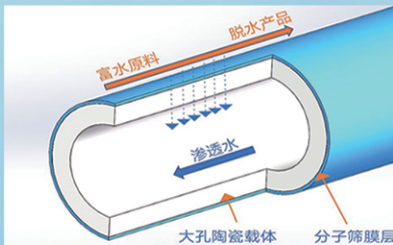
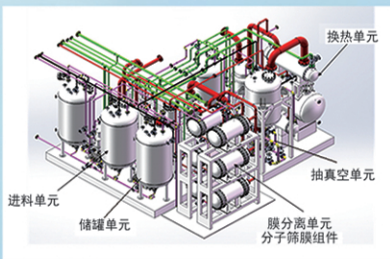




浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收  
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品  
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



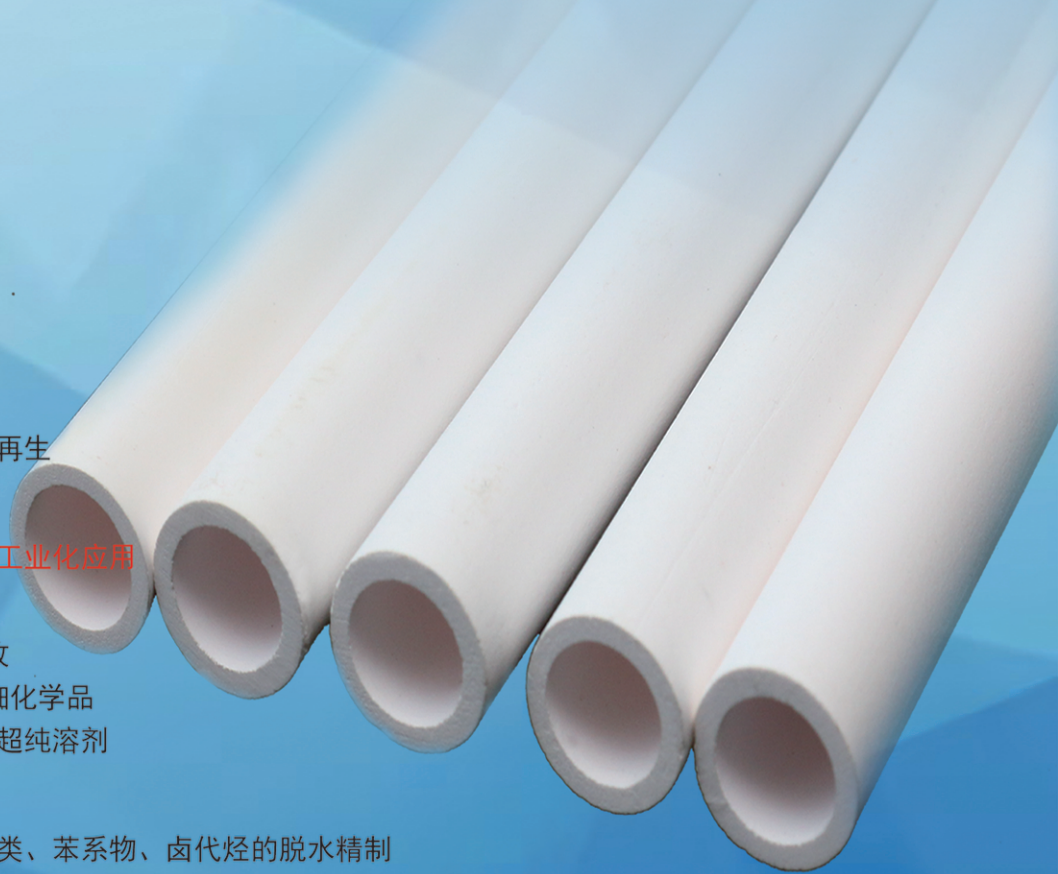
网址: [www.hymater.com](http://www.hymater.com)

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化  
IChemE全球 创新产品冠军  
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先  
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



纺织染整助剂

# 纤维素基光致变色水凝胶制备 及织物应用性能

张帆<sup>1,2</sup>, 毛钺程<sup>1</sup>, 申路阳<sup>1</sup>, 蔡再生<sup>2</sup>, 徐群娜<sup>3\*</sup>, 马建中<sup>3</sup>

(1. 西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048; 2. 东华大学 化学与化工学院, 上海 201620; 3. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 以纤维素纳米晶 (CNC)、羧甲基纤维素钠 (CMC)、羟基螺吡喃 (SP-OH) 为原料, 在环氧氯丙烷 (ECH) 交联作用下, 制备了纤维素基光致变色水凝胶 (CPHs), 以 CPHs 为光致变色材料和织物整理剂, 采用常规浸轧整理制备了光致变色棉织物 (CPHs-浸轧)。采用 FTIR、SEM、EDS、UV-Vis 吸收光谱对其进行了表征, 考察了 ECH 用量 (以 CMC、CNC 及 SP-OH 总质量计, 下同) 对 CPHs 稳定性、光致变色响应性和 CPHs-浸轧的表面水润湿性、色牢度和耐光疲劳性的影响。结果表明, CPHs 具有三维网络多孔结构。由 ECH 用量为 15% 制备的 CPHs (命名为 CPHs-15) 具有更优异的光致变色能力、干燥-溶胀循环能力和较好的透明度, 且结构稳定、外观完整。CPHs-15 经紫外光照射后吸光度明显上升, 光响应性在被照射约 120 s 时达到最大值; 后经可见光照射后, CPHs-15 逐渐褪色, 吸光度明显下降, 光响应在约 180 s 时达到最小值。CPHs-15 的 48 h 溶胀率为 1410%, 干燥-溶胀循环次数为 8 次。CPHs-15-浸轧在紫外光及可见光照射下具有快速的光致变色响应性, 在 2~3 min 内实现快速着色褪色, 其皂洗前后均可以保证 10 次以上可逆循环变色; CPHs-15-浸轧与棉织物具有较强的亲和力, 经紫外光照射变色后, 水接触角为 63.7°。

**关键词:** 纤维素; 螺吡喃; 光致变色; 水凝胶; 棉织物; 纺织染整助剂

中图分类号: TS195.2; TQ427.26 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0203-12

## Preparation and fabric application performance of cellulose-based photochromic hydrogels

ZHANG Fan<sup>1,2</sup>, MAO Yuecheng<sup>1</sup>, SHEN Luyang<sup>1</sup>, CAI Zaisheng<sup>2</sup>,  
XU Qunna<sup>3\*</sup>, MA Jianzhong<sup>3</sup>

(1. School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, Shaanxi, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** Cellulose-based photochromic hydrogels (CPHs) were synthesized from cellulose nanocrystals (CNC), sodium carboxymethyl cellulose (CMC), and hydroxyl spiropiran (SP-OH) under the cross-linking action of epichlorohydrin (ECH). Photochromic cotton fabrics were then prepared by conventional dipping finishing (CPHs-dipping) using CPHs as photochromic material and fabric finishing agent. The samples obtained were characterized by FTIR, SEM, EDS and UV-Vis adsorption spectrum. The effects of ECH dosage (based on the total mass of CMC, CNC and SP-OH, the same below) on the stability of CPHs, photochromic responsiveness, surface water wettability, color fastness and light fatigue resistance of CPHs-dipping were further evaluated. The results showed that CPHs had a three-dimensional network porous structure. CPHs prepared with 15% ECH dosage (named CPHs-15) exhibited better photochromic ability, drying and swelling cycle ability and improved transparency, with stable structure and intact appearance.

收稿日期: 2023-12-18; 定用日期: 2024-01-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231091

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (21908171); 陕西省科技计划项目 (2020JQ-825); 陕西省高校科协青年人才托举计划项目 (20200429); 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心开放基金项目 (XTKF-2019-04)

作者简介: 张帆 (1989—), 女, 副教授, E-mail: zhangfan@xpu.edu.cn. 联系人: 徐群娜 (1987—), 女, 教授, E-mail: xxqqnn870304@163.com.

CPHs-15 showed significant increase in absorbance when exposed to ultraviolet irradiation, with its photo-responsiveness reached the maximum value after irradiation about 120 s, then after exposed to visible light, CPHs-15 gradually faded, the absorbance decreased significantly, and the light response reached the minimum value at about 180 s. The 48 h swelling rate of CPHs-15 was 1410%, and the number of drying-swelling cycles was 8 times. CPHs-15-dipping had fast photochromic responsiveness under ultraviolet and visible light irradiation, and achieved fast coloring and fading within 2~3 min, with more than 10 reversible cycles of discoloration ensured before and after soaping. CPHs-15-dipping had a strong affinity with cotton fabric, and the water contact angle was 63.7° after ultraviolet irradiation.

