

## 第四章 智能纤维

“智能”一词是由生物体而来，指一切生命皆具备对外界刺激产生反应的能力。蜥蜴皮肤的颜色随周围环境改变，含羞草的叶子受到触碰而闭合等，都是生物体具有智能的体现。模仿生命系统，制备出能够对外界刺激产生响应的智能材料一直是人们的梦想。1989年，日本的高木俊宜将信息科学融于材料物性和功能，首先提出智能材料(Intelligent Materials)的概念，将其定义为“对环境具有感知、可响应，并具有功能发现能力的新材料”。也就是说，智能材料不仅能够感知外界环境或内部状态发生的变化，而且能够通过材料自身的或外界的某种反馈机制，实时地将材料的一种或多种性质改变，作出所期望的某种响应。

智能纤维是纤维状(一维结构)的智能材料，当纤维所处的环境发生变化时，其长度、形状、温度、颜色和渗透速率等随之发生敏锐变化。由于具有普通纤维长径比大、机械性能高和易于加工的特点，智能纤维的研究和开发备受科学界和工业界的关注。目前，报道的智能纤维有几十种，其中的一些已经实现了规模化生产。本书中主要对变色纤维、智能凝胶纤维和蓄热调温纤维等进行介绍。

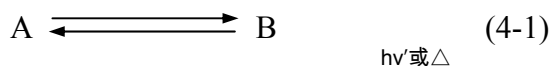
### 第一节 变色纤维

变色纤维是一种具有特殊组成或结构、在受到光、热、水分或辐射等外界条件刺激后可以自动改变颜色的纤维。主要可分为光致变色纤维和热致变色纤维。

#### 一、光致变色纤维

所谓光致变色纤维是指在太阳光和紫外光等的照射下颜色会发生可逆变化的纤维。这类纤维在一定波长光线的照射下可以产生变色现象，而在另外一种波长光线的照射下(或热的作用)，又会发生可逆变化回到原来的颜色。越战期间，美国氰胺(Cyanamid)公司为满足美军对作战服装的要求，开发出一种吸收光线后可以改变颜色的织物，这是最早的光致变色纤维的实例。

光致变色纤维一般是通过在纤维中引入光致变色体而制得。光致变色体是一类能在光的作用下可逆发生颜色变化的化合物。如式(1)所示，化合物A在外部光( $h\nu$ )的刺激下，发生结构方式或电子能级的变化，形成了吸收光谱不同的化合物B，而B在其他波长的光( $h\nu'$ )或热的作用下，又返回到化合物A。由于两种物质间的吸收光谱发生了变化，当这种变化发生在可见光区域时，就产生了可逆的颜色变化，即光致变色现象。



光致变色体的变色机理大致有分子结构异构化(包括顺、反异构化，互变异构化，原子价异构化)、分子的离子裂解、分子的自由基解离、氧化还原反应等。光致变色体可分为有机光致变色体和无机光致变色体两类，前者主要有螺吡喃衍生物、偶氮苯衍生物等；后者主要有掺杂单晶的钛酸锶等。有机光致变色体具有颜色转变速度快的优点，但热稳定性及抗氧化性差、耐疲劳性低、且受环境影响大；无机光致变色体可以克服有机光致变色材料的缺点，但它们变色速度较慢，而且无机粒子粒径较大，与聚合物项相容性较差，影响其加工成型性能。

螺吡喃衍生物是目前研究最多的有机光致变色体之一，其光致变色原理主要

是分子的离子裂解。如图 4-1 所示，吲哚啉螺吡喃通过一个  $sp^3$  杂化的螺碳原子联结的两个芳环相互正交，不产生分子的结构共轭，其吸收发生在紫外光谱区，一般在 200nm-400nm 范围内，不呈现颜色。在受到紫外光激发后，分子中 C-O 键发生异裂，继而分子的结构以及电子的组态发生异构化和重排，两个环系由正交变为共平面，整个分子形成一个大的共轭体系，吸收波长也发生很大的红移，出现在 500nm-600nm 范围内，因此呈现颜色。该开环体在可见光照射下或受热情况下又会重新形成闭环体。

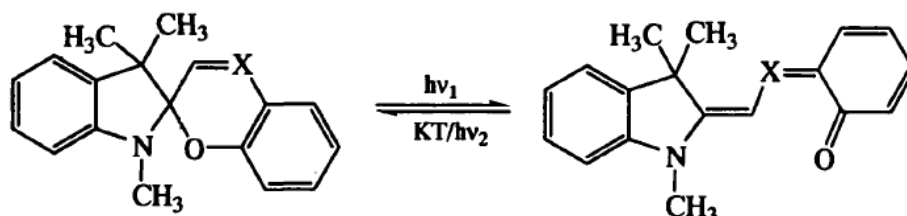


图 4-1 螺吡喃化合物光致变色原理

顺-反异构化是偶氮苯类化合物的光致变色原理。如图 4-2 所示，反式化合物 A 在光的照射下被活化，经过渡状态形成顺式化合物 B。当光线被遮断后，能量较高的化合物 B 由于热运动，又可逆地形成化合物 A。两者间吸收光谱的不同形成了能观察到的颜色变化。

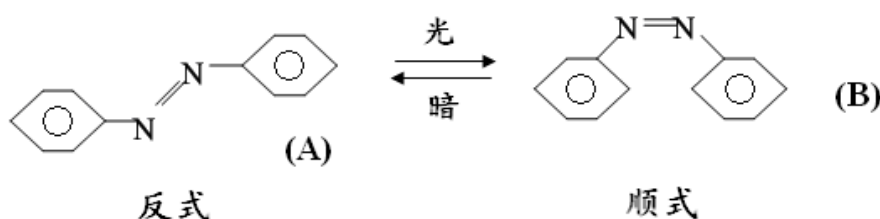


图 4-2 偶氮苯化合物光致变色原理

光致变色纤维的制备方法主要有以下几种：

### (1) 聚合法

将变色基团引入聚合物中，再将聚合物纺成纤维。如合成含硫衍生物的聚合物，然后纺成纤维，它能在可见光下发生氧化还原反应，在光照和湿度变化时颜色由青色变为无色。

### (2) 共混法

将光致变色体分散于纺丝熔体或溶液进行纺丝；或将光致变色体通过界面缩聚封入微胶囊中，再与纺丝熔体或溶液混合后进行纺丝。东华大学用淡黄绿色的 1,3,3-三甲基螺[吲哚啉 2,3'-(3H)-萘并(2,1-b)(1,4)亚嗪]为光敏剂，与聚丙烯树脂共混后制成切片，再经 240℃ 熔融纺丝制成含有 1%-2% 光敏剂的聚丙烯纤维，纤维的纤度 2.59dtex，断裂强度为 3.94 cN/dtex，断裂伸长率为 22.5%。该纤维经紫外线照射后能够迅速由无色变为蓝色，光照停止又迅速恢复无色，并且具有良好的耐皂洗性能和一定的光照耐久性。除聚丙烯外，其他聚合物也可以用做光致变色纤维的原料，其颜色变化范围也有多种，如美国 Solar Active 国际公司生产的纱线在紫外线照射下有橙、紫、蓝、洋红、黄、红和绿等多种颜色。

### (3) 复合纺丝法

复合纺丝法是生产光致变色纤维的主要技术。通过皮芯复合纺丝技术，将含

有光致变色体的组分置于纤维的芯层，普通树脂置于皮层，得到光致变色皮芯复合纤维。芯组分一般为熔点不高于 230℃，含 1%-40%变色剂的热塑性树脂。变色粒子的尺寸为 1-50μm，耐光性≥200℃(30min 后无颜色变化)。皮组分为熔点≤280℃的热塑性树脂，起到维持纤维力学性能的作用。日本的可乐丽和帝人公司就此项技术申请了多项专利。由这种光致变色复合纤维制成的布料无论是在手感、耐洗性方面，还是在耐光性、发色效果等方面都得到了很大提高。

#### (4) 接枝聚合法

接枝聚合法主要采用接枝聚合技术使纤维具有变色性能。例如，将纤维或织物用含螺吡喃衍生物的单体浸渍，单体(一般为苯乙烯或醋酸乙烯)在纤维内进行聚合，使纤维具有光致变色性能。如丝织物在 60℃下于上述溶液中聚合 1 小时，可保持光致变色性 6 个月以上，用于制作服装、伞、衣饰等会显出特殊的迷人效果。接枝聚合技术对变色材料的要求较低，由于不经过纺丝过程，变色材料的分解温度可低于纺丝温度，对纤维的力学性能也影响不大。

#### (5) 后整理法

将光致变色材料与织物结合，最简便和最早应用的方法既是涂料印花和油墨印刷技术。涂料印花法是将光致变色染料粉末混合于树脂液等粘合剂中，而后对织物进行印花处理，获得光致变色织物。油墨印刷是建立在微胶囊化技术基础上的一种应用方法。所谓微胶囊化，就是将光致变色化合物或与其他助剂(如溶剂、光稳定剂等)一起，用天然或合成的聚合物或微生物皮膜，经过相分离法、界面反应法、物理法等包裹成几微米到几十微米的小球，然后采用油墨印刷的方法，将这种变色微胶囊固着于织物表面上，得到光致变色织物。由于采用了微囊包裹的方法，使得光致变色化合物免受周围环境的影响，提高了其反复使用性、耐久性、耐热性等，并有助于光致变色化合物与其他助剂的紧密接触，提高了变色效果。由于这些优点，微胶囊化技术已被广泛地应用于光致变色纤维及织物的研制上。日本 Kanebo 公司将吸收 350 nm-400 nm 波长紫外线后由无色变为浅蓝色或深蓝色的螺吡喃类光致变色物质包敷在微胶囊中，用于印花工艺制成光致变色的 T 恤衫，已于 1989 年供应市场。

