

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

D01F 6/94 (2006.01)

D01D 5/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410049347.1

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1283855C

[22] 申请日 2004.6.10

[21] 申请号 200410049347.1

[71] 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 范浩军 叶光斗 刘 岩

杨国荣

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 3 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种形状记忆纤维及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种形状记忆纤维及其制备方法，该形状记忆纤维是由形状记忆聚氨酯制成，所述聚氨酯由形成可逆相的组分(A)与形成固定相的组分(B)制备得到。所述形状记忆纤维的制备方法包括步骤(1)：用组分(A)和(B)制备聚氨酯，和步骤(2)：将步骤(1)制得的聚氨酯采用湿法纺丝制备方法而制得形状记忆纤维。本发明提供的形状记忆纤维本发明的形状记忆纤维具有以下特点：纤度高于 300dtex、断裂强度 1 ~ 1.5CN/dtex、断裂伸长 100% ~ 400%，其形变固定率 ≥90%，形变回复率 ≥90%；其可逆相的形变回复温度范围为 -10°C ≤ T_s ≤ 60°C，固定相的相转变温度高于 100°C；形变回复率达到亦达到 90% 以上。

1. 一种形状记忆纤维，其特征在于，所述形状记忆纤维是由形状记忆聚氨酯制备得，该聚氨酯又由形成可逆相的组分（A）与形成固定相的组分（B）制备得，组分（A）与（B）为：

（A）：

催化剂	0.01-0.20 重量份；
聚醚或聚酯二元醇	30-100 重量份；
芳香族或脂肪族二异氰酸酯	5-30 重量份；
溶剂	0-500 重量份；

（B）：

芳香族二异氰酸酯	5-100 重量份；
交联剂三羟基多元醇	0.1-2.0 重量份；
扩链剂短链脂肪族二元醇	2-30 重量份；
含羧基的短链脂肪族二元醇	0-10 重量份；
溶剂	0-200 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，聚氨酯固定相的质量百分含量为 20%-80%，可逆相的质量百分含量为 80%-20%。

3. 根据权利要求 2 所述的形状记忆纤维，其特征在于，固定相的质量百分含量为 20%-50%，可逆相的质量百分含量为 80%-50%。

4. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，其中聚氨酯中-NCO 与-OH 的克分子数比为 1.0-1.5。

5. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，聚醚或聚酯二元醇为结晶熔点温度范围在 10—60℃的二醇。

6. 根据权利要求 5 所述的形状记忆纤维，其特征在于，所述二醇为数均相对分子质量为 1000~4000 的聚己二酸乙二醇酯二醇或聚己二酸丙二醇酯二醇、数均相对分子质量为 1000~6000 的聚己二酸丁二醇酯二醇、数均相对分子质量为 1250~8000 的聚己内酯二醇、数均相对分子质量为 200~6000 的聚乙二醇、数均相对分子质量为 200~4000 的聚四氢呋喃二醇、或其组合。

7. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，芳香族或

脂肪族二异氰酸酯选自 2, 4-甲苯二异氰酸酯、4, 4' -二苯甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯、或其组合。

8. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，交联剂三羟基多元醇选自丙三醇、蓖麻油、三羟甲基丙烷或数均相对分子质量为 300 或 3000 的三官能度聚丙二醇中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，扩链剂为短链脂肪族二元醇，其选自 1, 4-丁二醇、1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇、乙二醇、1, 3-丙二醇或一缩二乙二醇中的至少一种。

10. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，含羧基的短链脂肪族二元醇为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸或酒石酸中的至少一种。

11. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，溶剂为二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、丙酮或甲乙酮中的至少一种。

12. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，可逆相的形变恢复温度在 -10℃～60℃ 之间，或固定相的玻璃化转变温度高于 100℃。

13. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，所述聚氨酯为无色至浅黄色粘稠状溶液，其质量百分比浓度为 15%～25% 重量。

14. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，催化剂为月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡或三亚乙基二胺中的至少一种。

15. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，该纤维的形变固定率和形变回复率均大于 90%。

16. 根据权利要求 1 所述的形状记忆纤维，其特征在于，该纤维的纤度大于 300dtex，强度 1.0-1.5CN/dtex，断裂伸长率 100-400%。

17. 一种制备权利要求 1 至 16 任意一项形状记忆纤维的方法，其包括下列步骤：

(1) 由组分 (A) 与 (B) 制备聚氨酯：

(1) a, 使包括 0-500 重量份溶剂、0.01-0.2 重量份催化剂、30-100 重量份聚醚或聚酯二元醇、5-30 重量份芳香族或脂肪族二异氰

酸酯在反应器中反应，得到含有可逆相结构的聚氨酯预聚物；

(1) b，加入包括 5-70 重量份芳香族二异氰酸酯、2-30 重量份短链脂肪族二元醇、0-10 重量份含羧基的短链脂肪族二元醇和 0.1-2.0 重量份交联剂三羟基多元醇，继续反应，加入 0-200 重量份溶剂调整浓度和粘度，获得包含可逆相和固定相的具有嵌段结构的形状记忆聚氨酯溶液；