**Key words:** cellulose; spiropyran; photochromicity; hydrogels; cotton fabrics; dyeing and finishing auxiliaries

随着生活水平的提高,人们对纺织品的追求从实用、舒适、美观过渡到绿色、智能和创新<sup>[1]</sup>。其中,智能光致变色纺织品不仅可以满足时尚美观的需求,而且可根据不同光源照射刺激发生颜色改变,并具有一定的可逆循环性,在医学、传感、防伪等多种领域展现出良好的应用潜能。

目前,智能光致变色纺织品的制备主要采用 3 种方式:(1)使用光致变色颜料、光致变色微胶囊<sup>[2-3]</sup>对织物通过整理、印花等方法得到光致变色织物;(2)通过光致变色分子与纤维进行化学结合得到光致变色纤维<sup>[4]</sup>,再制成织物;(3)将光致变色化合物与高聚物结合进行化纤纺丝,通过溶液纺丝或熔体纺丝制得宏观纤维,再制成织物<sup>[5]</sup>。光致变色纤维的制备过程复杂,光致变色性能在纺丝过程中易出现损耗;此外,黏合剂的使用使印花、整理过程会在一定程度上影响纺织品本身的手感、舒适性。因此,寻找新型光致变色整理剂,在保证织物结构不受影响的前提下,通过简单的整理方式来制备光致变色织物是目前研究者和企业共同期盼的目标。

水凝胶是以水为分散介质的具有 3D 网状交联结构的交联聚合物,由于水溶性高分子中引入了一部分疏水基团和亲水残基,其中,亲水残基与水分子结合将水分子连接在网状内部,使水凝胶在拥有亲水性的同时具备良好的生物相容性、物理机械性能等优点<sup>[6]</sup>。近年来,研究者通过引入刺激响应性基团,制备出在压力<sup>[7-8]</sup>、pH<sup>[9-10]</sup>、温度<sup>[11-12]</sup>、光照<sup>[13-14]</sup>、磁场<sup>[15]</sup>、电<sup>[16-17]</sup>等条件下发生刺激响应的水凝胶,广泛应用在软驱动器、智能可穿戴、药物传输、电子皮肤、制动器等领域。光致变色水凝胶是将光致变色材料引入到水凝胶中,在光照条件下,刺激响应发生可逆变色的新型变色材料,其一方面可以保护变色基团,提高其耐光疲劳性;另一方面有助于变色基团与纺织品结合,解决亲和力差、难上染的问题。目前,关于光致变色水凝胶的制备及其织物整理性能的研究鲜见报道。

本文拟选用纤维素纳米晶(CNC)、羧甲基纤

维素钠(CMC)作为水凝胶基体,引入光致变色羟基螺吡喃化合物,通过交联聚合来制备纤维素基光致变色水凝胶(CPHs)。通过优化制备工艺,将最佳工艺条件下获得的纤维素基光致变色水凝胶分别采用浸轧和印花的方式整理到棉织物上。水凝胶中羟基与棉织物表面羟基缩合构筑光致变色表面,从而形成光致变色棉织物。进一步对比两种光致变色棉织物的变色性能及耐光疲劳性等,以期之光致变色纺织品、新型光致变色整理剂的研究方向及实际生产提供理论基础和技术路径。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

棉织物(40支平纹纯棉府绸),德清恒运纺织有限公司;CNC,分析纯,美国缅因大学;CMC、环氧氯丙烷(ECH)、海藻酸钠,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;NaOH、尿素、四氢呋喃,无水乙醇、丙酮,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;羟基螺吡喃(SP-OH),参照文献[18]自制。

LC-1500型超声波材料乳化分散器,宁波立诚仪器有限公司;M-6型连续式定型烘干机,佛山市精柯纺织印染设备有限公司;Spectrum Two型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国PerkinElmer仪器有限公司;Quanta 450 FEG型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;UV-1800型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),上海美普达仪器有限公司;JGW-360B型全自动单一纤维接触角仪,德国Dataphysics公司;Y571N型染色牢度摩擦测试仪,温州际高检测有限公司;COLORi7型爱色丽分光测色仪,上海嘉恩科技有限公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 SP-OH的制备

采用文献[18]方法并适当修改,制备SP-OH。具体过程如下:以乙腈(30 mL)为溶剂,在N<sub>2</sub>保护下加入1,3,3-三甲基吡啶(5.20 g、32.4 mmol)和

2-溴乙醇 (4.80 g, 32.4 mmol) 后, 升温至 85 °C 回流反应 24 h。反应结束后, 通过旋转蒸发仪除去多余未反应溶剂, 得到紫黑色固态粗产物。将粗产物加入到正己烷 (15~20 mL) 中, 在超声波材料乳化分散器中分散 15~20 min, 使未反应固体分散在正己烷中, 将不溶性固体通过过滤回收待用。

将上述得到的不溶性固体与 KOH (1.84 g, 32 mmol) 混合加入到去离子水中, 以乙醚 (30 mL) 为提取溶剂对溶液体系进行萃取, 萃取 3 次后将上层有机相置于硫酸钠体系上进行干燥处理, 过滤后对所得黄色溶液旋转蒸发处理, 得到黄色黏稠液待用。

将 5-硝基水杨醛 (5.94 g, 32.4 mmol) 溶解于无水乙醇 (40 mL) 中, 置于 100 mL 三口烧瓶内, 将冷凝管与恒压漏斗组装至三口烧瓶上, N<sub>2</sub> 下加热到 85 °C 后搅拌溶解, 将上述制得的黄色黏稠液加入到恒压漏斗中, 缓慢滴加到反应体系中, 回流条件下反应 6 h 后将反应体系冷却至室温, 取出反应液通过减压抽滤, 旋转蒸发后, 取出多余未反应物放入烘箱中在 50 °C 下干燥 10~12 h, 得到紫色固体产物 SP-OH 9.93 g, 产率为 87.1%。

### 1.2.2 CPHs 的制备

称取 CMC 与 CNC [ $m(\text{CMC}) : m(\text{CNC})=3 : 2$ ] 粉末共 1.0 g, 将其溶解在 19 mL [NaOH (1.2 g) / 尿素 (2.0 g) / 去离子水 (15.8 mL)] 混合溶液中, 静置在 -15 °C 下冷冻 4 h; 接着, 缓慢加入 1 mL SP-OH 丙酮溶液 (质量浓度 0.05 g/mL), 搅拌均匀后倒入直径 5 cm 的圆形模具中, 并置于冰水浴中; 然后, 缓慢滴入用量 (以 CMC、CNC 及 SP-OH 总质量计, 下同) 12% 的 ECH, 升温至 60 °C, 避光反应 2 h 后, 从模具中取出样品, 将其静置在去离子水中以洗去样品中残余的未反应物。每隔 4 h 换 1 次去离子水, 直至体系 pH=7, 然后将其在 50 °C 烘箱中干燥 12 h 后取出, 制得 ECH 用量为 12% 的 CPHs, 命名为 CPHs-12。

其余产物的制备方法同上, 只需改变 ECH 的用量, 将 ECH 的用量为 13%、15%、18% 和 21% 制得的产物分别命名为 CPHs-13、CPHs-15、CPHs-18 和 CPHs-21。

### 1.2.3 光致变色棉织物的制备

#### 1.2.3.1 浸轧整理

裁剪同等大小质量为 0.4 g 棉织物, 洗涤干净后, 备用。

使用超声波材料乳化分散器将 5.0 g CPHs 超声分散到 5.0 g 去离子水中 (CPHs 质量分数 50%), 形成 CPHs 微凝胶溶液, 再对单片棉织物进行二浸二轧, 单次浸泡 30 min, 带液率为 70%~80%, 在连续式定型烘干机中 80 °C 焙烘 3 min, 得到光致变色

棉织物, 命名为 CPHs-浸轧。

使用 10 mL 纯 SP-OH 乙醇分散液 (质量浓度 0.05 g/mL) 代替 CPHs 微凝胶溶液, 经上述工艺过程, 制得棉织物记命名为 SP-OH-浸轧。

使用 10 mL CMC/CNC [ $m(\text{CMC}) : m(\text{CNC})=3 : 2$ ] 微凝胶溶液 (质量浓度 1 g/mL) 代替 CPHs 微凝胶溶液, 经上述工艺过程, 制得的棉织物命名为 CMC/CNC-浸轧。

#### 1.2.3.2 印花整理

裁剪同等大小质量为 0.4 g 棉织物, 洗涤干净后, 备用。

采用 1.2.3.1 节制备的 CPHs 微凝胶溶液, 与 1.0 g 海藻酸钠 (为 CPHs 微凝胶溶液质量的 10%) 共混制得整理色浆 11.0 g。然后, 使用丝网印刷法对单片棉织物进行印花整理, 在连续式定型烘干机中 80 °C 下焙烘 3 min, 得到光致变色棉织物, 命名为 CPHs-印花。

分别采用 1.2.3.1 节中的 10 mL 纯 SP-OH 乙醇分散液、10 mL CMC/CNC 微凝胶溶液代替上述过程中的 CPHs 微凝胶溶液, 经上述工艺过程, 制得的棉织物分别命名为 SP-OH-印花、CMC/CNC-印花。

## 1.3 表征方法与性能测试

### 1.3.1 表征方法

将 CPHs 在去离子水中浸泡 48 h, 去除水凝胶中的未反应物, 在 -80 °C 下真空冷冻干燥 24 h, 得到 CPHs 粉末。

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法测试, 波数范围 4000~500 cm<sup>-1</sup>。SEM 和 EDS 测试: 将 CPHs 粉末和光致变色棉织物粘贴在导电胶上, 在真空环境下进行喷金, 在加速电压 2.00 kV 下观察 CPHs 及织物的微观表面形貌, 并在 10.00 kV 电压下测试样品表面元素分布。

