

特约专栏

温敏智能纺织材料的研究进展

吴金丹, 钟 齐, 王际平

(浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 国家纺织与日用化学国际科技合作基地
生态染整技术教育部工程研究中心, 浙江 杭州 310018)

摘 要: 温敏纺织材料是指对环境温度刺激具有响应性的一种智能材料, 通过物理或化学方法将其与纺织品结合, 赋予传统织物新颖的功能和高经济附加值。近年来, 温敏纺织品的发展迅速, 在调温调湿、抗浸储水、香精缓释、生物医用等领域具有良好的应用前景, 其工业化发展的方向是稳定性好、灵敏度高、可穿着性能良好、成本低。介绍了温敏高分子的基本原理, 包括常见温敏高分子种类、相转变过程和最低临界溶解温度(LCST)的调节方法。另外, 详细介绍了温敏纺织品的最新发展方向, 温敏高分子与纺织品结合的接枝与交联新技术以及温敏高分子在不同纤维和织物上的功能性应用方法。最后提出了温敏纺织品发展中存在的问题和解决思路。

关键词: 温敏高分子; 智能纺织品; 纺织应用; 接枝技术

中图分类号: O631.3 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)11-0649-12

Progress on Thermo-Responsive Smart Textile Material

WU Jindan, ZHONG Qi, WANG Jiping

(MOE Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, National Base for International Science and Technology Cooperation in Textiles and Consumer-Goods Chemistry, Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology of Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Thermo-responsive textile is a kind of smart material which can respond to the change of the environmental temperature. New functions and value can be added to textiles via connecting thermo-responsive polymers through physical or chemical methods. Many promising applications have been recently developed for thermo-responsive textiles including temperature/moisture adaptive fabrics, anti-immersion coats, water-storage materials, textiles for perfume control release and even healthcare, etc. The developing trend for thermo-responsive textile is toward to high stability, high efficiency, soft hand and low cost. This review systematically illustrates the fundamental mechanism of the thermo-responsive polymers, including the main types of thermo-responsive polymers, the phase transition behavior and the regulation of the lower critical solution temperature (LCST). The recent research on thermo-responsive textiles and their applications, the newly-developed technologies to immobilize thermo-responsive polymers onto textile, and the diverse categories of textiles for thermo-responsive uses are reviewed. The current challenges and potential solutions of developing thermo-responsive textiles are also briefly summarized at the end of this review.

Key words: thermo-responsive polymer; smart textile; textile application; grafting technology

1 前 言

近年来, 具有环境刺激响应的高分子材料越来越受

到人们的关注。当受到外界环境刺激时, 此类高分子材料会做出响应, 例如膨胀/收缩、溶解/析出、亲水/疏水的改变等, 因此有着极其广泛的应用^[1]。而这里提到的环境刺激, 则可以分为物理和化学两类: 物理刺激包括温度^[2]、光线^[3]、电场或磁场的改变^[4]; 化学刺激则主要是 pH 值的变化^[5]。

由于温度的控制极易实现, 且当使用温度作为刺激方式时, 响应的引发无需加入其他化学助剂, 使得温敏高分子材料在众多的环境刺激响应高分子材料中脱颖而出^[6]。目前研究最广泛的是具有低临界相溶温

收稿日期: 2014-04-23

基金项目: 浙江省重点科技创新团队计划项目(2010R50038-19); 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室(浙江理工大学)优秀青年人才培养基金(2012QN10, 2013QN11)

第一作者: 吴金丹, 女, 1986年生, 博士, 讲师

通讯作者: 王际平, 男, 1959年生, 教授, 博士生导师, Email: jipingwanghz@gmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.11.02

度(LCST)的温敏高分子:在低温下与溶剂相互溶解形成单一相,加热后则会变为不相溶的两相^[7-8]。由于温敏高分子所具有的特殊的温敏性能,使其在众多领域都具有广泛的应用。目前,研究者对其应用研究主要集中于生物、医药领域。由于一部分温敏高分子的LCST位于室温和人体温度之间,因此其在纺织领域也具有潜在的应用价值,可以利用其制备具有拒水、保温、可调节透气性等多种功能的智能纺织材料。本文介绍了温敏高分子的分类和其特殊的相转变过程,以及温敏高分子LCST的调控方法,最后根据含温敏高分子的智能纺织品的功能,介绍了各类智能纺织材料。

2 温敏高分子的分类

具有LCST的温敏高分子材料主要可分为3大类:

第1类是高分子链中含有酰胺基的高分子(图1a, b, c),例如聚(N-异丙基丙烯酰胺)、聚(N-乙基己内酰胺)、聚(2-乙基-2-恶唑啉)。其中聚(N-异丙基丙烯酰胺),简称PNIPAAm,是目前研究最为广泛的一种温敏高分子^[9]。其LCST在32℃左右,与人的体温相近,因此在生物医药领域具有广阔的应用前景^[10]。此外,PNIPAAm的转变区域极窄(通常在1℃内即由亲水、膨胀状态转变为疏水、收缩状态),转变剧烈,且有一定程度的转变迟滞(在升温 and 降温过程中

的转变温度存在差异)^[11]。第2类是高分子主链或侧链中含氧原子的高分子(图1d, e),例如聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸酯等。与含酰胺基的温敏高分子相比,聚甲基丙烯酸酯类温敏高分子不存在转变迟滞,并且其玻璃化温度(T_g)普遍较低,大多位于0℃以下。例如,侧链含两个乙氧基的2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO₂MA)的 T_g 为-40℃,在室温下呈胶状^[12]。而含酰胺基的温敏高分子,其 T_g 普遍较高,例如PNIPAAm的 T_g 为140℃,室温下呈固态^[13]。因此无论是采用接枝还是涂覆方法,将具有较高 T_g 的温敏高分子引入纺织品,制备的智能纺织品手感都偏硬,舒适度较差。而聚甲基丙烯酸酯类温敏高分子由于 T_g 低于0℃,应用其制备的智能纺织品手感柔软、舒适度高,在智能纺织品领域具有更好的应用前景。此外,聚甲基丙烯酸酯类温敏高分子的侧链乙氧基数量影响其LCST:侧链含2个和3个乙氧基的2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO₂MA)和2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-(2-甲氧基乙氧基))乙酯(MEO₃MA),LCST分别为28℃^[14]和49℃^[12],增加乙氧基数量至8~9个时(寡聚环氧乙烷甲基丙烯酸酯,OEGMA),LCST可达83℃^[14]。因此通过改变侧链乙氧基数量或将多种聚甲基丙烯酸酯类温敏高分子共聚,便于调控LCST以满足实际应用需要。

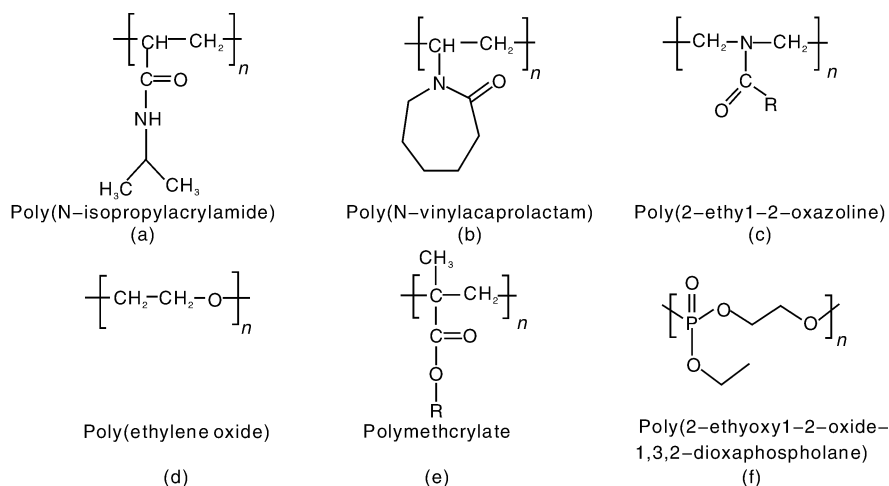


图1 具有低临界相溶温度(LCST)的温敏高分子

Fig. 1 Thermo-responsive polymers with LCST

第3类则是高分子链中含有磷原子的高分子,例如聚(2-乙氧基-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷),其转变温度为38℃,并且转变过程只有极小的迟滞^[15]。Wang等人将聚氧乙烯和异丙基乙烯磷酸酯、磷

