

基于静电纺丝技术的防水透湿微纳米纤维膜研究进展

朱豆豆^{1,2}, 付少海^{1,2}, 张继超^{*1,2}

(1. 江南大学 江苏省纺织品数字喷墨印花工程技术研究中心, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:防水透湿织物兼具高耐水渗透性及高湿气透过性, 可极大提高服装穿着舒适度。介绍了微纳米纤维膜的防水透湿原理, 结合静电纺丝技术的优势及其在防水透湿功能面料领域中表现出的重要潜力, 概括了近年来防水透湿微纳米纤维膜的研究进展, 并将其制备方法分为直接法和后整理法。总结了现阶段基于静电纺丝技术的防水透湿微纳米纤维膜面临的挑战, 提出了相应的解决措施及建议, 并对其未来发展趋势进行展望。

关键词:微纳米纤维; 防水透湿膜; 防水性; 透湿性; 静电纺丝

中图分类号: TS 102.1 文献标志码: A 文章编号: 2096-1928(2023)02-0095-07

Research Progress on Waterproof and Moisture Permeable Micro-Nanofibrous Membranes Based on Electrospinning Technology

ZHU Doudou^{1,2}, FU Shaohai^{1,2}, ZHANG Jichao^{*1,2}

(1. Jiangsu Engineering Research Center for Digital Textile Inkjet Printing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. Key Laboratory of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Waterproof and moisture permeable fabric has high water resistance and good moisture permeability, which can greatly improve the clothing comfort. In this paper, the waterproof and moisture permeable mechanism of micro-nanofibrous membranes was introduced. Considering the advantages of electrospinning technology and its great application potential in waterproof and moisture permeable functional fabrics, the recent research progress in this field was reviewed. The preparation methods were divided into one-step electrospinning and post-treatment after electrospinning methods. The challenges and future development trends in this field were highlighted, and corresponding solutions and suggestion were also proposed.

Key words: micro-nanofibrous, waterproof and moisture permeable membranes, waterproof, moisture permeability, electro-spinning

防水透湿材料既能有效抵御外界水的渗透, 还能及时将皮肤产生的湿气排出, 极大提高了服装的穿着舒适性^[1-2], 当前这种材料已广泛应用于冲锋衣、登山服、潜水服等运动产品中^[3-4]。调查显示, 随着消费者健康意识的提高, 运动和健身服装的市场需求将快速增长, 预计至2028年, 该领域全球营收的年均复合增长率约为5%, 全球市场规模约为

30亿美元^[5]。目前, 市场中主流的防水透湿材料为聚四氟乙烯双向拉伸膜, 该膜存在弹性差、难降解等缺点。三维网状结构微纳米纤维具有孔径小、孔隙率高、结构可控性好等优点, 通过对其进行调控, 可有效改善微纳米纤维膜的防水透湿性能^[6-7]。文中综述了近年来微纳米纤维防水透湿膜的研究进展, 并对未来发展趋势进行展望。

收稿日期: 2023-01-09; 修订日期: 2023-03-01。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52203039); 江苏省自然科学基金项目(BK20221100); 江南大学基本科研计划青年基金项目(JUSR122004)。

作者简介: 朱豆豆(1998—), 女, 博士研究生。

*通信作者: 张继超(1990—), 男, 副研究员, 博士。主要研究方向为功能纳米纤维材料。Email:jichaozhang@jiangnan.edu.cn

1 微纳米纤维膜的防水透湿原理

微纳米纤维膜的防水透湿性能与其化学结构、微纳米孔结构等因素密切相关,其防水过程包括两方面:抵御外界水的润湿和抵御水向其内部的渗透。其中,润湿过程为水与微纳米纤维膜表面接触后,在接触面逐渐扩散铺展的过程。微纳米纤维膜的润湿性与水接触角有关,当水接触角小于90°时,膜具有亲水性,水接触角越小,亲水性越优;反之,当水接触角大于90°时,膜具有疏水性,水接触角越大,膜抵御外界液态水的能力越强。水接触角的大小可用杨氏方程来表示^[8]:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

