



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109763186 B

(45) 授权公告日 2022.07.26

(21) 申请号 201711095848.7

(22) 申请日 2017.11.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109763186 A

(43) 申请公布日 2019.05.17

(73) 专利权人 理大产学研基地(深圳)有限公司
地址 518057 广东省深圳市南山区高新技术产业园南区粤兴一道18号香港理工大学产学研大楼215室

(72) 发明人 胡金莲 纳拉亚纳·哈里什库马尔
库马尔·毕频

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
44237
专利代理师 官建红

(51) Int.Cl.

D01F 6/70 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

D04B 1/16 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104695041 A, 2015.06.10

CN 104695041 A, 2015.06.10

CN 203646518 U, 2014.06.18

CN 106048774 A, 2016.10.26

CN 105102703 A, 2015.11.25

CN 103221006 A, 2013.07.24

审查员 姚丹丹

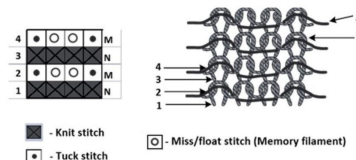
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

应力记忆细丝及其制备方法、智能织物和应用

(57) 摘要

本发明涉及应力记忆智能纺织结构技术领域,具体公开一种应力记忆细丝及其制备方法、智能织物和应用。所述应力记忆细丝由聚己二酸乙二醇酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯及扩链剂反应合成,并经过熔融纺丝获得。本发明应力记忆细丝具有形状固定率、形状回复都具有记忆的效果,具有热敏应力感应和应力记忆的能力,适合用于智能织物中并用于制造控制静脉和淋巴系统慢性静脉紊乱疾病的织物结构或者人体按摩装置结构等领域。



1. 一种智能织物,其特征在于:所述智能织物由荷载元素和尼龙丝组成,所述智能织物为仿制嵌入式编织结构,且所述荷载元素为所示嵌入式编织结构的浮线部分,所述尼龙丝为所述嵌入式编织结构的成圈部分,所述荷载元素和所述尼龙丝交叉节点的部分构成所述嵌入式编织结构的集圈;其中,所述智能织物的线圈长度为2.5~3.9mm;

其中,所述荷载元素为应力记忆细丝;

所述应力记忆细丝由聚己二醇己二酸酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯及扩链剂反应合成,并经过熔融纺丝获得,具体包括如下步骤:

将聚己二醇己二酸酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯以及扩链剂置于反应容器中进行嵌段半晶记忆聚氨酯的合成反应,获得嵌段半晶记忆聚氨酯高聚物;

将所述高聚物依次进行压碎、切条,得到高聚物条,然后将所述高聚物条置于50℃~70℃、压力小于0.08MPa且湿度不超过100ppm的真空环境中静置至少8h;

将经过静置处理的所述高聚物条在惰性气体保护氛围下进行四段挤出处理,其中第一段挤出温度为110~130℃、第二段挤出温度为175~185℃、第三段挤出温度为200~205℃、第四段挤出温度为200~205℃;控制挤出机的挤出头压力为3~6MPa、喷丝组件的压力为20~30MPa。

2. 如权利要求1所述的智能织物,其特征在于:两个相邻的所述集圈之间的浮线长度横跨1~5个成圈。

3. 如权利要求1所述的智能织物在控制静脉和淋巴系统慢性静脉紊乱疾病的织物结构制造中的应用;或所述智能织物在人体按摩装置制造中的应用。

4. 如权利要求1所述的智能织物,其特征在于:所述应力记忆细丝的硬段部分占整条所述应力记忆细丝质量的25%~35%。

5. 如权利要求4所述的智能织物,其特征在于:所述扩链剂为1,4-丁二醇、乙二醇、1,6-己二醇;和/或所述聚己二醇己二酸酯的重均分子量为2500~3500。

6. 如权利要求5所述的智能织物,其特征在于:所述应力记忆细丝的线密度为120~180丹尼尔。

7. 如权利要求1所述的智能织物,其特征在于:所述挤出机为单螺杆挤出机;和/或所述惰性气体为氮气、氩气、氦气中的任一种。

应力记忆细丝及其制备方法、智能织物和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及应力记忆智能纺织结构技术领域,尤其涉及一种应力记忆细丝及其制备方法、智能织物和应用。

