文章编号:1674-2869(2024)02-0155-07

聚多巴胺/MXene/Cu改性棉织物的制备及其性能

方 龙,张 鹏,喻湘华,李 亮*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:本文以纯棉织物作为柔性基体,首先在纯棉织物表面涂覆聚多巴胺(PDA)/MXene,然后在其表面通过无电沉积的方法沉积具有粗糙结构的金属铜(Cu),得到一种具有导电性和抗菌性的PDA/MXene/Cu改性棉织物。采用扫描电子显微镜对棉织物的形貌进行观察,通过万能试验拉伸机测量棉织物的力学性能。结果表明:Cu、PDA和MXene均匀覆盖在棉织物表面。PDA/MXene/Cu改性棉织物的力学性能提升,改性棉织物的拉伸强度和断裂伸长率分别增长到了150 kPa和28.6%。进一步将导电棉织物作为应变传感器监测人体手指的弯曲情况从而对器件的传感性能进行评价,当手指弯曲角度为60°时最大传感响应为10.9%。最后对导电棉织物进行抗菌测试,测试结果表明改性棉织物具有良好的抗菌性能,在沉积铜1.5 h时抑菌圈直径为31.8 mm、面积为793.9 mm^2。这种多功能PDA//MXene/Cu改性棉织物,有望应用在可穿戴电子设备、健康和运动监测器等领域。

关键词:聚多巴胺;MXene;棉织物;传感;抗菌性能
中图分类号:TQ427.26 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202209032

Preparation and performance of polydopamine/MXene/Cu-modified cotton fabric

*FANG Long, ZHANG Peng, YU Xianghua, LI Liang**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Pure cotton fabric was used as a flexible matrix, and firstly, polydopamine (PDA)/MXene was coated on the surface of pure cotton fabric, and then rough structured metal copper (Cu) was deposited on its surface by non electrodeposition method to obtain a PDA/MXene/Cu-modified cotton fabric with conductivity and antibacterial properties. The morphology of cotton fabric was observed using a scanning electron microscope, and the mechanical properties of cotton fabric were measured using a universal tensile testing machine. The results showed that Cu, PDA, and MXene uniformly covered the surface of cotton fabric. The mechanical properties of PDA/MXene/Cu-modified cotton fabric were improved, and the tensile strength and elongation at break of the modified cotton fabric increased to 150 kPa and 28.6%, respectively. Further using conductive cotton fabric as a strain sensor to monitor the bending of human fingers and evaluate the sensing performance of the device, the maximum sensing response was 10.9% when the finger bending angle was 60°. Finally, antibacterial tests were conducted on the conductive cotton fabrics, and the results showed that the modified cotton fabric had good antibacterial properties. When copper was deposited for 1.5 hours, the diameter of the antibacterial ring was 31.8 mm and the area was 793.9 mm^2. This multifunctional PDA/MXene/Cu-modified cotton fabric is expected to be applied in wearable electronic devices, health and motion monitors, and other fields.

Keywords: polydopamine; MXene; cotton fabrics; sensing; antimicrobial properties

收稿日期:2022-09-27
基金项目:湖北高校2021年省级大学生创新创业训练计划项目(S202110490020)
作者简介:方 龙,硕士研究生。Email:1493815537@qq.com
***通信作者**:李 亮,博士,教授。Email:msell08@163.com
引文格式:方龙,张鹏,喻湘华,等. 聚多巴胺/MXene/Cu改性棉织物的制备及其性能[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(2):155-161.

随着科学技术的快速发展，人们对于新材料的需求不断增加，具有自清洁性能[1-2]、导电性能[3-6]、抗菌性能[7-8]等功能的新材料已被成功制备。其中导电棉广泛应用于耐磨电子[9-11]、电磁屏蔽[12]等领域。通常制备导电棉的方法是将导线直接编织到织物中得到导电棉，或者在织物上涂覆一层导电涂层来制备导电棉。前一种方法制备要求过高，应用领域窄；第二种方法成本低，可用性高。

碳纳米管[13]、石墨烯[14-15]和MXene[16]等是具有良好导电性能的材料。本文首先在纯棉织物表面涂覆一层聚多巴胺（polydopamine，PDA）/MXene，再在纯棉织物表面无电沉积铜（copper，Cu）从而制备出具有抗菌性能和导电性能的PDA/MXene/Cu改性棉织物。为了增强MXene和Cu与纯棉织物的结合能力，在纯棉织物表面通过自聚合沉积一层PDA。PDA是一种具有强黏附性且表面含有大量极性基团（—OH）的一类高分子。因此，PDA能够作为中间介质将纯棉织物与MXene和Cu牢固地结合在一起，起到粘黏剂的作用，从而提高制备的纯棉织物的力学性能。由于MXene的导电性能和Cu的天然抗菌性，制备的PDA/MXene/Cu纯棉织物在保证了导电性能的同时还具有抗菌特性。研究了无电沉积铜的工艺参数（沉积时间）对纯棉织物的表面形貌、力学性能、抗菌性能以及在不同状态下的导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

