

材料新技术丛书

形状记忆纺织材料

Shape Memory Material for Textiles

胡金莲 等编著



中国纺织出版社

内摇容摇提摇要

本书重点介绍形状记忆合金、形状记忆聚合物作为纺织材料的合成、表征及应用前景。全书共分九章,介绍形状记忆聚合物的概念、分类、研究现状和应用前景,形状记忆聚合物的合成、结构与性能的关系,形状记忆聚合物的粘弹模型及形状记忆特性表征,形状记忆高聚物的微观结构表征及智能透气、机械特性分析,形状记忆聚合物在纺织工业中的应用,温度感应型聚氨酯材料在纺织领域的应用,环境敏感高分子凝胶在纺织中的应用,多功能形状记忆纺织材料,形状记忆织物的评价方法等。

本书可供特种功能纺织品和化工新材料领域的研究人员阅读,也可供高等院校相关专业的师生参考。

© 中国纺织出版社

本书内容未经出版者书面许可,不得以任何方式或任何手段复制、转载或刊登。

著作权合同登记号 图字01-2009-000000000000

图书在版编目 (CIP) 数据

形状记忆纺织材料 鞠金莲等编著 北京 中国纺织出版社,

圓用玩新

(材料新技术丛书)

陽星苑原景原景藝苑原景

I 摄影…摇 II 摄影…摇 III 摄影纤维 原智能材料摇 IV 摄影…摇

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 00000 号

策划编辑 冯瑶静 责任编辑 孙瑶玲 责任校对 楼旭红

责任设计 李摇歆摇摇责任印制 何摇艳

中国纺织出版社出版发行

地址 北京东直门南大街 远号 摇 邮政编码 100005

邮购电话 园园-远原为元遥传真 园园-远原为元遥

漂表: 轱辘曾曾曾爱曹 贼匪匪匪匪爱曹

耘原 彦 齋 泰 齋 早 岳 糟 賊 國 龍 雲 援 龍 皂

三河市世纪兴源印刷有限公司印刷摇三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

圓圓年 远月第 员版第 员次印刷

开本 愿园伊愿园摇员罐园摇印张 员罐罐缘

字数 壹佰千字 印数 一、二、三、四、五、六、七、八、九、十、十一、十二、十三、十四、十五、十六、十七、十八、十九、二十、二十一、二十二、二十三、二十四、二十五、二十六、二十七、二十八、二十九、三十、三十一、三十二、三十三、三十四、三十五、三十六、三十七、三十八、三十九、四十、四十一、四十二、四十三、四十四、四十五、四十六、四十七、四十八、四十九、五十、五十一、五十二、五十三、五十四、五十五、五十六、五十七、五十八、五十九、六十、六十一、六十二、六十三、六十四、六十五、六十六、六十七、六十八、六十九、七十、七十一、七十二、七十三、七十四、七十五、七十六、七十七、七十八、七十九、八十、八十一、八十二、八十三、八十四、八十五、八十六、八十七、八十八、八十九、九十、九十一、九十二、九十三、九十四、九十五、九十六、九十七、九十八、九十九、一百

陽昇苑泉園原泉藝園原苑載·園苑

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

前言

1951 年人们首次发现了金—镉合金具有形状记忆特性,进入 20 世纪 60 年代后,Buehler 等又相继发现了 Ni—Ti 等合金的形状记忆特性。而最早获得实际应用的形状记忆性高分子材料辐射交联聚乙烯是在 20 世纪 50 年代发明的,反式聚降冰片烯是 20 世纪 70 年代末期由法国 CdF 和 Nippon Zeon 公司开发成功的,苯乙烯—丁二烯嵌段聚合物由日本旭化成公司于 1988 年开发成功,高反式 1,4-聚异戊二烯树脂(TPI)则由可乐丽公司于 1998 年开发成功。聚氨酯形状记忆性材料由于具有温度记忆可选择范围宽、质量轻、耐气候性好、原料来源和加工容易、形变量大和重复形变效果好等优点,是发展较快的形状记忆性高分子材料之一。

