
青岛纺织工程与管理

Qingdao Textile Engineering and Administration

2014 年第十期 (总第 70 期)

青岛市纺织工程学会 主办

锦桥纺织网 协办

qtlei@sina.com

本期目录

变色材料的研究进展.....	2
掺加纳米二氧化铈的聚丙烯纤维的抗紫外性能研究.....	12
技术讲座	23
小知识	31

变色材料的研究进展

徐栋(西安工业大学材料与化工学院)、陈宏书、王结良(总后建筑工程研究所)

摘要：介绍光致变色材料、热致变色材料和电致变色材料的变色原理、研究现状、制约发展的条件及其它们在军事伪装、汽车、建筑、纺织服装和日用品等领域的应用。重点探讨电致变色材料（导电高分子、无机与有机制成的复合薄膜、其他类高分子电致变色材料等）。在此基础上，对变色材料的发展趋势进行展望，并指出电致变色材料是未来发展的趋势。

关键词：光致变色；热致变色；电致变色；导电高分子

变色现象是指物质在外界环境作用下而产生的一种对光反应的改变。这种现象普遍存在于自然界。人们对它感兴趣的是一种可逆的变色现象，利用材料的变色性做成的器件称为变色材料。在外界激发源（光、热、电等）的作用下，一种物质或一个体系发生颜色明显变化的现象称为变色性。在气体、液体或固体中都可以观察到变色性。按照材料的类型可分为无机变色材料和有机变色材料。按材料受到的刺激方式来分，主要有4类：光致变色，热致变色，电致变色和其它变色。它们各自都有其应用价值。

变色材料发色的化学机理为：1) 原子激发和分子振动；2) 过渡金属原子的能级在配位场中的变化；3) 共轭效应和有机染料；4) 电荷转移效应和颜料，5) 电子在固体能带间跃迁产生颜色的变化。

从对可见光隐身技术的现状与研究动态的分析可以看出：电致变色材料因性能优越于热致变色材料和光致变色材料，有可能率先成为动态隐身的智能外

衣。这种 隐身技术克服了迷彩和伪装网隐身固有的缺陷，提高了目标的机动性、作战范围以及全天候作战的能力。作者重点介绍电致变色材料。

1 • 有机变色材料的研究现状

1.1 光致变色材料

光致变色 (photochromic) 是一种化学物理现象。当一种化合物 A 在受到一定波长的光照射时，可发生特定的化学反应，获得产物 B。由于结构的变化导致其吸收光谱发生明显的改变。而在另一波长的光照射下或热作用下，又能恢复到原来的形式。有机光致变色材料的变色机理是双键的断裂和组合 (键的异裂和键的均裂)，异构体的生成 (质子转移互变异构和顺反异构)，氧化还原反应，周环反应。具有实际应用前景的有机光致变色材料最重要的特性一是成色体必须有足够的热稳定性，二是光致变色化合物的耐疲劳性。目前，对有机光致变色的研究大都集中在二芳基乙烯、螺吡喃、螺噁嗪、俘精酸酐、偶氮类上，同时也在继续探索和发现新的光致变色体系。

对于飞机、军舰、坦克、装甲车等，用涂敷或掺杂光致变色材料的方法，使其表面具有光致变色功能。在光照下变色，与环境匹配，达到被掩护的目的。美国 National Cash Register 公司对如何使装备、人员与环境颜色相匹配而达到伪装的目的进行了大量研究，其将光致变色材料涂在各种军械上作为伪装。目前，光致变色伪装已成为视觉隐身的主要途径。

光致变色纤维是指能在太阳光或紫外光的照射下颜色会发生可逆变化的纤维。早在 1970 年的越南战争中，光致变色化合物就被美国军方应用于衣料，

以达到军事伪装的目的。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。近年来，美国 Clemson 大学和 Georgia 理工学院等正在探索在光纤中掺入变色染料和改变光纤的表面涂层材料，使纤维的颜色能够实现自动控制。美国军方研究人员认为，采用光导纤维与变色染料相结合，可以最终实现服装颜色的自动变化。

1.2 热致变色材料

热致变色材料 (Thermochromic materials) 是指在一定温度范围内其颜色随温度的改变而发生明显变化的功能材料。热致变色现象是由于变色材料的光谱性质发生可逆性变化，严格地说只局限于可见光范围内的变化。热致变色的变色机理有 2 种，由于受热后发生物理变化（如晶型转变、晶格膨胀与收缩、结晶水的失去与吸湿）而变色，如：可逆性变色材料；由于受热后发生化学变化（分解、化合）而变色，如：不可逆性变色材料。就可逆性变色材料的研究而言，已经有许多专利技术问世，以日本尤为突出。目前，热变色材料的发展趋向于低温和可逆两个方面，其中有机类可逆热变色材料由于其变色敏锐、色彩丰富等优点尤为引人注目。其应用从简单的示温作用拓展到工业、防伪和日用装饰等各个领域。

1.3 电致变色材料

电致变色 (Electrochromic, EC) 是指材料的光学性能在外加电场作用下产生稳定、可逆的颜色变化的现象，在外观性能上则表现为颜色及透明度的可逆变化。有机电致变色的变色机理主要取决于材料的化学组成能带结构和氧化还原特性，通过离子、电子的掺杂和脱掺杂，调制薄膜在可见光区的吸收特性

或改变薄膜中载流子浓度和等离子振荡频率，实现对红外反射特性的调制。这些膜在不变色的状态下应是透明的，并且变色是可逆的。当有电流通过时，电致变色膜产生颜色，变色的深度可由通过的电流大小来控制，而且在切断电流后仍保持原来的颜色不变。要想使之褪色，只要加上反向电流即可。因此，在显示器件、汽车、军事伪装、智能材料、节能建筑材料等领域具有广阔的应用前景。据《新科学家》杂志报道，美国康涅狄格大学的化学家戈列格·索特琴格发明了一种由电致变色聚合物纺成的丝线，用这种丝线做成的衣服能够在电场作用下随意改变颜色。当电压发生改变时，丝线中电子能量也随之会发生变化，因而导致电子所吸收的光线的波长也有所不同，所以衣服的颜色就会改变。目前，戈列格·索特琴格已经能完美地将这种丝线的颜色由橙黄色改变为天蓝色、由红色变化为天蓝色。

国内复旦大学彭慧胜教授领衔的课题组，首次将环境敏感的高分子材料聚二炔与碳纳米管形成复合纤维，发展了具有电致变色的新型智能材料，该复合纤维通过电流刺激能迅速改变或还原颜色。目前，重点研究的电致变色材料主要有 3 种类型。

1.3.1 无机与有机制成的复合薄膜

自 1960 年发现过渡金属氧化物的电致变色效应以来，之后的 40 多年这类材料成为研究热点。人们陆续发现了 WO_3 、 MoO_3 、 TiO_2 、 IrO_3 、 NiO 等过渡金属氧化物的电致变色特性，其中研究最多是 WO_3 薄膜变色，研究发现 WO_3 具有着色效率高，可逆性好，响应时间短，寿命长，成本低等优点，被认为是最有发展潜力的电致变色材料之一。氧化镍薄膜作为变色材料，具有大的着色、消色波

