

远红外鞋里保暖材料的研究与开发

摘要

随着人们生活水平的提高,冬季在寒冷地区的人们对保暖鞋的轻便舒适性的要求也越来越高。不仅要求其具有良好的保暖性,而且要求其穿用轻便不臃肿。远红外保暖材料的研究是解决此问题的一个非常有效的方法,同时也提高了鞋类产品的附加值,拓展了制鞋业的发展空间和科技含量。

本课题主要从纳米远红外复合粉体的分散方法、分散条件,远红外整理液的制备,远红外鞋里材料的整理工艺,远红外鞋里布保暖性能的测试,添加纳米远红外复合粉体后鞋里布物理性能变化及纳米远红外复合粉体保暖保健机理六个部分作了研究,制备出保暖性能较佳的远红外鞋里材料。

本课题首先采用添加分散剂和剪切乳化相结合的方法对纳米远红外复合粉体进行分散。研究了分散剂的种类、分散剂添加量、剪切速率、剪切时间、溶液的 pH 值等因素对悬浮液分散稳定性的影响,用透射电镜 (TEM)、沉降法和 zeta 电位观察并表征纳米远红外复合粉体在水溶液中的分散性,通过温升法评价了远红外鞋里材料的温升性能;然后考察了纳米远红外复合粉体及粘合剂的添加量对材料保暖性能的影响,确定了最佳的纳米远红外复合粉体及粘合剂的添加量及最佳的整理工艺;接着检测了远红外鞋里材料的保暖性和保暖持久性;并对保暖鞋里材料作了相关的物理性能测试。最后用远红外辐射的相关原理分析了远红外保暖材料的保暖机理。

研究表明:

1.分散剂六偏磷酸钠在 pH=9~10 时对纳米远红外复合粉体具有良好的分散性;对于 5wt%的纳米远红外复合粉体,分散剂的最佳用量是 0.1~0.2%;剪切速率为 14000rpm,剪切时间为 40min。

2.通过大量试验得出整理液各成分的最佳含量为:纳米远红外复合粉体 5%、分散剂 0.2%、粘合剂 10%;远红外鞋里布的整理工艺为:浸润(远红外整理液)→轧干烘干(90℃)→焙烘(150℃, 3min)。

3.经温升法测试,在远红外灯照射 15min 后添加纳米远红外复合粉体试样的温升性比未添加纳米远红外复合粉体试样的温升提高 3.6℃左右,说明添加纳米远红外复合粉体能显著提高鞋里布的保暖性;远红外鞋里材料经汗液浸泡及干湿擦处理后其保暖性能有下降的趋势,但影响程度并不大,仍能保持较高的温升性能,说明研制的远红外保暖鞋里材料具有较好的耐用性

能。

4.通过对远红外鞋里材料的物理机械性能测试，表明整理后的鞋里材料具有良好的保暖性，并且整理前与整理后织物的物理机械性能变化不大，能满足穿用的要求。

关键词：纳米远红外复合粉体，鞋里，分散性，保暖性，保暖机理

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF FAR-INFRARED SHOES LINING MATERIAL FOR WARM KEEPING

ABSTRACT

With the improvement of people's living standard, people of the cold area are in bad demand of comfort and handiness of warm keep shoes getting higher and higher in the winter. Not only requests it to maintain warmth, but also requests it to wear facilely and not extremely fat. Research on the far-infrared material which can maintains warmth is an effective way to solve this problem. Simultaneously it enhances the footwear product to add value, and also opens up a new way of shoe manufacture industry.

The six parts of the task are as followings: the scattered method and dispersion condition of far infrared compound powder, the making method of the far infrared fluid, the reorganization technology of the far infrared material of shoes lining, testing the far infrared shoes linings' performance of warm keeping, testing the physical property after far infrared powder added to the shoe lining material and warm keeping mechanism of the far infrared powder, and then making the far infrared material which have good performance of warm keeping.

This topic first uses the method of adding dispersant and cutting emulsify to disperse the far infrared powder. The influence on the dispersion stability of different dispersant type, the dosage of dispersant, the shear velocity, the shear time and the pH value was studied. We observe and show the stability of the far infrared powder solution by using the scanning electron microscope, the settling process and a zeta. And has appraised the temperature rise performance of far infrared material through the method of temperature rising. Then we inspect the influence of warm keeping performance by the far infrared compound powder and the adhesive dosage, determine the best dosage of far infrared compound powder and the adhesive, and also determine best making technology, moreover examine the warmth maintaining performance and the durability of it for the far infrared shoes material; And test the related physical property of the shoes

material. Finally analyze the warmth maintaining mechanism of the far infrared material by using the related principle of radiation

The following results are based on the experiments:

1. The results showed that SHMP could lead to a very good dispersion to suspension of far infrared compound powder when pH value is 9~10. the best amount of dispersant is 0.1~0.2% for 5wt% SHMP. The shear velocity is 14000rpm; the shear time is 40min.

2. It comes to the conclusion that the best amount of many components are the followings: Far infrared powder 5%, dispersion 0.2%, adhesive 10%; the manufacture technology of the far infrared shoes lining is: infiltration (far infrared reorganization fluid) →dries (90℃) → bakes and dries (150℃,3min).

3. By the temperature rising test, after the far infrared lamp shines 15min temperature of the shoes lining which contains the far infrared powder enhance 2.3-2.7℃ than that of no far infrared powder, it shows that far infrared powder can the increase warmth maintaining ability; The far infrared shoes lining's warmth maintaining ability has the dropping tendency after the sweat immersion and wet or dry scratches processing. But it still could maintain the high temperature rise performance; It indicates that the far infrared shoes lining material have the good durable performance.

4. Through the physical and mechanical property test of the far infrared shoes lining material, indicates that the material has good ability of maintaining warmth after reorganization, the fabric physical and mechanical property change little, and then can meet the demand of wearing.