### 1.3.2 性能测试

#### 1.3.2.1 CPHs 外观完整度及透明度

将 CPHs 置于去离子水中, 直至体系 pH=7, 观察经溶胀后 CPHs 外观完整度、颜色均匀性及透明度变化, 其中, 能够保持良好的稳定性, 不发生破裂, 则视为完整性较好; 经 48 h 溶胀后, CPHs 各部分颜色分布比较均一, 则视为颜色均匀性较好。可透过 CPHs 观测到背景网格视为透明度较好。

#### 1.3.2.2 CPHs 变色性能测试

分别使用紫外光和可见光照射 CPHs, 采用数码相机对其外观颜色变化进行拍照记录。使用紫外-可见分光光度计在 190~800 nm 范围内对 CPHs 进行光谱扫描。

#### 1.3.2.3 CPHs 交联程度的测试

将 CPHs 置于 50 °C 烘箱中烘干 12 h, 称量烘干

后 CPHs 质量 ( $m_1$ , g); 之后, 在室温下将烘干的 CPHs 置于 50 mL 去离子水中浸泡 48 h, 期间保证去离子水容量保持在 50 mL, 一段时间后取出, 去除表面残留的水分后称量质量 ( $m_2$ , g), CPHs 的溶胀率 (SR, %) 通过  $SR/\% = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100$  计算。每个实验数据点测量 3 次, 结果取平均值。

以上述方法完全测试完成后作为 1 次干燥-溶胀次数, 直至 CPHs 物理结构出现破碎、破裂无法继续测试为止, 记录 CPHs 的干燥-溶胀循环次数<sup>[19]</sup>。

### 1.3.2.4 光致变色棉织物性能的测试

使用全自动单一纤维接触角仪测量一滴水 (约 5  $\mu$ L) 滴到棉织物表面时的水接触角, 分别记录紫外灯和可见光照射后棉织物表面的水接触角, 从而评价变色前后棉织物表面亲疏水性。使用染色牢度摩擦测试仪测试光致变色棉织物的耐摩擦牢度, 根据 GB/T 18886—2019 对棉织物进行评级。将光致变色棉织物置于紫外光下进行照射直至颜色无明显变化后, 使用爱色丽分光测色仪测试光致变色棉织物的颜色深度 ( $K/S$  值), 接着置于可见光下照射一定时间, 待颜色不再变化时, 测其  $K/S$  值, 此为可逆变色 1 次。重复上述过程, 直至棉织物在紫外光和可见光照射下不再发生可逆变色为止, 记录可逆循环次数, 同时将记录的数值作折线图, 评价样品的耐光疲劳性。配制质量浓度为 2 g/L 皂洗液, 在 98  $^{\circ}$ C 下将光致变色棉织物皂洗 1 h, 冷水冲洗, 烘干, 然后测试样品的耐光疲劳性, 通过对比  $K/S$  值, 以此反映样品的耐皂洗牢度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CPHs 的合成机制

纳米纤维素具有大比表面积、高结晶度、高杨氏模量、超精细结构和高透明性等优异的物化特性, 且表面具有大量的羟基, 易于改性和表面修饰<sup>[20]</sup>。选择 CMC 及 CNC 作为基体, 通过冻融法将两者溶解, 形成均一纤维素体系, 为后续发生充分交联提供条件。在碱性条件下, ECH 一端的环氧基可开环与羟基成醚, 同时脱去另一端的氯原子并与体系内的羟基聚合, 在此条件下, 反应体系会形成 CMC/CNC/SP 的三维网络高聚物, 见图 1a。

将 CMC/CNC/SP 高聚物静置在水溶液中浸泡, CMC 上的羧基与体系内 CNC、CMC/CNC/SP 高聚物上的羟基发生氢键作用, 进一步提升水凝胶的结构稳定性, 直至水溶液的 pH=7, 最终形成以 CMC/CNC 为水凝胶骨架, ECH 为交联单元的水凝胶 CPHs, 见图 1b。CPHs 在经过紫外光照射后, SP-OH 分子会发生开环反应, 由无色螺吡喃 (SP)

正交结构转换为有色部花菁 (MC) 共轭平面结构, 从而实现变色。经可见光照射后, 又会恢复到原本的颜色, 实现可逆光致变色。据文献<sup>[21]</sup>报道, 通过接枝共聚物、改变聚合物空间位阻等改性方法, 实现对聚合物材料的交联程度、结构强度的调控, 交联程度与结构强度的改变会影响内部变色材料结构变换的难易程度, 最终影响变色材料的变色性能。因此, 通过调节 ECH 用量可调控 SP-OH 与 CMC/CNC 之间的作用力及水凝胶三维网络结构的稳定性, 进而实现对 CPHs 变色速率的调节。

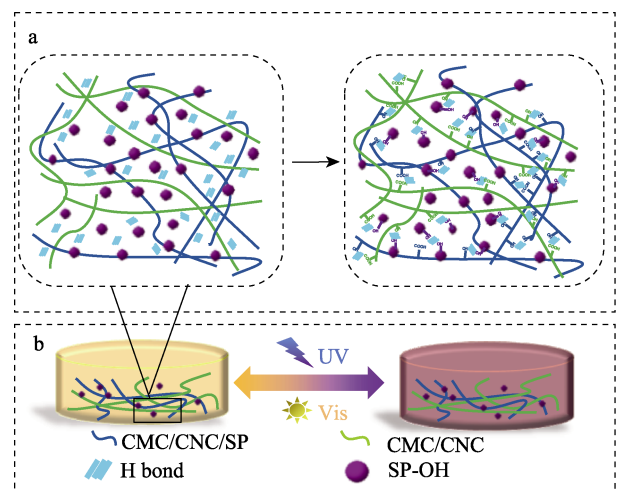


图 1 CPHs 的合成 (a) 及变色机理 (b) 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis (a) and discoloration mechanism (b) of CPHs

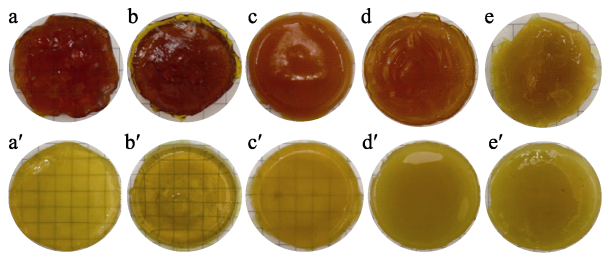
### 2.2 CPHs 的光致变色性能

#### 2.2.1 CPHs 外观完整度及透明度

图 2 为 CPHs 经去离子水浸泡前和浸泡 48 h 后的照片。

从图 2 可以看出, CPHs 在浸泡过程中经可见光照射, 出现明显的颜色变化, 证明了 CPHs 具有光致变色性能。在 ECH 用量较少 (12%、13%) 时, CPHs-12、CPHs-13 水凝胶的整体结构松散, 但水凝胶透明性较好 (图 2a、a' 和图 2b、b'), 这是由于 ECH 交联强度低, 导致网络结构强度较差, 水凝胶结构不稳定; 当 ECH 用量增加到 15%, 在这一过程中 CPHs-15 结构稳定性、外观完整度进一步增强, 且具有较好的透明度 (图 2c、c'), 这是因为, SP-OH 在水凝胶中得到更高分散交联; 当继续增加 ECH 用量到 18% 和 21%, CPHs-18、CPHs-21 透明度明显下降 (图 2d、d' 和图 2e、e'), 但完整度进一步提升, 颜色分布不均匀, 呈现出中心颜色较深, 边缘部分网络结构较松散处颜色明显更浅, 且溶胀能力变差。这是由于 ECH 发生自聚, CPHs 内部交联强度不同, 在 ECH 分布较少的区域处水凝胶网络

结构稳定性差, SP-OH 不能稳定固着于 CPHs 内部, 在去离子水中放置时析出, 导致 CPHs 颜色明显变浅。



a、a'—CPHs-12; b、b'—CPHs-13; c、c'—CPHs-15; d、d'—CPHs-18; e、e'—CPHs-21

图 2 不同 ECH 用量制备的 CPHs 经去离子水浸泡前 (a~e) 和浸泡 48 h 后 (a'~e') 的照片

Fig. 2 Photos of CPHs prepared with different ECH dosages before soaking (a~e) and after soaking for 48 h (a'~e')