酸乙基乙烯共聚,并利用该类温敏高分子包覆Au纳米颗粒^[16]。一方面温敏高分子可以提高Au纳米颗粒的稳定性,另一方面还能使其在水溶液中具有可逆的温度响应特性。通过改变共聚物中不同类型温敏高分子的比

例, 可根据实际用途需要来调节转变温度。

3 温敏高分子的相转变过程

温敏高分子材料最特殊的性质就是在升温过程中, 高分子会经历由单一相到两相的相转变过程。以聚(2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯), 简称 PMEO₂MA 为例, 其相转变过程如图 2 所示: 当外界

温度低于 LCST 时, 水分子可以和 PMEO₂MA 中的羰基形成分子间氢键, 从而导致 PMEO₂MA 吸水膨胀, 并和水形成单一相; 当外界温度超过其 LCST 时, 原有的分子间氢键就会断裂, 新的分子内氢键会在 PMEO₂MA 内部的羰基之间产生。伴随着分子间氢键的断裂和分子内氢键的形成, 处于膨胀状态的 PMEO₂MA 会快速失水收缩, 并与水分离, 形成两相结构。

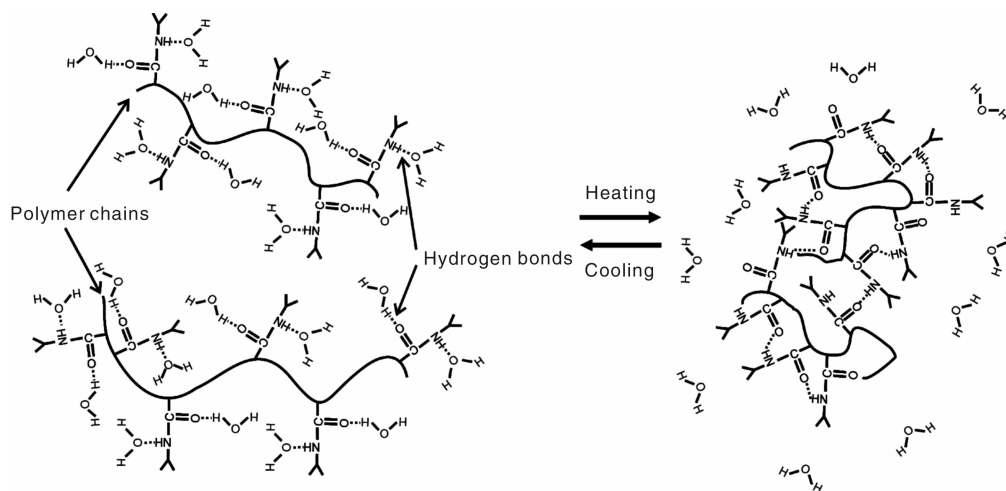


图 2 温度低于或高于 LCST 时, 处于膨胀或收缩状态下的温敏高分子链

Fig. 2 Sketch of the swollen and collapsed thermo-responsive polymer chains below and above LCST

4 温敏高分子 LCST 的调控方法

如何调节温敏高分子的 LCST 使其能够适应纺织品实际应用的需要是至关重要的。针对温敏高分子, 共聚其他单体是最简单的调节其 LCST 的方法。由于温敏高分子的相转变是通过其高分子链由亲水性向疏水性的转变来实现的, 因此若在聚合过程中加入其它亲水的单体, 则共聚物的亲水性较原温敏高分子会增加。这将直接导致在升温过程中, 温敏高分子由亲水向疏水的转变延迟, 亦即 LCST 升高^[17]。同样, 若引入其它疏水的单体, 则共聚物的亲水性会降低, 导致其 LCST 降低^[18]。对于具有不同 LCST 的温敏高分子, 还可以通过在共聚过程中调节单体的配比来实现 LCST 的调控^[14]。此外, 尽管温敏高分子的分子量对 LCST 的影响不明显, 但当分子量很小时, 末端基会对 LCST 产生很大的影响。例如, 末端基为苄基的 PNIPAAm, 由于苄基在升温过程中具有很强的聚集性, 因此其 LCST 会由 32 °C 降低到 22 °C^[19]。如将 PNIPAAm 的末端基换为氨基, 由于氨基具有较强的亲水性, 当分子量较小时(3 000 g/mol), 其 LCST 则会显著升高到 45 °C; 当分子量增加到 16 300 g/mol 时, LCST 又会回落到 34 °C^[20]。由此可见, 末端基对 LCST 的影响规律仅限于温敏高分子的分

子量较小时才适用。随着分子量的增加, 末端基的影响就会逐渐减弱。此外, 温敏高分子所处的环境, 例如水溶液中是否含有盐或其他溶剂, 对其转变行为也会产生影响。例如, 在 PNIPAAm 的水溶液中加入甲醇, 随着甲醇摩尔分数的增加, 其 LCST 首先会降低, 当摩尔分数达到 0.35 时, 其 LCST 会降低到最低值(-8 °C); 而后, 随着摩尔分数的继续增加, 其 LCST 又会升高^[21]。

5 含温敏高分子的智能纺织材料

随着材料科学的发展, 人们对纺织品提出了更高的要求。纺织品作为人体皮肤与外界环境接触的介质, 不仅要保暖、美观, 还要具备保健治疗、保障安全等功能。其中响应型纺织品材料受到越来越广泛的关注, 尤其是温敏纺织品, 通过对外界温度的响应, 织物的性质发生转变来帮助人体适应环境的剧烈变化。

5.1 智能防水、抗浸织物

温敏高分子在水环境中, 会吸水溶胀, 呈水凝胶状态。如将温敏高分子引入织物表面, 溶胀后的温敏高分子可以起到防水的作用。例如, 顾振亚等人将具有温敏性能的 N-叔丁基丙烯酰胺和丙烯酰胺的无规共聚物(Poly(NTBA-co-AAm))通过涂覆的方法, 利用交联剂将温敏高分子固定于棉织物上^[22]。图 3 是原棉布和涂覆

了 Poly(NTBA-co-AAm) 后的棉布 SEM 照片。通过 SEM 照片, 可以清晰地观察到, 涂覆后的棉布纤维, 表面明显覆盖了一层温敏高分子。当浸入水中时, 织物上的温敏高分子会吸水溶胀, 将织物上的孔隙堵塞, 阻止水分由织物表面向织物内部渗透, 从而实现良好的抗浸、防水功能。而当温度升高超过其 LCST 时, 由于温敏高分子的转变行为, 其平衡膨胀率会减小。

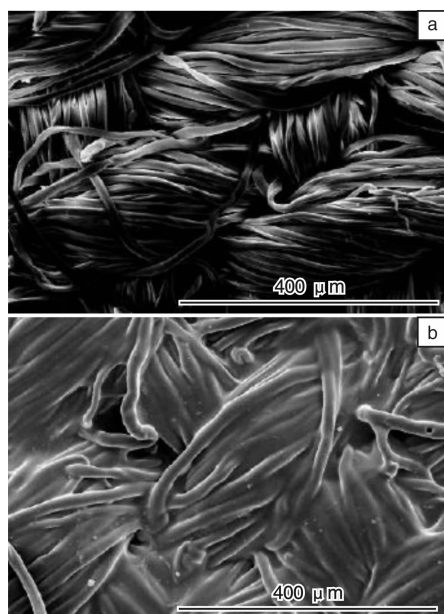


图 3 原棉布 (a) 和涂覆了 Poly(NTBA-co-AAm) 后的棉布 (b) SEM 照片

Fig. 3 SEM images of cotton (a) and cotton coated with Poly(NTBA-co-AAm) (b)

除了涂覆的方法, 接枝也是采用较多的制备温敏纺织材料的方法。例如, 卢玉和等人利用氩微波低温等离子体引发、紫外辐射聚合将 N-异基丙烯酰胺(NIPA)和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的二元共聚物(P(NIPA/AMPS))接枝到超高相对分子质量聚乙烯(UHMWPE)织物上^[23]。当温度超过该类织物 LCST 时, 其溶胀比会突然减小, 显示出温度响应特性。与此同时, 吸水后的试样, 其静水压会有极大的提高, 显示出了极好的防水性能。