KEY WORDS: The far infrared powder, shoes lining, the disperse performance, warmth maintaining ability, warmth maintaining mechanism

原创性声明及关于学位论文使用授权的声明

原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名：汤远启 日期：2008年6月

关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解陕西科技大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权陕西科技大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名：汤远启 导师签名：程生 日期：2008年6月

1 引言

1.1 本课题提出的背景

随着改革开放不断的深化,我国的国民生产总值以每年10%左右的比例增长,国民经济得到快速的发展,人民生活水平不断提高,逐步向小康生活迈进。越来越多的人开始关注生活质量的提高。保暖内衣的出现,改变了以往冬季服装臃肿的形态,薄薄的一层保暖材料就能抵得上传统的较厚面料的保暖值,穿着这种保暖服装使人们变得更加轻松。除了冬季服装外,人们对靴子也有了更高的要求,不但要求保暖值高,而且要求轻薄,易于活动。

众所周知,脚部距离心脏最远,久坐或久站后容易发生供血不足,因此俗语常有“寒从脚起”、“脚暖全身暖”之说^[1]。脚的温度在28~33℃之间最感舒服^[2],如果温度低于22℃就会影响局部血液循环,使人感到不舒服。脚部越湿,热量散失也越多,便会导致抵抗力下降,病毒、病菌大量滋生,引发各种疾病,因此脚部保暖的重要性不言而喻。

对于长期从事室外工作的人群,如在寒冬腊月站岗的民警,特别是对高寒哨所站岗的军人来说,经常面临难以忍受的脚部寒冷;没有空调的卡车司机和拖拉机司机在冬天开车时,脚部寒冷导致脚部反应迟钝,形成安全隐患。针对冬季人们对脚部保暖的普遍需求,各种保暖鞋应运而生。

目前市场上的保暖鞋总体上分成两大类:有热源型和无热源型。目前,有热源型保暖鞋一般采用电加热的方式,这种方法保暖效果相对好,但是使用不方便,只有人静止时,才能使用室内电源加热,而使用电池又会增加成本,另外需要反复充电,使用不方便。这种保暖鞋同时存在结构复杂,造价高且安全性低等诸多缺点。无热源型保暖鞋主要通过选择不同的保暖材料或添加填充物加厚的办法来防止人脚部热量的散失,但往往保暖效果不是十分理想,特别是在人体脚部不运动且环境温度较低时,无热源型保暖鞋很难满足足部保暖的需要,且这种鞋靴看起来非常笨重,穿着行动不便。在这样一个追求美感及个性的时代,这样的保暖鞋不能满足人们的要求,人们需要的是质地轻薄,但保暖性能较好的保暖鞋。

电热鞋存在安全隐患,传统保暖材料又难以满足人们对轻薄且保暖的要求,所以最好从材料和结构两个方面来研究,以达到人们对保暖鞋安全、轻薄、舒适的要求。另一方面,随着生活节奏的加快,人们的休息及体育锻炼都相对减少,人们一直在寻求更加方便、有效地保持人体健康的方法。因此,各种各样的保健品层出不穷,在这种大趋势的影响下,具有保健功能的鞋子也越来越受到了人们的青睐。

远红外鞋里材料正是在这种情况下应运而生的,远红外鞋里材料以其具有的保暖性、抗菌性良好、促进血液循环、促进新陈代谢、消除疲劳等保健性能^[3],而又无任何副作

用、使用方便等特点，满足了人们对于保暖、保健的要求，具有良好的市场需求及发展前景。另一方面，远红外鞋里材料具有技术含量高，附加值高的特点，生产这种产品，能够增加制鞋企业的效益，促进制鞋行业朝着更加广阔的领域发展。

本课题研究的目的是希望通过对纳米远红外粉体的研究，并通过对保暖性能保健性能及穿用性能的研究，开发出一种具有功能复合化的远红外多功能保健鞋用里料，以满足人们日益增长的对于保暖鞋方面的需求，促进制鞋行业的发展。

1.2 国内外研究进展

1.2.1 鞋里保暖材料的研究现状

保暖性是鞋靴舒适性很重要的一个方面，靴子最早的功用就是用来防寒保暖，提高人脚对于寒冷的抵抗能力，因此，如何提高靴子的保暖性能一直是制鞋工作者研究的一个重点。传统的提高鞋子保暖性的方法都是采用毛毡及棉絮夹层的方法来尽量避免或减少人体的热量损失，属于一种消极的保暖方式。但随着人们对于鞋靴轻薄化的要求越来越高，这种传统的保暖方法已经越来越不适合时代的要求，因为利用传统的方法得到的保暖鞋靴都比较厚重和臃肿。因此寻求其它适合于提高鞋靴保暖性的方法是解决此问题的关键所在。

20世纪60年代，美国3M公司开始了纤化技术的试验，从而诞生了新雪丽保暖材料。到1978年，3M公司已经将新雪丽保暖材料引入服装和附件市场。此后，新雪丽保暖材料就成为温暖舒适的代名词，并已经将其应用扩展到包括更广泛的寒冷环境的保暖。Thinsulate™新雪丽保暖材料保暖的奥秘在于其超细纤维^[1]。它直径是普通纤维的十分之一，从而使得纤维留存空气更有效，这是材料保暖的关键。这也意味着同样大小的空间，可以充塞更多的纤维，因此可以反射更多的辐射热^[2]。在同等厚度的情况下，Thinsulate™新雪丽保暖材料提供的保暖性是羽绒的1.5倍^[3]，是其它蓬松保暖材料的2倍。3M公司新雪丽保暖材料在潮湿的情况下，依然可以保持其特别的保暖能力，并且透气，吸水量不超过自重的1%，使其具有难以超越的温暖舒适保暖性能。