形状记忆聚合物/合金材料的潜在应用已展现在生活的每一个层面,除了本书所介绍的在纺织工业中的应用外,从汽车配件的自我修复到厨房器具;从航天、航空材料到开关、传感器;从智能包装、膜分离材料到残疾人用品;从国防军工材料到生物医学材料均显示了广阔的应用前景。目前,对形状记忆材料的研究才刚刚开始,尽管各国研究人员从不同的角度对形状记忆材料进行了研究,但对于材料形状记忆的机理、形状记忆聚合物的

合成和制备及加工方法、形状记忆聚合物结构和性能的关系、形状记忆复合材料的开发、形状记忆聚合物的应用领域的开拓等认识尚处于零星、分散和肤浅的状态,因此迫切需要专门的论著对上述问题进行归纳和提升,形成完整的知识体系,为形状记忆材料的开发、应用提供理论指导。笔者长期从事形状记忆聚合物材料和智能纺织材料以及医疗保健纺织物等的研究和开发,对这一领域的形状、水平和发展趋势有着较为全面、深入的了解,为该类智能材料所显示的特殊性能和广阔的应用前景感到欣喜。我们目前主要从事智能纤维、织物、医疗保健纺织物等的研究,其中所开发的具有形状记忆特性的纤维、服饰、护肤保健织物,一经面世,即获得了国内外各类媒体的广泛关注,给予了充分的肯定。世界知名的化学公司,如巴斯夫(BASF)公司,科莱恩(Clarint)公司,汽巴(Ciba)公司和国内外多家服饰公司,对该项成果也给予了极大关注,并就深入开发和广泛应用与该课题组达成了多项意向性合作协议。同时,在国内纺织界,包括中国纺织出版社同仁的大力支持下,编撰成此书,为从事化工新材料、智能材料领域的研究人员、技术人员提供重要的资料,愿本书对该类智能材料的发展能起到一定的推动作用,以便更多地造福于人类和知识界。

全书共分九章,第1章和第8章由范浩军和胡金莲编写;第2章由纪风龙和胡金莲编写;第3章由杨卓鸿、纪风龙编写;第4章由朱勇和 Lap-Yan Yeung 编写;第5章由刘晓霞和刘岩编写;第6章由丁雪梅和刘晓霞编写;第7章由刘文广和刘宝华编写;第9章由 Siu-Ping Chung、胡金莲和 Yuen-Kei Li 编写,全书由胡金莲博士统筹、编排,范浩军博士审阅、校对。

在本书编写过程中,还得到了中国工程院院士姚穆、郁铭

芳,华东理工大学教授胡春圃以及香港理工大学教授杨国荣、陶肖明,香港理工大学博士蔡忠龙、牛德华等诸多同仁的指导和大力支持,在此深表谢意。同时,还得到了香港特区政府创新科技基金和香港查新高企业有限公司、邦达国际(香港)有限公司、香港丽达实业有限公司和联合制衣(新)私人有限公司的资助,本课题组姚朗恩小姐的大力支持和帮助,在此亦表示诚挚的感谢。

由于作者水平有限,书中遗漏、错误之处在所难免,敬请读者不吝指正。

编著者

2006 年 5 月

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 形状记忆材料的概念	1
1.1.1 形状记忆合金	1
1.1.2 热敏形状记忆聚合物及其热力学特性	3
1.1.3 热致形状记忆高聚物的数学模型	12
1.2 形状记忆聚合物的种类及结构特征	15
1.2.1 交联聚乙烯	15
1.2.2 聚降冰片烯	16
1.2.3 聚乙烯—聚己内酰胺的接枝共聚物	17
1.2.4 苯乙烯—丁二烯嵌段聚合物	18
1.2.5 杜仲胶(反式 1,4-聚异戊二烯)	19
1.2.6 聚乙烯—醋酸乙烯酯共聚物(EVA)	19
1.2.7 聚环氧乙烷—对苯二甲酸乙烯酯共聚物(EOET)	21
1.2.8 聚酯系聚合物合金	22
1.2.9 反式 1,4-聚异戊二烯(TPI)/高密度聚乙烯(HDPE) 共混物	22
1.2.10 杜仲胶(TPI)/低密度聚乙烯(LDPE)/SiO ₂ 共混 体系	22