(2) 将步骤(1)制得的聚氨酯采用湿法纺丝制备方法而制得形状记忆纤维。

18. 根据权利要求 17 所述的制备方法，其特征在于，步骤(1)a 的反应在 40-100℃的温度下进行，反应时间为 30 分钟至 6 小时。

19. 根据权利要求 18 所述的制备方法，其特征在于，步骤(1)a 的反应在 60-85℃的温度下进行，反应时间为 2-3 小时。

20. 根据权利要求 17 所述的制备方法，其特征在于，步骤(1)b 的反应是在 50-70℃的温度下进行的。

21. 根据权利要求 17 所述的制备方法，其特征在于，在步骤(1)b 中，在 50-60℃下加入 5-70 重量份芳香族二异氰酸酯、2-30 重量份扩链剂短链脂肪族二元醇及 0-10 重量份含羧基的短链脂肪族二元醇、0.1-2.0 重量份交联剂三羟基多元醇，然后控温 55-70℃，反应 3-4 小时。

一种形状记忆纤维及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种形状记忆纤维及其制备方法，尤其涉及由形状记忆聚氨酯所制得的形状记忆纤维以及该纤维的制备方法。

背景技术

形状记忆材料目前处于起步研究阶段，国内外发表了少量基础研究和综述文章，提出在纺织、生物医学材料、包装材料、工业密封材料等领域的各种用途。在纺织领域主要用途包括（1）用作织物的功能性涂层和功能性整理以获得防水、透气性织物，如运动服，军用作战服，登山服，帐篷等。（2）利用聚氨酯的形状记忆功能，调整好合适记忆触发温度用于服装衬布（袖口，领口等），使其具有良好的抗皱和耐磨等性能，当其在使用过程中产生的皱痕可以通过升高温度使其恢复原来的形状。（3）利用聚氨酯的形状记忆功能，可以作矫形、保形用品如涂层绷带、乳罩、腹带等。

但是，由于目前还没有形状记忆纤维纺织加工具有形状记忆功能的织物，故其应用主要是通过在织物/非纺织物上层压聚氨酯膜或涂饰聚氨酯涂层来赋予织物以形状记忆特征。如日本专利（公开号252353/1986）公开了由形状记忆树脂、形状记忆粘合剂和无纺布通过层压制备形状记忆织物的方法。美国专利（US5,5098,776/1992；US5,128,197/1992）亦公开了一种形状记忆织物的制备方法，这种织物是由天然纤维/合成纤维和一层具有形状记忆的聚合物粉末组成，二者之间通过粘接剂粘接，聚合物粉末和粘合剂也可先用合适的溶剂溶解，然后通过辊压至织物的纤维之间或表面形成一层薄而平滑的薄膜，这种织物具有合适的形状记忆触发温度，用于服装衬布（袖口，领口等）、包带，具有良好的抗皱和耐磨等性能，在使用过程中产生的皱痕可以通过升高温度使其恢复原来的形状。另据日本三菱重工业公司报

导其形状记忆聚氨酯涂层织物“Azekura”不仅可以防水透气，而且其透湿气性可以通过体温加以控制，达到调节体温的作用 [Moisture permeation controllable fabric by temperature. JTN. International, 1992, 455: 44] 。

从目前研究的情况看，形状记忆织物仅通过后整理的办法，其工艺复杂，也很难解决形状记忆织物界面粘接不良 [Sundaram Krishnan, Stoneham Mass. Water-proof breathable fabric laminates and methods for producing same. USA Pat. 5, 283, 112. Feb. 1, 1994] 、形状记忆温度不够精确 [吴嘉民，姜智国，汪德春等. 形状记忆聚氨酯，化工新型材料. 2002, 30(11):31~34] 、形变恢复力弱 [Abrahamson, Erik R; Lake, Mark S. Shape memory mechanics of an elastic memory composition resin. J. Intelligent material systems and structure. Vol 14 (10), Oct. 2003, : 623~632] 等缺陷。解决这些问题的最好方法是纤维本身具有形状记忆特性。

