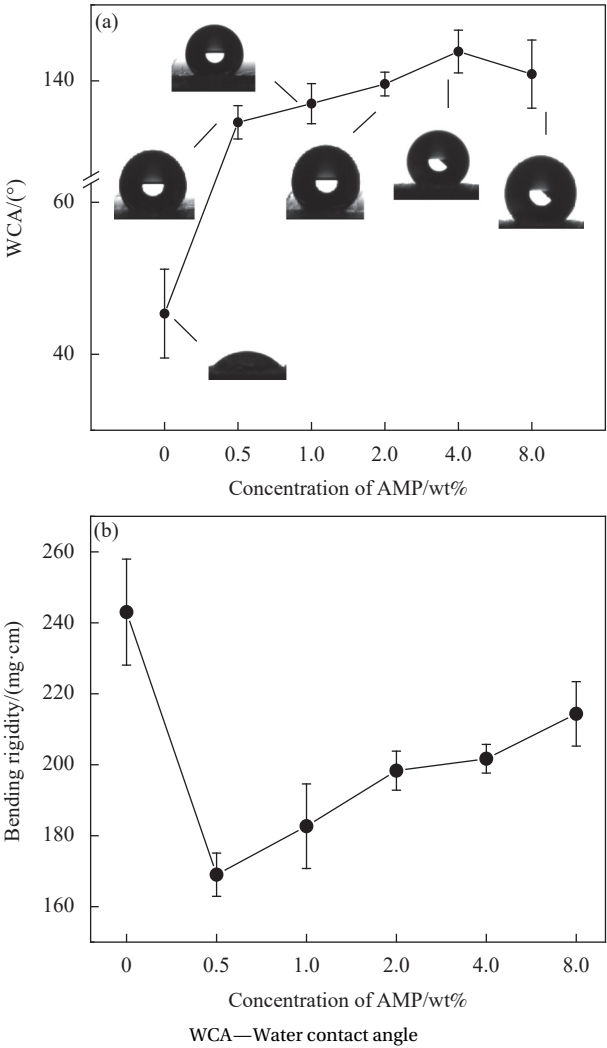


图2 不同浓度 AMP 疏水改性的棉织物的接触角 (a) 和抗弯刚度 (b)
Fig. 2 Contact angle (a) and bending stiffness (b) of hydrophobic modified cotton fabrics with different concentrations of AMP

性引入的硅烷氧基过多,会导致水解后残留部分羟基,水接触角降低,织物疏水性有所降低[27]。

对整理后的织物进行抗弯刚度测试,即织物抵抗其弯曲方向形状变化的能力,常用来评价织物的柔软程度,抗弯刚度越小,表明织物越柔软。AMP 浓度对整理好织物抗弯刚度的影响如图 2(b) 所示。未经过整理的棉织物抗弯刚度为 243 mg·cm;当浓度为 0.5wt% 的 AMP 对棉织物进行疏水整理后,抗弯刚度急剧下降至 169 mg·cm;而随着 AMP 浓度的进一步增加,织物的抗弯刚度在 169~214 mg·cm 范围内略有增加。结果表明相较于未整理的棉织物,整理后织物的抗弯刚度有所下降,柔软度有所提升。这主要是由于本文所用的 AMP 分子之间极性基团的相互作用,产生氨基硅油分子间交联,在织物表面形成膜层。由于氨基改性聚硅氧烷分子特有的柔性链结构,故此赋予织物较好的柔软性[28]。

因此,结合电镜与接触角测试结果,确定最佳 AMP 浓度为 4wt% 进行后续实验,即采用经过 4wt% 的 AMP 疏水整理后的棉织物作为基布,进行负离子整理得到疏水-负离子复合涂层织物。

2.2 TM 浓度的调控

2.2.1 表观形貌

TM 的浓度对复合涂层织物的表观形貌具有显著影响,通过加入不同浓度的 TM 配制成负离子整理液,对获得的复合涂层织物进行扫描电镜测试。观察图 3 对比发现,复合涂层织物表面存在大量颗粒,这是由于 AMP 形成了一层粘连结构,可以更好地将电气石颗粒附着在棉纱上,使棉纱的粗糙度有所提升。且在 TM 浓度处于较低水平时,随着浓度的升高,附着率也相应增加。但在 TM 浓度为 6wt%、8wt% 时出现了部分大型颗粒,这是由于电气石在浓度高时会出现团聚现象,影响了其附着的均匀性。此外,为了表征整理后织物的荷叶仿生结构,也对荷叶表面的微突结构和 4wt% TM 整理后棉织物表面颗粒的粒径分布做了测试,如附 图 S2 所示。荷叶表面微突结构粒径在 4~13 μm 范围内波动,平均值为 7.4 μm 左右;TM 颗粒粒径主要分布在 1~8.5 μm 之间,平均值约为 3.0 μm。虽然粒径大小与荷叶表面不一致,但已成功在棉织物表面构筑了仿荷叶结构。