2 形状记忆纺织材料

1. 2. 11	形状记忆聚氨酯	23
1. 2. 12	其他形状记忆聚合物	24
1. 3	形状记忆合金和形状记忆聚合物的区别	25
1. 3. 1	形状记忆的机理不同	25
1. 3. 2	形状记忆的诱发机理不同	26
1. 3. 3	形变量不同	26
1. 3. 4	形状记忆过程中的应力大小不同	26
1. 3. 5	形变回复温度不同	26
1. 3. 6	形状记忆的精确性不同	26
1. 3. 7	形状记忆的方向性不同	27
1. 4	形状记忆聚氨酯的应用前景	27
1. 4. 1	在纺织工业上的应用	32
1. 4. 2	可生物降解的形状记忆聚氨酯纤维及医用可 植入材料	33
1. 4. 3	异径管接合材料	36
1. 4. 4	形状记忆模型,便携式用品,残疾人用品	37
1. 5	总结与展望	38
	参考文献	41

第2章 形状记忆聚合物分类,合成,结构与

性能的关系

2. 1	形状记忆聚合物的分类	49
2. 1. 1	以聚合物材料分类	49
2. 1. 2	以聚合物热力学性能分类	52
2. 2	形状记忆聚氨酯的合成	52
2. 2. 1	形状记忆聚氨酯原料	55

2.2.2	形状记忆聚氨酯合成方法	59
2.2.3	影响 SMPU 性能的结构因素	63
2.2.4	形状记忆聚氨酯研究现状	67
2.2.5	形状记忆聚氨酯的不足与发展方向	73
2.3	反式 1,4-聚异戊二烯	73
2.3.1	成型温度对性能的影响	75
2.3.2	动态硫化时间对性能及热刺激变形温度的影响	76
2.3.3	橡塑比对材料性能及热刺激温度的影响	77
2.3.4	静态硫化与全动态硫化方法的比较	77
2.4	形状记忆聚酯	78
2.4.1	酯交换法(端羟基聚醚法)	79
2.4.2	直接酯化法	80
2.4.3	固态缩聚	80
2.5	交联聚乙烯	80
2.5.1	辐射交联	81
2.5.2	化学交联	82
2.6	形状记忆聚合物凝胶	84
2.6.1	聚乙烯基甲基醚(PVME)	84
2.6.2	聚乙烯醇缩醛凝胶(PVA)	84
2.7	苯乙烯—丁二烯共聚物	84
2.8	聚降冰片烯	85
2.9	乙烯—醋酸乙烯共聚物	85
2.10	形状记忆聚合物的结构与性能	87
2.10.1	形状记忆聚合物的基本结构特征	88
2.10.2	形状记忆聚合物在结构上的分类	89

2.10.3	形状记忆聚合物的内涵与外延	93
2.10.4	形状记忆聚氨酯的结构与性能	95
2.11	展望	114
	参考文献	115

第3章	聚合物形状记忆性能的特征与模拟	124
3.1	形状记忆性能的特征	125
3.1.1	表征形状记忆聚合物性能的参数	125
3.1.2	形状记忆效果的测定方法	131
3.1.3	测试条件对于表征结果的影响	142
3.2	形状记忆模型	150
3.2.1	J. R. Lin 模型	150
3.2.2	H. Tobushi 模型	156
3.2.3	F. K. Li 模型	160
3.2.4	E. R. Abrahamson 模型	162
	参考文献	164