### 二、热致变色纤维

热致变色纤维是指其颜色能随着外界温度的改变而发生可逆变化的一类智能纤维。制备热致变色纤维的主要方法是将热致变色材料通过共聚、共混、交联及涂层等方法引入到纤维中或纤维表面。热致变色材料是指在特定环境温度下由于结构变化而发生颜色变化的物质，在纺织品上已获得应用的热致变色材料主要是胆甾型液晶和热可逆变色有机材料。

应用于热致变色的胆甾液晶主要有胆甾醇酯类化合物，如胆甾醇油酸碳酸酯、胆甾醇壬酸酯、胆甾醇丁酸酯、胆甾醇亚油酸酯等。这类液晶光学性质独特，随着温度和压力的变化，会发生颜色从红色到紫色的可逆变化。发生变色的原因是由于这类液晶具有螺旋结构特征，对白光发生选择性吸收和反射某些波长的偏振光，表面反射和透射出两种不同颜色的光，而且颜色会随着分子螺旋结构的伸长或缩短而变化。螺旋结构的伸缩随温度而变化，使反射和透射光的波长也变化，产生不同颜色。若将几种液晶混合，则可以在更宽的温度范围内进行可逆的颜色变化，且色泽鲜艳、反应灵敏。

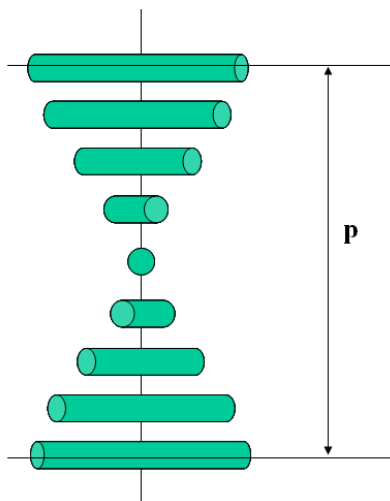


图 4-3 胆甾型液晶的螺旋结构

英国默克化学公司将液晶与粘合剂树脂组成微小胶囊，掺到染料中去，再印染到织物上。液晶能随温度的变化而呈现不同的折射率，使服装变幻出多种色彩。通常在温度较低时服装呈黑色，在 28℃ 时呈红色，到 33℃ 时则会变成蓝色，介于 28℃~33℃ 会产生出其他各种色彩。

另一种获得应用的是热可逆变色有机材料，一般由电子给予体、电子接受体和溶剂性化合物三部分组成，常用组分及作用列于表 4-1 中。当温度变化时，电子给与体与电子接受体发生可逆热变色反应，通过电子的转移而吸收或辐射一定波长的光，表观上便有了颜色的变化，而溶剂性化合物则对变色温度起调节作用。

表 4-1 热可逆变色有机材料常用组分及作用

分类	化合物	功能
电子给予体	邻苯二甲酸二烯丙酯、螺环吡喃类、荧烜类、罗丹明 B 内酰胺、聚烯丙基甲醇类、隐色金胺、芳基金胺类	决定颜色
电子接受体	酚类、羧酸类、磺酸类、酸式磷酸酯及其金属盐、三氮杂茂、卤代醇及其衍生物	决定显色深浅
溶剂性化合物	醇、硫醇、酮、醚、磷酸酯、磺酸酯、亚硫酸酯	决定变色温度

以结晶紫内酯与双酚 A 反应为例，结晶紫内酯为电子给予体，双酚 A 作为电子接受体，二者发生热反应形成蓝色染料，冷却后又分解出原来的无色结晶紫内酯。其电子的授受随温度呈可逆变化。其电子转移热可逆变色反应为：

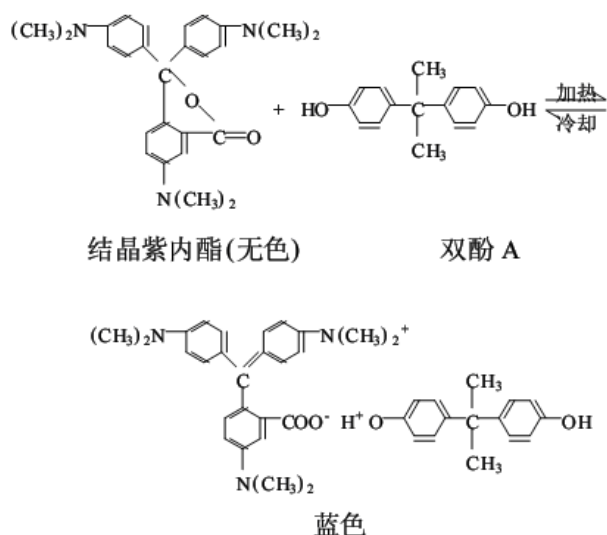


图 4-4 热致变色化合物的变色原理

日本松井色素化学工业株式会社研究开发的 TC 变色涂料既是由结晶紫内酯和双酚 A 反应制得的热变色涂料。将这种变色涂料涂布在织物上可以做成变色服装，随着季节不同、地区不同、室内外温度不同而呈现多变的色彩。这种热变色涂料同样也可以运用于桌布、窗帘等各种变色纺织品的生产。

日本东丽公司开发的 Sway 织物，是将热可逆变色有机材料密封在直径 3-4 $\mu\text{m}$  的微胶囊内，然后涂层整理在织物表面。它的基色有 4 种，但可以组合成 64 种不同的颜色，在温差超过 5 $^{\circ}\text{C}$  时发生颜色变化，温度变化范围是 -40~85 $^{\circ}\text{C}$ ，针对不同的用途可以有不同的变色温度，例如滑雪服装的变色温度为 11~19 $^{\circ}\text{C}$ ，妇女服装的变色温度为 13~22 $^{\circ}\text{C}$ ，灯罩布的变色温度为 24~32 $^{\circ}\text{C}$  等。

为改善耐洗涤性及耐光性，人们越来越多地尝试采用共混纺丝的方法。将热致变色显色剂制成粒径为 5—20 $\mu\text{m}$  的微胶囊，根据所用成纤聚合物的不同种类，可以直接共混于聚合物中纺丝，也可将微胶囊与聚乙烯作芯部，以聚酰胺、聚酯等为鞘部进行复合纺丝。日本帝人公司用粒径 5 $\mu\text{m}$  的热致变色显色剂粉体加入到聚酰胺熔体，制成了热致变色纤维。该纤维在 20 $^{\circ}\text{C}$  显浅兰色，35 $^{\circ}\text{C}$  时不显色。

## 第二节 智能凝胶纤维

凝胶是自然界中普遍存在的一种物质形态。高分子凝胶是由聚合物的三维交联网络与溶剂组成的多元体系，其性质很大程度取决于高分子网络结构及网络与溶剂的相互作用。智能凝胶是能对外界刺激，如温度、pH、离子强度、光和特异化学物质等的变化做出响应的一类凝胶。

智能水凝胶对外界的刺激响应一般表现为凝胶体积的突变，即呈现体积相转变行为 (Volume Phase Transition, VPT)。1980 年麻省理工学院的 Tanaka 等发现轻度离子化的聚丙烯酰胺凝胶在水/丙酮混合溶剂中溶胀，当丙酮浓度达到某一值时，凝胶的体积突然缩小，他们称之为体积相转变，并提出了凝胶相转变的热力学理论。该理论认为凝胶体积发生溶胀或收缩是由于凝胶内部溶液与周围溶液之间存在着渗透压  $\pi$ 。以后人们进一步发现体积相转变是凝胶态物质普遍存在的现象，温度、pH、离子强度、溶剂组成等因素均可诱发非连续的体积相转变。

高分子凝胶的溶胀度与凝胶网络结构和溶剂性质有关，一般来说凝胶的溶胀度主要由以下几个因素决定：(1) 凝胶体系的混合自由能；(2) 低分子离子产生的膨胀压力；(3) 高分子的弹性压力。当这些因素达到平衡时，凝胶的溶胀呈平衡状态。通常高分子凝胶体积的变化与溶液的热力学性质成比例，但在一定条件

下，凝胶会因溶液性质的微小变化而引起极大的体积变化，即所谓的体积转变。

根据 Flory-Huggins 理论，平衡时凝胶的相行为由下式决定：

$$\tau = 1 - \frac{\Delta F}{kT} = -\frac{\nu v}{N_A \phi^2} \left[ (2f+1) \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) - 2 \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right] + 1 + \frac{2}{\phi} + \frac{2 \ln(1-\phi)}{\phi^2} \quad (4-2)$$

其中  $\tau$  为归一化温度， $\Delta F$  为高分子间相互作用的自由能， $\nu$  是溶剂的摩尔体积， $v$  是单位体积中高分子链的数量， $f$  为每根高分子链上带有的电荷数， $\phi_0$  为溶胀前凝胶中高分子的体积分数， $\phi$  为溶胀平衡时凝胶中高分子的体积分数。Tanaka 等根据式 (4-2) 计算了凝胶的理论膨胀曲线 (见图 4-5)，当高分子链上不带电荷或带少量电荷时，凝胶的体积随  $\tau$  的变化做连续的变化；当高分子链上带有的电荷数增大时，凝胶的体积随  $\tau$  做不连续的变化，即发生体积相转变。

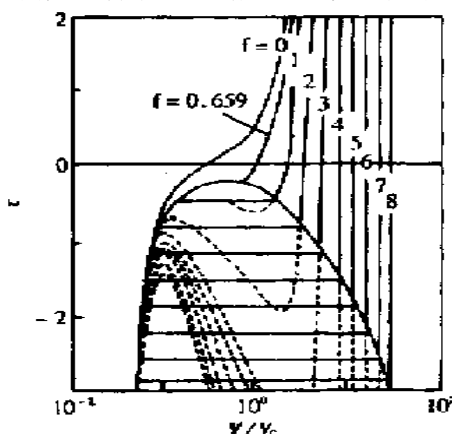


图 4-5 凝胶的体积相变图

近三十年来，人们根据上图的体积相变原理已研制出各种能在某个条件 (如温度、pH 值或电场强度等) 起微小变化时，产生较大膨胀或收缩的新型凝胶。

智能凝胶纤维是高分子智能凝胶的一种特殊形式，由于径向尺寸较小，且在结构上存在一定的取向和结晶，使凝胶纤维的响应速度和机械性能较普通的大块凝胶有所提高，因此引起人们广泛的兴趣。目前，研究最多的智能凝胶纤维包括 pH 敏感凝胶纤维、温度敏感凝胶纤维、电场敏感凝胶纤维等。

