



温敏智能纤维及其智能纺织品的研发

The research and development of Temperature Sensitive Fiber and Intelligent textile

目录

CONTENTS

01

简介

Brief Introduction

02

基本概念

Basic Conception

03

分类

Classified

04

实际应用

Practical Application

05

未来展望

Future Prospect

06

保温材料

Thermal Insulation
Materials

PART
ONLINE

简介

温敏性高分子材料是指对温度刺激具有响应性的智能高分子材料。热敏性高分子中常含有醚键，取代的酰胺、羟基等官能团，如聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPA)、聚氧化乙烯醚 (PEO)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 等。其中，N-异丙基丙烯酰胺 (NIPA) 类聚合物由于其广阔的应用前景，成为当前热敏性高分子材料研究的热点。

温度敏感类材料



1965年Heskins发现聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm)水溶液在很窄的温度范围内溶解度会发生显著变化,而且高温时溶解度降低,温度敏感性高分子材料成为功能材料界研究热点之一。温度敏感性高分子材料是指对温度有响应性具有较低临界溶解温度(lower critical solution temperature LCST)的一类高分子材料,如聚乙烯基异丁酰胺(PNVIBA)、聚氧化乙烯醚(PEO),聚乙烯吡咯烷酮(PVP),聚异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)等,由于分子的特殊结构—含有醚键,取代的酰胺、羟基等官能团,其水溶液被加热至较低临界溶解温度之上时,粒子体积发生收缩,溶解度骤降,水溶液分解成两相,宏观上呈现混浊,并且这种转变是具有可逆性的。这种温度敏感性聚合物已被用来制成凝胶、微球等,并广泛地应用于生物,化学药物释放,物相分离,医用生物高分子材料等领域。



温度敏感性高分子材料的研究背景

作为温度敏感性高分子的典型代表，聚N-异丙基丙烯酰胺近20年被广泛研究，由于其大分子侧链上同时具有亲水性的酰胺基 CONH- 和疏水性的异丙基 $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ ，使线型PNIPAAm的水溶液呈现出温度敏感特性。常温下，线型PNIPAAm溶解于水中形成均匀的溶液，当温度升高至LCST左右的某一温度时，以达到分离目的。尤其是阴离子型温敏水凝胶PNIPAAm分离不同分子量的化合物，分离效果很好，且被分离物的分子量越大分离效果越好。采用PNIPAAm作载体而建立的免疫分析方法具有均相免疫分析速度快和异相免疫分析灵敏度高的特点。

PART
TWO

**基本
概念**

基本概念

环境刺激响应的高分子材料

近年来，具有环境刺激响应的高分子材料越来越受到人们的关注。当受到外界环境刺激时，此类高分子材料会做出响应，例如膨胀 / 收缩、溶解 / 析出、亲水 / 疏水的改变等，因此有着极其广泛的应用。而这里提到的环境刺激，则可以分为物理和化学两类：物理刺激包括温度、光线、电场或磁场的改变；化学刺激则主要是 pH 值的变化。

温敏纺织材料

由于温度的控制极易实现，且当使用温度作为刺激方式时，响应的引发无需加入其他化学助剂，使得温敏高分子材料在众多的环境刺激响应高分子材料中脱颖而出目前研究最广泛的是具有低临界相溶温度的温敏高分子。

温敏纺织材料是指对环境温度刺激具有响应性的一种智能材料，通过物理或化学方法将其与纺织品结合，赋予传统织物新颖的功能和高经济附加值。近年来，温敏纺织品的发展迅速，在调温调湿、抗浸储水、香精缓释、生物医用等领域具有良好的应用前景，其工业化发展的方向是稳定性好、灵敏度高、可穿着性能良好、成本低。

低临界相溶温度的概念

低临界相溶温度
(LCST)



一定组成和压力下混合物从不相溶到相溶的临界温度随组成变化的极小值。低于该温度，混合物在任何组成下都能互溶成单一均相。

应用范围

由于温敏高分子所具有的特殊的温敏性能，使其在众多领域都具有广泛的应用。目前，研究者对其应用研究主要集中于生物、医药领域。由于一部分温敏高分子的LCST 位于室温和人体温度之间，因此其在纺织领域也具有潜在的应用价值，可以利用其制备具有拒水、保温、可调节透气性等多种功能的智能纺织材料。

分类

PART

THREE

分类

1、温敏高分子的分类

具有 LCST 的温敏高分子材料主要可分为 3 大类:

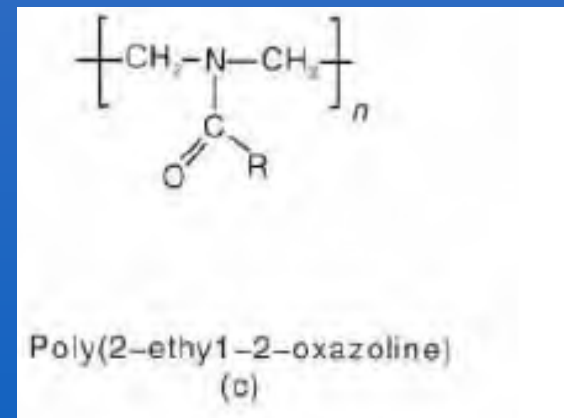
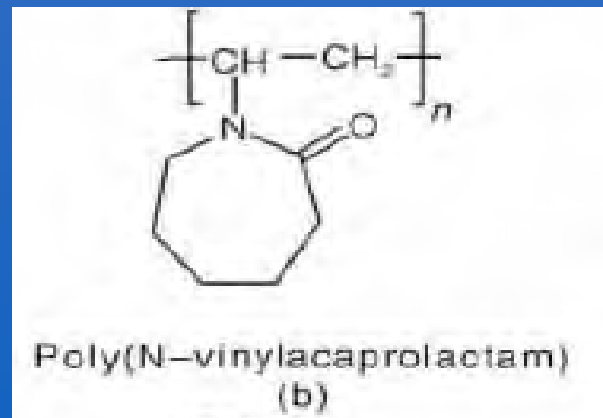
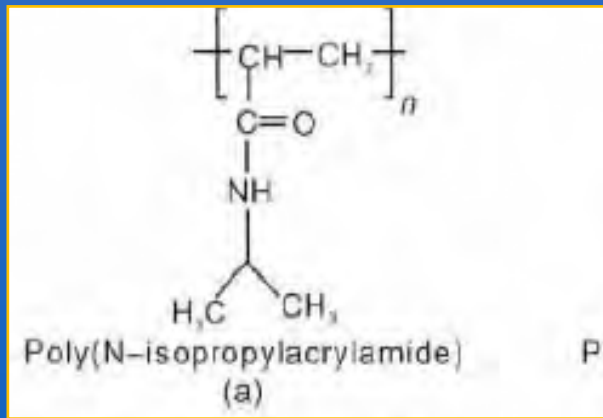
第 1 类是高分子链中含有酰胺基的高分子

第 2 类是高分子主链或侧链中含氧原子的高分子

第 3 类则是高分子链中含有磷原子的高分子

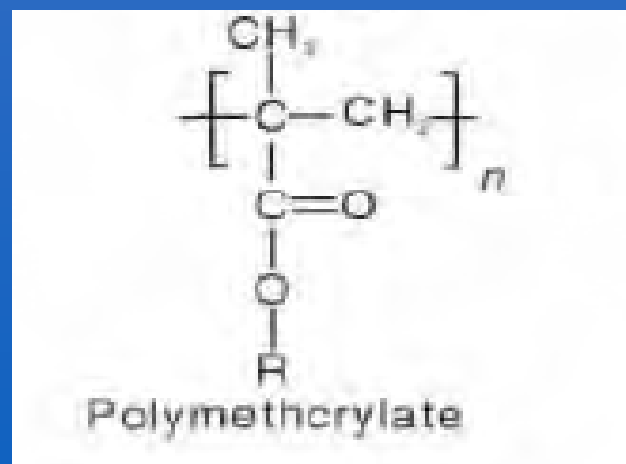
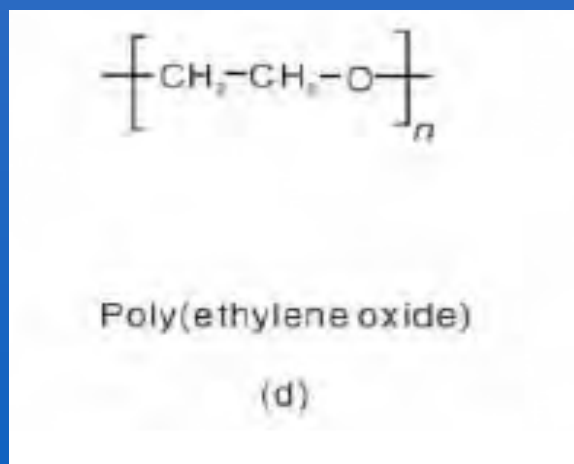
第一类温敏高分子