长范围，良好的循环变色寿命和丰富的原料来源从而成为继 WO_3 薄膜之后最有希望在大面积电致变色器件中获得广泛应用的材料。制备薄膜的方法主要有：电子束蒸发、脉冲激光沉积、直流溅射，电化学沉积法，溶胶-凝胶法等，如表 1 所示。可以看出，溶胶-凝胶法具有工艺简单、设备成本低、可通过掺杂改变其电致变色效应及易于制备大面积薄膜等优点，而其它方法由于设备昂贵、技术复杂而受到限制。

表 1 制备薄膜的方法
Table 1 Preparation method of thin film

方法	优点	缺点
电子束蒸发	薄膜的电致变色性良好	成本高,工艺参数复杂
脉冲激光沉积	较低温度实现薄膜原位外延生长;薄膜中原子之间的结合力强等	操作工艺复杂,制备大面积薄膜成本高,后处理复杂等
直流溅射	易制备大面积、均匀致密与衬底结合良好的膜	制备的薄膜缺水,电色活性很差,成本高
电化学沉积	无须后续热处理,制备工艺易于操作	成本高不易于大面积制备
溶胶-凝胶	工艺简单、设备成本低、低温合成、高度化学均匀性及材料形状多样性且易于大面积制备等	薄膜稳定性不易控制

姚妍等采用 sol-gel 法制备了 WO_3 电致变色薄膜，通过优化工艺参数，结果发现，以 5cm/min 的提拉速度在 ITO 上连续镀膜，经 250℃ 保温 60min 热处理的薄膜具有良好的电致变色性能。掺杂量也会对 WO_3 薄膜的响应时间和外加电压有影响。国内如中国科学院上海硅酸盐研究所、国防科学技术大学航天与材料工程学院等科研单位对 MoO_3 电致变色薄膜进行研究，通过对 Li^+ 的掺杂和柔性基体 (PET) 的选择制备了 MoO_3 电致变色薄膜。

1.3.2 主链共扼型导电高分子

导电高分子的优点是密度小，结构多样化，独特的物理和化学特性，一般为 $1\sim 2\text{g}/\text{cm}^3$ ，电导率可通过掺杂在很广的范围内调节。其缺点是由于不溶和不熔，加工比较困难。除了聚苯胺外，其余均无商品生产，且价格很贵。导电高分子具有非常好的发展前景。主要发展方向包括：利用导电性、颜色等特性的可控性，发展智能型隐身材料；利用易加工、成纤特性，与碳纤维等混编，发展多功能的变色纤维；向“薄、轻、宽”型变色材料、薄膜材料方向发展。

与其它导电高分子材料相比，聚吡咯和聚苯胺的环境稳定性好，电导率高，变化范围大而且易合成，所以具有广阔的应用前景。如：由于通常条件下合成的聚吡咯、聚苯胺不溶不熔、难以加工成型，为改善加工性能通常采用取代基修饰和掺杂的方法，但由此增强的加工性能通常是以牺牲导电性为代价的。较为理想的方法是使其在聚合的过程中直接形成特定的形貌，纳米管和纳米线就是直接形成的具有线性形貌的纳米材料，加上纳米材料自身独特的性质使之兼具电、磁双功能的微波吸收特性，从而实现了纳米管和纳米线的光、电、磁多功能化性能。国内外研究人员采用不同方法制备导电高分子纳米管和纳米线，成为近年来研究的热点。

曾宪伟等采用竖式炉流动法，以二茂铁为催化剂，噻吩为助催化剂，苯为碳源制备了碳纳米管，在碳纳米管表面通过原位聚合均匀包覆了聚苯胺，制备出碳纳米管/聚苯胺一维纳米复合材料。图 1 分别是碳纳米管/聚苯胺复合材料的扫描电镜照片和透射电镜照片。

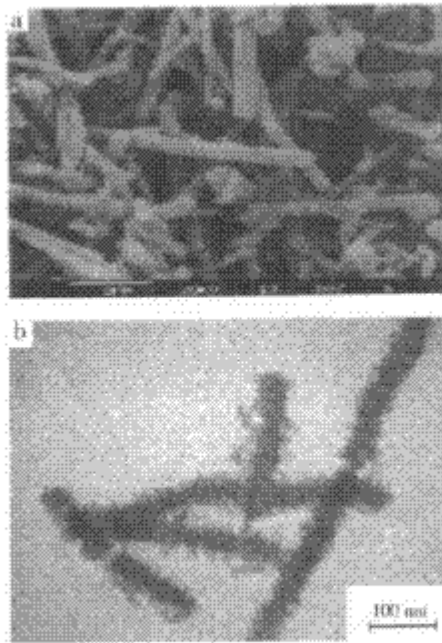


图1 碳纳米管/聚苯胺复合材料的扫描电镜和透射电镜照片
Fig.1 (a) SEM picture and (b) TEM picture of the carbon nanometer tube/polyaniline compound materials.

电致变色织物即人们梦寐以求的变色龙织物。它能够通过弱电调节自身的颜色与外界环境保持一致，在军事伪装上具有重要的应用价值，因而世界各国军方和科学家都投入了巨大的经费和精力，以求在这方面取得实用化突破。

国内如东华大学纤维材料改性国家重点实验室、四川大学、北京市服装材料研究开发与评价重点实验室等高校和科研单位目前正在进行复合型导电纤维研究。他们分别对涤纶纤维进行改性，通过实验分析对比可知，在制备过程中引入两次机械挤压和对涤纶进行碱溶液处理，制备出的复合导电纤维，导电性能优良，表面电阻可降至 $10^2 \sim 10^3 \Omega$ 数量级。李昕等以过硫酸铵为氧化剂，在白色棉布基材上，通过苯胺的“原位”聚合制备得到了聚苯胺基导电棉布 (PANI/CCT)，如图 2 所示。由图 2a、b 可见，纯棉布的表面光滑。而图 2c~f，