式中: θ 为水接触角; γ_{SV} 为固气界面张力, γ_{SL} 为固液界面张力, γ_{LV} 为气液界面张力。

另外,微纳米纤维膜的表面粗糙度也会对水接触角产生影响。亲水微纳米纤维膜表面越粗糙,则水接触角越小,表现为更亲水;疏水微纳米纤维膜表面越粗糙,则水接触角越大,表现为更疏水。因此,微纳米纤维膜的表面能越低、表面越粗糙,则防水性越好。

渗透过程是指微纳米纤维膜表面被润湿后,液体向其内部进行扩散的过程,通常用织物被完全渗透前可承受的最大静水压力(p)来表征, p 越大则织物防水性越强。 p 可由拉普拉斯方程表示^[9]:

$$p = -\frac{4\gamma\cos\theta}{d_{max}} \quad (2)$$

式中: p 单位为 kPa; γ 为液体的表面张力; θ 为水接触角; d_{max} 为织物的最大孔径。

由式(2)可知,微纳米纤维膜的防水性能受其水接触角与最大孔径的共同影响。水接触角越大、孔径越小,则微纳米纤维膜的耐静水压力越高,防水性越好。

微纳米纤维膜的透湿可通过微孔扩散或亲水基团作用实现。微孔扩散作用是利用微纳米纤维膜的孔径与水蒸气分子直径之间的差异实现透湿的目的,即给予水蒸气分子一定的扩散通道。微孔扩散可用菲克定律进一步解释^[10]:

$$R_{WVTR} = D \times \frac{\varepsilon}{\tau} \times \frac{\partial C}{\partial X} \quad (3)$$

式中: R_{WVTR} 为水蒸气透过率,单位 g/(m²·d); D 为水蒸气扩散系数; ε, τ 分别为微纳米纤维膜的孔隙率和弯曲度因子; $\partial C/\partial X$ 为水蒸气浓度梯度。

由式(3)可以看出,微纳米纤维膜的孔隙率和其两侧的水蒸气浓度差是实现微孔扩散的必要条件。

件。亲水基团作用指微纳米纤维膜表面的亲水基团与水蒸气分子作用后,借助氢键和分子间作用力,在湿度较高的一侧吸附水分子,通过其高分子链上的亲水基团传递到湿度较低的一侧进行解吸,从而达到透湿效果。

2 直接法制备防水透湿微纳米纤维膜

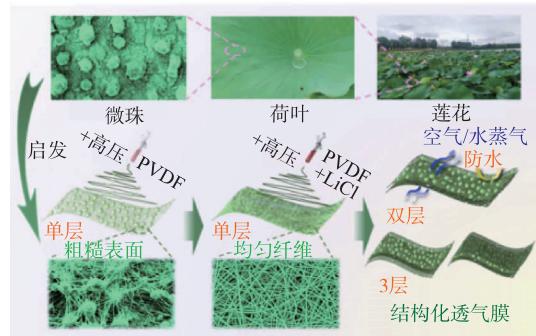
采用静电纺丝技术制备微纳米材料是当前防水透湿微纳米纤维膜开发的研究热点之一,所制备的具有防水透湿功能的微纳米纤维膜主要有微纳米疏水聚合物纤维膜和低表面能材料改性防水透湿微纳米纤维膜两类。

