

# 第二届功能性纺织品 及纳米技术应用研讨会 论文集

主办单位：纺织行业生产力促进中心  
中国纺织科学研究院  
北京纺织工程学会

协办单位：洁尔爽高科技有限公司  
纺织工业标准化研究所

## 绿色环保

- TPU弹性薄膜及复合纺织品
- 防水透湿功能性面料
- 泡沫涂层装饰纺织品、PU、PA、PVC及直接涂层产品
- PU、PVC服装、鞋用人造革
- 布贴布、夹膜三明治等复合新产品
- 反光布系列产品
- 其它复合新材料的研究与开发等

纤维基复合材料国家研究中心（复合材料基地）  
中纺新材料科技有限公司  
天津市亚通涂层织物有限公司

地址：天津新技术产业园区武清开发区泉旺路  
电话：022-82120280 82120281 82120269

邮编：301700  
E-mail:texpro@sohu.com

传真：022-82120271  
Http://www.cta.com.cn

# 第二届功能性纺织品及纳米技术应用研讨会

## 论 文 集

### 主 办 单 位

纺织行业生产力促进中心

中国纺织科学研究院

北京纺织工程学会

### 协 办 单 位

洁尔爽高科技有限公司

纺织工业标准化研究所

2002年5月21日—23日

# 前 言

继上届功能性纺织品及纳米技术应用研讨会成功召开之后，一年来，不少科研单位又有了新成果，很多生产企业已将有关科研成果产业化。同时，有关人士对功能性纺织品及纳米技术尚存在不同的看法，有关技术及产品尚待进一步提高和完善。如何将功能性服装及纺织品推向市场，尚需多方面合作开发，有关功能性纺织品的标准及如何测试、鉴定，纳米技术、纳米材料的作用究竟在何处，纳米技术如何能广泛应用于纺织业并能带来效益，这些问题都有待于进一步深入探讨。在相关行业的大力支持下，我们再次召开了本届研讨会，为此，大会筹委会向参加本届研讨会的全体代表及论文作者表示深深的敬意。

功能性纺织品将成为纺织行业新的增长点，纳米技术有着良好的开发与应用前景，为了加强跨行业、跨学科的交流与合作，我们有信心将这一活动坚持下去，为大家创造一个良好的学习、交流、合作的机会。

本论文集集中共收集了有关功能性纺织品原料、工艺、产品及服装方面的论文及有关纳米技术、纳米材料方面的文章共 40 余篇，另外还收集了近期有关信息、动态、译文供大家参考。由于时间仓促，水平有限，未能对来稿详细审阅，对多数文章仅作文字修改。有的作者工作较忙，只提供了演讲提纲。个别文章可能由于来稿太晚，或因其内容与会议要求有差距而未能入编，请作者给予谅解。

参加本次研讨活动筹备及论文集编校工作的有纺织行业生产力促进中心李庆峰、方锡江、程学忠、文永奋、刘佳力、邹兆京、北京纺织工程学会顾凤珍、王惠明、沈爱华等同志。在此，再次对所有关心和支持本次研讨会的同仁表示感谢！

第二届功能性纺织品及纳米技术应用研讨会组委会

2002 年 5 月 15 日

# 形状记忆聚合物用于开发智能纺织品

胡金莲 丁雪梅

香港理工大学纺织与制衣学系

香港 九龙 红磡

## 摘要

本文全面总结了用于纺织服装领域的形状记忆聚合物 (SMP) 的特征, 讨论了形状记忆聚氨酯的微观结构、机械性能、热性能, 以及与制膜工艺如成膜温度等有关的渗透性能。

## 1. 介绍

形状记忆聚合物 (SMP) 被定义为能够对外界刺激发生预定响应的高分子材料, 属于形状记忆材料的一种。与形状记忆金属和陶瓷相比, 形状记忆聚合物具有质轻, 耐腐蚀 (与金属相比), 易成型, 易加工, 并且价格低的优点。聚降冰片烯、反式 1, 4-聚异戊二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚乙烯、聚酯与其它材料的共聚物, 嵌段聚氨酯等都具有形状记忆功能。然而, 对此类材料性能及其机理的理解仍显不足。本文将对形状记忆聚氨酯的微观结构、机械性能、热性能, 以及与制膜工艺如涂膜温度等有关的渗透性能做全面的总结。

## 2. 形状记忆聚合物

自 1984 年法国第一次开发了形状记忆聚合物并由日本商业化以来, 日本、欧洲、韩国、中国包括台湾就开始了研究工作, 开发了各种各样的形状记忆聚合物 (约 20 系列)。第一种 SMP 是法国 CdF Chimie 公司开发的 Tg 范围在 35°C 到 40 °C 的聚降冰片烯, 后来由日本的 Nippon Zeon 公司商业化。该材料虽然适合用于纺织品, 但是它的 Tg 较难调节。而且它的分子量很高 (是普通塑料的 100 倍), 加工较难。最近有报道说增强后的聚降冰片烯更适用于高温区域。1987 年日本的 Kuraray 公司开发了 Tg 为 67°C 的反式 1, 4-聚异戊二烯。第三种 SMP 是 Asahi Company 开发的苯乙烯-丁二烯共聚物, Tg 范围从 60°C 到 90°C。这两种较高的 Tg 限制了它们纺织领域的应用, 而且据报道加工性能也较差。

