



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113774544 B

(45) 授权公告日 2023.06.16

(21) 申请号 202110634254.9

D03D 15/47 (2021.01)

(22) 申请日 2021.06.07

D03D 15/56 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

D04B 1/14 (2006.01)

申请公布号 CN 113774544 A

D04B 1/16 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.12.10

D04B 1/18 (2006.01)

(30) 优先权数据

D04B 21/00 (2006.01)

62/705,049 2020.06.09 US

B32B 9/02 (2006.01)

(73) 专利权人 香港理工大学

B32B 9/04 (2006.01)

地址 中国香港九龙

B32B 9/00 (2006.01)

(72) 发明人 寿大华 范金土 邹超 顾宇恒

B32B 33/00 (2006.01)

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

B32B 27/02 (2006.01)

专利代理人 王建秀 王思琪

B32B 27/36 (2006.01)

(51) Int.Cl.

B32B 27/08 (2006.01)

D03D 15/50 (2021.01)

B32B 27/34 (2006.01)

D03D 15/527 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 103796538 A, 2014.05.14

D03D 15/217 (2021.01)

CN 106132225 A, 2016.11.16

D03D 15/233 (2021.01)

CN 110373902 A, 2019.10.25

D03D 15/533 (2021.01)

CN 111005233 A, 2020.04.14

D03D 15/52 (2021.01)

CN 111135725 A, 2020.05.12

D03D 15/283 (2021.01)

CN 111172651 A, 2020.05.19

审查员 谷伟

权利要求书3页 说明书24页 附图13页

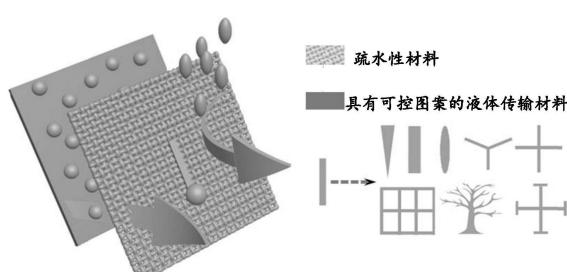
(54) 发明名称

可控液体传输材料、系统及其制备方法。
护层。本发明还涉及制备本发明所述可控液体传输材料的方法。

(57) 摘要

本发明涉及一种可控液体传输材料，其中该材料的第一区域被处理为具有疏水性，而具有不同形状的局部接触或完全分开的多个第二区域则被处理为具有用于被动可控液体传输的梯度或不同润湿性和/或孔径，和/或与用于由外力（诸如电渗力或超声波震荡）驱动的主动可控液体传输的智能材料结合，从而允许液体例如汗液的有效且可控的定向传输，阻挡外部液体，减少粘着，并且保持透气和干爽。本发明还涉及一种可控液体传输系统，其包括本发明所述的可控液体传输材料作为液体传输层以及透气、防水的防

B CN 113774544 B



1. 一种可控液体传输材料，其包括第一区域和多个第二区域，其中所述第一区域是疏水性的，所述多个第二区域局部接触或完全分开，其中所述第二区域包括第一表面和第二表面，第一表面是指在使用时与需要排出液体的物体表面接触的表面，第二表面是指相对于所述第一表面远离所述物体表面的材料的表面，其特征在于：

所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性，并且其中所述第二区域在厚度上从第一表面到第二表面具有梯度增大的润湿性；且

所述第一表面的面积和/或所述第二表面的面积为 $1 - 9000 \text{ mm}^2$ ；其中所述可控液体传输材料通过以下方法a) -d) 的一种或多种方法获得：

a) 通过对疏水性材料进行亲水性处理而获得具有所述第一区域和所述第二区域的所述可控液体传输材料，其中通过控制所述亲水性处理而使所述第二区域的所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性和获得所述第一表面和第二表面的面积；

b) 分别通过对亲水性材料进行疏水性处理和亲水性处理而获得具有所述第一区域和所述第二区域的所述可控液体传输材料，其中通过控制所述亲水性处理而使所述第二区域的所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性和获得所述第一表面和第二表面的面积；

c) 通过包括针织、机织、缝纫或绣花的方法，利用具有周期性分布的疏水性区段和亲水性区段的纱线来织造所述可控液体传输材料，从而由所述疏水性区段形成所述第一区域，而所述亲水性区段形成所述第二区域，其中通过调节纱线的排列密度和/或纱线尺寸而使所述第二区域的所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性和获得所述第一表面和第二表面的面积；

d) 通过包括针织、机织、缝纫或绣花的方法，利用疏水性纱线和亲水性纱线来织造所述可控液体传输材料，从而由所述疏水性纱线形成所述第一区域，而所述亲水性纱线形成所述第二区域，其中通过调节纱线的排列密度和/或纱线尺寸而使所述第二区域的所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性和获得所述第一表面和第二表面的面积。

2. 根据权利要求1所述的可控液体传输材料，其中所述可控液体传输材料包括邻接的第一层和第二层，其中所述第一层是疏水性的，所述第二层包括所述第一区域和所述多个第二区域，其中所述第一区域是疏水性的。

3. 根据权利要求2所述的可控液体传输材料，其中

所述可控液体传输材料由亲水性纱线和疏水性纱线利用添纱法织造而成，以使所述疏水性纱线构成所述第一层以及所述亲水性纱线构成所述第二层，其中分别通过疏水性处理和亲水性处理而使所述第二层具有所述第一区域和所述第二区域；或者

所述可控液体传输材料由疏水性纱线和具有周期性分布的疏水性区段和亲水性区段的纱线通过利用添纱法织造而成，以使所述疏水性纱线构成所述第一层以及所述具有周期性分布的疏水性区段和亲水性区段的纱线构成所述第二层。

4. 一种可控液体传输材料，其包括第一区域和多个第二区域，其中所述第一区域是疏水性的，所述多个第二区域局部接触或完全分开，所述第二区域包括第一表面和第二表面，第一表面是指在使用时与需要排出液体的物体表面接触的表面，第二表面是指相对于所述第一表面远离所述物体表面的材料的表面；所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性，并且其中所述第二区域在厚度上从第一表面到第二表面具有梯度增大的润湿性；所

述第一表面的面积和/或所述第二表面的面积为 $1 - 9000 \text{ mm}^2$,

其特征在于：

所述第二区域包含智能材料，其被配置为当需要时，能够将液体从第一表面定向传输至第二表面，

其中所述智能材料是涂覆在所述第二表面上的温度敏感材料，由此当环境温度达到阈值温度时，所述第二表面由疏水性表面变成亲水性表面，从而允许液体从第一表面定向传输至第二表面。

5. 根据权利要求4所述的可控液体传输材料，其中所述可控液体传输材料还设置有与所述第二区域接触的导热导线，其中所述导热导线为电导线或在其上涂覆有导电涂料或与热感应元件结合，由此，当接通电源时，所述温度敏感材料被加热从而变成亲水性的。

6. 根据权利要求4所述的可控液体传输材料，其中所述第二区域是亲水性的，且所述第一表面和所述第二表面分别设置有第一电极和第二电极，当所述第一电极与电源的负极连接而所述第二电极与电源的正极连接时，液体被引导从所述第一表面流向所述第二表面。

7. 一种可控液体传输材料，其包括第一区域和多个第二区域，其中所述第一区域是疏水性的，所述第二区域是亲水性的并且所述多个第二区域局部接触或完全分开，所述第二区域包括第一表面和第二表面，第一表面是指在使用时与需要排出液体的物体表面接触的表面，第二表面是指相对于所述第一表面远离所述物体表面的材料的表面；其中所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性，并且其中所述第二区域在厚度上从第一表面到第二表面具有梯度增大的润湿性，且所述第二表面附有超声波震荡雾化片，所述超声波震荡雾化片被配置为当所述第一表面传输液体到所述第二表面时，所述超声波震荡雾化片能够将传输到所述第二表面的液体释放到空气，从而引起液体持续从所述第一表面流向所述第二表面。

8. 一种可控液体传输材料，其包括第一区域和多个第二区域，其中所述第一区域是疏水性的，所述多个第二区域局部接触或完全分开，所述第二区域具有第一表面和第二表面，第一表面是指在使用时与需要排出液体的物体表面接触的表面，第二表面是指相对于所述第一表面远离所述物体表面的材料的表面；

所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性，并且其中所述第二区域在厚度上从第一表面到第二表面具有梯度增大的润湿性；所述第一表面的面积和/或所述第二表面的面积为 $1 - 9000 \text{ mm}^2$ ，

其中所述第二区域包括贯穿所述可控液体传输材料的通道且是亲水性的，所述通道在所述第一表面上限定第一位置和/或第一孔径，并且所述通道在所述第二表面上限定第二位置和/或第二孔径，其中：(1) 在使用时，所述第一位置高于所述第二位置或所述第一位置与所述第二位置在高度上相等；和/或(2) 所述第一孔径大于所述第二孔径。

9. 根据权利要求8所述的可控液体传输材料，所述第一孔径为 $0.2 - 8000 \mu\text{m}$ ，和/或，所述第二孔径为 $0.1 - 2000 \mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求8所述的可控液体传输材料，其中在使用时，所述第一位置高于所述第二位置或所述第一位置与所述第二位置在高度上相等，且所述通道是Z字形、梯形、锥形或变形的Z字形，其中所述变形的Z字形被构造成上下两条短横与中间的连线之间的角度为直角或钝角。

11. 根据权利要求8所述的可控液体传输材料,其中通过织造方法来织造所述可控液体传输材料,其中通过调节纱线的排列密度和/或纱线尺寸而使所述通道在厚度上具有不同的孔径,并且其中形成通道的纱线是亲水性的或被处理为是亲水性的。

12. 根据权利要求1-11中任一项所述的可控液体传输材料,其中所述第二区域具有选自下列的形状:矩形、三角形、椭圆形、菱形、圆形、方形、Y形、+形、树形、网状、Z字形或其变形、或其任何组合。

13. 根据权利要求1-11中任一项所述的可控液体传输材料,其中所述可控液体传输材料由天然材料和/或合成材料制成。

14. 根据权利要求13所述的可控液体传输材料,其中所述天然材料选自棉花、羊毛、丝绸、亚麻,竹纤维或其任何组合;和/或,所述合成材料选自:特氟龙、丙纶、涤纶、锦纶、腈纶、氨纶、尼龙或其任何组合。

15. 根据权利要求1-11任一项所述的可控液体传输材料,其中所述第一表面是与皮肤接触的表面,第二表面是远离皮肤的表面。

16. 一种可控液体传输制品,其包括内层、外层、设置在外层和内层之间的中间层以及设置在所述中间层两侧的至少两个多孔性粘合层,其中所述内层由权利要求1-6,8-15中任一项所述的可控液体传输材料构成,所述外层由透气、防水性材料构成,以及所述中间层是疏水性的且其上设置有中空的通道。

17. 根据权利要求16所述的制品,其中所述制品还包括位于所述内层、中间层、外层以及多孔性粘合层边缘的密封层,所述密封层被构造成在使用所述制品时收集所述制品中积聚的液体或者防止积聚的液体从所述制品掉落。

18. 根据权利要求16或17所述的制品,其中所述制品包括毛巾、手帕、运动护具、床上用品、运动服、休闲外套、消防防护服、冬装夹克、防护性织物、隔离服、军用服装、工业工作服、油水分离器、创伤敷料、建筑材料、帐篷、口罩、呼吸器、海水淡化器或微流体装置。

可控液体传输材料、系统及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及一种可控液体传输材料、可控液体传输系统及其制备方法。

背景技术

[0002] 人出汗降温。液体汗液的蒸发从人体吸收热量并降低皮肤温度。然而，当穿着者出汗太多时，穿着变湿且浸透的衣物织物是极其令人不愉快的。当不能有效地去除过多的汗液时，汗液的饱和吸收就会使衣物织物变重并紧贴身体皮肤，从而限制身体运动并大大降低透气性。于是，穿着者在活动停止后可能会感到潮湿和寒冷，从而遭受后激冷效应(after-chilling effect)。此外，穿透织物和衣服的外部液体也会引起不适，甚至对人体产生有害作用。例如，消防队员的消防服的导热性随着外部液体的吸收而显著增加，从而增加了皮肤烧伤的风险。医务人员在高的工作压力下，遭受大量排汗和因汗液蒸汽凝结在皮肤上而引起的不适和热应激，当他们为了获得凉爽和舒适感而拉拽其衣服时，有可能会引起细菌或病毒的感染。户外爱好者或运动员即使在寒冷环境中也经常出汗很多；然而，由于潮湿和饱和的衣物织物大大降低的热绝缘性，他们可能处于冻伤的高度危险中。

[0003] 纺织材料例如织物的水分传输能力对于穿着者的机能和舒适性非常重要。然而，当前的水分管理织物有效地去除和传输过多的液体汗液是具有挑战性的。成人最大出汗速率达到每小时2-4升或每天10-14升($10\text{-}15\text{g}/\text{min} \cdot \text{m}^2$)^[1-3]。由吸水天然纤维(诸如羊毛和棉花)制成的织物可从汗水中吸收少量液体或水蒸汽，从而在低出汗速率下保持身体皮肤干爽。然而，当穿着者高度活跃时，产生大量的汗水，从而导致饱和织物变得沉重和粘着。除了由大量汗水引起的不适之外，这样的织物不能防止外部液体(诸如雨水或有毒液体)的渗透和吸收，而这些外部液体则会润湿皮肤并危及穿着者的健康。因为合成纤维(诸如尼龙和聚酯纤维)具有低的保水性，所以它们广泛用于休闲服和运动服装。这些合成织物允许基于毛细管蒸发的快速芯吸和干燥。例如，具有纵向凹槽的Coolmax纤维具有比圆形纤维多20%的表面积，从而增加了用于干燥的蒸发部位和用于芯吸的毛细压力^[4]。然而，这些织物不能阻止外部液体的渗透。现已开发的透气性防护织物(诸如Gore-Tex)，其允许水分自由蒸发，但阻止液体渗透并抵抗冷风，因为织物孔隙在水的液态和气态分子的尺寸之间。然而，穿着者仍然发现使液体汗液有效地传输而离开皮肤侧是具有挑战性的，因为织物对于来自任一侧的液体流体都是防水的。

[0004] 最近，研究者已经开发出具有厚度润湿性梯度或差异的织物材料，其中液体倾向于由于不同的毛细压力而从疏水侧流向亲水侧，而来自相对侧的液体流则被阻挡在外^[5-11]。也已经制造了由疏水层和亲水层组成的双层纳米纤维膜，其显示类似的定向液体传输性质^[12-16]。液体流动方向和速率也可基于改变整个织物厚度上的孔径来控制^[17-23]。然而，液体仍然可以被那些织物中的亲水层吸收，从而极大地增加了织物重量，同时吸湿饱和的织物透气性也降会低。此外，在这种饱和织物中汗水的转移的效率减小，因为饱和织物是以汗水蒸发而不是液体传输的形式除去汗水。为了降低粘着效果，疏水织物被处理为具有润湿性梯度的点状区域^[24]。然而，传输效率受到与液态水的接触面积不充分和重力水压

(或水柱高度)的限制。

[0005] 因此,当吸汗饱和时,现有的吸湿快干织物将是沉重的、粘性的和不透气的;而且现有吸湿快干织物不能定向传输液体,也不能阻挡外部液体诸如雨水;现有透气性防护织物不能实现液体转移,而通过蒸发进行的液体传输不是有效的方式;现有织物通过被动毛细作用传输液体,这与主动驱动作用(诸如低电压和超声波震荡)相比,有时是低效且不可控的。

发明内容

[0006] 本发明涉及可控液体传输材料(例如纺织材料,例如织物),其中所述材料的第一区域(例如材料主要区域)被处理为是有疏水性的,而具有不同形状的离散分布的第二区域(例如材料的局部区域)则被处理为具有用于被动可控液体传输的梯度润湿性或不同润湿性和/或孔径,和/或与用于由外力(诸如电渗力或超声波震荡)驱动的主动可控液体传输的智能材料结合,从而允许汗液的有效且可控的定向传输,阻挡外部液体,减少粘着,并且保持透气和干爽。

[0007] 本发明提供一种可控液体传输材料(例如纺织材料,例如织物),其控制液体通过织物传输的方向和速度。本发明还提供可控液体传输材料的制造方法,包括将材料的第一区域处理为是疏水性的,而将具有不同形状的离散分布的第二区域处理为具有用于被动可控液体传输的梯度或不同润湿性和/或孔径,和/或与用于由外力(诸如电渗力和/或超声波震荡)驱动的主动可控液体传输的智能材料结合。本发明的可控液体传输材料或其制备方法能够实现液体在材料中的可控传输。

[0008] 可控液体传输织物允许通过毛细作用的被动定向液体传输和通过外部刺激(诸如电压、温度和/或超声波震荡)的主动调节进行液体传输。

[0009] 可控液体传输织物允许定向液体传输,同时阻挡和排斥外部液体、降低粘着性并提高透气性。

[0010] 可在织物的两侧施加低压电场以主动控制液体传输。

[0011] 可以通过纺织品加工方法和现有商业织物的化学处理来实现具有疏水性的第一区域和具有梯度或不同润湿性和/或孔径的不同形状的离散分布的第二区域的材料,例如织物。

[0012] 本发明的可控液体传输材料(例如纺织材料例如织物)可被透气性防护壳层覆盖和层压,用于液体传输和收集,从而保持透气和防水。

[0013] 本发明的第一方面提供了一种可控液体传输材料,其包括疏水性的第一区域和一个或多个第二区域,其中所述第二区域包括第一表面和第二表面,其特征在于:

[0014] 所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性;且

[0015] 所述第一表面的面积为至少 1mm^2 ;和/或所述第二表面的面积为至少 1mm^2 。

[0016] 在一些实施方案中,所述可控液体传输材料通过选自以下的一种或多种方法获得:

[0017] a)通过对疏水性材料进行亲水性处理(如等离子法、丝网印刷法、喷雾法等)而获得具有所述第一区域和所述第二区域的所述材料,其中任选地,通过控制所述亲水性处理而使所述第二区域的所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性和/或获得所述第

一表面和/或第二表面的面积；

[0018] b) 分别通过对亲水性材料进行疏水性处理和亲水性处理而获得具有所述第一区域和所述第二区域的所述材料，其中任选地，通过控制所述亲水性处理而使所述第二区域的所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性和/或获得所述第一表面和/或第二表面的面积；

[0019] c) 任选地通过包括针织(如添纱组织、嵌花、提花)、机织、缝纫或绣花的方法，利用具有周期性分布的疏水性区段和亲水性区段的纱线来织造所述可控液体传输材料，从而由所述疏水性区段形成所述第一区域，而所述亲水性区段形成所述第二区域，其中任选地，通过调节纱线的排列密度和/或纱线尺寸而使所述第二区域的所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性和/或获得所述第一表面和/或第二表面的面积；或

[0020] d) 任选地通过包括针织(如添纱组织、嵌花、提花)、机织、缝纫或绣花的方法，利用疏水性纱线和亲水性纱线来织造所述可控液体传输材料，从而由所述疏水性纱线形成所述第一区域，而所述亲水性纱线形成所述第二区域，其中任选地，通过调节纱线的排列密度和/或纱线尺寸而使所述第二区域的所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性和/或获得所述第一表面和/或第二表面的面积。

[0021] 在一些实施方案中，所述可控液体传输材料包括邻接的第一层和第二层，其中所述第一层是疏水性的，所述第二层包括所述疏水性的第一区域和所述一个或多个第二区域。在一些实施方案中，所述第一层由疏水性纱线形成，并且所述第二层通过根据上述实施方案中限定的方法a) -d) 中的一种或多种形成。

[0022] 在所述可控液体传输材料包括邻接的第一层和第二层的一些实施方案中，

[0023] 其中所述可控液体传输材料由亲水性纱线和疏水性纱线通过利用添纱法织造而成，以使所述疏水性纱线构成所述第一层以及所述亲水性纱线构成所述第二层，其中分别通过疏水性处理和亲水性处理而使所述第二层具有所述第一区域和所述第二区域；或者

[0024] 所述可控液体传输材料由疏水性纱线和具有周期性分布的疏水性区段和亲水性区段的纱线通过利用添纱法织造而成，以使所述疏水性纱线构成所述第一层以及所述具有周期性分布的疏水性区段和亲水性区段的纱线构成所述第二层。

[0025] 在一些实施方案中，其中从所述第一表面到所述第二表面的润湿性是梯度变化的；和/或所述可控液体传输材料包括多个第二区域，且所述多个第二区域局部接触或完全分开。

[0026] 本发明的第二方面提供了一种可控液体传输材料，其包括疏水性的第一区域和一个或多个第二区域，其中所述第二区域包括第一表面和第二表面，其特征在于：

[0027] 所述第二区域包含智能材料，其被配置为当需要时，能够将液体从第一表面定向传输至第二表面。

[0028] 在一些实施方案中，所述智能材料是涂覆在所述第二表面上的温度敏感材料，由此当环境温度达到阈值温度，所述第二表面由疏水性表面变成亲水性表面，从而允许液体从第一表面定向传输至第二表面。在一些实施方案中，所述材料还设置有与所述第二区域接触的导热导线，任选地，所述导热导线为电导线或在其上涂覆有导电涂料或与热感应元件结合，由此，当接通电源时，所述温度敏感材料被加热从而变成亲水性的。

[0029] 在一些实施方案中，所述第二区域是亲水性的，且所述第一表面和所述第二表面

分别设置有第一电极和第二电极,当所述第一电极与电源的负极连接而所述第二电极与电源的正极连接时,液体被引导从所述第一表面流向所述第二表面。

[0030] 在一些实施方案中,所述第二区域是亲水性的,且所述第二表面附有超声波震荡雾化片,所述超声波震荡雾化片被配置为当所述第一表面传输液体到第二表面时,所述超声波震荡雾化片能够将传输到所述第二表面的液体释放到空气,从而引导液体持续从所述第一表面流向所述第二表面。

[0031] 本发明的第三方面提供了一种可控液体传输材料,其包括疏水性的第一区域和一个或多个第二区域,其中所述第二区域具有第一表面和第二表面,

[0032] 其中所述第二区域包括贯穿所述可控液体传输材料的通道且是亲水性的,所述通道在所述第一表面上限定第一位置、第一表面面积、和/或第一孔径,并且所述通道在所述第二表面上限定第二位置、第二表面面积、和/或第二孔径,其中:(1)在使用时,所述第一位置高于所述第二位置或所述第一位置与所述第二位置在高度上相等或基本上相等;和/或(2)所述第一孔径大于所述第二孔径;

[0033] 在一些实施方案中,所述第一表面面积为至少 1mm^2 ,和/或,所述第二表面面积为至少 1mm^2 ;或者,所述第一孔径为大约 $0.2\text{-}8000\mu\text{m}$,和/或,所述第二孔径为大约 $0.1\text{-}2000\mu\text{m}$ 。

[0034] 在一些实施方案中,其中在使用时,所述第一位置高于所述第二位置或所述第一位置与所述第二位置在高度上相等或基本上相等,且所述通道是Z字形、梯形、锥形或变形的Z字形。任选地,所述变形的Z字形被构造成上下两条短横与中间的连线之间的角度为直角或钝角。

[0035] 在一些实施方案中,通过织造方法来织造所述可控液体传输材料,其中所述第一孔径大于所述第二孔径,其中通过调节纱线的排列密度和/或纱线尺寸而使所述通道在厚度上具有不同的孔径,并且其中形成通道的纱线是亲水性的或被处理为是亲水性的。

[0036] 在一些实施方案中,其中所述可控液体传输材料包括多个第二区域,且所述多个第二区域局部接触或完全分开。

[0037] 本发明的第四方面提供了一种可控液体传输系统,其包括作为内层的第一纤维电极层、作为外层的第二纤维电极层、作为中间层设置在所述内层和外层之间的多孔性纳米纤维膜层、以及任选地位于所述中间层两侧的至少两个多孔性粘合层,其中所述第二纤维电极层包括第一区域和亲水性的第二区域,其中所述第二区域包括第一表面和第二表面,并且所述中间层具有亚微米级的孔径。

[0038] 在一些实施方案中,通过在纤维上涂覆导电聚合物来制备所述纤维电极层。任选地,所述第一纤维电极层和所述第二纤维电极层由选自下列的电极材料构成:碳纤维、碳纳米管、石墨烯、金属或其任何组合。

[0039] 在一些实施方案中,其中所述第一表面的面积至少为 1mm^2 ,和/或,所述第二表面的面积至少为 1mm^2 ;和/或其中所述第二纤维电极层包括多个第二区域,且所述多个第二区域局部接触或完全分开。

[0040] 在上述各方面所述的某些实施方案中,所述可控液体传输材料或系统中的所述第二区域具有选自下列的形状:矩形、三角形、椭圆形、菱形、圆形、方形、Y形、+形、树形、网状、Z字形或其变形、或其任何组合。

[0041] 在上述各方面所述的某些实施方案中,所述可控液体传输材料由天然材料和/或合成材料制成。任选地,所述天然材料选自棉花、羊毛、丝绸、亚麻、竹纤维或其任何组合;和/或,所述合成材料选自:特氟龙、丙纶、涤纶、锦纶、腈纶、氨纶、尼龙或其任何组合。

[0042] 本发明的第五方面提供了一种可控液体传输制品,所述制品包括内层、外层、设置在外层和内层之间的中间层、以及任选地设置在所述中间层两侧的至少两个多孔性粘合层,其中所述内层由上述各方面的任一实施方案所述的可控液体传输材料或系统构成,所述外层由透气、防水性材料构成,以及所述中间层是疏水性的且其上设置有中空的通道。

[0043] 在一些实施方案中,所述制品还包括位于所述内层、中间层、外层以及多孔性粘合层边缘的密封层,所述密封层被构造成在使用所述制品时收集所述制品中积聚的液体或者防止积聚的液体从所述制品掉落。

[0044] 本发明的第六方面提供了一种制品,其由上述各方面任一实施方案所述的可控液体传输材料、制品或系统构成。任选地,所述制品包括毛巾、手帕、运动护具、床上用品、运动服、休闲外套、消防防护服、冬装夹克、防护性织物、隔离服、军用服装、工业工作服、油水分离器、创伤敷料、或微流体装置。

[0045] 通过阅读随后的描述,本发明的这些特征和有点以及其他特征和优点对于本领域技术人员而言将是显而易见的。

附图说明

[0046] 现在将参考附图描述本发明的实例。应当理解,在不脱离如上所述的本发明的范围的情况下,各种变型都是可能的。

[0047] 图1示出可控液体传输织物的结构示意图。

[0048] 图2示出在具有不同形状的第二区域中具有不同润湿性的可控液体传输织物的制造工序的示意图。如图所示,首先用八甲基环四硅氧烷(D4)浸渍织物,然后通过等离子体处理引发D4聚合,由此使织物产生疏水性;接下来,用带有空心图案的两个模具分别遮盖该织物两侧(即,所述图案对应的织物的区域没有模具遮盖),然后对其进行等离子体刻蚀,由此产生具有润湿性的局部区域,其中通过控制等离子的扫描速率和暴露时长,可控制局部区域的润湿性的大小。

[0049] 图3显示:(a)对于等离子体刻蚀,织物的暴露侧和未暴露侧的接触角;(b)在0.1mm/s的等离子体扫描速度下等离子体处理的织物的接触角的动态变化。

[0050] 图4示出经等离子体蚀刻处理的棉织物的SEM图像:(a)未暴露侧;(b)在0.5mm/s的扫描速度下的暴露侧和(c)在0.1mm/s的扫描速度下的暴露侧;以及(d)D4、棉织物和D4处理的棉织物的FTIR光谱(其中,三条曲线从上到下分别表示D4、棉和D4处理的棉织物),(e)等离子体蚀刻前后,D4处理的棉织物的FTIR光谱(其中,上面的曲线表示等离子体蚀刻前,下面的曲线表示等离子体蚀刻后)。

[0051] 图5显示,在分别从皮肤侧和正面供给水滴的情况下,通过倾斜放置的可控液体传输织物的定向液体传输。

[0052] 图6显示:在分别从(a)皮肤侧(上部)和(b)正面(下部)供给水滴的情况下,通过水平放置的可控液体传输织物的定向液体传输;(c)疏水和亲水区域的表面上的水滴的示意图;(d)在从正面到皮肤侧方向上,织物的顶部上的水柱的示意图;(e)水分管理测试仪

(MMT)对织物的两侧的液体吸收测量；(f)MMT中可控液体传输织物的两侧的含水量。

[0053] 图7示出在模拟的出汗皮肤上移动织物所需的拉力。

[0054] 图8显示，使用可持续材料和方法，制造在第二区域中具有不同润湿性的可控液体传输织物的制造工序的示意图。如图所示，首先用D4浸渍棉织物；接下来，用两个模具分别遮盖织物的两侧（即遮盖局部区域而暴露主要区域），对其进行等离子处理以引发D4聚合，由此使主要区域成为疏水性的；然后，将织物一侧的模具去掉，通过等离子体处理引发D4聚合而在局部区域的厚度上产生不同的润湿性，其中通过控制等离子处理时长，可控制局部区域的润湿性的大小。

[0055] 图9示出具有可控液体传输性能的防水防护性织物的结构。该织物系统包括内层（由本发明的可控液体传输织物构成）、中间层（为间隔和支撑层）以及外层（由防水、透气性织物构成），其中中间层设置在内层和外层之间，并且所述中间层是疏水性的且其上设置有供液体分子穿过的通道；任选地，该织物系统还包括设置在所述外层和中间层之间的第一非织造粘合衬以及设置在所述内层和中间层之间的第二非织造粘合衬，以用于将所述内层、中间层和外层结合在一起。

[0056] 图10显示，在分别从皮肤侧和正面供给水滴的情况下，通过倾斜放置的可控液体传输防水防护性织物的定向液体传输。

[0057] 图11示出具有密封边界以进行汗液收集的可控液体传输防水防护性织物的结构示意图。

[0058] 图12示出在用气流刺激的皮肤上的防护性织物的温度。

[0059] 图13示出防护性织物系统、Gore-Tex防水层、可控液体传输棉织物和未处理的棉织物（其分别对应于图中的第四、第三、第二和第一柱）的水蒸汽传输速率。

[0060] 图14示出具有局部完全亲水性通道的可控液体传输织物的制造方法的示意图。如图所示，首先用带有可控图案的两个3D打印模具遮盖织物（图案对应局部区域，即，局部区域被遮盖而主要区域未被遮盖），然后用疏水性TiO₂溶液进行喷涂。

[0061] 图15示出的是侧视图，显示穿过具有局部亲水区域的可控液体传输织物的自发液体供应及其去除。

[0062] 图16示出具有局部亲水区域（其在织物内具有长通道）的可控液体传输织物的内部结构的示意图。

[0063] 图17显示：(a)通过添纱（plating）来制造织物，该织物正反面由不同性能的纱线构成；(b)一侧是亲水性的且另一侧是疏水性的针织织物的示意图；(c)具有不同形状和在厚度上具有不同润湿性的局部区域（即第二区域）的针织织物的示意图。

[0064] 图18显示，在从皮肤侧供给水滴的情况下，通过倾斜放置的可控液体传输织物的定向液体传输。

[0065] 图19显示放置在模拟的出汗皮肤上的（实施例4制备的）针织织物的液体传输速率。

[0066] 图20显示，接触给定液体源的棉织物、厚度上具有不对称润湿性的针织织物和可控液体传输针织织物之间的(a)瞬间接触感温标准(Q-max)、(b)导热性和(c)温度的数值。

[0067] 图21显示在局部区域中具有不同孔径的可控液体传输织物系统的结构的示意图。

[0068] 图22显示通过电压驱动液体传输的可控液体传输织物系统的结构的示意图。

[0069] 图23显示,在电渗流或当断电时存储在织物内的电渗流的影响下,从实施例6所述的可控液体传输织物的内侧到外侧的液体传输。

[0070] 图24显示,在电源开启和关闭的情况下,实施例6所述的可控液体传输织物外侧的液体穿透织物所需要的水柱的穿透压力。

[0071] 图25显示,(a)局部(即,第二区域)涂覆有温度敏感性材料的温度敏感性织物的结构;和(b)在纱线中具有导热导线的温度敏感性织物的侧视图。

[0072] 图26显示本发明的可控液体传输织物的制备方法的流程示意图。

[0073] 图27显示通过超声波震荡驱动液体传输的可控液体传输织物系统的结构的示意图。

具体实施方式

[0074] 在本发明中,我们提出了一种新型的可控液体传输织物及其制造方法(图1)。织物的第一区域被处理为具有疏水性,而具有不同形状的离散分布的多个第二区域则被处理为具有梯度或不同润湿性和/或孔径,用于被动可控液体传输,和/或该第二区域与智能材料结合,用于由外力(诸如电渗力或超声波震荡)驱动而进行主动可控液体传输。优选地,所述第一区域是连续分布的。第二区域的形状和/或图案可以包括矩形、三角形、椭圆形、菱形、圆形、方形、Y形、+形、树形、网状、Z字形等或其变形或其任意组合。本发明的织物允许液体(例如汗液)的有效且可控的定向传输,阻挡外部液体,减少粘着,并且保持透气和干爽。更具体地,离散分布的第二区域在厚度上表现出梯度或不同润湿性或孔径,其中液体连续地从内侧转移到外侧,然后积聚,从而聚集成更大的液滴,直到它们在毛细力和重力的协同作用下滚落。同样,外部液体在对侧被阻挡,易于沿着织物的外表面滚落。周围区域(即,第一区域)的疏水性和第二区域的不同润湿性可通过等离子体改性、等离子体蚀刻、疏水喷涂、UV处理和/或使用亲水和疏水纱线的程控针织、机织或缝纫来构造。第二区域的形状可以通过在润湿性处理过程使用由胶带或3D打印模具制成的模具来控制,并且基于使用亲水和疏水纱线的润湿性周期性变化的程控机织、针织或缝纫来控制。此外,通过改变厚度方向上的纱线密度,孔径可以在整个厚度上变化,从而利用上述润湿性处理促进可控液体传输。除了被动液体传输之外,还可施加外部刺激(例如温度、电压和超声波震荡)作用来主动控制液体传输。当织物涂覆有温度响应材料(例如,在加热之后,它们从疏水的变为亲水的)并且织物还与主动加热单元(例如,加热线或油墨)结合时,润湿性可随温度而变化。还可以通过结合电渗力和毛细力,通过将电极添加到织物系统上,尤其是在第二区域中,利用开、关、加速、减速和逆向模式来控制液体。

[0075] 总之,液体传输可以是被动的,由毛细力和重力驱动,而且也可以是主动的,由电压或温度或超声波震荡驱动。底布(即,基材)可以由天然材料诸如棉花、羊毛、蚕丝和/或亚麻制成,也可以由合成材料诸如聚酯和/或尼龙制成(图26)。制造织物的纱线也可以由天然材料诸如棉花、羊毛、丝绸和/或亚麻制成,也可以由合成材料诸如聚酯和/或尼龙制成。利用纱线或纤维制造织物的方法包括但不限于机织、针织或缝纫方法。可以通过等离子体改性方法、UV改性、等离子体蚀刻方法、化学蚀刻方法、溶液浸渍、激光电沉积、模板沉积、纳米颗粒沉积、喷涂等方法对整个织物或第一区域和/或第二区域进行润湿性处理。防护性织物中使用的间隔层包括针织间隔物、机织间隔物、3D打印层、模制层(molded layer)等。