MXene（实验室自制）、PDA（实验室自制），去离子水（实验室自制），硫酸铜（$CuSO_4$）、抗坏血酸等试剂购于阿拉丁试剂（上海）有限公司，纯棉布（京东），所有试剂均为分析纯。

1.2 PDA/MXene/Cu改性棉织物的制备

1.2.1 MXene的制备 首先将1.0 g氟化锂（LiF）缓慢加入（20 min，0.05 g/min）20 mL 9 mol/L的盐酸（HCl）溶液中，搅拌使溶液中的LiF完全溶解，得到预混合溶液。将1.0 g碳钛化铝（Ti_3AlC_2）缓慢加入（20 min，0.05 g/min）HCl与LiF的预混合溶液中，再在35 ℃水浴下搅拌2 h，静置溶液。最后将沉淀物在3 500 r/min下离心1 h，洗涤至pH为6左右，得到MXene溶液，密封保存。

1.2.2 PDA/MXene/Cu改性棉织物的制备

（1）取大小为6 cm×6 cm的方形纯棉织物样品，分别在丙酮、无水乙醇、超纯水中各超声清洗10 min，以去除表面油脂以及其他杂质。

（2）将0.12 g多巴胺溶解在60 mL去离子水中，搅拌30 min，再加入0.072 g氨基甲烷盐酸盐[tris (hydroxymethyl) aminomethane hydrochloride，Tris-HCl]调节溶液pH在8.5~9.0之间，在室温下充分搅拌至溶液变为浅黑色，将清洗干净的纯棉织物浸入上述溶液中并在室温下搅拌30 min，再向溶液中加入0.15 g制备好的MXene，继续超声搅拌1 h。取出纯棉织物，放入烘箱60 ℃烘干得到PDA/MXene棉织物。

（3）无电沉积铜：取0.5 g硫酸铜置于50 mL去离子水中，充分搅拌至硫酸铜完全溶解，溶液呈天蓝色，再加入1 g抗坏血酸至溶液变为绿色，将预先沉积PDA/MXene的纯棉织物放入其中，室温下搅拌20 min，再在50 ℃水浴条件下搅拌一段时间（0.5、1.0、1.5 h）。取出样品并用去离子水超声清洗10 min，然后放入90 ℃的鼓风干燥箱干燥2 h，得到PDA/MXene/Cu（t）棉织物，其中t为无电沉积Cu的时间。

1.3 表征与测试

1.3.1 微观形貌测试 采用JSM-5510LV型扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）表征PDA/MXene/Cu（t）棉织物的内部结构。

1.3.2 应力应变性能测试 将PDA/MXene/Cu（t）样条（20 mm×15 mm×0.3 mm）置于万能试验机上，以20 mm/min的拉伸速率进行拉伸测试，记录棉织物的拉伸强度断裂伸长率值。

1.3.3 传感性能测试 将PDA/MXene/Cu棉织物长方形样条（5.0 cm×2.5 cm）固定在手指上，并将样条的两端与CHI-660D型电化学工作站连接，根据手指弯曲程度，得到电阻变化，并绘制传感响应-时间曲线。

1.3.4 抗菌性能测试 根据GB/T 20944.1—2007，采用扩散法测定样品抗菌性能。利用待测样品在琼脂板中扩散使其周围的细菌生长受到抑制而形成透明圈（即抑菌圈），根据抑菌圈的大小测定样品的抗菌性能。

2 结果与讨论

2.1 PDA/MXene/Cu改性棉织物的形貌及导电性

由图1可见，制备的PDA/MXene/Cu改性棉织物根据无电沉积铜的时间不同，展现出不同的表面形貌。从图1中可观察到原棉布为米白色，在浸润PDA/MXene后棉布变为黑色，在无电沉积铜的

不同时间段（0.5、1.0、1.5 h）棉织物表面棕红色由浅变深，这表明随着沉积时间的增加，棉织物表面沉积铜的含量增加。图2为PDA/MXene/Cu改性棉织物连接电源后点亮小灯泡的图片，在连接PDA/MXene/Cu改性棉织物后灯泡点亮，说明PDA/MXene/Cu改性棉织物具有导电性。