从目前查阅到的文献资料还发现，研究的形状记忆聚氨酯用作片材和涂饰剂研究较多，而该材料最有希望的、最重要的应用主要在生物医学、纺织服饰、玩具、包装、国防军工等领域。如领带、腹带、服饰衬里、乳罩等，牙科矫形器、骨科矫形器、绷带，运动服、军用作战服、登山服、帐篷，人造头发等，这些材料大都以纤维或织物的形式使用。而目前除镍-钛合金纤维有研究报导外，其它形状记忆纤维，包括形状记忆聚氨酯纤维均未见国内外有研究报导。由于传统的氨纶不具有形状记忆特性，而目前的形状记忆聚氨酯不具有良好的纺丝性。为了克服现有技术的缺点，本发明人在进行了深入的研究和大量的试验基础上开发了一种嵌段结构的形状记忆聚氨酯，并通过本领域共知的湿法纺丝工艺制备出了形状记忆纤维。该形状记忆纤维的获得从根本上克服因层压等后整理办法带来的工艺复杂，界面粘接不良，形状记忆温度不够精确和形变恢复力弱等缺陷。

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

由形状记忆聚氨酯制备得到，所述聚氨酯可以由形成可逆相的组分（A）与形成固定相的组分（B）制备得，其中组分（A）和（B）为：

（A）：

催化剂	0.01-0.20 重量份
聚醚或聚酯二元醇	30-100 重量份
芳香族或脂肪族二异氰酸酯	5-30 重量份
溶剂	0-500 重量份

（B）：

芳香族二异氰酸酯	5-100 重量份
交联剂三羟基多元醇	0.10-2.00 重量份
扩链剂短链脂肪族二元醇	2-30 重量份
含羧基的短链脂肪族二元醇	0-10 重量份
溶剂	0-200 重量份

本发明的另一目的在于提供一种上述形状记忆纤维的制备方法，其包括下列步骤：

- (1) 由上述组分（A）与组分（B）制备形状记忆聚氨酯；
- (2) 将步骤（1）中得到的聚氨酯通过湿法纺丝方法制备出形状记忆纤维。

上述制备方法具体为：

(1) 由组分（A）与组分（B）制备形状记忆聚氨酯：

(1) a, 使包括 0.01-0.20 重量份催化剂、30-100 重量份聚醚或聚酯二元醇、5-30 重量份芳香族或脂肪族二异氰酸酯、0-500 重量份溶剂的可逆相组分在反应器中反应，得到含可逆相结构的聚氨酯预聚物；

(1) b, 加入包括 5-70 重量份芳香族二异氰酸酯、2-30 重量份扩链剂短链脂肪族二元醇、0-10 重量份含羧基的短链脂肪族二元醇和 0.10-2.00 重量份交联剂三羟基多元醇，继续反应，加入 0-200 重量份溶剂调整粘度和浓度，获得包含可逆相和固定相的具有形状记忆特性的聚氨酯。

(2) 将步骤(1)中得到的聚氨酯通过湿法纺丝方法制备出形状记忆纤维。

通过上述方法制备的形状记忆聚氨酯为一种由固定相(也称硬段相)和可逆相(也称软段相)组成的嵌段聚氨酯，其中固定相有很好的耐热性，可逆相具有 $-10^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 形变回复温度(T_s)，固定相有高于 100°C 的玻璃化转变温度(T_{gh})或结晶熔融温度(T_{mh})，当环境温度高于 T_s 时，可逆相在外力作用下产生高弹形变，而此时由于固定相的相态转变温度较高，仍处于玻璃态或结晶态，起着支撑的作用，在形变回复过程中提供所需的弹性恢复力。当环境温度再降至 T_s 以下时，由于处于玻璃态的可逆相的强力比此时固定相的弹性恢复力要高，形变在外力卸载后仍被“冻结”而固定下来；当环境温度上升到 T_s 以上时，可逆相处于柔性状态，抵制固定相弹性恢复力的因素被消除，聚合物由于固定相的弹性回复而回复到初始状态。因此该嵌段结构的聚氨酯及由其制得的纤维具有良好的形状记忆特性。

本发明的形状记忆纤维，除具备一般纤维的优良特性如弹性、强度、延伸性和力学性能外，还具有良好的形状记忆特性，既可单织也可和其它天然或合成纤维混织制备多种具有形状记忆功能的纺织品，在生物医学、新颖纺织服饰、玩具、包装、国防军工等领域具有广阔的应用前景，呈现显著的社会和经济效益。

