

形状记忆纺织品的制备及其发展前景

刘 岩, 胡金莲

(香港理工大学, 香港 九龙)

摘要: 叙述了形状记忆纺织品的产品形态、作用机理和相关形状记忆纺织品的制备方法, 介绍了形状记忆纺织品所具有的智能性、热敏性及形状记忆性等特点, 预测了其在纺织材料领域的发展和应用前景。

关键词: 形状记忆; 纤维; 纱线; 织物

中图分类号: TS190.1

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2005)05-0007-03

近年来, 形状记忆材料在纺织行业的应用越来越多, 相对于传统纺织品, 逐渐演化形成了形状记忆纤维、形状记忆纱线和形状记忆织物等多种形式的形状记忆纺织品系列。本文简要介绍了形状记忆纺织品的基本概念, 形状记忆的作用原理, 以及相关形状记忆纺织品的制备方法与发展水平。

1 形状记忆纺织品

1.1 形状记忆纺织品概念^[1-7]

形状记忆材料概念的提出由来已久, 主要指具有优异性能如形状记忆效应、高恢复形变、良好的抗震和适应性, 材料易于加工成线、纤维形式的一类材料。从字义上解释, 是指该材料能够对形状有记忆, 即在一定条件下的响应。条件指的是外界条件, 如温度、力、光等。形状记忆材料能以整理和涂层的形式附加到纺织品上, 从而使纺织品拥有形状记忆的特性, 也可以利用线性的形状记忆材料纺织成形状记忆纺织品。形状记忆材料在纺织领域的应用已受到越来越广泛的重视。

1.2 形状记忆作用原理

形状记忆纺织品的作用原理基于形状记忆纤维, 它是智能纤维的主要品种之一。该种纤维在第1次成型时, 能记忆外界赋予的初始形状, 且形状固定后的纤维可发生形变, 并在较低温度下将此形变固定下来(2次成型) 或者是在外力的强迫下将此变形固定下来, 当再次给予变形的纤维加热或热水洗涤等外部刺激时, 能可逆地恢复到原始状态。也就是说, 最终的产品具有对纤维最初形状记忆的功能。

1.3 形状记忆纺织品分类

形状记忆纺织品的分类有多种, 从形态上主要分为形状记忆纤维、形状记忆纱线、形状记忆织物。从应用上可分为生活用纺织品, 特殊功能纺织品, 医疗、电子、航天等用纺织品。

2 形状记忆纺织品的制备及应用

2.1 形状记忆纤维

2.1.1 纤维类型

形状记忆纤维主要分为3类: 第1类是利用20世纪60年代新兴的形状记忆合金、聚合物, 直接制造或合成的形状记忆纤维。

该类纤维可编织成具有特殊外观的织物, 或设计成美观的花式纱线, 织造成具有形状记忆的布匹。第2类是使用整理剂整理出的具有形状记忆功能的纤维, 最早提出的形状记忆纤维指的就是此种纤维。形状记忆整理剂整理出的纤维除具有传统的防皱、防缩功能外, 对温度具有很强的热敏感性。形状固定后的纤维在外力的作用下发生形变, 在高温的条件下可以恢复到原始的形态。其作用原理主要是形状记忆高分子在纤维上面生成连接点, 当形状记忆高分子在一定条件下发生运动时就会拉动纤维运动, 从而达到纤维恢复到原始状态的效果。第3类是利用接枝、包埋等技术, 把具有形状记忆的高分子材料接枝到纤维上, 或者把具有形状记忆效应的材料包埋到纤维中, 赋予新纤维形状记忆特征。此类纤维属于复合材料, 主要应用于电子、航天工业。

2.1.2 形状记忆纤维

根据形状记忆纤维所用生产原料的不同, 形状记忆纤维可分为形状记忆合金纤维和形状记忆聚合物纤维。在高温下处理成一定形状的金属急冷下来后, 在低温相状态下经塑性变形为另一种形状, 然后加热到高温相成为稳定态温度时, 通过马氏体逆向相变, 恢复到低温塑性变形前的形状现象称为形状记忆效应。具有这种效应的金属通常是由两种以上金属元素构成的合金, 这就是通常所说的形状记忆合金。迄今为止, 研究、应用最普遍的形状记忆纤维是镍钛合金纤维。对于合金纤维, 受其直径限制, 在纺织上应用一般需要特殊设计。如意大利一家公司, 利用形状记忆合金纤维制造的一件智能化衬衣, 采用的是钛镍记忆合金纤维和尼龙混织, 比例为5根尼龙丝配1根钛镍合金丝。该智能衬衣在周围环境温度升高时, 衬衣的袖子会立即自动卷起。且衬衣还不怕起皱, 即使揉成乱糟糟的一团, 用电吹风吹一下, 马上就能复原, 甚至人的体温也可以自动把它“熨平”^[8]。