[0076] 另外,本发明人意外地发现,对于可控液体传输织物的第二区域,采用更大的面积,相比较小的面积,可具有如下优势:保证液体实现定向输送,并且液体输送效率更高。第二表面面积的增大更利于使织物内侧传输到外侧的液体聚集成较大的液滴,在重力和毛细力协同作用下滚落;而较小区域的液滴将受毛细力作用,吸附在织物表面难以长成大液滴并脱落。此外,第一表面面积的增大有利于织物内侧的传输水分区域更充分的与液体接触,增加导水区域。同时也有利于各个第二区域的相互连接,便于液体引流与导出。在一些实施方案中,第一表面的面积为至少 1mm^2 ;和/或所述第二表面的面积为至少 1mm^2 。

[0077] 1. 定义

[0078] 如本文所使用,当提及本发明的所述可控液体传输材料“包括第一区域和多个局部接触或完全分开的第二区域”或类似表述时,也包括所述可控液体传输材料“由第一区域和多个局部接触或完全分开的第二区域组成或基本上由其组成”的情形。

[0079] 在本发明各方面的实施方案中,“第一表面”通常是指在使用时与需要排出液体的物体表面(例如皮肤)接触或相对于“第二表面”更接近所述物体表面(例如皮肤)的材料的表面,除非上下文另有明确规定。类似地,“第二表面”通常是指相对于所述“第一表面”远离所述物体表面(例如皮肤)的材料的表面,除非上下文另有明确规定。因此,在某些情况下,“第一表面”或“第一表面”所在的表面通常对应于本发明所述的“皮肤侧”、“内侧”或“内表面”,除非上下文另有明确规定。类似地,在某些情况下,“第二表面”或“第二表面”所在的表面通常对应于本发明所述的“正面”或“外侧”或“外表面”,除非上下文另有明确规定。

[0080] “模具覆盖/遮盖”是指利用带有特定图案和/或形状(例如空心或实心图案)的模具来覆盖材料或织物,通过等离子体刻蚀等手段对暴露的材料例如织物部分(例如,第一区域或第二区域)进行处理,以使其成为疏水的或亲水的或具有不同的湿润性或梯度湿润性。

[0081] 如本文所使用,“疏水性的”或者“疏水的”等表述是指材料、层或结构(例如第一区域或主要区域)的表面的拒水物理性能,即,水滴在疏水物质表面上无法或不容易附着、渗透或扩散。疏水性通常由接触角(θ)来表示。疏水性表面的接触角通常为大于 90° -小于等于 180° 。在本发明中,“中等疏水性”是指表面的接触角通常为大于 90° -小于等于 120° 。“高度疏水性”是指表面的接触角通常为大于 120° -小于等于 180° 。

[0082] 如本文所使用,“亲水性的”或者“亲水的”等表述是指材料、层或结构(例如第二区域或局部区域)的表面对水有较大的亲和力,因而水滴在亲水物质表面上容易附着、渗透或扩散。亲水性表面的接触角通常在 0° - 90° 之间。“润湿性”是指材料的亲水或疏水性能,可以由接触角来衡量。在本发明中,“中等亲水性”是指表面的接触角通常为大于等于 30° -小于等于 90° 。“高度亲水性”是指表面的接触角通常为 0° -小于 30° 。

[0083] 在本发明中,“疏水处理”和“疏水性处理”可以互换使用;同样地,“亲水处理”和“亲水性处理”也可以互换使用。

[0084] 在本发明中,当提及“可控液体传输材料包括邻接的第一层和第二层”时,所述第一层和第二层可以是独立的层,也可以是利用不同性质的纱线制成的织物的正反两面。例如,在所述第一层由疏水性纱线形成,并且所述第二层通过根据本发明实施方案中限定的方法a)-d)中的一种或多种形成的情况下,所述第一层和第二层可以是织物的正反两面。

[0085] 在本发明中,当提到“所述第一位置与所述第二位置在高度上相等或基本上相等”时,术语“基本上”是指第一位置与第二位置的高度相差不超过5%,例如第一位置的高度可

以是第二位置高度的95%、96%、97%、98%、99%或100%，反之亦然。

[0086] 在本发明中，当提到“多个第二区域局部接触”时，术语“局部接触”是指两个或更多个第二区域之间部分接触的情况。换言之，术语“局部接触”可以指两个或更多个第二区域的第一表面之间和/或第二表面之间相互连接从而形成连续表面的情况，或者两个或更多个第二区域的第一表面的边界(或轮廓)之间和/或第二表面的边界(或轮廓)之间相互连接或交叉从而形成连续边界(或轮廓)的情况。例如，两个或更多个第二区域可以通过局部接触而形成贯穿整个材料(例如织物)的连续区域，或者在材料上形成离散分布的多个不连续区域等。例如，局部接触可以包括1-99%、5-95%、10-90%、15-85%、20-80%、25-75%接触(基于相互接触的两个第一或第二表面的平均面积计)或其间的任意范围或数值。

[0087] 2.在第二区域的第一和第二表面间具有不同或梯度润湿性的可控液体传输材料

[0088] 本发明的一些实施方案提供了一种可控液体传输材料，其包括疏水性的第一区域和一个或多个第二区域，其中所述第二区域包括(即，在所述材料的两个侧面上限定的)第一表面和第二表面，其中所述第二区域第一表面的润湿性小于第二表面的润湿性。

[0089] 在一些实施方案中，所述第一表面的面积为至少 1mm^2 和/或所述第二表面的面积为至少 1mm^2 。

[0090] 在一些实施方案中，所述第二区域在厚度上从第一表面到第二表面的润湿性增大(例如梯度增大，这可以例如通过亲水性处理来实现)。例如，经亲水性处理后，所述第二区域在厚度上从第一表面到第二表面具有逐渐增大或梯度增大的润湿性。

[0091] 在一些实施方案中，通过对材料进行疏水性处理和/或亲水性处理而得到所述可控液体传输材料。例如，可以先对材料进行疏水性处理，使其整体具有疏水性；然后对第二区域再进行亲水性处理，从而使第二区域是亲水性的，其中通过控制亲水性处理的程度(例如在等离子体刻蚀的情况下，控制等离子体扫描速率和/或处理时间)来使第二区域的第一表面的润湿性小于第二表面的润湿性和/或获得第一表面和/或第二表面的面积。在材料本身是疏水性材料的情况下，则无需进行疏水性处理，而直接对材料上的第二区域进行亲水性处理。

[0092] 在一些实施方案中，通过常规织造方法(例如针织(如添纱组织、嵌花、提花)、机织、缝纫或绣花等)利用具有周期性分布的疏水性区段和亲水性区段的纱线来织造所述可控液体传输材料。优选地，通过调节纱线的排列密度和/或纱线尺寸而使所述第二区域的密度在厚度上不同，从而使第二区域的第一表面的润湿性小于第二表面的润湿性和/或获得第一表面和/或第二表面的面积。或者，也可以对疏水性纱线形成的第二区域进行亲水性处理，而使第二区域的第一表面的润湿性小于第二表面的润湿性和/或获得第一表面和/或第二表面的面积。可选地，可以直接使用具有周期性分布的疏水性区段和亲水性区段的纤维代替纱线来织造所述可控液体传输材料。

[0093] 3.在第二区域的第一和第二表面间具有不同或梯度润湿性的可控液体传输材料

[0094] 本发明的一些实施方案提供了一种可控液体传输材料，其包括邻接的第一层和第二层，其中所述第一层是疏水性的，所述第二层包括疏水性的第一区域和一个或多个第二区域，其中所述第二区域是亲水性的。

[0095] 在一些优选的实施方案中，所述第二区域包括(或限定)第一表面和第二表面，且所述第一表面的润湿性小于所述第二表面的润湿性。任选地，所述第一表面的面积为至少

1mm²和/或所述第二表面的面积为至少1mm²。

[0096] 在一些实施方案中,通过织造亲水性纱线和疏水性纱线来制备所述可控液体传输材料,以使所述疏水性纱线构成所述第一层以及所述亲水性纱线构成所述第二层,其中通过疏水性处理或者疏水性处理和亲水性处理的组合以使所述第二层的第二区域成为亲水性的或者在厚度上具有不同的润湿性或梯度润湿性。例如所述疏水性处理可以包括只对所述第二层进行疏水性处理。可选地,可以直接使用纤维代替纱线来织造所述可控液体传输材料。

[0097] 在一些实施方案中,可以使用针织技术中的添纱法,采用亲水性纱线(或纤维)和疏水性纱线(或纤维)来制备所述可控液体传输材料,其中疏水性的纱线(或纤维)被织成第一层,而亲水性的纱线(或纤维)被织成第二层,然后将亲水性第二层的第一区域处理成疏水性的(或者,也可以将第二层整体先处理成是疏水性的,然后再对第二区域进行亲水性处理,其中可通过例如控制等离子体扫描速率或处理时长来控制第二区域在厚度上的润湿性大小)。或者,可以使用针织技术中的添纱法,采用疏水性纱线(或纤维)和具有周期性疏水性区段和亲水性区段的纱线(或纤维)来制备所述可控液体传输材料,其中疏水性的纱线(或纤维)被织成第一层而具有周期性疏水性区段和亲水性区段的纱线(或纤维)被织成第二层,从而在第二层上形成疏水性的第一区域和亲水性的第二区域。可选地,可通过调节纤维或纱线的排列密度和/或尺寸来调节第二区域的润湿性大小或梯度。

[0098] 4. 在第二区域中包含智能材料的可控液体传输材料

[0099] 本发明的一些实施方案提供了一种可控液体传输材料,其包括第一区域和一个或多个第二区域,其中所述第二区域包括第一表面和第二表面,其中所述第二区域是亲水性的或者在需要时是亲水性的。

[0100] 在一些实施方案中,所述第二区域包含智能材料(例如温度敏感材料),其被配置为当需要进行液体传输时能够将液体从第一表面传输至第二表面。在一些实施方案中,所述第一区域是疏水性的,所述第二区域的第一表面是疏水性的,且第二表面涂覆有温度敏感材料(例如水凝胶,其在较低温度下是疏水性的,而在较高温度下则是亲水性的),其中,当环境温度(例如,当所述材料被制成衣服穿用时,也包括穿戴者的身体温度)达到阈值(例如约35℃)后,所述第二表面成为亲水性的(从而使液体例如汗液能够从第一表面传输到第二表面),而低于该阈值时则所述第二表面则保持疏水性。本领域技术人员将理解,阈值温度,即,使所述温度敏感材料的疏水性或亲水性发生变化的临界温度,该温度会因所选择的温度敏感材料而变化;本领域技术人员能够根据具体应用而选择具有合适阈值温度的温度敏感材料。

[0101] 在进一步的实施方案中,在所述可控液体传输材料中设置有与所述第二区域接触的导热导线,其中,当将所述导热导线接通电源进行加热时,所述第二表面上的温度敏感材料被加热从而成为亲水性的,由此引导液体从第一表面传输至第二表面。在一些实施方案中,所述导热导线为电导线或在其上涂覆有导电涂料或与热感应元件结合。

[0102] 在一些实施方案中,可以在所述第一表面或者所述第一区域上与所述第一表面邻接的表面上设置第一电极并在所述第二表面或者所述第一区域上与所述第二表面邻接的表面上设置第二电极,当所述第一电极与电源的负极连接而所述第二电极与电源的正极连接时,在开通电源的情况下,所述材料中的液体在电压的作用下从所述第一表面流向所述

第二表面。

[0103] 在另外一些实施方案中,所述第二区域是亲水性的,可以在所述第二表面贴附超声波震荡雾化片,当所述第一表面传输液体到第二表面时,开启电源使雾化片工作,所述超声波震荡雾化片可将传输到第二表面的液体通过高频谐振变为小颗粒液体颗粒而释放到空气,从而引起液体持续从所述第一表面流向所述第二表面。

[0104] 在一些可选的实施方案中,还可以在所述可控液体传输材料中设置便携式电源装置或电池单元,从而更加方便地控制材料中液体的传输。也可以不在所述材料内设置电源和电池,而通过与外部的电源或电池连接来提供电压。

[0105] 在一些实施方案中,在主动(例如通过使用电场力或超声波震荡)控制液体传输的情况下,对所述第一区域的润湿性没有具体限制。在一些实施方案中,所述第一区域可以是疏水性的或中等疏水性的。在另外一些实施方案中,在主动控制液体传输的情况下,所述第一区域甚至可以是亲水性的。

[0106] 5.由双层纤维电极层构成的可控液体传输系统

[0107] 本发明的一些实施方案提供了一种可控液体传输系统,其包括第一纤维电极层(作为内层)、第二纤维电极层(作为外层)以及设置在所述内层和外层之间的多孔性纳米纤维膜层(作为中间层),其中所述第二纤维电极层包括第一区域和一个或多个第二区域,其中所述第二区域包括第一表面和第二表面,其中所述第二区域是亲水性的,并且所述中间层具有亚微米级的孔径。

[0108] 在一些实施方案中,所述系统还可以包括位于所述中间层两侧的至少两个多孔性粘合层(例如高度多孔性非织造粘合衬层),用于将各个层结合(例如通过层压)在一起。

[0109] 在一些实施方案中,通过在纤维上涂覆导电聚合物(例如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)与聚磺苯乙烯的共混物)来制备所述纤维电极层,然后通过施加电场,使得液体在电渗流的作用下移动(例如在电场引起的库仑力的作用下,液体从所述内层流向所述外层并从所述外层的第一表面向第二表面不断移动)。在一些实施方案中,所述第一和第二纤维电极层可由下列电极材料构成:碳纤维、碳纳米管、石墨烯、金属等或其任何组合。

[0110] 在一些实施方案中,用于制作中间层的所述多孔性纳米纤维膜可以是孔径为大约0.45μm的尼龙膜。在一些实施方案中,用于制作中间层的所述多孔性纳米纤维膜可以是中等亲水性的尼龙6,6或高度亲水性的聚丙烯腈(PAN),例如具有亚微米级孔径的纳米纤维尼龙6,6膜。

[0111] 在一些实施方案中,所述第一区域可以是疏水性的或者是亲水性的,优选是疏水性的。

[0112] 在一些可选的实施方案中,还可以在所述系统中设置便携式电源装置或电池单元,从而更加方便地控制材料中液体的传输。也可以不在所述材料内设置电源和电池,而通过与外部的电源或电池连接来提供电压。

[0113] 6.在第二区域中包括贯穿整个材料的通道的可控液体传输材料

[0114] 本发明的一些实施方案提供了一种可控液体传输材料,其包括疏水性的第一区域和一个或多个第二区域,其中所述第二区域具有第一表面和第二表面,并且包括贯穿所述可控液体传输材料的通道且是亲水性的,所述通道在所述第一表面上限定第一位置、第一表面面积和/或第一孔径,并在所述第二表面上限定第二位置、第二表面面积和/或第二孔

径,其中:(1)在使用时,所述第一位置高于所述第二位置或所述第一位置与所述第二位置在高度上相等或基本上相等;和/或(2)所述第一孔径大于所述第二孔径。

[0115] 在一些实施方案中,所述第一表面面积为至少 1mm^2 ;和/或,所述第二表面面积为至少 1mm^2 。在一些实施方案中,所述第一孔径为大约 $0.2\text{-}8000\mu\text{m}$,所述第二孔径为大约 $0.1\text{-}2000\mu\text{m}$ 。

[0116] 在一些实施方案中,通过用带有可控图案(例如空心图案)的3D打印模具覆盖材料的两侧并进行疏水性 TiO_2 溶液喷涂来制备所述可控液体传输材料。在另外一些实施方案中,所述材料在处理前即是疏水性的,因此制备本发明的可控液体传输材料的方法可以省却 TiO_2 溶液喷涂的步骤。

[0117] 在一些实施方案中,通过织造方法例如针织(如添纱组织、嵌花、提花)、机织、缝纫和绣花等利用纱线来织造所述可控液体传输材料,其中通过调节纱线的排列密度和/或纱线尺寸而使所述通道在厚度上具有不同的孔径,并且其中形成通道的纱线是亲水性的或被处理为亲水性的。可选地,可以使用纤维代替纱线来织造所述可控液体传输材料。

[0118] 在一些实施方案中,在使用时,所述第一位置高于所述第二位置或所述第一位置与所述第二位置在高度上相等或基本上相等,且所述通道可以是任意形状,例如Z字形、梯形、锥形等。在一些实施方案中,所述通道是Z字形或变形的Z字形,其中所述变形的Z字形被构造成上下两条短横与中间的连线之间的角度为直角或钝角。

[0119] 在一些实施方案中,所述第二区域也可以仅由贯穿所述可控液体传输材料的通道组成。

[0120] 7. 可控液体传输制品

[0121] 本发明的一些实施方案提供了一种可控液体传输制品,所述制品包括内层、外层以及设置在外层和内层之间的中间层,其中所述内层由本发明上述任一实施方案(例如第2-4和6部分中所述的任一实施方案)所述的可控液体传输材料或第5部分的实施方案所述的系统构成,所述外层由透气、防水性材料(例如Gore-Tex)构成,以及所述中间层是疏水性的且其上设置有中空的通道(例如,以供液体分子穿过;所述通道例如由激光切割的中空通道)。在一些实施方案中,所述中间层用作间隔和支撑的目的,从而为所述制品提供支撑和空气循环。任选地,所述间隔层还设置有可佩戴风扇,以促进蒸发冷却。在一些实施方案中,所述间隔层可以是3D打印层、模制层或者可由纬编织物、经编织物、或机织织物构成。

[0122] 在一些实施方案中,所述制品还包括位于所述间隔层两侧的至少两个多孔性粘合层(例如非织造粘合衬层),用于将各个层结合(例如通过层压)在一起。

[0123] 在一些实施方案中,所述制品还包括位于所述内层、中间层、外层以及多孔性粘合层边缘的密封层,所述密封层被构造成在使用所述制品时收集所述制品中积聚的液体或者防止积聚的液体从所述制品掉落。

[0124] 8. 制备可控液体传输材料的方法

[0125] 本发明的一些实施方案提供了一种制备根据本发明上面第2或3部分的某些实施方案所述的可控液体传输材料的方法,所述方法包括:

[0126] a) 对用于制备所述可控液体传输材料的基材或对用于制备所述可控液体传输材料的第二层的基材进行疏水处理,使其成为疏水性的;或者,在所述基材本身是疏水性的情况下,则不进行疏水性处理;以及

[0127] b) 对步骤a) 所得的材料的一个或多个第二区域进行亲水性处理,使其第一表面的润湿性小于第二表面的润湿性。

[0128] 在一些实施方案中,所述疏水处理包括在所述基材两侧喷涂疏水性溶液或进行等离子体处理或应用化学沉积方法,和/或,所述亲水性处理包括等离子体蚀刻方法。

[0129] 在一些实施方案中,所述步骤b) 还包括:步骤b1) 在进行亲水性处理(例如等离子体蚀刻)之前,用带有多个空心图案的模具覆盖所述第二表面所在的表面(例如空心图案所在的位置对应于所述第二区域)。

[0130] 在一些实施方案中,所述模具上的图案(例如空心图案或实心图案)可以是任意形状,只要能实现本发明的目的。任选地,所述图案选自三角形、椭圆形、菱形、圆形、方形、Y形、+形、树形、网状、Z字形或其变形或其任意组合。

[0131] 在一些实施方案中,在所述等离子体刻蚀期间,所应用的等离子体扫描速度为大约1mm/s-0.1mm/s;扫描时间为大约50s-500s,其根据扫描样品大小和扫描速度而变化(例如,对于长5cm*宽5cm的样品,1mm/s的扫描速度的扫描时间为50s)。

[0132] 在一些实施方案中,在进行所述疏水性处理之前,所述方法还包括:步骤a1) 对所述基材进行退浆、洗涤、漂白处理或其任意组合。

[0133] 9. 制备在第二区域中包含智能材料的可控液体传输材料的方法

[0134] 本发明的一些实施方案提供了一种制备根据上面第4部分某些实施方案所述的可控液体传输材料的方法,所述方法包括:

[0135] a) 对用于制备所述可控液体传输材料的基材进行疏水性处理,使该基材的两侧均具有疏水性;和

[0136] b) 对步骤a) 获得的材料的一个或多个第二区域的表面(例如第二表面)涂覆温度敏感性材料。

[0137] 在一些实施方案中,所述方法还包括在所述材料中设置与所述第二区域接触的导热导线,和/或,在所述材料中布置便携式电源装置或电池单元。在一些实施方案中,所述导热导线为电导线或在其上涂覆有导电涂料或与热感应元件结合。

[0138] 在一些实施方案中,在所述材料中设置导热导线的情况下,可以省略步骤a)。

[0139] 10. 制备由双层纤维电极层构成的可控液体传输系统的方法

[0140] 本发明的一些实施方案提供了一种制备根据本发明上面第5部分某些实施方案所述的可控液体传输系统的方法,所述方法包括:

[0141] a) 通过在纤维层(诸如聚酯织物)上涂覆有成本效益的导电聚合物(例如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)与聚磺苯乙烯的共混物)来制备第一纤维电极层和第二纤维电极层,其中通过亲水性处理使所述第二纤维电极层具有所述亲水性第二区域;和

[0142] b) (通过例如多孔粘衬)将两个纤维电极层与多孔性纳米纤维膜(例如尼龙6,6、聚丙烯腈等)以及任选地至少两个多孔性粘合层层压在一起,其中所述多孔性纳米纤维膜设置在所述两层纤维电极之间,所述两个多孔性粘合层分别设置在所述第一纤维电极层和所述多孔性纳米纤维膜之间以及所述第二纤维电极层和所述多孔性纳米纤维膜之间。

[0143] 在一些实施方案中,所述方法还包括步骤c):在所述系统中植入便携式电池单元或电源。

[0144] 在一些实施方案中,所述多孔性纳米纤维膜具有亚微米级(例如孔径为大约0.45μ

m)的孔径。在一些实施方案中,所述多孔性纳米纤维膜可以是中等亲水性的尼龙6,6或高度亲水性的聚丙烯腈(PAN),例如具有亚微米级孔径的纳米纤维尼龙6,6膜。在一些实施方案中,所述第一和第二纤维电极层可由下列电极材料构成:碳纤维、碳纳米管、石墨烯、金属等或其任何组合。

[0145] 11.制备在第二区域中包括贯穿整个材料的通道的可控液体传输材料的方法

[0146] 本发明的一些实施方案提供了一种制备根据本发明上面第6部分某些实施方案所述的可控液体传输材料的方法,所述方法包括:

[0147] a).用D4浸渍用于制备所述可控液体传输材料的基材;

[0148] b).用两个具有多个可控图案的3D打印模具覆盖步骤a)中所得的材料的两侧(其中所述可控图案覆盖所述第二区域,而所述第一区域未被覆盖),对其进行等离子体处理以引发D4聚合;以及

[0149] c).将织物一侧的模具去掉,并进行等离子体处理以引发D4聚合。

[0150] 12.制备在第二区域的第一和第二表面间具有不同或梯度润湿性的可控液体传输材料的方法

[0151] 本发明的一些实施方案还提供了一种制备根据本发明上面第3部分的某些实施方案所述的可控液体传输材料的方法,所述方法包括使用针织技术中的添纱法,采用亲水性纱线(或纤维)和疏水性纱线(或纤维)来制备所述可控液体传输材料,其中疏水性的纱线(或纤维)被织成第一层而亲水性的纱线(或纤维)被织成第二层,然后将亲水性第二层的第一区域处理成疏水性的(或者,也可以将第二层整体先处理成具有疏水性,然后再对第二区域进行亲水性处理,其中可通过例如控制等离子体扫描速率或处理时长来控制第二区域的润湿性大小)。

[0152] 在另外一些实施方案中,所述方法包括使用针织技术中的添纱法,采用疏水性纱线(或纤维)和具有周期性疏水性区段和亲水性区段的纱线(或纤维)来制备本方面的可控液体传输材料,其中疏水性的纱线(或纤维)被织成第一层而具有周期性疏水性区段和亲水性区段的纱线(或纤维)被织成第二层。任选地,通过调节纤维或纱线的排列密度和/或尺寸来调节第二区域在厚度上的润湿性。

[0153] 13.制备可控液体传输制品的方法

[0154] 本发明的一些实施方案还提供了一种制备上文第7部分的某些实施方案所述的可控液体传输制品的方法,所述方法包括将所述内层、外层以及设置在外层和内层之间的中间层,以及任选地设置在所述间隔层两侧的至少两个多孔性粘合层,层压在一起。

[0155] 在一些实施方案中,所述方法还包括在所述间隔层设置可佩戴风扇。在一些实施方案中,所述方法还包括将所述内层、中间层、外层以及任选的多孔性粘合层边缘的密封,由此在使用所述制品时,所述密封层有利于收集所述系统中积聚的液体或者防止积聚的液体直接掉落到地上。

[0156] 在一些实施方案中,所述间隔层可以是3D打印层、模制层或者可由纬编织物、经编织物、或机织织物构成。

[0157] 14.由本发明的方法制备的可控液体传输材料或系统

[0158] 本发明的一些实施方案提供了一种可控液体传输材料或系统,由上述第8-13部分中的任意实施方案所述的方法制备。

[0159] 15. 制品

[0160] 本发明的一些实施方案还提供了一种制品，其由本文第2-7部分以及第14部分中的任意实施方案所述的可控液体传输材料、制品或系统制成。

[0161] 在一些实施方案中，所述制品包括但不限于毛巾、手帕、运动护具、床上用品、运动服、休闲外套、消防防护服、冬装夹克、防护性织物、隔离服、军用服装、工业工作服、油水分离器、创伤敷料、建筑材料、帐篷、口罩、呼吸器、海水淡化器微流体装置。

[0162] 在上述各部分的某些实施方案中，所述通道的形状可以为Z字形、梯形、或锥形等。在一些实施方案中，所述通道是Z字形或变形的Z字形，其中所述变形的Z字形被构造成上下两条短横与中间的连线之间的角度为直角或钝角。

[0163] 在上述各部分的某些实施方案中，本发明的材料或系统传输的液体是汗液。当用于制备穿用的衣物时，本发明上述方面所述的第一表面是相对于第二表面更接近皮肤的表面，除非另外指出。

[0164] 在上述各部分的某些实施方案中，从所述第二区域的第一表面到所述第二表面的润湿性是梯度变化的；和/或，所述可控液体传输材料包括多个第二区域，且所述多个第二区域局部接触或完全分开。在一些实施方案中，所述第二区域邻接所述第一区域。

[0165] 在上述各部分的某些实施方案中，可选地，所述第一表面面积大于所述第二表面面积。

[0166] 在上述各部分的某些实施方案中，当限定所述第一表面和/或第二表面的面积为至少 1mm^2 时，所述第一表面和/或第二表面的面积还可以选自：大约 $1\text{-}9000\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}8000\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}7000\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}6000\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}5000\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}4000\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}3000\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}2000\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}1000\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}900\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}800\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}700\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}600\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}500\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}400\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}300\text{mm}^2$ 、 $1\text{-}200\text{mm}^2$ ，优选 $10\text{-}100\text{mm}^2$ ，例如 $10\text{-}95\text{mm}^2$ 、 $10\text{-}90\text{mm}^2$ 、 $10\text{-}85\text{mm}^2$ 、 $10\text{-}80\text{mm}^2$ 、 $10\text{-}75\text{mm}^2$ 、 $10\text{-}70\text{mm}^2$ 、 $10\text{-}65\text{mm}^2$ 、 $10\text{-}60\text{mm}^2$ 、 $10\text{-}55\text{mm}^2$ 、 $10\text{-}50\text{mm}^2$ 、 $15\text{-}100\text{mm}^2$ 、 $15\text{-}90\text{mm}^2$ 、 $15\text{-}80\text{mm}^2$ 、 $15\text{-}70\text{mm}^2$ 、 $15\text{-}60\text{mm}^2$ 、 $15\text{-}50\text{mm}^2$ 、 $20\text{-}100\text{mm}^2$ 、 $20\text{-}90\text{mm}^2$ 、 $20\text{-}80\text{mm}^2$ 、 $20\text{-}70\text{mm}^2$ 、 $20\text{-}60\text{mm}^2$ 、 $20\text{-}50\text{mm}^2$ 、 $25\text{-}100\text{mm}^2$ 、 $25\text{-}90\text{mm}^2$ 、 $25\text{-}80\text{mm}^2$ 、 $25\text{-}70\text{mm}^2$ 、 $25\text{-}60\text{mm}^2$ 、 $25\text{-}50\text{mm}^2$ 、 $30\text{-}100\text{mm}^2$ 、 $30\text{-}90\text{mm}^2$ 、 $30\text{-}80\text{mm}^2$ 、 $30\text{-}70\text{mm}^2$ 、 $30\text{-}60\text{mm}^2$ 、 $30\text{-}50\text{mm}^2$ 、 $35\text{-}100\text{mm}^2$ 、 $35\text{-}90\text{mm}^2$ 、 $35\text{-}80\text{mm}^2$ 、 $35\text{-}70\text{mm}^2$ 、 $35\text{-}60\text{mm}^2$ 、 $35\text{-}50\text{mm}^2$ 、 $40\text{-}70\text{mm}^2$ 、 $45\text{-}75\text{mm}^2$ 等等以及其中的任何点值和子范围。在一些实施方案中，第一和/或第二表面面积为大约 $10\text{-}400\text{mm}^2$ 。

[0167] 在上述各部分的某些实施方案中，所述第一孔径为大约 $0.2\text{-}7000\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}6000\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}5000\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}4000\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}3000\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}2000\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}1000\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{-}7000\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{-}6000\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{-}5000\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{-}4000\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{-}3000\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{-}2000\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{-}1000\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}7000\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}6000\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}5000\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}4000\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}3000\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}2000\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}1000\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}900\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}800\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}700\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}600\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}500\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}400\mu\text{m}$ ，优选大约 $10\text{-}300\mu\text{m}$ ，例如大约 $10\text{-}250\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}200\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}180\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}150\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}120\mu\text{m}$ 、 $10\text{-}100\mu\text{m}$ 、 $15\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $15\text{-}280\mu\text{m}$ 、 $15\text{-}250\mu\text{m}$ 、 $15\text{-}220\mu\text{m}$ 、 $15\text{-}200\mu\text{m}$ 、 $20\text{-}270\mu\text{m}$ 、 $20\text{-}240\mu\text{m}$ 、 $20\text{-}200\mu\text{m}$ 、 $20\text{-}170\mu\text{m}$ 、 $20\text{-}140\mu\text{m}$ 、 $25\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $30\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $35\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $40\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $45\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $50\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $55\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $60\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $65\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $70\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $75\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $80\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $85\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $90\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $95\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $100\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $110\text{-}300\mu\text{m}$ 、 $130\text{-}300\mu\text{m}$ 等等以及其中的任何点值和子范围。

[0168] 在上述各部分的某些实施方案中，所述第二孔径为大约 $0.1\text{-}1500\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}1000\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}800\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}600\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}400\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}200\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}100\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{-}1500\mu\text{m}$ 、 $5.0\text{-}1000\mu\text{m}$ 、 5.0-

800μm、5.0-600μm、5.0-400μm、5.0-200μm、5.0-100μm、10-1500μm、10-1000μm、10-800μm、10-600μm、10-400μm、10-200μm、10-100μm,例如5-300μm、5-150μm、10-300μm、15-290μm、20-285μm、25-280μm、30-275μm、35-270μm、40-265μm、45-260μm、50-255μm、55-250μm、60-245μm、65-240μm、70-235μm、75-230μm、80-225μm、85-220μm、90-215μm、95-210μm、95-200μm、100-180μm、110-150μm、120-140μm、10-150μm、20-140μm、30-130μm、40-120μm、50-110μm、60-100μm、70-90μm、35-95μm等等以及其中的任何点值和子范围。

[0169] 在上述各部分的某些实施方案中,所述第二孔径与第一孔径的比小于大约1:2,例如为大约1:2.5、1:3、1:3.5、1:4、1:4.5、1:5、1:5.5、1:6、1:6.5、1:7、1:8、1:9、1:10、甚至更小以及其中的任何点值和子范围。

[0170] 在上述各部分的某些实施方案中,所述第一区域的总面积与所述第二区域的总面积之比为大约1/15-5000。在一些实施方案中,所述面积比为大约1/15-4500、大约1/15-4000、大约1/10-3500、大约1/10-3000、大约1/5-2500、大约1/5-2000、大约1-1500、大约1-1000、大约10-900、大约10-800、大约10-700、大约20-600、大约20-550、大约20-500、大约20-450、大约20-400、大约30-350、大约30-300、大约40-250、大约40-200、大约50-150、大约50-100、大约100-500、大约100-600、大约100-700、大约100-800、大约200-500、大约200-600、大约200-700、大约200-800、大约300-500、大约300-600、大约300-700、大约300-800、大约300-900、大约400-600、大约400-800、大约400-1000以及其中的任何点值或子范围。

[0171] 在上述各部分的某些实施方案中,所述第一区域优选地是连续分布的。或者,所述第一区域可以被所述第二区域间隔开。

[0172] 在上述各部分的某些实施方案中,所述纱线可以由棉、毛、麻、丝、合成纤维(例如涤纶、锦纶、腈纶、氯纶、尼龙等)等或其任意组合制成。或者,所述纤维可以是棉纤维、毛纤维、麻纤维、丝纤维、合成纤维(例如涤纶、锦纶、腈纶、氯纶、尼龙等)等或其任意组合。

[0173] 在上述各部分的某些实施方案中,所述可控液体传输材料或制备所述可控液体传输材料的基材由天然材料和/或合成材料制成。在一些实施方案中,所述天然材料选自棉花、羊毛、丝绸、亚麻、竹纤维或其任意组合。在另一些实施方案中,所述合成材料选自:特氟龙、丙纶、涤纶、锦纶、腈纶、氨纶、尼龙或其任何组合。

[0174] 在上述各部分的某些实施方案中,所述亲水性处理或疏水性处理包括但不限于:等离子体改性方法、UV改性、等离子体蚀刻方法、化学蚀刻方法、溶液浸渍法、化学沉积法、激光电沉积法、模板沉积法、纳米颗粒沉积法。

[0175] 在上述各部分的某些实施方案中,所述第一区域本身是疏水性的或通过疏水性处理而成为疏水性的。在一些实施方案中,所述疏水性处理包括用八甲基环四硅氧烷(D4)等离子体引发聚合来产生疏水性,或者通过喷涂疏水性溶液例如TiO₂溶液而产生疏水性,或者通过化学沉积将1H,1H,2H,2H-全氟辛基三氯硅烷(POTS)沉积在材料表面而产生疏水性。

[0176] 在上述各部分的某些实施方案中,所述第二区域可以为任意形状,优选具有选自以下的形状:矩形、三角形、椭圆形、菱形、圆形、方形、Y形、+形、树形、网状、Z字形或其变形或其任何组合。

[0177] 本发明提供的优点包括下列的一个或多个:可控的液体传输;不太重也不太粘着;在湿润时仍透气;排斥和阻挡外部液体,并保持透气;连接到基于电力的单元时可实现更加可控的液体传输。

[0178] 本发明的范围不限于本文所述的任何具体实施方案。提供以下实施例仅用于举例说明。

[0179] 实施例1a

[0180] 在不同形状的第二区域中具有不同润湿性的可控液体传输织物

[0181] 通过两步等离子体处理来制备可控液体传输织物(图2)。步骤1)：通过等离子体引发八甲基环四硅氧烷(D4)在棉织物上的聚合，使其成为疏水性的；步骤2)：通过对带有可控图案和/或形状(诸如矩形、三角形、椭圆形、菱形、圆形、方形、Y形、+形、树形、网状、Z字形等)的模具(mask)遮盖的疏水性织物进行等离子体刻蚀处理，从而产生在厚度上具有不同润湿性或梯度润湿性的局部区域(例如第二区域)。在步骤2)中，在暴露侧(即，所产生的局部区域的表面)产生亲水性，而未暴露侧(即，所产生的局部区域的另一表面)具有疏水性，而在织物的整个厚度上，由于不同程度的等离子体蚀刻(目的是增强亲水性)，在暴露侧和未暴露侧之间产生了不同或梯度润湿性。