Thinsulate™新雪丽保暖材料类型很多，其中B型材料是鞋用保暖材料，它是作为中间夹层应用在保暖鞋靴上，但国内在鞋里保暖材料方面研究较少。制鞋中常用棉布作为鞋里材料，所以可以借鉴服装行业的远红外纺织品作为鞋里保暖里料的研究依据。

在服装轻薄且保暖的要求下，远红外纺织品走上了纺织品发展的历史舞台，远红外纺织品的创意来自于日本陶瓷业的奇想，从而开始了纺织品与纳米远红外粉体的结合。陶瓷企业向纺织行业提供微细陶瓷粉末，纺织企业凭借传统纺织技术与这一新的概念取得了有效的融合，由于陶瓷粉末具有吸收外界的远红外线，并向人体辐射远红外线的积极的保暖功能，因此使得纺织品具备了促进血液循环、调节新陈代谢、提高细胞活性的

保暖保健功能。同时有些纳米远红外粉体还具有吸收紫外线、抗菌、消臭的保健功能^[6]。

1.2.2 纳米远红外粉体

a 纳米远红外粉体简介

纳米远红外粉体是指能吸收太阳光中的远红外线,将其转化为自身的热能储存起来,并不断地向外发射远红外线的物质,主要是远红外陶瓷粉,且其红外光谱与人体的很相似^[7],都在远红外区有强烈的吸收,且明显的吸收峰发生在 $2.5\sim 5\mu\text{m}$ 和 $12\mu\text{m}$ 以上,这与人体典型的吸收峰非常吻合,能满足作为人体保暖材料所应具有的特点,其种类如表 1-1。

表 1-1 常见远红外陶瓷粉瓷^[8]

Table 1-1 Far infrared chinaware

种类	远红外辐射性物质
氧化物陶瓷	MgO、Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂ 、TiO ₂ 、SiO ₂ 、Cr ₂ O ₃ 、MgO·Al ₂ O ₃ 、CaO、BaO 等
碳化物陶瓷	B ₄ C、SiC、TiC、MoC、WC、ZrC 等
氮化物陶瓷	BN、AlN、Si ₃ N ₄ 、ZrN、TiN 等
硅化物	TiSi ₂ 、MoSi ₂ 、WSi ₂
硼化物	TiB ₂ 、ZrB ₂ 、CrB ₂
非金属	碳粉、石墨
结晶	云母、莫来石、堇青石、萤石、方解石、麦饭石、明矾、水晶等

纳米远红外粉体的优劣以其远红外发射率为标准^[9-10]。某种物质的远红外发射率是指在特定的温度下该物质发射的特定波段的远红外线强度与黑体发射强度的百分比值。在常温下 $4\sim 14\mu\text{m}$ 波段,远红外发射率达 65% 以上的物质可用作远红外功能物质。其中以 Al₂O₃、MgO、ZrO₂ 为好,也常使用 TiO₂ 和 SiO₂。天然矿物莫来石属于 SiO₂ 类,堇青石属于 MgO 类,锆英石属于 ZrO₂ 类,其发射率均达到 75% 以上。另外,在化学组成相同时,远红外陶瓷粉体颗粒愈细,其法向全辐射发射率愈大。

b 纳米远红外粉体材料的制备方法^[11]

1) 固相法

用球磨机对材料粒子进行反复研磨,可制造出粒径小于 100nm 的纳米材料,其制造工艺简单,成本低,一般用于制造化学惰性物质如纳米级导电石墨等材料。

2) 液相法

液相法有沉淀法、喷雾法、高温水解法、溶剂挥发分解法和溶解——凝胶法。目前以化学沉淀法居多,这类方法得到的粒径较小、纯度高,但工艺复杂。例如,工业生产中超细银粉的制造方法为:将银盐与还原剂在液相中进行反应,所得的沉淀银粉经过洗涤、干燥和筛分后即可得到超细银粉。

3) 气相法

用等离子、激光诱导气相沉积、真空蒸镀、气体冷凝等方法能制造出粒径更小的纳米粒子。但此法对设备要求较高。

c 远红外线

1) 远红外线定义

红外线是国外著名科学家赫歇尔在一次科学试验中发现的，他发现在太阳的可见光线以外存在着一种神奇的光线，人的肉眼无法看见这种光线，但它的物理特性与可见光线极为相似，有着明显的热辐射。由于它位于可见光中红光的外侧，故而称之为红外线，红外线的波长范围很宽，介于 0.75-1000 μm 之间，在红外线中，波长较短的为近红外线，而远红外线是红外线中波长最长的一段红外线。根据使用者要求的不同，划分的标准不尽相同，在实际应用中，通常将波长在 2.5 μm 以上的红外线称为远红外线。

2) 远红外线的特性

远红外线是电磁波的一种；它是不可见光，但却具备可见光所具有的一切特性，远红外线的主要物理特性如下：

(1) 发射性

因为远红外是属于光线范围的电磁波，所以它与光线一样不需要任何媒介便可直接传导，这就是远红外的发射性。

(2) 渗透性

虽然远红外是属于光线的电磁波，但在渗透力上与其它可见光不同。远红外具有独特的穿透力，其能量可作用到皮下组织一定深度，再通过血液循环，将能量达到深层组织及器官中。这就是远红外线的渗透性。

(3) 吸收、共振性

根据基尔霍夫辐射定律：任何良好的辐射体，必然是良好的吸收体。在同一温度下，辐射体本领越大，其吸收本领越强，两者成正比关系，所有纳米远红外粉体，既可以辐射远红外线，也可以吸收远红外线，辐射与吸收对等。而人体每时每刻也都在发射远红外线，据测定：人体发射的远红外线波长在 9.6 μm 左右，所以，远红外产品中所产生的远红外线的波长在 8-15 μm ，和人体表面峰值正相匹配，形成最佳吸收并可转化为人体的内能，影响到人类生命的起源、发生和发展，所以又称这一波长范围的远红外线为生命光线。因此，远红外线具有良好的吸收、共振性。