对形状记忆聚合物纤维, 其纺丝工艺主要包括溶液干法、溶液湿法、熔融挤出法和化学反应法等。具有形状记忆的聚合物除了应满足可纺性要求外, 最主要的是纤维必须具有形状记忆特性。香港理工大学纺织及制衣学系使用常用工业聚氨酯合成设备, 合成出了形状记忆聚氨酯, 然后利用传统湿法纺丝工艺及设备纺出了具有形状记忆的纤维。所得纤维的断裂强度可达1.0~1.5 cN/dtex, 断裂伸长率100%~400%, 其形变固定率和形变回复率均在90%以上。该发明已申请了中国发明专利。

收稿日期: 2005-09-25

基金项目: 香港理工大学纺织及制衣学系形状记忆纺织品开发项目的资助项目

目前,形状记忆纤维的熔体纺丝方法正在研究、开发中,与普通氨纶相比,因其特殊的微观结构和宏观上的功能,对合成工艺和纺丝工艺要求更高。目前,由香港理工大学开发的熔纺丝法生产的形状记忆纤维,其断裂强度尚低于由湿法纺丝纺出的形状记忆纤维的断裂强度,即纤维的性能还有待于进一步提高。

2.2 形状记忆纱线

目前,开发、应用较成功的形状记忆纱线是利用形状记忆合金纤维同其他纤维混纺而成的具有形状记忆的各式纱线。如苏格兰 Heriot-Watt 大学纺织学院 Chan 等在 Gemmel and Dunsmone^[9] 带领下,利用已有形状记忆合金材料纺出的雪尼尔线、螺旋花线、短纤竹节纱、粗松螺旋花线、花边线等花式纱线。这些纱线以包芯纱为主,形状记忆合金纤维作为纱芯,在外界环境影响下纱芯进行形状记忆的活动。而包覆在记忆纤维外部的彩色纱线,则随着纱芯的伸展、翻转、扭曲,变幻出不同的图案和样式,如图 1 所示。

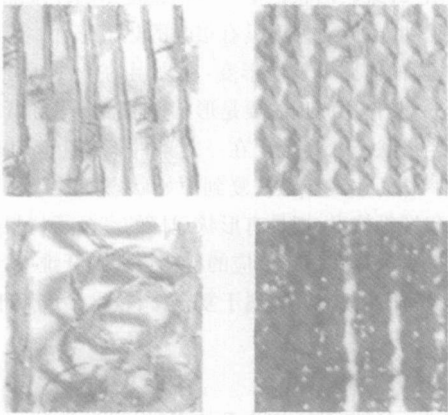


图 1 形状记忆纱线

2.3 形状记忆织物

形状记忆织物通常是由具有形状记忆功能的纱线,通过特殊设计、编织或交织而成的纺织品。而利用具有形状记忆特性的化学整理剂对传统织物进行整理而得到的纺织品,也属于形状记忆物的范畴。因此,形状记忆织物的制备方法主要包括用形状记忆纤维直接织造法和织物后整理法。

2.3.1 形状记忆纱线编织法

日本 Kazuyuki Kobayashi 等人在 1992 年的专利中描述的机织物,是用形状记忆纤维或者混纺的形状记忆纤维作为纬线编织而成的。该织物的形状转变点与形状记忆纤维形变回复温度(玻璃化转变温度)是一致的,可用作衬衫的领口、袖口、衬里的垫肩。在常温下织物手感偏硬,但在穿着中不会给人不愉快的感觉。洗涤过的织物可能有轻微的变形,但在高于形变回复温度的热空气中可使织物恢复到原始状态。如果将该织物制作的衣物穿在人身,由于人的体温高于织物形变恢复温度,因此变形织物会在 20~60 s 内恢复到原始形状^[10]。

形状记忆纤维的特殊功能常引导人们把此类纤维应用于纺织品的功能性上,然而形状记忆纤维的功能性与装饰性也是可合二为一的。Heriot-Watt 大学利用不同的花式纱线编织成不同的服饰或装饰布(见图 2),用做百叶窗,其特殊设计对日晒非

常敏感。在阳光的照射下,百叶窗装饰布吸收到日晒的热量,布面温度发生变化,形状记忆纱线自动转动,调节阳光的进入量,控制室内温度,避免强烈日光对人视力的影响^[9]。