2.2.2 力学性能

对复合涂层织物进行力学性能测试,探究电气石浓度对其力学性能的影响,结果如图 4 所示。

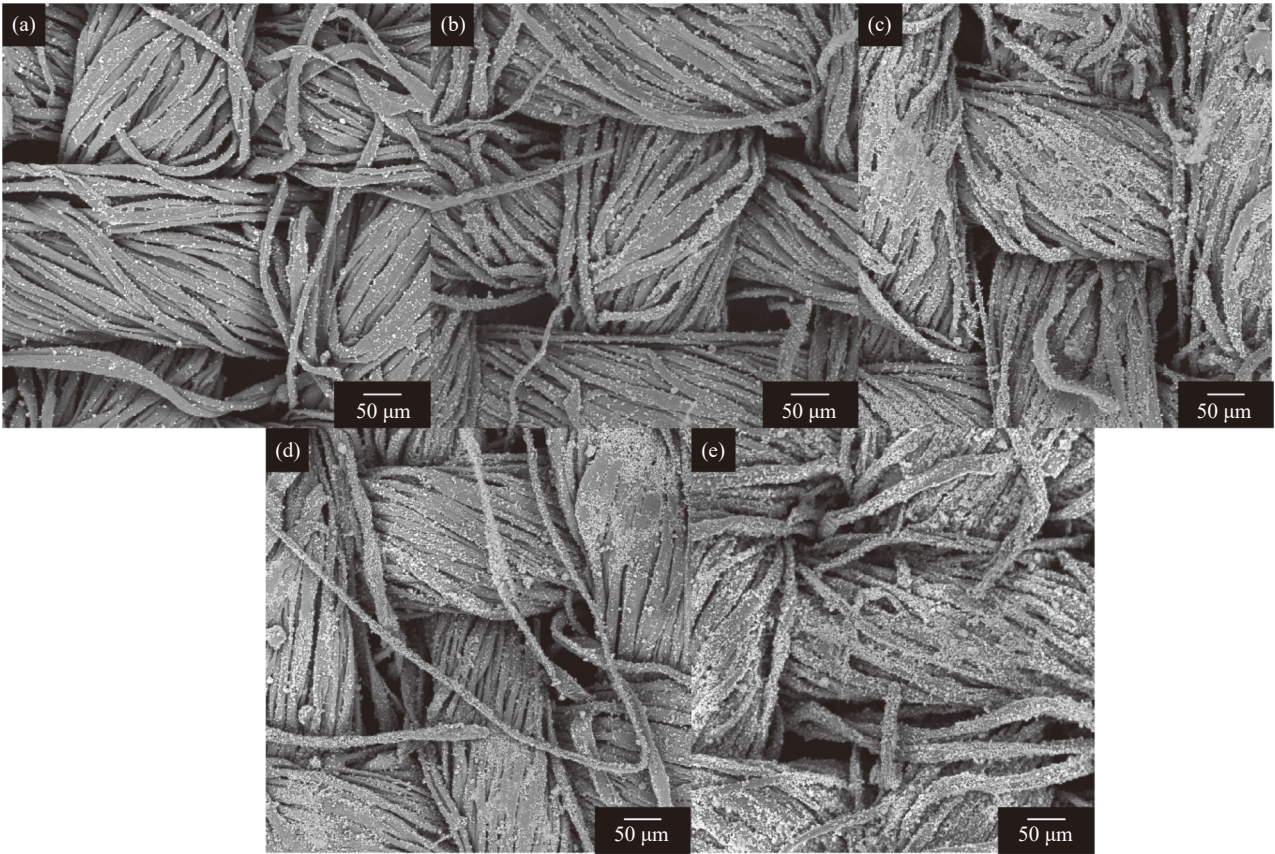


图3 不同浓度的电气石(TM)复合整理后棉织物的SEM图像: (a) 1wt%; (b) 2wt%; (c) 4wt%; (d) 6wt%; (e) 8wt%

Fig. 3 SEM images of cotton fabric with different concentrations of tourmaline (TM) composite finishing: (a) 1wt%; (b) 2wt%; (c) 4wt%; (d) 6wt%; (e) 8wt%

AMP 无氟疏水改性使棉织物表面拥有较低的表面能, 其在织物表面形成的粘连结构使棉纤维间结合力变强, 纱线受力后滑移困难, 断裂强力为 179.9 N, 断裂伸长率较低为 9.83%。电气石颗粒的引入使棉织物表面涂层膜不连续, 涂层膜的强力受到破坏, 当电气石浓度为 1wt% 时, 断裂强力下降至 148.4 N。随着 TM 浓度的增高, 断裂强力不断增大, 是由于电气石具有较高的硬度, 在体系中起到了一定的补强作用。当电气石浓度到达 4wt% 时, 断裂强力提升到 175.6 N。随着 TM 浓度进一步增加到 8wt% 时, TM 颗粒在织物中的团聚现象明显增多, 内部应力不集中造成薄弱环节^[29], 使织物的断裂强力大幅下降至 137.9 N。但是 TM 浓度的变化对织物断裂伸长率的影响不大, 随着 TM 浓度的增加, 织物的断裂伸长率在 11%~15% 范围内波动。