此类高分子链中含有酰胺基的高分子，例如聚(N - 异丙基丙烯酰胺)、聚(N - 乙烯基己内酰胺)、聚(2-乙基 - 2 - 恶唑啉)。其中聚(N - 异丙基丙烯酰胺)，简称 PNIPAAm，是目前研究最为广泛的一种温敏高分子。其 LCST 在 32 °C 左右，与人的体温相近，因此在生物医药领域具有广阔的应用前景。此外，PNIPAAm 的转变区域极窄(通常在 1 °C 内即由亲水、膨胀状态转变为疏水、收缩状态)，转变剧烈，且有一定程度的转变迟滞(在升温和降温过程中的转变温度存在差异)。其结构如下：



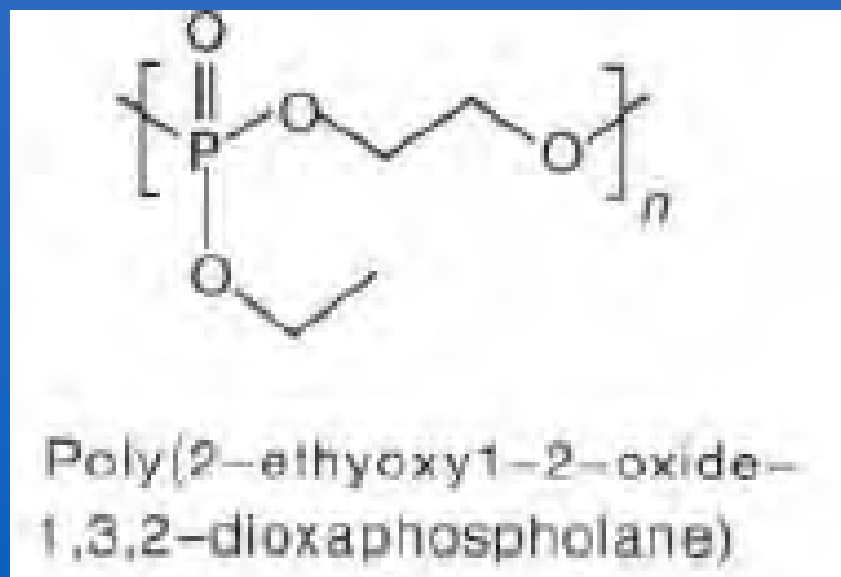
第二类温敏高分子

此类高分子主链或侧链中含氧原子的高分子，例如聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸酯等。与含酰胺基的温敏高分子相比，聚甲基丙烯酸酯类温敏高分子不存在转变迟滞，并且其玻璃化温度(T_g) 普遍较低，大多位于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。例如，侧链含两个乙氧基的2 - 甲基 - 2 - 丙烯酸 - 2-(2-甲氧基乙氧基) 乙酯(MEO₂MA)的 T_g 为 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ，在室温下呈胶状。而含酰胺基的温敏高分子，其 T_g 普遍较高，例如 PNIPAAm 的 T_g 为 $140\text{ }^\circ\text{C}$ ，室温下呈固态。因此无论是采用接枝还是涂覆方法，将具有较高 T_g 的温敏高分子引入纺织品，制备的智能纺织品手感都偏硬，舒适度较差。而聚甲基丙烯酸酯类温敏高分子由于 T_g 低于 $0\text{ }^\circ\text{C}$ ，应用其制备的智能纺织品手感柔软、舒适度高，在智能纺织品领域具有更好的应用前景。其结构如下：