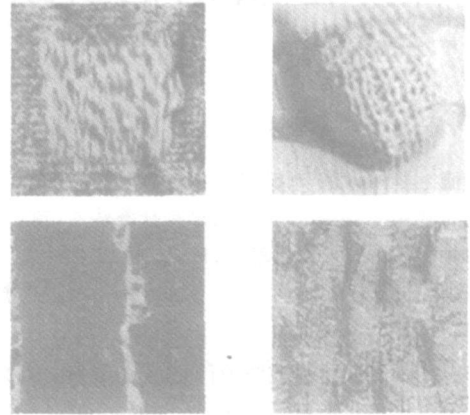


图 2 形状记忆织物

在由英国防护服和纺织品研究机构研制的防烫伤服装中,镍钛合金纤维先被加工成宝塔式螺旋弹簧状,再进一步加工成平面状,然后固定在服装面料内。当服装表面接触高温时,形状记忆合金纤维的形变被触发,纤维迅速由平面转化为宝塔状,在两层织物之间形成很大的空腔,使高温远离人体皮肤,避免了烫伤的发生。然后,对变形服装冷却,转化成宝塔状的服装会恢复低温时的形状——平面状。这种特殊的双程记忆效应,只在富含镍的镍钛合金中出现^[11]。

2.3.2 织物后整理法

(1) 树脂整理剂 树脂整理剂发展到现在主要包括醛类、N-羟甲基化合物、环氧类、缩醛类、含硫化合物等几大类,目前市场上最常见的整理剂是改性的 2D 树脂。但研究方向则非常广泛,主要包括 2D、PU、以及多元羧酸为主的酸类等各种整理剂。作为整理剂的树脂一般至少含有两个活性基团,在一定条件下可以同两个纤维素分子长链中的羟基结合成分子桥或共价键,把纤维中相邻的大分子链互相连接起来,从而减少了两个分子链间的相对滑动,使纤维记忆、保持整理时的形状,其原理就是传统的交联理论。就现阶段而言,市场上的防皱、防缩织物就是最初所理解的由形状记忆纤维组成的织物^[12]。

(2) 形状记忆高分子整理剂 对形状记忆纤维整理发展到今天,已经发生了很大的变化,各种不同于传统的整理剂应运而生。日本 Kazuyuki Kobayashi, Shunichi Hayashi 在 1992 年的专利中,描述了利用树脂粘合剂把具有形状记忆的高分子粉末粘接到天然或人造纤维机织、无纺布织物上,在上下表面各形成一层薄膜。整理后的织物,手感硬挺,可用作衬衫领口,袖口和前口袋。部分整理后的无纺布可制作成手提袋。发生形变后的织物,放入热空气中或者穿在人体上,当温度高于或等于形状记忆分子的玻璃化相转变点时,形状记忆高分子就会吸收热量,发生相的转变,分子发生运动。因其本身的特殊结构,会记忆起它最初始的样貌,最后恢复到原来形态,最终达到抗皱和保持不变形的状态^[13]。用香港理工大学纺织及制衣学系合成的形状记忆高分子整理的棉织物制成的服装,具有不同传统意义上的防皱功能。该服装具有温度响应特性,常温下形成折痕的服装,可通

过升温来消除折痕^[14]。且其定型的裤缝能够评级到 4 级。经 40 次水洗后,裤缝仍然能够保持到 3 5 级以上。同未整理的织物相比,经整理的织物手感变化不大。

(3) 胶原整理 形状记忆真丝在亚洲是较早被研究的形状记忆纤维,日本特许公报(A)昭 61-70074、昭 61-70075 公开了一种蛋白质溶液处理法,即使用部分加水分解蚕丝、丝囊等蛋白质溶液浸渍、处理真丝,然后由 2/20/22 D 合丝加 8000 T/m S 捻,在 95~100 °C 热水中煮 15~30 min,接着在冷水中冷却,再放入压力容器中蒸 10~15 min,压力为 3~3.5 kg 气压,温度 130~140 °C,然后反向退捻,再进行精炼,从而获得具有 35%~40% 的伸缩性形状记忆丝。事实上,形状记忆丝所采用的整理剂是水解后的纤维性角朊和骨胶原,丝的形状定型为卷曲和皱折状。当丝被改变形状后,消失的卷曲和折皱在热湿的状态下能够恢复。中国作为丝绸的发源地和产地,在提高丝绸的性能方面具有国际领先地位^[15]。

3 结语

形状记忆纺织品有不同的形式,通过用整理剂整理而获得的记忆纤维,是以化学交联技术为基础的,且形状记忆高分子本身的形状记忆功能已达到纤维与高分子的变化一致性。开发此类整理剂应朝着无毒,低污染,记忆能力强的方向发展。直接纺出的形状记忆纤维,记忆性能好,尤其是合金类材料。而以高分子材料为原料纺出的记忆纤维,其性能和纺丝技术有待于进一步提高。

致谢:本文在文字加工、内容修改上得到了王建明博士的帮助,在此表示衷心感谢。

参考文献:

- [1] Funakuba H. Shape Memory Alloys[M]. Gordon and Breach Publisher, New York, 1987. (1).