5.2 智能调温纺织品

当外界温度升高到超过温敏高分子的 LCST 时, 温敏高分子会将水分子从其内部排出, 从而导致其体积会随温度改变而发生剧烈的变化。基于此, 温敏高分子还可实现织物的智能调温。例如, Mid 技术公司将温敏高分子和泡沫材料复合, 研究开发了具有温度智能响应特性的潜水服 SmartSkin^[24]。与常规潜水服仅采用氯丁橡胶类泡沫材料不同, SmartSkin 的氯丁橡胶内侧加入了

一层温敏高分子材料和泡沫材料的复合材料。利用温敏高分子随温度变化体积改变的特点, 控制织物中水的透过率, 从而实现潜水服的温度调节。在常温下, 该类智能潜水服的保暖性能和常规潜水服相近, 但是在海水温度极低的情况下, 该类基于温敏高分子的智能潜水服, 具有更好的保暖性, 对于体温的保护性能提升了 70%。

5.3 智能透气、可呼吸纺织品

由于 PNIPAAm 的 LCST 为 32 °C, 接近人体温度, 因此其在生物医药等领域应用前景广阔。不仅如此, 由于其 LCST 恰好位于人体温度和外界温度之间, 因此很多研究人员也采用 PNIPAAm 来制备可智能调节透气性的纺织材料。例如, Kulkarni 等人利用 PNIPAAm 的温度敏感性和壳聚糖的 pH 敏感性, 制备获得了兼具温度和 pH 敏感性的微凝胶^[25]。并且, 在实验中发现共聚物的 LCST 会随着 pH 值的减小而降低: pH 值为 7 时, 其 LCST 是 33 °C, 而当 pH 值降低到 4 和 2 时, 其 LCST 亦显著降低到 30 °C 和 26 °C。Pavla 等人通过交联剂 1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸的交联作用, 将 PNIPAAm 和壳聚糖的共聚物(PNCS)微凝胶固定于棉织物的表面^[26]。图 4 为含 1% 和 3% PNCS 微凝胶的棉纤维的 SEM 像, 可以清晰地看到将 PNCS 微凝胶引入棉纤维后, 棉纤维的表面形貌发生了明显的变化: 交联的 PNCS 微凝胶颗粒在纤维的表面清晰可见; 并且随着 PNCS 微凝胶加入量的增加, 单位面积内微凝胶颗粒的数量会显著增加。织物表面的微凝胶, 一方面可以作为温度传感器用来感知温

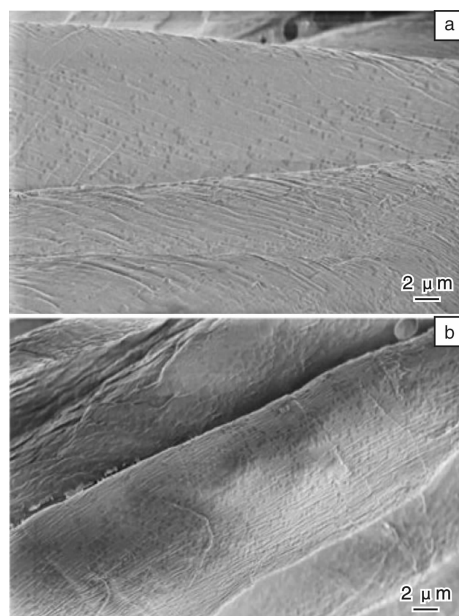


图 4 含 1% (a) 和 3% (b) PNCS 微凝胶的棉纤维的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of cotton fibers with 1% (a) and 3% (b) PNCS

度的变化, 另一方面也可以作为阀门来控制水蒸汽的透过率: 当温度发生改变时, 棉织物表面的多孔结构会发生改变, 随着温度升高到 LCST 以上, 温敏微凝胶会收缩、塌陷, 使空隙的尺寸明显加大, 从而提高水蒸汽的透过率, 实现智能控制织物的透气性。在对含温敏微凝胶的棉织物的性能的实验研究方面, 通过调节外界温度、相对湿度和温敏微凝胶的含量, 测试了不同条件下含温敏微凝胶的棉织物的水蒸汽透过率和水分含量。获得的实验结果和理论预期保持一致: 通过在棉织物上引入温敏微凝胶, 获得的改性棉织物具有了温敏特性, 其水分含量和水蒸汽透过率都会随温度改变而变化。

在日常生产和生活中, 除了棉织物, 涤纶织物也是使用较为广泛的织物材料之一。因此, 将温敏高分子引入涤纶织物, 将其改性也是温敏智能纺织材料的研究方向之一。Pelagia 等人将 PNIPAAm 和丙烯酸共聚物 (PNIAA) 微凝胶、PNIAA 和壳聚糖共混后的微凝胶, 通过 UV 辐射法引入聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 纤维^[27] (图 5)。图 5a 是作为参照样的未改性 PET 纤维的 SEM 像, 箭头所指的是在生产过程中遗留在纤维表面的 PET

寡居物。当引入 PNIAA 微凝胶后, 纤维的表面形成了一层连续、紧密的微凝胶层 (图 5b)。而当 PNIAA 和壳聚糖的共混微凝胶被引入 PET 纤维后, 在纤维表面形成的是具有圆形结构、不连续的微凝胶层 (图 5c)。改性后的 PET 纤维具有温度敏感性。如图 6a 所示, 在低相对湿度 (65%) 和低温 (20 °C, 低于其 LCST) 条件下, 两种改性后的 PET 纤维, 由于空隙的增加和微凝胶的吸水特性, 其水蒸汽透过速率会提高; 而当外界温度高于其 LCST 时 (40 °C), 由于 PNIAA 由膨胀状态转为收缩状态, 微凝胶处于疏水状态, 在低湿度下可协助水分的蒸发, 水蒸汽透过速率会大大提高。当相对湿度提高到 95% 后, 由于纤维的干燥主要是通过水分的蒸发来实现的, 因此在高相对湿度条件下, PET 纤维的水蒸汽透过速率会比在低相对湿度下显著减小; 此外, 当温度由低温 (20 °C, 低于其 LCST) 升至高温 (40 °C, 高于其 LCST) 时, 未改性和改性的 PET 纤维的水蒸汽透过速率亦都会提高, 但是两者之间并无显著的差异, 这可能是因为高相对湿度条件下, 水分蒸发不易进行。

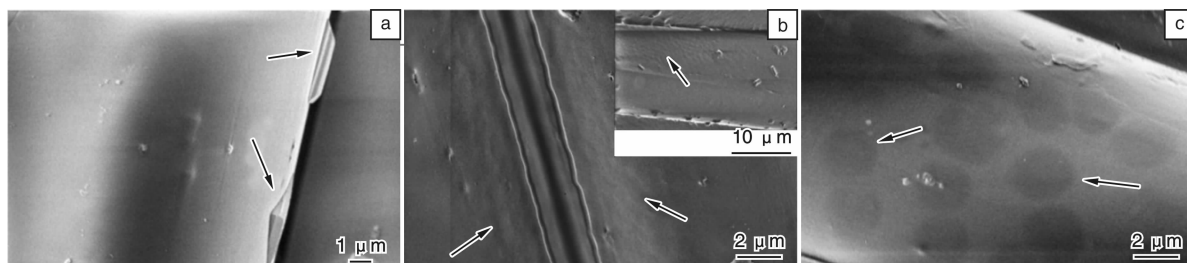


图 5 原 PET 纤维(a), 含 PNIAA 微凝胶的 PET 纤维(b)和含 PNIAA 和壳聚糖共混微凝胶的 PET 纤维(c)的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of PET fiber(a), PET fibers with PNIAA microgel(b), and PET fibers with PNIAA microgel and chitosan(c)