可看到聚苯胺致密均匀的包覆在单根纤维表面。

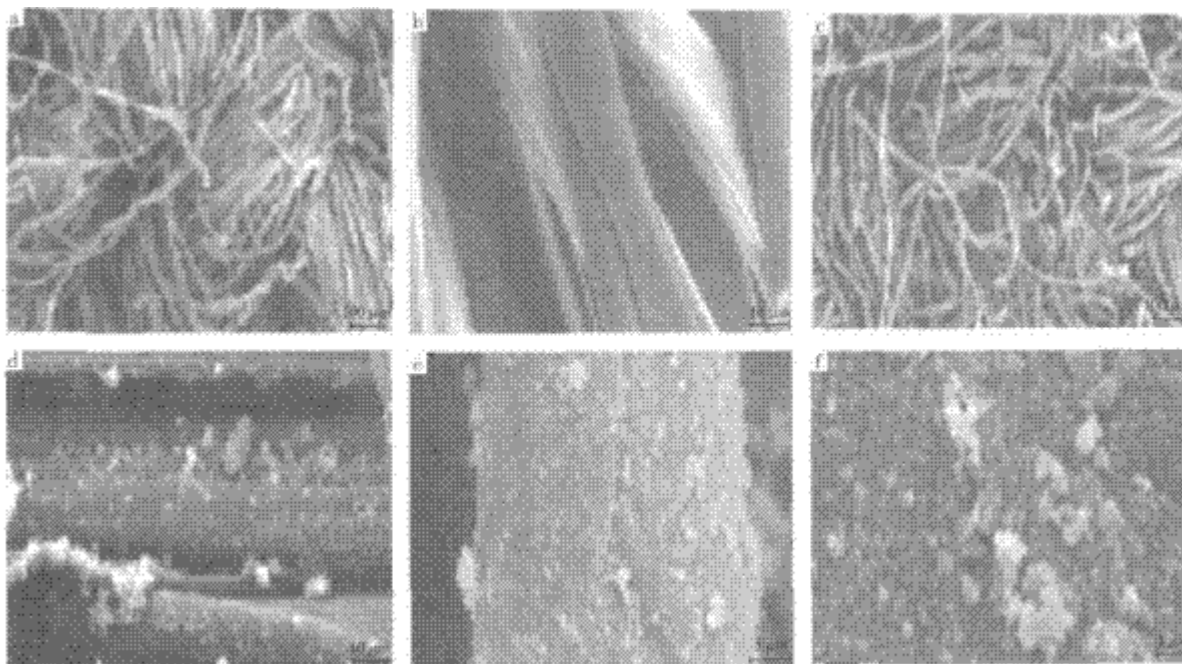


图2 棉布及PANI/CCT的SEM照片

Fig.2 SEM pictures of cotton fabric and PANI/CCT

研究发现：制备得到的 PANI/CCT 具有电致变色性能，在 $-0.45\sim 0.3$ V 内呈现黄绿色，在 $0.3\sim 1.0$ V 内则呈现深绿色，有望在全固态电致变色织物的制备中获得应用。

1.3.3 其他类高分子电致变色材料

1.3.3.1 金属酞花青

自 1970 年 $\text{Lu}(\text{Pc})_2$ 电致变色膜材料经真空蒸发制得投入使用至今，已形成了一系列酞花青电致变色材料，中心为金属离子。国内张欣等以 4-硝基邻苯二腈、氯化镉、尿素及钼酸铵为原料，用熔融法，合成了四萘氧基镉酞菁化合物。

Zhang Jidong 等研究了镱类酞青的近红外电致变色，采用了真空沉积薄膜的方法，得到中性状态呈现绿色的薄膜，实现在 1.0V 氧化态（桔黄色）—0V 中性态（绿色）—0.1V 还原态（蓝色）之间颜色变化。这种方法实现薄膜的制备，成本高，操作复杂。

1.3.3.2 金属有机配合物

叶开其等合成一种新型硼配合物蓝光电致发光材料（酚基吡啶氟化硼 PPBF2, PP: 2-（2-酚基吡啶））。配合物 PPBF2 在溶液和固态下均显示 强的蓝色荧光（440nm）。用其作为电致发光材料，依靠不同的器件结构，可观察到不同颜色的发光，期望通过调整材料结构，改善器件构型，可实现更高效的电致发光。

1.4 其它变色材料

除了上述 3 种变色材料外，还有压敏变色材料、溶剂致变色材料等等。压敏变色材料可以在受到压力或压力变化时改变自身的颜色，这种性质是受压变色材料发生相变产生的。例如，在负重吊索外涂覆一层受压变色涂层后，当吊索的载重达到或超过警戒质量时，吊索出现颜色变化警告使用者以避免危险事故。

溶剂致变色材料是物质与特定的溶剂接触后发生颜色改变的现象称为溶剂致变色。许多物质在不同的溶剂作用下会产生不同的颜色。有机类由于种类庞杂，一般以杂多环化合物为主。有机溶致变色材料的变色机理是溶剂极化作用等。

2 • 制约有机变色材料的发展条件

随着现代科技突飞猛进的发展，无论是在制备技术方面还是在性能及应用方面复合材料都有了大幅度的提高，正朝着复合化、智能化的方向飞速发展。目前世界各国对 变色材料的研究日益重视，国内多家单位致力于该研究，已取得阶段性成果，有望在智能化变色材料方面有进一步的突破。但是目前变色材料中如光致变色材料、热 致变色材料、电致变色材料，大多存在变色单一、循环次数少等缺点，有很多方法只能在实验室完成，大面积使用就受到了限制。难以实现红橙黄绿青蓝紫全面变色 以及大面积使用的要求。制备变色材料时，除了满足颜色的要求之外，一般对材料性能要求很严格，如导电性、循环次数、响应时间、易实现大面积化等。

3 • 结束语

当前，国外在变色新材料、新技术研究方面取得了一些发展。尽管国内在变色技术研究方面起步较晚，但也取得了一定的研究成果。在变色材料的研究中，无机变色材料要比有机变色材料成熟许多，但无机变色材料存在着变色单一，难以设计的缺点，而对于有机变色材料的导电聚合物，具有成本低、易进行分子设计、色彩丰富和 易加工等优点。随着现代军事的发展，电致变色材料在某些方面优于光致变色材料和热致变色材料。因此开展新型智能化材料（电致变色材料）的研究已是必然趋势，已成为今后军事伪装研究的方向。

掺加纳米二氧化铈的聚丙烯纤维的抗紫外性能研究

王娇娜、李一鹤、赵亚洲、李从举、杨中开

(北京服装学院材料科学与工程学院)

【摘要】 本文主要讨论了纳米二氧化铈的表面处理、加入方法、分散剂与纳米二氧化铈的配比、纳米二氧化铈在纤维中的含量等因素对纤维力学及对紫外线吸收性能的影响，从而找出了最佳条件，并测试了改性纤维的结晶度、晶粒尺寸、结晶速率，通过扫描电子显微镜观察了其分散情况，探讨了改性机理。

【关键词】 纳米二氧化铈；聚丙烯纤维；分散剂；抗紫外

聚丙烯纤维是一种价廉耐用的合成纤维，具有许多优良性能：质轻、耐磨、耐腐蚀、电绝缘和保暖性好，可用于民用服装、工作服、蚊帐、地毯及室内装饰品，也可以做海上作业用品、绳索、渔网及滤布等。由于铈原子具有独特的 f 层电子结构，其化合物具有特有的光、电和磁性能，纳米 CeO_2 由于粒径比较小，具有高的表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应以及宏观量子隧道效应等特性，因而产生了与传统材料不同的许多特殊性质，成为近年来材料科学中研究的热点。纳米 CeO_2 具有很强的紫外线吸收能力，而且对可见光无特征吸收，透过性好，可用于涂料、化妆品、胶片和塑料等产品上。本文通过将表面处理过的纳米二氧化铈掺加到聚丙烯纤维中，制备了具有抗紫外功能的改性聚丙烯纤维。