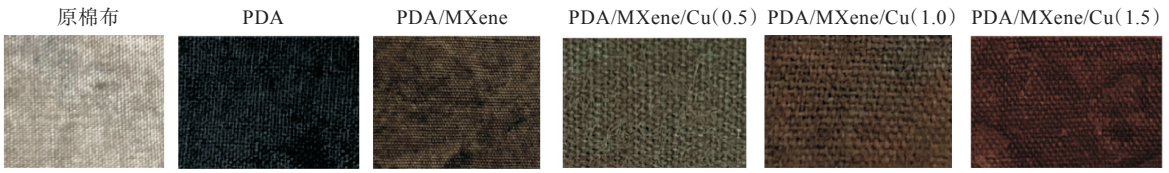


图1　PDA/MXene/Cu改性棉织物不同状态下的形貌

Fig. 1　Appearance of PDA/MXene/Cu modified cotton fabric

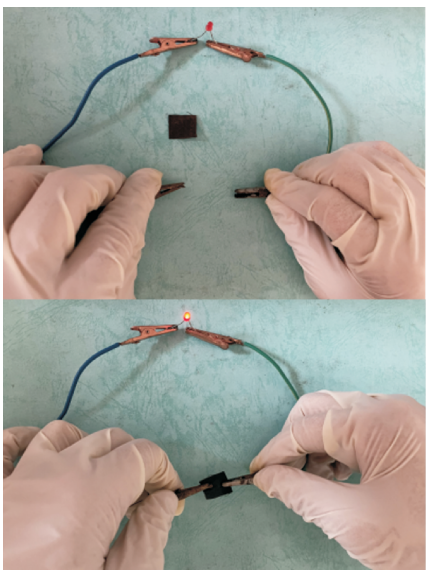


图2　PDA/MXene/Cu改性的棉织物点亮灯泡的照片

Fig. 2　Photos of lighting bulbs by PDA/MXene/Cu modified cotton fabric

2.2　PDA/MXene/Cu改性棉织物反应机理

图3是PDA/MXene/Cu改性棉织物反应机理示意图。由于PDA是由多巴胺在弱碱性条件下自聚合形成的，其表面含有大量的极性基团（—OH）。因此PDA牢固沉积在棉织物表面且螯合MXene、铜离子或由铜离子还原而成的金属铜粒子，从而提高制备的棉织物的力学性能。由于棉布是一种具有孔隙的编织物，当对制备的PDA/MXene/Cu改性棉织物施加外力时，棉织物自身的孔隙变大，从而造成棉织物内部导电通路中MXene组分之间的距离增大，使得改性棉织物的电阻变大。

2.3　SEM表征

为进一步分析沉积时间对棉织物表面形貌的影响，对原始棉、PDA棉织物、PDA/MXene棉织物和PDA/MXene/Cu（*t*）改性棉织物样品表面形貌进行了SEM表征。如图4（a）所示，原始棉表面光滑。在浸润PDA之后［图4（b）］，织物纤维表面被PDA完全覆盖。如图4（c）所示，由于PDA的强黏附性使大量MXene颗粒被PDA牢牢吸附在棉织物表面上，从而增强棉织物的力学性能；同时MXene的存在也提高了棉织物表面的导电性能。