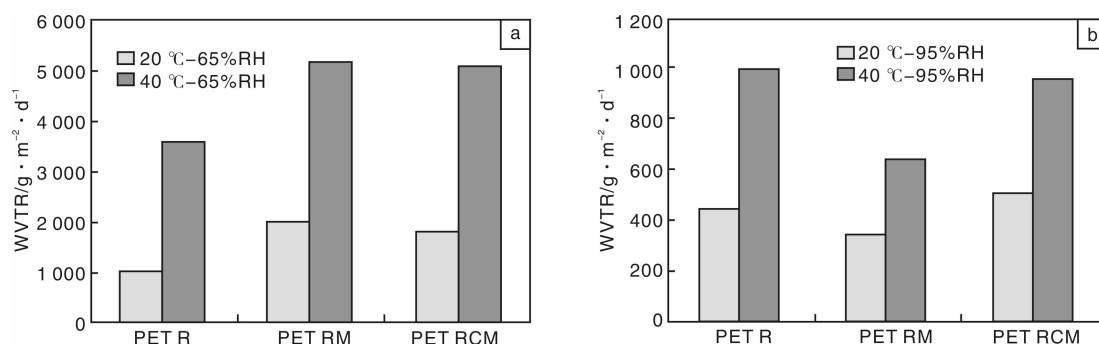


图 6 相对湿度为 65% (a) 和 95% (b) 时, 原 PET 纤维 (PET R)、含 PNIAA 微凝胶的 PET 纤维 (PET RM)、含 PNIAA 和壳聚糖微凝胶的 PET 纤维 (PET RCM) 的水蒸汽透过速率

Fig. 6 The water vapor transition rate of PET fiber (PET R), PET fibers with PNIAA microgel (PET RM) and PET fibers with PNIAA microgel and chitosan (PET RCM) at RH 65% (a) and RH 95% (b)

5.4 智能储水纺织品

温敏高分子在温度低于其 LCST 时, 处于亲水的状态, 具有极佳的吸水性能, 能够吸收几倍于自身重量的

水分而形成凝胶; 而当温度升高到超过其 LCST 时, 温敏高分子会由亲水状态转变为疏水状态, 释放前期吸收的水分。Xin 等人将 PNIPAAm 接枝于棉织物, 利用

PNIPAAm 的温敏特性和高吸水性, 制备获得了智能储水纺织品^[28]。图 7 为该智能储水纺织品的光学显微镜、SEM 和 AFM 照片。接枝 PNIPAAm 后的棉布纤维(图 7b, d)和未接枝的棉布纤维(图 7a, c)相比, 纤维表面很明显地覆盖了一层 PNIPAAm 高分子膜, 使其直径较未接枝的棉纤维增加了 3 倍。在 SEM 和 AFM 照片中, 可以清晰地观察到未接枝的棉布纤维具有光滑的表面, 而接枝 PNIPAAm 后, 纤维表面的粗糙度显著增加, 且纤维直径的均一性也变差。接枝 PNIPAAm 后的纤维, 其吸水性较未接枝的棉布纤维有了极大地提高。如图 8 所示, 将未接枝的棉纤维放置于相对湿度为 96%、温度为 23 ℃ 的密闭环境内, 其能够吸收大约相当于自身重量 25% 的水分; 在相同条件下, 纯 PNIPAAm 高分子能够吸收 100% 的水分; 而与之形成鲜明对比的是, 接枝 PNIPAAm 后的棉纤维可以吸收 340% 的水分, 大大超过了未接枝的棉纤维和 PNIPAAm。此外, 该类棉布仍具有温敏性能: 当温度升高到 34 ℃ 时, 其由亲水、膨胀的状态转变为疏水、收缩的状态, 纤维内的水含

量会由 340% 急剧减少到 24%; 继续升温到 40 ℃, 纤维的含水量不再发生变化。因此在干旱的沙漠地区, 如将该类智能储水纺织品埋于地下, 由于夜间温度较低, PNIPAAm 处于亲水状态, 可以吸收空气中的水蒸汽, 并将其存储在织物中; 而当白天气温上升并超过其 LCST 时, 原先储存的水分会被排出到土壤中, 可供给植物生长必需的水分, 实现水分的智能存储和释放。

5.5 智能控释纺织品

温敏纺织品可用作功能分子(如药物、香水、除菌剂、精油、营养素等)的控制释放载体。目前具备温度响应性的功能分子控释纺织品大都基于温敏性凝胶体系, 其中 LCST 在生理温度范围内的温敏性聚合物受到极大的青睐。温度较低时, 织物表面水凝胶亲水性好, 吸水溶胀将功能分子包裹其中; 而温度升高(高于 LCST 时), 聚合物表现疏水性质, 水凝胶收缩, 释放出负载的功能分子。胡金莲等以聚四亚甲基醚二醇(PTEG)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)为底物、2, 2-二羟甲基

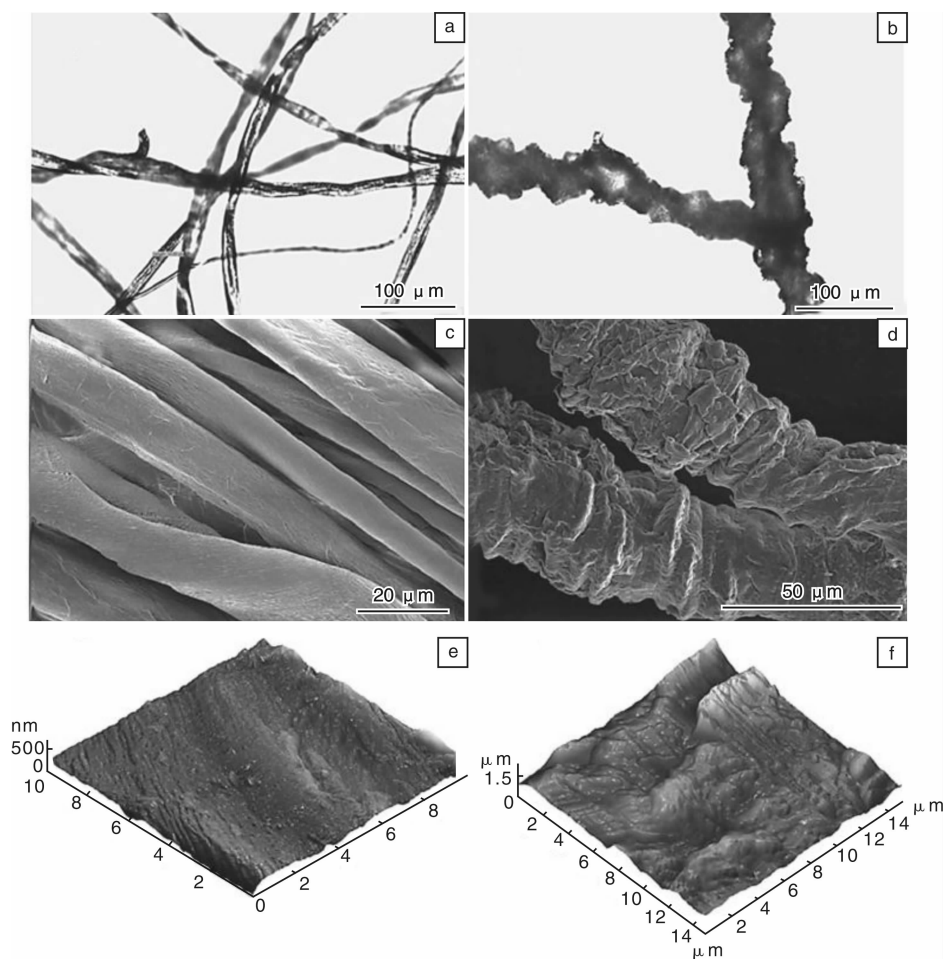


图 7 未接枝 PNIPAAm 的棉纤维(a, c, e)和接枝 PNIPAAm 后的棉纤维(b, d, f)的光学显微镜、SEM 和 AFM 照片
Fig. 7 The metallograph, SEM and AFM images of cotton fibers (a, c, e) and cotton fibers grafted with PNIPAAm (b, d, f)