背景技术

[0002] 坏死血液从不同身体组织回流到心脏的失败导致了静脉曲张、静脉溃疡、静脉血滞以及深层血栓症状,这些症状又统称为慢性静脉紊乱。目前治疗慢性静脉紊乱的传统方法是压力治疗。具体是采用纺织品制得的压力产品例如绷带和压力袜,然后用于出现症状的身体部位。但是,这些压力治疗方法存在一些限制和问题,导致治疗效果有限。具体表现在,一旦这些绷带或者袜子用于腿上,产生的压力会随着时间而减小,且也没有外部手段来控制或者调节压力。并且维持着适当的压力对开发者来说也是很大的挑战,因为需要不同尺寸的压力袜来配合不同的腿型,还需调节压力随时间的损失量且需要不同的袜子来满足不同压力水平的需求。此外,还存在压力衰退问题。压力的衰退是由在绷带或者压力袜结构中的弹性体或织物纤维的应力松弛所导致。这些压力绷带或者袜子上的织物只能提供静态压迫,并没有其他方法实现按摩效果或者动态压力。

[0003] 研究人员尝试设计智能压缩系统,但是透气性和持久性效果不好,无法顺利应用于实际等。并且目前的压缩袜中的织物结构也不能避免这些问题,且需要一种智能的结构来克服这些问题。如果有一种智能织物结构可以由外界控制其内应力,这无疑可以使得压力治疗走向智能化。

发明内容

[0004] 针对现有纺织品中的压力产品存在的压力无法稳定维持、压力衰减以及需要根据不同使用者相应部位尺寸制备不同的压力产品等问题,本发明提供一种应力记忆细丝及其制备方法。

[0005] 进一步地,在上述应力记忆细丝的基础上,本发明还提供由上述应力记忆细丝制备的智能织物以及该智能织物的应用。

[0006] 为达到上述发明目的,本发明实施例采用了如下的技术方案:

[0007] 一种应力记忆细丝,由聚己二酸乙二醇酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯及扩链剂反应合成,并经过熔融纺丝获得。

[0008] 相应地,该应力记忆细丝的制备方法,至少包括以下步骤:

[0009] 将聚己二酸乙二醇酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯以及扩链剂置于反应容器中进行嵌段半晶记忆聚氨酯的合成反应,获得嵌段半晶记忆聚氨酯高聚物;

[0010] 将所述高聚物依次进行压碎、切条,得到高聚物条,然后将所述高聚物条置于50℃~70℃、压力小于0.08MPa且湿度不超过100ppm的真空环境中静置至少8h;

[0011] 将经过静置处理的所述高聚物条在惰性气体保护氛围下进行四段挤出处理,其中第一段挤出温度为110~130℃、第二段挤出温度为175~185℃、第三段挤出温度为200~

205℃、第四段挤出温度为200~205℃；控制挤出机的挤出头压力为3~6MPa、喷丝组件的压力为20~30MPa。

[0012] 进一步地，一种智能织物，所述智能织物由荷载元素和尼龙丝组成，所述智能织物为仿制嵌入式编织结构，且所述荷载元素为所示嵌入式编织结构的浮线部分，所述尼龙丝为所述嵌入式编织结构的成圈部分，所述荷载元素和所述尼龙丝交叉节点的部分构成所述嵌入式编织结构的集圈；

[0013] 其中，所述荷载元素为如上所述的应力记忆细丝或者如上所述的应力记忆细丝的制备方法制备的应力记忆细丝。

[0014] 相对于现有技术，本发明提供的应力记忆细丝，由于采用聚己二酸乙二醇酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯以及扩链剂合成，并且经过熔融纺丝得到具有形状固定率、形状回复都具有记忆的效果，具有热敏应力感应和应力记忆的能力。

[0015] 本发明提供的应力记忆细丝的制备方法，工艺条件简单，并且可以在制备过程中根据需要调节聚己二酸乙二醇酯及扩链剂的比例以调节产物转变温度，得到的应力记忆细丝具有形状固定率、形状回复都具有记忆的效果，具有热敏应力感应和应力记忆的能力。

[0016] 本发明提供的智能织物，由于采用应力记忆细丝作为浮线，采用尼龙形成单格平纹编织结构的基底组织，形成仿制嵌入式结构，在嵌入应力记忆细丝之后，整个智能织物结构可以较容易的伸展和固定，并且不受伸长的限制，能够产生静态和动态的应力或者压力，并且在回复过程中没有应力的损失。因此，可以将智能织物用于制造能够控制静脉和淋巴系统慢性静脉曲张疾病的织物结构，或者用于制造人体按摩用的装置。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0018] 图1是热敏记忆丝中的应力-记忆相应效果图；