本发明提供的形状记忆纤维所使用的聚氨酯的可逆相和固定相之间的比例可以在较宽的范围内变化，没有特定的限制。但是为了更好地实现本发明的目的，以固体含量为基准计，优选固定相的质量百分含量是20%-80%，可逆相的质量百分含量是80%-20%；更优选固定相的质量百分含量是20%-50%，可逆相的质量百分含量是80%-50%。在本发明的另一种优选的实施方式中，嵌段形状记忆聚氨酯中-NCO与-OH的克分子数比为1.0~1.5。

优选地，本发明所用的水基嵌段形状记忆聚氨酯为无色至淡黄色粘稠状液体，其质量百分比浓度为15%-25%，且具有明显的两相结构，优选其中形变回复温度(T_s)在 $-10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 之间，固定相的玻璃化转变温度(T_{gh})高于 100°C 。薄膜的形变固定率和形变回复率均在90%以上。

本发明形状记忆聚氨酯的可逆相合成中所用的催化剂可以是能够促进可逆相组分的异氰酸酯基与醇羟基之间的反应的任何物质，优选有机锡、有机锗、有机锌化合物或多元叔胺，特别优选月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡或三亚乙基二胺、或其组合。

聚醚或聚酯二元醇优选为结晶熔点温度范围在10—60℃的二醇，如聚己二酸乙二醇酯二醇(PHEP)、聚己二酸丁二醇酯二醇(PHB)、聚己内酯二醇(PCL)、聚乙二醇(PEG)和/或聚四氢呋喃二醇(PTMG)中的至少一种，特别优选数均相对分子质量为1000~4000的聚己二酸乙二醇酯二醇(PHEP)、数均相对分子质量为1000~6000的聚己二酸丁二醇酯二醇(PHB)、数均相对分子质量为1250~8000的聚己内酯二醇(PCL)、数均相对分子质量为200~6000的聚乙二醇(PEG)、数均相对分子质量为200~4000的聚四氢呋喃二醇(PTMG)、或其组合。

芳香族或脂肪族二异氰酸酯优选为2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)中的至少一种。

交联剂三羟基多元醇优选为丙三醇、蓖麻油、三羟甲基丙烷或聚丙二醇(PPG-303、PPG-330，其数均相对分子质量分别为300和3000)中的至少一种。

扩链剂优选为短链脂肪族二元醇，例如1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,2-乙二醇、1,3-丙二醇或一缩二乙二醇中的至少一种，更优选1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇或一缩二乙二醇、或其组合。

含羧基的短链脂肪族二元醇优选为二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸或酒石酸中的至少一种。

有机溶剂优选为二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、丙酮或甲乙酮中的至少一种。

本发明的嵌段形状记忆纤维的制备方法包括步骤(1)制备形状记忆聚氨酯和步骤(2)通过湿法纺丝制备形状记忆纤维，其中制备聚氨酯时，一般为先合成可逆相，再合成固定相，步骤(1)可由上述组分(A)和(B)制备聚氨酯，其包括下列两步骤：

(1) a, 使包括 0~500 重量份溶剂、0.01~0.20 重量份催化剂、30~100 重量份聚醚或聚酯二元醇、5~30 重量份芳香族或脂肪族二异氰酸酯在反应器中反应，得到含有可逆相结构的聚氨酯预聚物；

(1) b, 加入包括 5~70 重量份芳香族二异氰酸酯、2~30 重量份扩链剂短链脂肪族二元醇、0~10 重量份含羧基的短链脂肪族二元醇和 0.10~2.00 重量份交联剂三羟基多元醇的固定相组份，继续反应，获得包含可逆相和固定相的具有嵌段结构的聚氨酯，加入 0~200 重量份的溶剂调节至 15~25% 的质量百分比浓度。

优选地，步骤(1)a 的反应在搅拌下、带有回流冷凝器的反应釜中，在温度 40~100℃ 下，优选 60~85℃ 下进行。反应时间取决于反应温度和具体的反应进程，一般为 30 分钟至 6 小时，最优选为 2~3 小时。

优选地，在步骤(1)b 的继续反应是在室温至 85℃ 的温度下进行的。更优选地，继续反应是在 50~70℃ 的温度下进行的。在一种优选的实施方式中，其中在步骤(1)b 中，固定相组份是分次加入的，并且在相同或不同的温度下反应时间相同或不同。更优选地，在步骤(1)b 中，在 50~60℃ 下加入 5~70 重量份芳香族二异氰酸酯、5~30 重量份扩链剂短链脂肪族二元醇及 0~10 重量份含羧基的短链脂肪族二元醇、0.10~2.00 重量份交联剂三羟基多元醇，然后控温 55~70℃，反应 3~4 小时。