2.2.3 红外光谱分析

为了观察涂层对棉织物的影响, 对棉织物、经过疏水整理的棉织物及经过疏水-负离子整理的复合涂层织物进行结构表征, 对红外谱图进行对

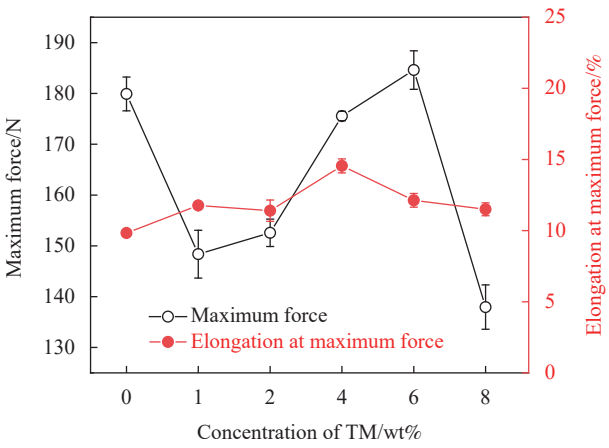


图4 不同 TM 浓度复合整理后棉织物的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of cotton fabric after composite finishing with different TM concentrations

比分析(图5)。棉纤维的官能团主要是羟基(—OH)和纤维素酯基(—OCOCH₃), 羟基的峰出现在 3 300~3 400 cm⁻¹ 的位置。经过 AMP 疏水整理后的棉织物在 798 cm⁻¹、1 260 cm⁻¹ 处出现新峰, 其中 798 cm⁻¹ 处的峰为 Si—C 键伸缩振动, 1 260 cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 中 C—H 的弯曲振动吸收峰, 说明 AMP

成功涂覆在棉织物上^[30]。观察经过复合涂层整理后的棉织物谱图，发现这两处峰的强度明显增大，这是由于电气石中同样含有 Si 元素，并且其中 1 260 cm⁻¹ 处也是 B—O 的吸收峰，与 AMP 能够产生协同效应，使谱图中峰值增大。而在经过复合涂层整理后，3 300~3 400 cm⁻¹ 处的峰值有所降低，结合以上谱图分析，可以看出经过疏水整理后 AMP 成功在棉织物表面构筑了一层疏水膜，在负离子整理后电气石也成功附着在棉织物表面。

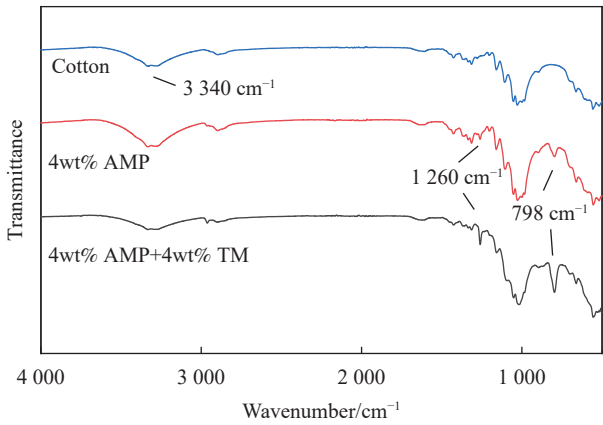
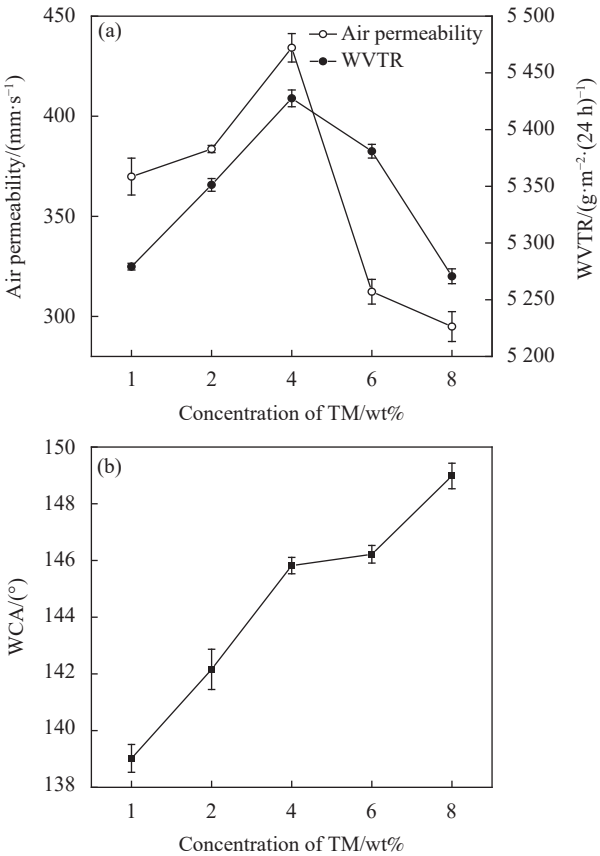