#### 一、pH 敏感凝胶纤维

pH 敏感凝胶纤维是一类随 pH 值变化而产生体积或形态改变的凝胶纤维。早在 1950 年，Katchalsky 等就以纤维或膜的形式制成了一种聚丙烯酸 (PAA) 凝胶，这种凝胶能在水中溶胀，交替地加入酸和碱，该纤维可发生可逆的收缩和溶胀，将化学能转化为机械能。

pH 敏感凝胶的大分子网络中一般具有可解离的基团，如图 4-6 所示聚丙烯酸在高的 pH 值下电离，而聚 (丙烯酸 N, N-二乙氨基乙酯) 则在低 pH 值时离子化。网络结构和电荷密度随介质 pH 值的变化而变化，并对凝胶网络的渗透压产生影响，导致凝胶的体积发生不连续变化。

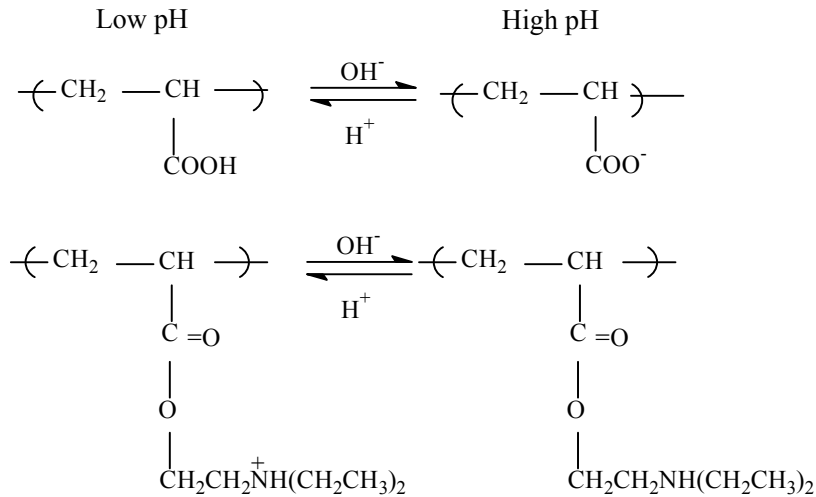


图 4-6 聚电解质电离的 pH 依赖性

由于凝胶是一种三维交联的网络结构，因此，如何在纤维成型时或成型后进行交联是制备凝胶纤维的关键问题。日本工业科技机构工程实验室将高浓度(10%—15%)的 PVA 溶液与分子量为 170000 的聚丙烯酸酯类树脂混合，在-25~-45℃冷冻，然后融化，重复 10 至 20 次，直至 PVA 交联，成为橡胶状固体。将这种固体加工成直径为 1.8mm 的凝胶纤维，它能根据溶液的 pH 值的变化而迅速溶胀和收缩。这是一种物理交联的方法。PVA 分子在低温冷冻时形成结晶并发生相分离，融化时仍有部分微晶存在，经过反复的冻-融(Freeze-thawing)处理，聚合物内形成一定数量的微晶，这种微晶相当于物理交联点，对体系起交联作用。

对于那些具有一定可纺性的高分子，往往采用传统纺丝工艺结合化学交联或辐射交联方法来制备凝胶纤维。东华大学顾利霞课题组在这方面进行了许多有益的探索。他们将水解聚丙烯腈(HPAN)与明胶(Ge)共混制成纺丝原液，以含有硫酸的饱和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液为凝固浴，通过湿法纺丝得到 HPAN/Ge 初生纤维，拉伸 2-4 倍后，浸入含有交联剂戊二醛的硫酸溶液中，交联 14 小时，得到 HPAN/Ge 凝胶纤维。图 4-7 是凝胶纤维的平衡溶胀伸长率随 pH 值变化，可以看到当介质的 pH 值从 0 增加到 9 时，凝胶纤维长度基本不变；而从 10 增加到 12 时，纤维急剧增长，pH 值继续增加纤维略有收缩；pH 值下降的过程中，pH=14.0~12.0 纤维稍有长，pH=12~2.5 长度不变；pH=2.5 纤维突然收缩到初始长度，形成了凝胶纤维随 pH 变化封闭的滞后环。研究还发现 HPAN/Ge 凝胶纤维具有很快的响应速度，当明胶质量分数为 70 %时凝胶纤维的伸长和收缩响应时间最短，分别为 0.59s 和 1.14s。

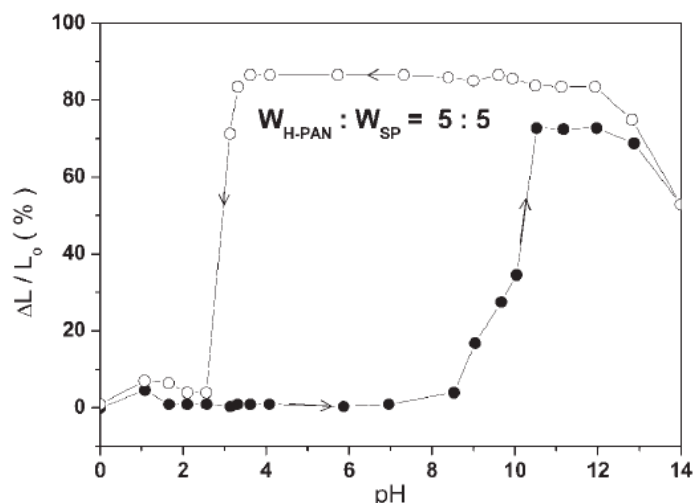


图 4-7 平衡溶胀伸长率随 pH 值变化

他们还以同样的方法制备了水解聚丙烯腈(HPAN)/大豆分离蛋白(SP)的凝胶纤维, 并发现凝胶纤维具有良好的动态 pH 响应性, 且随着 SP 含量的增加, 响应速度提高。

沈新元等以自制的超高分子量聚丙烯腈为原料, 通过凝胶纺丝制备了多孔中空纤维, 然后通过氧化、皂化反应制备多孔中空凝胶纤维。从其平衡长度对 pH 值依赖性示于图 4-8 中。可以看到, 试样的伸缩响应行为也出现了滞后现象。

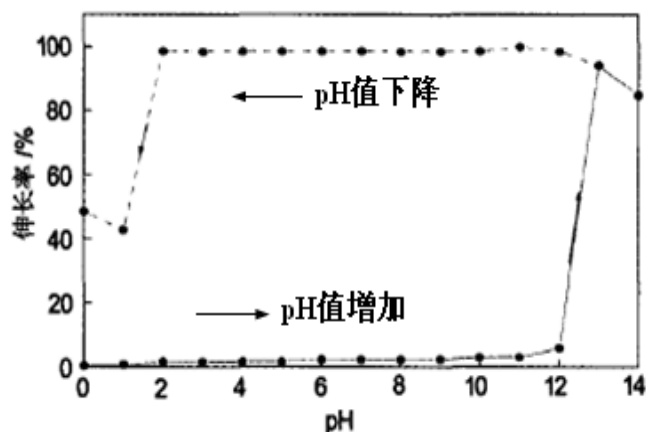


图 4-8 超高分子量聚丙烯腈基多孔中空纤维的 pH 响应曲线

## 二、温度敏感凝胶纤维

温度敏感凝胶纤维是能对外界温度变化产生响应的凝胶纤维。在这类纤维中通常含有一些温敏性聚合物, 以 N 取代的聚丙烯酰胺为代表。由于分子中含有一定比例的亲水基团和疏水基团, 温度的变化影响这些基团的疏水相互作用及氢键作用, 使凝胶的网络结构改变, 导致体积相转变的发生。

聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPA)是研究最多的温敏性聚合物, 在水溶液中的最低临界溶解温度(LCST)约为 33℃。当外界温度低于此温度时, PNIPA 分子链中的亲水基团通过氢键与水分子结合, 导致 PNIPA 水凝胶吸水溶胀; 温度上升时, 这种氢键作用逐渐减弱, 而高分子链中疏水基团间的相互作用得以加强。当温度上升至其 LCST 以上时, 高分子链通过疏水作用互相聚集, 凝胶发生收缩。

王艳玲等将 NIPA 接枝于壳聚糖纤维上, 并在不同温度下退火处理 10h, 制



得了兼聚生物活性和温敏性凝胶纤维。从如图 4-9 中可以看到, 纤维的长度在 33°C 附近出现突变。通过加入第三单体及改变其含量和链长等, 可以制得 LCST 不同的温敏纤维。Masahiro 等专利设计了一系列温敏凝胶纤维的制备方法, 如采用丙烯酰胺及其衍生物做敏感组分, 与另外一种可交联组分组成混合溶液, 采用湿法、干法纺丝技术制备纤维。通过化学、辐射和热处理等方法形成交联网络, 具体方法有在凝固浴中加入交联剂戊二醛、纤维经真空热处理、UV 辐射等。

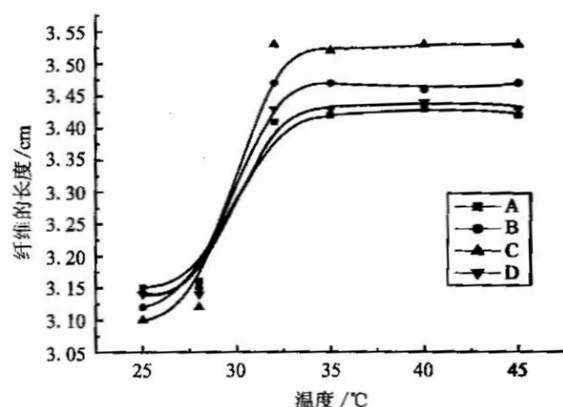


图 4-9 不同引发剂浓度下制备的 CS-g-NIPA 纤维长度随温度的变化  
A-0.5mol/L; B-1.0mol/L; C-1.5mol/L; D-2.0mol/L