第4章	形状记忆高聚物的微观结构表征及 智能透气、机械特性分析	168
4.1	形状记忆高聚物及纤维的微观形貌、微相分离	168
4.1.1	微观结构及相态的透射电子显微镜分析	168
4.1.2	多相体系微观相分离的扫描电子显微镜分析	173
4.1.3	多相体系微观相分离的原子力显微镜分析	175
4.1.4	利用 Micro-Raman 光谱研究——微相分离	178
4.1.5	SMPU 微相分离的 DSC 分析	181
4.1.6	SMPU 微相分离的 FTIR 分析	185

4.2	形状记忆高聚物及纤维的结晶行为表征	198
4.2.1	SMPU 结晶性的 DSC 分析	198
4.2.2	POM—晶体形貌分析	202
4.3	形状记忆高聚物及纤维分子结构及微观机械性能分析	204
4.3.1	Micro—Raman—微观机械性能分析, 纤维/PU 复合体系分子结构表征	204
4.4	温度、湿度对形状记忆高聚物及纤维机械性能、透气性能的影响	206
4.4.1	DMA—转变温度及相变前后力学性能的分析——相转变温度及速度对湿度的依赖性研究	206
4.4.2	SMPU 水汽透过性能测试	208
4.4.3	SMPU 智能透气性与自由体积	216
	参考文献	226
第5章	形状记忆材料在纺织工业中的应用	234
5.1	形状记忆材料	234
5.1.1	形状记忆聚合物	235
5.1.2	形状记忆合金	239
5.2	形状记忆纤维	241
5.2.1	形状记忆纤维定义及分类	241
5.2.2	形状记忆聚合物纤维的生产	242
5.2.3	形状记忆纤维的应用	246
5.3	形状记忆纱线	250
5.4	形状记忆织物	252
5.4.1	形状记忆聚合物织物	252

5.4.2	形状记忆合金织物	255
5.5	形状记忆聚氨酯整理	261
5.5.1	形状记忆整理	262
5.5.2	形状记忆聚氨酯整理织物的工艺	266
5.5.3	形状记忆聚氨酯(SMPU)微孔薄膜的防水 透湿整理	268
5.5.4	形状记忆聚合物在纺织工业中的应用前景和 存在的问题	272
	参考文献	273

第6章 温度感应型智能聚氨酯材料在纺织 领域的应用

6.1	概述	277
6.1.1	温度感应型智能聚氨酯材料	277
6.1.2	防水透湿织物(WBF)的发展	278
6.1.3	智能防水透湿织物的开发	280
6.2	温度感应型智能聚氨酯材料透湿性能的研究	282
6.2.1	温度感应型智能聚氨酯材料的化学结构	282
6.2.2	温度变化对温度感应型智能聚氨酯自由 体积的影响	287
6.2.3	温度感应型智能聚氨酯的透湿性能	290
6.2.4	自由体积与温度感应型智能聚氨酯透湿 性能之间的关系	294
6.3	应用前景	297
6.3.1	温度感应型智能聚氨酯材料的应用前景	297
6.3.2	展望	305

参考文献	307
第 7 章 环境敏感高分子凝胶在纺织中的应用	311
7.1 环境敏感高分子凝胶	311
7.1.1 环境敏感高分子凝胶的定义	311
7.1.2 凝胶的溶胀机理	311
7.1.3 凝胶的体积相转变	313
7.2 环境敏感凝胶在纺织中的应用	321
7.2.1 温敏性吸湿织物	321
7.2.2 在抗菌纤维中的应用	325
7.2.3 自动调节体温织物	328
7.2.4 在防臭纤维中的应用	330
7.2.5 在营养素可控释放织物中的应用	333
参考文献	338
第 8 章 多功能形状记忆纺织材料	340
8.1 抗菌形状记忆纤维及织物	342
8.1.1 抗菌剂及抗菌机理	343
8.1.2 形状记忆织物的后抗菌整理	345
8.1.3 抗菌性形状记忆纤维	347
8.2 抗静电形状记忆纤维及织物	348
8.2.1 抗静电方法	349
8.2.2 抗静电技术的理论	350
8.2.3 抗静电整理剂及其抗静电机理	351
8.2.4 抗静电整理方法	352
8.3 抗紫外形状记忆纤维及织物	353
8.3.1 织物抗紫外线原理	354