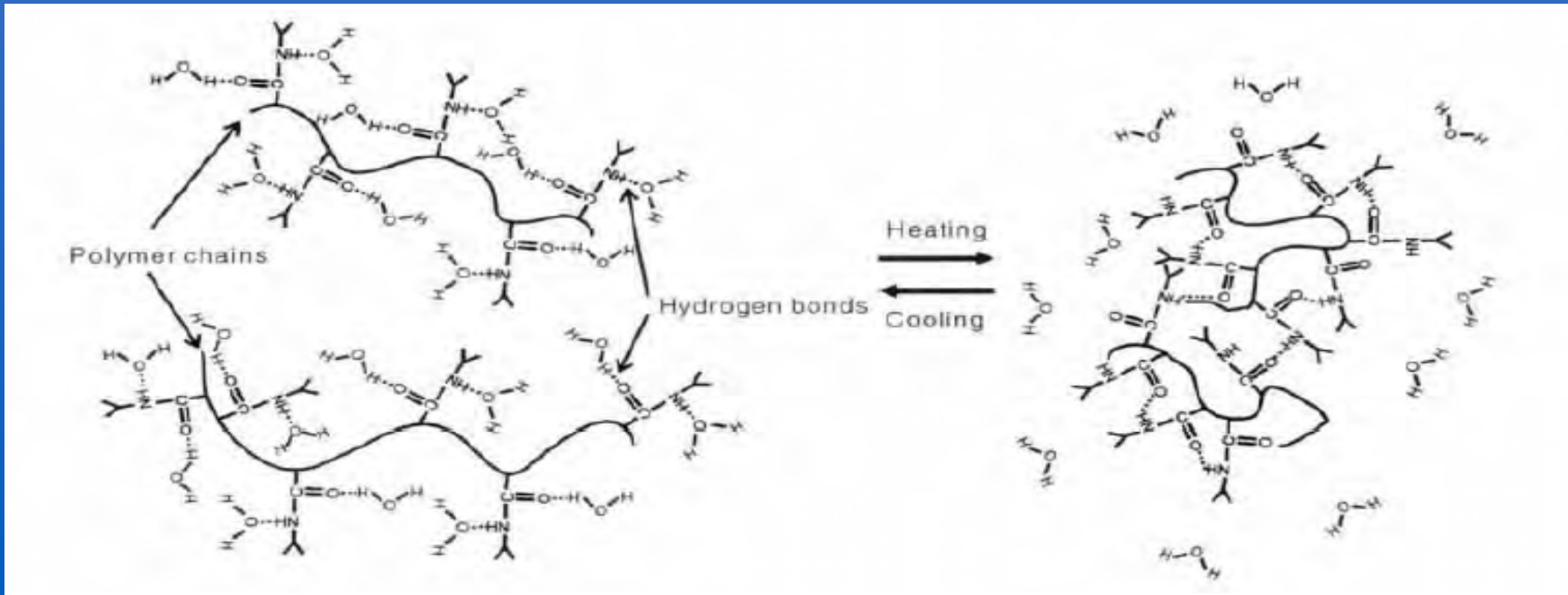
第三类温敏高分子

此类高分子链中含有磷原子的高分子，例如聚(2-乙氧基-2-氧-1,3,2-二氧磷杂环戊烷)，其转变温度为38℃，并且转变过程只有极小的迟滞。将聚氧乙烯和异丙基乙烯磷酸酯、磷酸乙基乙烯共聚，并利用该类温敏高分子包覆 Au 纳米颗粒。一方面温敏高分子可以提高 Au 纳米颗粒的稳定性，另一方面还能使其在水溶液中具有可逆的温度响应特性。通过改变共聚物中不同类型温敏高分子的比例，可根据实际用途需要来调节转变温度。其结构类型如下：



温敏高分子的相转变过程

温敏高分子材料最特殊的性质就是在升温过程中，高分子会经历由单一相到两相的相转变过程。以聚(2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯)，简称 PMEO_2MA 为例，其相转变过程如下图所示：当外界温度低于 LCST 时，水分子可以和 PMEO_2MA 中的羰基形成分子间氢键，从而导致 PMEO_2MA 吸水膨胀，并和水形成单一相；当外界温度超过其 LCST 时，原有的分子间氢键就会断裂，新的分子内氢键会在 PMEO_2MA 内部的羰基之间产生。伴随着分子间氢键的断裂和分子内氢键的形成，处于膨胀状态的 PMEO_2MA 会快速失水收缩，并与水分离，形成两相结构。