- [2] Wel Z G, Sandstrom R, Mlyazaki S. Review Shape-memory Materials and Hybrid Composites for Smart Systems[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 3743-3762.
- [3] 陶宝祺. 智能材料结构[M]. 北京:国防工业出版社, 1997.
- [4] 杨大智. 智能材料与智能系统[M]. 天津:天津大学出版社, 2000.
- [5] Jinlian Hu, Xuemei Ding, Xiaoming Tao, et al. Shape Memory Polymers and Their Applications to Smart Textile Products[J]. Journal of China Textile University, 2002, 19(3): 89-93.
- [6] Yuemin Zeng, Jinlian Hu, Haojing Yan. Temperature Dependency of Water Vapor Permeability of Shape Memory Polyurethane[J]. China Textile University, 2002, 19(3): 52-57.
- [7] Yuemin Zeng, Haojing Yan, Jinlian Hu. Influence of the Surfactants on Microstructure and the Properties of Wet Coagulation Polyurethane Film[J]. China Textile University, 2002, 19(2): 15-18.
- [8] 李逸平. 科学的魅力[M]. 上海:上海科普出版社, 2004.
- [9] Chan Y Y F, Winchester R C C, Wan M, et al. The Concept of Aesthetic Intelligence of Textile Fabrics and their Application for Interior and Apparel IFFTI 2002, International Conference, Hong Kong, (November 2002).
- [10] Kobayashi K, Hayashi S. Woven Fabric Made of Shape Memory Polymer[P]. USA: 5, 128, 197.
- [11] 姚康德, 成国祥. 智能材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
- [12] 姚舒林. 形状记忆纤维的研究[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 17(3): 36~38.
- [13] Kobayashi K, Hayashi S. Shape Memory Fibrous Sheet and Method of Imparting Shape Memory Property to Fibrous Sheet Product[P]. USA: 5, 098, 776.
- [14] 胡金莲, 杨卓鸿. 形状记忆高分子材料的研究及应用[J]. 印染, 2004, 30(3): 44-47.
- [15] 吴世泰. 一种生产真丝记忆丝的工艺方法[P]. 中国专利: 1076229A, 1993-03-15.

Shape memory textile and its development

LIU Yan, HU Jin lian

(The Hong Kong Polytechnic University, China)

Abstract This article illustrates the product appearance, fundamental functional mechanism, as well as related manufacturing technology in shape memory textile products. The smart function, unique thermal responsivity, and unambiguous shape memory effect which inherently attached to these products offer tremendous prospects and potential for development and application in the textile industry.

Key words shape memory; fiber; yarn; fabric

2006 年《广西纺织科技》征订启事

《广西纺织科技》是由广西纺织工程学会、广西绢麻纺织科学研究所、广西纺织科技情报中心站联合编辑出版的广西唯一的一份综合性纺织技术刊物(国内统一刊号:CN 45-1154/T5)。内容主要报道有关纺织工业的科研成果、苎麻纺织、棉纺织、毛纺织、丝绸、针织、色织、印染、化纤、纺机、家用纺织品、产业用纺织品、服装等生产技术、新产品开发和研究、新技术、新工艺、新设备以及国内外纺织科技动态等等。本刊已入编《中国学术期刊(光盘版)》和《中国期刊网》。

《广西纺织科技》为季刊,国际标准大 16 开本,全年四期,每期定价 8.5 元,全年订价 34 元(包括邮资费)。2006 年征订工作已经开始,欢迎各单位和个人订阅!订阅者通过银行信汇或邮局汇款均可。订阅单函索即寄。

本刊承接广告业务,欢迎广大客户刊登广告。

收款单位:广西绢麻纺织科学研究所

地址:南宁市亭洪路 43 号

开户银行:工行南宁市江南支行

帐号:2102106009221003794

邮局汇款直接汇至:广西南宁市亭洪路 43 号《广西纺织科技》编辑部

邮政编码:530031

电话:0771-4813746

E-mail: gx_fzkj@163.com

传真:0771-4841193