图5 棉织物的红外图谱对比

Fig. 5 Comparison of infrared spectrograms of cotton fabrics

2.2.4 透通性和润湿性

为了更好地探究 TM 的质量分数对于棉织物透通性的影响，故对其透气量、透湿量进行了测定，其中透湿量用水蒸气透过率 (Water vapor transmission rate, WVTR) 来表示，如图 6(a) 所示。总体上，随着 TM 浓度的升高，样品的透湿量及透气量均呈先增大后减小的趋势。经过负离子整理后，在低浓度时附着的电气石粒径不足以影响纤维间的孔隙，并且纱线表面会有极小的凸起，这些凸起能够增大纤维的比表面积，从而使水分通过纤维表面扩散的能力增强，对空气的拦截效果变差^[31-33]。因此随着 TM 浓度从 1wt% 增加到 4wt%，透气量由 369.8 mm/s 增加到 434.2 mm/s；透湿量由 5 279 g/(m²·24 h) 增加到 5 428 g/(m²·24 h)，说明在一定程度上，TM 颗粒的附着能够使棉织物的透通性得到改善。随着 TM 颗粒浓度从 4wt% 增加到 8wt% 时，织物的透气和透湿量出现下降的趋势，主要是由于 TM 颗粒浓度过大时，会堵塞棉纤维间的缝隙，纱线间孔隙减小，因此空气的流动性变差，导致样品的透湿量和透气量均有所下降。当 TM 浓度为 8wt% 时，透气量为



WVTR—Water vapor transmission rate

图6 不同种类的电气石二层整理后棉织物的性能：(a) 透气量和透湿量；(b) 接触角；(c) 性能展示

Fig. 6 Performance of pure cotton fabric treated with two layers of different types of TM: (a) Breathability and moisture permeability; (b) Contact angle; (c) Performance display

294.9 mm/s，透湿量为 5 271 g/(m²·24 h)。

水接触角测试结果如图 6(b) 所示。前文提到经过 4wt% 的 AMP 疏水整理后的棉织物接触角为 143.8°，引入 TM 进行复合涂层后接触角略有降低，为 139.0°，这是由于 TM 具有亲水性表面，极性大，容易与空气中的水分子发生反应，这也是其产生负离子的机制^[34]。Wenzel 模型中提到，通过改变材料表面粗糙度，可以使原本疏水的材料变得更加疏水，即在经过疏水整理后的棉织物上继续引

入电气石颗粒,随着表面粗糙度的增加,疏水性会继续提升。随着 TM 浓度的增加,接触角呈上升趋势,当 TM 浓度达到 8wt% 时,接触角为 150.3°。结合电镜结果,为避免电气石团聚现象对织物表面产生影响,采用 TM 浓度为 4wt% 的复合涂层织物进行性能测试,选取水、果汁、牛奶、可乐 4 种常见液体进行测试防水防污性能,如图 6(c) 所示,表示该样品防水防污性能良好。

2.2.5 负离子释放量

参照 GB/T 30128—2013《纺织品 负离子发生量的检测和评价》^[35],在测试仓中使用空气离子测量仪,测定试样与试样本身相互摩擦时在单位体积空间内激发出负离子的个数。测得负离子释放量如图 7 所示,未经改性棉织物的负离子释放量为 84 个/cm³,进行负离子整理后,复合涂层织物的负离子释放量大幅增加, TM 浓度为 1wt% 时负离子释放量为 978 个/cm³,这表明附着的电气石颗粒赋予了棉织物优良的负离子释放性能。随着电气石含量的增加,复合涂层织物的负离子释放量逐渐增大,初始阶段增加速率较快,但当 TM 浓度达到一定量时,负离子释放量的增势减缓。TM 浓度为 6wt%、8wt% 时负离子释放量分别为 1 722 个/cm³、1 790 个/cm³,与浓度为 4wt% 时相比增量较小。

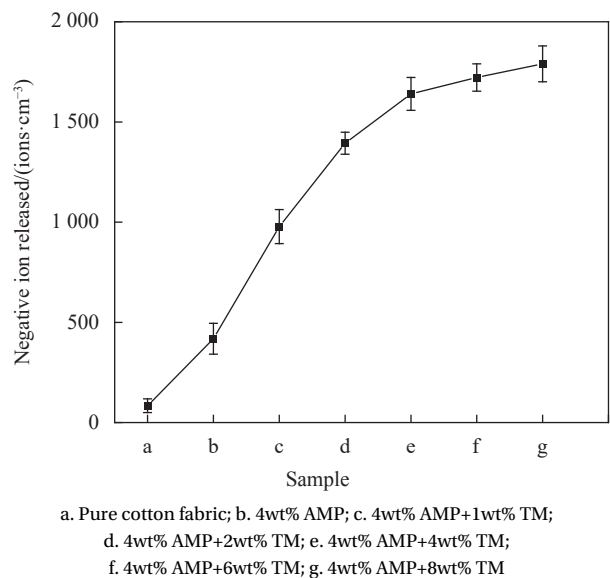


图 7 整理前后棉织物的负离子释放量
Fig. 7 Negative ion released of pure cotton fabric before and after finishing

标准规定织物每立方厘米所能释放的负离子量≥1 000 个,即可认为该样品的负离子释放量达

到了较高水平,本实验所制得的复合涂层织物达到了这一标准,表明该织物具有良好的负离子释放能力。结合其他各项性能结果, TM 浓度为 4wt% 时制得的复合涂层织物未出现电气石颗粒的团聚现象,对于几种常见液体的隔绝效果表现良好,透通性最优,说明本实验成功制备了既能疏水又具备一定负离子释放能力的复合涂层织物,各项性能表现良好。