[0019] 图2是本发明应力记忆丝的高聚物合成过程示意图；

[0020] 图3是本发明仿制嵌入式编织结构示意图；

[0021] 图4是本发明仿制嵌入式编织结构的编织过程示意图；

[0022] 图5是本发明仿制嵌入式编织结构变化示意图；

[0023] 图6是本发明实施例提供的智能织物中线圈长度对压力幅的影响示意图；

[0024] 图7是本发明实施例提供的智能织物中不同织物结构对压力幅的影响示意图；

[0025] 图8是本发明实施例提供的智能织物中不同织物结构对压力幅的影响示意图；

[0026] 图9是本发明实施例提供的智能织物制成的不同结构的袜子的应力示意图；

[0027] 图10是本发明实施例提供的智能织物制成的压力袜在恒定外力下不同浮线长度对拉伸响应的影响示意图；

[0028] 图11是本发明实施例提供的智能织物制成的压力袜在恒定外力下不同针脚长度对拉伸响应的影响示意图；

[0029] 图12是发明实施例提供的智能织物制成的压力袜在恒定外力下浮线在尼龙丝中对拉伸响应的影响示意图；

[0030] 图13是本发明智能织物伸长率自然长度 (L_i)、伸长长度 (L_f) 以及伸长率 (Elongation) 计算示意图。

具体实施方式

[0031] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0032] 值得注意的是,在纺织术语中,丹尼尔代表每9000米细丝的重量克数。

[0033] 本发明实施例提供一种应力记忆细丝。所述应力记忆细丝首先由聚己二酸乙二醇酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯及扩链剂反应合成,并经过熔融纺丝获得。

[0034] 上述合成过程中,各原料的投料比例按照摩尔比为:聚己二酸乙二醇酯:扩链剂:二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯 = (30~35):(6~10):(12.0~13.5),具体投料比例可以根据所需转变温度来调节。

[0035] 本发明的应力记忆细丝是热敏性记忆高聚物中的一种新现象。具体是指该类高聚物在外接热刺激下,应力可以被编辑(通过拉伸或者压缩),存储并且可逆的回复(此时恒定应变)并重复多个循环,过程中没有明显的应力损失。将有刺激响应的应力记忆细丝编入织物结构中,可以使得应力记忆细丝中的内应力得以控制,从而进一步控制织物中的压力,藉由应力记忆细丝对热产生影响来释放需要的应力,那么可选择的压力控制也可以实现。具体的应力记忆细丝中的应力-记忆相应过程可详见附图1所示。

[0036] 优选地,所述扩链剂为1,4-丁二醇、乙二醇、1,6-己二醇中的任一种。

[0037] 优选地,所述聚己二酸乙二醇酯的重均分子量为2500~3500。

[0038] 优选地,所述应力记忆细丝的硬段部分占整条所述应力记忆细丝质量的25%~35%。

[0039] 相应地,该应力记忆细丝的制备方法,至少包括以下步骤:

[0040] 将聚己二酸乙二醇酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯以及扩链剂置于反应容器中进行嵌段半晶记忆聚氨酯的合成反应,获得嵌段半晶记忆聚氨酯高聚物;

[0041] 将所述高聚物依次进行压碎、切条,得到高聚物条,然后将所述高聚物条置于50℃~70℃、压力小于0.08MPa且湿度不超过100ppm的真空环境中静置至少8h;

[0042] 将经过静置处理的所述高聚物条在惰性气体保护氛围下进行四段挤出处理,其中第一段挤出温度为110~130℃、第二段挤出温度为175~185℃、第三段挤出温度为200~205℃、第四段挤出温度为200~205℃;控制挤出机的挤出头压力为3~6MPa、喷丝组件的压力为20~30MPa。

[0043] 具体地,喷丝头有18个直径为0.4mm的孔,过滤网上孔洞尺寸为600孔/平方英寸,卷线机的速度为475米/分钟,进料速度保持在15米/分钟,最终获得的细丝的线密度为120~180丹尼尔。

[0044] 喷丝组件熔体管道和泵的温度控制恒定在200~205℃,层流空气的温度为22℃,螺杆挤出区域和挤出头的温度范围根据高聚物的类型从100℃~210℃。

[0045] 具体地,该嵌段半晶记忆聚氨酯高聚物的制备过程如图2所示。图2中,Poly(1,6-hexanedioladipate) (PHA)为聚己二酸乙二醇酯,4,4'-Methylenediphenyl diisocyanate (MDI)为1,4-二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯,1,4-butanediol为1,4-丁二醇,semi-crystalline Polyurethane为嵌段半晶记忆聚氨酯高聚物。