优选地，步骤(1)中的溶剂为极性有机溶剂，如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、丙酮或甲乙酮等。

本发明的形状记忆纤维具有以下特点：纤度高于 300dtex、断裂强度 1~1.5 CN/dtex、断裂伸长 100%~400%，其形变固定率 ≥90%，形变回复率 ≥90%。

与现有技术的聚氨酯纤维或形状记忆织物相比，本发明的嵌段结构聚氨酯形状记忆纤维在结构和性能上都有显著的特点：

(1) 结构特点：

引入了明显的两相结构(嵌段结构)，其中可逆相的形变回复温度范围为 $-10^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 60^{\circ}\text{C}$ ，固定相的相转变温度高于 100℃。

(2) 性能特点：

嵌段结构的聚氨酯及其纤维除具备纤维的一般特性外，还具有形状记忆的智能特征。

当环境温度高于 T_s 时，可逆相在外力作用下产生高弹形变，当环境温度再降至 T_s 以下时，形变在外力卸载后被“冻结”而固定下来，且其形变固定率大于 90%；当环境温度再上升到 T_s 以上时，聚合物又回复到初始状态；其形变回复率达到亦达到 90% 以上。

本发明的创新之处在于：(1)首次发明了利用形状记忆聚合物制造纤维的方法；(2)所制备的纤维具有明显的形状记忆智能特征，增加了智能纤维的种类，拓宽了形状记忆聚合物的应用领域。

下面通过具体的实施例对本发明进行更加具体的描述。有必要在此指出的是，这里的实施例只用于对本发明作进一步说明，丝毫不能理解为对本发明保护范围的限制，本领域的技术人员可以根据本发明的内容，在不超出本发明的保护范围的情况下对本发明的内容做出一些非本质的和其它方面的改进和调整。

但有几点要说明：

(1) 本发明所涉及的原料均为已工业化原料，使用前需经脱水处理；所使用的合成设备亦为常用工业聚氨酯的合成设备，所使用的湿法纺丝工艺及设备亦采用传统的湿法纺丝工艺及设备。

(2) 与常见的用于制备氨纶的聚氨酯相比，本发明所提供的嵌段聚氨酯，在结构上存在的差别是设计了明显的两相结构(嵌段结构)，其可逆相在 $-10\sim60^\circ\text{C}$ 范围内具有一明显的形变回复温度，使聚氨酯和纤维具有明显的形状记忆特征。

(3) 由于结构上的特殊性，故本实验提供的合成工艺采用分步合成法，一般先合成可逆相嵌段，再合成固定相嵌段。合成方法主要为溶液聚合法，溶剂为极性的有机溶剂，如二甲基甲酰胺，二甲基乙酰胺，二甲基亚砜、丙酮和甲乙酮等。

(4) 聚氨酯嵌段结构的相态分析和可逆相、固定相的相转变温度采用热分析仪 DSC 或 DMA(PE 公司)进行测试；聚氨酯薄膜和纤维的形状记忆特性采用采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试，方法如下：先将长为 L 的样品条在恒速和温度 T_1 ($T_1=T_s+15^\circ\text{C}$) 下拉

至规定形变 ϵ_m ($\epsilon_m=100\%, 200\%$)，保持外力，维持形变，将样品冷却至温度 T_u ($T_u=T_s-15^\circ\text{C}$)，去除外力，形变固定为 ($\epsilon_m-\epsilon_u$)；再将样品再加热至 T_u ，维持 10 分钟，获得形变回复 ϵ_r ，其工作示意图见附图。

形变固定率和形变回复率可用下式计算：

$$\text{形变固定率} = \epsilon_u / \epsilon_m \times 100\% ; \text{ 形变回复率} = \epsilon_r / \epsilon_m \times 100\%$$

附图说明

图 1 为测试聚氨酯形状记忆特性的工作示意图。

具体实施方式

以下对本发明的形状记忆纤维及其制备方法作更加具体的描述，通过这些描述，本发明的特点和优点将更加清楚地表现出来。其中所述原料均为工业化产品，设备为通用聚氨酯的生产设备和氨纶湿法纺丝设备，所述的原料份数除特别说明外，均为重量份数。