3) 远红外线的作用原理

远红外线在所有太阳光中，它最能深入皮肤和皮下组织，促进血液循环，使身体保持一定的温度，远红外线还是一种电磁波，能迅速的被人体吸收，渗入人体的远红外线便会引起原子和分子的振动，再透过共鸣吸收，形成热反应，促使皮下深层温度上升，

微细血管扩张促使血液循环，将淤血等妨害新陈代谢的障碍全部清除干净，原本滞留在体内的老旧废物和有害物质，会随着新陈代谢由汗腺排出体外。

4) 远红外线生物学效应^[12]

由于远红外线具有独特的物理特性，作用到人体后，被人体皮肤吸收，会产生一系列生物学效应，即：

(1)远红外的温热效应

生物体中的偶极子和自由电荷在电磁场的作用下，有按电磁场方向排列的趋势。在此过程中，引发分子、原子无规则运动加剧而产生热。当远红外辐射有足够强度时，即超过了生物体的散热能力，就会使被照射机体局部温度升高，这是远红外的温热效应。

(2)共振效应，活化水分子；

(3)激活体内大分子、降血脂、降胆固醇；

(4)改善微循环功能，增强人体新陈代谢。

(5)提高免疫功能。

其中最显著的是温热效应和共振效应。

5) 远红外线的保健作用^[13]

(1)对中枢神经系统的作用

远红外的温热效应加速血液循环，改善脑组织微循环状况，使脑细胞得以充分的氧气及养料供给，加强新陈代谢，使大脑皮层失衡状况得以改变，加深抑制过程，起到镇静、安眠作用。

(2)对循环系统的作用

①对大循环的调节：人体吸收大量远红外线后的热效应一方面使皮肤温度升高，刺激了皮内热感应器，通过丘脑反射使血管平滑肌松弛，血管扩张血流加快。另一方面引起血管活性物质的释放，血管张力降低，使小动脉、毛细动脉及毛细静脉扩张，促使血流加快，从而带动人体大循环的加快。

②对微循环的调节：由于血流加快，使大量远红外能量被带到全身各组织器官中，作用到微循环系统，调节了微循环血管的收缩功能。一方面使纤细的管径变粗，加强血液流动，另一方面使瘀滞扩张的血管变滞流为线流，这就是远红外对微循环血管的双向调节。

(3)延缓衰老，延年益寿

远红外加速循环，使代谢更加旺盛，提高机体组织器官功能，延缓器官衰退进程，经常处于良好的运行状态，达到人体延缓衰老、延年益寿的目的。

1.2.3 远红外纺织品的研究现状

由于远红外纺织品的创意始自日本^[14]，因此日本在这方面的研究比较深入，80年代

中期以来,远红外纺织品相关专利在日本大量涌现,形成一股开发热潮。

日本远红外纺织品开发技术是于九十年代初渗透入我国的,随着对远红外线保健功能认识的逐步发展,我国也进入了试开发阶段。至今,我国也有许多科研机构及企业开发出了此类纺织品,但由于我国引进此项技术的时间还不长,技术还不成熟,因此还需要进行更多的更加深入的研究工作。

a 纳米远红外粉体与纺织品结合方法

将纳米远红外粉体与纺织品结合起来^[19],通常通过两种方法来实现种是采用后整理技术,一种是制造远红外纤维。远红外纤维的加工方法可分为纺丝法和涂层法两大类。

1) 纺丝法

在纤维加工过程中,添加远红外陶瓷粉可制得永久性远红外纤维。远红外陶瓷粉可在聚合、纺丝工序中加入。在聚合过程中加入远红外陶瓷粉可制得远红外切片,此法又称全造粒法。用这种切片,再经纺丝可制得远红外纤维,但这种方法对设备磨损较大,一般不推荐使用。

在纺丝过程中加入远红外陶瓷粉又有两种方法:一种是母粒法,就是将远红外陶瓷粉制成高浓度远红外母粒,与常规切片均匀混合后,再经纺丝制成远红外纤维;另一种是注射法,就是在纺丝过程中利用注射器,将远红外陶瓷粉添加在高聚物熔体中而制得远红外纤维。母粒法和注射法都具有加工路线简单、易于操作的优点,但注射法需增添注射器,因此母粒法成本更低。目前,国内外厂家多数采用母粒法来生产远红外纤维。

2) 涂层法

将远红外陶瓷粉、分散剂和粘合剂配成涂层液,通过喷涂、浸渍和辊涂等方法,将涂层液均匀地涂在纤维或纤维制品上,经烘干而制得远红外纤维(或制品)。该加工路线操作简便,成本较低,但制得纤维的手感及耐洗涤性能较差,不适于后加工织造,因此本法仅适用于加工非织造织物和制品上。

b 远红外织物的作用机理^[19]

人体既是远红外的辐射源,又能吸收远红外辐射。由于人体60%~70%为水,故人体对红外辐射吸收近似于水,人体组织所拥有的特定振动频率和回转周波数与人体组织中的O-H和C-H键伸展,C-C、C=C、C-O及OH键弯曲振动对应的波长大部分在3~6 μ m波段,根据匹配吸收理论,当红外辐射的波长和被辐照的物体吸收波长相对应时,物体分子共振吸收。这样,3 μ m的远红外辐射恰与皮肤的吸收相匹配,形成最佳吸收。此外,2~7 μ m波段的红外光子能量与1分子ATP(三磷酸腺苷)所释放的能量以及DNA分解合成时氢键断裂所需能量相当,因此,从微观生命物质来看,远红外辐射与人体也有密切关系。