[0046] 该应力记忆细丝中,聚己二酸乙二醇酯作为可逆相(也称软段)而扩链剂1,4-丁二醇作为固定相(也称硬段),所述应力记忆细丝的硬段部分占整条所述应力记忆细丝质量的25%~35%。

[0047] 优选地,所述惰性气体为氮气、氩气、氦气中的任一种。

[0048] 进一步地,一种智能织物,所述智能织物由荷载元素和尼龙丝组成,所述智能织物为仿制嵌入式编织结构,且所述荷载元素为所示嵌入式编织结构的浮线部分,所述尼龙丝为所述嵌入式编织结构的成圈部分,所述荷载元素和所述尼龙丝交叉节点的部分构成所述嵌入式编织结构的集圈;

[0049] 其中,所述荷载元素为如上所述的应力记忆细丝或者如上所述的应力记忆细丝的制备方法制备的应力记忆细丝。

[0050] 本发明实施例提供的智能织物,由于采用应力记忆细丝作为浮线,采用尼龙形成单格平纹编织结构的基底组织,形成仿制嵌入式结构,在嵌入应力记忆细丝之后,整个智能织物结构可以较容易的伸展和固定,并且不受伸长的限制,能够产生静态和动态的应力或者压力,并且在回复过程中没有应力的损失。

[0051] 具体地,该智能织物的拉伸程度可以达到50%~100%,产生高达100(mmHg)的压力,或者通过温度调节,调节时,温度为50℃~60℃。

[0052] 优选地,所述智能织物的线圈长度为1.0~5.0mm。

[0053] 本发明在提供该智能织物的前提下,还进一步提供了该智能织物的制备方法。

[0054] 其具体制备过程如图4所示,采用圆形纬编机将尼龙丝编织成基底组织,然后将应力记忆细丝嵌入,以应力记忆细丝作为承载元素,形成仿制嵌入式结构。

[0055] 具体地,智能织物可以采用不同类型的针法织成,详见图3所示,M及a代表应力记忆细丝,N及b代表尼龙丝。成圈(Knit stitch)用来织成连续单一的平稳单面针织结构以形成整合应力记忆细丝的基底(如图4),然后浮线(float stitch)用来使得应力记忆细丝(Miss/float stitch(Memory filament))作为一个荷载元素保持着松弛的状态;集圈(tuck stitch)用来制作交叉点,以便于整个智能织物结构都很平衡,帮助应力分布均匀且保持结构的整体性。

[0056] 此外,智能织物还可以通过改变集圈和浮线的构象织成如图5所示3A、4A、5A、3B、5B系列的结构。由尼龙丝形成的作为基底的每个平纹布结构由圈圈元素构成,圈圈的长度叫做针脚程度,且可以变化来增加或减小织物结构的稳定性,所以每单位面积的圈数也随之改变。

[0057] 为了验证本发明提供的智能织物的结构性能,图6~8进行了智能织物结构对界面压力控制的影响试验,均在60℃下进行。图6显示了3A系列的线圈长度对压力幅的影响,3A系列结构的袜子中,用两种线圈长度做测试,其中,2.5mm长度的线圈长度产生的额外压力(达到25mmHg)明显大于3.9mm长度的线圈长度,图6中,Strain=29.38%表示张力的拉伸程度为29.38%,Loop Length表示线圈长度,Extra Pressure表示额外压力。

[0058] 图7表示智能织物结构对压力幅的影响,以线圈长度为2.5mm、张力的拉伸程度为29.38%进行实验,从图7中可知,3A系列的结构表现出最高的额外压力(25mmHg),其次依次为4A、5A,说明每一排应力记忆细丝的交叉节点数非常重要,并且决定着压力的可控性和持久性。

[0059] 图8显示3A系列和3B系列结构的压力幅,可见,压力在热刺激下与最低谷比较有11mmHg增长,主要是拥有应力记忆细丝和尼龙丝的浮线结构导致了不稳定的结构,继而导致相比于3A系列,3B系列产生交底的压力。