### 2.2.2 CPHs 的交联程度

图 3 为 CPHs 在水中浸泡 48 h 后的溶胀率及干燥-溶胀循环次数测试结果。

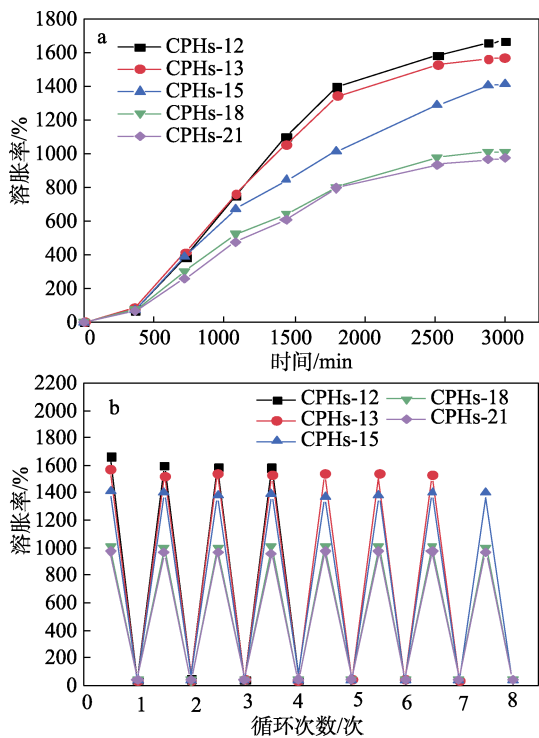


图 3 CPHs 的溶胀率 (a) 及其干燥-溶胀循环次数 (b)  
Fig. 3 Swelling rate of CPHs (a) and number of drying and swelling cycles (b)

从图 3a 可以看出, 当 ECH 用量为 12% 时, CPHs-12 在 3000 min 时的溶胀率可达到 1666%, 随着 ECH 用量的增加, CPHs 溶胀率逐渐下降, CPHs-15、CPHs-18、CPHs-21 的溶胀率分别为 1410%、1013%、973%, 说明 CPHs 内部的结合更加稳固, 化学、物理作用力提高, 整体的交联度增

加。从图 3b 可以看出, CPHs-12 进行 4 次干燥-溶胀循环会出现不可逆的外观破碎情况; 当 ECH 用量增加到 13%、15% 时, CPHs-13 和 CPHs-15 的干燥-溶胀循环次数分别可以增加到 7 和 8 次; ECH 用量继续增加至 18% 和 21%, CPHs-18 和 CPHs-21 的干燥-溶胀循环次数仍只能达到 8 次。结合 2.2.1 节测试结果, 说明 ECH 用量的增加会增加 CPHs 的交联度及内部的作用力, 但过量的 ECH 虽然可以增加 CPHs 的交联度<sup>[22]</sup>, 但并不能进一步改善其干燥-溶胀循环过程中的结构稳定性。

### 2.3 CPHs 的表征

#### 2.3.1 FTIR 分析

图 4 为 CNC、CMC、SP-OH、CPHs 的 FTIR 谱图。

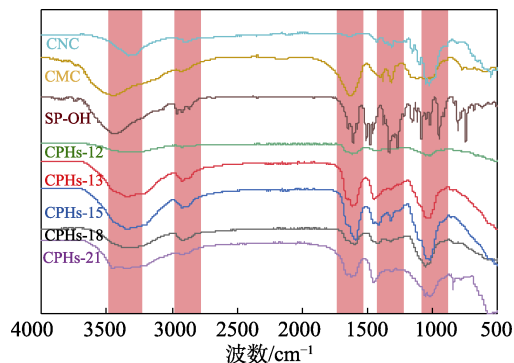


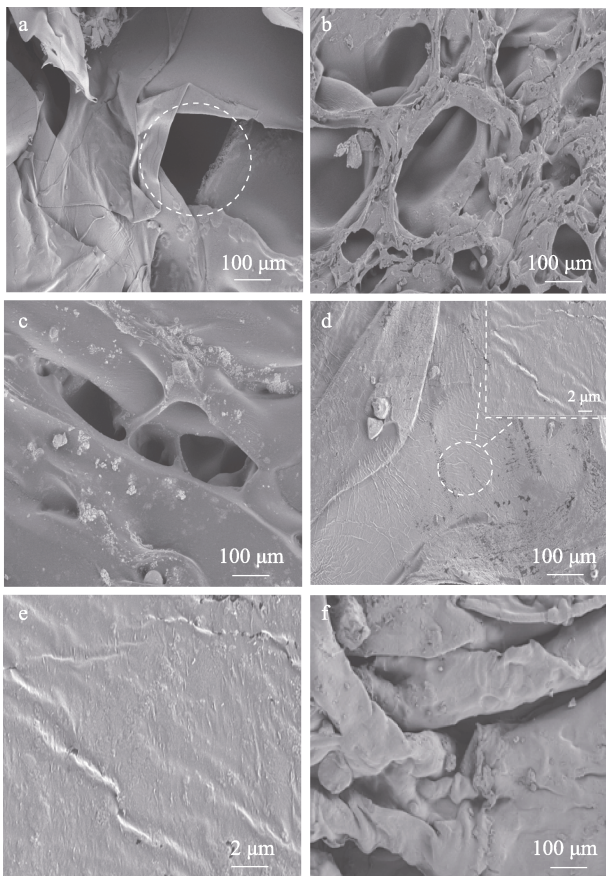
图 4 CNC、CMC、SP-OH、CPHs 的 FTIR 谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of CNC, CMC, SP-OH and CPHs

从图 4 可以看出, 2920、2875、1426 和 1329  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现归属于 SP-OH 中  $-\text{CH}_3$  的反伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰及  $-\text{NO}_2$  的反对称和对称伸缩振动吸收峰。与 CNC、CMC 相比, CPHs 在 1030  $\text{cm}^{-1}$  处出现醚键的特征峰且在 1101  $\text{cm}^{-1}$  处的羟基吸收峰消失<sup>[23]</sup>, 在 1640  $\text{cm}^{-1}$  处出现 CMC 中羧基的吸收峰<sup>[24]</sup>, 且在 780~750  $\text{cm}^{-1}$  处未出现 ECH 中 C-Cl 键的吸收峰, 证明 CMC/CNC/SP 在 ECH 开环作用下成功交联形成了 CPHs。此外, CPHs 在 3350  $\text{cm}^{-1}$  处  $-\text{OH}$  的特征吸收峰宽且强, 发生红移, 表明 CPHs 中 CMC 与 CNC 或者 CMC/CNC/SP 高聚物上羟基有氢键作用<sup>[25]</sup>。对比 5 种 CPHs 可以发现, 随着 ECH 用量的增加,  $-\text{OH}$  (3350  $\text{cm}^{-1}$  处)、SP-OH (2875  $\text{cm}^{-1}$  处) 及交联后新生成的醚键的特征峰 (1030  $\text{cm}^{-1}$  处) 透过率逐渐增大, 当 ECH 用量达到 15% 时, CPHs-15 达到最高透过率, 之后随着 ECH 用量的进一步增加, 上述吸收峰透过率明显衰减, 表明 CPHs 的反应交联程度明显下降。

#### 2.3.2 SEM 和 EDS 分析

图 5 为 5 种 CPHs 的 SEM 图, 图 6 及表 1 为 5 种 CPHs 的 EDS 元素分析结果。

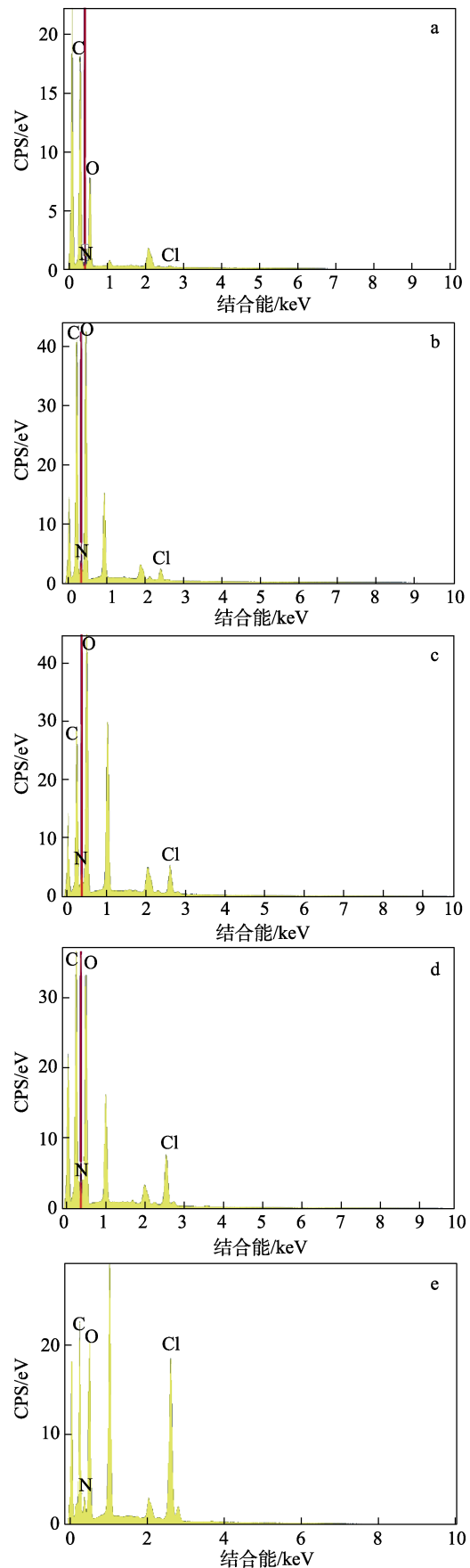
从图 5a 可以看出, CPHs-12 网状结构的空隙很大(如图中虚线内), 内部网络结构较少, 这是由于 ECH 用量较少, 难以将纤维素与螺吡喃形成交联网络结构。随着 ECH 用量的增大, CPHs-13、CPHs-15 的网络状结构致密均匀且孔隙明显变小(图 5b、c)。这是由于 ECH 用量增加后, CPHs 基体中的羟基基团得到了更充分的化学交联。当 ECH 用量为 18% 和 21% 时, CPHs-18 和 CPHs-21 的网络结构消失(图 5d、f), 从图 5d 虚线处的放大图(图 5e)更加明显地看出, CPHs-18 表面孔隙基本消失, 整体交联密度明显增加。这可能是由于过量的 ECH 发生强烈的自聚集现象, 使 CPHs 交联网络链段加长, 交联密度增大, 造成团聚化现象严重<sup>[26]</sup>。



