

文章编号:0253-9721(2010)03-0040-05

结构参数对温敏形状记忆机织物记忆性能的影响

金关秀^{1,2}, 胡金莲³, 吕晶³, 谭冬宜²

(1. 浙江理工大学, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织工业研究院, 浙江 绍兴 312030; 3. 香港理工大学, 香港)

摘要 阐述形状记忆聚氨酯的形成机制及其温度响应特性,介绍形状记忆性能表征方法。设计开发了不同结构参数的系列温敏形状记忆机织物并测试了记忆性能。结果表明:随着形状记忆(SM)纤维线密度的增加,形状记忆性能的提高程度不明显;组织结构方面以平纹织物的形状记忆性能为最佳,而其他组织结构织物之间无明显差异;随着紧度的增加,单相SM织物的形状回复率(SR)呈下降趋势而形变固定率(SF)略有上升倾向,双相SM织物则SR和SF均呈下降趋势;竹纤维经纱织物的记忆性能最佳,其他纤维经纱织物之间无明显差异;双相SM织物的SR明显高于单相SM织物,而单相SM织物的SF又较为明显地优于双相SM织物;单相SM织物在另一相上也具备形状记忆性能但指标值明显降低;纬纱含SM纤维织物的经向SF总体高于纬向。

关键词 结构参数; 温敏; 形状记忆; 机织物

中图分类号:TS 156 文献标志码:A

Effect of structure parameters on memory properties of thermo-sensitive shape-memory woven fabrics

JIN Guanxiu^{1,2}, HU Jinlian³, LÜ Jing³, TAN Dongyi²

(1. Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China; 2. Zhejiang Institute of Modern Textile Industry, Shaoxing, Zhejiang 312030, China; 3. The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract The principle of compositionality and temperature-response characteristic of shape-memory polyurethane was introduced and a method to describe this shape-memory properties was given. A series of thermo-sensitive shape-memory woven fabrics which have different structure parameters have been developed and tested. The testing results showed that the shape-memory property was not strengthened obviously with the increasing of shape-memory(SM) fiber line density. Moreover, plain woven fabric had the best shape-memory properties, but there were not obvious differences among other woven structures. In addition, with the increasing of fabric tightness, single-way SM fabric shape recovery ratio(SR) would decline and the shape fixity ratio(SF) would rise slightly, but both the SR and SF of two-way fabric would drop. When using bamboo fiber as the warp yarns, the fabric had the best shape-memory property. However, no evident differences were shown when using other fiber as warp yarn. Furthermore, the SR of two-way SM fabric was higher significantly than that of single-way fabric, but the SF of single-way SM fabric was superior to that of two-way fabric. Finally, the results showed that the other way of single-way SM fabric also had shape-memory function but with lower index, and as to fabrics with SM as weft yarn, the SF in warp direction was totally higher than that in weft direction.

Key words structure parameter; thermo-sensitive; shape-memory; woven fabrics

收稿日期:2009-08-20 修回日期:2009-10-21

基金项目:浙江省重大科技专项重点项目(2008C14010)

作者简介:金关秀(1962—),男,高级工程师,博士生。主要研究方向为纺织加工技术与纺织产品开发。E-mail:ctljgx@163.com。

形状记忆纤维属智能纺织材料,具有受到外部刺激时改变形状的能力。由香港理工大学形状记忆研究中心研制的形状记忆聚氨酯(PUs)纤维系温敏形状记忆材料。具有某一初始形状(如平直状)的纤维,在较低的温度或外力作用下发生形变(如伸长、屈曲)并将此形变固定下来,在加热或热水洗等外界条件下,该变形的纤维又能恢复到初始形状^[1]。利用形状记忆纤维开发的织物具有褶皱平复、起拱回复、折痕保持以及对皮肤零压力(或恒压力)等多种记忆功能^[2]。本文就温敏形状记忆机织物的结构参数包括原料组合、经纬密度和组织对织物记忆功能的影响进行分析研究。