### 三、 电场敏感的凝胶纤维

在电场的作用下, 也能观察到凝胶纤维的伸缩和弯曲行为。

电敏感性凝胶一般由分子链上带有可离子化基团的交联聚电解质网络构成, 其体积或形状的改变易受电场或电流的影响。在这类凝胶中, 由于荷电基团的抗衡离子在电场中迁移, 使凝胶网络内外离子浓度发生变化, 引起直流电场中凝胶两侧产生渗透压差, 促使凝胶的弯曲变形。Osada 等利用聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙基磺酸)凝胶在电场中的运动行为成功地研制出了人工爬虫 (Gel Looper), 在极性交替变化的电场中, 该凝胶能以 25cm/min 的速度移动, 首次使用凝胶材料人工实现了动物一样的柔软动作。

虽然刺激方式不同, pH 敏感凝胶和电敏感性凝胶的网络中都存在可离子化的基团, 所以一些凝胶纤维同时具有电场和 pH 双重敏感性能。如前面提及的水解聚丙烯腈 (HPAN)/大豆分离蛋白 (SP) 的凝胶纤维, 在电解质溶液中非接触直流电场作用下, 具有电流刺激响应性, 表现为凝胶纤维弯曲现象。

Sun 等采用湿法纺丝, 以 2% 的 NaOH 溶液为凝固浴, 以环氧氯丙烷 (ECH) 为交联剂, 采用湿法纺丝制备了壳聚糖 (CS) /聚乙二醇 (PEG) 复合凝胶纤维, 研究了纤维的动态电场响应性, 发现其在 1 分钟左右可达到弯曲平衡。图 4-10 是凝胶纤维试样在电场中弯曲示意图, 图 4-11 是 CS/PEG 凝胶纤维在 0.05% HCL 和 0.015M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中受电场作用产生弯曲的照片。他们还详细分析了纤维直径、交联剂浓度、电场强度、溶液 pH 以及离子强度对响应性能的影响。如图 4-12 所示, 随着凝胶纤维直径的减小, 其对电场刺激产生的收缩和弯曲更明显, 响应速度更快。

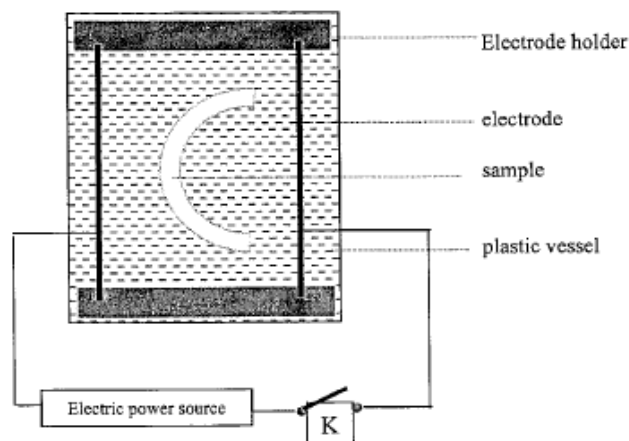


图 4-10 凝胶纤维试样在电场中弯曲示意图

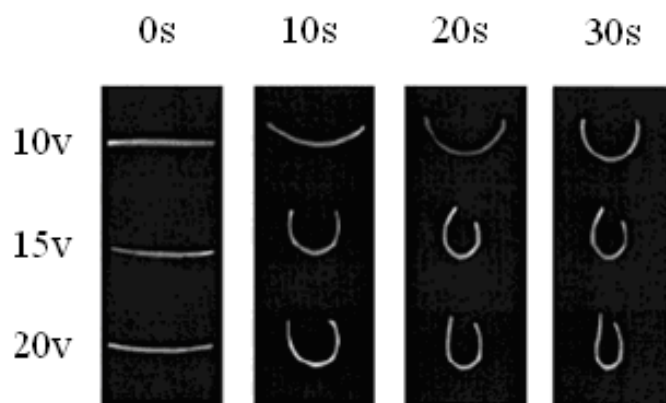


图 4-11 CS/PEG 凝胶纤维受电场作用的弯曲照片

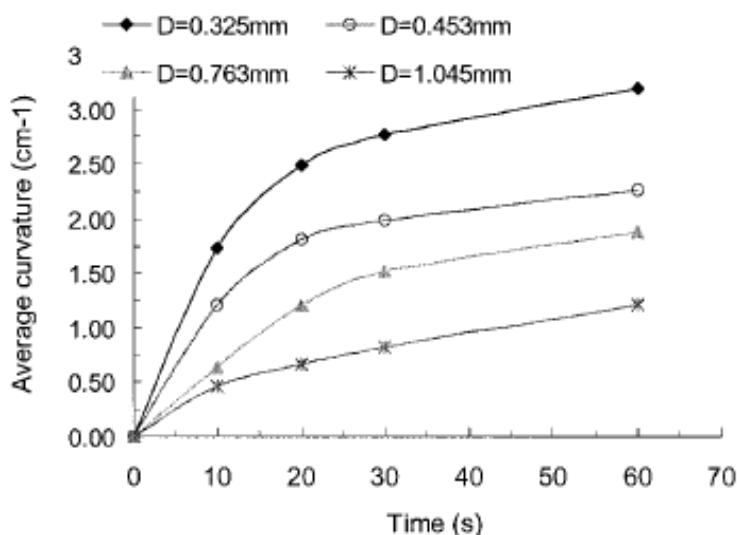


图 4-12 不同直径 CS/PEG 凝胶纤维在电场中的弯曲行为 ( $V=10V$ )

近几年来, 出现了不少将导电物质(如碳黑、碳纳米管)或导电类高分子(如聚吡咯、聚苯胺)混入凝胶纤维其来提高电场响应性能的研究报道。例如, Moschou 等在丙烯酸胺 (AM) 和马来酸 (MA) 中混入导电性聚吡咯 (PPY) / 碳黑于模具中聚合制备凝胶纤维(直径 4mm, 长 10mm), 然后研究其于 0.15mol/L 的 NaCl 溶液中的电场响应性, 发现在 3V 的低电压下也具有很快的可逆响应性。Shi 等在 10% 的聚乙烯醇(PVA)水溶液中混入羟基化的多壁碳纳米管(MWNT),

将溶液导入玻璃模具后反复冷冻—解冻制备了 PVA/MWNT 复合凝胶纤维 (20mm\*5mm\*0.6mm)，测试纤维在 3mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中的电场响应性，发现随着 MWNT 含量的增量，纤维弯曲度增加，且显示了比同样制备方法得到的 PVA/PAA 凝胶纤维更好的响应特性。Spinks 等则使用类似的方法以戊二醛为交联剂制备壳聚糖 (CS)/聚苯胺 (PANi)/单壁碳纳米管 (SCNT) 的 pH/电场双重响应型复合凝胶纤维，研究发现 SCNT 的加入不仅改善了凝胶纤维的强度，还大大提高了纤维对电场的响应性。

#### 四、用于化学机械体系的智能凝胶纤维

凝胶纤维在高技术领域最大的潜在用途是化学机械体系。自然界中生物获得力学能量几乎都是通过化学机械系统实现的，如肌肉细胞的收缩-松弛，原生动物柄肌的收缩-膨胀，含羞草的叶子的快速弯曲等，其中肌肉在腺苷三磷酸(ATP)作用下收缩产生机械能赋予了生物体运动能力。构成肌肉纤维的肌原纤维是由肌球蛋白 (myosin) 纤维和球状肌动蛋白 (actin) 纤维组成的 (如图 4-13 所示)，当两种纤维结合的时候，肌肉收缩。具体过程可描述为：神经传输刺激信号给肌肉纤维，包裹在肌原纤维外的肌肉小胞体释放出  $\text{Ca}^{2+}$  离子， $\text{Ca}^{2+}$  离子与肌动蛋白纤维的一部分结合，使肌球蛋白和肌动蛋白结合，引起收缩；当肌肉小胞体再次吸收  $\text{Ca}^{2+}$  离子，肌球蛋白和肌动蛋白间不再结合，从而肌肉松弛。通过肌肉的收缩和松弛，化学能和机械能发生转换，且这种能量转化率可达到 60%，此外肌肉直径只有  $1\mu\text{m}$ ，响应速度却达到 0.001 秒。

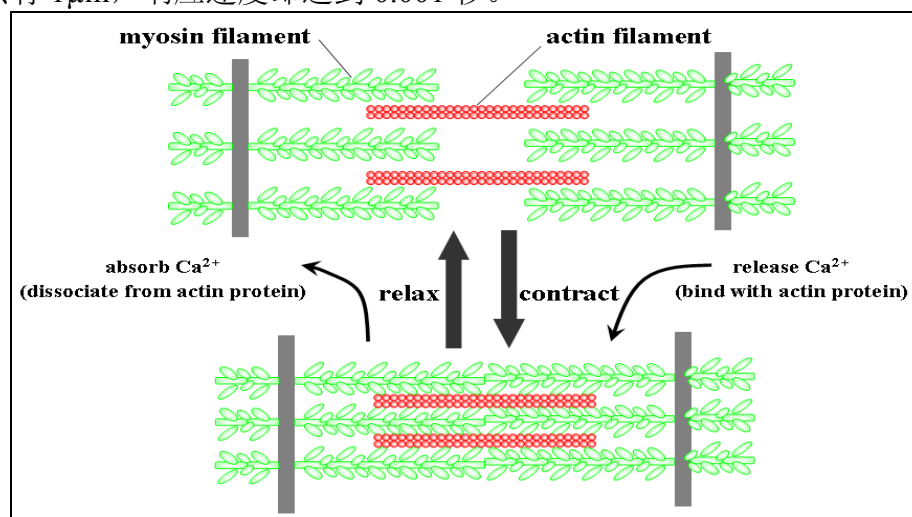


图 4-13 肌肉收缩和松弛模型

近年来，科学家从仿生学角度提出了“人工肌肉 (Artificial muscle)”的概念。人工肌肉是一个包含智能材料、刺激源能量储存单元、能量输出单元和控制单元的复杂的体系，其中智能高分子凝胶用于人工肌肉智能材料的研究备受关注。早在半个世纪前，人们就发现胶原纤维在交替浸入酸性和碱性溶液时，可发生可逆的收缩和溶胀行为。Katchalsky 等还第一次利用聚丙烯酸 (PAA) 凝胶制备了简易的化学机械系统，他们在凝胶上放置比凝胶重几百倍的负荷，通过交替加入稀氢氧化钠和盐酸溶液，刺激凝胶交替溶胀收缩，使重物上下运动达 200 次以上。此后，出现的大量新型的合成高分子凝胶体系以及新颖的凝胶制备技术更推动了人工肌肉的研究进程。