a—CPHs-12; b—CPHs-13; c—CPHs-15; d—CPHs-18; e—图 5d 虚线处放大图; f—CPHs-21

图 5 CPHs 的 SEM 图  
Fig. 5 SEM images of CPHs

从图 6 的元素分布谱图及表 1 的元素质量分数可以看出, CPHs-12 中 N、Cl 元素质量分数仅有 1.60% 和 1.20%, 说明螺吡喃分子与 CPHs 结合较少。随着 ECH 用量 (<18%) 的增大, 水凝胶中 N 元素质量分数逐渐增加, 表明 CPHs 中交联的螺吡喃分子增加。CPHs-21 中 Cl 元素的质量分数明显增大, 达到了 21.44%。



a—CPHs-12; b—CPHs-13; c—CPHs-15; d—CPHs-18; e—CPHs-21

图 6 CPHs 的 EDS 谱图  
Fig. 6 EDS spectra of CPHs

综上, ECH 用量会改变 CPHs 网络结构, 影响其溶胀性和吸水性能, 导致螺吡喃开闭环的空间位阻受限, 进一步影响 CPHs 的光致变色能力。

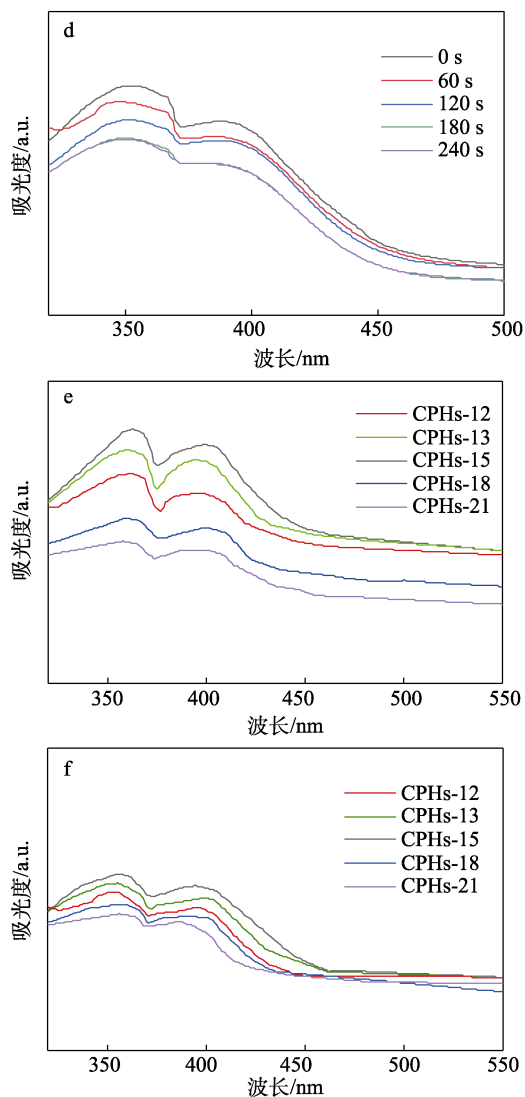
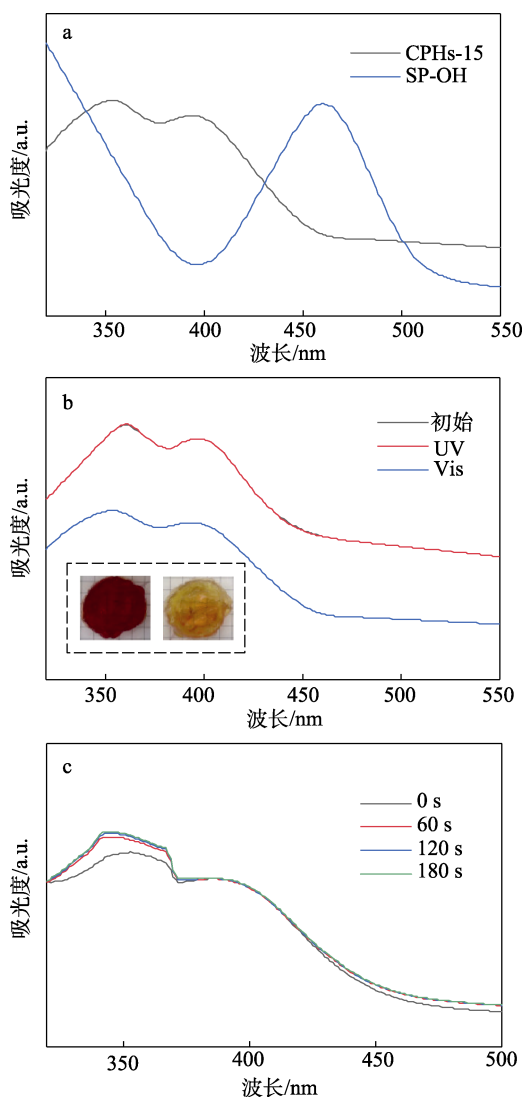
表 1 CPHs 的 EDS 元素表征结果  
Table 1 EDS element characterization results of CPHs

元素	质量分数/%				
	CPHs-12	CPHs-13	CPHs-15	CPHs-18	CPHs-21
N	1.60	6.20	9.32	7.81	7.90
Cl	1.20	2.91	4.85	9.11	21.44

### 2.3.3 UV-Vis 吸收光谱分析

图 7 为 CPHs 的 UV-Vis 吸收光谱。

从图 7a 可以看出, CPHs-15 在 350 和 400 nm 处均出现了明显的吸收峰, SP-OH 在 450 nm 处出现吸收峰, 相较而言, CPHs-15 的特征峰明显蓝移, 这是由 SP-OH 引入 CPHs 后, CPHs 内部大量的氢键作用及空间位阻变化导致的<sup>[13]</sup>。



插图为 CPHs-15 经 UV (左)、Vis (右) 照射 180 s 后的外观图  
图 7 CPHs-15 和 SP-OH 的 UV-Vis 吸收光谱 (a); CPHs-15 经 UV、Vis 照射 180 s 后的 UV-Vis 吸收光谱 (b); CPHs-15 经 UV 照射 (c)、Vis 照射 (d) 不同时间的 UV-Vis 吸收光谱; CPHs 经 UV (e)、Vis (f) 照射 180 s 后的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of CPHs-15 and SP-OH (a); UV-Vis absorption spectra of CPHs-15 after 180 s irradiation by UV and Vis (b); UV-Vis absorption spectra of CPHs-15 after UV irradiation (c) and Vis irradiation (d) at different times; UV-Vis absorption spectra of CPHs after irradiation by UV (e) and Vis (f) for 180 s

从图 7b 可以看出, 初始制得的 CPHs-15 一直在避光环境下, 吸光度达到最大值, 经 180 s 的可见光照射后, 吸光度明显下降; 再进行 180 s 的紫外光照射后, CPHs-15 的吸光度又恢复到初始最大值。从图 7b 插图也可以看出, CPHs-15 经 UV 和 Vis 照射后, 颜色从紫红色变为淡黄色, 发生明显的颜色变化。结合 EDS 及 FTIR 结果, 进一步验证了 SP-OH 在水凝胶中具有较高的光响应性, 表明 CPHs

具有优秀的可逆光致变色性。

从图 7c、d 可以看出,经紫外光照射后,CPHs-15 吸光度明显上升,光响应性在被照射 120 s 左右达到最大值,继续照射无明显变化(图 7c);当经可见光照射后,CPHs-15 逐渐褪色,吸光度明显下降,光响应在 180 s 左右达到最小值,继续照射下吸光度不再下降(图 7d)。这表明 CPHs-15 具有较快的光致变色响应性。

从图 7e 可以看出,经紫外光照射 180 s 后,随着 ECH 用量的增加(12%~15%),CPHs 的吸光强度逐渐增高;当 CPHs 用量为 15%时,CPHs-15 的吸光度达到最高,继续提高 ECH 用量至 18%和 21%,CPHs-18 和 CPHs-21 的吸光度会出现明显下降。将紫外光照射后的 CPHs 经可见光照射 180 s 后,随着 ECH 用量的增加(12%~15%),CPHs 的吸光度仍呈现先增大后减小的趋势,但吸光度均明显变小;继续增加 ECH 用量至 18%和 21%,CPHs-18 和 CPHs-21 的吸光度无明显变化(图 7f)。这是因为,适当的 ECH 用量有助于 CPHs 内网络结构交联,SP-OH 在 CPHs 中可以得到高度的分散交联,使 CPHs 整体的光致变色能力提高;但当 ECH 用量过多,ECH 的自聚集及过强的作用力导致 SP-OH 组分不能得到很好的交联,所以 CPHs 光致变色能力明显下降。