EVA 共聚物、EOET 嵌段共聚物、聚乙烯/尼龙 6 接枝共聚物也具有形状记忆功能。然而, 最成功的 SMP 产品仍属三菱重工(MHI)开发的形状记忆聚氨酯 (SMPUs)。MHI 的 SMPUs 具有很大的 Tg 范围从 -30°C 到 65°C, 而且加工性能优于先前的 SMP, 所以它已受到了最广泛的关注和各种各样的应用。据报道, SMPUs 加热后可恢复的弹性应变可高达 400%, 在玻璃态和橡胶态之间可恢复的弹性变形高达 500 次。

### 3. SMPs 在纺织领域的应用

SMPs 可用于纺织服装、医药、工业机械等许多领域，如填充材料，阻尼复合材料，玩具，化妆品及其它消费用品如头盔、残障者所用的调羹等。

虽然形状记忆合金也有用于乳罩和防火复合材料的，但是 SMPs 在纺织服装及其相关领域更具应用潜力，而且与其它形状记忆材料相比，SMPs 在此领域有更多的应用方向，如绝热织物，各种各样类似于 Gore-tex 但同时又具有形状记忆特征的可呼吸织物，鞋等。利用不同的工艺，如整理、涂层、复合、混用，更可开发出品种繁多的智能纺织品。

Diaplex 公司，MHI 在美国纽约成立的公司，宣称用 SMPUs 开发了用作室外服装的智能织物。该织物复合了一层极薄的无孔的聚合物膜，低温时该聚合物的分子链排列紧密，能够阻止人体内水蒸汽和热量的向外传递，因而达到了保暖的作用；当温度升高到预定的范围时，分子链运动骤然加剧，导致自由体积急剧增大，从而为人体内水蒸汽和热量的排出提供更多的机会，这样就有助于防止在服装内的微环境中产生不舒适和发粘的感觉。

利用 SMPUs 薄膜透湿量与温度之间的这一独特的关系，智能型的防水透湿织物已经实现了商业化。据报道，Diaplex™ 织物的透湿量可达  $8,000 - 12,000 \text{ g/m}^2/24\text{h}$ ，耐水压可达  $20,000 - 40,000 \text{ mmH}_2\text{O}$ ，因此用该织物做成的服装具有广泛的适用环境。

SMPs 在纺织服装领域应用的其它例子还有用 SMPs 粉末来赋予机织物或无纺布形状记忆特性；用 SMPs 制成的纤维或纱线纯纺或与其它天然纤维、合成纤维/纱线的混纺生产智能纺织品；以及用于生产阻尼和传感器的复合织物等等。

除此之外，开创性的应用方式将赋予此类材料广阔的应用前景。SMPs 从时温到水的沸腾温度段表现出的形状记忆特性和其它特性吸引许多研究者致力于在纺织领域开发潜在的应用。据报道，利用 SMPUs 薄膜随温度变化所表现的形状固定和恢复特性，可开发出同时具有热防护和冷防护功能的智能纺织品，使得此类服装对骤热和骤冷均有防护作用。

### 4. SMPs 的特性

#### 4.1 SMPs 的结构

SMPs 一般说来都是共聚物，有硬段和软段，软段在温度变化时可发生足够大的自由转动，使先前产生的变形能够充分恢复；网状结构中的固结点（固定相）和无定形/柔性链区（转变相）的形成也是形状记忆效果必不可少的条件。

以 SMPUs 为例，硬段如二异氰酸酯通过极性、氢键和结晶的作用形成物理交联点，从而成为固定相，该物理交联点不能在低于  $120^\circ\text{C}$  时被破坏；同时，软段如多羟基化

合物形成转变相，可观察到的形状记忆效果就成由于软段的转动。在香港理工大学，曾利用 POM, SEM, DSC, WAXD 等测试手段研究过 SMPUs 的结晶结构。

#### 4.2 温度敏感型 SMPs 的形状记忆特点

SMPs 的形状恢复可受热、光、电及其它刺激而引发。本文讨论的是温度敏感型 SMPs。此类材料，当温度升高到转变相的相变温度以上时，由于分子运动加剧，无需外力作用，就可恢复原状，其形状记忆过程可描述如下。

SMPs 转变相的相转变温度  $T'$  低于固定相的相转变温度  $T'$ 。当温度升高至  $T_4 > T'$  时，在外力作用下，使材料从形状 A 变化为形状 B；当温度迅速降温至  $T_5 < T'$  时，形状 B 将被固定下来；这时转变相刚性大于固定相的恢复力，所以即使外力去除，形状 B 依然能够保持下来，而且如果温度一直保持低于  $T'$ ，该形状将永远保持下去。一旦温度再次升高至  $T_6 > T'$ ，限制固定相弹性恢复的因素就消失了，即转变相软化，其刚性减少了。固定相的弹性恢复力将使材料恢复到形状 A。因此，SMPs 可同时表现出塑料般固定变形和橡胶样恢复变形的机械特性。