1 形状记忆聚氨酯

1.1 PUs 形成机制

聚氨酯(PU)是大分子主链上含有—NH—COO—重复基团的高聚物。大多数聚氨酯是由长链的低聚物二醇构成的软段与二异氰酸酯及扩链剂构成的硬段所组成的线性嵌段聚合物。从高分子的微相结构角度来说,具有“固定相”和“可逆相”二相结构是聚合物具有形状记忆性能的必要条件,其中固定相可使得聚合物保持其固有形状,可逆相能够随外部环境(如温度)的改变而使聚合物进行软化与硬化的可逆变化^[3-4]。固定相和可逆相的形成是以聚合物硬段的性质为基础的,而聚合物软段的分子量大小对形状记忆聚氨酯的形变回复温度 T_g 产生影响。因此,PUs的形成主要是通过控制硬段的含量和软段的分子量来实现的^[5-6]。

1.2 PUs 与普通聚氨酯的区别

从PUs形成机制可知,在微观相结构方面,PUs具有固定相和可逆相,而普通聚氨酯不具备;在大分子链结构方面,构成PUs的硬段的分子量和软段的分子量都是经过准确控制的,而普通聚氨酯无此过程。由此,PUs具有良好的形状可回复性,而普通聚氨酯则不具备这种性能^[7-8]。在相同设计参数的PUs包芯纱织物和氨纶包芯纱织物在褶皱平复、起拱回复、折痕保持方面的性能对比实验中,PUs包芯纱织物表现出良好的记忆性能,而氨纶包芯纱织物则基本不具备。

2 PUs 织物形状记忆性能的表现

2.1 主观表达方法

利用PUs纤维可以开发出各种形状记忆纱线

和织物(包括机织物、针织物和非织造布)^[9]。PUs织物的形状记忆性能可用表面平整度、折痕保持性和起拱回复性等主观等级进行表征。研究人员设计了一系列实验方案,并在此基础上建立了一种评价方法。由于本文研究内容以客观方式评定PUs织物的记忆性能为主,所以此处对形状记忆性能的主观表达方法不再作详细叙述。

2.2 客观表征

用于客观描述温敏PUs织物形状记忆性能的参数主要有形变固定率和形状回复率。

2.2.1 形变固定率

形变固定率用来描述织物固定瞬时形变的能力。将PUs织物在一定温度下实施形变,织物会发生部分回缩,这部分形变系普通形变,没有回缩的形变为固定形变。

形变固定率计算公式如下^[10]:

$$\text{形变固定率} = \frac{\text{一定温度下固定的形变}}{\text{总形变}} \times 100\% \quad (1)$$

2.2.2 形状回复率

形状回复率则用于描述PUs织物在经历一系列的热机械变形后回复其原来形状的能力。

形状回复率计算公式如下^[10]:

$$\text{形状回复率} = \frac{\text{回复形变}}{\text{总形变}} \times 100\% \quad (2)$$

3 PUs 织物的设计开发

3.1 织物结构参数的确定

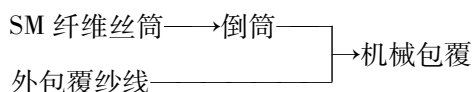
确定织物结构时,考虑到形状记忆(SM)纤维线密度、经纬密度、织物组织(平纹、1/2斜纹、2/2斜纹、四枚破斜纹和五枚缎纹)和原料组合对织物形状记忆性能的影响,共设计了17种形状记忆织物,详细的织物结构参数如表1所示。

3.2 试样制备

3.2.1 形状记忆包覆纱纺织

采用机械包覆的方式纺制形状记忆纱线(包括经纱和纬纱),设备为HKV141D-1型氨纶包覆丝机。

包覆工艺流程如下:



3.2.2 小样织造

设备采用GA391型单纱浆纱机和SGA598型全

表 1 温敏形状记忆织物结构参数

Tab. 1 Structure parameters of thermo-sensitive shape-memory woven fabrics

织物编号	经纱原料	纬纱原料	经密/ (根·(10 cm) ⁻¹)	纬密/ (根·(10 cm) ⁻¹)	总紧度/%	组织
1 [#]	28 tex 棉	(28 tex 棉 +61 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.6	1/2 右斜
2 [#]	28 tex 棉	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.7	1/2 右斜
3 [#]	28 tex 棉	(28 tex 棉 +72 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.9	1/2 右斜
4 [#]	28 tex 棉	(28 tex 棉 +66d tex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.7	平纹
5 [#]	28 tex 棉	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.7	2/2 右斜
6 [#]	28 tex 棉	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.7	四枚破斜
7 [#]	28 tex 棉	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.7	5/2 经缎
8 [#]	28 tex 棉	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.7	5/2 纬缎
9 [#]	28 tex 棉	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	330	220	81.4	1/2 右斜
10 [#]	28 tex 棉	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	390	260	89.6	1/2 右斜
11 [#]	15 tex × 2 棉	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	86.6	1/2 右斜
12 [#]	28 tex 阳离子涤纶/粘胶 (65/35)	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.9	1/2 右斜
13 [#]	28 tex 竹	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.7	1/2 右斜
14 [#]	28 tex 涤/棉(65/35)	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	85.9	1/2 右斜
15 [#]	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	330	220	85.2	1/2 右斜
16 [#]	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	360	240	89.5	1/2 右斜
17 [#]	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	(28 tex 棉 +66 dtex/30 f SM 丝) 包覆纱	390	260	93.3	1/2 右斜

自动剑杆织样机,工艺流程为:

经纱:筒纱→单纱上浆→整经
纬纱:筒纱→织造

3.2.3 小样染整

采用 Rapid IR-6305 型小样染色机和 R-3 型小样定型机,工艺流程为:坯布→前处理→预定型→染色→定型

4 形状记忆织物性能测试

4.1 测试方法

采用由英斯特朗公司生产的 Instron 5566 万能材料试验机,热循环拉伸方法进行试验。测试过程

如下:

- 1) 设定测试程序。隔距长度为 50 mm;终点位置为 7.5 mm(拉伸 15%);试样宽度为 30 mm。
 - 2) 夹持试样。
 - 3) 将温度设定至 70 °C。
 - 4) 在室温(21 °C)下开启试验仪。
 - 5) 当试样达到设计伸长时,卸去负荷,返回至原隔距长度,将试样再次加热至 70 °C。
 - 6) 当试样加热至 70 °C,得到回复后,再次将其冷却至室温(21 °C)。
 - 7) 开始下一个循环。
- 所有布样均进行经、纬 2 个方向的形状记忆性能测试。

4.2 测试结果

根据测试所得数据,将3次结果的数值取平均值,按式(1)和(2)计算各个布样的形变固定率和形状回复率,数据如表2所示。

表2 温敏形状记忆机织物记忆性能测试结果

Tab. 2 Memory property results of thermo-sensitive shape-memory woven fabrics

织物编号	经向		纬向	
	形变固定率/%	形状回复率/%	形变固定率/%	形状回复率/%
1#	73.7	71.4	77.6	90.1
2#	70.7	63.4	77.8	73.1
3#	73.3	50.0	78.7	74.9
4#	67.3	91.7	67.3	91.7
5#	79.3	50.0	69.4	85.6
6#	78.0	50.0	68.0	93.3
7#	74.7	56.7	64.6	90.0
8#	77.3	54.0	67.4	93.3
9#	64.8	63.4	66.1	83.4
10#	70.4	56.7	69.6	75.0
11#	72.5	56.7	87.7	43.9
12#	78.9	50.0	63.6	76.7
13#	88.9	50.0	70.5	83.7
14#	—	—	59.5	83.4
15#	68.7	80.0	—	—
16#	64.3	86.7	70.0	86.6
17#	62.8	76.7	63.9	76.7