1 试验

1.1 材料与仪器

材料：聚丙烯（PP）切片，日本进口，MI=35；纳米二氧化铈（ CeO_2 ）粉体，中国稀土研究中心制；聚乙二醇-2000（PEG），化学纯，北京化工厂；对十二烷基磺酸钠（DBS），化学纯，北京化工厂；对十二烷基硫酸钠（SDS），化学纯，北京化工厂；ST-1 型硅烷稀土偶联剂，重庆市久硕工贸有限公司。

仪器：模拟纺丝机（由吉林大学科学仪器厂的 XRZ400 型熔体流动速率仪改装而成）；单螺杆小型纺丝机及卷绕机；苏州特发机电开发技术有限公司的 TF-100-08 型平行牵伸机；苏州市太仓通汇电子研究所生产的 THW-192 型温控装置；常州第二纺织机械厂的 YG-086 型缕纱测长仪；南通宏大实验仪器有限公司的 HD021NS 型单纤维强力仪；北京光学仪器厂的 PCR-1 型差热仪；日本 Nikon 相差显微镜；30Å JEOL 公司的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜；RIGAKU-D/max-B 型 X 射线衍射仪（日本理学电机，铜靶 Ni 过滤，管电压 40KV，管电流 50mA， 2θ 扫描角 $6^\circ \sim 36^\circ$ ）；Camspec 350 型紫外线/可见光分光光度计；上海司乐仪器有限公司的 81-2 型恒温磁力搅拌器；实验室自制的小型聚合釜等。

1.2 方法

1.2.1 纳米二氧化铈的表面处理

将定量的分散剂溶解于一定的溶剂中，搅拌均匀后加入定量的纳米二氧化铈粉体，再次搅拌均匀，然后进行抽滤，得到处理后固体，再将之研磨至粉末状即可。

1.2.2 PP/纳米二氧化铈母粒的制备

把处理过的纳米二氧化铈粉体和 PP 切片按照一定比例预先混合均匀，然后通过小型聚合釜的搅拌，熔融、混合、挤出成细条，将该细条剪切成长约两毫米的粒子，即得 PP/纳米二氧化铈母粒。

1.2.3 PP/纳米二氧化铈改性纤维的制备

将 PP/纳米二氧化铈母粒加入到预热达纺丝温度（220℃）的模拟纺丝机的料筒中，在自制单孔熔法模拟纺丝机上以 300m/min 的纺丝速度进行纺丝，制得 PP/纳米二氧化铈改性纤维原丝。

再采用小型单螺杆纺丝机以 250m/min 的纺丝速度进行纺丝，并在平行牵伸机上进行后牵伸。

1.3 性能测试

纤维力学性能测试：纤度测试及断裂强度、断裂伸长率、初始模量的测量与计算；用差热分析法测定纤维的结晶度；用 Camspec 350 型紫外线/可见光分光光度计测定加入纳米二氧化铈粉体的 PP 压制而成的薄膜与纯 PP 薄膜对紫外线的吸收能力；用 X 射线衍射仪测定改性纤维和纯 PP 纤维的结晶度和晶粒尺寸；用日本 Nikon 相差显微镜观察成品丝的外形以及纳米粒子大致的分布情况。

2 结果与讨论

2.1 工艺的选择

2.1.1 纳米二氧化铈的分散处理对纤维力学性质的影响

表 2-1 纤维力学性能

试样	断裂强度 P (cN/dtex)	断裂强度 增长率 (%)	断裂伸长 (%)	初始模量 M (cN/dtex)	强度增强率 (%)
纯 PP 纤维	4.79	0	91.30	50.03	0
1%wt	6.44	34.19	87.31	74.81	34.45
2%wt	5.51	14.79	80.22	71.54	15.03

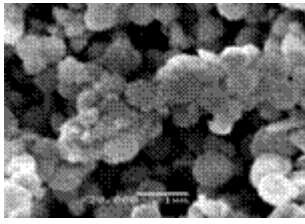
由表 2-1 可知，含纳米二氧化铈粉体的 PP 纤维的强度比纯 PP 纤维有显著的提高，但是强度并不随二氧化铈的含量上升而上升，反而粉体含量为 1%wt 的纤维的力学性能要比含量为 2%wt 的纤维优良。

2.1.2 分散剂的配比及类型选择

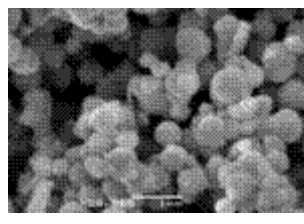
用分散剂处理纳米二氧化铈，其类型与配比对纳米粉体的分散性能有明显的影响。为此，我们对分散剂与纳米二氧化铈的配比及类型做了大量的探索实验，以下为经分散处理的纳米二氧化铈的扫描电镜图。

以对十二烷基硫酸钠在水相中溶解的溶液为分散剂，对十二烷基硫酸钠占

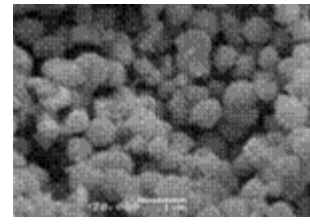
二氧化铈的重量百分数分别为(a) 0.9%、(b) 1.2%和(c) 1.5%。



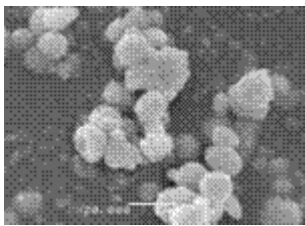
a



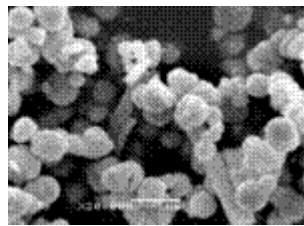
b



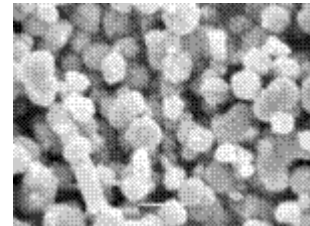
c



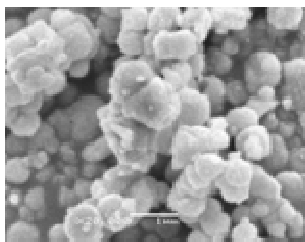
d



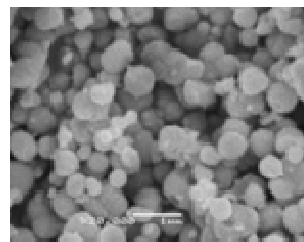
e



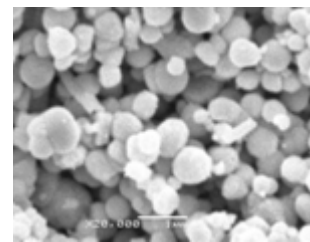
f



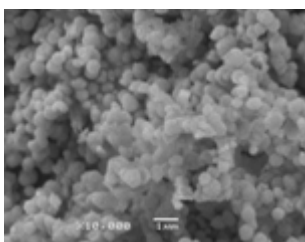
g



h



i



j

以对十二烷基磺酸钠和聚乙二醇在水相中溶解的溶液为分散剂，对十二烷基磺酸钠/聚乙二醇占二氧化铈的重量百分数分别为 (d) 0.8%/0.3%、(e) 0.9%/0.4%和 (f) 1%/0.5%。