#### 4.3 SMPs 其它特性

SMPs 除了与热敏性相关的形状记忆特性外，还有其它独特的性能。由于 SMPUs 有大量的研究报导，所以本文将总结 SMPU 的性能。首先，当温度升高至接近或高于该材料的  $T_g/T_m$  时，SMPUs 薄膜的透湿量将显著增加。原因是当温度接近或超过相转变温度时，无定形区软段分子的运动加剧，软段区由此产生的自由空间极易允许直径为 3.5Å 的水分子通过。另一方面，温度接近或超过相转变温度时，SMPUs 会产生体积膨胀，同时，折射率锐减，介电常数发生变化；而且，SMPUs 化学稳定性较好，不溶于任何酸或碱。DMF 是其唯一的溶剂。

#### 4.4 亲水性 SMPUs 薄膜渗透性的研究

材料的自由空间允许水蒸汽通过的性能在纺织领域已经有各种各样的应用。为次，材料一般都做成薄膜。市场上可发现品种繁多的可呼吸织物。Diaplex 是其中的一种，它使用的是无孔的 SMPU 薄膜。事实上，无孔是指孔径极小，大约几个纳米。这种聚合物薄膜有两相，即结晶相和无定形相。SMPU 薄膜的无定形区为水分子的通过提供通道。

在香港理工大学，我们曾用有温控装置的 WAXD 研究 SMPU 薄膜无定形区的相对变化与温度之间的关系，发现在 10°C 到 50°C 的测量范围内，随温度的升高，晶相到无定形相的转变导致结晶区逐渐减少，而无定形区逐渐增加，因而影响了 SMPU 薄膜的渗透性。这个结论与先前的报道不同。先前的报道认为 SMPU 薄膜透湿量只在  $T_g$  附近有较大的变化。而我们的研究结果证明，SMPU 薄膜透湿量在  $T_m$  附近有较大的变化。因此，为了开发高性能的可呼吸薄膜，分子结构的设计以及成膜工艺的选择是很重要的，以便得到合适的结晶结构及无定形区的相对变化。

#### 4.5 不同成膜工艺对 SMPU 薄膜渗透性的影响

为了理解 SMPU 薄膜水蒸气透过机理, 我们研究了不同温度下所到套的薄膜性能。溶液型 SMPU 刮在玻璃板表面并用罗拉延展开, 在一定温度下(70, 120, and 150 °C)烘干, 得到 SMP-70, SMP-120 and SMP-150 三种薄膜。

结果发现成膜温度对 SMPU 薄膜软段和硬段形态的影响非常明显。同时也研究了 SMPU 薄膜的结晶完整性、相分离程度、机械性、渗透性以及形状记忆特性与温度的关系。该研究的主要结论可归纳如下: 较高温度所制的 SMPU 薄膜比低温所制薄膜的硬段结晶度高, 相分离程度高。不同成膜温度所制的 SMPU 薄膜在机械性能和形状记忆特性方面的差异与其不同的微观结构有关。所制的 SMPU 薄膜为无孔膜, 其渗透性决定于薄膜对水蒸气的吸附和扩散。所制的 SMPU 薄膜透湿量与温度的关系呈 S 型, 在  $T_g$  附近有突变。其形状记忆和恢复是软段分子的微布朗运动产生的, 与相分离程度有关。 $E'_{T_g-20^{\circ}C} / E'_{T_g+20^{\circ}C}$  的模量比越高, 形状记忆特性越好。因此, 模量比较高的 SMP-120, 其形状记忆特性比其它两种好。这表明, 合适的成膜工艺会带来较好的形状记忆特性。

#### 5 结论

虽然有各种各样开发 SMPs 的尝试, 但是相比其它形状记忆材料如合金来说, 对 SMPs 的研究报道还是比较零碎有限的。香港理工大学正致力于这种材料更详尽的性能和应用前景的研究。本文全面总结了用于纺织服装领域的形状记忆聚合物 (SMP) 的特征, 讨论了形状记忆聚氨酯的微观结构、机械性能、热性能, 以及与制膜工艺如涂膜温度等有关的渗透性能。

#### 6. 致谢

本文部分内容来源于曾跃民的工作。本文作者对此表示感谢。

#### 7. 参考文献

- (1) Ding, X. M., and Hu, J. L., Analysis of the differences between ordinary polyurethanes and polyurethane-series shape memory polymers, *J. China T. R.*, **21** (4) (2000), 56-59 .
- (2) Zeng, Y. M., Yan, H. J., and Hu, J. L., Characteristics and applications of shape memory polymers to textile and clothing, *J. China Textile Univ.*, 2000
- (3) Yumin Zeng, Haojing Yan And Jinlian Hu, Characteristics And Applications Of Shape Memory Polymers To Textile And Clothing, China Textile University, pending publication, 2000.