[0182] 由步骤1)产生的疏水性织物的水接触角为约150°。在步骤2)中应用等离子体蚀刻来改变具有不同形状的局部区域的润湿性。在步骤2)的蚀刻期间，等离子体扫描速度从1mm/s变化到0.1mm/s，导致不同的润湿性。当将5μL的水滴滴在经蚀刻的疏水性织物上时，暴露侧和未暴露侧上的对应的接触角(CA)随着等离子体扫描速度不同而改变(图3a)。随着蚀刻时间的增加或扫描速度的降低，暴露侧上的接触角显著降低，而未暴露侧上的接触角仅略微降低，这是因为对等离子体的刻蚀程度有限。在0.1mm/s的给定等离子体扫描速度下，暴露织物表面上的水接触角为15°，其在0.84s(秒)内变为0°；而未暴露表面的接触角轻微下降，在2.5s内从150°变到140°。在0.3mm/s、0.2mm/s和0.1mm/s的不同等离子体扫描速度下获得定向水传输，液滴从织物的一侧到相对侧的完全吸收分别经历了23.2s、8.2s和2.5s(图3b)。

[0183] 经(步骤2)中的等离子体蚀刻处理的织物的表面形貌通过SEM表征(图4a、4b和4c)。与暴露于等离子体蚀刻的侧面(即，表面)相比，未暴露侧在等离子体处理后仍保持疏水性。通过FTIR表征D4、棉织物和D4处理的棉织物的化学组成(图4d和4e)。在等离子体蚀刻之后，疏水键被破坏，而且，随着等离子体蚀刻加强，疏水性降低，这与图3中接触角的变化一致。

[0184] 倾斜放置的可控液体传输织物允许液态水从皮肤侧(即，与皮肤接触的内表面)自发穿透织物到达正面(即，外表面)，并累积成较大的液滴，然后该液滴在重力作用下沿着织物的外表面滚落(图5)。而且，外部液体如降落的雨水被织物的外表面排斥，沿着外表面快速滚落(图5)。显然，以液滴形式从织物皮肤侧到外表面的汗液去除方式比通过织物表面上的汗水蒸发的汗液去除方式有效得多，因为一个液相液滴包含了数百万的气相分子。

[0185] 水平放置的可控液体传输织物允许液态水从皮肤侧自发穿透织物到达正面(即，外表面)，并以反重力方式累积成液滴(图6a)。此外，外部液体如降落的雨水被织物的外表面排斥，因而不能穿透织物(图6b)。图6c示出了主要疏水区域和局部亲水区域(即第一区域和第二区域)的表面上的水滴。液态水的穿透压力相当于织物上部的15mm高的水柱，表明织物的正面具有对外部液体渗透的阻力(图6d)。

[0186] 随后，通过水分管理测试仪(MMT)表征可控液体传输织物的液体传输(图6e)。将皮肤侧向上放置在MMT中，并提供盐水滴。在一定时间内测量样品的含水量。结果表明，可控液

体传输织物的皮肤侧(顶表面)的相对含水量接近于0(图6f,由与横坐标重叠的直线所示),但正面(底表面)的相对含水量在40s内迅速增加到1647.9%(图6f,由上方的曲线所示),这比未处理的棉织物和单向传输织物(一个表面完全疏水,另一表面完全亲水)的含水量高得多(表1)。当穿着者大量出汗时,未处理的棉织物和单向传输织物在通过汗液蒸发的缓慢液体传输之下将完全润湿和饱和。然而,可控液体传输织物可以有效地从皮肤侧除去过量的汗液而不增加重量。

[0187] 表1.经MMT测试测量的不同织物的底表面和顶表面的相对含水量

织物	相对含水量	
	底表面	顶表面
棉	40.3%	284.8%
单向传输织物	0	400.8%
可控液体传输织物	0	1647.9%

[0188] [0189] 与未处理的普通棉织物相比,可控液体传输织物降低了粘着效应(图7)。基于完全润湿的模拟皮肤的固定面积(10*10cm),使用由测力计和马达组成的测量系统来测量移动织物所需的拉力。结果表明,与未处理的棉织物相比,可控液体传输织物所需的最大拉力降低了70%(图7)。

[0190] 实施例1b

[0191] 在不同形状的第二区域的厚度上具有不同润湿性的可控液体传输织物

[0192] 本实施例提供了一种环境友好的、无氟化物的方法来制备可控液体传输织物中的主要疏水区域和具有梯度润湿性的局部区域(即,第一区域和第二区域,图8)。该方法适用于合成纤维和天然纤维。首先,在进一步加工之前,可通过常规的退浆、洗涤(scouring)和漂白方法来处理织物。然后,将所选择的织物(例如棉织物)浸入D4单体中30分钟,在室温下干燥,然后进行等离子体处理。可以通过调节等离子体处理时间来控制D4单体的聚合程度,从而形成相应的润湿性梯度。在一定时间段内,增加织物在等离子体下的暴露时间导致疏水性增加。由两个3D打印模具遮盖和压住织物的两侧,由此具有梯度润湿性的潜在区域(即,将成为具有润湿性梯度的局部区域的区域)被具有不同形状的可控图案化凸块或凸起区域夹紧。将经模具夹紧的织物放入等离子体系统中,并在一定功率下处理给定时间(例如,在50cc/min流速的氦气以及120W的功率下,在等离子体中处理给定时间)。等离子体的处理使没有遮盖的所有区域产生疏水性。然后移除3D打印模具,用不可渗透的胶带粘住织物一面,另一面暴露,由等离子体诱导D4的接枝聚合而形成梯度润湿性。利用等离子体处理,在图案化区域各处的局部区域中产生了所需的梯度润湿性。

[0193] 实施例2

[0194] 用于可控液体传输和收集的防护性织物系统

[0195] 将可控液体传输织物(例如实施例1a-1b制备的液体传输织物)与透气、防水保护性壳层(shell)如Gore-Tex结合并层压,以实现定向液体传输和防护性质(图9)。激光切割的经编间隔织物用于壳层和织物之间的支撑和间隔层以获得中空通道,从而引导液体从皮肤侧传输至织物系统的底部区域。间隔物还可以将更多的空气通风引入靠近皮肤的小气候中,用于改善热和水分管理。间隔层被处理为疏水性的。由内层可控液体传输织物、中间间

隔层和壳外层制成的该多层防护性织物系统可与高度多孔的薄非织造粘合衬进行层压。间隔层可包括纬编织物、经编织物、机织织物、3D打印层、模制层等。

[0196] 液态水自发地从皮肤侧渗透织物向上到达中空通道穿，并在织物层和壳层之间的中间层中累积形成液滴；然后，液滴释放并在重力作用下通过通道朝着织物系统的底部滚落(图10)。另一方面，来自壳层的外表面的水滴沿着壳层表面快速滚落(图10)。从外部正面到皮肤侧的穿透压力超过6m水柱高度。防护性织物系统的边界区域可以被密封(图11)，并且汗液可以被引导和收集以用于各种应用，诸如实时健康监测。织物系统的边界也可以被密封以防止汗液落到地面上，而任由大量汗液掉落到地面则可能导致地面湿滑，继而引起滑伤。

[0197] 可将可佩戴风扇布置在中间层区域以促进蒸发冷却，而多孔间隔层则允许充分的通风。当风扇打开或关闭时，测量防护性织物的皮肤侧(即，与皮肤接触的面或层)的温度(图12)。如图12所示，在环境温度为25℃的情况下，将加热板的模拟皮肤设定在35℃，当风扇打开时，受控的干燥棉织物和干燥的、可控液体传输织物的皮肤侧的温度降至33.6℃；然而，在局部位置和周围的疏水区域，可控液体传输织物的温度分别降至30.5℃和31.2℃，表明有潜力的冷却效果和热舒适性。

[0198] 根据GB/T 12704.2-2009，对防护性织物系统(即本实施例制备的、如图9所示的结构)、Gore-Tex防水壳层、可控液体传输棉织物(通过实施例1的方法产生)和未处理(即，未进行疏水性处理)的棉织物进行了水蒸汽透过速率(透汽性)测试，其水蒸汽透过速率分别为：65.67g/m²·h、78.89g/m²·h、107.01g/m²·h和109.36g/m²·h(图13)。可见，水蒸汽透过速率在原始织物基材与改良的可控液体传输织物系统之间的差别极小。因此，以稍微增加的厚度为代价，允许出汗和储存汗液的防护性织物系统可保持皮肤干爽并阻挡液体而不损害透气性或舒适性。

[0199] 实施例3

[0200] 具有局部亲水区域的可控液体传输织物

[0201] 本实施例提供了一种主要区域(即第一区域)具有疏水性而局部区域(即第二区域)为完全亲水性的Z字形通道的织物材料，如图14所示。用具有可控图案的3D打印模具遮盖织物两侧(即，两个表面)，并通过在织物两侧上喷涂疏水性TiO₂溶液来处理织物(图14)。模具遮盖的区域保持亲水性，而中间区域(即，在第一表面有一段亲水区域在厚度方向上贯穿到第二表面与第二表面的亲水区域连接形成一个亲水通道)由于极少接触来自两侧的疏水性喷雾而保持亲水性贯通两个表面。Z字形通道是完全亲水性的，其连接织物两个表面上的两个不对称地相对的部位，从而允许在重力和毛细力的作用下引导液体从较高位置的内部部位传输到较低位置的外部部位。围绕亲水性部位的区域是疏水性的，从而促进液滴的形成。累积的液滴最终沿织物的外表面滚落(图15)。该织物可保持穿戴者的身体皮肤相对干爽和舒适，即使是在大量出汗的情况下。另外，通过精细地亲水处理，织物中间区域中的亲水性通道的长度可被程控延长(图16)，从而允许液体的长距离传输，以用于各种应用诸如蒸发冷却器和微流体装置。

[0202] 实施例4

[0203] 具有可控液体传输性能的针织织物

[0204] 可通过现有的织物加工方法诸如针织(如添纱组织、嵌花、提花)等来制造具有疏

水性的主要区域(即第一区域)和在厚度上润湿性不同的局部区域(即第二区域)的织物。例如,具有不同润湿性的针织织物可以通过利用针织技术中的添纱方法来制造(图17a)。在织造过程中,由面纱和底纱形成的线圈根据图案要求而被织在织物的不同侧上(图17a)。为实现在织物厚度上具有不对称润湿性的结构,以进行水的定向传输,选择亲水性纱线和疏水性纱线来织造针织织物(图17b)。基于实施例1中描述的方法,将商业纱线处理为具有一定的润湿性(即,亲水性)。基于D4等离子体改性方法,针织织物的正面(即,外表面)可以被处理为具有疏水性的主要区域和亲水性的局部区域(图17c)。此外,用于亲水层的纱线可以由具有周期性分布的疏水性区段和亲水性区段的纱线代替,从而直接制造具有局部亲水性的织物,而不需要后续的梯度润湿性的处理。因此,可以通过机织和针织由具有周期性变化的润湿性的纱线来制造具有疏水性的主要区域和在厚度上润湿性不同的局部区域的织物。

[0205] 基于图17b的针织织物,在局部区域被模具遮盖的情况下,通过向织物喷涂疏水性 TiO_2 溶液来构建可控液体传输织物(图17c),从而允许从内侧到外侧的定向液体传输,并促进液滴累积,使其在重力的作用下沿着织物的表面滚落(图18)。

[0206] 为了评价针织织物的液体传输能力,开发了一种自制的模拟排汗系统,该系统由覆盖有具有微孔的模拟皮肤的3D打印盒和注射泵组成(图19)。当将液态水注入盒中时,在模拟皮肤表面上出现水滴。将可控液体传输针织织物(5*5cm)置于模拟皮肤上,供水速率为5ml/h,通过电子秤记录落下的液滴的重量。

[0207] 湿润的普通织物的导热性比干燥织物高得多。然而,开发的可控液体传输针织织物主要是疏水性的而不吸收太多的液态水,该特征允许织物保持干燥和热绝缘性,从而降低后激冷效应。图20中示出了接触给定液体源(模拟出汗)的未处理棉织物(商购获得)、厚度上具有不对称润湿性的针织织物(即图17b所示的织物)和可控液体传输针织织物(由实施例4制备)之间的瞬间接触感温标准(Q_{-max} ,表示冷感)、导热性和温度的值。可控液体传输针织织物具有最低的 Q_{-max} 值,表明该织物在湿润时具有最低的寒冷感(图20a)。可控液体传输针织织物具有最低的导热性(图20c),并且在不同的液体含量下温度保持恒定(图20b,可控液体传输织物所示的曲线),因此即使在润湿条件下也能提供较温暖的感觉。

[0208] 实施例5

[0209] 具有可控液体传输性能的针织织物及由其形成的织物系统

[0210] 可通过现有的织物加工方法诸如针织(如添纱组织、嵌花、提花)、机织、缝纫和绣花等来制造主要区域(即第一区域)是疏水性的而局部区域(即第二区域)具有不同孔径的织物。例如,可以通过利用针织技术中的添纱方法来制造在整个厚度上具有不同孔径的针织织物(图21)。在织造过程中,以不同粗细的纱线并通过调节纱线排列密度将面纱和底纱形成的线圈织在织物的不同侧上。此外,可以基于实例1中的方法,在局部区域中将织物处理为具有梯度润湿性。

[0211] 如图21所示,还可以用本实施例所制备的织物形成类似于实施例2所述的织物系统。具体而言,织物系统可以包括本实施例的可控液体传输针织织物(作为内层)、具有亚微米级孔径的微孔膜(作为外层)、以及设置在外层和内层之间的具有亚微米级孔径的编织网(作为中间层),其中从内层到外层,每层材料上的孔径逐渐减小。而且,还可以在中间层和外层之间以及在中间层和内层之间设置两层非织造粘合衬层,从而使所述内层、中间层和外层结合在一起。进一步地,还可以将上述各层的边缘密封,从而使得所述系统在使用时可

用于收集液体或防止液体直接掉落到地上。

[0212] 实施例6

[0213] 在局部区域中具有电驱动液体运动的可控液体传输系统

[0214] 提供了一种在局部区域(即第二区域)中通过电压驱动液体运动的典型可控液体传输织物,如图22所示。使用松散的多孔粘衬,将两个纤维电极层和具有亚微米级孔径的纳米纤维尼龙6,6膜层压在一起。通过在纤维层(诸如聚酯织物)上涂覆有成本效益的导电聚合物聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)与聚磺苯乙烯的共混物(PEDOT:PSS)来制备电极,该纤维层可经历电化学作用而无有害副产物。将聚酯织物在室温下浸入含有第二掺杂剂——甘油的PEDOT:PSS分散体的溶液中至少36小时。然后将织物排水以除去过量溶液并退火(annealed)以蒸发掺杂剂。

[0215] 用于纳米纤维膜的潜在材料包括中等亲水性的尼龙6,6和高度亲水性的聚丙烯腈(PAN)。需要亲水性以允许纳米纤维膜中的毛细管充盈,从而产生电渗流。可以将织物植入便携式电池单元或电源,并通过细电缆将两个电极与电源连接。还可以将微控制器DC-DC转换器连接到便携式电源组,用于提供电压、增加便携性并减轻重量。快速切换开/关模式,并轻松调整电压值以编程工作时间。按照实施例1中使用的方法处理织物使其表面具有疏水性。然而,外表面可以是亲水性的或中等疏水性的,其中液体可以由电渗力驱动排出。

[0216] 在施加电压设为5V的情况下,除了毛细力之外,液态水在电场引起的库仑力的作用下,从内侧向外侧不断移动(图23)。当关闭电源时,被推出织物的水滴移动回到织物中并被其再次吸收(图23)。当电压为正时,来自外侧的液体不能穿透织物,除非其处于一定高度水柱的穿透压力下:例如,在6V下,4.9cm高的水柱(图24)。

[0217] 电极的内层和外层也可以是碳纤维布,其可以在局部区域中分别被处理为具有亲水性和疏水性。中间层可以是孔径为0.45μm的尼龙膜,而高度多孔的薄的非织造粘合衬(fusible nonwoven interlinings)则被用来将这些层熔合在一起。

[0218] 实施例7

[0219] 在局部区域中通过调节温度来驱动液体运动的可控液体传输织物

[0220] 外部刺激也可以是温度。温度敏感性材料诸如在较低温度下具有疏水性而在较高温度下具有亲水性的水凝胶可在局部区域(即第二区域)中进行外部涂覆。织物在给定温度(例如,低临界溶解温度等于35℃),在两侧均保持疏水性,排斥外部液体;当体温由于活动(诸如运动)或由于升高的环境温度而升高到高于35℃时,外侧部分则成为亲水性的,从而促进通过通道进行可控定向液体传输。为了主动控制液体传输,可通过使用涂覆有导电涂料或与热感应板(heat pad)结合的内置导热导线加热织物来改变润湿性(图25)。

[0221] 实施例8

[0222] 在局部区域中通过超声波震荡来驱动液体运动的可控液体传输织物

[0223] 超声波加湿器采用高频震荡,通过雾化片的高频谐振,将水抛离水面而产生自然飘逸的水雾。本实施例利用超声波加湿器原理将多孔雾化片与织物外表面紧密贴合,提供了一种在局部区域中通过超声波高频震荡驱动液体运动的可控液体传输织物,如图27所示。该雾化片直径为20±5mm,孔径为5±1μm,孔数为985±245孔。当人体出汗润湿的织物接触雾化片时,在5V的电压的条件下,供给108±5KHZ的高频震荡,并通过雾化片的高频谐振将织物内的汗液雾化成更小的液体颗粒抛入空气中而自然快速挥发,进而驱动液体的可控