[0060] 图9对智能织物形成的袜子结构进行测试,从图9可见,相比于2A或者4A系列,在相同的温度范围内,3A系列产生了最大的按摩效果。因此,最优化的浮线及交叉节点的数量应该保证袜子的稳定性及最大的压力峰。结构中浮线和交叉节点的数量非常重要,尽管更多的浮线可以使得应力记忆细丝在相同的织物拉伸程度下表现出更大的伸展及储存、释放更多的应力,但是由于更少的应力记忆细丝和尼龙丝的交结,结构更加松散,在应力记忆细丝中的应力变化的影响也不足以传递到整个智能织物结构中。

[0061] 图10~13进行了在恒定外力作用下,由上述智能织物织成的压力袜结构的拉伸响应测试数据。

[0062] 其中,图10是以2A、3A、4A、5A系列织物结构、线圈长度为2.5mm的压力袜进行测试。从图10中可见,3A系列有着最大的压力响应(Force)和拉伸行为,E(Elongation,伸长率)达到0.84MPa。

[0063] 图11显示了3A系列中浮线长度对应力记忆细丝的影响,2.5mm线圈长度和3.9mm线圈长度对拉伸行为的影响,从中可知,线圈长度越长,伸长能力越强。

[0064] 图12显示了浮线在尼龙丝中的影响,具体以3B系列和5B为例。从图11中可见,3B和5B之间有明显的差异,在相同的外力作用下,3B每英寸有更多的纬纱而表现出更低的拉伸率,但5B比3B有更多的浮线。

[0065] 图13则是图10~12的伸长率自然长度(L_i)、伸长长度(L_f)以及伸长率(Elongation)计算示意图。

[0066] 表1显示了由上述应力记忆细丝和尼龙丝制成的压力袜织物结构的性质。

[0067] 表1 压力袜织物结构的性质

样品	圈长度 mm	纬纱 inch	经纱 inch			面密度	线圈形状 系数	织物厚 度 mm	纤维含量%	
			记忆丝	尼龙丝	总体				记忆丝	尼龙丝
2A	3.9	74	43	42	85	6290	0.87	0.8	34.39	65.61
	2.5	80	57	56	113	9040	0.71	0.7	39.4	60.6
3A	3.9	35	46	45	91	3185	0.38	0.82	38.12	61.88
	2.5	39	60	59	119	4641	0.33	0.81	39.61	60.39
4A	3.9	38	44	44	88	3344	0.43	0.90	35.71	64.29
	2.5	41	59	57	116	4756	0.35	1.07	39.13	60.87
5A	3.9	42	43	43	86	3612	0.49	0.92	30.42	69.58
	2.5	47	57	56	113	5311	0.42	1.13	34.32	65.68
3B	3.9	26	37	37	74	1924	0.35	0.83	40.54	59.46
	2.5	54	47	46	93	5022	0.58	0.89	43.24	56.76
5B	3.9	27	37	37	74	1998	0.36	0.95	40.5	59.5
	2.5	30	45	45	90	2700	0.33	0.8	45.91	54.09

[0070] 其中,面密度的单位为Sq.inch。

[0071] 从表1中可知,压力袜用两种线圈长度在圆形纬编机中被编织成两种结构系列(A和B)。

[0072] 从表可知,线圈长度越长(3.8mm),每英寸纬纱和经纱的根数越少,继而减少了每单位面积线圈的总数(纬纱:垂直方向的线圈;经纱:水平方向的线圈)。然而,越短线圈长度则导致每单位面积越多的线圈或线圈数。另外,

[0073] 有着更短线圈长度(2.5mm)的织物结构,记忆纤维的含量(%)也会更多。由于更多的浮线数量及漏针,A系列织物结构中每单位面积的线圈数量比B系列更多。

[0074] 由上述的性能测试可见,本发明提供的应力记忆细丝,织成上述的智能织物后,具有热敏响应效果,并且在热敏响应下可以产生应力记忆效应,其织成的智能织物可以在控制静脉和淋巴系统慢性静脉曲张疾病的织物结构制造中应用,制成的织物结构可以作为静脉曲张、静脉溃疡、静脉血滞和深层血栓症等治疗中;或者在人体按摩装置制造中的应用,如用于颈部、眼部、肩部和腰部等的按摩装置的制造。

[0075] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换或改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