- (4) Jinlian Hu, Development of Smart Fabrics with Shape Memory Polymers, June, Spain, 2001.
- (5) Jinlian Hu, Xuemei Ding, Xiaoming Tao and Jianming Yu, Shape Memory Polymers and Their Applications to Smart Textile Products, India, Nov. 2000.
- (6) Yueming Zeng, Jinlian Hu and Haojing Yan, Temperature-sensitive water vapor permeability of shape memory polyurethane, *ATC6 Conference*, Hong Kong, 8/2001.
- (7) Haojing Yan, Yuemin Zeng and Jinlian HU, The influence of the additives on microstructure and the properties of the wet coagulation PU film, *ATC6 Conference*, Hong Kong, 2001,8.
- (8) Jinlian HU, Yuemin Zeng and Haojing Yan, Influence of Processing Conditions On The Microstructure And Properties Of Shape Memory Polyurethane Membranes, *Textile Research Journal*, accepted.

# 目 录

序号                                      论文题目                                      第一作者 页号

## 功能性纺织品

|    |                                         |                   |    |
|----|-----------------------------------------|-------------------|----|
| 1  | 开发功能性纺织品的实际问题探讨-----                    | 薛迪庚               | 1  |
| 2  | 功能性TPU挤出涂覆工艺与应用-----                    | 刘瑞彪               | 5  |
| 3  | 护肤织物-----                               | 赵家祥               | 11 |
| 4  | 功能纤维研究及其在国防领域中的应用-----                  | 刘吉平               | 15 |
| 5  | 智能纤维织物系统的研究与发展-----                     | 李青山               | 20 |
| 6  | 天然纤维负离子整理的研究-----                       | 商成杰               | 24 |
| 7  | 磁控溅射法制备防水透湿织物的性能研究 -----                | 王 东               | 28 |
| 8  | 紫外线与皮肤健康-----                           | 李林峰               | 31 |
| 9  | 太阳活动、紫外线辐射与人类生存环境-----                  | 李青春               | 34 |
| 10 | 衣物接触性皮炎-----                            | 李林峰               | 38 |
| 11 | 抗菌纤维及抗菌织物的研制开发和应用-----                  | 李毕忠               | 40 |
| 12 | 抗菌整理剂在棉纺织品上的应用-----                     | 刘 心               | 44 |
| 13 | 含有抗菌添加剂的Amicor® (Pure) - -领先科技的新纤维----- | Dr. Roland<br>Cox | 48 |
| 14 | 负离子、电气石和负离子纤维-----                      | 钟正刚               | 55 |
| 15 | 混纺式抗静电织物的开发-----                        | 赵华恩               | 57 |
| 16 | 环境电磁辐射对机体影响及防护-----                     | 赵宗群               | 61 |
| 17 | 高吸湿纤维的新进展-----                          | 秦志刚               | 64 |
| 18 | 导电纤维的纺纱实践-----                          | 陶智慧               | 67 |
| 19 | 维纶伴纺精梳毛织物的产品设计与开发-----                  | 赵鹏峰               | 69 |
| 20 | 羊毛/K-2伴纺织造高品质新型弹性面料-----                | 储洁文               | 83 |
| 21 | 大豆蛋白纤维产品开发及性能分析-----                    | 崔瑞芳               | 85 |
| 22 | 大豆蛋白纤维环保织物的开发-----                      | 陈春侠               | 88 |
| 23 | 防水透湿涂层剂及应用-----                         | 卢承部               | 90 |
| 24 | 加入WTO后,我国要努力降低服装、面料、衬布的甲醛含量-----        | 余永生               | 93 |

| 序号 | 论文题目                               | 第一作者 | 页号  |
|----|------------------------------------|------|-----|
| 25 | 以高组成比组分构成共混纤维分散相的控制-----           | 王 锐  | 95  |
|    | 纳米技术                               |      |     |
| 26 | 微米纳米技术新进展-----                     | 尤 政  | 99  |
| 27 | PET/蒙脱土复合材料的研究与开发-----             | 赵庆章  | 114 |
| 28 | 纳米科技与纺织产业升级-----                   | 李继泉  | 118 |
| 29 | 无机纳米抗紫外整理剂在棉织物上的应用-----            | 刘 心  | 123 |
| 30 | 纳米粒子表面改性的研究进展-----                 | 李春霞  | 129 |
| 31 | 纳米光催化材料在环保方面的应用-----               | 杨建忠  | 133 |
| 32 | 应用纳米技术对毛织物进行功能性整理的研究-----          | 王进美  | 136 |
| 33 | 纳米功能服装的产业化与市场化初探-----              | 陈启文  | 139 |
| 34 | 碳纳米管及其批量制备研究进展-----                | 魏 飞  | 141 |
| 35 | 碳纳米材料及其应用(提纲)-----                 | 梁 吉  |     |
|    | 标准与检测                              |      |     |
| 36 | 从消防安全的现实看制订阻燃制品通用技术条件国家标准的必要性----- | 高伟   | 145 |
| 37 | 纺织品防紫外线性能的评定标准-----                | 郑宇英  | 149 |
| 38 | 抗静电、防电磁辐射织物与 服装功能性指标要求与检测技术-----   | 赵玉峰  | 152 |
| 39 | 抗菌纺织品及其产品的标准化评价-----               | 杨 喆  | 163 |
| 40 | 功能性纺织品原料开发中应注意的基本问题-----           | 杨正红  | 165 |
|    | 信息与动态                              |      |     |
| 41 | 功能性纺织品及纳米技术动态-----                 |      | 167 |