### 2.4 光致变色棉织物的构筑及性能

图 8 为 CPHs-15 在光致变色棉织物上界面构筑机理示意图。

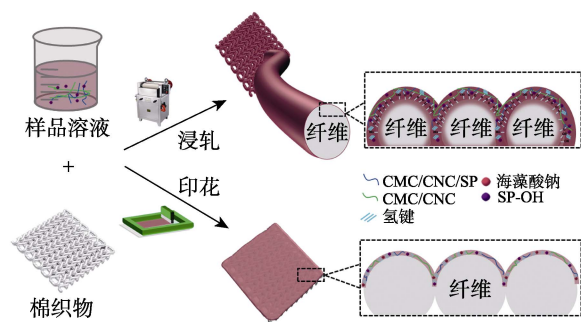


图 8 CPHs-15 在光致变色棉织物上界面构筑机理示意图  
Fig. 8 Schematic diagram of interface construction mechanism of CPHs-15 on photochromic cotton fabric

从图 8 可以看出,印花整理时,印花色浆通过刮涂整理在棉织物表面,利用海藻酸钠物理黏附作用将 CPHs-15 固着在棉织物表面。在色浆中由于 CPHs-15 先与海藻酸钠发生氢键作用,所以刮涂后 CPHs-15 与织物的氢键作用弱,两者产生的缩合反应、氢键作用力只停留于棉织物表面。与印花整理相比,在浸轧整理中,由于 CPHs-15 溶液的亲水性强,所以与棉织物亲和力强,同时在轧辊的挤压力

下,一部分渗透到纤维表面,一部分在棉织物表面,在预烘和高温焙烘下,一方面,CPHs-15 上羟基与棉织物表面的羟基发生缩合<sup>[19]</sup>及氢键作用,从而与棉织物稳定结合;另一方面,水凝胶在棉织物纤维表面形成涂层,从而构筑形成光致变色棉织物。

图 9 为采用浸轧和印花整理获得的光致变色织物以及经皂洗后的 SEM 图,表 2 样品经 EDS 测试的 N、Cl 元素质量分数。

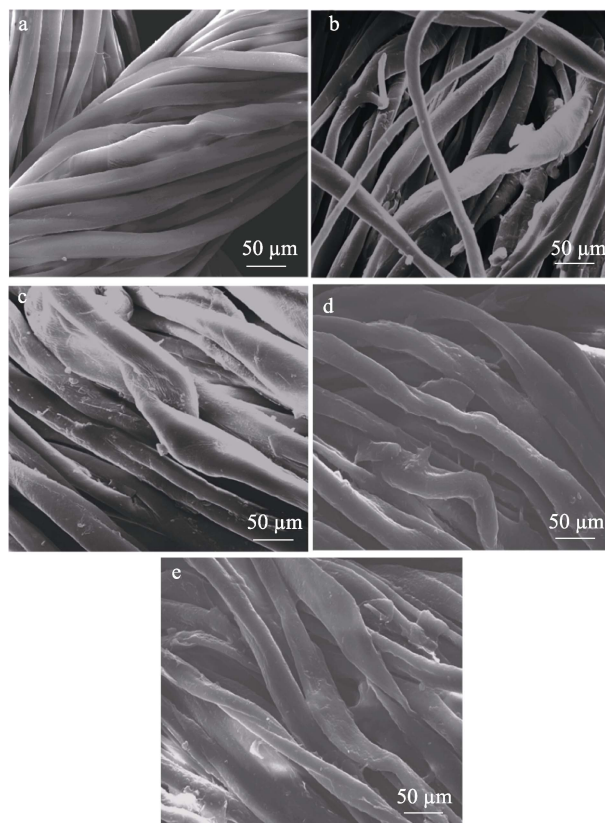


图 9 原棉织物的 SEM 图(a);CPHs-15-浸轧皂洗前(b)、后(c)及 CPHs-15-印花皂洗前(d)、后(e)的 SEM 图

Fig. 9 SEM image of raw cotton fabric (a); SEM images of CPHs-15 dipped cotton fabric before (b) and after (c) soaping as well as printed CPHs-15 dipped cotton fabric before (d) and after (e) soaping

从图 9 可以看出,原棉织物的纤维表面比较光滑(图 9a);经 CPHs-15-浸轧(图 9b)和 CPHs-15-印花(图 9d)的纤维表面有出现明显的包覆黏连物,说明棉织物水凝胶在棉织物表面成功构筑。CPHs-15-浸轧皂洗后(图 9c)和 CPHs-15-印花皂洗后(图 9e)棉织物表面的 CPHs-15 整理剂均出现一定程度的脱落,纤维表面仍有层状包裹但表面部分区域呈现出碎片化。

从表 2 可以看出,原棉织物上 N 和 Cl 的质量分数都很低(0.55%和 0.12%),CPHs-15-浸轧中 N 和 Cl 的质量分数分别提高到 8.53%和 1.88%;

CPHs-15-印花中 N 和 Cl 的质量分数分别提高到 1.74% 和 0.80%。浸轧整理效果明显优于印花整理。皂洗后, CPHs-15-浸轧中 N 和 Cl 的质量分数分别

降低到 6.72% 和 1.11%, 同比降低 1.81% 和 0.77%; CPHs-15-印花中 N 和 Cl 的质量分数分别降低到 0.67% 和 0.38%, 同比降低 1.07% 和 0.42%。

表 2 原棉织物、CPHs-15-浸轧皂洗前后和 CPHs-15-印花皂洗前后 EDS 元素表征结果

Table 2 EDS elements characterized results of raw cotton fabric and CPHs-15 after dipping and printing respectively before soaping and after soaping

元素	质量分数/%				
	原棉织物	CPHs-15-浸轧皂洗前	CPHs-15-浸轧皂洗后	CPHs-15-印花皂洗前	CPHs-15-印花皂洗后
N	0.55	8.53	6.72	1.74	0.67
Cl	0.12	1.88	1.11	0.80	0.38

综上所述, 经皂洗后的浸轧整理后的棉织物其大部分 CPHs-15 仍能附着在纤维上, 而印花整理织物皂洗牢度较差, 皂洗后 CPHs-15 出现明显损耗至基本消失。











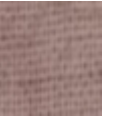

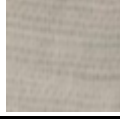
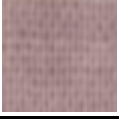
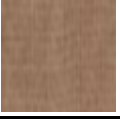
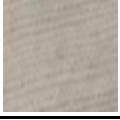

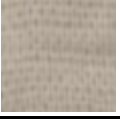
表 3 为采用浸轧和印花获得的光致变色棉织物经 180 s 紫外光、可见光照射后的变色外观。

从表 3 可以看出, CMC/CNC-浸轧和 CMC/CNC-印花的织物外观接近白色, 经紫外光、可见光照射后的颜色无差别。SP-OH-浸轧经紫外光照射后呈现深紫色, 经可见光照射后呈现淡粉色; SP-OH-印花的表观色深值明显劣于 SP-OH-浸轧。CPHs-15-浸轧

经紫外光照射后呈现紫红色, 经可见光照射后呈现淡黄色, 具有明显的光致变色能力; CPHs-15-印花经紫外光照射后呈现淡黄色, 经可见光照射后呈现白色, 变色性能均低于 CPHs-15-浸轧。这是因为, 印花色浆中海藻酸钠作为增稠剂起到明显的增稠效果, 同时海藻酸钠通过氢键作用与 CPHs-15 组分之间产生了空间位阻, 使光致变色组分与棉织物的氢键作用变弱, 导致 CPHs-15 中交联的螺吡喃组分发生开、闭环结构变化时产生更大的空间位阻, 大幅度增加变色难度。因此, CPHs-15-印花颜色变化不明显。

表 3 光致变色棉织物经 UV、Vis 照射 180 s 后照片

Table 3 Photos of photochromic cotton fabric after 180 s of UV and Vis irradiation

照射处理	浸轧整理			印花整理		
	CMC/CNC-浸轧	SP-OH-浸轧	CPHs-15-浸轧	CMC/CNC-印花	SP-OH-印花	CPHs-15-印花
照射前						
UV 照射						
Vis 照射						

光致变色棉织物皂洗前后的可逆变色循环测试可以反映光致变色棉织物的耐光疲劳性<sup>[26]</sup>。图 10 为光致变色棉织物皂洗前后耐光疲劳性测试结果。

从图 10a 可以看出, 光致变色棉织物的  $K/S$  值的大小顺序依次为 CPHs-15-浸轧>SP-OH-浸轧>CPHs-15-印花>SP-OH-印花, 说明浸轧整理后得到的棉织物光致变色能力均优于印花整理, 且 CPHs-15 整理比 SP-OH 整理表现出更好的色深值。这是因为, 一方面, 在制备色浆的过程中水凝胶本身的亲水性受其他助剂影响而下降; 另一方面, 引入的海藻酸钠