Suzuki 等将聚乙烯醇 (PVA)/聚丙烯酸 (PAA)/聚烯丙胺 (PAAM) 的混合水溶液进行反复冻-融，制成厚度为  $10\mu\text{m}$  (膜条状) 具有微细海绵状结构的凝胶纤维，纤维强度和弹性优异，在水中溶胀，在丙酮、乙醇等有机溶剂中收缩，具

有能与青蛙骨骼肌纤维相匹敌的输出功率(约  $0.1\text{W}/\text{cm}^3$ ) 以及 0.4 秒的响应速度和 1000 次以上反复伸缩的耐久性。Kurauchi 等使用聚乙烯醇 (PVA) 和聚丙烯酸钠 (PAANa) 复合凝胶纤维设计了四爪形机器人手, 每个凝胶触指都是由多根凝胶纤维构成, 机器人手在  $10\text{mmol}/\text{L}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液中, 于电场作用下可抓起 10g 重的物体。

Umemoto 等人将聚丙烯腈(PAN)纤维热处理后加水分解, 制成了氰基和吡啶环共存的两性凝胶纤维。将其水解后, 氰基变成羧基, 成为两性凝胶纤维。交替地加入酸和碱, 该纤维可发生交替的收缩和溶胀, 将化学能转化成机械能。其纤维的收缩率达 50%以上, 伸长和收缩响应时间分别为 4 和 2 秒, 而且具有接近于天然肌肉的收缩力。

平佐等用  $\gamma$  射线照射具有热响应性的聚乙烯基甲基醚 (PVME) 水溶液, 使之交联, 纺丝制成  $100\text{-}200\mu\text{m}$  的具有海绵状结构的凝胶纤维, 发现在  $20^\circ\text{C}$  冷水中 PVME 纤维直径为  $400\mu\text{m}$ , 而置于  $40^\circ\text{C}$  温水中, 1 秒内收缩。他们测出平均每根  $0.31\text{g}$  的纤维, 具有  $24\text{kPa}$  的收缩力, 若将 1000 根这种凝胶纤维集束, 制成人工肌肉, 则可举起 300g 的重物。他们还利用褐藻酸钠 (NaAlg) 作为成孔剂和 PVME 混合纺丝并用  $\gamma$  射线照射, 使 NaAlg 分解后, 得到多孔的凝胶纤维, 随温度变化, 其可在 100 毫秒内完成伸缩, 若将 1000 根这种凝胶纤维集成束, 制成人工肌肉, 则可举起 350g 的重物。

智能凝胶纤维在制备方法上的改进也促使其在人工肌肉方面的发展和应用。制备智能凝胶纤维的主要方法包括: 常规纤维后处理、切割凝胶薄膜、利用毛细管为模具原位聚合、传统的纺丝工艺结合化学及辐射技术。从凝胶纤维的研究历程中不难发现, 减小凝胶直径能极大提高环境响应性能, 然而相比于大量关于较大尺寸膜条状凝胶纤维方面的报道, 通过传统及改进的纺丝技术制备微米级凝胶纤维方面的报道还不多。过去十年左右时间, 静电纺丝方法的飞速发展高响应速度凝胶纤维的研究提供了契机。Samatham 等就以聚丙烯腈 (PAN) /二甲基甲酰胺 (DMF) 6%的溶液静电纺制纳米 PAN 纤维, 然后将其预氧化和碱处理, 制备平均尺寸为  $250\text{nm}$  左右 (纯水中) 的 pH 响应型纳米凝胶纤维。Hsieh 等将不同比例的聚丙烯酸 (PAA) 和聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPA)溶解于 DMF 中, 将其混合物溶液进行静电纺丝, 纺制出直径  $700\text{nm}\text{-}1.2\mu\text{m}$  的纳米纤维, 并分别以  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  和 PVA 作为交联剂对其进行交联。图 4-14 是  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  交联的凝胶纤维的 SEM 照片。研究表明, PAA/ PNIPA 纳米凝胶纤维具有温度和 pH 双重响应性能,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  交联的凝胶纤维具有较高的吸水性能, 可吸收自身重量 30-120 倍的水; 而 PVA 交联的凝胶纤维则显示出较快的溶胀速度,  $25^\circ\text{C}$  时 5min 内即可达到溶胀平衡。

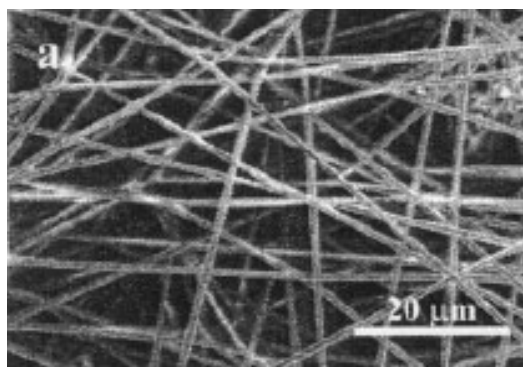


图 4-14  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  交联的凝胶纤维的 SEM 照片

### 第三节 蓄热调温纤维

#### 一、蓄热调温的机理

蓄热调温纤维，又称为相变调温纤维，是一种具有双向温度调节（温度升高时纤维冷却，温度降低时纤维发热）作用的新型纤维。它能够根据外界环境温度的变化，从环境中吸收热量储存于纤维内部，或放出纤维中储存的热量，在纤维周围形成温度基本恒定的微气候，从而实现温度的调节功能。

蓄热调温纤维与传统纤维的区别在于保温机理不同。传统纤维主要是通过绝热方法避免皮肤温度降低过多，绝热效果主要取决于织物的厚度和密度。厚度约大，密度越小，滞留在织物内部的静止空气越多。而蓄热调温纤维则通过对水分和外界压力变化的敏感响应，为人体提供舒适微气候环境的新的保温机理。

蓄热调温纤维是利用物质相变过程中吸收和释放潜热，而温度保持不变的特性开发出来的。所谓相变是指在外界条件改变时，物质从一种状态或结构转变为另一种状态或结构的过程，物质发生相变的基本条件是温度的变化。相变的宏观表现为气、液、固三态的变化及结晶、晶型转变、晶体熔融等物理过程，微观上表现为分子聚集态结构的变化。相变过程中分子间的作用力将发生变化，从而吸收或者放出一定的热量。例如，物质从固态变成液态，分子间距增加，分子活性增强，必然伴随着环境向其提供能量并储存于相变物质内，使其挣脱分子间的束缚。晶体熔融、液体气化等均与此相似，并且这种相变过程具有可逆性。

利用相变潜热，将相变材料复合在纤维和纺织品中，便可得到具有温度调节功能的纤维和纺织品，这种纺织品可以在人体与外界环境间提供一个温度缓冲区域，起到“空调”的作用。

#### 二、相变材料（Phase change materials, PCM）

根据相变方式的不同，相变材料一般可分固-固相变材料、固-液相变材料、固-气相变材料及液-气相变材料，后两者在相变过程中伴随有大量的气体存在，使材料体积变化较大，在实际应用中很少被选用。

选择蓄热调温纤维用的相变材料，首先要考虑适宜的相变温度。作为人体环境适用的相变材料，其相变温度一般在 20~35℃之间，属于常温相变材料。某些物质的相变焓虽然很大，但是相变温度过高或过低，均不能作为蓄热调温纤维的控温材料。相变焓大、热膨胀系数小、导热迅速，相变过程中无过冷、过热现象等也是对其相变特性的要求。另外，考虑到纤维的加工和使用性能，相变材料还需具备良好的化学稳定性、热稳定性、与聚合物共混纺丝的可纺性以及耐水洗、耐熨烫等性能。

##### 1. 固-液相变材料

目前，纤维用相变材料中研究和应用最多的是固-液相变材料，主要可分为无机类、有机类和高分子类。无机相变材料主要是结晶水合盐类，常用的有  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，它们的相变温度在 35℃以下，相变焓在 100-300J/g。其优点是储热能力强、热传导速率大、价格便宜；缺点是易出现“过冷”和“相分离”现象。“过冷”现象是指物质冷凝到“冷凝点”时并不结晶，而须到“冷凝点”以下的一定温度时方开始结晶，致使相变温度发生波动。“相分离”现象是指在多次反复的相变过程中，导致盐水分层，有部分盐类不溶于结晶水而沉于底部，不再与结晶水结合，形成分层现象，导致储能能力大幅度下降，缩短其使用周期。因为，无机类相变材料中需加入防过冷剂及防相分离剂等。常用的无机水合盐相变材料列于表 4-2 中。

表 4-2 常用无机水合盐相变材料

相变材料	熔点 (°C)	溶解热 (J/g)	防过冷剂	防相分离剂
硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )	32.4	250.8	硼砂	高吸水树脂、十二烷基苯磺酸钠
醋酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	58.2	250.8	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	明胶、树胶、阴离子表面活性剂
氯化钙 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	29	180	$\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	二氧化硅、膨润土、聚乙烯醇
磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	35	205	$\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$ 硼砂、石墨	聚丙烯酰胺