温敏高分子 LCST 的调控方法

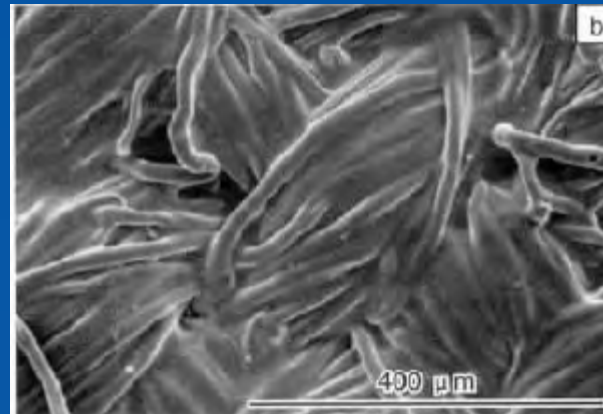
如何调节温敏高分子的 LCST 使其能够适应纺织品实际应用的需要是至关重要的。针对温敏高分子，共聚其他单体是最简单的调节其 LCST 的方法。由于温敏高分子的相转变是通过其高分子链由亲水性向疏水性的转变来实现的，因此若在聚合过程中加入其它亲水的单体，则共聚物的亲水性较原温敏高分子会增加。这将直接导致在升温过程中，温敏高分子由亲水向疏水的转变延迟，亦即 LCST 升高。同样，若引入其它疏水的单体，则共聚物的亲水性会降低，导致其 LCST 降低。对于具有不同 LCST 的温敏高分子，还可以通过在共聚过程中调节单体的配来实现 LCST 的调控。此外，尽管温敏高分子的分子量对 LCST 的影响不明显，但当分子量很小时，末端基会对 LCST 产生很大的影响。末端基对 LCST 的影响规律仅限于温敏高分子的分子量较小时才适用。随着分子量的增加，末端基的影响就会逐渐减弱。此外，温敏高分子所处的环境，例如水溶液中是否含有盐或其他溶剂，对其转变行为也会产生影响。

二、根据性能分类

随着材料科学的发展，人们对纺织品提出了更高的要求。纺织品作为人体皮肤与外界环境接触的介质，不仅要保暖、美观，还要具备保健治疗、保障安全等功能。其中响应型纺织品材料受到越来越广泛的关注，尤其是温敏纺织品，通过对外界温度的响应，织物的性质发生转变来帮助人体适应环境的剧烈变化。因此，可以根据不同的性能将温敏织物分成以下几类。

2.1 智能防水、抗浸织物

温敏高分子在水环境中，会吸水溶胀，呈水凝胶状态。如将温敏高分子引入织物表面，溶胀后的温敏高分子可以起到防水的作用。例如，将具有温敏性能的 N-叔丁基丙烯酰胺和丙烯酰胺的无规共聚物(Poly(NTBA-co-AAm)) 通过涂覆的方法，利用交联剂将温敏高分子固定于棉织物上。下图是原棉布和涂覆了 Poly(NTBA-co-AAm) 后的棉布 SEM 照片。通过 SEM 照片，可以清晰地观察到，涂覆后的棉布纤维，表面明显覆盖了一层温敏高分子。当浸入水中时，织物上的温敏高分子会吸水溶胀，将织物上的孔隙堵塞，阻止水分由织物表面向织物内部渗透，从而实现良好的抗浸、防水功能。而当温度升高超过其 LCST 时，由于温敏高分子的转变行为，其平衡膨胀率会减小。



除了涂覆的方法，接枝也是采用较多的制备温敏纺织材料的方法。例如，利用氩微波低温等离子体引发、紫外辐射聚合将 N - 异基丙烯酰胺(NIPA) 和 2 - 丙烯酰胺 - 2 - 甲基丙磺酸(AMPS) 的二元共聚物(P(NIPA /AMPS)) 接枝到超高相对分子质量聚乙烯(UHMWPE) 织物上。当温度超过该类织物 LCST 时，其溶胀比会突然减小，显示出温度响应特性。与此同时，吸水后的试样，其静水压会有极大的提高，显示出了极好的防水性能。

2.2 智能调温纺织品

当外界温度升高到超过温敏高分子的 LCST 时，温敏高分子会将水分子从其内部排出，从而导致其体积会随温度改变而发生剧烈的变化。基于此，温敏高分子还可实现织物的智能调温。例如，Mid 技术公司将温敏高分子和泡沫材料复合，研究开发了具有温度智能响应特性的潜水服 Smart Skin。与常规潜水服仅采用氯丁橡胶类泡沫材料不同，Smart Skin 的氯丁橡胶内侧加入一层温敏高分子材料和泡沫材料的复合材料。利用温敏高分子随温度变化体积改变的特点，控制织物中水的透过率，从而实现潜水服的温度调节。在常温下，该类智能潜水服的保暖性能和常规潜水服相近，但是在海水温度极低的情况下，该类基于温敏高分子的智能潜水服，具有更好的保暖性，对于体温的保护性能提升了 70%。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/035012244113011313>