实施例

实施例 1

将可逆相组份月桂酸二丁基锡 0.02 千克、聚己内酯二醇(数均相对分子质量 3000) 60 千克、2,4-甲苯二异氰酸酯 6.96 千克、二甲基甲酰胺 400 千克加入 1000L 带有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应釜中，于温度 70-80℃下反应 2 小时。然后降温至 50~55℃，加入固定相组份 1,4-丁二醇 5.4 千克、三羟甲基丙烷 0.1 千克、4,4' -二苯甲烷二异氰酸酯 20 千克及二羟甲基丙羧 1.34 千克，控温 55-60℃，反应 3-4 小时后，加入丙酮 131 千克，调节粘度，获得无色至淡黄色、粘稠状聚氨酯。

经理论计算，在本实施例中所得聚氨酯的-NCO:-OH = 1:1.27；固定相的质量百分含量为 37.1%，可逆相的质量百分含量为 62.9%；其质量百分含量为 15%；可逆相的结晶熔点温度和固定相的玻璃化转变温度采用 PE 公司的 DSC 热分析仪测试分别为 48℃ 和 147℃；薄膜的形状

记忆特性采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试，其形变固定率为 96.4%，形变回复率为 94.1%。

将所得聚氨酯溶液制备的初生纤维在室温下晾干，但不进行后拉伸和定型处理，所得纤维的纤度 360 dtex，强度 1.36 CN/dtex，断裂伸长 235%。纤维的形变固定率为 95.1%，形变回复率为 95.4%。

实施例 2

将辛酸亚锡 0.01 克、聚己内酯二醇(数均相对分子质量 4000) 24 克、聚己二酸乙二醇酯二醇(数均相对分子质量 1000) 6 克、六亚甲基二异氰酸酯 5.0 克，二甲基乙酰胺 100 克加入 250mL 带有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应瓶中，于温度 65~70℃ 下反应 2 小时。然后降温至 55~60℃，加入 1,4-丁二醇 1.0 克、一缩二乙二醇 1.0 克、蓖麻油 2.0 克、4,4' -二苯甲烷二异氰酸酯 11.96 克及二羟甲基丁羧 1.48 克，控温 60~65℃，反应 3 小时后，加入甲乙酮 57 克调节粘度，获得淡黄色、粘稠状聚氨酯。

经过理论计算，在本实施例中所得聚氨酯的-NCO : -OH = 1.5:1.0；固定相的质量百分含量为 50.0%，可逆相的质量百分含量为 50.0%；其质量百分含量为 25%；可逆相的结晶熔点温度和固定相的玻璃化转变温度采用 PE 公司的 DSC 热分析仪测试分别为 44℃ 和 139℃；薄膜的形状记忆特性采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试，其形变固定率为 95.2%，形变回复率为 94.3%。

将得到的聚氨酯溶液，用二甲基乙酰胺调整聚合物含量为 15%。纺丝条件是喷丝孔直径 0.15 mm、孔数 40，计量泵 0.6 cc/r。纺丝溶液温度 40~55℃、凝固介质为水、凝固浴温度 30~40℃、纺丝速度 10~15 M/min、浴中拉伸 2.0 倍。所得纤维经萃取除去纤维中所含溶剂后，在 20~25℃ 下晾干，并于 65~70℃ 下拉伸 1.5 倍定型 6~8 分钟，得到聚氨酯形状记忆纤维。

该纤维的力学性能和延伸性等采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试，其纤维该纤维纤度 369 dtex，强度 1.0CN/dtex，断裂伸长 228.3%。纤维的形状记忆特性采用实施例 1~4 的方法测试，其形变固定率为 95.2%，形变回复率为 96.9%。

实施例 3

将三亚甲基二胺 0.02 千克、聚己二酸丁二醇酯二醇(数均相对分子质量 4000) 85 千克、聚乙二醇(数均相对分子质量 600) 15 千克、异佛尔酮二异氰酸酯 10.45 千克, 二甲基亚砜 375 千克加入 1000L 带有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应釜中, 于温度 78~80℃ 下反应 2~3 小时。然后降温至 55~60℃, 加入 1,6-己二醇 2.36 克、丙三醇 1.125 千克、4,4' -二苯甲烷二异氰酸酯 10.21 千克及酒石酸 1.5 千克, 控温 60~65℃, 反应 3 小时后, 降温至 30~40℃, 获得无色、粘稠状聚氨酯。

经过理论计算, 在本实施例中所得聚氨酯的-NCO : -OH = 1.0:1.0; 固定相的质量百分含量为 20.0%, 可逆相的质量百分含量为 80.0%; 其质量百分含量为 25%; 可逆相的结晶熔点温度和固定相的玻璃化转变温度采用 PE 公司的 DSC 热分析仪测试分别为 52℃ 和 144℃; 薄膜的形状记忆特性采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试, 其形变固定率为 92.2%, 形变回复率为 94.3%。