用于制造相变纤维常用的有机相变材料主要是高级脂肪烃类、脂肪酸或酯、醇类、芳香烃类、芳香酮类、酰胺类、氟利昂类、多羰基碳酸类等。其中典型的是石蜡类以及脂肪酸类。石蜡具有不同的熔点和结晶点，改变相变材料中不同种烷烃的混合比例，可以得到纺织服装所需的相变温度范围。用于纺织调温纤维的石蜡烃主要是含有 12-24 个碳原子的直链烃，其相变温度为 18-40°C，相变焓为 200-300J/g。其优点是熔融热大，稳定性好，不易出现过冷和析出，但储热密度小，导热性较差。

有机高分子类主要是结晶高分子，例如高密度聚乙烯、聚乙二醇、结晶聚氯乙烯等。聚乙二醇(PEG)是研究最多的相变材料之一。PEG 是一种水溶性高分子化合物，其平均分子量从 200-20000 不等，随着分子量增大，其物理形态从白色黏稠液变成坚硬的蜡状固体。由于相变温度接近自然环境，相变焓较高，有较强的蓄热调温能力，因而是研究和较多的一类相变材料。

## 2. 固-固相变材料

目前研究较多的固-固相变材料主要有无机盐类、多元醇类和高分子交联树脂。无机盐类相变材料主要是利用固体状态下不同种晶型的变化吸热和放热，主要有  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KHF}_2$  等物质。但由于其相变温度较高，只适合高温范围内的贮能和控温，因此在实际应用中较少。

多元醇类相变材料主要有季戊四醇(PE)、2,2-二羟甲基-丙醇(PG)、新戊二醇(NPG)等。这类相变材料的优点是相变焓较大、性能稳定、不易分解和过冷现象，但相变温度也只适合于中、高温贮能应用,对低温贮能不太适用。

表 4-3 几种多元醇的相变温度和相变热

名称	分子中的羟基数	相变温度 (°C)	相变焓 (J/g)	熔点 (°C)
季戊四醇	4	188	323	260
2,2-二羟甲基-丙醇	3	81	193	198
新戊二醇	2	43	131	126

高分子交联树脂类蓄热材料，包括交联聚烯烃类和交联聚缩醛类，其改变了非交联高分子相变材料使用时形状难以定型的缺陷，便于加工，具有实际应用价值。该类产品的相变温度较高，多数产品的相变温度在 100°C 以上。

## 3. 复合相变材料

由于固-固相变材料相变温度较高，在蓄热调温纤维及织物中还很难获得应

用。而使用较多的固-液相变材料，由于在相变过程中有液相产生，容易造成液相的泄漏问题，影响其实际应用。近几年，复合相变材料的研究引人关注。复合相变材料是指将相变材料与载体物质相结合，形成一种外形上可保持固体形状、具有不流动性的相变材料，用于代替固-固相变材料。这类相变材料的主要组成成分有两种：其一是工作物质成分，即相变材料，利用其相变来进行储能、放能；其二是载体物质，其作用是保持相变材料的不流动性和可加工性，载体物质的熔化温度要求高于相变材料的相变温度，使工作物质的相变范围内保持其固体的形状和材料性能。复合相变材料的主要制备方法有共聚法、共混法和无机-有机杂化复合。

### (1) 共聚法

共聚法主要包括接枝共聚法和嵌段共聚法。接枝共聚法是将相变材料的链端通过化学反应接枝在另一种熔点较高、结构稳定的骨架高分子上。作为高分子骨架主要有 PET、纤维素、聚乙烯醇、氯化聚丙烯等。

丁恩勇等在这方面做了很多研究工作。他们把聚乙二醇进行改性后，接枝在二乙酸纤维素(CDA)的主链上，形成梳状或交联网状结构。该材料中的 PEG 支链由于微相分离形成结晶微区，冷热循环时发生结晶态到非结晶态的转变以实现储能和释能。同时 PEG 和 CDA 之间的化学键使 PEG 仍能牢牢地固定在 CDA 骨架上，失去宏观流动性，具有典型的固-固相变特性，储能效果好且性能稳定。通过改变 PEG 的含量和分子量，可以得到不同相变焓和不同相变温度的相变材料，以适应各种应用的需要。

但研究也发现接枝共聚物的相变焓有明显降低，如将分子量为 4000 的 PEG 接枝到 CDA 后(PEG 质量分数为 80%)，材料的相变焓为 73.6J/g，比其理论相变焓(纯 PEG 的相变焓与其质量分数的乘积，即  $186.7 \times 80\% = 149.4$  J/g)小很多。这主要是由于 PEG 的链端被化学键束缚在骨架高分子上，其结晶度和结晶速度都会受到不同程度的影响，因而引起相变焓减少和相变温度下降。

通过嵌段共聚也可以制备复合相变材料。陈彦模等用酯交换法将不同分子量的 PEG 共缩聚到 PET 中。当 PEG 的分子量达到 4000 时，共聚物中的 PEG 链段有常温相转变热性质，并发现共聚物中 PEG 的比例在 40%—45% 时，热焓最高。Su 等以 PEG 为软段，4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,4-丁二醇(BDO)为硬段，采用两步溶液法合成了具有固-固相变储能性能的聚氨酯材料。其相变实质是软段 PEG 由结晶固态转变为非晶固态的过程。该材料中软硬段相分离程度大，软段 PEG 很好地富集并呈结晶态，在 65℃ 时样品的相变焓达到 138.7J/g。硬段在材料中起着物理交联点的作用，限制了 PEG 的自由运动，即使加热到高于 PEG 熔点 30—40℃，仍不会发生宏观流动而呈现固态。

### (2) 共混法

共混法是利用物理作用(如分子间作用力或氢键力)把相变材料固定在载体上。丁恩勇等曾用物理共混法制备 PEG/CDA 共混物，即先把 PEG 和 CDA 分别溶解于丙酮中，混合均匀后把溶剂蒸发除去。相比于上述的接枝共聚物，共混材料虽然相变焓较大(104.5J/g)，但由于 PEG 仅依靠分子间作用力与 CDA 结合在一起，约束 PEG 而使其固定下来的束缚力小，使 PEG 容易通过扩散迁移作用与载体基质间出现相分离，导致 PEG 泄漏和损失。

王忠等详细研究了 PEG/CDA 共混相变材料的组成与相变形态的关系。研究发现只有当 CDA 的质量比达到 25 % 时，共混物在宏观上才表现出固-固相变特性。

表 4-4 PEG/CDA 共混相变材料的组成与相变形态

PEG/CDA 质量比	共混物的 $\Delta H(J/g)$	相变温度 ( $^{\circ}C$ )	相变行为
95/5	158.27	58	固-液
85/15	92.51	53	固-液
75/25	63.00	44	固-固
50/50	40.00	41	固-固

### (3) 无机-有机杂化复合

将脂肪酸等相变材料与无机蒙脱土、 $SiO_2$ 、珍珠岩等进行无机-有机杂化复合，也是制备新型相变材料的方法。这类材料的相变温度可在常温范围调节，储能密度大，传热性好，有助于解决有机相变材料液相泄漏的问题，提高了材料稳定性，拓宽了有机相变材料的使用范围。

Salyer 等采用“溶胶-凝胶(Sol- Gel)技术将硬脂酸嵌入到  $SiO_2$  纳米层空间中，得到硬脂酸/ $SiO_2$  纳米复合定形相变材料，并发现其具有较高的相变潜热，含硬脂酸 47 % 的潜热可达 196.8J/g，且其导热系数达到 0.348W/(m·K)，是纯硬脂酸的 2.15 倍。马晓光等将这类纳米复合相变材料涂层到涤/棉平纹织物上，发现织物具有良好调温性能。如图 4-15 所示，当温度升至 41 $^{\circ}C$  左右时，调温织物的升温速率变缓，说明调温织物此时开始相变储热，两织物的表面温度最大差达到 2.8 $^{\circ}C$ ；而在降温过程中，调温织物出现放热，两织物的最大表面温度差达 2.5 $^{\circ}C$ 。

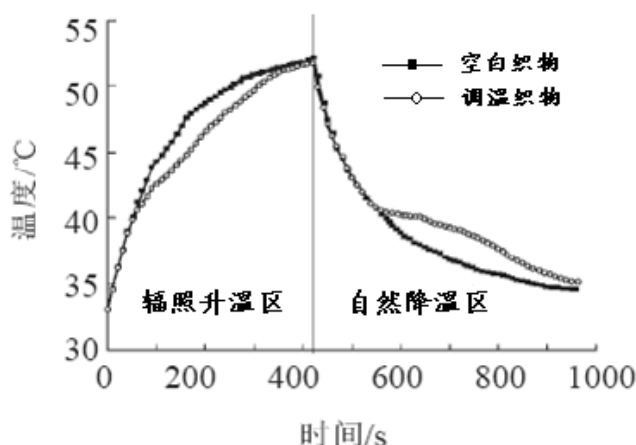


图 4-15 织物的调温性能

### 三、蓄热调温纤维的加工方法

蓄热调温纤维的加工方法主要有以下几种：

#### 1. 中空纤维浸渍法

早期相变纤维的加工多采用中空纤维浸渍法，即先制成中空纤维，然后将其浸渍于相变材料的溶液中，使纤维中空部分充满相变材料，经干燥后再利用特殊技术将纤维两端封闭。Vigo 等将中空纤维浸渍于低分子量 PEG 或塑晶材料的溶液或熔体中，使 PEG 或塑晶进入纤维内部，得到温度在 40~60 $^{\circ}C$  范围内具有相变特性的纤维。但由于低分子量的 PEG 溶于水，洗涤时易从纤维中析出。他们又在传统的后整理工艺中加入交联剂（二羟甲基二羟基乙二脲）及催化剂，使 PEG 与纤维发生交联而不溶于水，使纤维的蓄热性更持久。俞建勇等将三羟甲基乙烷/新戊二醇二元固固相变材料采用水溶液真空填充的方法填充到涤纶中空纤维中，得到了相变材料填充率为 24% 的调温纤维。