2.1 微纳米疏水聚合物纤维膜的制备

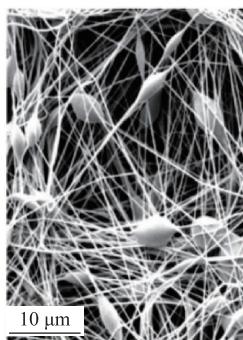
聚偏氟乙烯(PVDF)作为一种稳定、表面能低的含氟聚合物,是制备防水透湿微纳米纤维膜的常用物质^[11]。SHI S 等^[12]制备的微纳米疏水聚合物纤维膜如图 1 所示。作者受荷叶微纳米结构启发[见图 1(a)],通过调节纺丝电压、灌注速度、聚合物溶液浓度等要素,对 PVDF 纳米纤维膜的表面粗糙度进行调控,构建具有微珠结构的微纳米纤维膜[见图 1(b)],该膜具有较好的耐静水压力(62.3 kPa)和优异的水蒸气透过率[17.5 kg/(m²·d)]。YANG F F 等^[13]通过加入氯化钠(NaCl)改变静电纺丝溶液的电导率,实现对 PVDF 纤维直径及其纤维膜孔径的调控。研究发现,当 NaCl 的质量分数为 0.003% 时,所制备纳米纤维膜的最大孔径可降低至 1.2 μm,平均孔径减小为 0.8 μm,孔隙率由 72.1% 增加至 76.2%,具有更优的耐静水压力(110 kPa)和较好的水蒸气透过率[11.5 kg/(m²·d)]。LIU K 等^[14]在疏水聚合物中掺杂二氧化钛(TiO₂)无机纳米颗粒制备纺丝液,采用静电纺丝法制备了具有微纳米多级粗糙结构的 PVDF/TiO₂ 纤维膜,其耐静水压力为 44.6 kPa,优于纯 PVDF 纳米纤维膜的耐静水压力(21.3 kPa),水蒸气透过率为 10.6 kg/(m²·d)。

除 PVDF 外,研究人员还以其他疏水聚合物作为原料制备防水透湿微纳米纤维膜。ZHANG T 等^[15]以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)为原料,通过调节 SBS 浓度、金属盐氯化锂(LiCl)浓度、静电纺丝时间等参数,对纤维形态和孔结构进行调控,所得 SBS 防水透湿纳米纤维膜表现出较好的耐静水压力(63.9 kPa)和良好的水蒸气透过率[4.54 kg/(m²·d)]。LI X 等^[16]采用偏心轴向静电纺丝技术制备具有核壳结构的聚丙烯腈(PAN)/

聚苯乙烯(PS)纳米纤维膜, PAN/PS 纳米纤维膜表面呈现出多层次的粗糙结构, 具有较高的孔隙率, 表现出较好的阻止液态水渗透的能力, 其耐静水压力为 86 kPa。



(a) 荷叶的微观结构及微珠结构纳米纤维膜制备



(b) 微珠结构纳米纤维膜SEM图

图1 微纳米疏水聚合物纤维膜的制备及其表面形貌

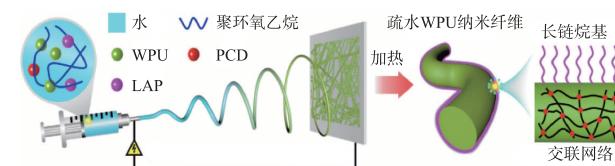
Fig. 1 Preparation of micro-nanofibrous membranes by hydrophobic polymers and its surface morphology

2.2 低表面能材料改性防水透湿微纳纤维膜的制备

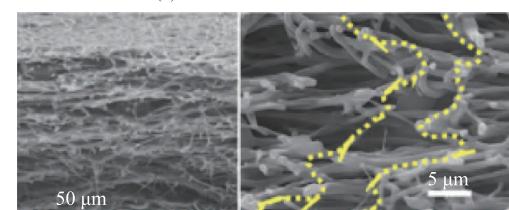
通过在亲水聚合物纺丝溶液中掺杂具有低表面能的材料, 可使主体聚合物纳米纤维的润湿性变为疏水性, 从而制备出防水透湿微纳纤维膜^[17]。含氟化合物因其具有稳定的 C—F 键和低表面能而被广泛用于亲水聚合物的改性。LI Y 等^[18]将合成的含有长链全氟烷烃链段($-C_8F_{17}$)的含氟聚氨酯(C_8FPU)加入聚氨酯(PU)纺丝液中, 通过静电纺丝法制备出 PU/ C_8FPU 防水透湿膜, 该膜具有较好的耐静水压力(86 kPa)和较优的水蒸气透过率[$11.9 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], 但 C_8FPU 中长链的全氟烷基会降解为可在人体和动物组织中积累的全氟辛酸(PFOA), 因而限制了其在纺织领域中的应用^[19]。为此, ZHAO J 等^[20]合成了一种含短链全氟己基链段($-C_6F_{13}$)的含氟聚氨酯(C_6FPU), 并将其作为疏水剂引入 PU 纺丝液中, 经静电纺丝法获得环境友好的 C_6FPU/PU 防水透湿膜。当 C_6FPU 的质量分数为 2% 时, C_6FPU/PU 膜具有较好的水蒸气透过率