远红外纺织品能在接收外界能量之后,辐射出3~25 μ m的远红外光波,而4~14 μ m

波长的远红外线具有一定的渗透力，能够深入皮下组织，引起生物体中偶极子和自由电荷在电磁场作用下发生排序振动，进而引发分子、原子的无规则运动加剧，于是产生了热反应，使皮下组织升温，进而改善微循环，加强了细胞的再生能力，提高了免疫细胞的吞噬功能，促进生物体的代谢及生长发育。

c 远红外纺织品的功能及应用^[17 18 19 20 21]

远红外纺织品的主要功能是保暖、保健及抗菌。目前国内外市场上已有远红外保暖、保健及抗菌等功能的新产品出售。

1) 保暖

远红外纺织品吸收储存人体及外界辐射的热量，再向人体放射。太阳光能的95%集中于0.3~2 μm波段，而由第IV族过渡金属元素组成的红外粉能吸收2 μm波段以下的光波，反射2 μm以上的光波，因此和普通织物相比，可使织物及体表温度升高2~5℃。因此，远红外织物常用于制作防寒服、滑雪衣、风衣、防寒靴内层、鞋垫、袜子、手套衬里、电热毡等。如日本用“太阳-α”纤维制成的蓄热保暖系列服装；尤尼吉卡公司推出皮芯远红外复合纤维等。我国目前有关单位也已开发出了此类产品。如上海纺科院与玻搪研究所开发了远红外陶瓷粉；江苏省纺研所与陶瓷研究所合作开发了远红外粉；上海中国纺织大学与天年高科技国际企业公司合作开发了微元生化纤维，并投放到市场上一系列远红外纺织品；天津纺织工学院功能纤维研究所与天津华林医疗保健用品公司合作开发了远红外线医疗保健系列产品；中国服装研究设计中心与天津圣罗衬衫厂联合开发了远红外棉衬衫，投放市场供不应求。

2) 保健

人体表面的热辐射波长在2.5~15 μm之间，峰值波长约在9.3 μm处，根据基尔霍夫定律，人体既然能发射出2.5~15 μm之间的远红外线，也必然能吸收该波段的远红外线，而使自身温度升高。研究证实，远红外织物所产生的远红外线中4~14 μm波长的红外线最易被人体吸收。因此，远红外线通过热效应实现其保健理疗功能：促进伤口愈合和炎症收缩，降低末梢神经的兴奋性，解除肌肉痉挛，产生镇痛作用。用远红外织物制成的贴身内衣如背心、短裤、秋衣、秋裤，保健品如护膝、护腕、护腰，床上用品如踏花被、床垫、床单、枕罩、枕心等具有抗菌、止痒、预防关节炎、失眠等作用。

3) 抗菌作用

远红外织物对细菌有明显的抑制作用，我国现已开发出的远红外涤纶的抑菌率为：白色念珠菌99.98%；金黄葡萄球菌为99.85%；大肠杆菌77.27%。可以制成医院病房中的床单、被褥、纱布、病号服、医院工作服等，还可用于制作胸罩、裤衩等衣服。

1.2.4 远红外纺织品的保暖效果的表征

保暖性能的测试方法主要有：温升法和人体试验法等。^[22]

a 温升法

温升法包括两种方法：

1) 红外测温仪法

在温度为 25℃，相对湿度为 60%的恒温室中以 100W (250W) 的红外灯为光源，以 45°角在一定距离下分别照射同规格、同组织的普通纤维和远红外纤维的织物，用红外仪记录下不同时间间隔下两种织物的温度 T_0 和 T_1 ，然后求差值。

2) 不锈钢锅法

用薄不锈钢制成高 30cm，容积为 250mL 的不锈钢圆筒，圆筒上下底采用泡沫塑料，温度计插在盖上，分别将织物包覆在不锈钢圆筒外，在红外灯照射下，分别测得两种织物的温度 T_0 和 T_1 ，然后求差值。

据 Lambert-Beer 定律，有：

$$I_x = I_0 e^{-ux} \quad (1-1)$$

式中：

I_x ——距离织物前表面 x 处的红外辐射强度；

I_0 ——入射到织物表面的红外辐射强度；

u ——织物对红外辐射的吸收系数；

x ——离织物前表面的距离。

根据织物吸热升温的原理，有：

$$\Delta Q = cm \Delta T \quad (1-2)$$

式中：

ΔQ ——织物吸收的热量的变化量；

c ——织物比热；

m ——织物质量；

ΔT ——织物红外辐照前后的温差。

由 (1-1)，(1-2) 两式，经过一定的理论推导可得到织物温升的关系式：

$$T = T_0 + A (1 - e^{-Bt}) \quad (1-3)$$

式中：

T ——织物降温过程中的瞬时温度；

T_0 ——织物初始温度；

t ——间隔时间；

A 和 B ——织物本身所具有的一种性能系数，可以通过数据拟合加以确定。

温升法强调的是在一定时间内织物温度的差别，由于织物吸收热量有快慢，造成温升有快慢。服装及鞋子在使用过程中，一般是比较长时间内处在一定的环境，基本上会

达到热量动态平衡，因此，测试织物温升应该是在红外灯照射下，织物处于热量平衡状态时的温度，这样更加有比较意义。温升法试验简单，能直接反映织物保暖性能。本论文就用温升方法中的红外测温仪法来表征制得的远红外鞋里布的保暖性能。

b 发射率法^[23]

远红外织物之所以称之为远红外织物，就是因为它能辐射比普通织物更多的远红外线，这也是其特点，那么在评价这种功能织物的性能时，就应该把它当作一个重要的指标。目前，用来描述物质远红外线辐射能量强弱的指标有辐射功率、辐射度等，但在实际应用中，常采用发射率来表征，即在某一温度下实际物体的辐射功率（或辐射度）与黑体的辐射功率（或辐射度）之比。发射率有物体表面的半球全发射率、法向全发射率以及法向光谱发射率三种，发射率其实质还是反映辐射功率或辐射度的大小。织物发射率的测试方法有直接和间接测试两种。