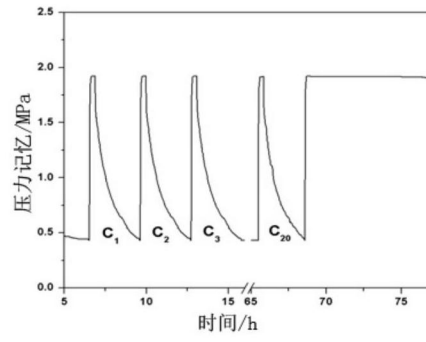


图1

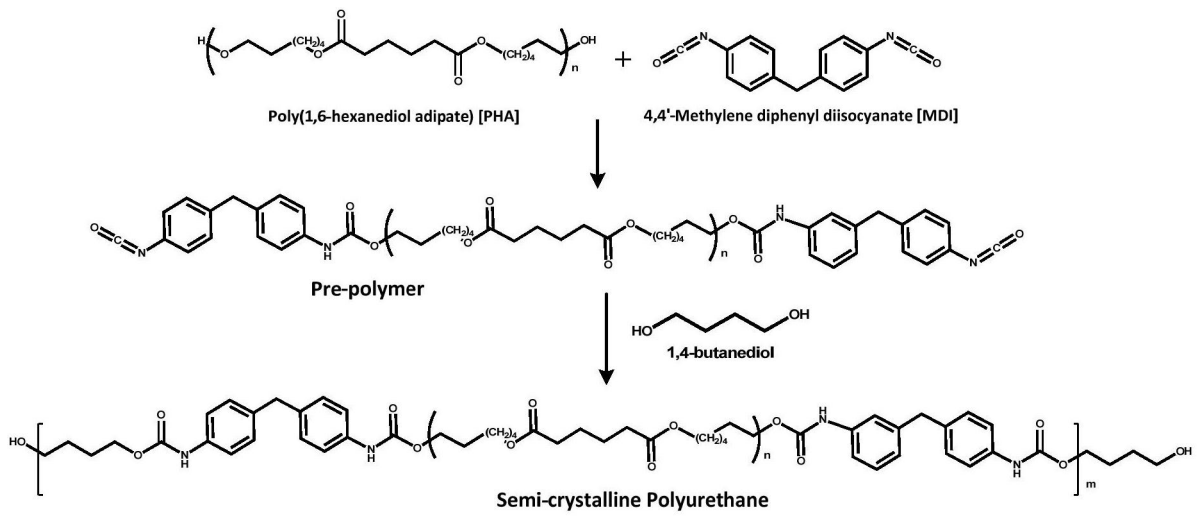


图2

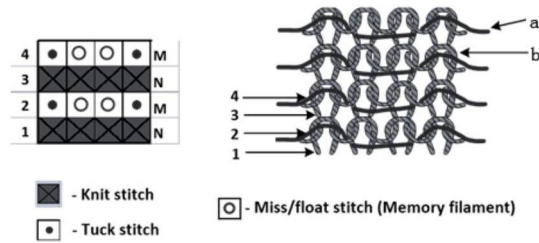


图3

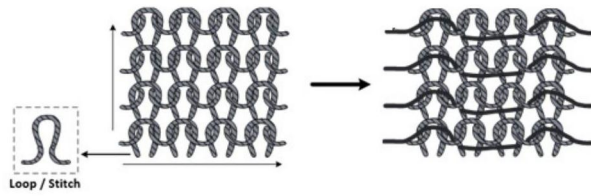


图4

