

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

D01F 6/94 (2006.01)

D01F 11/16 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410049303.9

[45] 授权公告日 2007年7月4日

[11] 授权公告号 CN 1324174C

[22] 申请日 2004.6.9

[21] 申请号 200410049303.9

[73] 专利权人 香港理工大学

地址 香港九龙红磡

[72] 发明人 胡金莲 杨国荣 杨卓鸿 叶光斗

黄元华

[56] 参考文献

CN1563132 A 2005.1.12

审查员 鲁 鹏

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 高龙鑫 王 颖

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

一种由形状记忆聚氨酯制备的形状记忆纤维及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种由形状记忆聚氨酯制备的形状记忆纤维及其制备方法，所述形状记忆聚氨酯是由原料有机含羟基聚合物、扩链剂、二异氰酸酯、封端剂，其摩尔比为 1 : 1 - 3 : 2.4 - 4.8 : 0.8 - 1.6 制得。本发明提供的形状记忆纤维的制备方法包括步骤(1)：制备异氰酸酯过量的形状记忆聚氨酯；和步骤(2)：在步骤(1)得到的聚氨酯中加入封端剂，得到封端的形状记忆聚氨酯，经熔法纺丝制备得到形状记忆纤维。本发明提供的形状记忆纤维具有极宽的温度调节范围，其在弹性、强力以及形状记忆性能等方面表现出很好的实用性能，并且手感舒适，容易单独纺或与其它合成纤维、天然纤维混纺，在纺织服装、生物医用材料等领域有着广泛应用。

1.一种由形状记忆聚氨酯制备的形状记忆纤维，其特征在于，所述形状记忆聚氨酯是由以下原料制备得：

有机含羟基聚合物、扩链剂、二异氰酸酯、封端剂，其摩尔比为 1: 1-3: 2.4-4.8: 0.8-1.6。

2. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，有机含羟基聚合物包括聚酯二元醇、聚醚二元醇、或其混合物。

3. 根据权利要求 2 所述的形状记忆纤维，其特征在于，聚酯二元醇为聚己内酯二元醇。

4. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，所述封端剂为小分子醇、酚、肟或酯类物质。

5. 根据权利要求 4 所述的形状记忆纤维，其特征在于，所述封端剂为苯甲醇、邻羟基苯甲酸、丁酮肟或乙酰乙酸乙酯。

6. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，二异氰酸酯包括脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯或其混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，所述扩链剂包括 1, 4-丁二醇、1, 3-丙二醇、乙二胺、己二胺、乙二醇、双酚 A 或二羟甲基丙酸中的至少一种。

8. 根据权利要求 7 所述的形状记忆纤维，其特征在于，扩链剂为二羟甲基丙酸时，原料中还需包含三元胺。

9. 根据权利要求 8 所述的形状记忆纤维，其特征在于，所述三元胺包括三乙胺或三乙醇胺。

10. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，其中该纤维包含 30~50%重量的聚氨酯硬链段。

11. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，所述形状记忆纤维的形状记忆转变温度在 10℃~80℃。

12. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，所述形状记忆纤维的纤度为 20~80dtex、断裂强度 1.0~1.5CN/dtex、断裂伸长率为 100~400%。

13. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，该形状记忆纤维的纤维定型率为 90~100%，形状记忆保持恢复率为 90~100%。

14. 一种制备权利要求 1-13 任意一项形状记忆纤维的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(1) 制备异氰酸酯过量的形状记忆聚氨酯；

(2) 在步骤 (1) 得到的聚氨酯中加入封端剂，得到封端的形状记忆聚氨酯，经熔法纺丝制备得到形状记忆纤维。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，制备形状记忆聚氨酯方法包括溶液聚合法和熔融聚合法。

一种由形状记忆聚氨酯制备的形状记忆纤维及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种由形状记忆聚氨酯制备的形状记忆纤维及其制备方法，该形状记忆纤维具有优良的形状记忆性能，即该纤维能在高于形状记忆转变温度下改变形状，并在该纤维冷却到低于形状记忆转变温度时定型，该纤维在加热到高于形状记忆转变温度时能恢复原始形状。