8.3.2	织物防紫外线的评价	356
8.3.3	形状记忆织物防紫外线的整理	357
8.3.4	抗紫外形状记忆纤维	357
8.4	低温保暖, 高温透湿的形状记忆织物	359
8.5	具有形状记忆特性的光(热)敏变色纤维	361
8.5.1	光敏变色纤维	361
8.5.2	热敏变色(Thermochromic)纤维	363
8.6	纳米改性形状记忆纤维或织物	363
8.6.1	纳米材料的特性	363
8.6.2	纳米材料在纺织品中的应用方向	364
8.6.3	纳米技术改进形状记忆纤维或织物	369
8.6.4	存在的问题与展望	370
	参考文献	371

第9章	形状记忆织物的评价方法	375
9.1	引言	375
9.2	现有的织物平整度评估方法概述	376
9.2.1	机织物折皱回复—回复角	376
9.2.2	经反复洗涤后织物表观的评价	377
9.2.3	经反复洗涤后织物折痕保持性的评价	377
9.2.4	其他评价方法	378
9.3	形状记忆织物的折皱回复角、断裂强力和断裂伸长的评价	379
9.4	形状记忆织物特征的主观表达方法	382
9.4.1	表面平整度和折痕保持性的变化	382
9.4.2	起拱后平复性的变化	387

9.5	形状记忆织物的客观特征表达方法	390
9.5.1	织物折皱回复角的测试	390
9.5.2	原始回复角和形状记忆回复角	394
9.5.3	形状记忆系数(S)	395
9.5.4	织物表面平整度/折痕保留值与形状记忆系数	397
9.6	温度对织物形状记忆效果的影响	399
9.6.1	不同温度水中的形状记忆效果	400
9.6.2	不同的空气温度对形状记忆效果的影响	401
	参考文献	403

第 1 章

概 论

1.1 形状记忆材料的概念

“形状记忆材料”是指具有某一原始形状的制品,经过形变并固定后,在特定的外界条件(如热、化学、机械、光、磁或电等外加刺激)下能自动回复到初始形状的一类材料。形状记忆材料通常可分为三大类,形状记忆金属合金、形状记忆陶瓷和形状记忆聚合物材料。自发现 Ni—Ti 等合金具有形状记忆功能以来,形状记忆材料以其独特的性能得到了极大的关注和发展。形状记忆合金包括 Ni—Ti 合金、Cu—Zn—Al 合金、Cu—Al—Ni 合金、Fe—Mn—Si、Fe—Cr—Ni—Co、Fe—Ni—Mn 和 Fe—Ni—C 等。形状记忆聚合物包括聚降冰片烯、反式 1,4-聚异戊二烯、苯乙烯—丁二烯共聚物、交联聚乙烯、聚氨酯(PU)以及含氟高聚物、聚内酯、亲水凝胶如聚丙烯酰胺衍生物、聚乙烯醇等高聚物均具有形状记忆功能。另外,有些陶瓷粉体如 ZrO_2 也显示形状记忆特性^[1,2]。