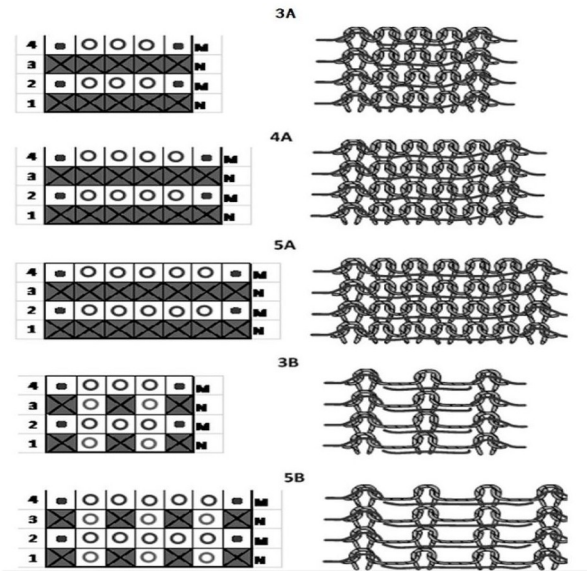


图5

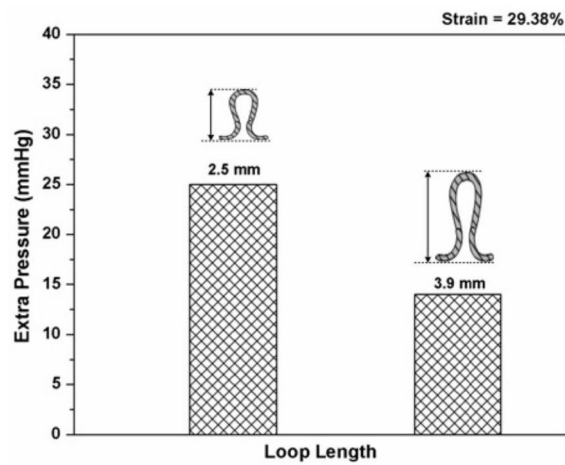


图6

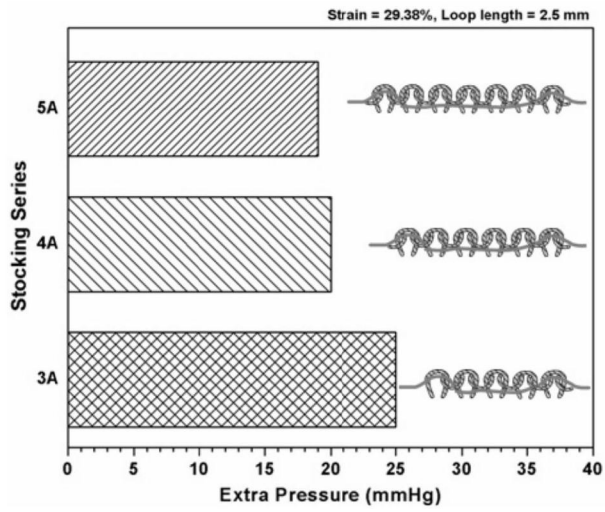


图7

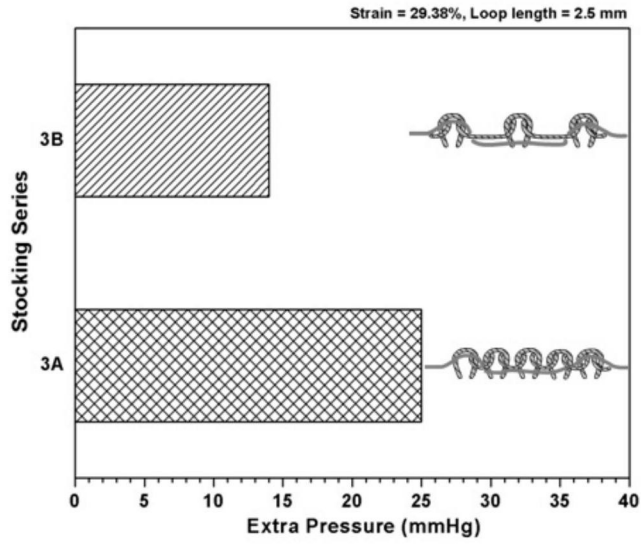


图8

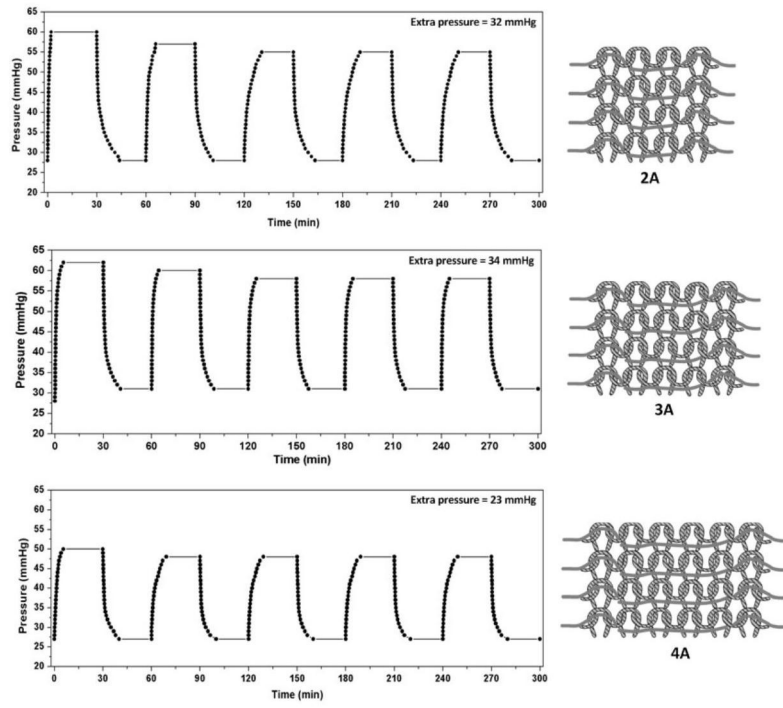