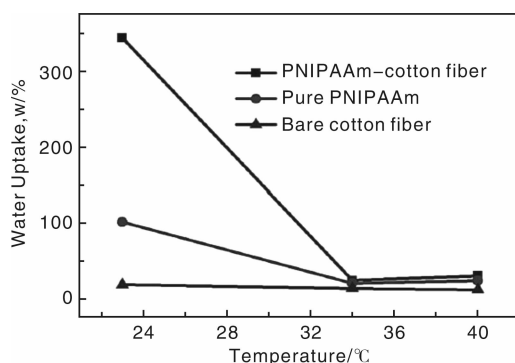


图 8 未接枝 PNIPAAm 的棉纤维、纯 PNIPAAm 和接枝 PNIPAAm 的棉纤维的含水量随温度的变化曲线

Fig. 8 Variations of the water uptake of cotton fibers, PNIPAAm and cotton fibers grafted with PNIPAAm with temperature

丙酸(DMPA)作为扩链剂,合成 NCO 封端的聚氨酯,然后与甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)反应,制备得到乙烯基封端的聚氨酯前驱体。之后通过自由基聚合将上述聚氨酯前驱体与 NIPAAm 共聚得到温敏性水凝胶。经由该温敏性水凝胶体系修饰的织物对维生素 C 具有温度响应型控制释放的特点^[29]。该类温敏纺织品还可做成面膜,吸收营养液并在体温附近释放,清洗后可反复吸附-释放,多次使用^[30]。Lee 等人将 N-羟甲基丙烯酰胺与 β -环糊精共聚,得到的共聚物(CD-NMA)可用于棉织物的芳香整理。织物在室温下存放 7 d 后仍具有香味,而未经处理的织物香味仅能维持 2 d(表 1)^[31]。Ishida 等人合成了聚(2-乙氧基乙基醚)和聚羧乙基乙烯基醚嵌段共聚物(EOVE200-HOVE400),当 EOVE200 含量为 20% 时,LCST 为 20.5 °C。当温度低于临界温度时,共聚物发生凝胶-溶胶转变,所负载的维生素 E 释放^[32]。负载的功能分子的释放速率可以通过改变水凝胶的交联度实现调控。交联剂使用量高的水凝胶其孔结构小,分子不易扩散,分子量大的药物如万古霉素比小分子药物如咖啡因更难释放^[33]。

表 1 芳香整理的织物留香效果的测试结果

Table 1 Results of sensory test of vanillin fragrance

	Time/d													
	1	2	3	4	5	6	7	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a
Sample	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Control	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

Notes: ^a Stored at 80 °C after storing at room temperature for 7 days; ○, fragrance detected; ×, no fragrance.

5.6 智能医用纺织品

越来越多的纺织品被应用于医学治疗和医疗保健等方面,例如医用绷带、伤口敷料、手术缝合线、人造血

管等。温敏聚合物改性后的织物既可吸收伤口的渗出液,又可将负载的药物释放,促进伤口的愈合。相比于传统的纱布,这种温敏型智能敷料具有独特的优势。Chen 等^[34]将表面等离子活化处理与 UV 光引发接枝聚合手段相结合,在聚丙烯(PP)无纺布表面接枝温敏性 PNIPAAm,之后利用戊二醛交联技术引入壳聚糖凝胶层,得到 3 层结构的伤口敷料材料。该敷料第 1 层为壳聚糖凝胶,作为阳离子天然多糖,壳聚糖具有良好的生物相容性和抗菌活性,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别达 85% 和 91%,但主导伤口组织修复的成纤维细胞仍能保持良好活性。敷料第 2 层为温敏性 PNIPAAm 层,当温度低于其 LCST 时,PNIPAAm 层溶胀极易剥离,不会对新生的皮肤造成伤害(图 9)。敷料第 3 层为 PP 无纺布,其提供良好的机械性能,多孔特性保证渗出液的及时排出,并防止二次感染的发生。在接枝了 PNIPAAm 的织物上复合 Ag 纳米粒子,利用 PNIPAAm 的温敏特性使 Ag 粒子可控释放,也能使敷料具有智能响应的抗菌性能^[35]。Liu 等^[36]利用自由基聚合,在纤维素无纺布表面接枝了乙烯基封端的聚氨酯大单体 VP UA 和 NIPAAm,进一步修饰壳聚糖也能得到温敏的抗菌织物。在组织工程和再生医学上,纺织品材料也常用来作为细胞生长的三维支架。具有温敏性质的无纺布支架可以提供结构可控的孔结构、良好的力学强度和弹性以及生物活性因子控释的载体^[37]。Lee 等人利用具有温敏性能的 PNIPAAm 和海藻酸制备获得了具有多孔、梳型接枝结构的材料。由于具有多孔结构、较大的

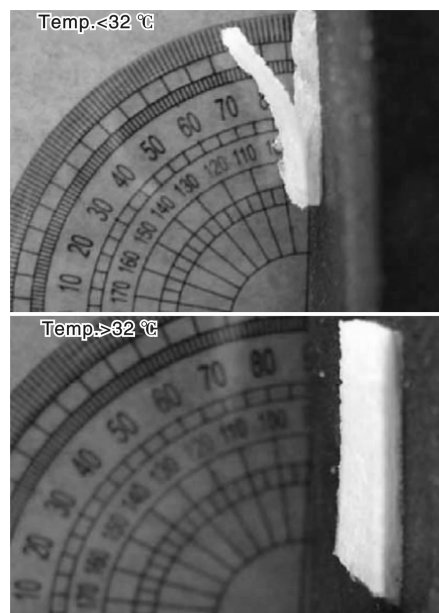


图 9 3 层结构的智能敷料在温度刺激下发生自动剥离

Fig. 9 The automatic separation of the three-layer structure of the surgical dressing under the stimuli of temperature

表面积和较高的链运动能力,其在膨胀中能够快速达到平衡,并且在温度超过 PNIPAAm 的 LCST(32 ℃)时,能够迅速对温度作出响应。

6 温敏纺织品的接枝新技术

随着技术的发展,温敏纺织品的制备方法也日益丰富。传统的夹层法、涂层法、共混纺丝法等存在稳定性差、强度差、水洗性差等诸多缺点。化学改性方法是指通过化学键将温敏聚合物或凝胶体系共价键接到织物表面,主要有两种思路^[38]:①织物活化后通过表面的活性基团接枝(grafting to)或原位生长(grafting from)聚合物;②通过交联剂使聚合物在织物表面形成网状交联体系。前者可通过物理或化学方法对织物表面进行活化处理^[39],包括等离子体法、高能辐射法、纤维素羧甲基化法、碱解/胺解法等,然后将温敏聚合物接枝到织物表面或引发乙烯基类功能单体在织物表面聚合。后者则是通过选择合适的交联剂,采用特定的工艺将聚合物凝胶键接到织物表面。

低温等离子体处理技术 低温等离子体处理技术是指在空气、氩气、氮气等气体氛围中,通过电场作用产生等离子体活性成分,进而在材料表面产生活性基团。此技术最大的优势在于:①它可以应用于任何表面,包括不含官能团的聚酯、聚丙烯等纤维。通过改变气体种类、电场强度、气体压力、处理时间等可以调控改性后表面的亲水性、官能团种类和密度^[38]。②等离子体处理仅发生在材料表层(几十纳米),而不会对织物的本体性质产生影响。③反应不需要有机溶剂和其他化学品的参与,因而是一种环境友好、能源消耗低的技术。作者课题组邓黎明等人^[40]运用低温等离子体技术处理涤纶织物,并通过引发 NIPAAm 聚合使织物表面具备温敏性,通过改变环境温度调节凝胶的亲疏水性质,实现水通量的“开关效应”:当温度由 32 ℃升高到 35 ℃时,其水通量会有一个明显的跃升。并且,水通量的跃迁程度与接枝的程度有关:随着接枝率的增加,其水通量在温度升高到超过其 LCST 时的变化量会降低^[41]。因此该类智能织物具有良好的可控透湿性。Chen 等人^[42]在采用等离子体技术处理涤纶和聚丙烯无纺布时,通过添加自由基聚合促进剂四甲基乙二胺(TEMED)和交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA),有效提高了接枝聚合效率的同时将表面聚合物链交联,提高了改性表面的机械强度。