用中空纤维填充法制得的调温纤维内径较大，相变物质残留于纤维表面，



故易于渗出和洗出，作为服用纤维使用还有很大的局限性。

## 2. 共混纺丝法

将相变材料与聚合物混合后进行熔融纺丝或溶液纺丝，得到蓄热调温纤维。20世纪90年代初，日本酯公司通过纺丝直接将石蜡引入纤维内部，并在纤维表面进行环氧树脂处理，防止相变物质从纤维中析出。该纤维在升降温过程中，石蜡熔融吸热、结晶放热，使纤维的热效应明显不同于普通纤维。

在国内，徐建军等采用不同分子量的 PEG 与聚乙烯醇(PVA)进行湿法纺丝制备 PEG/PVA 初生相变纤维，发现纺丝时 PEG 的流失随着 PEG 分子量的增加而增大，但纤维的取向结构更利于纤维相变热焓值的提高。

## 3. 复合纺丝法

将相变材料通过复合纺丝技术加入纤维内部。例如张兴祥等以聚丙烯 (PP) 和分子量为 1000-20000 的 PEG 及增稠剂为主要原料，采用熔融复合纺丝的方法制备出皮芯复合相变纤维。如图 4-16 所示，该纤维加工成  $490\text{g}/\text{m}^2$  非织造布，在  $35.5^\circ\text{C}$  左右其内部温度较纯 PP 非织造布低  $3.3^\circ\text{C}$ ，在  $26.9^\circ\text{C}$  左右内部温度较纯 PP 非织造布高  $6.1^\circ\text{C}$ 。

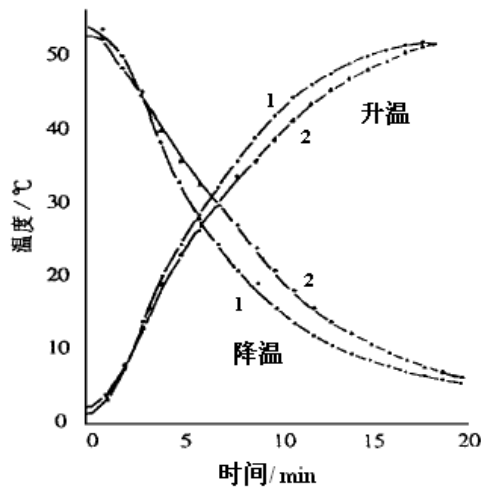
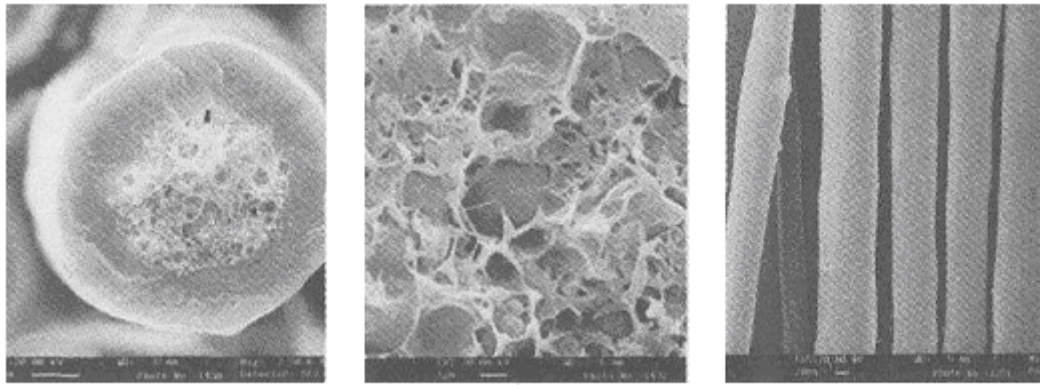


图 4-16 相变纤维非织造布与纯丙纶非织造布的温差  
1-纯丙纶非织造布，2-相变纤维非织造布

张兴祥等还采用三聚氰胺—甲醛为囊壁，以正十八烷为囊芯，用原位聚合法制成相变材料微胶囊，以含有质量分数为 10%-60%微胶囊切粒作为芯成份，PP 为皮成份，皮芯重量比为 3:2，通过熔融复合纺丝制成纤维。图 4-17 是微胶囊质量分数 24%纤维的 SEM 照片。可以看到，纤维的截面为圆形，皮层均匀包裹芯层，芯层中由于含有大量微胶囊而呈现较为疏松的结构，微胶囊在芯层中均匀分布，但纤维的直径由于纺丝过程中芯成份的流动性较差而呈现不均匀性。



(a) 截面

(b) 截面放大

(c) 侧面

图 4-17 皮芯复合纤维的 SEM 照片

#### 4. 微胶囊法

将相变物质分装在微胶囊内可以给予相变物质更广泛的应用前景。胶囊壁提供给相变材料一个稳定的封闭环境，可以增强相变材料的稳定性，使固-液相变转变为准固-固相变，使相变材料与纤维和纺织品的复合变得易于进行。同时，相变材料也因分散成小颗粒而具有更好的热传导性。

上世纪 90 年代初，美国三角 (Triangle) 公司将正二十一烷和正十八烷双组分相变材料封装于微胶囊中，制成相变材料微胶囊，并通过微胶囊整理在织物表面得到了具有温度调节功能的纺织品。此后，又将 7% 微胶囊加入到聚丙烯腈纺丝溶液中进行纺丝，得到蓄热调温纤维。美国 Outlast 公司于 1997 年将 Triangle 公司的微胶囊整理织物技术实现了商业化。Outlast 产品与同样厚度的隔热材料相比，隔热效果达到 425%。

在国内，展义臻等用液体石蜡作为芯材料，单体乙二胺 (EDA) 与甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI) 作壁材，采用界面聚合法合成了直径约为  $2\mu\text{m}$  的聚脲型相变微胶囊，并将其和海藻酸钠共混制备了相变调温海藻纤维。图 4-18 和图 4-19 分别为相变微胶囊和海藻纤维的外观形态。可以看出，微胶囊的形状大部分为规则的球形，粒径分布较均匀，微胶囊已被成功的包覆进海藻纤维内部。

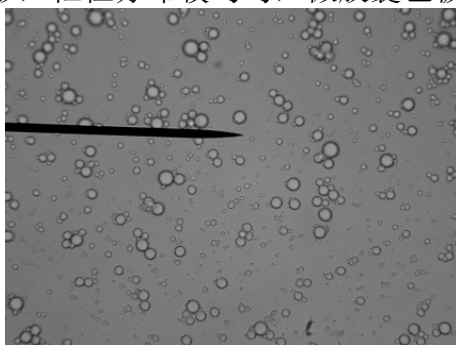


图 4-18 相变微胶囊外观形态

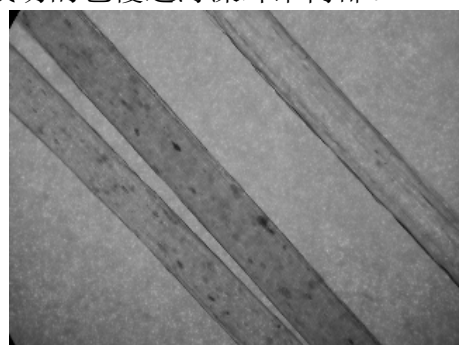


图 4-19 海藻纤维的纵面图

微胶囊和海藻纤维的热性能见图 4-20。可以看出，微胶囊的调温范围约为  $18\text{-}38^\circ\text{C}$ ；随着海藻纤维中相变微胶囊含量的增加，纤维的蓄热量有着显著的增加，在同样的条件下，纤维内相变微胶囊的含量越高，织物的温度调节效果越好；但当微胶囊含量达到 12% 后，增加的程度有变慢的趋势。

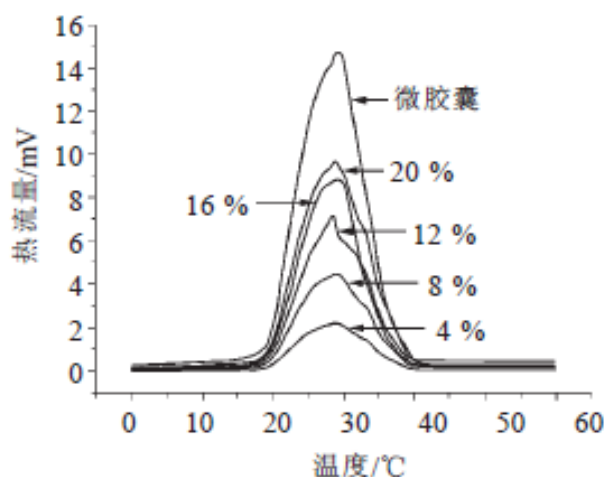


图 4-20 相变微胶囊与海藻纤维的 DSC 曲线

### 结语:

智能纤维作为新出现的高科技材料,在材料领域中具有重要的地位和独特的用途,它已引起国内外材料界的广泛关注,并且已经在服装、建筑、军事等方面显示了良好的应用前景,其研究和开发正方兴未艾。虽然在技术方面还有很多问题有待解决,智能纤维的产业化还需加快步伐,但相信通过广大科技工作者的不懈努力,智能纤维的研究和应用有着光明的未来。

### 参考文献:

- [1] 沈新元主编. 先进高分子材料. 中国纺织出版社, 2006.
- [2] 沈新元. 智能纤维的设计思路及制备技术. 高分子通报, 2005, 5: 135.
- [3] 顾超英. 变色纤维与纺织品的开发与应用. 济南纺织化纤科技, 2005, 4: 16.
- [4] 冯社永, 顾利霞. 光敏变色纤维材料. 合成纤维工业, 1997, 20(3): 6.
- [5] 冯社永, 倪恨美, 梁春梅, 顾利霞. 光敏变色聚丙烯纤维的研究. 合成纤维, 1998, 27(5): 20.
- [6] 李春暖. 变色纤维的开发和应用. 染整技术, 2006, 28(9): 9.
- [7] 冯光华. 含螺吡喃、螺噁嗪类基团高分子聚合物的制备和光致变色性质研究, 西北师范大硕士论文.
- [8] 邵强, 齐鲁. 智能纤维及其纺织品的开发现状与展望. 棉纺织技术, 2007, 35(10): 637.
- [9] 张兴祥. 智能纤维的研究与发展. 纺织导报, 1996, 6: 33.
- [10] 唐紫蓉, 张燮. 可逆有机热变色材料. 华东地质学院学报, 2002, 25(1): 50.
- [11] 毛庆禄, 赵贵文. 可逆热变色材料. 化学世界, 1994, 4: 169.
- [12] 杨元, 郝新敏, 张建春. 热敏纤维的开发应用. 合成纤维工业, 2004, 27(5): 37.
- [13] 陶肖明, 张兴祥. 智能纤维的现状与未来. 棉纺织技术, 2002, 30(3): 139.
- [14] 刁智华, 赵振河, 狄群英. 热敏变色涂料变色原理及发展. 印染助剂, 1998, 15(1): 1.
- [15] 吴宝龙, 吴赞敏, 冯文昭. 有机热敏变色材料及应用. 济南纺织化纤科技, 2008, 1: 22.
- [16] 姜猛进, 徐建军, 叶光斗, 李守群. 常温储能控温纤维及纺织品的研究与发展. 纺织学报, 2007, 28(3): 124.