通过物理黏附及其与螺吡喃之间的氢键作用限制了 SP-OH 的开闭环, 导致浸轧整理效果整体优于印花整理。此外, CPHs-15-浸轧和 CPHs-15-印花可以经过 10 次可逆变色循环,  $K/S$  值变化保持稳定, 而 SP-OH-浸轧和 SP-OH-印花在第 6~7 次循环后出现了明显的吸光度下降。

从图 10b 可以看出, 四类光致变色棉织物的吸光度均有所下降, 其中 CPHs-15-浸轧仍能保持良好的可逆光致变色循环, 10 次可逆变色循环后仍具有稳定的  $K/S$  值变化, CPHs-15-印花的可逆光致变循环能力

略微下降,在 8~9 次循环后  $K/S$  值变化幅度略微降低, SP-OH-浸轧、SP-OH-印花的可逆光致变色循环能力均出现明显下降,在 6~7 次循环后,  $K/S$  值经 UV、Vis 照射前后变化幅度明显降低。结合图 9 的结果可知,浸轧整理得到的棉织物其结合能力更加稳定,印花整

理的棉织物因海藻酸钠本身不具有耐洗性,导致皂洗后整理剂与棉织物结合力下降,因此可逆光致变色循环能力降低。CPHs-15 整理的棉织物皂洗后可逆光致变色循环能力均优于 SP-OH 整理棉织物,这是由于微凝胶体系在整理过程中有效保护了 SP-OH 组分。

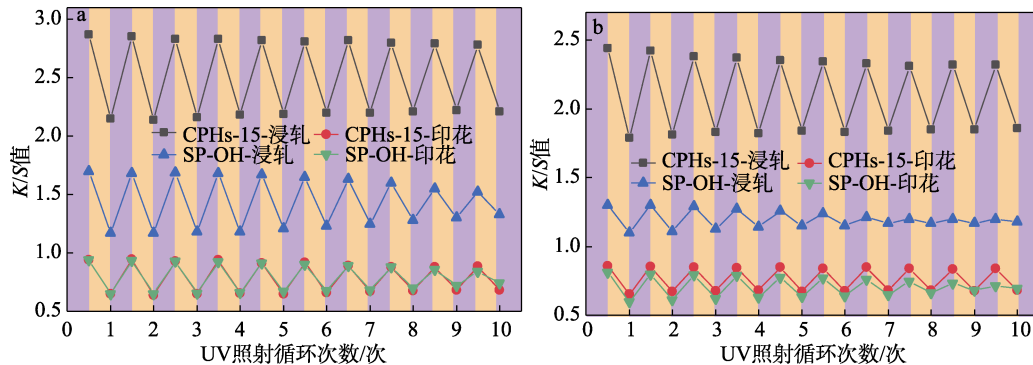


图 10 CPHs-15-浸轧、CPHs-15-印花, SP-OH-浸轧、SP-OH-印花皂洗前 (a) 和皂洗后 (b) 的耐光疲劳性能  
Fig. 10 Light fatigue resistance of CPHs-15-dipping, CPHs-15-printing, SP-OH-dipping, SP-OH-printing before (a) and after (b) soaping

表 4 为对皂洗前、后的织物分别进行 10 次光致变色循环后的外观结果。

从表 4 可以看出,光致变色棉织物经 10 次光致变色循环后,其外观变化呈现的色深颜色及变化趋势与图 10 的  $K/S$  值呈现的趋势一致,其中 CPHs-15-浸轧在皂洗前、后经过多次光致变色循环后,仍具有明显色深变化; SP-OH-浸轧在皂洗前经 10 次光致变色循环后,仍具有色深变化,但皂洗后色深变化幅度明显降低; CPHs-15-印花经多次光致变色循环后色深变化幅度明显下降,皂洗后经多次光致变色循环色深基本不再发生变化; SP-OH-印花皂洗前经多次光致变色循环照射后色深明显下降,但仍能观察到变色,皂洗后经多次光致变色循环测试后,循环前后基本不再发生色深变化。结合 EDS 测试结

果(图 6,表 1、2)及  $K/S$  值(图 10)分析,CPHs-15-浸轧中 CPHs-15 与棉织物具有良好的结合能力,表现出良好的可逆光致变色能力及耐皂洗牢度,而 CPHs-15-印花由于 CPHs-15 只与棉织物表面浅层结合,导致多次光致变色循环后颜色变化明显下降,且海藻酸钠本身的耐洗性导致其皂洗牢度较差。

表 5 为不同光致变色棉织物的色牢度测试结果。

从表 5 可以看出,浸轧、印花两种整理方式得到的棉织物耐摩擦牢度无明显区别。其中,经 SP-OH-浸轧、SP-OH-印花的摩擦色牢度稳定在 3~4 级,皂洗前后其干、湿摩擦牢度均比较稳定;而 CPHs-15-浸轧、CPHs-15-印花耐干湿摩擦色牢度得到明显提升,稳定在 4~5 级,棉织物更具有耐久性,能够在摩擦、磨损等条件下保持稳定的颜色。

表 4 光致变色棉织物经 10 次可逆变色循环后 UV、Vis 照射 180 s 后照片

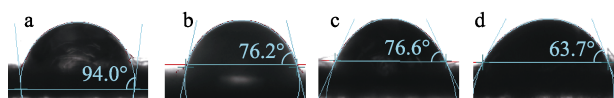
Table 4 Photos of photochromic cotton fabrics after 180 s of UV and Vis irradiation after 10 reversible colorization cycles

照射处理	皂洗前				皂洗后			
	SP-OH-浸轧	SP-OH-印花	CPHs-15-浸轧	CPHs-15-印花	SP-OH-浸轧	SP-OH-印花	CPHs-15-浸轧	CPHs-15-印花
照射前								
UV 照射								
Vis 照射								

表 5 光致变色棉织物皂洗前后摩擦色牢度  
Table 5 Rubbing color fastness of photochromic cotton fabrics before and after soaping

指标	摩擦色牢度/级							
	皂洗前				皂洗后			
	CPHs-15-浸轧	CPHs-15-印花	SP-OH-浸轧	SP-OH-印花	CPHs-15-浸轧	CPHs-15-印花	SP-OH-浸轧	SP-OH-印花
干摩	5	4~5	4	4	4~5	4~5	4	4
湿摩	4	4	3	3~4	4	4	3	3~4

螺吡喃化合物在开闭环时, 其结构变化也会影响水凝胶亲疏水性的改变, 进而赋予基材一定的表面性质。图 11 为 CMC/CNC-浸轧, CPHs-15-浸轧经可见光、紫外光照射后的水接触角测试结果。



a—CMC/CNC-浸轧; b—CPHs-15-浸轧; c—CPHs-15-浸轧经 Vis 照射; d—CPHs-15-浸轧经 UV 照射

图 11 棉织物的水接触角

Fig. 11 Water contact angle of cotton fabrics

从图 11 可以看出, CMC/CNC-浸轧的水接触角平均为  $94.0^\circ$  (图 11a), CPHs-15-浸轧的水接触角平均为  $76.2^\circ$  (图 11b)。CPHs-15-浸轧经可见光照射后的水接触角为  $76.6^\circ$  (图 11c), 亲水性明显提高。CPHs-15-浸轧经紫外光照射 180 s 后的水接触角为  $63.7^\circ$  (图 11d), 表明紫外光相比于可见光更能改善 CPHs 整理棉织物的水润湿性能。原因在于, 棉织物上附着的螺吡喃分子在经紫外光照射后会从疏水的 SP (双键) 转变为亲水的 MC (单键) 结构, 导致水接触角变小, 棉织物亲水性增强, 因此, CPHs 不仅可以赋予棉织物良好的变色性能, 还可以使整理后的棉织物具有亲水性, 避免涂层整理对棉织物原本优异亲水性的影响。

### 3 结论

以纳米纤维素 (CNC)、羧甲基纤维素 (CMC) 为水凝胶基体, 引入光致变色羟基螺吡喃化合物 SP-OH, 通过环氧氯丙烷 (ECH) 的交联作用, 制备出一类纤维素基光致变色水凝胶 (CPHs)。

(1) 通过改变 ECH 用量, 可调控 CPHs 的交联密度、透明度及变色性能。当 ECH 用量为 15% 时, CPHs-15 展现出更好的光致变色能力和干燥-溶胀循环能力: 经紫外光照射后, CPHs-15 吸光度明显上升, 光响应性在被照射 120 s 达到最大值; 当经可见光照射后, CPHs-15 逐渐褪色, 吸光度明显下降, 光响应在 180 s 达到最小值。CPHs-15 结构稳定、外观完整, 具有较好的透明度; 48 h 溶胀率为 1410%, 干燥-溶胀循环次数为 8 次。

(2) 将 CPHs-15 作为织物整理剂通过浸轧、印花两种方式整理到棉织物上, 与 CPHs-15-印花相比, CPHs-15-浸轧经紫外/可见光照射后出现从紫红色到淡黄色的明显颜色变化, 在 2~3 min 内可以实现快速着色褪色, 经 10 次光致变色循环后仍具备光致变色能力, 且皂洗后的光致变色棉织物仍具有光致变色循环能力

(3) CPHs-15-浸轧耐干、湿摩擦牢度稳定在 4~5 级。CPHs-15-浸轧经紫外光照射变色后, 可提升棉织物表面的亲水性, 水接触角可减少到  $63.7^\circ$ 。