背景技术

形状记忆聚合物是指具有初始形状，经形变固定后，可以通过加热等方法改变外部条件，使其恢复初始形状的高分子材料。形状记忆的利用方法是将改变的形状加热到高于形状记忆转变温度从而恢复原始状态。也就是说形状记忆聚合物定型于一定的模型变形于一定的温度变化。形状记忆聚氨酯具有形变恢复量大和热绝缘性，这些特性已被广泛地应用到各种商品中。具有形状记忆性的聚氨酯制作的泡沫材料已被广泛应用（日本公开特许公报平 2-113016，1990，三菱重工业株式会社）。这些发泡体可以在一定的形状要求下和一定的模型下被二次成型。成型的形状记忆聚合物在高于其形状记忆转变温度下但低于流变温度下改变形状，当聚合物以改变后的状态冷却到低于形状记忆转变温度时，改变的形状的就固定了。

PCT 国际申请公开 W001/07499，和中国专利申请公开 CN1361799A 公开了形状记忆聚氨酯或聚氨酯-脲聚合物的制备方法，其玻璃化转变温度在 20~100℃ 范围，聚氨酯软段单体采用聚硅氧烷大分子二元醇，单体成本较高，主要应用于医疗器材。另还有一些专利和文献报道聚氨酯基的形状记忆材料。另外，国际专利公报 W099/03863 和美国专利 No. 5393858 披露了生物稳定性聚氨酯的范围，它们在生物医用材料、密封材料、温控材料等领域有着广泛应用。

基于聚氨酯的纤维材料（氨纶）已广为人知，并出现了莱卡（Lycra）等

工业产品，这类纤维有着极为优异的弹性和强力，在服装、医疗保健用品等领域有着广泛应用。但到目前为止，尚只有一篇专利提到形状记忆纤维（美国专利 No. 5128197），在这篇专利里，发明者介绍了经由形状记忆纤维或其它纤维混纺得到的形状记忆织物，所发明的形状记忆纤维是以纤维的玻璃态温度作为形状记忆转变温度，通常其形状记忆转变温度低于 40℃，并且对于具体的形状记忆纤维的制备方法没有涉及。

发明内容

本发明的一个目的在于提供一种形状记忆纤维，该形状记忆纤维是由形状记忆聚氨酯制得。本发明所采用的形状记忆聚氨酯可以由以下原料制备得：有机含羟基聚合物、扩链剂、二异氰酸酯、封端剂，其摩尔比为 1：1-3：2.4-4.8：0.8-1.6。

本发明的另一目的在于提供一种制备上述形状记忆纤维的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 制备异氰酸酯过量的形状记忆聚氨酯；

(2) 在步骤 (1) 得到的聚氨酯中加入封端剂，得到封端的形状记忆聚氨酯，经熔法纺丝制备得到形状记忆纤维。

本发明提供的制备形状记忆纤维的方法可以采用有机含羟基聚合物、扩链剂、二异氰酸酯，按摩尔比 1：1-3：2.4-4.8 混合，制备异氰酸酯过量的形状记忆聚氨酯，再以封端剂封端，得到封端的形状记忆聚氨酯，经熔法纺丝制备聚氨酯形状记忆纤维。在纺丝过程中，封端二异氰酸酯受热分解，异氰酸酯基活化，生成含有部分脲基甲酸酯基、缩二脲交联体的形状记忆聚氨酯，制备得到形状记忆纤维。

用以制备形状记忆聚氨酯的原料中的有机含羟基聚合物包括聚酯二元醇、聚醚二元醇、或其混合物，其中聚酯二元醇优选为聚己内酯二醇。由聚己内酯二醇作为有机含羟基聚合物反应得到的聚氨酯具有更好的规整性和更高的软链段结晶，因此也表现出更好的形状记忆性能。