传输。为了最大程度提升雾化片的雾化效果,本实施例将织物设计成具有定向传输液体性能的局部树状引流结构(可采用实施例1、3、4或5中的方法),将汗液引流集中进行雾化。其单个雾化片雾化速率为30-60g/h,穿透水压等效于17cm高度水柱,显示了极高的水分输运单向性。考虑到汗液中的盐分对雾化片的损害,可在在雾化片内侧添加盐分过滤膜来缓解。
[0224] 可以将织物植入便携式电池单元或电源,并通过细电缆将两个电极与电源连接。还可以将微控制器DC-DC转换器连接到便携式电源组,用于提供电压、增加便携性并减轻重量。快速切换开/关模式,并轻松调整电压值以编程工作时间。

[0225] 另外,该超声波震荡雾化系统可与所述在不同形状的第二区域的厚度上具有不同润湿性的可控液体传输织物、具有局部亲水性第二区域的可控液体传输织物、具有可控液体传输性能的针织织物或在第二区域中具有电驱动液体运动的可控液体传输系统中任意一种或多种组合,以增大其液体传输效率。

[0226] 上述对实施例的描述是为方便本技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于本文公开的具体实施例,本领域技术人员根据本发明的原理,在不脱离本发明范畴的情况下所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

[0227] 参考文献

- [0228] [1] Jessen, Claus. Temperature regulation in humans and other mammals. Springer Science&Business Media, 2012.
- [0229] [2] Mack, Gary W., and Ethan R. Nadel. Body fluid balance during heat stress in humans. Comprehensive Physiology (2010) :187-214.
- [0230] [3] Sawka, Michael N., C. Bruce Wenger, and Kent B. Pandolf. Thermoregulatory responses to acute exercise-heat stress and heat acclimation. Comprehensive physiology (2010) :157-185.
- [0231] [4] F. Wang, X. Zhou, S. Wang, Development processes and property measurements of moisture absorption and quick dry fabrics, Fibres&Textiles in Eastern Europe, 17 (2009) 46-49.
- [0232] [5] B. Dai, K. Li, L. Shi, X. Wan, X. Liu, F. Zhang, L. Jiang, S. Wang, Bioinspired Janus Textile with Conical Micropores for Human Body Moisture and Thermal Management, Advanced Materials, 31 (2019) 1904113.
- [0233] [6] Y. Wang, X. Liang, H. Zhu, J. H. Xin, Q. Zhang, S. Zhu, Reversible Water Transportation Diode: Temperature-Adaptive Smart Janus Textile for Moisture/Thermal Management, Advanced Functional Materials, 30 (2020) 1907851
- [0234] [7] Zhou, Hua, et al. Superphobicity/phobicity janus fabrics with switchable, spontaneous, directional transport ability to water and oil fluids. Scientific reports 3 (2013) :2964.
- [0235] [8] Wang, Hongxia, et al. Directional water-transfer through fabrics induced by asymmetric wettability. Journal of Materials Chemistry 20.37 (2010) : 7938-7940.

- [0236] [9] Wang, Hongxia, et al. Selective, spontaneous one-way oil-transport fabrics and their novel use for gauging liquid surface tension. *ACS applied materials&interfaces* 7.41(2015):22874-22880.
- [0237] [10] Wang, Jing-Jing, et al. Nanofiltration membranes with cellulose nanocrystals as an interlayer for unprecedented performance. *Journal of Materials Chemistry A* 5.31(2017):16289-16295.
- [0238] [11] Xu, Zhiguang, et al. Fluorine-free superhydrophobic coatings with pH-induced wettability transition for controllable oil-water separation. *ACS applied materials&interfaces* 8.8(2016):5661-5667.
- [0239] [12] X. Wang, Z. Huang, D. Miao, J. Zhao, J. Yu, B. Ding, Biomimetic fibrous murray membranes with ultrafast water transport and evaporation for smart moisture-wicking fabrics, *ACS nano*, 13(2018) 1060-1070.
- [0240] [13] Wu, Jing, et al. Unidirectional water-penetration composite fibrous film via electrospinning. *Soft Matter* 8.22(2012):5996-5999.
- [0241] [14] Wang, Hongxia, et al. Dual-layer superamphiphobic/superhydrophobic-oleophilic nanofibrous membranes with unidirectional oil-transport ability and strengthened oil-water separation performance. *Advanced Materials Interfaces* 2.4(2015):1400506.
- [0242] [15] Shi, Yongli, et al. A novel transdermal drug delivery system based on self-adhesive Janus nanofibrous film with high breathability and monodirectional water-penetration. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* 25.7(2014):713-728.
- [0243] [16] Dong, Yuliang, et al. Tailoring surface hydrophilicity of porous electrospun nanofibers to enhance capillary and push-pull effects for moisture wicking. *ACS applied materials&interfaces* 6.16(2014):14087-14095.
- [0244] [17] J.T. Fan, M.K. Sarkar, Y.C. Szeto, X.M. Tao, Plant structured textile fabrics, *Materials Letters*, 61(2007) 561-565.
- [0245] [18] Q. Chen, J.T. Fan, M.K. Sarkar, Biomimetics of branching structure in warp knitted fabrics to improve water transport properties for comfort, *Textile Research Journal*, 82(2012) 1131-1142.
- [0246] [19] D. Shou, L. Ye, J. Fan, Treelike networks accelerating capillary flow, *Physical Review E*, 89(2014) 053007.
- [0247] [20] D. Shou, L. Ye, F. Fan, K. Fu, M. Mei, H. Wang, Q. Chen, Geometry-induced asymmetric capillary flow, *Langmuir* 30(2014) 5448-5454.
- [0248] [21] D. Shou, L. Ye, J. Fan, K. Fu, Optimal Design of Porous Structures for the Fastest Liquid Absorption, *Langmuir*, 30(2014) 149-155.
- [0249] [22] D.H. Shou, J.T. Fan, The fastest capillary penetration of power-law fluids, *Chemical Engineering Science*, 137(2015) 583-589.
- [0250] [23] D. Shou, J. Fan, An All Hydrophilic Fluid Diode for Unidirectional

Flow in Porous Systems, Advanced Functional Materials, 28(2018) 1800269.

[0251] [24] Lao, L., et al. "Skin-like" fabric for personal moisture management. Science advances 6.14(2020): eaaz0013.