# 开发功能性纺织品的实际问题探讨

薛迪庚

北京纺织科学研究所

纺织品的原始功能是遮体,起到保温和保护的作用。随后采用印染技术将功能延伸到美观。由于生活的需要和经济的发展,又进一步开发许多非美观的功能:例如拒水、阻燃、拒污、抗皱、抗紫外线、增温和抗菌等。这就是现在功能性纺织品所具有的效果。从上世纪以来,这类纺织品发展取得了不少成就,但是也存在不少问题需要探讨。

## (一) 开发功能性纺织品需要科学不要炒作

根据时代需要,已有的功能性纺织品在数量上还是质量上都嫌不足,这主要是缺乏科学理论的指导,过度炒作又往往扼杀它们的成长。例如上世纪 80 年代由日本开发了陶瓷整理和含陶瓷纤维制成的号称有增温和保健功能的纺织品<sup>[2-7]</sup>,到了 90 年代我国不少研究单位和企业相继开发形成高潮。由于商业的无序炒作,将远红外线促进微循环现象夸大到能治疗疾病。医学专家认为:血液微循环障碍与疾病之间关系是非特异性的,并不存在一一对应关系。微血管收缩、红细胞聚集等微循环的某些变化可以由许多疾病甚至正常生理状态所引起,但这并不意味着某一疾病就是引起微循环变化的必要条件或充分条件,因此微循环是否出现异常并不是健康或患病的唯一依据<sup>[8]</sup>。

由于某些企业对消费者的误导引起不少纠纷,有的甚至对簿公堂。2001 年 12 月 26 日,国家药监部门曾经发出通知:“凡属于日常生活用品,装饰品如衣服、帽子、鞋、袜……等产品,无论采用何种材料,均不得作为医疗器械受理审批,企业也不得宣传产品的治疗、诊断功能。”<sup>[1]</sup>我们暂不评论这个通知是否符合科学发展规律,也不能由此否定微粒功能物质在纺织品上应用的研究。但是应该从中吸取教训,除夸大宣传因素外,那就是我们还缺乏科学理论基础,只是人云亦云,照搬国外解释,这就很难向深度和广度进军。

## (二) 生产功能性纺织品的方法比较

传统生产功能性纺织品依靠后整理,也就是印染后的化学整理。通过实践,这种后整理的方法有很多不足之处,主要:

### (1) 功能性物质在织物上分配不均匀

功能性物质给予织物的操作为:

- a. 将功能性物质制成水溶液或悬浮液;
- b. 采用浸轧或喷雾烘干方式将功能性物质的水溶液或悬浮液给予织物。

因为后整理需要功能性物质与纤维产生反应,首先要求水溶液或悬浮液必须渗入织物。织物是一个多孔体,分布着大小不同的空隙。这些空隙存在在纤维与纤维之间和纤维束(纱、线)与纤维束之间,只有水溶液或悬浮液进入这些空隙,功能性物质才能与纤维发生反应。

为了分配均匀,虽然采用重型轧车等手段,由于扩散速度等因数,织物上的水溶液或悬浮液在织物的表面与内层之间呈梯度分布。尤其是在轧后(或喷后)烘干时,孔隙的毛细管压力促使水分向蒸发表面运动,同时带动功能性物质向表面泳移。为了改善这种现象,采用低温无接触预烘。从

理论上讲可以产生逆向扩散减少这种泳移<sup>[9]</sup>，但实际上无法杜绝这种现象。

## （2）缺乏理想的功能性物质与纤维的连接方法

目前功能性物质与纤维的连接主要依靠羟甲基官能团类（或者涂层覆盖）。实践证明这种连接方法是比较有效的。但是羟甲基类树脂带来的游离甲醛问题对健康产生危害，不符合绿色产品的要求。虽然目前国内外都竞相研究各种新的连接方法，但效果并不十分理想。

## （3）化学反应不可能完全，无法杜绝废水排放

由于反应不完全，织物表面残留未反应的功能性物质和助剂等，必须通过洗涤去除，因此有较大废水生成，增加处理负荷。

## （4）影响色泽变化

后整理往往造成色泽变化，殊如降低鲜艳度、染色牢度，甚至变色和退色。

功能性纺织品生产属系统工程，实际并不局限后整理一条途径。由于各种功能性化纤的不断出现，我们可以广泛的采用混纺或交织等手段来生产各种功能性纺织品。一般来说和后整理法比较，它工序简短、效率提高。更重要的是功能性持久和符合绿色产品要求。为了加强功能也不排斥进行辅助性的后整理，可以达到锦上添花的效果。