辐照接枝法 辐照聚合通常是在高能射线辐射下,产生自由基引发乙烯基类单体聚合来制备高分子化合物。该聚合方法有以下优点:①不需要引发剂,所得产

物纯度较高;②聚合反应可在常温或低温下进行;③聚合反应速率和产物分子量可通过改变剂量等进行调控。Ikram 等^[43]利用 γ 射线辐照聚丙烯无纺布,随后引发 NIPAAm 和丙烯酸 AA 聚合,得到温敏性织物。聚合物的分子量受辐照剂量、单体浓度、单体投料比等反应条件调控。温度对聚合过程影响也较大:当聚合温度在 30 ℃左右,聚合物表现亲水性质,溶胀使得单体能扩散进入体系保持聚合进行,接枝度较高;高于 30 ℃时,聚合物疏水而收缩,使得单体扩散性受到限制,接枝度迅速下降。

交联成膜法 尽管等离子体和辐射接枝技术逐渐发展成熟,但此类设备价格昂贵,限制了其在工业领域的应用。交联法是通过选择合适的交联剂,将聚合物凝胶通过化学反应键接到织物表面,形成稳定的网络结构。在纺织工业上,多元羧酸常用来做抗皱整理,其原理就是通过交联来减少纤维之间的氢键作用。其中 1,2,3,4-丁烷四羧酸(1,2,3,4-Butanetetracarboxylic Acid, BTCA)是最有效的一种交联剂,也可用来制备温敏聚合物凝胶改性的纺织品^[25]。Liu 等^[44]以 N-叔丁基丙烯酰胺和丙烯酰胺为单体采用溶液聚合得到温敏性凝胶,以 BTCA 作为交联剂将该凝胶共价键接到棉纤维上。在环境温度的刺激下,织物通过水凝胶的溶胀-收缩来改变透水透湿性质。

原位引发聚合技术 目前,越来越多的研究采用表面引发可控自由基聚合技术来制备温敏纺织品,其优点是分子量可控、分子量分布均一、单体选择范围广、易于制备嵌段聚合物等。表面引发原子转移自由基聚合(ATRP)技术是目前研究较多的表面改性方法之一。胡卫林等人通过 ATRP 技术在真丝织物表面接枝甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),通过改变单体浓度、反应温度、pH 值等条件可以调控接枝量^[45]。Jiang 等^[46]通过棉织物表面接枝引发剂,引发 NIPAAm 单体的聚合,得到的织物表面亲疏水性质可随温度变化,接触角从 0°(25 ℃)增加 150°(60 ℃)。

7 温敏纺织品的种类

在日常生产和生活中,常用的纺织品种类包括棉、麻、丝、毛、化纤等,根据其不同的特性,可应用于不同的场合。例如,棉具有良好的吸水性,可用来作为智能储水织物的基材,接枝 PNIPAAm 后的棉纤维可以吸收 340% 的水分,大大超过了未接枝的棉纤维(25%)和 PNIPAAm 聚合物(100%)^[28]。涤纶具有机械强度高、力学性能良好、化学稳定性高等优点,常用来制备调温抗浸织物。低温下,由于聚合物的体积膨胀阻塞了织物

的孔洞, 静水压测试的高度达 18.2 cm, 而未接枝织物的静水压为 0 cm^[40]。尽管, 目前的温敏纺织品中应用最多的是棉和涤纶织物, 将高分子引入其他织物表面, 赋予其温敏特性也是智能温敏纺织材料当前研究的热点。聚丙烯无纺布由于其多孔性、比表面积大、机械性能优异等特点, 被广泛用于伤口敷料研究。在接枝了 PNIPAAm 的织物上进一步修饰抗菌活性分子, 可使敷料具有温敏响应性质的同时, 具备良好的抗菌性能^[34-35]。天然蚕丝纤维则具备良好的生物相容性和促细胞生长活性, 可用于制备在温度刺激下细胞粘附和分离的载体。37 °C 时, PNIPAAm 和丝胶蛋白纤维的复合水凝胶表面 L929 细胞生长良好, 培养 7 d 可得到细胞片, 将环境温度降至 20 °C 时, 仅 0.5 h 细胞片即可在载体表面脱落, 得到的细胞聚集体可用于组织工程的细胞移植^[47]。聚氨酯(PU)纤维具有良好的弹性和生物稳定性, 则常用来作为人造血管支架材料。Vozzi 等人发现多孔的聚氨酯无纺布材料比致密的聚氨酯膜更有利于成纤维细胞的生长^[48], 且聚氨酯人造静脉血管支架的爆破强度可高达 3 041 mmHg^[49]。此外, 可降解的聚乳酸、聚 ϵ -己内酯等纤维由于其降解速率与伤口愈合的速率相匹配, 所以常用来制备外科手术用缝合线等医用材料。但是, 有关生物医用温敏织物的研究仍少有报道。

不同种类的温敏织物的制备技术不尽相同, 主要是因为纤维的化学组成不同, 因而在织物表面产生聚合物接枝位点的方法也不同。蚕丝和羊毛是天然蛋白质纤维, 纤维表面带有活性侧基, 如羟基、氨基、羧基、巯基等, 可直接用于接枝温敏聚合物^[45]。纤维素基纤维表面含有大量的羟基, 可用作进一步修饰的反应位点, 也可对羟基进行改性, 产生反应活性更高的位点。Kim 等人用活性黑(RB5)对棉进行染色后, 用连二亚硫酸钠对偶氮基团进行还原, 进而得到氨基^[50]。对于表面不含反应性官能团的涤纶、锦纶等纤维, 主要采用碱解、胺解等技术将其降解, 产生氨基、羟基、羧基等基团。但是此类方法需要较高的反应温度和大量的碱、胺, 还会导致纤维强度变差。因而, 等离子体处理成为目前对合成纤维改性的最温和有效的方法^[40]。

8 温敏纺织品发展中存在的问题

总体来讲, 纺织品行业目前存在产品附加值低和功能单一的问题。为了解决这些问题, 越来越多的研究致力于智能纺织品的开发。其中温敏纺织品的研究目前仍然处于起步阶段。主要的困难在于如何同时保持功能涂层的稳定性、织物原有的服用性能以及聚合物温敏响应的高效性。

聚合物涂层的稳定性 纺织品使用环境复杂, 在长期的紫外辐射、汗液浸渍、洗涤熨烫和穿着磨损等过程中维持功能涂层的稳定性和温敏响应的高效性并非易事^[51]。传统工业上的方法是通过后整理技术(浸轧、烘焙、涂膜等)将聚合物物理吸附到织物表面, 但此类织物耐洗性差。多次洗涤后容易使功能整理剂减少, 织物功能性逐渐消失。而采用化学接枝复合的方法(Build In Method)则能将温敏性聚合物通过共价键键接到织物表面, 可以很好地解决稳定性和耐洗性等问题。由于织物表面聚合物在环境温度的刺激下体积剧烈溶胀, 导致强度的显著降低, 往往通过进一步交联来提高其机械强度。但是, 目前的研究大部分还仅限于对织物温敏功能的研究, 较少关注温敏涂层的稳定性问题。作者课题组考察了接枝 PNIPAAm 的涤纶织物的耐洗性, 接枝量为 18.6% 的织物在洗涤 5 次后失重率达 2.5% 左右^[40]。此外, 通过热重分析还发现该织物热稳定性良好, 不影响涤纶的染色工艺。

织物的服用性能 温敏纺织品作为消费品在具备新颖功能的同时还必须满足消费者使用的基本要求, 如安全、舒适、美观、保暖及耐磨等。因此织物表面修饰的温敏涂层不能降低织物原有的可穿着性能(柔软度、白度、悬垂性、力学强度等)。但 PNIPAAm 等多数温敏高分子往往会导致织物手感变差, 主要原因是 PNIPAAm 一类聚合物的玻璃化转变温度(T_g)大都较高, 在室温环境中处于玻璃态, 脆而硬, 所以将其修饰到织物表面, 会使织物手感变硬。因此选择低 T_g 的聚合物, 使其在室温环境中处于橡胶态, 则会减少对织物的穿着性能的不利影响。聚合物的 T_g 主要与其分子结构有关: 含 C-O-C、Si-O 和 C-C 等结构的聚合物分子链柔顺性好, T_g 相对较低; 反之, 含酰胺键等极性基团的聚合物分子链则呈刚性, T_g 较高。Lutz 等人提出用 2-(2-甲氧基乙氧基)甲基丙烯酸乙酯与寡聚乙二醇甲基丙烯酸酯(OEGMA)共聚物来替代 PNIPAAm, 获得的温敏织物在具备温敏性质的同时还具有良好的手感^[52]。