原料中的封端剂包括小分子醇、酚、脲或酯类物质，优选为丁酮脲、苯甲醇、邻羟基苯甲酸或乙酰乙酸乙酯。

原料中的二异氰酸酯包括脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯或其混合物。

原料中的扩链剂包括 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二胺、己二胺、乙二醇、双酚 A 或二羟甲基丙酸中的至少一种。

当本发明的形状记忆聚氨酯的合成过程中引入二羟甲基丙酸为扩链剂时, 优选采用三元胺中和二羟甲基丙酸并适当催化整个反应的进行, 由于二羟甲基丙酸和三元胺中和后, 形成强有力的化学键, 提高了纤维的强力和弹性。本发明采用的三元胺优选为三乙胺或三乙醇胺。

本发明提供的形状记忆纤维是以聚合物软链段的熔点为形状记忆转变温度, 具有极宽的温度调节范围, 这种纤维在形状记忆转变温度上具有良好的形状恢复功能, 即形状记忆功能。在高于形状记忆温度之上能恢复产生的各种变形即恢复其原始形状并同时保持其弹性。

所述的形状记忆纤维的形状记忆转变温度使该纤维在高于形状记忆转变温度时能改变形状, 并在纤维冷却到低于形状记忆转变温度时使其定型, 然后所述的纤维能在加热到高于形状记忆转变温度时恢复其原始形状。形状记忆纤维的形状记忆转变温度约在 10℃~80℃ 范围内。

本发明提供的形状记忆纤维具有的特点如下: 该形状记忆纤维包含 30~50% 重量的聚氨酯硬链段, 其形状记忆转变温度在 10℃~80℃ 之间, 形状记忆纤维的纤度为 20~80dtex、断裂强度 1.0~1.5CN/dtex、断裂伸长率为 100~400%; 纤维定型率为 90~100%。形状记忆保持恢复率为 90~100%。

本发明提供的制备形状记忆纤维的方法是采用熔法纺丝法将上述形状记忆聚氨酯制备成形状记忆纤维, 该熔法纺丝与其它纺丝方法相比较, 具有工艺路线短、设备简单、纺速高、成本较低等优点。对于聚合过程, 可以采用溶液聚合和熔融聚合两种方法制备封端的形状记忆聚氨酯, 然后在纺丝过程中, 封端的异氰酸根可以解封, 发生以脲基甲酸酯基、缩二脲为主的交联, 以提高纤维的耐热性能和改善纤维的普通弹性回复性能。

经本发明制备的形状记忆纤维在弹性、强力以及形状记忆性能等方面表现出很好的实用性能, 并且手感舒适, 容易单独纺或与其它合成纤维、天然纤维混纺, 在纺织服装、生物医用材料等领域有着广泛应用。

经形状记忆纤维织成的织物在正常的室温下也就是低于纤维的形状记忆转变温度时比较硬挺。织物无论在放置或长时间穿着时产生褶皱或变形，把该织物在空气或热水中加热到形状记忆转变温度以上，织物会比较容易的恢复到它所记忆的原始状态而消除产生的变形。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明的形状记忆纤维及其制备方法进行详细说明，这些实施例只用于对本发明作进一步说明，而无意于对本发明保护范围作限制。本发明的保护范围应以权利要求中限定的内容为准。本领域技术人员可以根据本发明的公开，对本发明的具体实例或参数等作各种改变以实施本发明，而不必付出创造性的劳动。因此，本发明的保护范围应当理解为包含这些常规的变化和改变。

本发明所用测试仪器：用 Pyris Diamond DSC 示差扫描量热仪进行热谱测量，样品量为 5mg 左右，升温和降温速率为 10°C/min。形状记忆性能测试采用带有温度调节的 Instron4466 测试。

实施例 1:

加 800g 的聚己内酯二醇 (PLACCEL240, Daciel Chemical Industries, LTD.) (分子量 4000, 已干燥), 1000 毫升二甲基甲酰胺 (溶剂) 和 240g 的二苯基甲烷二异氰酸酯于 3000 毫升、带机械搅拌、连接氮气通口的四口玻璃烧瓶中。通入干燥氮气, 机械搅拌, 保持在 80°C~90°C 温度下反应 4 个小时。然后依次加入 13.5g 二羟甲基丙酸和 45g 的 1,4-丁二醇作为扩链剂在保持 80°C~90°C 之间的条件下, 继续反应 2 小时。这反应过程中可加入少量的二甲基甲酰胺。然后加入 34.5g 苯甲醇, 继续反应一小时, 接着降低反应物的温度到 50°C, 加入 11g 的三乙胺以中和反应物中的羧基, 继续反应一小时。

由实施例 1 聚合得到的形状记忆聚氨酯除去溶剂后造粒得到聚氨酯粒料。该粒料采用真空烘箱干燥 24 小时 (干燥温度 45°C、真空度 0.05MPa), 除去水分, 用螺杆挤出方法纺丝。螺杆各区温度是: 一区 160-170°C、二区 160-170°C、三区 165-175°C、喷丝头组件 170-180°C。

喷丝孔直径 0.4 mm, 卷绕速度 350M/min, 卷绕丝在 45℃下拉伸 1.45 倍, 并在该温度下紧张处理 1 小时, 由此得到形状记忆纤维。本方法得到的形状记忆纤维纤度 50dtex/1F、断裂强度 1.5 CN/dtex、断裂伸长 100%。纤维形状记忆性能测试(采用加装温度调节的 Instron4466 测试仪测试): 纤维形状记忆转变温度为 62℃, 将 30 mm长的纤维在 77℃拉伸到 60 mm、定型 10min, 降温至 47℃冷却后松弛、量其长度为 54.0 mm, 定型率为 90.0%。升温至 77℃, 此时纤维迅速收缩到 30 mm, 恢复率为 100%。

实施例 2:

加 120g 的聚己内酯二醇 (PLACCEL240, Daciel Chemical Industries, LTD.) (分子量 4000, 已干燥), 12g 聚乙醇 (分子量 200, 已干燥), 300 毫升二甲基甲酰胺和 38g 的甲苯二异氰酸酯于 500 毫升、带机械搅拌、连接氮气通口的四口玻璃烧瓶中。通入干燥氮气, 机械搅拌, 保持在 80℃~90℃温度下反应 5 个小时。然后加入 8.1g 的 1,4-丁二醇作为扩链剂在保持 80℃~90℃之间的条件下, 继续反应 2 小时。这反应过程中可加入少量的二甲基甲酰胺。然后加入 6.3g 丁酮肟, 继续反应一小时。由实例 2 聚合得到的形状记忆聚氨酯除去溶剂后造粒得到聚氨酯粒料。

该粒料采用真空烘箱干燥 22 小时(干燥温度 48℃、真空度 0.05MPa), 除去水分, 用螺杆挤出方法纺丝。螺杆各区温度是: 一区 165-175℃、二区 165-175℃、三区 170-185℃、喷丝头组件 170-185℃。喷丝孔直径 0.3 mm, 卷绕速度 300M/min, 卷绕丝在 48℃下拉伸 1.5 倍, 并在该温度下紧张处理 1 小时, 由此得到形状记忆纤维。本方法得到的形状纤维纤度 25dtex/F、断裂强度 1.22CN/dtex、断裂伸长 176%。纤维形状记忆性: 纤维形状记忆转变温度为 50℃, 将 30 mm长的纤维在 65℃拉伸到 60 mm、定型 10min, 降温至 35℃冷却后松弛、量其长度为 59.5 mm, 定型率为 99.2%。再将该纤维升温至 65℃, 此时纤维迅速收缩到 30.5 mm, 恢复率为 98%。

实施例 3:

加 300g 的聚己内酯二醇 (PLACCEL240, Daciel Chemical

Industries, LTD.) (分子量 3000, 已干燥), 40g 聚丙醇 (分子量 200, 已干燥), 27g 1,4-丁二醇和 300g 的二异氰酸异佛尔酮于 1000 毫升、带机械搅拌、连接氮气通口的反应釜中。于 130℃ 反应 1 小时, 然后加入 100g 苯甲醇封端未反应的异氰酸酯, 继续在 130℃ 反应半小时, 得到熔融聚合的封端的形状记忆聚氨酯, 然后用螺杆挤出方法纺丝。螺杆各区温度是: 一区 175-180℃、二区 175-185℃、三区 180-195℃、喷丝头组件 180-195℃。喷丝孔直径 0.3 mm, 卷绕速度 300M/min, 卷绕丝在 48℃ 下拉伸 1.6 倍, 并在该温度下紧张处理 1 小时, 由此得到形状记忆纤维。本方法得到的形状纤维纤度 75dtex、断裂强度 1.45CN/dtex、断裂伸长 400%。纤维形状记忆性: 纤维形状记忆转变温度为 30℃, 将 30 mm 长的纤维在 45℃ 拉伸到 60 mm、定型 10min, 降温至 15℃ 冷却后松弛、量其长度为 57.0 mm, 定型率为 90.0%。再将该纤维升温至 55℃, 此时纤维迅速收缩到 30.3 mm, 恢复率为 99%。

实施例 4:

加 600g 的聚己内酯二醇 (PLACCEL240, Daciel Chemical Industries, LTD.) (分子量 2000, 已干燥), 300g 聚四氢呋喃二醇 (分子量 1000, 已干燥), 139g 1,6-己二胺和 308g 的 1,6-己二异氰酸酯于 2000 毫升、带机械搅拌、连接氮气通口的反应釜中。于 140℃ 反应 2 小时, 然后加入 110g 临羟基苯甲酸封端未反应的异氰酸酯, 继续在 140℃ 反应半小时, 得到熔融聚合的封端的形状记忆聚氨酯, 然后用螺杆挤出方法纺丝。螺杆各区温度是: 一区 175-180℃、二区 175-185℃、三区 180-195℃、喷丝头组件 180-195℃。喷丝孔直径 0.3 mm, 卷绕速度 300M/min, 卷绕丝在 48℃ 下拉伸 1.55 倍, 并在该温度下紧张处理 1 小时, 由此得到形状记忆纤维。本方法得到的形状纤维纤度 70dtex、断裂强度 1.48CN/dtex、断裂伸长 400%。纤维形状记忆性: 纤维形状记忆转变温度为 18℃, 将 30 mm 长的纤维在 33℃ 拉伸到 60 mm、定型 10min, 降温至 3℃ 冷却后松弛、量其长度为 59.5 mm, 定型率为 99.1%。再将该纤维升温至 33℃, 此时纤维迅速收缩到 30.0 mm, 恢复率为 100%。

实施例 5:

加 300g 的聚己内酯二醇 (PLACCEL240, Daciel Chemical Industries, LTD.) (分子量 3000, 已干燥), 80g 聚丙醇 (分子量 400, 已干燥), 18g 1,2-乙二胺和 178g 的二异氰酸异佛尔酮于 2000 毫升、带机械搅拌、连接氮气通口的反应釜中。于 130°C 反应 1 小时, 然后加入 43g 苯甲醇封端未反应的异氰酸酯, 继续在 130°C 反应半小时, 得到熔融聚合的封端的形状记忆聚氨酯, 然后用螺杆挤出方法纺丝。螺杆各区温度是: 一区 175-180°C、二区 175-185°C、三区 180-195°C、喷丝头组件 180-195°C。喷丝孔直径 0.3 mm, 卷绕速度 300M/min, 卷绕丝在 48°C 下拉伸 1.6 倍, 并在该温度下紧张处理 1 小时, 由此得到形状记忆纤维。本方法得到的形状纤维纤度 60dtex、断裂强度 1.42CN/dtex、断裂伸长 360%。纤维形状记忆性: 纤维形状记忆转变温度为 10°C, 将 30 mm 长的纤维在 25°C 拉伸到 60 mm、定型 10min, 降温至 -5°C 冷却后松弛、量其长度为 60.0 mm, 定型率为 100.0%。再将该纤维升温至 25°C, 此时纤维迅速收缩到 30.3 mm, 恢复率为 99%。