本文为新型光致变色材料、水凝胶织物整理剂及智能化变色织物的开发提供思路和参考。

### 参考文献:

- [1] KORTEKAAS L, BROWNE W R. The evolution of spiropyran: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(12): 3406-3424.
- [2] LING Z W, LIU K, ZOU Q, *et al.* Continuous and rapid fabrication of photochromic fibers by facilely coating tungsten oxide/polyvinyl alcohol composites[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(50): 28581-28587.
- [3] AYAZI-YAZDI S, KARIMI L, MIRJALILI M, *et al.* Fabrication of photochromic, hydrophobic, antibacterial, and ultraviolet-blocking cotton fabric using silica nanoparticles functionalized with a photochromic dye[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2016, 108(5): 856-863.
- [4] SUN M Y, LYU J C, XU H, *et al.* Smart cotton fabric screen-printed with viologen polymer: Photochromic, thermochromic and ammonia sensing[J]. *Cellulose*, 2020, 27(5): 2939-2952.
- [5] SHEN X Y, HU Q, GE M Q. Fabrication and characterization of multi stimuli-responsive fibers via wet-spinning process[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 250: 119245.
- [6] DU Y X, DU W Y, LIN D B, *et al.* Recent progress on hydrogel-based piezoelectric devices for biomedical applications[J]. *Micromachines*, 2023, 14(1): 914-938.
- [7] SUN X, QIN Z H, YE L, *et al.* Carbon nanotubes reinforced hydrogel as flexible strain sensor with high stretchability and mechanically toughness[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122832.
- [8] QIN Z H, SUN X, YU Q Y, *et al.* Carbon nanotubes/hydrophobically associated hydrogels as ultrastretchable, highly sensitive, stable strain and pressure sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 4944-4953.
- [9] CUI T T, YU J F, WANG C F, *et al.* Micro-gel ensembles for accelerated healing of chronic wound via pH regulation[J]. *Advanced Science*, 2022, 9: 2201254.
- [10] LIU X M, DOU G, LI Z H, *et al.* Hybrid biomaterial initiates refractory wound healing via inducing transiently heightened inflammatory responses[J]. *Advanced Science*, 2022, 9: 2105650.
- [11] COOK M T, HADDOW P, KIRTON S B, *et al.* Hybrid polymers

- exhibiting lower critical solution temperatures as a route to thermoreversible gelators for healthcare[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(8): 2008123.
- [12] LI J, MA Q Y, XU Y, *et al.* Highly bidirectional bendable actuator engineered by LCST-UCST bilayer hydrogel with enhanced interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(49): 55290-55298.
- [13] XIAO X Z, YANG G Q, CHEN A B, *et al.* Multi-responsive chromatic hydrogel exhibiting reversible shape deformations[J]. *Dyes and Pigment*, 2022, 204: 110364.
- [14] LONG S J, YE Z H, JIN Y Q, *et al.* High-performance photochromic hydrogels for rewritable information record[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42: 2000701.
- [15] PARDO A, GÓMEZ-FLORIT M, BARBOSA S, *et al.* Magnetic nanocomposite hydrogels for tissue engineering: Design concepts and remote actuation strategies to control cell fate[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(1): 175-209.
- [16] HUANG X M, AO X, YANG L H, *et al.* Preparation and properties of cellulose nanocrystal-based ion-conductive hydrogels[J]. *RSC Advances*, 2023, 13: 527-533.
- [17] LI C Y, ZHENG S Y, HAO X P, *et al.* Spontaneous and rapid electro-actuated snapping of constrained polyelectrolyte hydrogels[J]. *Science Advances*, 2022, 8: eabm9608.
- [18] SHIRAIISHI Y, ITOH M, HIRAI T. Thermal isomerization of spiropyran to merocyanine in aqueous media and its application to colorimetric temperature indication[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(41): 13737-13745.
- [19] LI W H (李维浩), LIU J (刘杰), SUN Z B (孙治斌), *et al.* Preparation and properties of GO/CNC/PVA composite hydrogels[J]. *Basic Sciences Journal of Textile Universities (纺织高校基础科学学报)*, 2022, 35(4): 45-51.
- [20] ZHANG F (张帆), TAO H R (陶浩然), MAO Y C (毛钺程), *et al.* Research progress on nanocellulose-based inorganic composite antibacterial films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(6): 1081-1088.
- [21] YAO X, LIU J J, YANG C H, *et al.* Hydrogels: Hydrogel paint[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(39): 1971276.
- [22] SHU L, WANG Z G, ZHANG X F, *et al.* Highly conductive and anti-freezing cellulose hydrogel for flexible sensors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 230: 123425.
- [23] ZHANG F, SONG B Y, LI Y L, *et al.* Breathability and moisture permeability of cellulose nanocrystals hollow microsphere coatings for PET fabrics[J]. *Polymers*, 2022, 14(24): 5345.
- [24] LI M Q, CHEN C M, SUN G H, *et al.* Effect of the epichlorohydrin grafting of starch on its pyrolysis behavior and mechanism[J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35(4): 452-458.
- [25] LIU Z M, ZHANG S F, GAO C, *et al.* Temperature/pH-responsive carboxymethyl cellulose/poly(*N*-isopropyl acrylamide) interpenetrating polymer network aerogels for drug delivery systems[J]. *Polymers*, 2022, 14(8): 1578.
- [26] HE J (何劲), CHEN L (陈莉), LIU Y S (刘玉森). Preparation and properties of pH-responsive color-changing fabrics[J]. *Journal of Xi'an Polytechnic University (西安工程大学学报)*, 2020, 34(4): 1-6.

(上接第 202 页)

- [5] CAO J L, HUANG Z, WANG C X. Natural printed silk substrate circuit fabricated *via* surface modification using one step thermal transfer and reduction graphene oxide[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 177-185.
- [6] ZHANG H X, CAO J D, WU W, *et al.* Layer-by-layer assembly of graphene oxide on viscose fibers for the fabrication of flexible conductive device[J]. *Cellulose*, 2016, 23(6): 3761-3770.
- [7] ZHANG Y (张勇). Antibacterial property of graphene oxide chitosan modified cotton nonwoven[J]. *Shanghai Textile Science & Technology (上海纺织科技)*, 2021, 49(3): 30-33.
- [8] HU X L (胡希丽), TIAN M W (田明伟), QU L J (曲丽君). Electrical conductivity of cotton fabric finished with graphite oxide/chitosan *via* layer-by-layer self-assembly[J]. *China Dyeing & Finishing (印染)*, 2015, 41(18): 1-5.
- [9] LOU T F (楼婷飞), GAO X H (高晓红), CAI X B (蔡小斌), *et al.* Property study on reduced graphene oxide modified cotton fabric[J]. *Cotton Textile Technology (棉纺织技术)*, 2022, 50(4): 1-5.
- [10] TU L (涂莉), MENG J G (孟家光). Research progress on wrinkle-resistant finishing of cotton fabric[J]. *Progress in Textile Science & Technology (纺织科技进展)*, 2018(6): 9-11.
- [11] HU X L (胡啸林). Study on crease-resistant finishing of silk fabric with glyoxal[J]. *Journal of Silk (丝绸)*, 2010(4): 14-16.
- [12] SUKHISHVILI S A, GRANICK S. Layered, erasable polymer multilayers formed by hydrogen-bonded sequential self-assembly[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(1): 301-310.
- [13] 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*, 2023, 288: 116159.
- [14] FAN Z J, WANG K, WEI T, *et al.* An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum power[J]. *Carbon*, 2010, 48(5): 1670-1692.
- [15] GUO M C (郭妙才), HEI Y W (黑艳伟), LI B T (李斌太), *et al.* Structure, mechanical property, electrical conductivity and lightning strike damage behavior of graphene/carbon nanotube co-modified CFRPs[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2022, 39(9): 4354-4365.
- [16] YANG Y S (杨云裳), ZHANG B (张彬), ZHANG Y P (张应鹏). Preparation and application research in composite of graphene oxide[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2013, 42(6): 1138-1141.
- [17] CHEN J (陈洁), SUN J (孙健), HU Y Y (胡勇有). Recent advances in microbial fuel cells with graphene-modified electrodes and the antibacterial activity of graphene[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)*, 2016, 36(2): 387-397.
- [18] HU J Q, ZHAO Y H, MENG Y, *et al.* Long-lasting antimicrobial activity achieved through the synergy of graphene oxide and cuprous oxide coating on PET fabrics[J]. *Synthetic Metals*, 2022, 286: 117033.
- [19] TIAN H B (田惠博), ZHANG Q (张强), YAN Y (闫岩), *et al.* Preparation and antibacterial properties of Ag/graphene composite coating[J]. *Journal of Jilin University (Science Edition) (吉林大学学报: 理学版)*, 2020, 58(2): 403-409.
- [20] ZUO D Y, LI G, LING Y, *et al.* Durable UV-blocking property of cotton fabrics with nanocomposite coating based on graphene oxide/ZnO quantum dot *via* water-based self-assembly[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(7): 1837-1843.
- [21] WANG S D, WANG K, QIAN M, *et al.* Fabrication of the multifunctional durable silk fabric with synthesized graphene oxide nanosheets[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 23(6): 100893.