以聚乙二醇在乙醇相中溶解的溶液为分散剂，聚乙二醇占二氧化铈的重量百分数分别为 (g) 1%和 (h) 1.5%。

以聚乙二醇在水相中溶解的溶液为分散剂，聚乙二醇占二氧化铈的重量百分数为 (i) 1.5%。

以 ST-1 型硅烷稀土偶联剂处理二氧化铈纳米粉体，偶联剂占二氧化铈的重量百分数为 (j) 1%。

由 (a)~(j) 扫描电镜 (SEM) 图可以看出，ST-1 型硅烷稀土偶联剂对纳米二氧化铈团聚效应的消除是最为优秀的，其次为对十二烷基磺酸钠+聚乙二醇，与二氧化铈配比为 0.8%/0.3% 的一组。但是由于在将处理过的稀土粉体与 PP 切片在小型聚合釜内进行混合的时候，发现 ST-1 型硅烷稀土偶联剂不能承受 PP 的熔融温度，因而放弃该稀土偶联剂，将对十二烷基磺酸钠+聚乙二醇作为分散剂，其与二氧化铈配比为 0.8%/0.3%，定为此次试验的最终选择配方。

2.1.3 纤维中纳米二氧化铈含量的选择

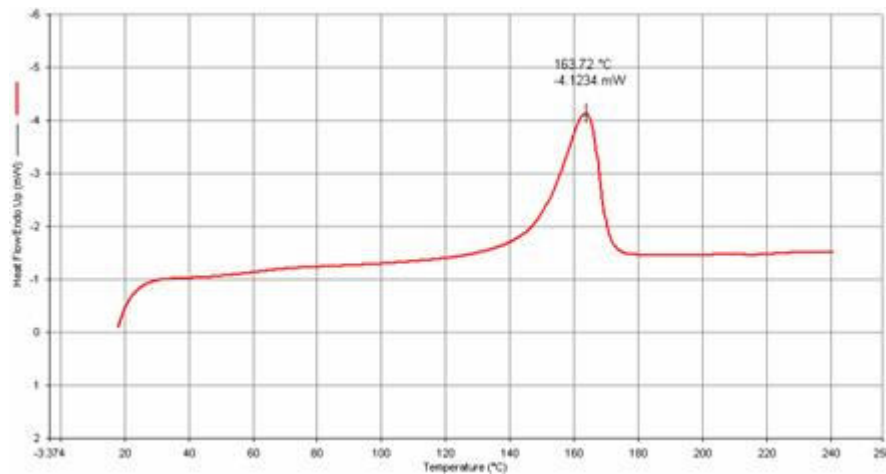
纤维中纳米二氧化铈的含量必然会影响到纤维的性能，于是将配比为 0.8%

/0.3%的对十二烷基磺酸钠/聚乙二醇作为分散剂，纤维中纳米二氧化铈的质量百分数分别定为1%、2%，与纯PP纤维进行对照实验。

在纺制改性纤维时发现：当纳米二氧化铈含量大于1%时，经常出现断丝现象，纺出的丝也不均匀；而为1%时比较好纺，纺出的丝比较光滑均匀。这说明纳米二氧化铈含量过多，由于纳米粒子间距离变小，有可能会增加其团聚的机会，分散不均匀，从而导致结构不均匀，容易出现应力集中和界面缺陷；而且团聚的出现会导致纤维可纺性变差，易出现断丝。所以在本研究中纤维中的纳米二氧化铈含量以1%为宜，不仅可纺性好，而且纤维增强的幅度大。

2.2 结构与性能

2.2.1 结晶度



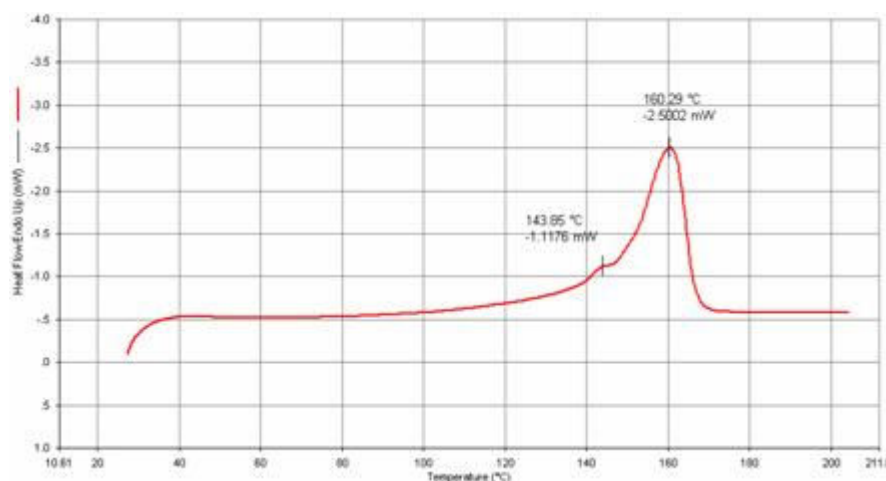


表 2-2 PP/纳米二氧化钛纤维的结晶度

纤维试样	结晶度
纯 PP 纤维	50%
纳米二氧化钛含量 1%	61.07%
纳米二氧化钛含量 2%	48.18%

由图 2-1、图 2-2 和表 2-2 可知，纳米二氧化钛含量为 1%wt 时，复合物的 T_g 下降，这是因为无机粒子的存在使大分子的分子间距变大，链段活动变得容易；而结晶度则比纯 PP 要高，这是因为纳米二氧化钛是一种有效的结晶成核剂，可以起到明显的异相成核作用；2%wt 相较于 1%wt 结晶度降低，这可能是纳米二氧化钛含量过多会形成团聚粒子而扰乱了大分子规整排列结晶所致。此外，还可以看出，强度并不完全依赖于结晶度，改性 PP 纤维结晶度比纯 PP 纤维小，可是强度却比纯 PP 纤维高（见表 2-1）。显然，改性 PP 纤维力学性能的提高主

要是由新的结构所贡献的。这种新结构可能是：纳米二氧化铈作为 PP 大分子间的联结点，形成一种新的有一定取向的网状结构。这种结构相当于加长了 PP 大分子的长度，因此纤维力学性能会有比较大的提高，而且这个联结点是在纺丝时形成的，它不会影响可纺性，且在通常的拉伸、热定型等过程中，这种新形成的结构是不会改变的。