## （三）功能效果的评定

对功能性纺织品的效果测定是评价这类产品有否市场价值的重要手段。这些测定不同常规的染色牢度等的试验，而是牵涉面广，很多方面需要和其他学科合作。尤其是穿着功能性方面的测定更为复杂。如具有增温功能的纺织品，从实验室得出的数据是静态的只能供参考，因为人体是一个运动体，加上环境等条件的变化，任何测定仪器难以包涵这许多复杂的参数，所以还得从实际穿着配合统计。又如近年来由于大气变暖，日照增强。抗紫外线功能的纺织品受到人们的重视，但是目前还缺乏理想的测定的方法。一般采用紫外分光光度计或紫外线强度计测定，最后比较透过率来评价效果。测定时光源用日光或模拟光源，也有用紫外线区特定波长或 UVA、UVB 的波长特定光源，尚无统一标准。测定效果也有用化妆品的 SPF（Sun Protection Factor）值来表示，即形成皮肤上红斑的最小紫外线量，似乎很直观。但现在发现它只表示阻挡 UVB 的效果，因此目前又得补充 PA（Protection Grade of UVA）值来显示。实际上抗紫外线效果受织物的组织、厚度、纤维和色泽的影响很大，同量处理的织物有时效果并不相同<sup>[10]</sup>。

穿着用的功能性纺织品必须经洗涤后重复使用，受到碱性洗涤液的侵蚀。在穿着过程中又有受酸性汗液、机械摩擦和熨烫等考验。为此测定效果的期限也是十分重要的，不然很可能产生商品的信任危机。

## （四）慎重开发具有抗菌功能的纺织品

由于国民消费水平和健康意识的提高，近年来不少具有抗菌和消臭（抑菌法）功能的纺织品如内衣裤、袜子和卫生巾等陆续在市场上出现，受到消费者的青睐。但是观察这些产品，在不同程度上存在下列问题：

### （1）缺乏权威部门的认证

众多产品都是委托医疗部门进行实验室测定。所用的菌种虽属广谱范围，但却非标准菌种而任意选取。按照我国现行法规：测试必须由国家授权认证单位（CMA）进行，一般非国家认证单位的检定结果既无可比性亦无法定效果。

## (2) 长期副作用模糊

目前很多推荐的抗菌剂显示的都是近期效果,缺少安全性测定,有的也只有动物急性口服中毒半数致死量( $LD_{50}$ )值,这些都难以保证抗菌剂长期使用没有毒性的副作用。近年来有不少报导:原来认为“安全”的化学品陆续出现有害的副作用。如20世纪80年代以来常用治疗乳腺癌的三苯氧胺,现在却发现它能促进子宫内膜发生增殖变化,甚至演变成子宫内膜癌。又如氯丙嗪及一些解热镇痛药物等均能诱发白血病等<sup>[1]</sup>。以上情况值得我们警惕,因为化学品对人体的副作用,有些当时就表现出来,有的长期接触几个月,甚至几年后才发生。这类纺织品一般直接与皮肤接触,抗菌剂往往可能通过汗液等作用进入皮肤,造成长期积累和缓慢作用,后果难以预测。

## (3) 织物的纤维选择不当

具有抗菌功能的纺织品的纤维实际上起着载体作用。虽然它与抗菌效果无关但有时也对人体产生不良后果。如采用腈纶就不适宜,因为长期接触可能产生皮炎。锦纶可能残留单体己内酰胺,它可由皮肤吸收,引起皮肤干燥、粗糙、增厚。甚至进而发生皲裂和皮炎等。

抗菌功能的纺织品适合消费需要,但应看到它具有风险性,必须慎重选择抗菌剂。

## (五) 简化阻燃棉类纺织品生产

目前棉纺织品应用较广的阻燃剂为NMPPA(N-羟甲基二甲基膦酸胺)和THPC(四羟甲基氧化膦),总的效果都不理想,表现在用量高,操作繁复而且后患多。先以NMPPA为例,虽然在毒性学和对环境特性初期试验还较安全。但是用量必须在20~30%之间才有较好的效果。这样的耗量不仅成本高,而且织物带有游离甲醛和严重影响织物原有风格。表现在手感粗糙、悬垂性差、色泽变萎、花纹模糊和强力下降的后患。

THPC和NMPPA比较造成的后患也不少,而且还必须经过碱处理制成THPOH(四羟甲基氧化膦),然后再用氨熏固化,工艺繁复。

这两类阻燃剂加工的纺织品不仅有游离甲醛,还有令人不愉快的膦类臭味,很难进入绿色纺织品的领域。

燃烧是由下列四个同时存在的步骤循环进行的,它们是①热量传递给织物;②纤维的热裂解;③裂解产物的扩散与对流;④空气中的氧气和裂解产物的动力学反应。其实只要阻止以上一个或多个步骤就能达到阻燃目的。所以采用一些低廉的低分子组合体就能使棉纤维在300℃时就开始脱水炭化,从而改变了原来纤维在340℃以上时,纤维1,4-苷键断裂时生成左旋葡萄糖。左旋葡萄糖能产生可燃性气体,使着火的棉织物不可收拾。