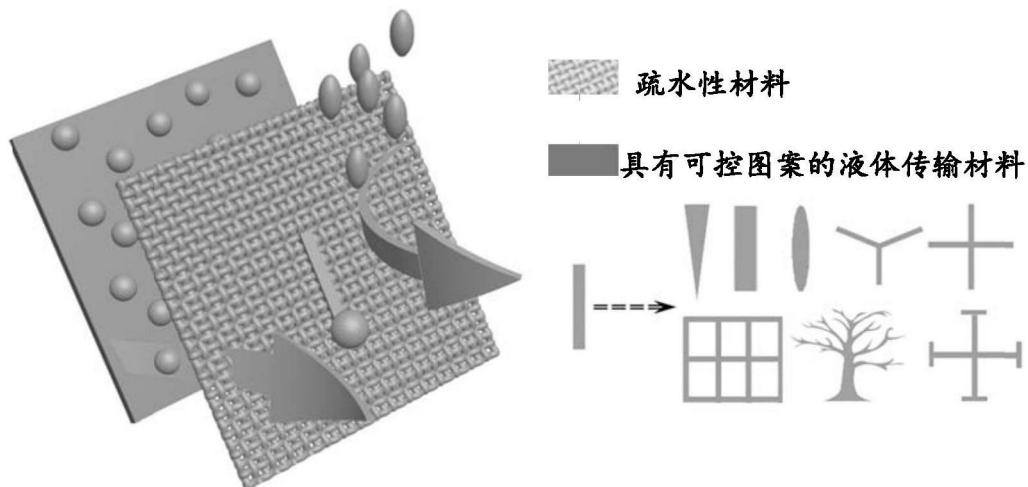


图1

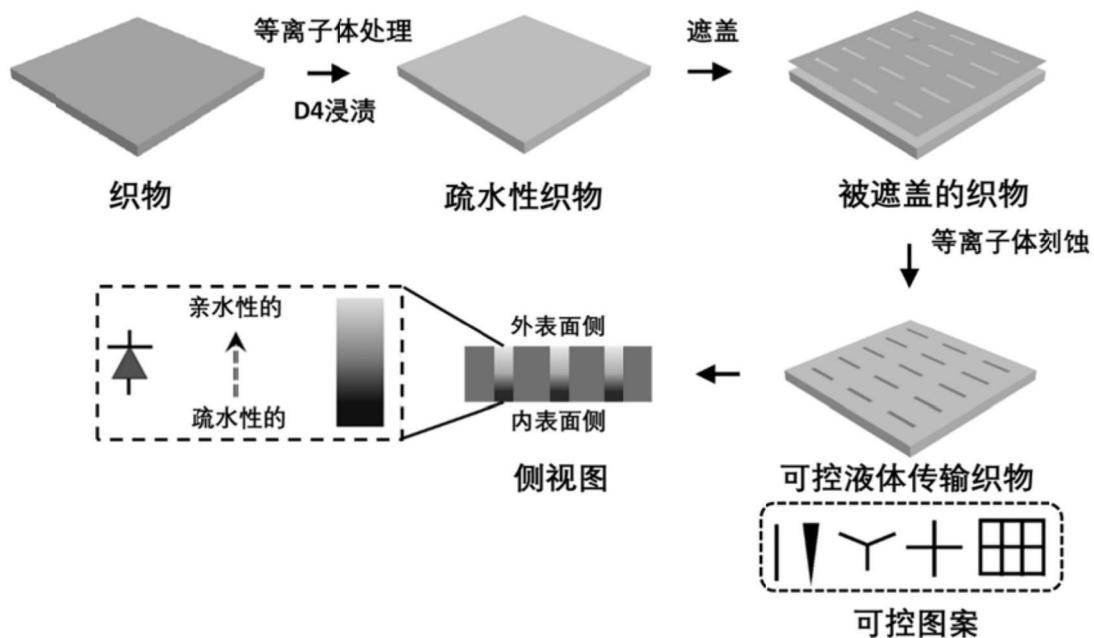


图2

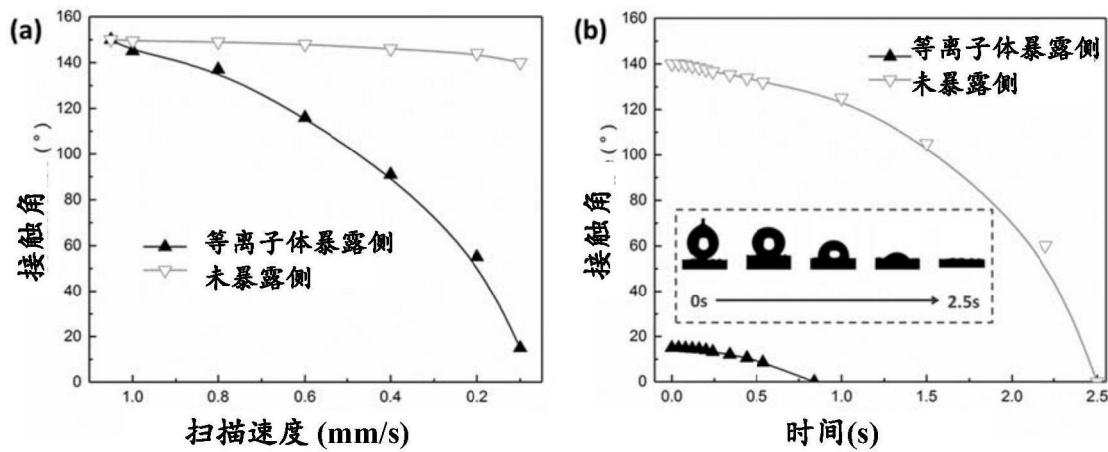


图3

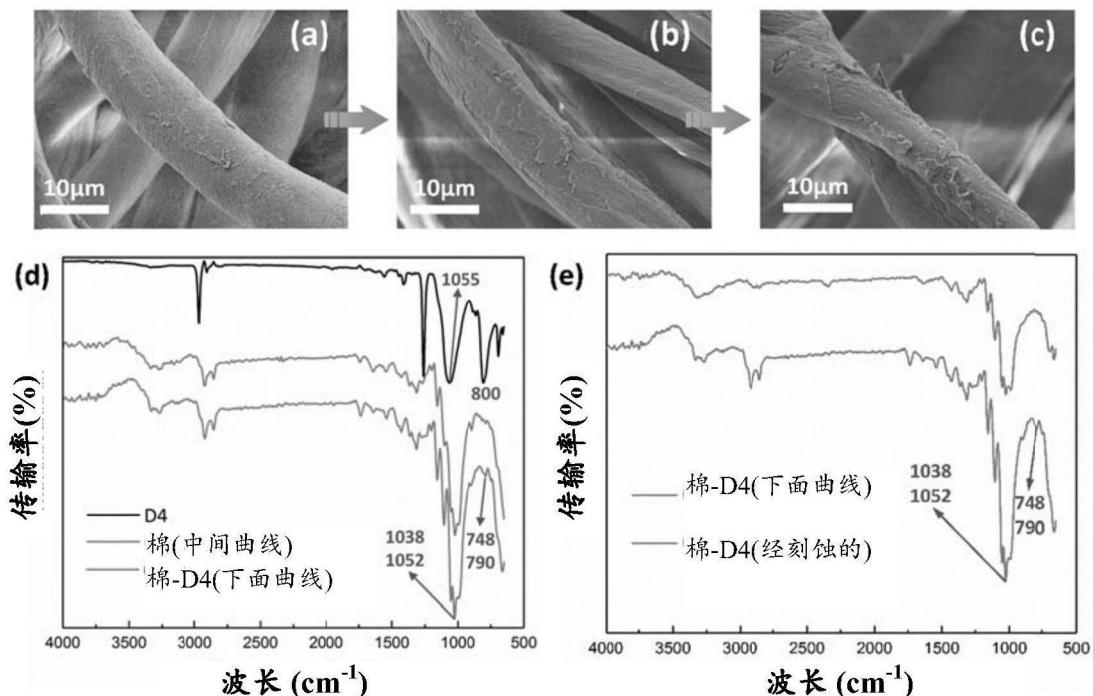


图4

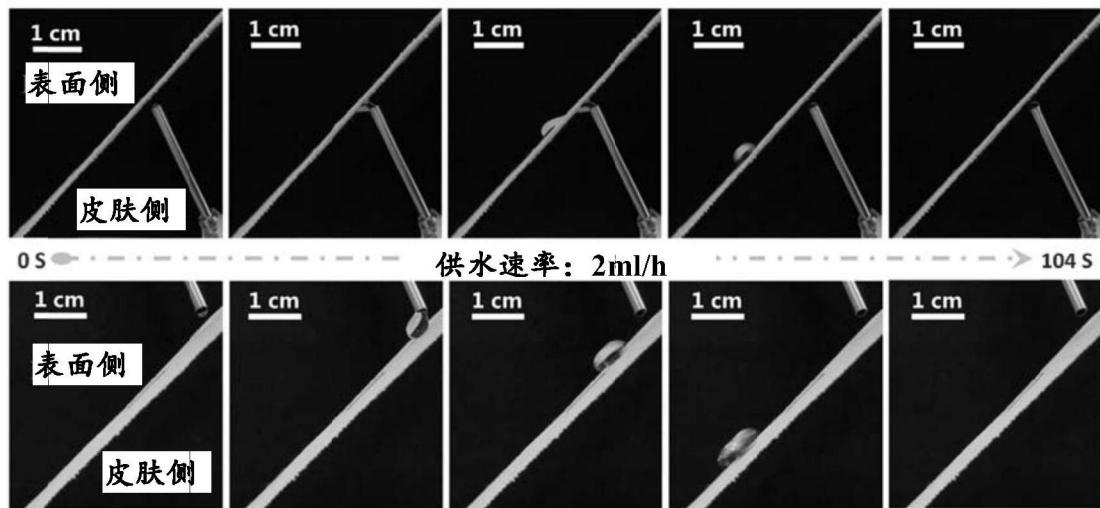


图5

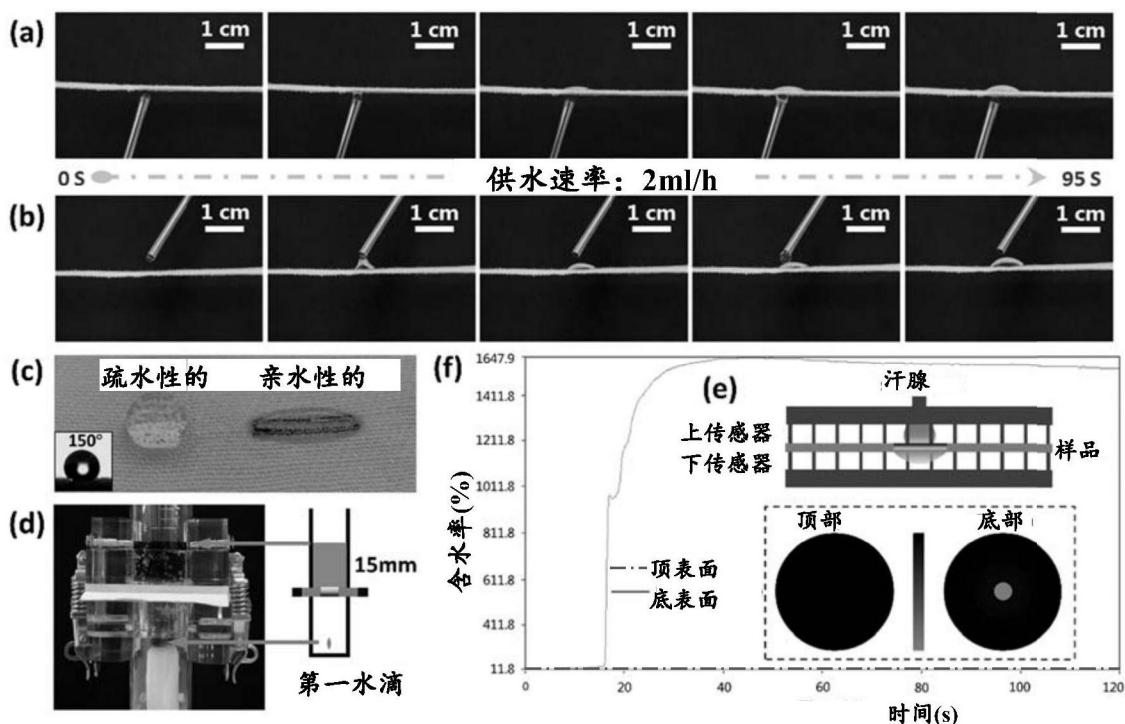


图6

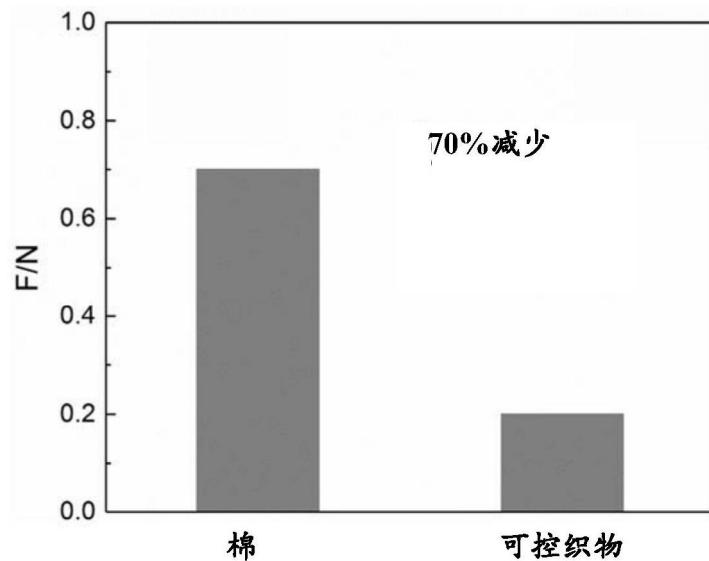


图7

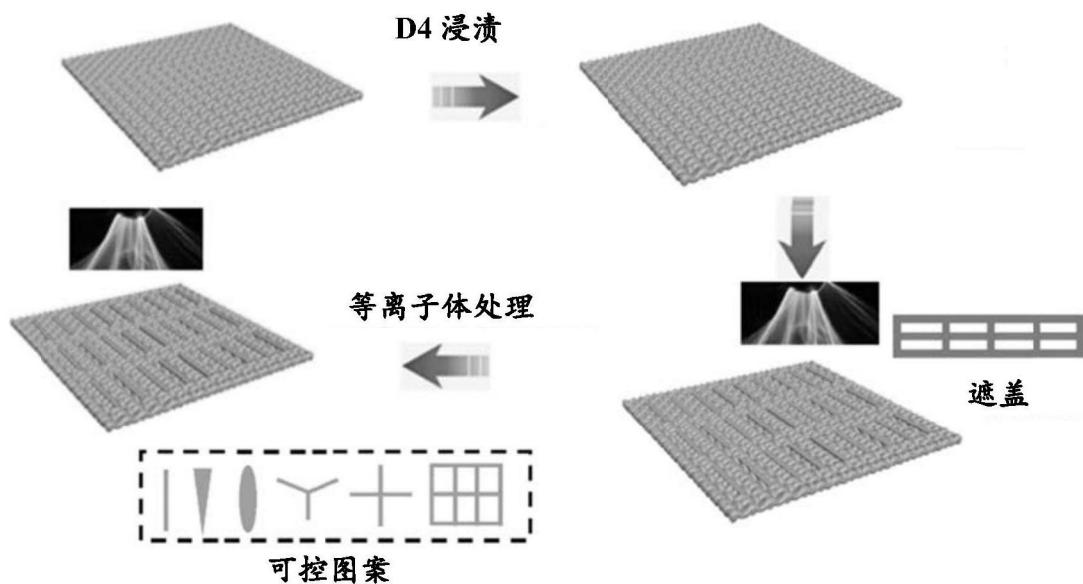


图8

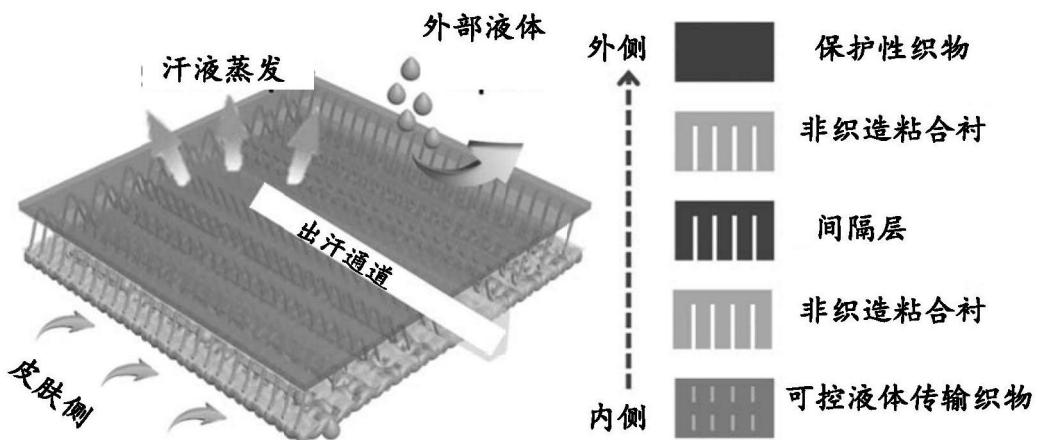


图9

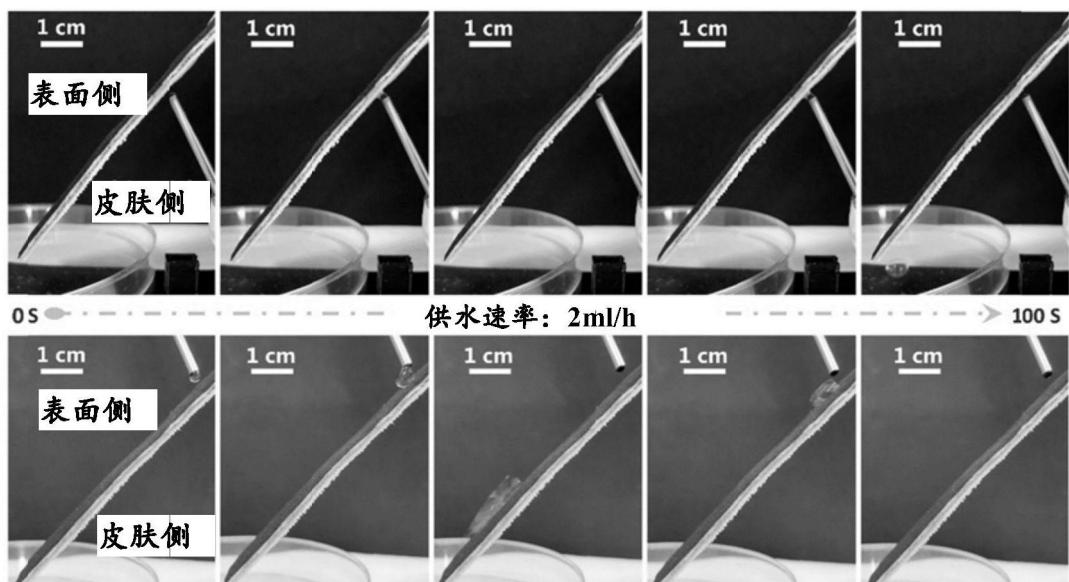


图10

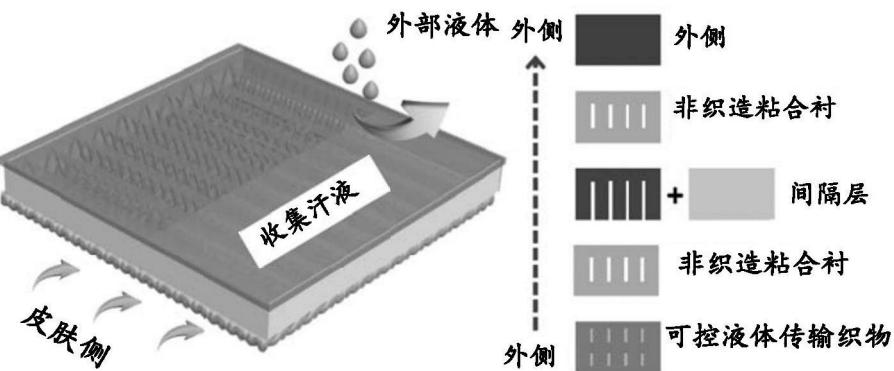


图11

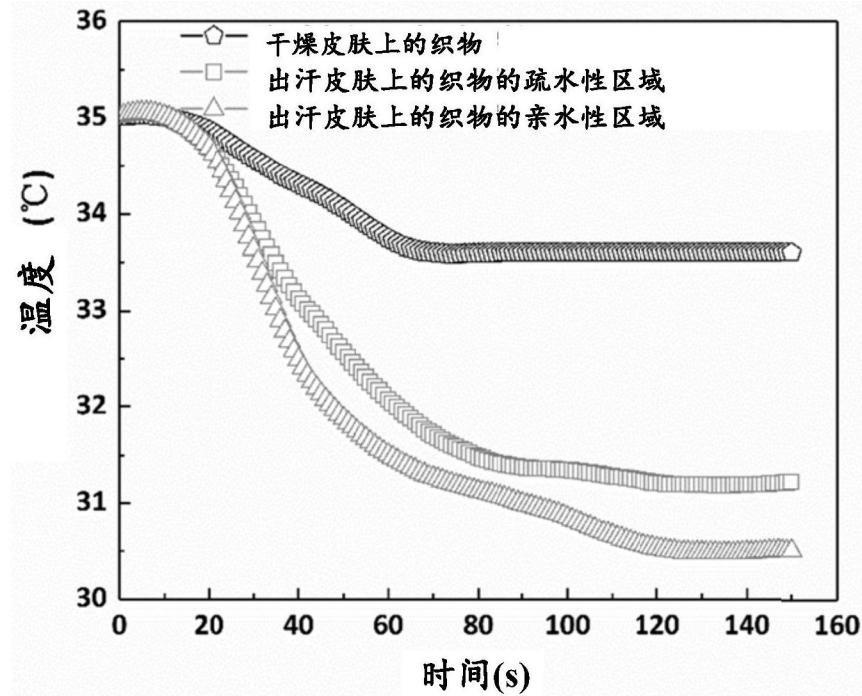


图12

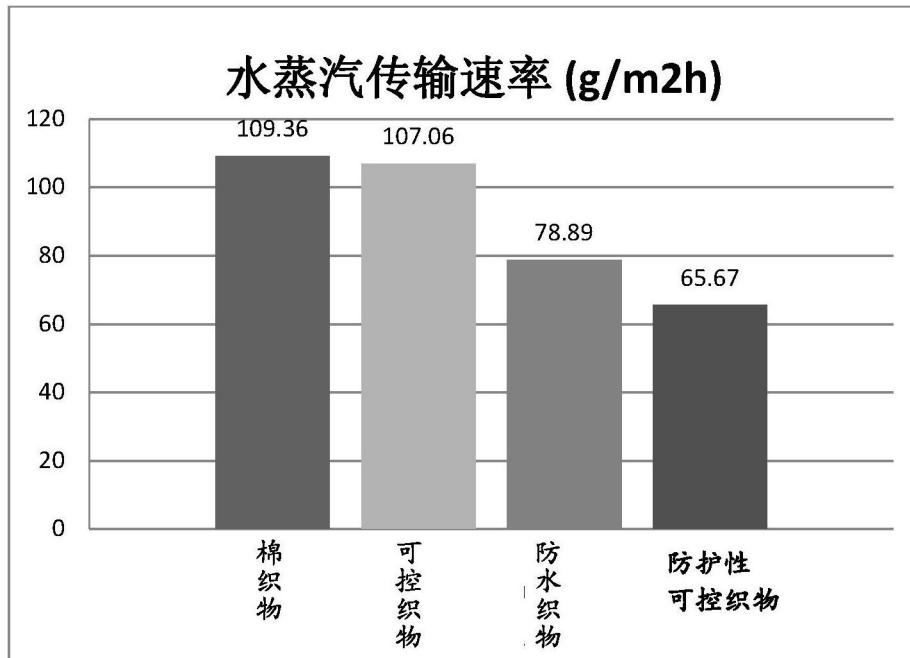


图13

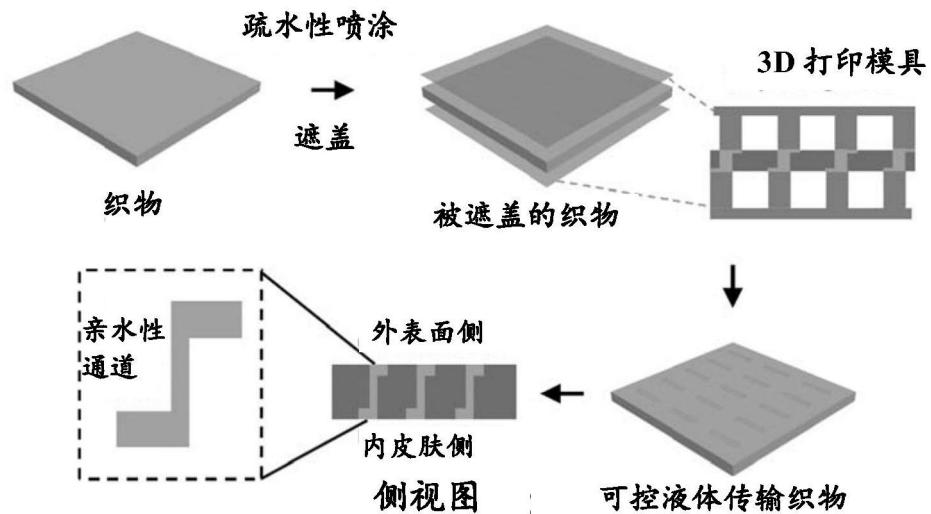