注:14#织物的经向和15#织物的纬向在试验中未能拉伸至15%。

4.3 拉伸曲线

根据测试结果,选取各项形状记忆性能指标值较为均衡、其拉伸曲线具有较好代表性的1#织物为例,对织物的拉伸曲线进行分析讨论。

图1示出依据1#织物在21℃拉伸、70℃回复之拉伸试验中所得数据绘制而成的拉伸曲线。从图中看出,形状记忆织物在经纬2个方向都有一定的形状记忆和形状回复特性。由于1#织物只在纬向采用形状记忆包覆纱,织物纬向的形状回复性能明显好于经向。3次拉伸循环曲线的形状表明,织物在经向或纬向进行拉伸时,部分组织点发生滑移,由于纱线之间的摩擦作用,织物不能完全回复到初始状态。因此,第2、3次的拉伸回复曲线在相同应变下的应力明显小于第1次的拉伸曲线。实验表明,经过3次拉伸回复测试之后,织物的结构比较稳定,并且之后的拉伸回复曲线基本与第3次的拉伸曲线重合,因此图1中只选取了3次拉伸回复的曲线。这也说明,不考虑纱线之间的摩擦、滑移影响,加入形状记忆纤维的织物在发生形变后具有明显的形状

回复性能。这也为开发形状记忆抗皱织物、起拱回复织物提供了理论依据。

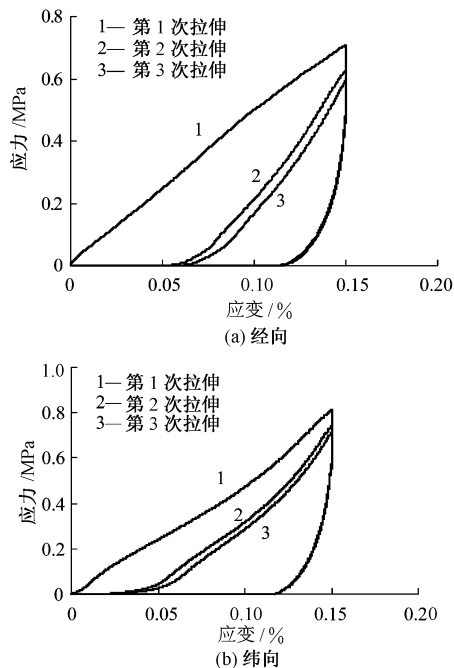


图1 1#织物形状记忆拉伸曲线

Fig. 1 Shape memory cyclic tensile curves of sample 1.

(a) Warp direction; (b) Weft direction

5 结果分析

1) 织物1#、2#、3#的SM纤维线密度不同(分别为61 dtex、66 dtex、72 dtex),而其他结构参数相同。除1#织物纬向形状回复率和3#织物的经向形变固定率2个数值波动较大外,总体来说,随着SM纤维线密度的增加,形状记忆性能的提高程度不明显。

2) 织物4#、2#、5#、6#、7#、8#的组织不同(分别为平纹、1/2斜纹、2/2斜纹、4枚破斜纹、五枚二飞经缎、五枚二飞经缎),而其他结构参数相同。从试验结果来看,4#织物即平纹织物的形状记忆性能为最佳,其经纬向的形状回复率均达到91.7%,其他各种组织结构织物的形状记忆性能无明显差异。

3) 织物9#、2#、10#的紧度不同(依次为81.4%、85.7%、89.6%),而其他结构参数相同。从试验结果来看,随着紧度的增加,织物的形状回复率呈下降趋势,而形变固定率略有上升倾向。分析认为,纱线之间的摩擦效应阻碍了织物的形变回复能力。

4) 织物2#、11#、12#、13#、14#的经纱原料组合不同(分别为28 tex棉纱、15 tex×2棉纱、28 tex阳离子涤纶/粘胶混纺纱、28 tex竹纤维纱、28 tex涤/棉

混纺纱),而其他结构参数相同。从试验结果看,13[#]织物即经向为竹纤维纱的织物综合记忆性能最好,除 11[#]织物纬向形状回复率数值较为异常外,其他织物的形状记忆综合性能的差异不明显。

5) 织物 15[#]、16[#]、17[#]的经纬纱均含有 SM 纤维,织物紧度不同,而其他结构参数相同。试验结果表明,随着紧度增大,织物的形状记忆性能无论是形状回复率还是形变固定率均呈较明显的下降趋势。