图9

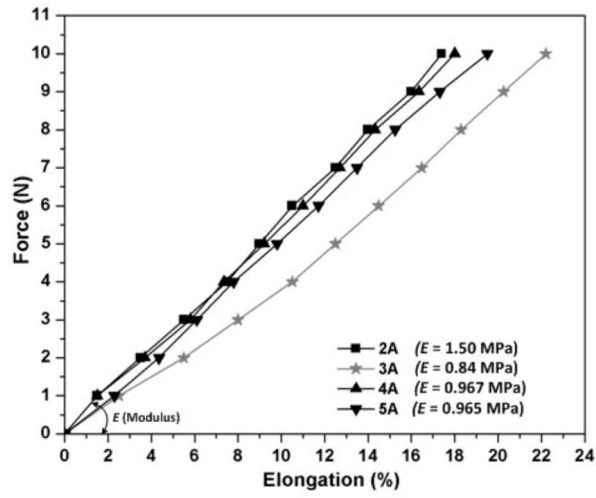


图10

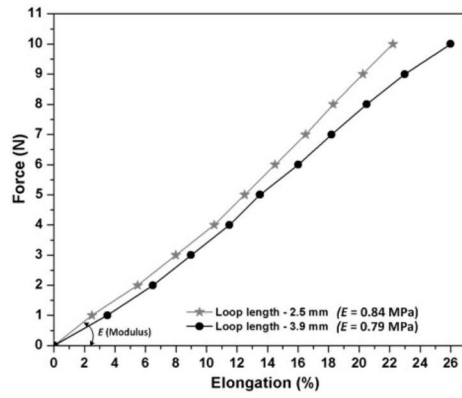


图11

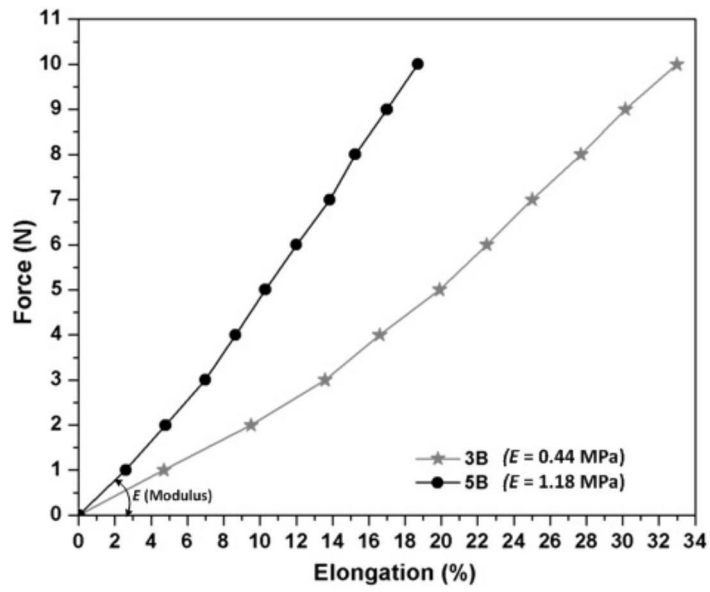


图12

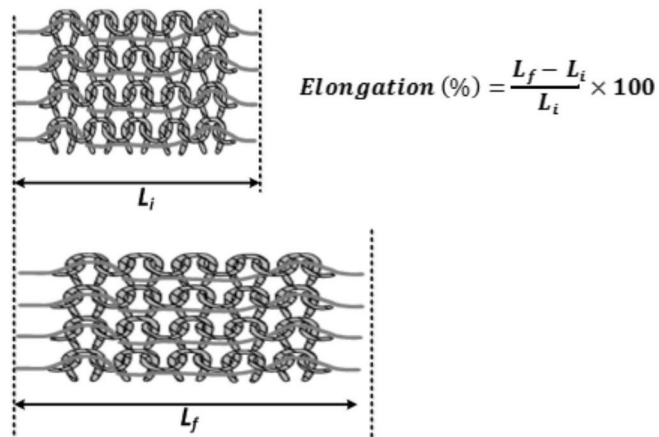


图13