在此方面, 作者课题组做了大量的工作。采用 ATRP 法将 PNIPAAm 接枝于涤纶, 获得的涤纶具有良好的温敏性能: 在 25 °C 时(温度低于其 LCST), 其接触角为 0°, 表现出良好的亲水性能; 升高温度到 50 °C 时(温度高于其 LCST), 接触角急剧增加到 120°, 接枝 PNIPAAm 的涤纶由亲水性转变为疏水性。并且当温度重新降低到 25 °C 时, 其接触角亦会恢复到 0°, 表现出优异的可逆性。采用等离子体技术在涤纶表面接枝 PNIPAAm 后, 通过 PNIPAAm 温敏性质实现开关效应, 即织物透气性随温度的变化而可智能地调节。但是, 当

PNIPAAm 接枝量为 20% 时, 织物的白度下降近 15%。同时, 织物的静水压变大, 弯曲长度变大, 说明织物的透水性和柔软度变差^[40]。为了解决聚合物使织物手感变差的问题, 作者课题组利用聚甲基丙烯酸酯类温敏高分子 T_g 较低的特点, 通过将该类温敏高分子接枝或交联涂覆于织物, 使织物在具有温敏性能的同时, 仍能保持良好的手感和舒适性。

温敏响应的灵敏度 功能性聚合物往往比较昂贵, 从成本考虑, 在达到温敏响应性质的同时织物表面聚合物修饰量越少越好。而且织物表面聚合物的修饰密度过高反而无法给聚合物的溶胀与收缩行为提供足够的空间, 影响织物温敏响应的效率^[53]。因此, 如何在聚合物接枝量不高的情况下, 保持温敏聚合物高效温敏响应特性是一个棘手的问题。一般而言, 聚合物链或水凝胶固定在材料表面后, 链段运动受限, 会阻碍其高分子链构象的转变, 导致其对环境刺激响应性能降低。温敏水凝胶材料通过对温度进行响应, 发生溶胀-收缩, 通过凝胶体积发生变化来实现织物的温敏特性。然而, 宏观尺寸的水凝胶响应缓慢, 其干态膜会导致织物手感变差。而微、纳米尺寸的微凝胶体系不仅可以增加比表面积以提高响应的灵敏性, 而且对织物的可穿着性能影响也较小^[54]。Jocic 等人发现, 当微凝胶与织物的质量比例为 3% 时, 凝胶微球在纤维表面非连续分布, 且覆盖面积不超过 50%。此时织物既具有良好的响应性能, 又能维持织物的主要穿着性能(白度、折皱回复角)^[55]。此外, 织物和聚合物的吸湿性也会影响织物响应的效率。从原理上来讲, 温敏聚合物只有在水相环境中才能发生相转变。对于修饰温敏聚合物的织物而言, 来自于雨水、汗液以及空气中的水分都可以成为其温敏响应的驱动力。因此, 相对而言, 亲水性高的体系具备较高的温敏响应效率。

9 结 语

温敏智能纺织品是纺织行业的一项革新技术, 具有良好的发展前景。然而, 尽管温敏智能纺织品的研究已经取得了一定的进展, 但总体来讲还处于起步阶段, 目前仍有如成本高、效率低等诸多问题需要解决, 应用仍有很大的距离。温敏纺织品的产业化前景会朝着多功能化、生态化、大众化的趋势发展。

参考文献 References

- [1] Bromberg L E, Ron E S. Temperature-Responsive Gels and Thermogelling Polymer Matrices for Protein and Peptide Delivery [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 1998, 31 (3): 197 - 221.
- [2] Schild H G. Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application [J]. *Progress in Polymer Science*, 1992, 17 (2): 163 - 249.
- [3] Suzuki A, Tanaka T. Phase Transition in Polymer Gels Induced by Visible Light [J]. *Nature*, 1990, 346 (6282): 345 - 347.
- [4] Jeong B, Gutowska A. Lessons from Nature: Stimuli-Responsive Polymers and Their Biomedical Applications [J]. *Trends in Biotechnology*, 2002, 20 (8): 360 - 360.
- [5] Tanaka T, Nishio I, Sun S T, et al. Collapse of Gels in an Electric Field [J]. *Science*, 1982, 218 (4571): 467 - 469.
- [6] Nykänen A, Nuopponen M, Hiekkataipale P, et al. Direct Imaging of Nanoscopic Plastic Deformation below Bulk T_g and Chain Stretching in Temperature-Responsive Block Copolymer Hydrogels by Cryo-TEM [J]. *Macromolecules*, 2008, 41 (9): 3243 - 3249.
- [7] Somcynsky T. The Lower Critical Solution Temperature (LCST) of Non-Polar Polymer Solutions: An Introduction [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1982, 22 (2): 58 - 63.
- [8] Shibayama M, Tanaka T, Han C C. Small Angle Neutron Scattering Study on Poly(N-isopropyl acrylamide) Gels near Their Volume Phase Transition Temperature [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1992, 97 (9): 6829 - 6841.
- [9] Wang W, Kaune G, Perlich J, et al. Swelling and Switching Kinetics of Gold Coated End-Capped Poly(N-isopropylacrylamide) Thin Films [J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (5): 2444 - 2452.
- [10] Coughlan D C, Quilty F P, Corrigan O I. Effect of Drug Physicochemical Properties on Swelling/Deswelling Kinetics and Pulsatile Drug Release from Thermo-responsive Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels [J]. *Journal of Controlled Release*, 2004, 98 (1): 97 - 114.
- [11] Winnik F M. Fluorescence Studies of Aqueous Solutions of Poly(N-isopropylacrylamide) below and above Their LCST [J]. *Macromolecules*, 1990, 23 (1): 233 - 242.
- [12] Han S, Hagiwara M, Ishizone T. Synthesis of Thermally Sensitive Water-Soluble Polymethacrylates by Living Anionic Polymerizations of Oligo(ethylene glycol) Methyl Ether Methacrylates [J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (22): 8312 - 8319.
- [13] Van Durme K, Van Assche G, Van Mele B. Kinetics of Demixing and Remixing in Poly(N-isopropylacrylamide)/Water Studied by Modulated Temperature DSC [J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (25): 9596 - 9605.
- [14] Lutz J F, Hoth A. Preparation of Ideal PEG Analogues with a Tunable Thermosensitivity by Controlled Radical Copolymerization of 2-(2-Methoxyethoxy) ethyl Methacrylate and Oligo(ethylene glycol) Methacrylate [J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (2): 893 - 896.
- [15] Iwasaki Y, Wachiralarpphaithoon C, Akiyoshi K. Novel Thermo-Responsive Polymers Having Biodegradable Phosphoester Backbones [J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (23): 7500 - 7508.