2.2.2 晶粒尺寸

利用 X 射线衍射仪测定纤维的晶粒尺寸，得到 X 射线衍射曲线和结果如下：

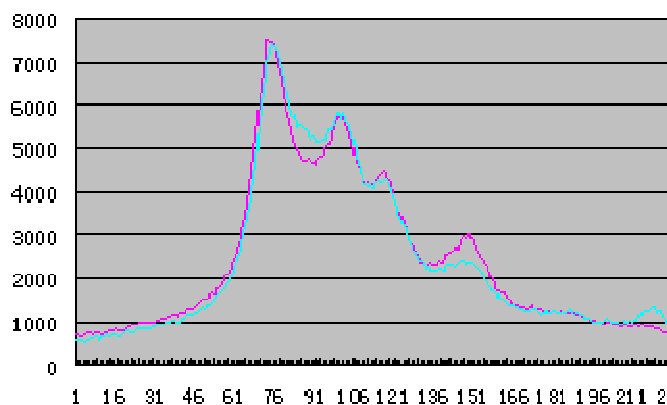


图 2-3 纯 PP 纤维（红色）与 1% 纳米二氧化铈改性 PP 纤维（蓝色）的 XRD 曲线图

图 2-3 可以看出：整体上看纯 PP 纤维和改性 PP 纤维的晶粒尺寸基本没有变化。

2.2.3 抗紫外性能

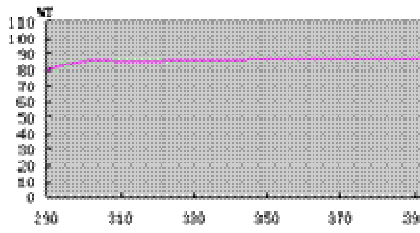


图 2-4 纯 PP 膜的紫外吸收曲线

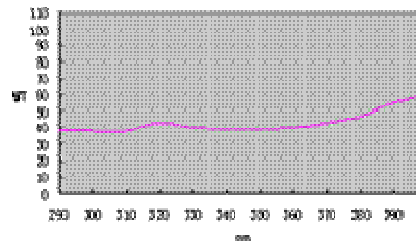


图 2-5 含 1%wt 纳米二氧化钛粉体的 PP 膜的紫外吸收曲线

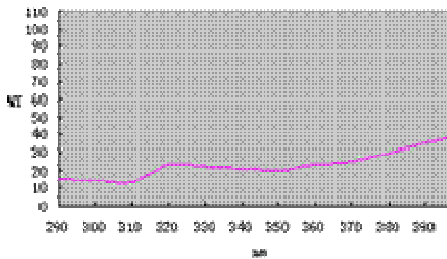


图 2-6 含 2%wt 纳米二氧化钛粉体的 PP 膜的紫外吸收曲线

由图 2-4, 2-5, 2-6 可以看出, 加入纳米二氧化钛粉体的改性 PP 纤维相较于纯 PP 纤维, 在对紫外线吸收的能力上有着显著的大幅度加强, 并且随着加入量的增多而显著提高。这是由于 Ce 本身作为镧系金属所具有的特异 f 层电子轨道以及作为纳米粉体而具有的小尺寸量子效应综合造成的。

2.2.4 对改性纤维的扫描电子显微镜观察

用对十二烷基磺酸钠+聚乙二醇的水相溶液作为分散剂处理纳米二氧化钛,

分散剂配比为 0.8%/0.3%的改性 PP 纤维表面及截面的扫描电子显微镜图片：

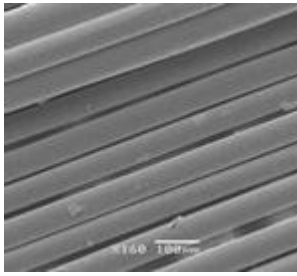


图 2-7 纤维表面
的 SEM 图

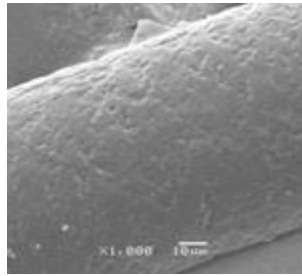


图 2-8 单根纤维
表面的 SEM 图

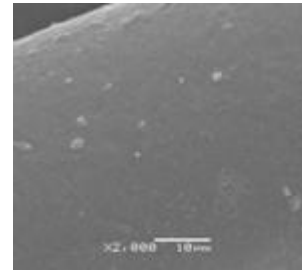


图 2-9 单根纤维
表面放大的 SEM 图

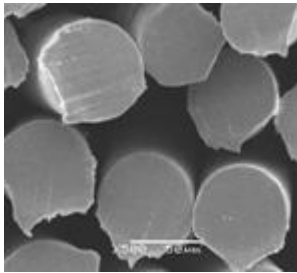


图 2-10 纤维截
面的 SEM 图

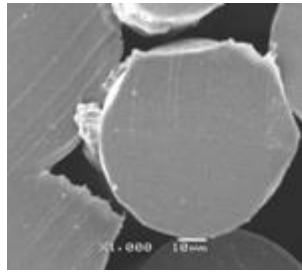


图 2-11 单根纤维
截面的 SEM 图

通过扫描电子显微镜，可以观察到纳米二氧化铈粒子在 PP 基质中分散比较均匀，粒子一般都分布在基质内部，表面裸露的纳米粒子相对较少，并且没有出现大的团聚体，而且可以测算出分散于纤维中的纳米粒子的粒径在 40~80nm 之间。

3 结论

经分散剂对十二烷基磺酸钠和聚乙二醇的水相溶液处理后的纳米二氧化

铈，掺加到聚丙烯纤维中，使得改性纤维的断裂强度和初始模量都比纯聚丙烯纤维提高了；掺入纳米二氧化铈的改性 PP 纤维具有良好的紫外线吸收能力，并且随着二氧化铈粉体加入量的增多吸收紫外的能力显著提高。

技术讲座

纺织服装企业绿色竞争力与节能环保知识（五）

九、纺织服装产品的绿色市场营销

在日趋激烈的国际贸易竞争中，我国纺织服装企业不仅要应对来自周边国家纺织服装业快速发展的压力，还要面对来自发达国家的绿色贸易壁垒，并受到各种国际贸易协定和国家之间的贸易协定的限制。在国内市场上，绿色消费也在不断兴起，绿色产品日益走俏。

绿色市场营销问题是经济全球化的一个新的热点。绿色营销的中心是绿色观念，它关注社会和环境利益，关注企业与环境的和谐的、可持续的发展，目的是在现有的竞争中增强企业的绿色竞争力，谋求企业长期的、持续的发展。这就是说，纺织服装企业在满足消费需求的基础上，应充分考虑环境保护和公众健康，获得机会和赢利最大化的市场营销活动。

绿色市场营销的服务对象不仅是顾客，而且是整个社会。绿色市场营销观念属于现代营销观念，它的背景出现于 20 世纪后半期，社会经济快速

进展，科学技术普及，物质产品越来越丰富，新产品、替代产品层出不穷，同时环境问题日益突出。它的出发点是从企业消费者和社会的广大公众利益及人类的长远利益出发的。它的经营策略是从全局、长远和可持续发展的角度来考虑社会整体和环境利益。它的目的和结果是要达到与消费者、企业与企业、企业与社会乃至企业与生产环境之间的多赢甚至全赢。