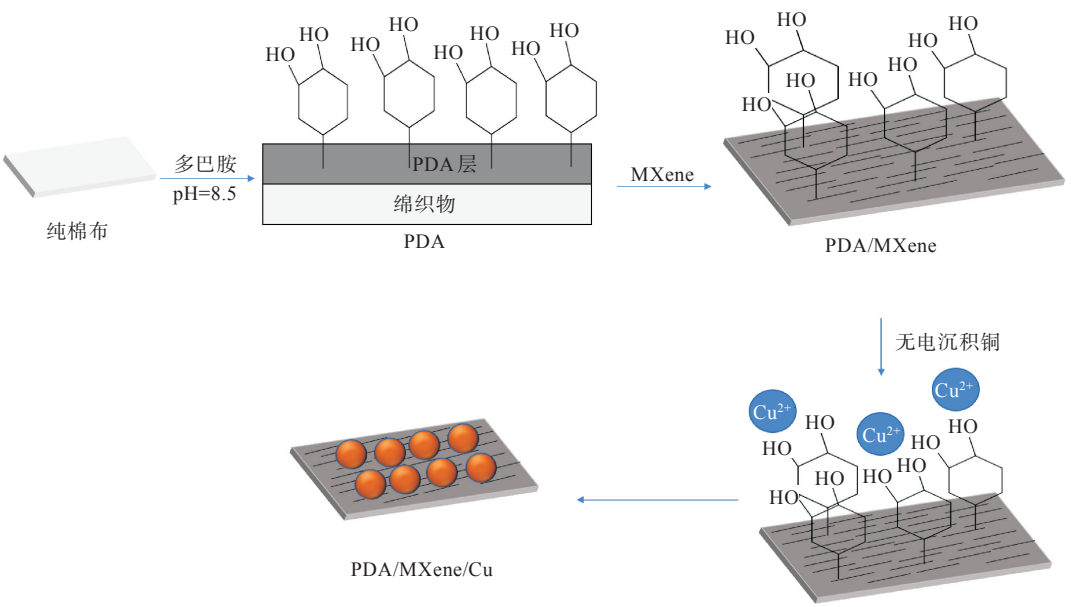


图3　PDA/MXene/Cu改性棉织物反应机理图

Fig. 3　Mechanism diagram of PDA/MXene/Cu modified cotton fabric reaction system

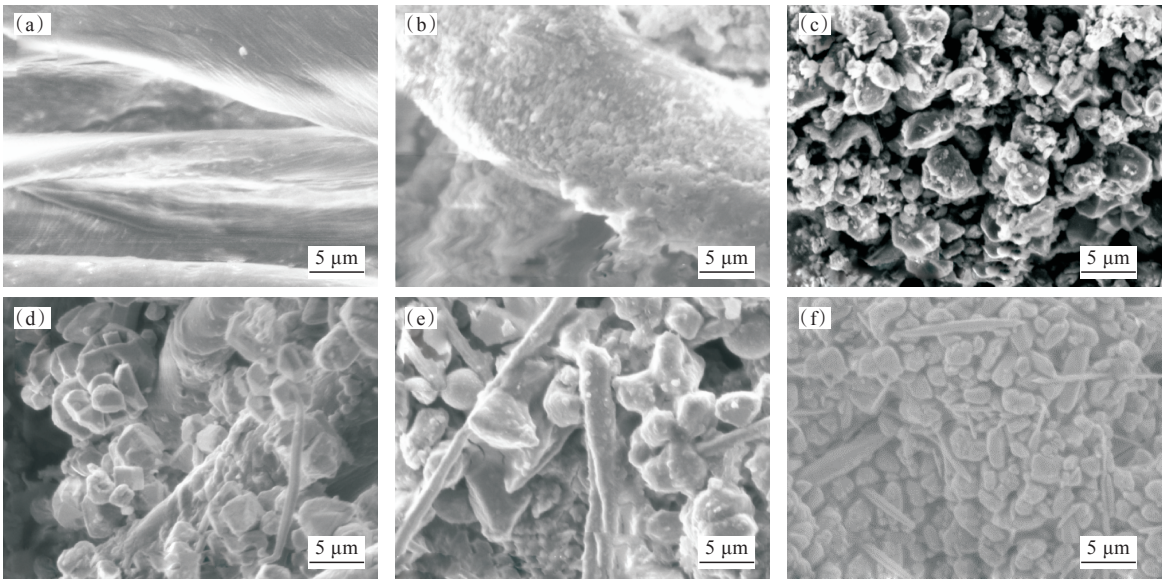


图4 SEM图:(a)原始棉,(b)PDA棉织物,(c)PDA/MXene棉织物,(d)PDA/MXene/Cu(0.5)改性棉织物,(e)PDA/MXene/Cu(1.0)改性棉织物,(f)PDA/MXene/Cu(1.5)改性棉织物

Fig. 4 SEM images:(a)raw cotton,(b)PDA cotton fabric,(c)PDA/MXene cotton fabric,(d)PDA/MXene/Cu(0.5) modified cotton fabric,(e)PDA/MXene/Cu(1.0) modified cotton fabric,(f)PDA/MXene/Cu(1.5) modified cotton fabric

在t=0.5 h的样品[图4(d)]中织物纤维表面稀疏分布着沉积得到的金属铜粒子。在t=1.5 h的样品[图4(f)]中,织物表面较为平整紧密地覆盖着大量的金属铜粒子;在t=1.0 h的样品[图4(e)]中,织物纤维被众多的铜粒子包裹,表面最为粗糙。由此可知,随着无电沉积铜时间的延长,棉织物表面沉积铜粒子的量增加,且铜粒子在织物表面经历由平整到粗糙再到平整的堆积过程。同时铜粒子的沉积对提高棉织物的导电性能和抗菌性能都具有重要意义。