将所得的聚氨酯/二甲基甲酰胺溶液, 用二甲基甲酰胺调解聚合物含量为 15%。纺丝条件是喷丝孔直径 0.15 mm、孔数 25, 计量泵 0.6 cc/r。纺丝溶液温度 60℃、凝固介质为水、凝固浴温度 30~40℃、纺丝速度 8~12 M/min、浴中拉伸 1.5~2.5 倍。所得纤维经萃取除去纤维中所含溶剂后, 在室温下晾干, 并于 60℃ 下拉伸 1.3 倍定型 8 分钟, 得到聚氨酯形状记忆纤维。

该纤维的力学性能和延伸性等采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试, 其纤维纤度为 315 dtex, 强度为 1.26 CN/dtex, 断裂伸长为 190.1%。纤维的形状记忆特性采用实施例 1-3 的方法测试, 其形变固定率为 94.2%, 形变回复率为 95.3%。

实施例 4

将月桂酸二丁基锡 0.02 千克、聚己二酸乙二醇酯二醇(数均相对分子质量 6000) 15 千克、聚四氢呋喃二醇 20 千克(数均相对分子质量 1000)、2,4-甲苯二异氰酸酯 7.5 千克, 二甲基甲酰胺 200 千克加入 300L 带有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应釜中, 于温度 75~80℃ 下反

应 2 小时。然后降温至 50~55℃，加入 1, 4-丁二醇 4.0 千克，聚丙二醇 (PPG303, 数均相对分子质量 300) 3.0 千克、乙二醇 0.6 千克、4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯 19.1 千克及二羟甲基丙酸 2.5 千克，控温 65~70℃，反应 2.5 小时后加入甲乙酮 85 千克调节粘度，获得淡黄色、粘稠状聚氨酯溶液。

经过理论计算，在本实施例中所得聚氨酯的-NCO : -OH = 1:1.15；固定相的质量百分含量为 40.7%，可逆相的质量百分含量为 59.3%；其质量百分含量为 20%；可逆相的结晶熔点温度和固定相的玻璃化转变温度采用 PE 公司的 DSC 热分析仪测试分别为 47℃ 和 154℃；薄膜的形状记忆特性采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试，其形变固定率为 96.2%，形变回复率为 97.8%。

将得到的聚氨酯溶液，用二甲基甲酰胺溶液调整聚合物含量为 17~20%。纺丝条件是喷丝孔直径 0.15 mm、孔数 40，计量泵 0.6~0.8 cc/r。纺丝溶液温度 55~60℃、凝固介质为水、凝固浴温度 30~35℃、纺丝速度 8~10 m/min、浴中拉伸 1.5~2.0 倍。所得纤维经萃取除去纤维中所含溶剂后，在 18~25℃ 下晾干，并于 65℃ 下拉伸 1.5 倍定型 8~10 分钟，得到聚氨酯形状记忆纤维。

该纤维的力学性能和延伸性等采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试，其纤维该纤维纤度 375 dtex，强度 1.29CN/dtex，断裂伸长 258.3%。纤维的形状记忆特性采用实施例 1~3 的方法测试，其形变固定率为 95.8%，形变回复率为 96%。

实施例 5

将可逆相组份月桂酸二丁基锡 0.02 千克、聚己内酯二醇 (数均相对分子质量 3000) 60 千克、聚四氢呋喃二醇 20 千克 (数均相对分子质量 2000)、4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯 12.5 千克、二甲基亚砜 500 千克加入 1000L 带有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应釜中，于温度 75~80℃ 下反应 2 小时。然后降温至 50~55℃，加入固定相组份 1, 4 - 丁二醇 15.75 千克、聚丙二醇 PPG 330 (数均相对分子质量 3000) 15 千克、4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸酯 48.12 千克及二羟甲基丙酸 2.01 千

克，控温 55-60℃，反应 3-4 小时后，加入丙酮 200.0 千克，调节粘度，获得无色至淡黄色、粘稠状聚氨酯。

经过理论计算，在本实施例中所得聚氨酯的-NCO:-OH = 1.1:1.0；固定相的质量百分含量为 54.3%，可逆相质量百分含量为 45.7%；其质量百分含量为 16.27%；可逆相的结晶熔点温度和固定相的玻璃化转变温度采用 PE 公司的 DSC 热分析仪测试分别为 47.2℃ 和 168℃；薄膜的形状记忆特性采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试，其形变固定率为 95.4%，形变回复率为 94.8%。