使用低分子组合体的阻燃处理很简单,只要用低分子的水溶液浸轧、浸渍——拧干或喷雾给液就可。虽然它不具有持久性,这并不妨碍它的使用价值,只要在每次洗涤最后一次净洗水中滴入浸泡或者干后喷洒即可,这并不麻烦。

用低分子组合体处理就没有用THPC和NMPPA造成的后患,尤其适合公用场所和宾馆等的纺织品,它不含破坏原来整体设计的专用织物的色泽和物理性能。其实早在1820年伟大的化学家给吕萨克就接受法王路易十八的委托,就用硼酸和氯化铵等处理了巴黎剧院的幕布,效果也还不错。

参考文献:

- [1] 北京晨报 [N] 2002, 3, 25
- [2] 善田达也, ヤラテツツ加工の現状, 加工技術[J]22, 11, 693 (1987)
- [3] 杉谷寿一, ヤラテツツ加工, 加工技術[J]22, 11, 696 (1987)
- [4] 浜井博志, コーティクゝによヤテミツク加工, 加工技術[J]22, 1, 701 (1987)
- [5] 西林义文, スパツリグ加工によるヤテミツクスの纤维への应用, 加工技術[J]22, 1, 704 (1987)
- [6] 前田喜朗, 远赤外線の纤维加工への应用, 加工技術[J]22, 1, 717 (1987)
- [7] 加藤利启、屈井二三男、池田武彦, 太阳热な吸收する织编物のコーラインウゝ加工, 加工技術[J]24, 2, 92 (1989)
- [8] 刘云祥, 解忧探秘微循环, 中国科技画报[J]2, 35, (1997)
- [9] H.Mark 著, 水佑人译, 纺织物的化学整理[M], 中国纺织出版社 (1984)
- [10] 薛迪庚, 织物的功能整理[M], 中国纺织出版社 (2000)
- [11] 是明启, 药物是癌症的潜在病菌, 健康世界[J]10, 2, 6 (2002)

# 功能性 TPU 挤出涂覆工艺与应用

刘瑞彪 张文波 高诚贤 李鹏 葛会宪

中纺新材料科技有限公司 天津亚通涂层织物有限公司

摘要: 本文介绍了 TPU 挤出涂覆工艺的特点、产品性能及应用范围。

关键词: 聚氨酯 挤出 涂层 TPU

## 一. 前言

涂层复合技术的飞速发展使功能性纺织产品的应用愈加广泛。直接涂层、转移涂层、发泡涂层等多种涂层工艺的研究, 使这些涂层产品已应用于日常需要及社会建设的各个领域。无溶剂挤出涂覆工艺的研究发展, 由于其产品的特性, 不但在应用上会拓展更广阔的领域, 而且在产品制造过程中无公害污染, 将会给我国涂层业带来一场新的革命。

## 二. 国内外发展现状

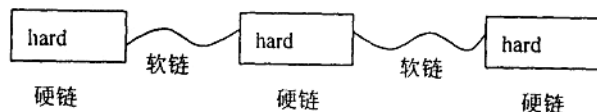
聚氨酯树脂作为一种新材料, 自从 1937 年德国拜尔教授发明以来, 其应用发展飞速。六十年代, 美国、德国、日本相继制造出聚氨酯人造革类产品, 从此聚氨酯这种以制作天然橡胶代用品而发展起来的树脂, 由于其薄膜具有弹性、柔软性, 而且断裂强力高, 耐磨性好, 耐溶剂、油性佳, 透湿性好, 不但物理机械性能高, 而且加工性能也很好, 随着与各类上胶复合技术的结合, 聚氨酯纺织涂层产品获得了惊人的发展。

我国自 80 年代引进人造革生产线以来, 聚氨酯在纺织品上的应用也获得了飞速的发展。传统工艺是将含溶剂的浆料涂覆到纺织品上, 干法或湿法成膜, 或涂覆到离型纸上成膜后, 再转移到纺织品上, 溶剂公害不可避免。由于聚氨酯浆料在烘干形成薄膜过程中大量溶剂挥发会产生针孔, 薄膜耐水压不可能太高, 这使薄膜的应用受到极大的限制。

将 TPU 薄膜与纺织品复合是近几年来发展的一项新工艺。在欧美等发达国家, 一般都是将 TPU 挤出吹塑成膜后, 再将薄膜复合到纺织品上。在我国, 这种应用工艺也日渐广泛, 台湾、韩国、德国等国家的一些 TPU 薄膜流入我国市场, 应用其薄膜与纺织品复合也开发了一系列功能产品。将 TPU 挤出成膜后直接贴合于纺织品的工艺, 在我国刚刚起步, 2001 年, 中国纺织科学研究所所属公司—中纺新材料科技有限公司(天津)引进欧洲最先进的专利挤出涂覆工艺设备, 生产出的织物与 TPU 薄膜的复合产品性能优异, 产品的可应用范围广, 突破了传统涂层产品的局限, 对纺织复合领域的工艺及作用都产生了重大突破。