2.4 力学性能测试

图5是不同棉织物样品的拉伸强度和断裂伸长率。纯棉的拉伸强度和断裂伸长率分别为67.6 kPa和3.5%。浸润PDA后的复合棉织物拉伸强度和断裂伸长率分别增长至83.1 kPa和28.2%。在加入PDA/MXene组分后,复合棉织物的拉伸强度和断裂伸长率分别增长至150 kPa和28.6%。无电沉积铜1.0 h后所得复合棉织物拉伸强度和断裂伸长率分别为143 kPa和23.4%。综上,实验所得的复合棉织物的拉伸强度和断裂伸长率相较于初始纯棉都有所提高。无电沉积铜1.0 h所得的复合棉织物相较仅加入PDA/MXene组分的棉织物拉伸强度和断裂伸长率均略微下降。加入PDA/MXene组分的棉织物相较于单PDA组分的棉织物,拉伸强度显著上升,断裂伸长率略微提高。

拉伸强度的升高是由于棉织物本身的纤维结构未被破坏,且随着PDA/MXene/Cu等物质的加入,纤维表面被PDA、MXene颗粒和大量Cu颗粒包裹住。因PDA的黏结性使改性棉织物的拉伸强度和断裂伸长率略有增大。然而,所形成的涂层与涂层间、涂层与织物间的结合力较小,因此PDA棉织物、PDA/MXene棉织物的断裂伸长率仅略有增大。随着铜粒子的沉积,织物表面因为铜粒子的存在,织物表面纤维结构逐渐转变为刚性,因此拉伸强度和断裂伸长率较PDA棉织物和PDA/MXene棉织物都略微下降。这说明随着铜粒子的沉积,并未明显降低棉织物的力学性能,且相较于纯棉,其拉伸强度和断裂伸长率仍有显著提高。

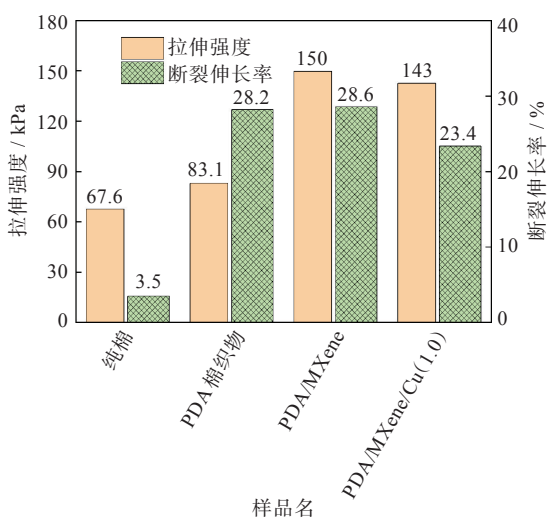


图5 不同棉织物样品拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 5 Tensile stress and elongation at break values for samples of different cotton fabrics

2.5　传感性能测试分析

将PDA/MXene改性棉织物和PDA/MXene/Cu(t)改性棉织物样品组装成传感器，用于人体活动的生物监测，传感响应性能定义为$\Delta R/R_0(\%)=(R-R_0)/R_0\times100\%$，其中$\Delta R$为在一定压力下的电阻变化，$R_0$为无外力作用下的初始电阻。

图6(a–d)显示了PDA/MXene棉织物、PDA/MXene/Cu(0.5)改性棉织物、PDA/MXene/Cu(1.0)改性棉织物和PDA/MXene/Cu(1.5)改性棉织物样品在弯曲角度为30°、60°、90°时的传感响应-时间曲线。在手指弯曲角度为30°时，最大传感响应分别为9.0%、4.6%、7.9%、2.5%；在手指弯曲角度为60°时，最大传感响应分别为13.2%、6.5%、10.9%、3.5%；在手指弯曲角度为90°时，最大传感响应分别为16.8%、7.4%、14.4%、5.8%。上述数据表明，PDA/MXene/Cu改性棉织物的传感响应随着手指弯曲程度的增大而逐渐增加，这是因为随着弯曲程度增大，PDA/MXene/Cu改性棉织物电阻发生变化从而产生传感响应。在PDA/MXene/Cu(t)改性棉织物样品中，随着Cu粒子沉积时间的变化，改性棉织物样品传感响应性能变化明显，当PDA/MXene/Cu(t)棉织物样品未沉积Cu粒子时，PDA/MXene棉织物样品具有最好的传感响应性能，随着沉积Cu粒子时间的增加，沉积0.5 h Cu粒子时棉织物样品传感响应性能变差，这是由于沉积时间过短，Cu粒子沉积不充分，且反应过程中棉织物中附着的MXene部分脱落造成的。当沉积Cu粒子到1.0 h时，棉织物样品传感响应性能与PDA/MXene棉织物样品传感响应性能接近，这是由于随着Cu粒子沉积量的增加，提高了棉织物的导电性能，从而增强了传感响应性能。当沉积Cu粒子到1.5 h时，由于过量的Cu粒子沉积在棉织物表面，极大程度地提高了棉织物的导电性能，使得棉织物的传感响应性能变差。图7为不同样品导电性能。在PDA/MXene/Cu(t)改性棉织物样品中，未沉积Cu时PDA/MXene棉织物样品阻值为21.5 Ω，当沉积0.5 h Cu粒子时棉织物样品电阻提高至36.8 Ω。随着沉积Cu粒子时间继续增加，PDA/MXene/Cu(t)改性棉织物样品阻值降低，当沉积Cu粒子到1.5 h时，由于过量的Cu粒子沉积在棉织物表面，PDA/MXene/Cu(1.5)改性棉织物样品阻值降低至14.3 Ω。