- [17] Vigo T L, Zimmerman C M, Bruno J S, Danna G F. Temperature adaptable textile fibers and method of preparing same, US Pat. 4908238, 1990.
- [18] Vigo T L, Frost C M. Temperature-adaptable textile fibers and method of preparing same: US Pat., 4871615, 1989.
- [19] 李发学, 张广平, 俞建勇. 三羟甲基乙烷/新戊二醇二元体系填充涤纶中空纤维的研究. 东华大学学报: 自然科学版, 2003, 29 (6): 15.
- [20] 张兴祥, 王学晨, 胡灵. PP/PEG 蓄热调温复合纤维的纺丝与性能. 天津纺织工学院学报, 1999, 18(1): 1.
- [21] 张兴祥, 王学晨, 牛建津, 吴世臻. 蓄热调温纤维的纺制及其性能研究. 天津纺织工学院学报, 2005, 24(2): 1.
- [22] 姜猛进, 宋晓庆, 王斌, 叶光斗, 徐建军. 复合纺丝法制备 PEG/PVA 相变储能初生纤维. 合成纤维工业, 2008, 31(6): 17.
- [23] 何厚康, 张瑜, 闫卫东, 朱美芳, 陈彦模. 相变纤维的研究与发展. 合成纤维, 2002, 31(2): 18.
- [24] 展义臻, 朱平, 赵雪, 郭肖青, 董朝红. 聚脲型相变微胶囊制备及在海藻纤维中的应用. 染整技术, 2007, 29(1): 1.
- [25] 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. 化学法和共混法制备的 PEG/CDA 相变材料的性能比较—储能性能与链结构的关系. 纤维素科学与技术, 2000, 8(1): 17.
- [26] 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. 化学法和共混法制备的 PEGPCDA 相变材料的性能比较—微相结构与储能性能的关系. 纤维素科学与技术, 2000, 8(2): 36.
- [27] 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. 一种新型的相变储能功能高分子材料. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3): 173.
- [28] 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. 聚乙二醇/二醋酸纤维素相变材料的组成与储能性能间的关系. 高分子学报, 2000, 6: 681.
- [29] 王忠, 陈立贵, 付蕾, 李雷权. 共混法制备高分子固-固相变材料及其表征. 材料导报, 2007, 21: 276.
- [30] 李金辉, 刘晓兰, 张荣军, 张利, 李如刚, 田华. 新型相变储能材料研究进展. 化工新型材料, 2006, 34(8): 18.
- [31] 俞力为. 大豆蛋白和明胶基 pH-电场响应型智能凝胶的制备和结构性能研究. 东华大学博士论文.
- [32] Hartmann M H, Magill M C. Melt spinable concentrate pellets having enhanced reversible thermal properties. US Pat., 6793856, 2004.
- [33] Hartmann M H. Stable phase change materials for use in temperature regulating synthetic fibers, fabrics and textiles. US Pat., 6689466, 2004.
- [34] Salyer I O. Phase change materials incorporated throughout the structure of polymer fibers. US Pat., 5885475, 1999.
- [35] 李桦, 马晓光, 李俊升. 相变材料在调温纤维上的应用. 染整技术, 2007, 29(11): 1.
- [36] 陈爱英, 汪学英, 曹学增. 相变储能材料的研究进展与应用. 材料导报, 2003, 17(5): 42.
- [37] 周光宇, 胡吉, 朱美芳, 陈彦模, 许文菊. PET-PEG 共聚物相变性能的研究. 合成纤维, 2005, 3: 1.
- [38] Tanaka T, Fillmore J, Sun S T. Phase Transitions in Ionic Gels. Phys. Rev. Lett., 1980, 45: 1636.
- [39] Osada Y, Gong J P, Tanaka Y. Polymer Gels. Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews, 2004, 44(1): 87.

- [40] 王艳玲. CS-g-NIPAAAM 基热敏纤维的研制. 东华大学硕士论文, 2003.
- [41] 李青山, 韩毅, 王德昌. 功能高分子材料在医疗保健中的应用. 哈尔滨船舶工业出版社, 1993.
- [42] Okoyama F, Masada I, Shimamura K. Morphology and structure of highly elastic poly(vinyl-alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing-and-melting. *Colloid Polym. Sci.*, 1986, 264: 595.
- [43] 沈新元. UHMW-PAN 基 pH 响应多孔中空凝胶纤维的制备及结构性能研究. 上海东华大学博士论文, 2001.
- [44] Osada Y, Okuzaki H, Hori H. A polymer gel with electrically driven motility. *Nature*, 1992, 355, 242.
- [45] Osada Y, Ros-Marpy S B. intelligent Gels. *Scientific American*, 1993, 268(5):82.
- [46] Yu L W, Gu L X. Effects of microstructure, crosslinking density, temperature and exterior load on dynamic pH-response of hydrolyzed polyacrylonitrile-blend-gelatin hydrogel fibers. *European Polymer Journal*, 2009, 45(6): 1706.
- [47] Yu L W, Yan D Y, Sun G, Gu L X. Preparation and characterization of pH-sensitive hydrogel fibers based on hydrolyzed-polyacrylonitrile/soy protein. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108(2): 1100.
- [48] Shi J, Guo Z, Zhan B, Luo H, Li Y, Zhu D. Actuator Based on MWNT/PVA Hydrogels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109:14789.
- [49] Sun S, Wong Y W, Kangde Y., Arthur F T. A study on mechano-electro-chemical behavior of chitosan/poly(propylene glycol) composite fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76(4): 542.
- [50] Sun S, Arthur F. T. Mak. The dynamical response of a hydrogel fiber to electrochemical stimulation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001, 39(2): 236.
- [51] Spinks G M, Shin S R, Wallace G G, Whitten P G, Kim S I, Kim S J. Mechanical properties of chitosan/CNT microfibers obtained with improved dispersion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 115(2): 678.
- [52] Spinks G M, Shin S R, Wallace G G, Whitten P G, Kim I Y, Kim S I, Kim S J. A novel "dual mode" actuation in chitosan/polyaniline/carbon nanotube fibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 121:616.
- [53] Steinberg I Z, Oplatka A, Katchalsky A. Mechanochemical Engines. *Nature*, 1966, 210:568.
- Kuhn W, Hargitay B, Katchalsky A, Eisenberg H. Reversible Dilation and Contraction by Changing the State of Ionization of High-Polymer Acid Networks. *Nature*, 1950, 165:514.
- [54] Suzuki M. Amphoteric poly(vinyl alcohol) hydrogel as a material of artificial muscle. *Kobunshi Ronbunshu*, 1989, 46:603.
- [55] Shiga T, Hirose Y, Okada A, Kurauchi T. Bending of high-strength polymer gel in an electric field. *Kobunshi Ronbunshu*, 1989, 46:709.
- [56] 平佐兴彦. 高分子[日], 1986, 35:1100.
- [57] Hirasaka O, Morishita Y, Onomura R, Ichijo H, Yamauchi A. Preparation and mechanical properties of thermo-responsive fibrous hydrogels made from poly(vinyl methyl ethers). *Kobunshi Ronbunshu*, 1989, 46:661.
- [58] Kishi R, Ichijo H, Hirasaka O. Thermo-responsive devices using poly(vinyl methyl ether) hydrogels. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 1993, 4:533.
- [59] Otake M, Inaba M, Inoue H. Kinematics of Gel Robots made of Electro-Active Polymer PAMPS Gel. *Proceedings of the 2000 IEEE International Conference on Robotics & Automation*, San Francisco, CA, April 2000.

- [60] Umemoto S, Matsumura T, Sakai T, Okui N. Elongation/Contraction Properties for Poly(acrylonitrile) Gel Fibers Stimulated by pH. *Polymer Gels and Networks*, 1993,1:115.
- Moschou E A, Peteu S F, Bachas L G, Madou M J, Daunert S. Artificial Muscle Material with Fast Electroactuation under Neutral pH Conditions. *Chemistry of Materials*, 2004,16,2499.
- [61] Ebara M, Kikuchi A, Sakai K, Okano T. Reflexive Polymers and Hydrogels: Understanding and Designing Fast Responsive Polymeric Systems. Edit by Yui N, Mrsny RJ, Park K. CRC Press, New York, 2004, chapter 6.
- [62] Samatham R, Park I S, Kim K J, Nam J D, Whisman N, Adams J. Electrospun nanoscale polyacrylonitrile artificial muscle. *Smart Materials and Structures*, 2006, 15: 152.
- [63] Chen H, Hsieh Y L. Ultrafine Hydrogel Fibers with Dual Temperature- and pH-Responsive Swelling Behaviors. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42: 6331.
- [64] Jin X, Hsieh Y L. pH-responsive swelling behavior of poly (vinyl alcohol) /poly(acrylic acid) bi-component fibrous hydrogel membranes. *Polymer*, 2005, 46: 5149.
- [65] Derossi D. *Polymer Gels*. New York: Plenum Press, 1991,257.