图14

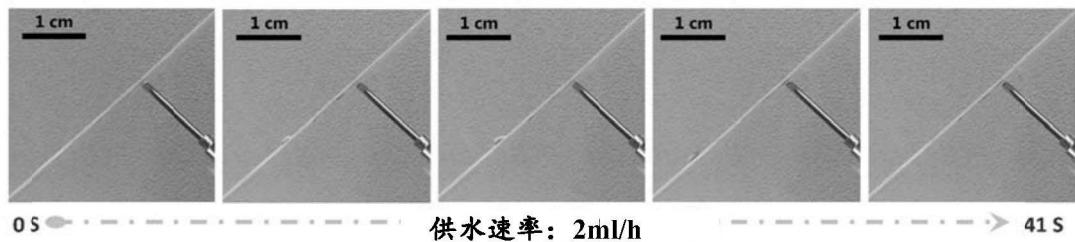


图15

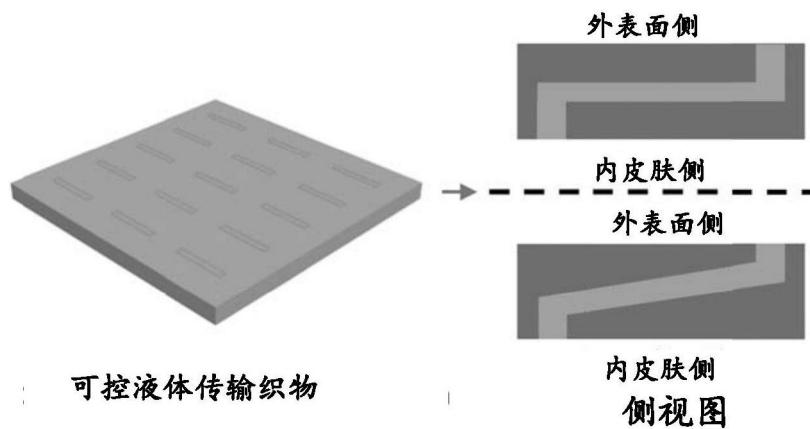


图16

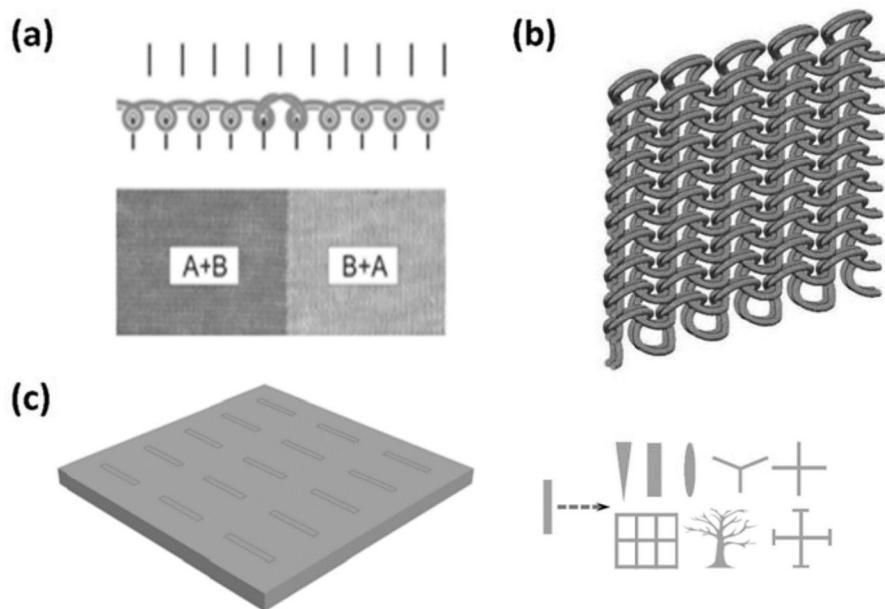


图17

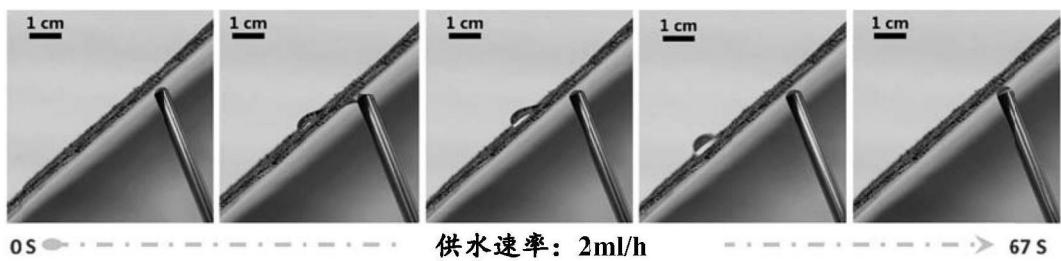


图18

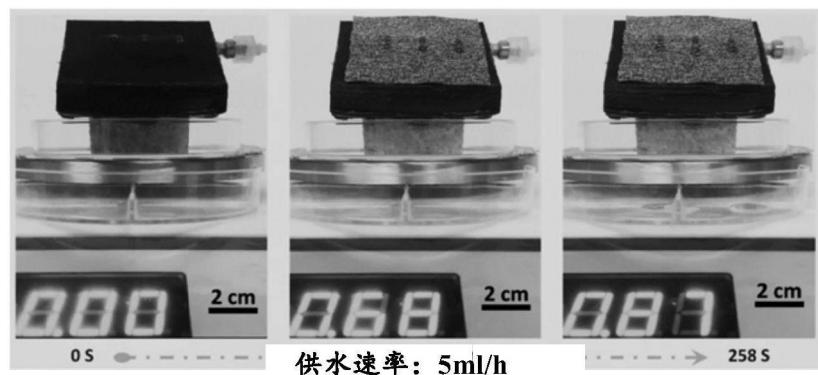


图19

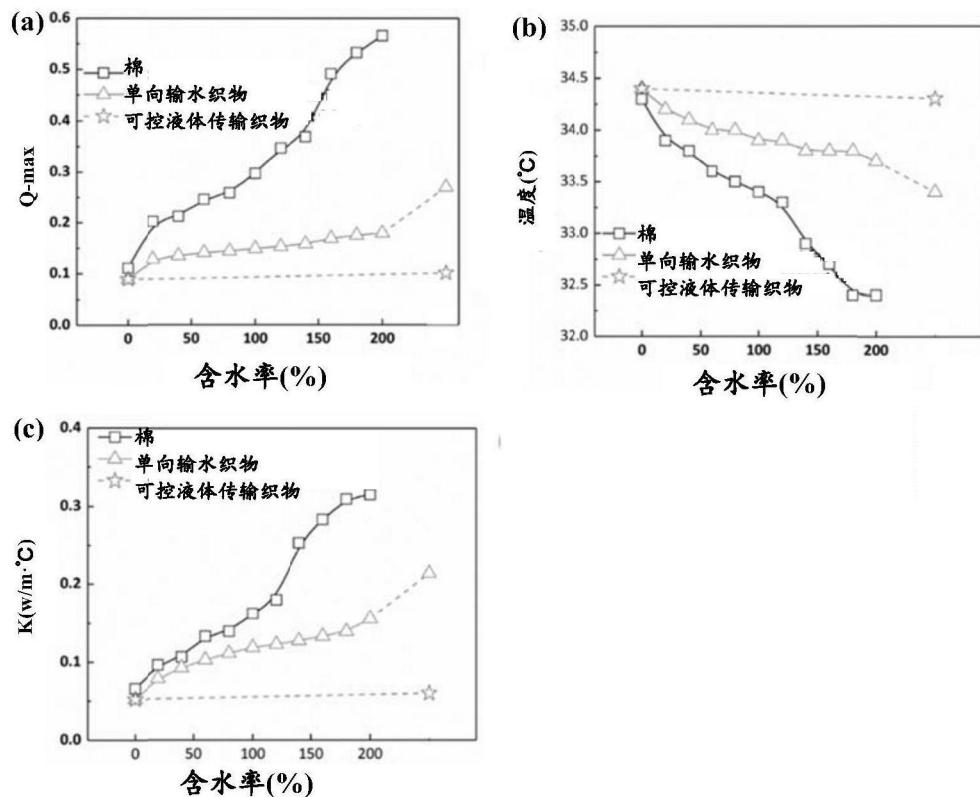


图20

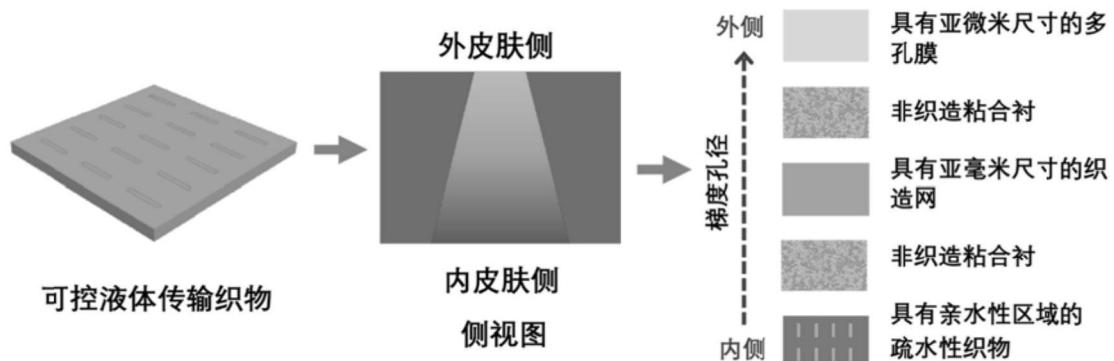


图21

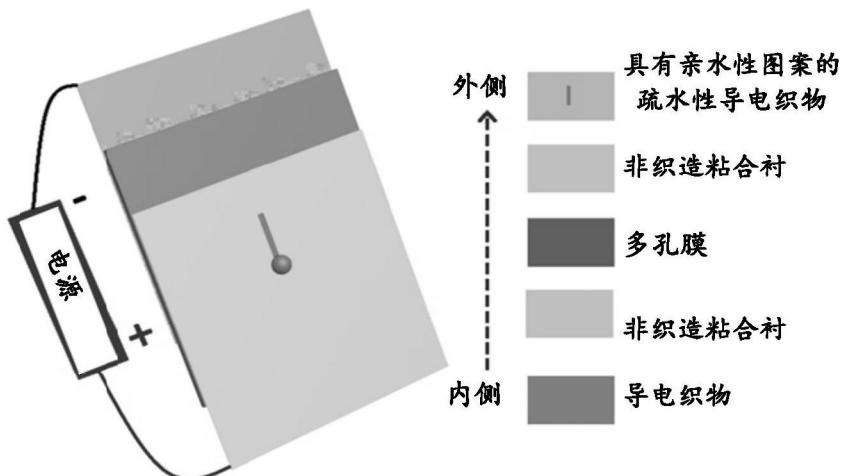


图22

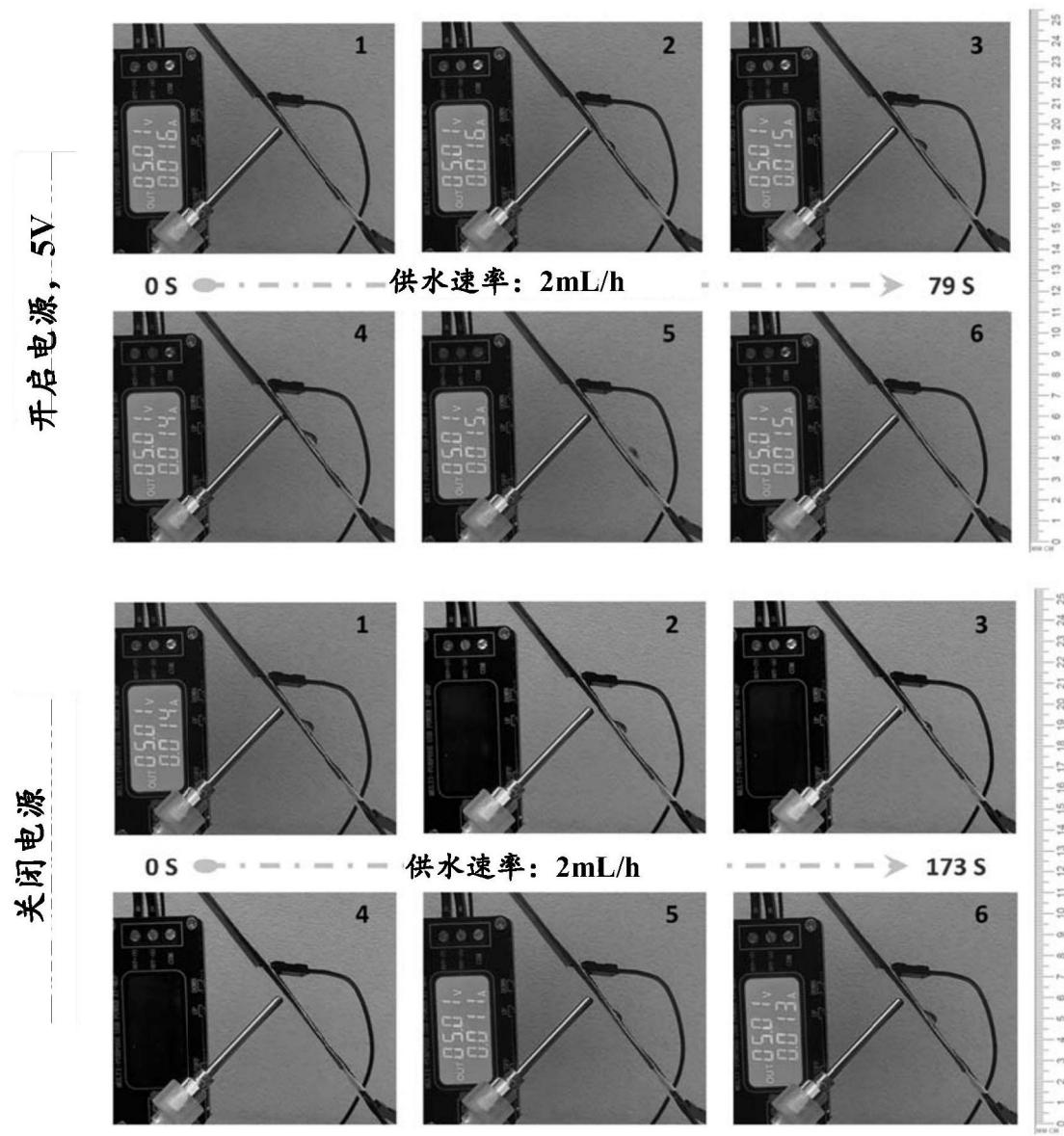


图23

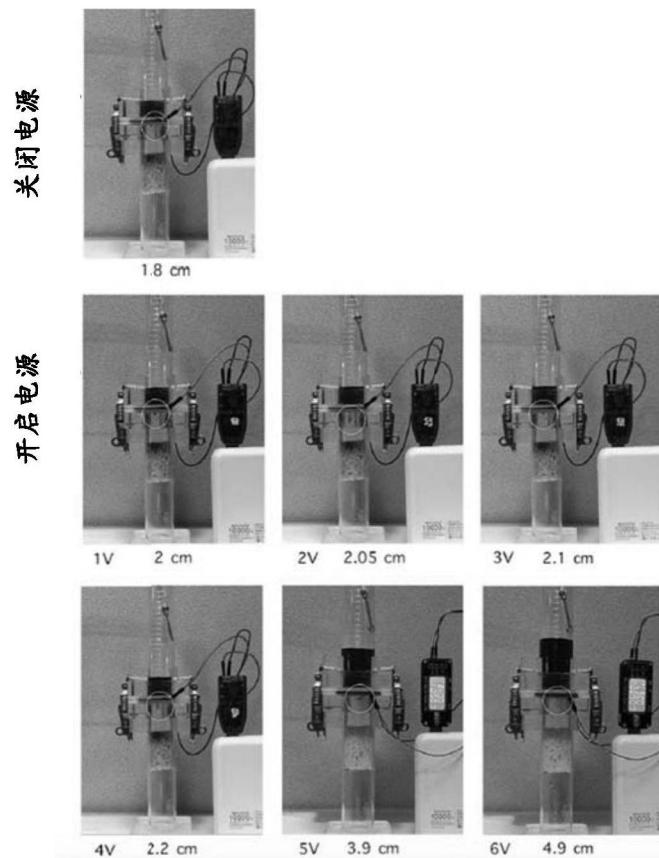


图24

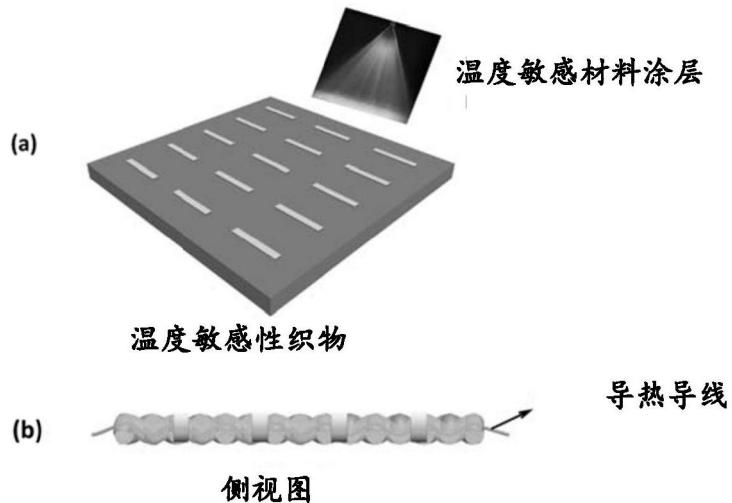


图25

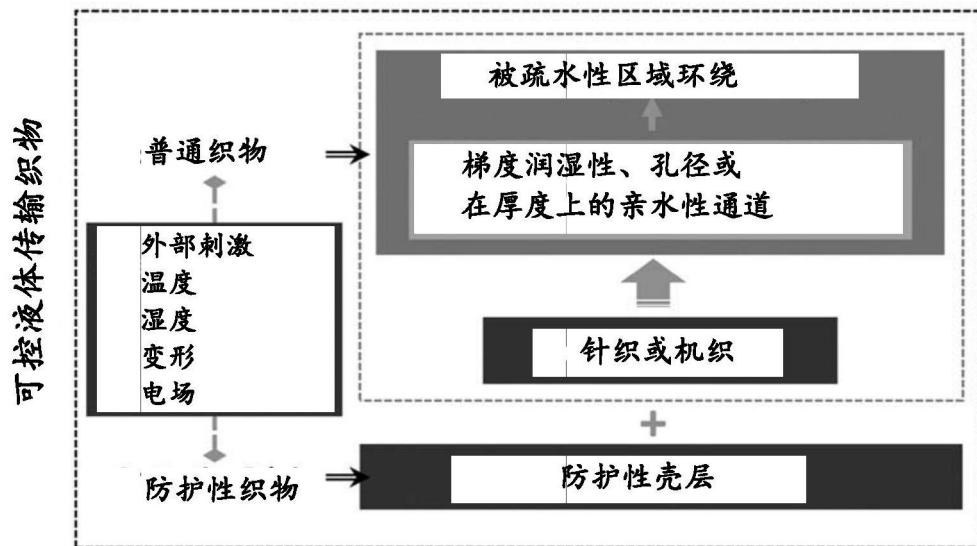


图26

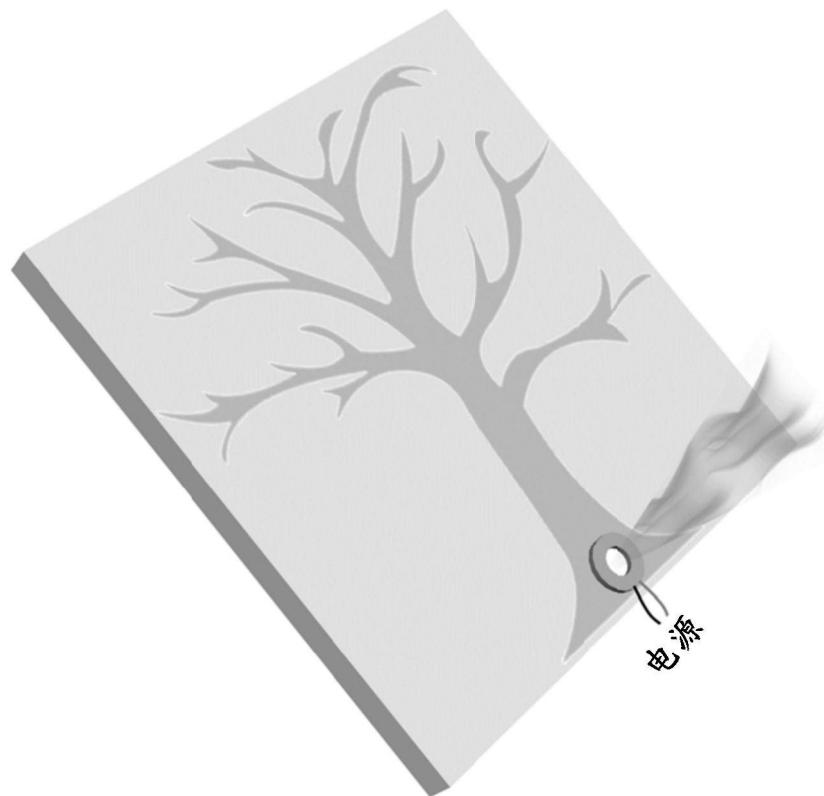


图27