因此，PDA/MXene/Cu(1.0)棉织物拥有良好的传感响应性能，能够对大的应变(如手指弯曲)产生相应的传感响应信号，因此，PDA/MXene/Cu(1.0)

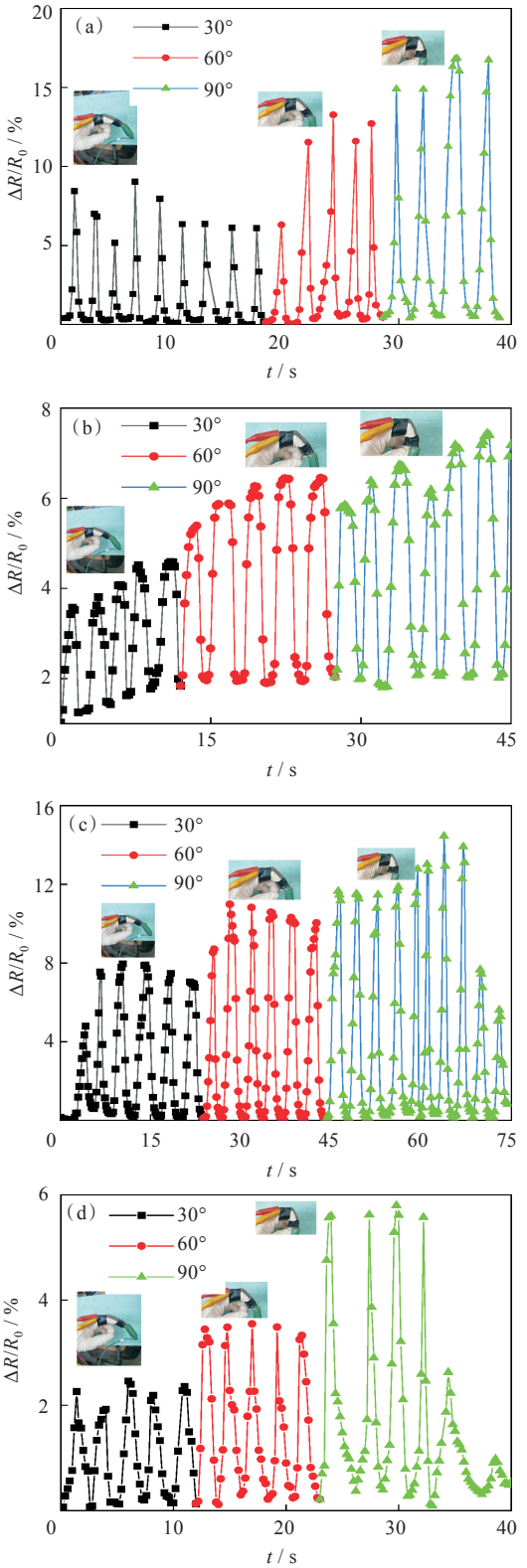


图6　PDA/MXene棉织物(a)、PDA/MXene/Cu(0.5)改性棉织物(b)、PDA/MXene/Cu(1.0)改性棉织物(c)、PDA/MXene/Cu(1.5)改性棉织物(d)在手指不同弯曲角度下的传感响应曲线

Fig. 6　Sensing response curves for PDA/MXene cotton fabric (a), PDA/MXene/Cu(0.5) (b), PDA/MXene/Cu(1.0) (c), and PDA/MXene/Cu(1.5) modified cotton fabric (d) at different bending angles of the fingers