1) 直接测试方法

直接法可分为量热法和辐射法两类。量热法和辐射法分别又分为两种方法。

(1) 量热法

第一种方法，样品处于热平衡条件下，在真空密闭的容器里，可忽略样品通过传导和对流的热损失，那么输入给样品的热功率（一般采用电加热方式）几乎全部以辐射的形式散失掉，温度均匀的密闭容器壁辐射可近似地当作黑体辐射。

设输入样品的总功率为 P_{λ} ，样品的输出功率为 $P_{\#}$ ，则：

$$P_{\lambda} = P_1 + P_2 \quad (1-4)$$

$$P_2 = A \varepsilon_2 a \sigma T_2^4 \quad (1-5)$$

$$P_{\#} = A \varepsilon_h \sigma T_1^4 \quad (1-6)$$

热平衡时 $P_{\lambda} = P_{\#}$ ，即：

$$P_1 + A \varepsilon_2 a \sigma T_2^4 = A \varepsilon_h \sigma T_1^4 \quad (1-7)$$

由于 $\varepsilon_2 = 1$ ，一般可近似取： $a = \varepsilon_h$ ，因此

$$\varepsilon_h = P_1 / A \sigma (T_1^4 - T_2^4) \quad (1-8)$$

式中：

P_1 ——外界输入给样品的功率；

P_2 ——容器壁辐射给样品的功率；

σ ——斯蒂芬·波耳兹曼常数；

A ——样品的表面积；

a ——样品的吸收率；

T_1 ——样品温度；

T_2 ——容器壁温度；

ε_2 ——容器壁的发射率；

ε_h ——半球全发射率。

第二种方法，样品处于非平衡条件下，在具有冷却壁的真空室内，若忽略真空壁辐射对样品的影响，在加热（光加热）样品的过程中，能量平衡方程为：

$$2A\varepsilon_h\sigma T^4 + mcdT/dt = AaE \quad (1-9)$$

式中：

E ——入射光辐射度；

m ——样品的质量；

c ——样品的比热。

停止加热使样品冷却，式（1-9）变为：

$$2A\varepsilon_h\sigma T^4 = mcdT/dt \quad (1-10)$$

作为常用的纺织服饰，使用的温度范围不大，可以假定 c 与温度无关，对式（1-10）积分可得：

$$\varepsilon_h = \frac{mc}{6A\sigma(t_2 - t_1)} \left(\frac{1}{T_1^3} - \frac{1}{T_2^3} \right) \quad (1-11)$$

式中：

T_1 —— t_1 时刻样品的温度；

T_2 —— t_2 时刻样品的温度。

(2) 辐射法

辐射法又分为等热流法和等温法两种。等热流法是在样品和黑体辐射输出相同的情况下，测试样品和黑体的温度，再推导出发射率。根据斯蒂芬·波耳兹曼定律，黑体的全辐射度 $M_{bb}(T_{bb})$ 为：

$$M_{bb}(T_{bb}) = \sigma T_{bb}^4 \quad (1-12)$$

式中：

T_{bb} ——黑体温度。

样品的全辐射度 $M_S(T_S)$ 为：

$$M_S(T_S) = \varepsilon_h \sigma T_S^4 \quad (1-13)$$

式中：

T_S ——待测织物温度。

既然黑体和样品的输出功率相同，则 $M_{bb}(T_{bb}) = M_S(T_S)$ ，得到：

$$\varepsilon_h = (T_{bb}/T_S)^4 \quad (1-14)$$

推导过程中，此处发射率是指样品在 T_S 温度条件下的全发射率。

等温法一般采用双光路系统，主要包括黑体炉、样品炉、单色仪、探测器、电子放

大与处理系统和记录仪；在样品和黑体温度相同的情况下，测量样品、黑体和零输入时的辐射，输出信号分别为 $V_S(\lambda)$ 、 $V_{bb}(\lambda)$ 和 $V_0(\lambda)$ ，则样品的法向光谱发射率：

$$\varepsilon_h(\lambda) = \frac{V_S(\lambda) - V_0(\lambda)}{V_{bb}(\lambda) - V_0(\lambda)} \quad (1-15)$$

对光谱发射率的数据进行加权纵坐标法或选择纵坐标法处理，可以得到织物法向全发射率。

2) 间接测试法

间接法是利用织物的红外反射率 ρ 、吸收率 α 和通过率 r 三者之间存在的一定关系 ($\alpha + \rho + r = 1$)，通过测试发射率和通过率而得到吸收率，在一定的条件下，织物的吸收率和发射率存在着定量转化关系。

c 人体试验法

人体试验法包括两种方法：

1) 皮肤温度测定法

分别用普通织物和远红外织物制成护腕，套在健康者的手腕上，在室温下，在一定的时间内，用测温仪分别测得皮肤表面的温度，求出温度差。

2) 实用统计法

用普通纤维和远红外纤维制成棉絮类的制品，分别让一组试用者试用，根据使用者感受对比，统计出两种织物的保暖性能。

虽然人体试验法带有很大的主观性，但是不能忽视它的作用，它是对这种功能织物能引起生理效应，从而改善微循环、活化水分子、活化组织细胞最好的诠释；同时能让人们实实在在感受到这种功能织物对人体所产生的作用，现在保健产品就缺少这方面的证实。