1.1.1 形状记忆合金

1951 年人们首次发现了金—镓合金具有形状记忆特性^[3], 1963 年, Buehler 等人又相继发现了 Ni—Ti 合金的形状记忆特

性^[4]。即当合金材料从高温下冷却时,其相态由立方对称的奥氏体相转变成对称性较低的马氏体相,通常,将材料加热至 450°C 以上即可获得马氏体相。当材料处于马氏体相态时,可任意赋予形变,将温度提高至相态转变温度以上,合金材料回复至高对称性的奥氏体态。对于 Ni—Ti 形状记忆金属合金,图 1-1 描述了 Ni—Ti 合金的形状记忆的机理。

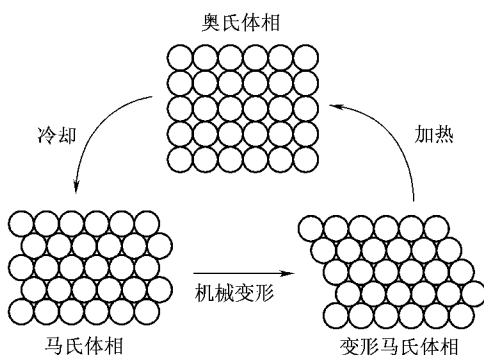


图 1-1 基于马氏体相态转变的金属合金的形状记忆机理

形状记忆合金的特点是相态转变温度较高,如上述 Ni—Ti 合金,其相转变温度高于 450°C ;形变量不大,一般在 8% 左右;形变—回复具有双向性,即从形状 1 到形状 2 之间的互变,仅通过温度即可控制。除此以外,有些合金如 Ni—Ti 合金还会显示超弹性 (Superelasticity),处于马氏体相态的 Ni—Ti 合金,当温度高于某一温度而又没有外力束缚时是不稳定的,易产生形变,当温度高于该点温度,该形变能自动回复^[5~9]。有些形状记忆合金经过特殊的“热处理”,能显示二维形状记忆特性 (Two-way Shape Memory Effect),它们不仅能记忆双亲相的外部形变,而且能记忆马氏体相的内部形变,利用这一特性,可以设计在某一温度下具有特定结构

的合金材料^[7,10]。

形状记忆合金自发现以来即获得了广泛的应用。镍合金由于具有良好的生物医学相容性,广泛用于手术装置和体内植入材料^[10,11];Cu—Zn—Al 合金因其良好的热导电性和延展性用于微电子工业;Cu—Al—Ni 和铁的合金如 Fe—Mn—Si、Fe—Cr—Ni—Co、Fe—Ni—Mn 合金的形状记忆特性也得到了广泛关注;Fe—Ni—C 可用于螺母连接,如连接好的母体,通过加热后的形变回复,使连接部分更加紧实^[2]。关于形状记忆合金的种类、结构、性能和相关的应用,限于本书的重点和篇幅,请感兴趣的读者阅读相关的书籍。在三类形状记忆材料中,热致形状记忆聚合物在纺织领域显示了广阔的应用前景,因此,本书重点介绍热致形状记忆聚合物。

1.1.2 热敏形状记忆聚合物及其热力学特性

热敏形状记忆聚合物是一类受外界温度的刺激后其形状和性能能够做出预定反应的高分子材料。与其他高聚物类似,热敏形状记忆高分子材料的特性与其所存在的力学状态密切相关。

1.1.2.1 高聚物的力学状态和热转变

聚合物可分为晶态和非晶态。根据力学性质随温度变化的特征,可以把非晶态高聚物划分为三种力学状态——玻璃态、高弹态和粘流态。玻璃态和与高弹态之间的转变,称为玻璃化转变,对应的转变温度,简称为玻璃化转变温度,通常用 T_g 来表示。而高弹态与粘流态之间的转变称为粘流温度,用 T_f 表示。

在玻璃态下,由于温度较低,分子运动的能量很低,不足以克服主链内旋转的位垒,因此,不足以激发起链段的运动,链段处于被冻结状态,只有那些较小的运动单元如侧基、支链和小链节能够运动。此时,高聚物所表现的力学性质和小分子的玻璃差不多。当非晶态