改性棉织物有望运用于人体运动监测领域。

2.5 抗菌性能测试分析

为了验证PDA/MXene/Cu改性棉织物是否具有抗菌性能，对织物进行抗菌性能的测试。经测试纯棉织物和PDA组分棉织物对大肠杆菌无抑制作用。当加入MXene后，PDA/MXene棉织物开始产生抑菌圈，如图8(a)所示，抑菌圈直径为7.8 mm、面积为48.9 mm^2。无电沉积铜后，随着沉积铜时间的延长，抑菌圈直径逐渐变大[图8(b-e)]。沉积铜0.5 h时抑菌圈直径为9.0 mm、面积为64.2 mm^2；沉积铜1.0 h时抑菌圈直径为31.0 mm、面积为757.0 mm^2；沉积铜1.5 h时抑菌圈直径为31.8 mm、面积为793.9 mm^2。

由于Cu本身具有良好的抗菌性能[17]，当细菌接触到样品表面的Cu时可以被Cu杀死。PDA/MXene/Cu改性棉织物表面无电沉积了大量铜粒子，且随着沉积时间的增加，沉积的铜粒子的量增加，使得样品的抑菌性能得到增强。实验表明PDA/MXene/Cu改性棉织物对大肠杆菌生长的抑制效果显著，有很好的抗菌性能。

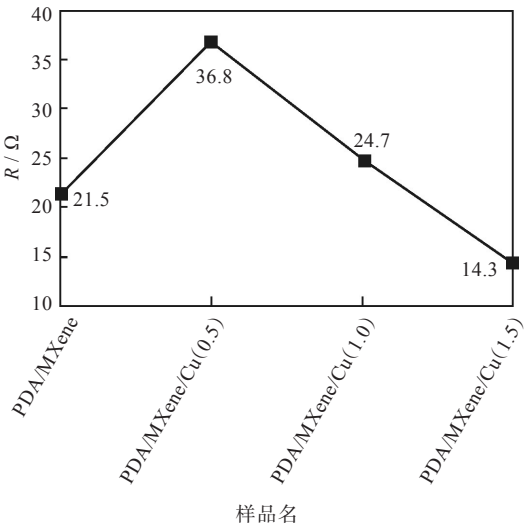
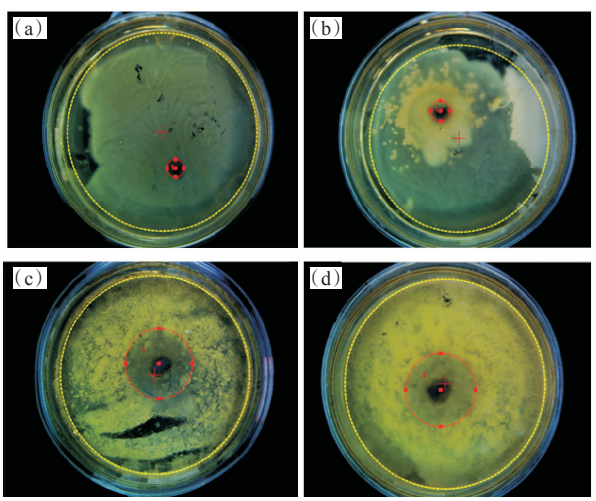


图7 不同改性棉织物样品的电阻

Fig. 7 Resistance of different modified cotton fabric samples



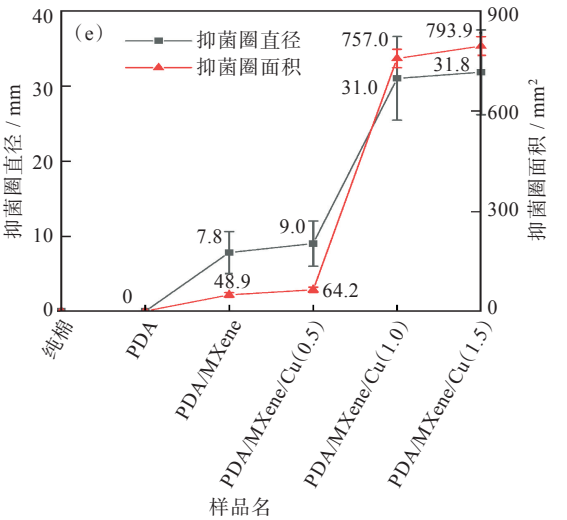


图8 PDA/MXene棉织物(a)、PDA/MXene/Cu(0.5)(b)、PDA/MXene/Cu(1.0)(c)、PDA/MXene/Cu(1.5)(d)改性棉织物在抗菌实验中的细菌菌落生长图；(e)不同样品的抑菌圈直径与面积

Fig. 8 Bacterial colony growth map of PDA/MXene cotton fabric(a), PDA/MXene/Cu (0.5)(b), PDA/MXene/Cu (1.0)(c), and PDA/MXene/Cu (1.5)(d) modified cotton fabric in antibacterial experiment; (e) Diameters and areas of bacteriostatic circles for different samples