1、影响绿色营销的因素

影响绿色的内部因素（8P 因素）：（1）产品（Product）——产品在生产、使用及丢弃时应具有安全性，企业使用的原材料和包装要有利于环保。（2）价格（Price）——产品价格要反映绿色成本，将环境成本内在化并确定能使消费者接受绿色价格。（3）分销（Place）——选择具有绿色信誉的分销渠道来分销产品。（4）促销（Promotion）——采用媒体宣传绿色信息，并对绿色信息的传播进行监测。（5）提供信息（Providing information）——提供与环保有关，能激起社会各界重视的国内外绿色信息。（6）过程（Processes）——控制原材料、能源消耗过程及废弃物的产生和处理过程，以利于优化环境。（7）政策（Policies）——制定及实施鼓励、监测、评估和保护环境的政策。（8）人员（People）——即营销人员，企业应对他们进行培训，让其熟练掌握环境法律、政策措施，能识别企业在环境中的表现，并擅长于在绿色营销中进行绿色宣传。

影响绿色销售的外部因素（6P 因素）：（1）付费消费者（Paying

Customers）——企业要了解他们对环境问题的关心程度及对绿色产品的需求程度。（2）供应商（Providers）——企业的供应商对绿色主张关心程度如何，企业对绿色原材料的需求状况，直接关系到企业绿色营销的发展。

（3）政府官员（Politicians）——政府官员可通过行政方式对企业绿色营销活动给予支持和鼓励，可通过立法形式制约企业破坏环境的行为。（4）问题（Problems）——经常研究企业绿色营销中存在的问题。（5）预测（Predictions）——预测未来环境保护的发展趋势。（6）伙伴（Partners）——加强企业同与环境有关的组织的联系，改善与这些组织的关系。

企业绿色营销能否取得成功，其关键在于能否影响绿色营销的内部因素与外部因素有机地结合、协调，从而使企业真正做到：（1）满足消费者对绿色营销的需求；（2）产品生产及使用过程安全，对环境有利；（3）企业绿色营销策略为社会所接受；（4）企业从可持续发展战略高度来组织市场营销。

2、我国企业树立绿色观念，开发产品应重点关注的环节

在生产过程中应把对环境的不良影响降低到最小的程度。使用天然的对人体无害的原材料。采用可以降解回收的包装。生产过程和产品不能危害自然资源和野生动物。使用循环利用的原料。生产过程要节约能源，

最大限度地保证消费者和环境的安全。生产耐用的产品。将产品和包装设计成可以再次使用的、或可以再次盛装的。设计产品可以被再次加工、维修和回收利用。产品废弃之后对环境是安全的。

绿色市场营销是社会文明和经济发展到一定程度的必然结果，是未来市场营销发展的大趋势。中国纺织服装业应尽快开展和不断完善绿色市场营销，为绿色产品开拓市场打开新的局面，从而为企业获得更多的贸易机会。

十、积极应对绿色壁垒的挑战

在当今的世界贸易中，贸易自由化和贸易保护主义并存。随着经济全球化的不断发展，各国对环保问题的日益重视，绿色壁垒作为一种新的贸易保护主义措施，对我国对外贸易特别是纺织服装产品的出口产生了重大的影响。

绿色壁垒是绿色贸易壁垒的简称，是进口国政府以保护生态环境、人类和动植物健康及生命为名，通过严格的环保法规和苛刻的环保标准，对来自外国产品进行限制乃至禁止的一种全新的技术性贸易壁垒的重要手段。它具有形上的合理性（进口商品凡不符合其环保法规要求的，一律予以限制或禁止进入）、较强的技术性（对产品的生产、销售、使用、消费和处理的检验鉴定包含较多的复杂的技术性标准，往往使出口国难以应付）、

内容的广泛性（在广泛的范围内，对资源，环境和人类健康有关产品的生产、销售、使用等规定了安全、卫生、防污等限制性标准，已从有形产品扩展到金融、信息等服务贸易、投资、知识产权等各个领域）、名目的繁多性（对进口产品规定的各种技术法规及检验程序十分复杂、名目繁多、数量庞大，仅欧盟的技术标准就有十多万）、较高的隐蔽性（借保护环境和人类健康之名，行贸易保护之实，而其标准的科学性也不得而知，往往使出口方不易应对，难以适从）、较大的随意性（在具体实践和操作时对进口产品可以随心所欲地进行刁难和抵制）、较强的歧视性（发达国家的环保政策时对与它们同类的国家可能影响不大，但对发展中国家由于经济技术落后而被歧视，不能同等地享受国民待遇。特别是有些国家往往根据自身和其他国家的具体贸易情况，而采用不同的手段，又使国民待遇受到扭曲）。影响的严重性（绿色壁垒一旦生效，其效应往往高于关税壁垒，并且会产生连锁反应，从一个国家扩散到许多国家）、较大的争议性（由于各国环保标准不统一，又涉面广，产生分歧与争议是必然的，而且往往难以协调，难以达成共识）等特点。

这种绿色壁垒与一般的非关税壁垒相比，它具有形式上的合法性、名义上的合理性、保护内容的广泛性以及保护手段的隐蔽性和技巧性等。基于上述特性，它便具有双重性，形成了它的双重作用。绿色壁垒本来的目

的，是为了保护生态环境，实现国际贸易的可持续发展（这是其合理性的一面），但实际上它往往被一些国家所利用，作为限制别国产品进口的借口和手段又阻碍了国际贸易的发展（已成为新的贸易保护主义的手段）。

1、 企业要积极采取应对措施

在绿色壁垒被广泛应用于国际贸易的形势下，我国纺织服装企业要积极采取强有力的应对措施。

我们必须除了采取：（1）加强生态纺织生产科技的自主研发，促进纺织科技成果产业化；（2）采用政策和市场手段，鼓励国内企业进行生态认证；（3）提高国内检验水平，使标准和检验方面全面与国际接轨；（4）推行 ISO14000 环境管理系列，提高环境管理水平对策之外，还需要采取以下一系列重要的措施：（1）提高环保意识，确立绿色观念——在当今的世界，企业竞争不仅是产品性能、服务品质、促销手段等方面的竞争，也是环境的一种责任，也是环境保护的竞争。谁能尽早重视保护环境，谁就能在竞争中领先一步。环保的要求，是对生态环境的一种责任，也是当今市场的需求。人们关注的不仅是产品的质量 and 价格，更重要关心的是产品的环保水平。企业不仅要考虑自身的利益和消费者的需求，还要考虑公共利益，考虑其产品对环境保护的影响，重视经济发展与环境保护相协调，相和谐。企业要切实把环境保护纳入决策之中，从产品开发、设计、生产、包装、

使用、服务等环境，都必须纳入保护环境和人类健康的轨道。为此，应加强对员工的宣传教育，人人关心“绿色化”，树立绿色企业形象。(2) 打造国际名牌，扩大国际市场份额——当今，商品竞争已上升为名牌商品的竞争。现代市场经济可以说是一种名牌经济，谁拥有名牌谁就能占领市场。名牌代表着企业的商品的信誉，它又成为满足人们的心理需求的“精神产品”。名牌产品具有外观、舒适、功能和环保四大特性，这样才会具有高质量、高知名度、高信誉度、高满意度、高市场占有率、高出口创汇率、高文化内涵和高效益的特点。我国纺织服装业，一定要努力创造自己的名牌打入国内外市场，只有打造国际名牌，才能扩大国际市场份额，在国际市场竞争中处于优势地位。(3) 不断提高企业战略管理、经营管理、资本管理和人才管理水平，实行管理信息化；(4) 大力实施市场多元化战略；(5) 努力建立营销联盟和属地一条龙式经营模式；(6) 建设好企业的领导班子，建设一支高素质经营者队伍，这是办好企业的必要的组织保证，直接关系到企业兴衰成败。