6) 织物 2[#]和 16[#],9[#]和 15[#],10[#]和 17[#]这 3 对织物的组织结构、经纬密度和 SM 纤维外包纱线相同,但 2[#]、9[#]、10[#]仅纬纱含 SM 纤维,而 16[#]、15[#]、17[#]经纬纱均含有 SM 纤维。从试验结果看,双相 SM 纤维织物的形状回复率在经纬向均明显高于单相 SM 纤维织物,而在形变固定率这个指标上,单相 SM 纤维织物又较为明显地优于双相 SM 纤维织物。

6 结 论

1) PUs 织物的记忆性能除了 SM 纤维本身以及染整后处理加工等因素外,与织物结构参数之间也具有密切的关系。

2) 单相 SM 纤维织物在另一相上也具备形状记忆性能,但在指标值上要明显低一些。

3) 形状回复率和形变固定率这 2 个指标在某个比较组别织物上的走势往往相反。

4) 总体而言,所有纬纱含 SM 纤维织物的经向形变固定率要高于纬向。

5) 今后应进一步深化机制探讨,并增加试验数据量。

FZXB

致谢 本文部分内容得到曾艳、莫穷和郑亦丹的帮助,对此深表感谢。

参考文献

- [1] 胡金莲,刘晓霞. 纺织用形状记忆聚合物研究进展[J]. 纺织学报,2006,27(1):114-116.
HU Jinlian, LIU Xiaoxia. Research and development of shape memory polymers for textile[J]. Journal of Textile Research,2006,27(1):114-116.
- [2] 胡金莲,刘晓霞,吕晶. 形状记忆纺织品的开发及应用[C]//2006 中日纺织学术交流会议论文集. 厦门:中

国纺织工程学会,中国纺织服装教育学会,2006:55-61.

HU Jinlian, LIU Xiaoxia, LÜ Jing. Development and application of shape memory textile [C]// Thesis Collection of Textile Academic Symposium between China and Japan. Xiamen: China Textile Engineering Society, China Textile and Garment Education Society, 2006:55-61.

- [3] 曾跃民,严灏景,胡金莲. 形状记忆聚氨酯(PUs)及其在纺织上的应用[J]. 中国纺织大学学报,2000,26(6):127-130.

ZENG Yuemin, YAN Haojing, HU Jinlian. Study on shape memory polyurethane and its application on textile industry[J]. Journal of China Textile University, 2000, 26(6):127-130.

- [4] HU J L, MONDAL S. Structural characterization and mass transfer properties of segmented polyurethane: influence of block length of hydrophilic segments[J]. Polymer International, 2005,54:764-771.

- [5] ZHU Y, HU J L, YEUNG L Y, et al. Development of shape memory polyurethane fiber with complete shape recoverability[J]. Smart Materials & Structures, 2006, 15(5): 1385-1394.

- [6] ZHU Y, HU J L, YEUNG L Y, et al. Effect of steaming on shape memory polyurethane fibers with various hard segment contents[J]. Smart Materials & Structures, 2007,16: 969-981.

- [7] 丁雪梅,胡金莲. 形状记忆聚氨酯与普通聚氨酯的区别[J]. 纺织学报,2000,21(4):252-255.

DING Yuemei, HU Jinlian. Differences between shape memory polyurethane and general polyurethane [J]. Journal of Textile Research, 2000,21(4):252-255.

- [8] HU J L, JI F L, WONG Y W. Dependency of the shape memory properties of polyurethane upon theromechanical cyclic conditions[J]. Polymer International, 2005, 54: 600-605.

- [9] 刘岩,胡金莲. 形状记忆纺织品的制备及其发展前景[J]. 纺织科技进展,2005(5):7-9.

LIU Yan, HU Jinlian. Shape memory textile and its development [J]. Progress in Textile Science and Technology, 2005(5):7-9.

- [10] 胡金莲. 聚合物形状记忆性能的特征与模拟[M]. 北京:中国纺织出版社,2006:125-167.

HU Jinlian. Representation and Simulation of Shape Memory Property of Polymer [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2006:125-167.