3 结 论

通过浸渍PDA/MXene溶液、无电沉积铜成功制备了PDA/MXene/Cu改性棉织物。该改性棉织物具有导电性能(连接电源可点亮灯泡)和抗菌性能。实验表明，PDA/MXene/Cu改性棉织物具有良好力学性能，与初始棉布相比，断裂伸长率显著提高。当通过电阻的变化来检测人体行为时，随着无电沉积铜时间的增加，PDA/MXene/Cu改性棉织物传感响应性能逐渐变好，当无电沉积铜时间达到1.0 h时，其具有最好的传感响应性能，继续增加无电沉积铜时间，改性棉织物传感响应性能变差。PDA/MXene/Cu改性棉织物对大肠杆菌有很好的抗菌性能。因此，这种以PDA/MXene/Cu改性的棉织物，具有多种优良的特性，在可穿戴电子设备、健康和运动监测等方面有良好的应用前景。

参考文献

[1] 陈华杰，朱杰辉，姚理荣，等. 基于AgNPs-PDMS的涤纶织物自清洁抗菌整理[J]. 印染助剂，2022，39(8)：31-34.

[2] PAN S J，GUO R，BJÖRNMALM M，et al. Coatings super-repellent to ultralow surface tension liquids[J]. Nature Material，2018，17(11)：1040-1047.

[3] ANICHINI C，CZEPA W，ALIPRANDI A，et al. Synthesis and characterization of ultralong copper sulfide nanowires and their electrical properties[J]. Journal of Materials Chemistry C，2021，9(36)：12133-12140.

[4] 宁佳鑫，邓勇，李亮. MXene及其复合材料的制备与应用研究进展[J]. 武汉工程大学学报，2022，44(4)：371-376，407.

[5] 许晨，邓勇，李亮. 金属硫化物及其复合材料在超级电容器领域的研究进展[J]. 武汉工程大学学报，2022，44(2)：127-133.

[6] XIAO Y W，LIN J，XIAO J，et al. A multi-functional light-driven actuator with an integrated temperature-sensing function based on a carbon nanotube composite[J]. Nanoscale，2021，13(12)：6259-6265.

[7] GEYER F，D'ACUNZI M，YANG C Y，et al. How to coat the inside of narrow and long tubes with a super-liquid-repellent layer：a promising candidate for antibacterial catheters[J]. Advanced Materials，2019，31(2)：1801324.

[8] TAN R X，XIE H Y，SHE J Q，et al. A new approach to fabricate superhydrophobic and antibacterial low density isotropic pyrocarbon by using catalyst free chemical vapor deposition[J]. Carbon，2019，145：359-366.

[9] KIM S J，SONG W，YI Y，et al. High durability and waterproofing rGO/SWCNT-fabric-based multifunctional sensors for human-motion detection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2018，10(4)：3921-3928.

[10] QI X，LI X L，JO H，et al. Mulberry paper-based graphene strain sensor for wearable electronics with high mechanical strength[J]. Sensors and Actuators A：Physical，2020，301：111697.

[11] NI Y M，HUANG J Y，LI S H，et al. Underwater，multifunctional superhydrophobic sensor for human motion detection[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2021，13(3)：4740-4749.

[12] LI X，LI Y，GUAN T T，et al. Durable，highly electrically conductive cotton fabrics with healable superamphiphobicity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces，2018，10(14)：12042-12050.

[13] CHEN S，SONG Y J，DING D Y，et al. Flexible and anisotropic strain sensor based on carbonized crepe paper with aligned cellulose fibers[J]. Advanced Functional Materials，2018，28(42)：1802547.

[14] HUANG C C，BAI H，LI C，et al. A graphene oxide/hemoglobin composite hydrogel for enzymatic catalysis in organic solvents[J]. Chemical Communications，2011，47(17)：4962-4964.

[15] 陈惠燕，何明宏，李亮，等. 三维硫氮双掺杂石墨烯/二氧化锰复合水凝胶的制备及性能研究[J]. 武汉工程大学学报，2022，44(3)：282-287.

[16] JIN Y H，MA Z F，WU M H，et al. Preparation of MXene with high conductivity and its application on conductive fabrics[J]. Applied Nanoscience，2022，12(8)：2317-2329.

[17] 石思思，郭守晖，孙宏凯，等. 微纳米抗菌铜粉的制备及其在金属档案柜抗菌防霉应用[J]. 南昌大学学报(理科版)，2020，44(3)：248-253.

本文编辑：苗　变