2.3 复合涂层的耐久性测试

2.3.1 润湿性能的耐久性

选择经过 4wt% AMP+4wt% TM 整理后的棉织物进行不同次数的干、湿摩擦,在电镜下观察样品的表观形貌变化,并且对其接触角进行了测试,用以表征整理后棉织物的耐久性能,见图 8。

如图 8(a)~8(d) 所示,随着干摩擦次数从 10 次增加到 50 次,改性后织物纤维表面上的颗粒突起逐渐减少,转移到纤维间隙中,纤维间的颗粒逐渐增多,纤维间变得致密。此外,接触角保留在 140.5°~143.8°之间,而未经过摩擦织物的接触角为 145.8°,说明经过干摩擦之后,棉织物表面附着的电气石颗粒有所损耗,但依旧保持较好的疏水性能。

如图 8(e)~8(h) 所示,在湿摩擦 10 次后,电镜图片表明纤维表面的颗粒损耗较小,接触角为 131.5°。随着湿摩擦次数从 10 次增加到 50 次,改性后织物表面纤维上的颗粒突起逐渐减少,但并没有转移到纤维间隙中,主要是由于 TM 具有亲水性表面,极性大,容易与测试过程中湿摩擦头中的水分子发生反应。而且随着湿摩擦次数的增加,纤维表面形成的 AMP 疏水层受到破坏,纤维间变得疏松,接触角逐渐下降。当湿摩擦 50 次后,接触角降至 105.8°,但接触角相比起未经过摩擦的 145.8°,仍然保留了 70% 的疏水性,表明织物表面仍然具有一定的疏水效果。

此外,将试样放在氙灯加速老化试验箱下进行模拟日光照射,将样品置于设定的光照强度下进行测试,日晒时长 8 h。经过 4wt% AMP+4wt% TM 整理的棉织物接触角为 145.8°,日晒后接触角为 146.1°,如附表 S1 所示,结果表明日晒后织物的疏水性能基本保持不变。

2.3.2 负离子释放性能的耐久性

在此基础上,经过上述对干、湿摩擦后样品的电镜和接触角结果分析,对经过 4wt% AMP+

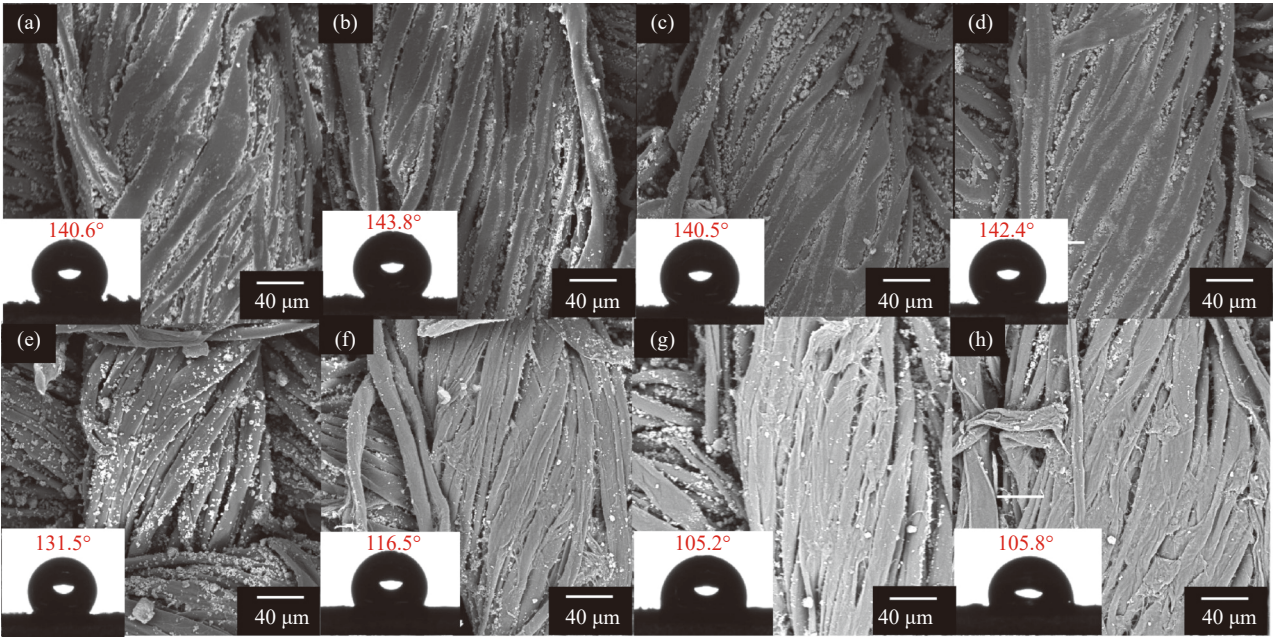


图 8 不同摩擦次数后 4wt% AMP+4wt% TM 样品的电镜和接触角: (a) 干摩 10 次; (b) 干摩 20 次; (c) 干摩 30 次; (d) 干摩 50 次; (e) 湿摩 10 次; (f) 湿摩 20 次; (g) 湿摩 30 次; (h) 湿摩 50 次

Fig. 8 Electron microscopy and contact angle of 4wt% AMP+4wt% TM sample after different friction times: (a) Dry rubbing 10 times; (b) Dry rubbing 20 times; (c) Dry rubbing 30 times; (d) Dry rubbing 50 times; (e) Wet grinding 10 times; (f) Wet grinding 20 times; (g) Wet grinding 30 times; (h) Wet grinding 50 times