2、政府要强有力地支持企业应对绿色壁垒

在国际纺织品/服装市场绿色壁垒浪潮的冲击下，纺织服装企业在采用各种措施应对的同时，也需要政府给予多方面的强有力的支持，政府也有责任全力做好应对绿色壁垒的工作：(1) 深化改革，调整结构——深化纺

织企业改革，在投资多元化的基础上把企业做大做强；调整企业规模结构，有条件者要组建集团性公司，生产和贸易方式都要逐步由粗放型向集约型转变；调整产品结构，目标是更好地开拓国内外市场，使各档次产品都能有很好的销路，争取更多地占领市场。（2）国家要对实行绿色化发展的企业在各方面给予政策支持——如实行专项补贴政策；对原材料生产给予政策支持；加强产业政策引导，实行污染者付费、治污者优惠的政策；环保产业享受税收优惠；利用税收杠杆促进生态建设和环保产业发展；建立环保发展的驱动机制，营造环保产业发展的良好市场空间等等。（3）加快纺织信息化建设步伐，为企业 提供国内外绿色壁垒信息——从目前国内外市场情况来看，纺织服装产品买方市场的十分明显。及时地了解 和掌握国外纺织服装业关于环境保护和卫生安全需求变化的信息，其中包括绿色消费信息、绿色资源信息、绿色技术信息、绿色生产信息、绿色组织信息、绿色文化信息、绿色经济信息和绿色竞争信息等，从而掌握纺织服装产品有害有毒物质残留指标的限量的变化动态，对我国纺织服装业意义特别重大，将有利于我国采取相应的对策措施。建立专门的信息交流中心，负责传递国内外有关信息，发布绿色信息，为企业生产经营的绿色化服务。（4）建立完善的纺织品/服装环保法规标准体系——纺织服装企业要积极实施 ISO9000、ISO14000 两套国际管理体系标准。纺织服装企业在取得 ISO9000

的认证、保证和连续提高产品质量的基础上，要进一步积极争取 ISO14000 的认证。政府不仅要十分重视，还要帮助、鼓励企业进行认证工作，并加强与相关的国际组织以及其他国家认证机构的沟通与合作。我国应完善与国际接轨的环保法律和环保标准。

(未完待续)

小知识

倍受青睐世界各国军队的纺织新材料

世界各国军队长期以来对军服的舒适化问题进行了大量的研究，并开发出了一些产品来。

新型调温纤维

将某些介质(如磷酸氢二钠、石蜡等)充填进粘胶纤维或聚丙烯中空纤维的中空部分。利用其在熔融时的高潜热。通过这些介质在温度变化时的相变吸收热量，研制了具有温度调节功能的纤维，具有良好的调温效果。

未来由能自动调温的化学纤维制成的军服，对周围的温度反应将特别敏感，可随温度的变化而变化，使服装内形成一个小气候环境。在酷暑季节，调温纤维自行收缩使编织物的孔眼张开而通风透气，大大地提高了军服的散热能力。在寒冬腊月，调温纤维自行膨胀，使编织物的孔眼闭合而阻止空气流通，从而提高了军服的保暖能力。此外，美军正在研究一种能接收人体发出的热能并使其循环的防寒服系列。根据美军战士系统中心透露，新一代智能军服将在未来五年大量投放到部队中使用。

紫外线和热屏蔽纤维

紫外线和热屏蔽纤维在遮挡紫外线的同时也能对可见光和近红外线起到一定的屏蔽作用，因此具有较好的降温效果。阳光下由这种纤维制成的织物内温度可较普通棉织物低 2—3℃，使穿着这种织物服装的人明显感到凉爽。

如今，航天事业的探索同样伴随着各种纺织品的开发，多层织物做成的宇宙服穿着舒适，为宇航员提供了保护。登月舱及宇航员返回地面的降落伞也用坚牢质轻的材料制成。太空运载工具的热屏蔽罩能经受上千度华氏温度，其中也有纺织纤维的功劳。

热散发用纤维

军人在日常生活以及训练、执勤、处置突发事件中，身体与环境之间处于不断的能量质量交换中，人体的舒适感觉取决于人体本身产生的热量水份和周围环境散失热量水份等之间能量质量交换的平衡。人体有 90%—95% 的热量散发是通过皮肤以辐射、对流、传导、蒸发等方式进行的。而采用在化学纤维内混合金属粉末后涂层，促进热散发的办法能生产出热散发好的织物。人体散发的热量以 Fe、Cu、Al、Zn 等热传导性高的金属粉末为媒介，快速向外界环境散发。用上述材料可以做出动态热损失 (D. H. L) 在 2.66w/m² 以上的服装。另外，象异形纤维织物就具备很多功能，因为异形截面纤维的表面积增加，提高了纤维对水、汽的吸收、传递能力，从而提高织物散湿散热的能力。例如，我国军队上的 99 系列新式衬衣面料就是采用特种多异多重复合变形涤纶长丝。

“带电”服装

今后的士兵将装备带电军服，它使用一种微气候及动力装置，可利用一种自控、背包式轻型制冷系统调节服装温度，能维持穿戴者 4 小时的热平衡，并保证舒适。从总体上说，士兵将处于一个小气候环境里，温度可随所在地区任

意调节。士兵的皮带上将安装两块电他，可以持续 12 小时为士兵配备的系统供电。

军服是军人穿着的制式服装，是军人的外在标志。质量优良、样式美观、功能完善的军服，不仅能增强部队的凝聚力和战斗力，而且可以振国威、壮军威、鼓士气，增强民族的自信心和自豪感。随着历史的演变和社会经济的发展，军服在不断地变革着，军服的作用也在不断地扩展。今后，随着世界军服的发展趋势，我军未来军服的识别功能将越来越丰富，例如，军服上可佩戴姓名牌、军种胸标、年度级别资历章和功勋章，还可有绶带、臂章等服饰标志。另外，军服也不是单纯地起着识别象征作用，还要朝着调节、防护等综合性功能发展，朝着科技强军系列化目标发展。也就是说，未来军服将朝着“吸湿快干、防阻燃、防紫外线、抗辐射、防静电、免烫抗皱等附加新功能方向发展，并且还要可机洗、洗可穿、易保养、轻薄化。

因此，国内差别化纤维与纺织企业在生产时应根据国内各个行业对市场上新型产品的需求，有目的的去提高自身产品的技术含量。而且在有必要的前提下，可以与军队研究所联合起来，尤其针对作战防护服装，因它有其功能性要求，就防护的综合功能，这种面料的生产，这种面料的研制必须靠军队的科研力量来完成。