[$12.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] 和良好的耐静水压力(28.6 kPa)。

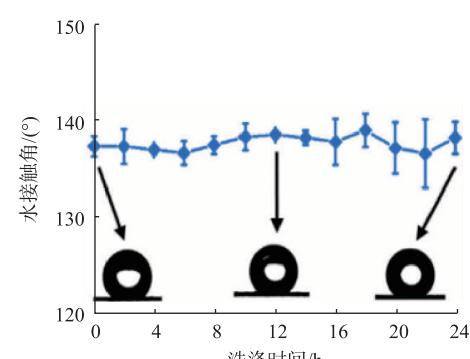
近年来, 随着对环保要求的提高, 研究人员尝试在聚合物中添加不含氟的化合物, 也制备出了防水透湿微纳纤维膜^[21]。ZHOU W 等^[22]制备的低表面能材料改性防水透湿微纳纤维膜及其性能测试结果如图 2 所示。作者用水作为溶剂, 掺杂长链烷基聚合物(LAP)及聚碳化二亚胺(PCD)对水性聚氨酯(WPU)进行改性, 其中 LAP 的引入有利于纳米纤维形成疏水表面, PCD 作为交联剂构建了高孔隙率的纳米纤维交联网络[见图 2(a)]; 所制备的 WPU/PCD/LAP 纳米纤维膜具有稳定的互相连通的多孔结构[见图 2(b)]; 多次洗涤后纳米纤维膜的接触角仍然能保持 137°[见图 2(c)]; 当 LAP 乳剂(LAE)的质量分数增加到 15% 时, 所制备的纳米纤维膜的耐静水压力为 35.9 kPa[见图 2(d)]; 环境温度从 23 °C 升高到 43 °C 时, WPU/PCD/LAP 纤维膜的水蒸气透过率从 $1.766 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 近似线性增加到 $4.885 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ [见图 2(e)]。ZHU W X 等^[23]将聚甲基氢硅氧烷(PMHS)作为疏水剂, 通过静电纺丝法制备了 PMHS/PU 环保型无氟防水透湿膜。PMHS/PU 膜具有较好的水蒸气透过率 [$11.04 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] 和良好的防水性, 其耐静水压力为 34.6 kPa, 可承受 250 mL 水的压力且无渗透现象。



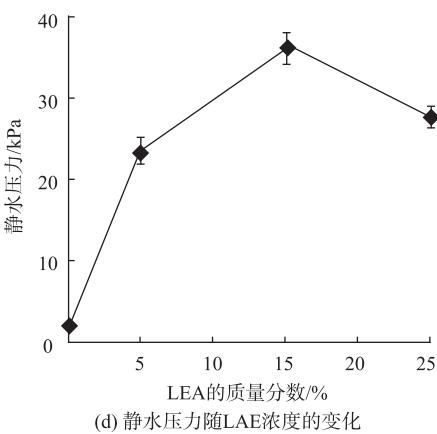
(a) 水性无氟纳米纤维膜的制备



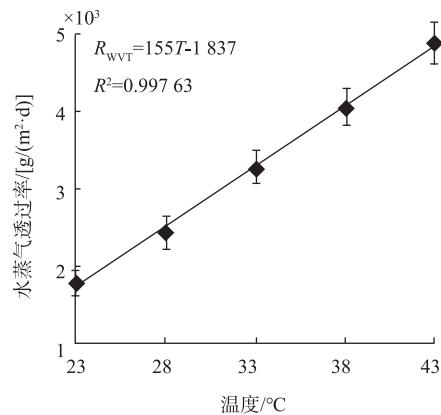
(b) 纳米纤维膜的横截面SEM图



(c) 水接触角随洗涤时间的变化



(d) 静水压力随LAE浓度的变化



(e) 水蒸气透过率随温度的变化

图 2 低表面能材料改性防水透湿微纳米纤维膜的制备及其性能测试结果

Fig. 2 Preparation of low surface energy materials modified waterproof and moisture permeable micro-nanofibrous membranes and its performance test results