4wt% TM 整理的棉织物进行平磨 20 次，并测试其接触角和负离子释放量，用以表征其耐磨性能(表 1)。平磨 20 次后，接触角为 132.3°，与平磨前相比有所下降。这是由于平磨后电气石颗粒从纤维表面转移至纤维间的缝隙中，织物表面粗糙度下降。但负离子释放量略有增加，达到 2 108 个/cm³，是由于颗粒转移至纤维间缝隙后分布变得更均匀、密实，拥有更高的负离子释放水平。

综上所述，经过无氟疏水-负离子整理的棉织物具有一定的耐久性。在涂层牢度方面，干摩擦对其影响较小，湿摩擦后 AMP 构筑的疏水层被破坏，但仍具有疏水效果；经过日晒处理后润湿性无较大变化。平磨 20 次后接触角和负离子释放量仍达到较高水平。

表 1 平磨 20 次后样品的接触角、负离子释放量

Table 1 Contact angle and negative ion released of the sample after 20 times of flat grinding

Sample	WCA/(°)	Negative ion released/(ions·cm ⁻³)
4wt% AMP+4wt% TM	132.3 ± 4.1	2 108 ± 118

Notes: The samples in the table are cotton fabrics finished by the 4wt% AMP+4wt% TM composite coating. After plain grinding for 20 times, different tests were carried out. Negative ion released is the number of negative ions excited by the sample per unit volume space.

3 结论

(1) 本文采用氨基改性聚硅氧烷对棉织物进行无氟疏水整理，在棉织物表面能够形成一层粘连结构，织物表面平整，手感柔软。随着氨基改性聚硅氧烷 (AMP) 浓度的增加，接触角逐渐增大，当 AMP 浓度为 4wt% 时，接触角达到了 143.8°。继续增加 AMP 浓度到 8wt% 时，接触角略有降低。因此采用经过 4wt% 的 AMP 疏水整理后的棉织物作为基布，进行负离子整理得到疏水-负离子复合涂层织物。

(2) 引入电气石颗粒后，仿生构筑了荷叶表面的微突结构，使棉织物获得超疏水性，大大提高了其接触角，并获得了负离子释放性能。当电气石浓度为 4wt% 时，经过疏水-负离子复合涂层整理后的棉织物接触角达到 145.8°，透湿量为 5 428 g/(m²·24 h)，透气量为 434.2 mm/s，断裂强力为 175.6 N，负离子释放量为 1 640 个/cm³。当电气石浓度为 8wt% 时，测得接触角达到 150.3°、负离子释放量为 1 790 个/cm³，使其具有一定的自清洁性能且负离子释放量达到了较高水平。

(3) 整理后棉织物仍保持柔软的特性，疏水性得到大幅提升，且具备了负离子释放性能，其他各项性能表现良好，经过干摩擦 50 次后仍然具有

较高的接触角, 平磨 20 次后负离子释放量有所提升, 为 2 108 个/cm³, 在拥有功能性的同时提升了服用性, 对汽车内饰的实际应用具有积极意义。

参考文献:

[1] 滕越, 胡海蓉. 纺织品负离子功能市场发展及趋势研究 [J]. *针织工业*, 2023(10): 88-92.
TENG Yue, HU Hairong. Research on the development and trends of textile negative ion function market [J]. *Knitting Industry*, 2023(10): 88-92(in Chinese).

[2] 杨述斌, 刘敏, 曹学, 等. 负离子功能纺织品的研究及应用 [J]. *纺织科技进展*, 2020(8): 1-3, 7.
YANG Shubin, LIU Min, CAO Xue, et al. Research and application of negative ion functional textiles [J]. *Progress in Textile Science and Technology*, 2020(8): 1-3, 7(in Chinese).

[3] MARGAUX C, JAIME G, LUCIA C, et al. Influence of the type of binder used in the treatment of cotton fabric with montmorillonite particles on the release of negative ions [J]. *Polymers*, 2022, 14(22): 4945.

[4] ZHANG J S, DING H H. Preparation and properties of negative ion functional cotton knitted fabric [J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2021, 16: 1-7.

[5] GUO R H, ZHONG K C, PENG F Z, et al. Modification of nano tourmaline surface treatment agent and its performance on negative ion release [J]. *Computers Materials & Continua*, 2018, 57(1): 145-150.

[6] LIU Y, RUI Y Y, YU B Y, et al. Study on the negative oxygen ion release behavior and mechanism of tourmaline composites [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 313: 128779.

[7] 丁慧慧, 蒋孝峰, 王薇, 等. 纺织品整理用超细电气石粉的制备与表征 [J]. *毛纺科技*, 2020, 48(12): 24-27.
DING Huihui, JIANG Xiaofeng, WANG Wei, et al. Preparation and characterization of ultrafine tourmaline powder for textile finishing [J]. *Woolen Textile Science and Technology*, 2019, 48(12): 24-27(in Chinese).

[8] 程健. 电气石水性浆料的制备及在棉织物整理中的应用研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
CHENG Jian. Study on preparation of tourmaline water-based paste and its application in cotton fabric finishing [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016(in Chinese).