实施例 6:

加 800g 的聚己内酯二醇 (PLACCEL240, Daciel Chemical Industries, LTD.) (分子量 2000, 已干燥), 200g 聚四氢呋喃二醇 (分子量 1000, 已干燥), 66g 1,4-对苯二酚和 261g 的 2,4-甲苯二异氰酸酯于 2000 毫升、带机械搅拌、连接氮气通口的反应釜中。于 140°C 反应 2 小时, 然后加入 65g 苯甲醇封端未反应的异氰酸酯, 继续在 140°C 反应半小时, 得到熔融聚合的封端的形状记忆聚氨酯, 然后用螺杆挤出方法纺丝。螺杆各区温度是: 一区 175-180°C、二区 175-185°C、三区 180-195°C、喷丝头组件 180-195°C。喷丝孔直径 0.3 mm, 卷绕速度 300M/min, 卷绕丝在 48°C 下拉伸 1.55 倍, 并在该温度下紧张处理 1 小时, 由此得到形状记忆纤维。本方法得到的形状纤维纤度 50dtex、断裂强度 1.28CN/dtex、断裂伸长 300%。纤维形状记忆性: 纤维形状记忆转变温度为 40°C, 将 30 mm 长的纤维在 55°C 拉伸到 60 mm、定型 10min, 降温至 25°C 冷却后松弛、量其长度为 58.5 mm, 定型率为 95.0%。再将该纤维升

温至 55℃，此时纤维迅速收缩到 30.3 mm，恢复率为 99%。

实施例 7:

加 120g 的聚己内酯二醇 (PLACCEL240, Daciel Chemical Industries, LTD.) (分子量 4000, 已干燥), 30g 聚乙醇 (分子量 3000, 已干燥), 200 毫升二甲基甲酰胺和 25g 的甲苯二异氰酸酯于 500 毫升、带机械搅拌、连接氮气通口的四口玻璃烧瓶中。通入干燥氮气, 机械搅拌, 保持在 80℃~90℃温度下反应 5 个小时。然后依次加入 5.4g 二羟甲基丙酸和 9.2g 的双酚 A (分子量 228) 作为扩链剂在保持 80℃~90℃之间的条件下, 继续反应 2 小时。这反应过程中可加入少量的二甲基甲酰胺。然后加入 6.2g 乙酰乙酸乙酯, 继续反应一小时。接着降低反应物的温度到 50℃, 加入 6g 的三乙醇胺以中和反应物中的羧基, 继续反应一小时。由实例 7 聚合得到的形状记忆聚氨酯除去溶剂后造粒得到聚氨酯粒料。

该粒料采用真空烘箱干燥 22 小时(干燥温度 50℃、真空度 0.05MPa), 除去水分, 用螺杆挤出方法纺丝。螺杆各区温度是: 一区 170-175℃、二区 170-175℃、三区 175-185℃、喷丝头组件 175-190℃。喷丝孔直径 0.3 mm, 卷绕速度 300M/min, 卷绕丝在 50℃下拉伸 1.5 倍, 并在该温度下紧张处理 1 小时, 由此得到形状记忆纤维。本方法得到的形状记忆纤维纤度 75dtex/F、断裂强度 1.48CN/dtex、断裂伸长 136%。纤维形状记忆性: 纤维形状记忆转变温度为 80℃, 将 30 mm 长的纤维在 95℃拉伸到 60 mm、定型 10min, 降温至 65℃冷却后松弛、量其长度为 59.7 mm, 定型率为 99.5%。再将该纤维升温至 95℃, 此时纤维迅速收缩到 30.5 mm, 恢复率为 98%。