3 后整理法制备防水透湿微纳米纤维膜

采用静电纺丝技术制备微纳米纤维膜后进行改性,也是制备防水透湿纳米纤维材料的常用方法^[24]。目前,后整理方法主要包括浸渍、刮涂、气相沉积和热后处理等。

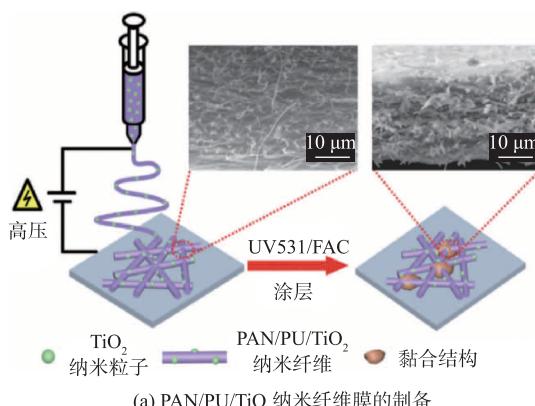
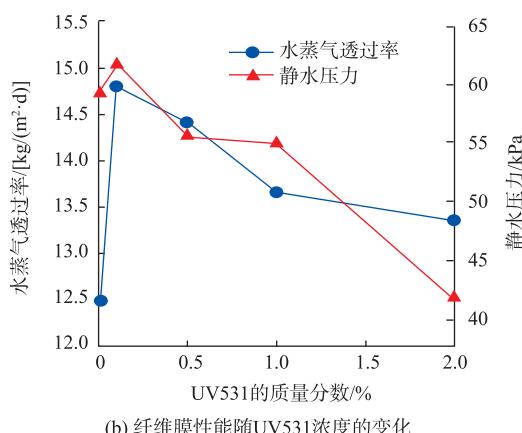
3.1 浸渍法

浸渍法是将制备的微纳米纤维膜浸入疏水改性剂中进行疏水化处理的方法,可以提高膜的疏水性,从而达到防水透湿的要求^[25]。WANG J Q 等^[26]将 PAN 纳米纤维浸入含氟水性聚氨酯(WFPU)乳液中,所制备的 WFPU/PAN 纤维膜显示出较好的耐静水压力(83.4 kPa)和较优的水蒸气透过率[9.2 kg/(m²·d)]。LI P H 等^[27]采用静电纺丝法制备 PAN/封闭型异氰酸酯预聚物(BIP)纤维膜,随后通过浸涂法将含长碳链的无氟水性羟基

丙烯酸树脂(HAR)乳液涂覆在 PAN/BIP 纤维膜上,所制备的 PAN/BIP/HAR 纤维膜具有优异的耐静水压力(112.5 kPa)和较好水蒸气透过率[12.7 kg/(m²·d)]。

3.2 刮涂法

刮涂法具有厚度可控、耗时较短等优点,是微纳米纤维膜改性的有效方法^[28]。丁子寒等^[29]采用气相纳米二氧化硅改性水性聚氨酯对棉织物进行单面涂层处理,当气相纳米二氧化硅的质量分数为 1.5% 时,制备膜的耐静水压和水接触角均有大幅提升,吸水率和透湿量均增加 50% 以上。XU Y 等^[30]用后处理法制备的微纳米纤维膜及其性能测试结果如图 3 所示。作者采用静电纺丝法制备超疏水 PAN/PU/TiO₂ 纳米纤维膜,并用氟化丙烯酸共聚物(FAC)和 2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮(UV531)通过两步涂膜法制备改性 PAN/PU/TiO₂ 纳米纤维膜[见图 3(a)]。研究发现,当 UV531 的质量分数为 0.5% 时,PAN/PU/TiO₂ 纳米纤维膜具有较好的耐静水压力(57 kPa)[见图 3(b)],和优异的水蒸气透过率[14.4 kg/(m²·d)];当 FAC 质量分数为 2% 时,所制备的 PAN/PU/TiO₂ 纳米纤维膜的耐静水压力为 62 kPa,但其透湿性略有下降,水蒸气透过率为 12.9 kg/(m²·d)[见图 3(c)]。