将得到的聚氨酯溶液，用二甲基甲酰胺溶液调整聚合物含量为 17-20%。纺丝条件是喷丝孔直径 0.15 mm、孔数 40，计量泵 0.6-0.8 cc/r。纺丝溶液温度 55-60℃、凝固介质为水、凝固浴温度 30-35℃、纺丝速度 8-10 m/min、浴中拉伸 1.5-2.0 倍。所得纤维经萃取除去纤维中所含溶剂后，在 18-25℃下晾干，并于 65℃下拉伸 1.5 倍定型 8-10 分钟，得到聚氨酯形状记忆纤维。

该纤维的力学性能和延伸性等采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试，其纤维该纤维纤度 323 dtex，强度 1.49CN/dtex，断裂伸长 128.1%。纤维的形状记忆特性采用实施例 1-4 的方法测试，其形变固定率为 94.6%，形变回复率为 93.2%。

实施例 6

将月桂酸二丁基锡 0.02 千克、聚己二酸丁二醇酯二醇（数均相对分子质量 6000）10 千克、聚乙二醇 20 千克（数均相对分子质量 600）、4,4' - 二苯甲烷二异氰酸酯 30 千克，二甲基甲酰胺 400 千克加入 1000L 带有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应釜中，于温度 75℃ 下反应 2 小时。然后降温至 50~55℃，加入 1,4-丁二醇 30.0 千克，聚丙二醇 (PPG303，数均相对分子质量 300) 10.0 千克、4,4' - 二苯甲烷二异氰酸酯 100 千克及二羟甲基丙酸 10.0 千克，控温 65~70℃，反应 2.5 小时后加入甲乙酮 200 千克调节粘度，获得淡黄色、粘稠状聚氨酯溶液。

经过理论计算，在本实施例中所得聚氨酯的-NCO : -OH =

1.03:1.0；固定相的质量百分含量为 80%，可逆相的质量百分含量为 20%；其质量百分含量为 20%；可逆相的结晶熔点温度和固定相的玻璃化转变温度采用 PE 公司的 DSC 热分析仪测试分别为 12℃ 和 198℃；薄膜的形状记忆特性采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试，其形变固定率为 96.2%，形变回复率为 90.0%。

将得到的聚氨酯溶液，用二甲基甲酰胺溶液调整聚合物含量为 17-20%。纺丝条件是喷丝孔直径 0.15 mm、孔数 40，计量泵 0.6-0.8 cc/r。纺丝溶液温度 55-60℃、凝固介质为水、凝固浴温度 30-35℃、纺丝速度 8-10 m/min、浴中拉伸 1.5-2.0 倍。所得纤维经萃取除去纤维中所含溶剂后，在 18-25℃ 下晾干，并于 65℃ 下拉伸 1.5 倍定型 8-10 分钟，得到聚氨酯形状记忆纤维。

该纤维的力学性能和延伸性等采用 INSTRON 4466 (Instron 公司) 万能材料试验机测试，其纤维该纤维纤度 335 dtex，强度 1.5CN/dtex，断裂伸长 100%。纤维的形状记忆特性采用实施例 1-3 的方法测试，其形变固定率为 95.8%，形变回复率为 90.2%。

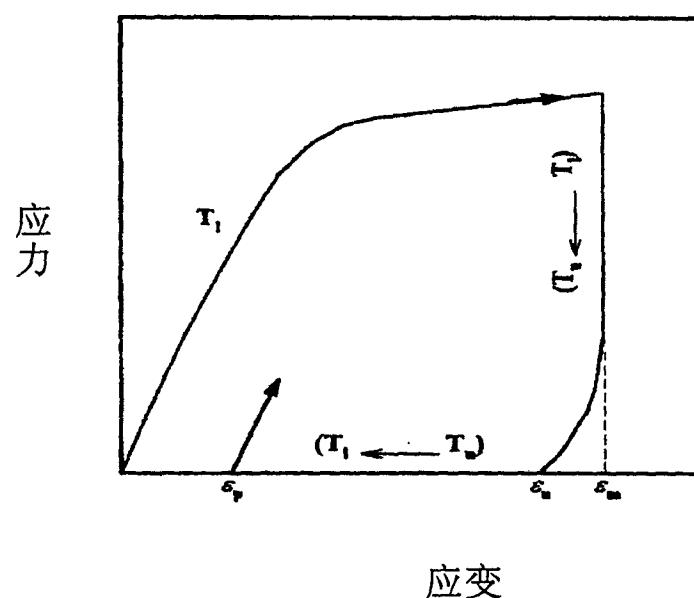


图 1