- 8 136 – 8 138.
- [16] Yuan Y Y, Liu X Q, Wang Y C, *et al.* Gold Nanoparticles Stabilized by Thermosensitive Diblock Copolymers of Poly(ethylene glycol) and Polyphosphoester[J]. *Langmuir*, 2009, 25(17): 10 298 – 10 304.
- [17] Feil H, Bae Y H, Feijin J, *et al.* Effect of Comonomer Hydrophilicity and Ionization on the Lower Critical Solution Temperature of N-isopropylacrylamide Copolymers[J]. *Macromolecules*, 1993, 26(10): 2 496 – 2 500.
- [18] Hellweg T, Dewhurst C D, Eimer W, *et al.* PNIPAM-co-poly-styrene Core-Shell Microgels: Structure, Swelling Behavior, and Crystallization[J]. *Langmuir*, 2004, 20(11): 4 330 – 4 335.
- [19] Duan Q, Miura Y, Narumi A, *et al.* Synthesis and Thermoresponsive Property of End-Functionalized Poly(N-isopropylacrylamide) with Pyrenyl Group[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44: 1 117 – 1 124.
- [20] Xia Y, Burke N A D, Stover H D H. End Group Effect on the Thermal Response of Narrow-Disperse Poly(N-isopropylacrylamide) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(6): 2 275 – 2 283.
- [21] Winnik F M, Ringsdorf H, Venzmer J. Methanol-Water as a Co-Nonsolvent System for Poly(N-isopropylacrylamide)[J]. *Macromolecules*, 1990, 23(8): 2 415 – 2 416.
- [22] Liu S F, Gu Z Y. Preparation and Characterization of Temperature-Sensitive Hydrogels Composites by Coating Method[J]. *Journal of Donghua University (Eng Ed)*, 2010, 27(4): 469 – 476.
- [23] Pang Yali(庞雅丽), Sun Hongli(孙洪利), Lu Yuhe(卢玉和). P(NIPA/AMPS)接枝改性 UHMWPE 织物的性能[J]. *China Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业)*, 2008, 31(6): 13 – 16.
- [24] Macro S. Adaptable Skin-Hydrogel Gives Wetsuit Protection[J]. *Smart Materials Bulletin*, 2002, 8: 7 – 8.
- [25] Kulkarni A, Tourrette A, Warmoeskerken M M C G, *et al.* Microgel-Based Surface Modifying System for Stimuli-Responsive Functional Finishing of Cotton[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(4): 1 306 – 1 314.
- [26] Pavla K L, Marijin M C G W, Dragan J. Functionalization of Cotton with Poly-NIPAAm/Chitosan Microgel. Part I. Stimuli-Responsive Moisture Management Properties[J]. *Cellulose*, 2012, 19(1): 257 – 271.
- [27] Glampedaki P, Calvimontes A, Dutschk V, *et al.* Polyester Textile Functionalization through Incorporation of pH/Thermoresponsive Microgels. Part II: Polyester Functionalization and Characterization[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(5): 2 078 – 2 087.
- [28] Yang H, Zhu H, Hendrix M M R M, *et al.* Temperature-Triggered Collection and Release of Water from Fogs by a Sponge-Like Cotton Fabric[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(8): 1 150 – 1 154.
- [29] Hu J L, Liu B H, Liu W G. Temperature Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide)/Polyurethane Hydrogel Modified Nonwoven Fabrics with Controlled Release [C]//*Proceedings of AATCC International Conference & Exhibition*. Boston: AATCC, 2006.
- [30] Hu J L, Liu W G, Liu B H. *Fabric-Supported Chitosan Modified Temperature Responsive PNIPAAm/PU Hydrogel and the Use Thereof in Preparation of Facial Mask*; US, 7780979 B2 [P]. 2005 – 6 – 21.
- [31] Lee M H, YoonK J, Ko S W. Grafting onto Cotton Fiber with Acrylamidomethylated β -Cyclodextrin and Its Application[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78: 1 986 – 1 991.
- [32] Masato I, Hideki S, Shinji S, *et al.* Controlled Release of Vitamin E from Thermo-Responsive Polymeric Physico-Gel [J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2003, 51: 1 348 – 1 349.
- [33] Liu Shufang(刘书芳), Gu Yaning(顾振亚). 温敏水凝胶在智能纺织品开发中的应用[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2007, 28: 139 – 143.
- [34] Chen K S, Ku Y A, Lee C H, *et al.* Immobilization of Chitosan Gel with Cross-Linking Reagent on PNIPAAm Gel/PP Nonwoven Composites Surface [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2005, 25: 472 – 478.
- [35] Amiri S, Duroux L, Nielsen J L, *et al.* Preparation and Characterization of a Temperature-Sensitive Nonwoven Poly(propylene) with Antibacterial Properties[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2014, 105: 327 – 336.
- [36] Liu B H, Hu J L, Meng Q H. Nonwoven Supported Temperature-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide)/Polyurethane Copolymer Hydrogel with Antibacterial Activity [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*, 2009, 89: 1 – 8.
- [37] Zhang X Z, Wang F J, Chu C. Biodegradable Hydrogel-Textile Hybrid for Tissue Engineering [C]//*Proceedings of National Textile Center Research Briefs-Materials Competency*. 2002.
- [38] Bashari A, Nejad N H, Pourjavadi A. Applications of Stimuli Responsive Hydrogels: A Textile Engineering Approach [J]. *Journal of the Textile Institute*, 2013, 104: 1 145 – 1 155.
- [39] Jovic D, Tourrette A, Glampedake P, *et al.* Application of Temperature and pH Responsive Microhydrogels for Functional Finishing of Cotton Fabric[J]. *Materials Technology*, 2009, 24: 14 – 23.
- [40] Deng Liming(邓黎明), Li Yongqiang(李永强), Liu Jin-qiang(刘今强). 涤纶纺织品的低温等离子体温敏改性[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2011, 32: 100 – 108.
- [41] Li Y Q, Wang J P, Liu J Q. Thermo-Responsive Polyester Fabrics via Oxygen-Plasma Graft Polymerization of N-isopropylacryl-

- amide [J]. *AATCC Review*, 2013, 13: 55–63.
- [42] Chen K S, Tsai J C, Chou C W, *et al.* Effects of Additives on the Photo-Induced Grafting Polymerization of N-isopropylacrylamide Gel onto PET Film and PP Nonwoven Fabric Surface[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2002, 20: 203–208.
- [43] Ikram S, Kumari M, Gupta B. Thermosensitive Membranes by Radiation-Induced Graft Polymerization of N-isopropyl Acrylamide/Acrylic Acid on Polypropylene Nonwoven Fabric[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, 80: 50–56.
- [44] Liu S F, Niu J R, Gu Z Y. Temperature-Sensitive Poly(N-tert-butylacrylamide-co-acrylamide) Hydrogels Bonded on Cotton Fabrics by Coating Technique [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112: 2 656–2 662.
- [45] Hu Weilin (胡卫林), Xing Tieling (邢铁玲), Chen Guoqiang (陈国强). ATRP 法在真丝表面接枝 HEMA 的研究[J]. *Journal of Silk(丝绸)*, 2011, 48: 5–9.
- [46] Jiang C, Wang Q H, Wang T M. Thermoresponsive PNIPAAm-Modified Cotton Fabric Surfaces that Switch between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 4 888–4 892.
- [47] Li X W, Zhang Q S, Chen L, *et al.* Cell Growth and Desorption on the Surface of Temperature-Sensitive Semi-IPNs Hydrogels Based on Silk Sericin [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2012, 27: 907–910.
- [48] Vozzi G, Richichi A, Dini F, *et al.* PAM-Microfabricated Polyurethane Scaffolds: In Vivo and In Vitro Preliminary Studies [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2008, 8: 60–68.
- [49] Shi Debing (施德兵). *In Vivo Morphological Studies of Small-Caliber Hybrid Vascular Graft Fabricated with Porcine Fibrin and Microprocessed Elastomeric Film* (猪血纤维蛋白/微孔聚氨酯弹性膜构建小口径血管移植物的体内形态学实验研究) [D]. Shanghai: Fudan University, 2008.
- [50] Kim S Y, Zille A, Murkovic M, *et al.* Enzymatic Polymerization on the Surface of Functionalized Cellulose Fibers [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, 40: 1 782–1 787.
- [51] Stuart M A, Huck W T, Genzer J, *et al.* Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials [J]. *Nature Materials*, 2010, 9: 101–113.
- [52] Lutz J F. Thermo-Switchable Materials Prepared Using the OEGMA-Platform[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 2 237–2 243.
- [53] Jocić D. Smart Textile Materials by Surface Modification with Biopolymeric Systems [J]. *Research Journal of Textile and Apparel*, 2008, 12: 58–65.
- [54] Tourrette A, Geyter N D, Jocić D, *et al.* Incorporation of Poly(N-isopropylacrylamide)/Chitosan Microgel onto Plasma Functionalized Cotton Fibre Surface [J]. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 352: 126–135.
- [55] Jocić D, Krizman L P, Warmoeskerken M M C G. Stimuli-Responsive Cotton by Functional Finishing with Chitosan/Poly-NiPAAm Microgel [C]// *Proceedings of International Conference on Intelligent Textiles*. Korea: 2010: 15–16.