1.2.5 远红外纺织品的发展趋势

a 向功能高效化发展

当前，开发远红外纺织品的关键所在就是如何使得最终产品具有高效的远红外线辐射性。一种趋势是寻找新的高效远红外辐射物质，另一种趋势就是通过不同纳米远红外粉体的匹配来获得高效的远红外辐射率。通过将两种以上的远红外粉混合在一起，或者经高温烧结后再破碎成微粉，用于纺丝或后整理，可不同程度的克服单一陶瓷粉的缺点，提高其远红外辐射率。

b 向功能新型化发展

传统的远红外纺织品通常是以纺织品或纺丝原液为基材，加入远红外辐射物质。如今正在向突破这一格局的方向发展，在远红外的基础上再发展新的技术生长点。例如可以在产品中掺入一些稀有放射性元素矿石微粉，产生负离子效应。这种新型的远红外纺织品将是远红外纺织品发展的一个方向。

c 向功能复合化发展

现阶段，人们对于一种新产品的要求不再只是要具有单一的功能即可，而是要求功能复合化，这样可以达到简便、实用的效果。为适应各方面各种消费需求，在纺丝液或后整理剂中同时掺加远红外粉和其它的功能制剂可以有效的提高远红外纺织品的功能性及适用性。可以尝试将纳米远红外粉体和阻燃剂、抗菌剂、消臭剂、防虫剂等各种功能制剂复合附着于织物上，使得产品具有更广泛的保健功能性，可以看出，远红外纺织品将会在功能复合化的方向上不断发展。

1.3 远红外纺织品存在的问题及本课题的研究内容

1.3.1 远红外纺织品发展中存在的问题

近几年，远红外纺织品虽然得到了蓬勃的发展，但由于我国在这方面的技术还不太成熟，因此还具有许多不可避免的缺点。

a 对远红外纺织品的性能及测试的研究还不够深入

开发远红外纺织品的关键是如何使最终产品的远红外辐射性达到最优，可以通过各种纳米远红外粉体的混配来达到高的远红外辐射率的效果，用什么测试方法能够比较方便、直观地反映远红外辐射性的好坏是需要深入研究的问题。

b 对纳米远红外粉体保健机理的研究还不够深入

现阶段大多数的研究资料对于纳米远红外粉体保健机理的研究只是从纳米远红外粉体具有辐射远红外线的性能，从而达到保暖的效果这个角度来探讨，但就其是怎样对人体引起一系列生物化学反应论述的不多。例如将利用纳米远红外粉体制成的远红外纺织品用于人脚，将会产生一定的保健作用，那么，其原因何在?因此在这方面，需要结合生物医学的知识进行更深入的研究。

1.3.2 本课题的研究内容

通过对大量现有远红外保暖里料发展状况的分析以及对市场的研究，本课题试图在现有条件的基础上，对远红外保暖里料在以下几方面进行研究。

(1) 通过选择合适的纳米远红外粉体，确定各种纳米远红外粉体最佳的分散条件，制定出符合实际的整理工艺，以使最终产品具有最佳的远红外辐射效果。

(2) 对远红外保暖里料的性能及测试进行更加深入的研究。

(3) 对远红外保暖里料的保暖作用机理和保健机理在理论上进行更加深入的研究。

2 纳米远红外复合粉体的分散性研究

2.1 纳米粉体分散技术的理论基础

2.1.1 纳米粉体产生团聚问题的原因分析

纳米材料由于粒子尺寸进入了纳米量级^[24]，因而具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应，进而展现出许多特有的性质，尤其是化学活性。但是纳米材料中的基本单元——纳米粉体材料因有奇特的活性很容易产生团聚。

引起纳米粉体团聚的原因很多，有关机理尚需进一步研究。但归纳起来主要是以下几个方面^[25]：

a 分子间力、氢键、静电作用等通常是引起颗粒团聚的因素，在纳米粒子中由于小尺寸效应和表面效应表现得更为强烈；

b 由于颗粒的量子隧道效应、电荷转移和界面原子的相互耦合，使微粒极易通过界面发生相互作用和固相反应而团聚；

c 由于纳米粒子的比表面积巨大，使之与空气或各种介质接触后，极易吸附气体、介质或与其作用，从而失去原来的表面性质，导致粘连与团聚；

d 因其极高的表面能和较大的接触界面，使晶粒生长的速度加快，因而颗粒尺寸很难保持不变。

在使用前必须对纳米粒子进行分散或表面改性，以防止团聚发生。所谓粉体分散是指粉体颗粒在液相介质中分离散开并在整个液相重均匀分布的过程，主要包括润湿、解团聚及分散颗粒的稳定化 3 个阶段^[26]。润湿是指将粉体缓慢地加入混合体系中形成的漩涡，使吸附在粉体表面的空气或其它杂质被液体取代的过程。解团聚是指通过机械或超声等方法，使较大粒径的聚集体分散为较小的颗粒。稳定化是指保证粉体颗粒在液体中保持长期的均匀分散。根据分散的方法的不同，可分为物理分散和化学分散。

要把纳米远红外复合粉体添加到布里材料上，一般先把其分散到水中，下面介绍一下纳米微粒在液体介质中的团聚的控制。

2.1.2 超细粉体的分散方法

a 物理分散^[27]

1) 机械搅拌分散

通常被认为是最简单的物理分散，主要是借助外界剪切力或撞击力等机械能，使纳米粒子在介质中充分分散的一种方法。实际上，这是一个非常复杂的分散过程，是通过对分散体系施加机械力，而引起体系内物质的物理、化学性质变化以及伴随的一系列化学反应来达到分散的目的，对这种特殊现象称之为机械化学效应^[28]，又叫力化学作用。机械搅拌分散的具体形式有研磨分散、胶体磨分散、球磨分散、砂磨分散、高速搅拌分