[9] CHEN Y P, DU Z C, ZHANG J Y, et al. Personal micro-environment management by smart textiles with negative oxygen ions releasing and radiative cooling performance [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(14): 13269-13277.

[10] 董飞逸. 负离子空气净化装饰织物的开发与性能研究 [D]. 西安: 西安工程大学, 2016.

DONG Feiyi. Development and properties of decorative fabric for air purification with negative ions [D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2016(in Chinese).

[11] 赵娟娟, 刘元强, 蔡伟邦, 等. 功能织物在家居装饰设计中的应用现状 [J]. *染整技术*, 2023, 45(12): 7-12.
ZHAO Lijuan, LIU Yuanqiang, CAI Weibang, et al. Application status of functional fabric in home decoration design [J]. *Dyeing and Finishing Technology*, 2023, 45(12): 7-12(in Chinese).

[12] 吴双全. 负离子功能汽车内饰面料的开发及应用 [J]. *上海纺织科技*, 2020, 48(7): 17-19.
WU Shuangquan. Development and application of anion functional automotive interior fabric [J]. *Shanghai Textile Science and Technology*, 2019, 48(7): 17-19(in Chinese).

[13] CHEN T, PENG C H, LIN Z Y, et al. Hierarchical structure coating modified cotton fabric with superhydrophobic and flame-retardant performances [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 186: 108038.

[14] DENG S S, WANG F, WANG M H, et al. Integrating multifunctional highly efficient flame-retardant coatings with superhydrophobicity, antibacterial property on cotton fabric [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127022.

[15] MOHAMMADIPOUR R N, SHAHLA S, ZAHRA S, et al. Multifunctional carbonized Zn-MOF coatings for cotton fabric: Unveiling synergistic effects of superhydrophobic, oil-water separation, self-cleaning, and UV protection features [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 475: 130194.

[16] ZHONG L, CUN Z. Robust superhydrophobic cotton fabrics based on nano-silica particles hybrid epoxy resin: Self-cleaning, anti-fouling, anti-abrasion and oil-water separation [J]. *Textile Research Journal*, 2023, 93(21-22): 4994-5006.

[17] WU J M, HU Z W, LU W G, et al. Fabricating self-stratifying coating for superhydrophobic cotton textile [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139(17): 52008.

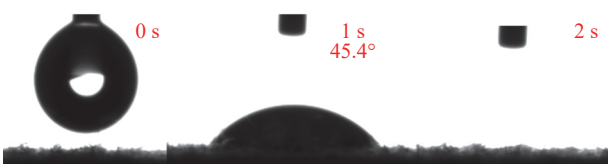
[18] MOHAMED M E, ABDEINABEY B A. Fabrication of durable superhydrophobic/oleophilic cotton fabric for highly efficient oil/water separation [J]. *Water Science and Technology*, 2020, 83(1): 90-99.

[19] WANG J Q, LI Y, TIAN H Y, et al. Waterproof and breathable membranes of waterborne fluorinated polyurethane modified electrospun polyacrylonitrile fibers [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(105): 61068-61076.

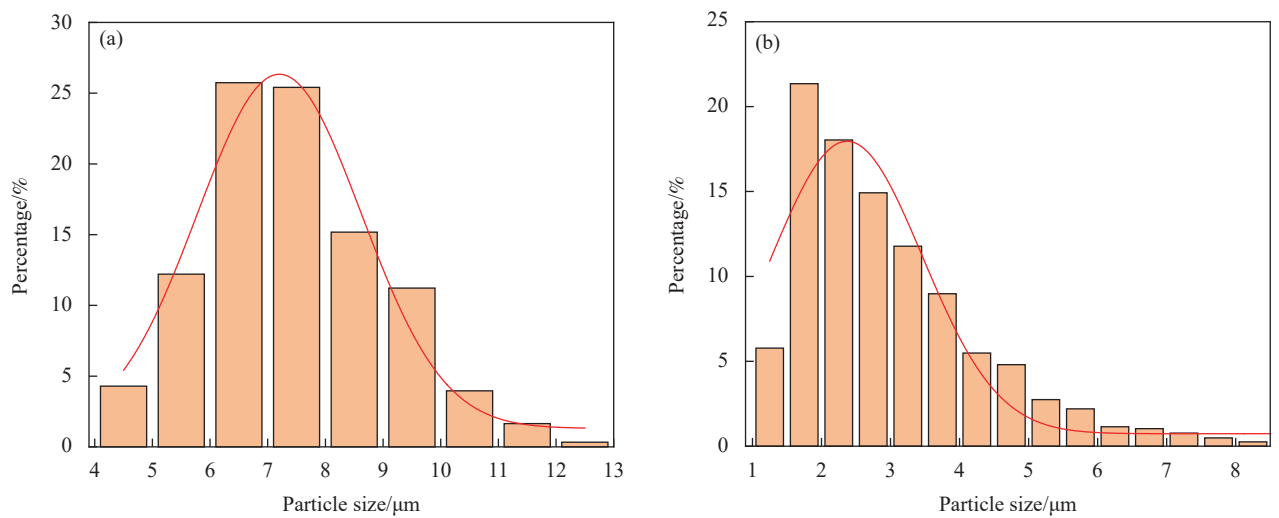
[20] 赵美蓉, 周惠言, 康文倩, 等. 超疏水表面制备方法的比较 [J]. *复合材料学报*, 2021, 38(2): 361-379.
ZHAO Meirong, ZHOU Huiyan, KANG Wenqian, et al. Comparison of methods for fabricating superhydrophobic