(a) PAN/PU/TiO₂ 纳米纤维膜的制备

(b) 纤维膜性能随UV531浓度的变化

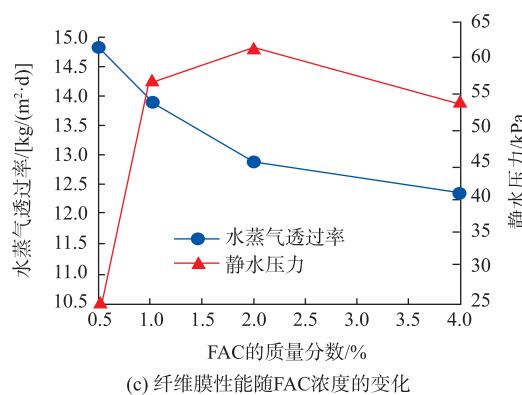


图3 后处理法制备微纳纤维膜及其性能测试结果

Fig. 3 Preparation of micro-nanofibrous membranes by post-treatment after electrospinning method and its performance test results

3.3 气相沉积法

气相沉积作为一种应用较为广泛的薄膜制备技术,也常用于构建防水透湿微纳纤维膜,根据沉积过程中是否发生化学反应,可分为物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。CHANG M J等^[31]将聚二甲基硅氧烷(PDMS)在240 °C下转化为蒸汽沉积在静电纺二氧化硅(SiO₂)纳米纤维膜上,制备出SiO₂/PDMS膜,该膜对不同pH值(3~14)的水均显示出良好的疏水性(接触角均在130°以上)。DUO F等^[32]通过CVD技术在静电纺聚三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺[PA6(3)T]膜上沉积了氟化聚丙烯酸酯(PPFDA)聚合物。结果表明,PA6(3)T膜从亲水转变为超疏水,且纤维直径较小的膜比纤维直径大的膜具有更高的疏水性。

3.4 热后处理法

热后处理可以使纤维之间产生黏结形成致密膜,有助于提升防水透湿微纳纤维膜的综合性能^[33]。LI X等^[34]通过热压技术制备了PVDF纳米纤维膜,发现热压处理促进了随机取向PVDF分子链的迁移,使PVDF发生了部分黏结,经热后处理的纳米纤维膜表现出优异的耐静水压力(102 kPa)和较好的水蒸气透过率[10.87 kg/(m²·d)],该膜的拉伸强度由32.8 MPa升至40.6 MPa。SHENG J L等^[35]采用聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作为黏结剂,BIP作为化学交联剂,通过热交联开发了具有优异耐静水压力(110 kPa)和较好水蒸气透过率[9.6 kg/(m²·d)]的FPU/PAN/PVB防水透湿纳米纤维膜,其拉伸强度相比于原始FPU/PAN纳米纤维膜提升了3倍。

4 结语

静电纺丝技术作为一种先进的微纳纤维材

料制备技术,具有易于调节纤维材料物理结构的优点,为防水透湿微纳纤维膜提供了理想的制备方法^[36]。然而,由于该技术在进行膜材料的宏量化制备时产率较低、力学性能差,其距离实际应用仍然存在差距。后续研究可从以下3方面展开:

1)进一步提升防水透湿微纳纤维膜的力学性能。设计防水透湿纺织品时需要考虑人体运动时纺织品所产生的拉伸、弯曲、剪切等形变,因此在制备防水透湿微纳纤维膜的过程中还需加强纤维间的黏结度。

2)深入研究防水透湿微纳纤维膜与织物间的复合技术。可通过热压、超声波、添加黏合剂等方式增加纤维膜与织物间的结合牢度,以满足织物在实际应用中的耐久性、耐磨性等需求。

3)加强防水透湿微纳纤维膜宏量化制备技术的开发。通过对静电纺丝装置进行优化升级,开发出可大规模制备防水透湿微纳纤维膜的装置。

参考文献:

- [1] 张慢乐,胡进,刘林,等.浅析防水透湿面料[J].中国纤检,2022(6):109-111.
- [2] ZHANG Manle, HU Jin, LIU Lin, et al. Analysis on waterproof and moisture permeable fabric [J]. China Fiber Inspection, 2022(6): 109-111. (in Chinese)
- [3] 吴志辉.冬季户外用防水透湿功能性面料生产工艺探讨[J].纺织导报,2022(2):38-41.
- [4] WU Zhihui. Discussion on the production process of waterproof and moisturepermeable functional fabrics for winter outdoor clothing [J]. China Textile Leader, 2022(2): 38-41. (in Chinese)
- [5] YI L Q, WANG S S, WANG L N, et al. A waterproof and breathable nanofibrous membrane with thermal-regulated property for multifunctional textile application [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(19): 50391.
- [6] MIAO D Y, WANG X F, YU J Y, et al. Nanoengineered textiles for outdoor personal cooling and drying [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(51):9029.
- [7] 中国体育用品业联合会.2028年全球防水透气纺织品市场调查 [EB/OL]. (2022-05-24) [2023-01-02]. <https://en.csfg.org.cn/xhzx/hydt/7125.html>.
- [8] 杜琳,陈文杰,桂思,等.静电纺丝纳米纤维制备技术应用研究进展[J].轻纺工业与技术,2022,51(6):110-113.
- [9] DU Lin, CHEN Wenjie, GUI Si, et al. Research progress on application of electrospinning nanofiber prepa-

- ration technology [J]. Light and Textile Industry and Technology, 2022, 51(6) : 110-113. (in Chinese)
- [7] ZHOU W, GONG X B, LI Y, et al. Environmentally friendly waterborne polyurethane nanofibrous membranes by emulsion electrospinning for waterproof and breathable textiles [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 130925.
- [8] 肖易航, 郑军, 何勇明. 气泡在粗糙表面的润湿行为研究 [J/OL]. 材料导报, 2023 (23) : 1-13 [2023-01-02]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1078.TB.20221229.1338.006.html>.
- [9] GONG X B, YIN X, WANG F, et al. Electrospun nanofibrous membranes: a versatile medium for waterproof and breathable application [J]. Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 2023, 19(2) : e2205067.
- [10] 张盼. 静电纺防水透湿材料的制备与性能研究 [D]. 郑州: 中原工学院, 2022.
- [11] GU J T, GU H H, ZHANG Q, et al. Sandwich-structured composite fibrous membranes with tunable porous structure for waterproof, breathable, and oil-water separation applications [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 514: 386-395.
- [12] SHI S, ZHI C W, ZHANG S, et al. Lotus leaf-inspired breathable membrane with structured microbeads and nanofibers [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2022, 14(34) : 39610-39621.
- [13] YANG F F, LI Y, YU X, et al. Hydrophobic polyvinylidene fluoride fibrous membranes with simultaneously water/windproof and breathable performance [J]. RSC Advances, 2016, 6(90) : 87820-87827.
- [14] LIU K, DENG L, ZHANG T H, et al. Facile fabrication of environmentally friendly, waterproof, and breathable nanofibrous membranes with high UV-resistant performance by one-step electrospinning [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2020, 59 (10) : 4447-4458.
- [15] ZHANG T, XU Z B, ZHAO J C, et al. Design the SBS elastomer electrospun fibermat/polyester composite textiles: morphology effect on waterproof-breathable performance [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305(12) : 2000370.
- [16] LI X, DENG L, YU X F, et al. A novel profiled core-shell nanofibrous membrane for wastewater treatment by direct contact membrane distillation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(37) : 14453-14463.
- [17] 张琼, 刘翰霖, 李平平, 等. 聚氨酯/二氧化硅复合超细纤维膜的制备及其防水透湿性能 [J]. 纺织学报, 2019, 40(2) : 1-7.
- ZHANG Qiong, LIU Hanlin, LI Pingping, et al. Preparation and waterproof and moisture-permeable properties of electrospun polyurethane/silica composite superfine fiber membrane [J]. Journal of Textile Research, 2019, 40 (2) : 1-7. (in Chinese)
- [18] LI Y, YANG F F, YU J Y, et al. Hydrophobic fibrous membranes with tunable porous structure for equilibrium of breathable and waterproof performance [J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(19) : 1600516.
- [19] 仇慧丽, 杨群, 崔进, 等. 防水透湿膜在纺织上的应用及研究进展 [J]. 现代纺织技术, 2023, 31 (2) : 244-255.
- QIU Huili, YANG Qun, CUI Jin, et al. Research progress and application of waterproof and moisture permeable membranes on textiles [J]. Advanced Textile Technology, 2023, 31(2) : 244-255. (in Chinese)
- [20] ZHAO J, LI Y, SHENG J L, et al. Environmentally friendly and breathable fluorinated polyurethane fibrous membranes exhibiting robust waterproof performance [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2017, 9 (34) : 29302-29310.
- [21] LIN D, ZHANG X G, YUAN S C, et al. Robust waterborne superhydrophobic coatings with reinforced composite interfaces [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(42) : 48216-48224.
- [22] ZHOU W, GONG X B, LI Y, et al. Waterborne electrospinning of fluorine-free stretchable nanofiber membranes with waterproof and breathable capabilities for protective textiles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 602: 105-114.
- [23] ZHU W X, ZHAO J, WANG X F, et al. Facile fabrication of fluorine-free breathable poly (methylhydrosiloxane)/polyurethane fibrous membranes with enhanced water-resistant capability [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 556: 541-548.
- [24] ZHAO J, ZHU W X, WANG X F, et al. Environmentally benign modification of breathable nanofibrous membranes exhibiting superior waterproof and photocatalytic self-cleaning properties [J]. Nanoscale Horizons, 2019, 4 (4) : 867-873.
- [25] CHEN K L, WU Y, ZHOU S X, et al. Recent development of durable and self-healing surfaces with special wettability [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37(6) : 463-485.
- [26] WANG J Q, LI Y, TIAN H Y, et al. Waterproof and breathable membranes of waterborne fluorinated polyure-