## 三. TPU 特性

聚氨酯是以含活泼氢的高分子化合物和含活泼氢的低分子化合物(扩链剂)以及二异氢酸酯为主要原料制造而成。从聚氨酯分子的构形和构象来看, 在聚氨酯大分子中由含活泼氢的高分子量化合物为基础的链段, 呈无规卷曲状态, 非常柔软, 称为软链部分。而由含活泼氢的低分子量化合物与二异氢酸酯反应而生成的部分, 比较僵硬, 称为硬链部分。软链和硬链的不同结构变化对聚氨酯性能产生很大影响。



低聚物二醇是聚氨酯的重要原料，聚酯二醇与聚醚二醇的性能各异，对聚氨酯的性能产生影响，  
聚酯型 TPU 和聚醚型 TPU 性能比较：

聚酯型 TPU：

1. 耐溶剂、油类佳
2. 耐户外气候佳
3. 抗张强度、撕裂强度、断裂伸长率高
4. 柔软性好

聚醚型 TPU

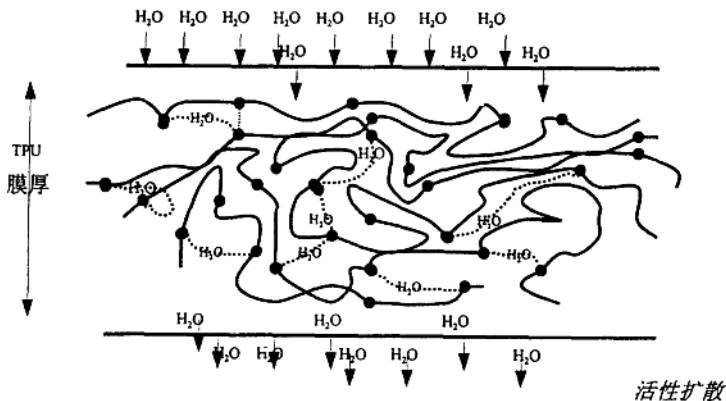
1. 耐水解性好
2. 低温性能好
3. 防霉菌

根据 TPU 薄膜复合产品不同用途，可选用聚酯型或聚醚型产品。近几年，国外已开发出将聚酯型和聚醚型两类原料的优点相结合的特殊品级（聚醚酯型）产品，以适应特殊场合需要。

TPU 薄膜的防水透湿性：

TPU 在合成过程中可引入亲水性基团，使 TPU 薄膜具有很好的防水透湿性。

TPU 薄膜的透湿机理：



TPU 防水透湿薄膜的特性：

- \*防风
- \*防水及其它液体（膜厚 20um 时，耐水压 > 100Kpa）
- \*耐表面活性剂
- \*可选择性透湿
- \*较高的防水透湿性
- \*水膨胀为变值
- \*优异的抗撕裂性
- \*完全隔绝细菌
- \*完全隔绝气味
- \*高透湿性（透湿可达 4000g/m<sup>2</sup>d 以上）

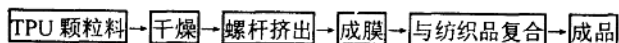
#### 四. TPU 挤出涂覆工艺特点

## 1. TPU 挤出涂覆与其它涂覆工艺的比较

|          | 工艺特点                                   | 产品特点                       |
|----------|----------------------------------------|----------------------------|
| 直接涂层     | 直接将浆料涂覆于纺织品，成膜过程有大量溶剂挥发，厚涂时易产生针孔       | 耐水压中等，适合薄涂，厚涂时多次刮涂，均匀性难以控制 |
| 转移涂层     | 将浆料涂覆于转移纸上成膜，再转贴到纺织品上，生产中有大量溶剂挥发，易产生针孔 | 水压低，花纹、色彩调节范围大，适用于服装革、鞋革等  |
| 湿法涂层     | 将浆料涂覆于纺织品，在水中成膜，有大量 DMF 析出，回收成本高       | 手感柔软，弹性好，适合高档人造革           |
| 薄膜复合     | 先制取薄膜后，再与纺织品通过粘合剂复合，成本高，不易控制           | 应用范围受到限制，二次复合易损伤薄膜性能       |
| TPU 挤出涂覆 | 生产速度快，成膜性佳，无溶剂产生，不污染环境                 | 适合水压高，透湿性好产品，应用广泛          |

## 2. TPU 挤出涂覆工艺控制

工艺流程：



### a. TPU 颗粒料原料的选择

TPU 原料的品种极多，各种品级性能指标不同。本工艺必须采用挤出品级的 TPU 粒料，根据产品最终用途，选择聚酯型、聚醚型或特殊型品号。一般应注意的指标为：

肖氏硬度

耐磨性

动态负载能力

耐热变形性能

抗水解性

长期耐热工作温度

抗紫外线

耐热空气

透湿性

抗微生物

### b. 粒料的干燥

一般来说，挤出材料的含水量必须在 0.05% 以下，由于 TPU 有较强的吸湿性，含水量在 0.3-0.5% 左右，因此在挤出前必须干燥。干燥时间一般为 2-3 小时，如果预先干燥不充分，在挤出薄膜表面会产生孔隙、条痕等不良现象。

TPU 粒料吸湿度与贮藏时间的关系：