- surface[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(2): 361-379(in Chinese).
- [21] LIU R L, HE P P, XIAO Z W, et al. Preparation and characterization of fluorine-free superhydrophobic and UV-resistant cotton fabric[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, 2329(1): 012047.
- [22] LUIS A M, RAFAEL Z, MARTA B, et al. Achieving superhydrophobic surfaces with tunable roughness on building materials via nanosecond laser texturing of silane/siloxane coatings[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 58: 104979.
- [23] GONG X, YU J, XIAO Y, et al. Biomimetic and durably superhydrophobic nanofibrous membranes for high performance waterproof and breathable textiles[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(26): 2316030.
- [24] RAJARAM S S, BAIRU S, SUSMITA S K, et al. Development of self-cleaning superhydrophobic cotton fabric through silica/PDMS composite coating[J]. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 2023, 11(4): 045004.
- [25] GULBUSTON Y K, IRODA A N, RASHID T K, et al. Effects of weave structure and water-repellent compositions' formulation on the hydrophobicity property of cotton fabric[J]. *Textile Research Journal*, 2023, 93(19-20): 4503-4517.
- [26] 丁子寒, 邱华. 纳米二氧化硅改性水性聚氨酯防水透湿涂层织物的制备及其性能 [J]. *纺织学报*, 2021, 42(3): 130-135.
- DING Zihan, QIU Hua. Preparation and properties of waterborne polyurethane coated fabric modified by nano-silica[J]. *Journal of Textile Science*, 2021, 42(3): 130-135(in Chinese).
- [27] 杜丽萍. 改性氨基硅油的制备及其织物整理应用 [D]. 苏州: 苏州大学, 2010.
- DU Liping. Preparation of modified amino silicone oil and its application in fabric finishing [D]. Soochow: Soochow University, 2010(in Chinese).
- [28] 张立传, 周学山, 全凤玉, 等. 氨基硅油柔软剂的研究进展 [J]. *合成纤维*, 2010, 39(5): 16-20.
- ZHANG Lichuan, ZHOU Xueshan, QUAN Fengyu, et al. Research progress of amino silicone oil softeners[J]. *Synthetic Fibers*, 2010, 39(5): 16-20(in Chinese).
- [29] 史书真. 纯棉织物的负离子功能性整理方法研究 [D]. 青岛: 青岛大学, 2015.
- SHI Shuzhen. Research on negative ion functional finishing method of pure cotton fabric [D]. Qingdao: Qingdao University, 2015(in Chinese).
- [30] 潘家炎. 疏水性聚硅氧烷的合成及其构建的超分子研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.
- PAN Jiayan. Synthesis of hydrophobic polysiloxanes and supramolecular construction [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2019(in Chinese).
- [31] LI S W, QUAN H, AI L, et al. Facile preparation of superhydrophobic cotton fabric using silicone oil and inorganic nanoparticles[J]. *AATCC Journal of Research*, 2023, 10(1): 51-59.
- [32] WANG Y F, VIJAY B, ZAMAN M K, et al. A facile approach to develop multifunctional cotton fabrics with hydrophobic, self-cleaning and UV protection properties using ZnO particles and fluorocarbon[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2022, 113(10): 2238-2248.
- [33] 项雪雪, 刘娜, 郭佳祺, 等. 电气石涂层涤纶织物用于致热绷带的制备及性能 [J]. *上海纺织科技*, 2023, 51(4): 48-51, 63.
- XIANG Xuexue, LIU Na, GUO Jiaqi, et al. Preparation and properties of tourmaline-coated polyester fabric for thermal bandage[J]. *Shanghai Textile Science and Technology*, 2023, 51(4): 48-51, 63(in Chinese).
- [34] 刘宇, 王丽莉, 王琪. 纺织品负离子发生量检测方法分析 [J]. *中国纤检*, 2021 (5): 56-58.
- LIU Yu, WANG Lili, WANG Qi. Analysis on detection method of negative ion occurrence in textile[J]. *China Fiber Inspection*, 2021(5): 56-58(in Chinese).
- [35] 中国国家标准化管理委员会. 纺织品 负离子发生量的检测和评价: GB/T 30128—2013 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Detection and evaluation of the amount of negative ions occurring in textiles: GB/T 30128—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014(in Chinese).

附录：



附图 S1 棉织物表面水滴渗透过程
Fig. S1 Diagram of water droplet penetration on the surface of cotton fabric



附图 S2 荷叶表面 (a) 与整理后织物表面 (b) 的颗粒物粒径分布
Fig. S2 Distribution of the particle size on the surface structure of the lotus leaf (a) and the finished fabric (b)

附表 S1 不同样品经过日晒测试后的接触角
Table S1 Contact angles of different samples after sun exposure tests

Sample	WCA/(°)
4wt% AMP	142.3±5.1
4wt% AMP+4wt% TM	146.1±8.3