- thane modified electrospun polyacrylonitrile fibers [J]. RSC Advances, 2014, 4(105) : 61068-61076.
- [27] LI P H, FENG Q, CHEN L X, et al. Environmentally friendly, durably waterproof, and highly breathable fibrous fabrics prepared by one-step fluorine-free water-borne coating[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2022, 14(6) : 8613-8622.
- [28] KÜFFNER J, WAHL T, SCHULTES M, et al. Nanoparticle wetting agent for gas stream-assisted blade-coated inverted perovskite solar cells and modules [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2020, 12(47) : 52678-52690.
- [29] 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 performance of nano-silica modified water-based polyurethane waterproof and moisture-permeable coated fabrics [J]. Journal of Textile Research, 2021, 42(3) : 130-135. (in Chinese)
- [30] XU Y, SHENG J L, YIN X, et al. Functional modification of breathable polyacrylonitrile/polyurethane/TiO₂ nanofibrous membranes with robust ultraviolet resistant and waterproof performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 508 : 508-516.
- [31] CHANG M J, CHAI X J, CUI W N, et al. Facile fabrication of electrospun silica nanofibrous membrane with hydrophobic, oleophilic and breathable performances[J]. Fibers and Polymers, 2018, 19(4) : 760-766.
- [32] GUO F, SERVI A, LIU A D, et al. Desalination by membrane distillation using electrospun polyamide fiber membranes with surface fluorination by chemical vapor deposition[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(15) : 8225-8232.
- [33] ZHANG Y L, RUAN K P, GU J W. Flexible sandwich-structured electromagnetic interference shielding nanocomposite films with excellent thermal conductivities [J]. Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 2021, 17(42) : e2101951.
- [34] LI X, LIN J Y, BIAN F G, et al. Improving waterproof/breathable performance of electrospun poly (vinylidene fluoride) fibrous membranes by thermo-pressing [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2018, 56(1) : 36-45.
- [35] SHENG J L, ZHANG M, LUO W J, et al. Thermally induced chemical cross-linking reinforced fluorinated polyurethane/polyacrylonitrile/polyvinyl butyral nanofibers for waterproof-breathable application [J]. RSC Advances, 2016, 6(35) : 29629-29637.
- [36] GE J L, JIN Q, ZONG D D, et al. Biomimetic multilayer nanofibrous membranes with elaborated superwettability for effective purification of emulsified oily wastewater[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2018, 10(18) : 16183-16192.

(责任编辑:沈天琦)