散等。在机械搅拌下，粉体颗粒的特殊表面结构容易产生化学反应，形成有机化合物支链或保护层使粉体颗粒更易分散， 本论文就采用剪切乳化的方法解聚纳米粉体悬浮液。

2) 超声波分散

近年来，声化学领域的研究非常活跃。声化学在纳米材料制备中的应用主要是基于超声波的特殊分散性能。超声波是频率范围在 $20\sim 10^6\text{kHz}$ 的机械波，其波速一般约为 1500 m/s ，波长为 $10\sim 0.01\text{cm}$ 。显然，超声波的波长远大于分子尺寸，说明超声波本身不能直接对分子产生作用，而是通过对分子周围环境的物理作用影响分子的，也即是利用超声空化作用所产生的冲击波和微射流所具有的粉碎作用，达到分散微粒的目的。

3) 高能处理法

此法并不是直接分散纳米微粒，而是通过高能粒子作用，在纳米微粒表面产生活性点，增加表面活性，使其易与其他物质发生化学反应或附着，对纳米微粒表面改性而达到易分散的目的。高能粒子包括电晕、紫外光、微波、等离子体射线等，使纳米微粒的表面受激而产生活性点。

b 化学分散

化学分散是工业生产广泛应用的一种颗粒悬浮体的分散方法。实质上通过在颗粒悬浮体中加入无机电解质、表面活性剂（可分为阴离子型、阳离子型和非离子型）使其在颗粒表面吸附，改变颗粒表面的性质，从而改变了颗粒与液相介质、颗粒与颗粒间的相互作用，导致体系分散。通常采用以下三种稳定机制^[29 30 31]：

1) 静电稳定机制（DLVO 理论）

在液体介质中，通过调节溶液 pH 值或加入一些在液体中能电解的物质（如六偏磷酸钠、氯化钠、硝酸钾、柠檬酸钠等），增加粒子所带电荷或者使粒子带上正电荷或负电荷如图 3-2，从而在布朗运动中，两粒子碰撞时产生排斥作用，阻止凝聚发生，实现粒子分散。

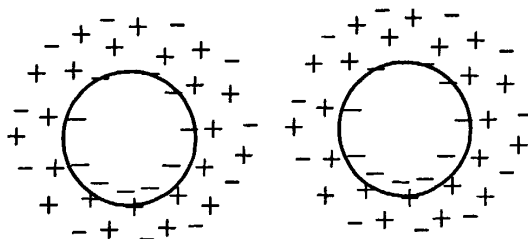


图 2-1 静电稳定示意图

Fig2-1 Schematic model of electrostatic stabilization

2) 空间位阻稳定机制

高分子聚合物吸附在分散颗粒的表面上，形成一层高分子保护膜，包围了分散颗粒，把亲水基团伸向水中，并具有一定厚度，这一壳层增大了两粒子间最接近的距离，减小了范德华力的相互作用，从而使分散体系得以稳定。

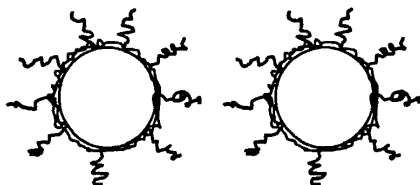


图 2-2 空间位阻稳定示意图

Fig2-2 Schematic model of steric stabilization

3) 静电空间稳定机制

在水介质中，聚电解质分散剂通常是通过静电位阻稳定机理来稳定悬浮液的。当聚电解质类分散剂吸附在颗粒表面时，在一定 pH 下离解而带有电荷，增加了颗粒表面的荷电量，提高颗粒间的静电斥能，同时高分子链也起到位阻作用。

c 表面化学修饰^[23]

通过纳米微粒表面与处理剂之间进行化学反应，改变纳米微粒表面结构和状态，达到表面改性的目的，称为纳米微粒的表面化学修饰。通过化学表面修饰，可充分发挥无机纳米粒子与高分子各自的优点，实现优化设计，制备出具有新功能的纳米微粒，且经表面修饰后，显著提高了它们在有机溶剂和高分子基体中的分散性，这就有可能根据需要制备含有量大、分布均匀的纳米微粒的高分子复合材料。大致可分为下述三种：

1) 加入偶联剂

偶联剂是具有两性结构的物质，其分子中的一部分基团可与粉体表面的各种官能团反应，形成强有力的化学键合，另一部分基团可与有机高聚物发生某些化学反应或物理缠绕，使无机填料与有机高聚物分子之间产生具有特殊功能的分子桥，将两种性质差异很大的材料牢固的结合起来。经偶联剂处理后的粉体，既抑制了粉体本身的团聚，又增强了纳米微粒在有机介质中的可溶性，使其能较好地分散在有机基体中，增大了粉体填充量，从而改善制品的综合性能，特别是抗张强度、冲击强度、柔韧性 and 挠曲强度。按其化学结构可分为：

(1) 硅烷偶联剂：对于表面具有羟基的无机纳米粒子最有效，其结构通式为： $Y-(CH_2CH_2)_n-Si-X_3$ ，n 一般为 2~3，其中 Y 有机官能团，X 是在硅原子上结合的特性基团。

(2) 钛酸酯偶联剂：对许多无机颗粒有良好的改性效果。一般分为六类：单烷氧型、螯合型、配位型、季铵盐型、新烷氧型、环状杂原子型等。

(3) 铝酸酯偶联剂：其化学通式为： $(C_3H_7O)_xAl(OCOR)_m(OCORCOOR)_n$ (PAB) $_y$ ，式中， $m+n+x=3$ ， $Y=0\sim 2$ 。常用的偶联剂有：铝铝酸酯偶联剂、铝钛复合偶联剂、稀土偶联剂、硬脂酸类偶联剂等。

2) 表面接枝改性法

利用纳米微粒的表面基团与可反应有机化合物产生化学链接，形成纳米有机接枝化合物，通过有机支链化合物在有机介质中的可溶性，增强纳米粒子在有机介质中的分散。这种方法可分为三种类型：

(1) 聚合与表面接枝同步进行法：单体在引发剂作用下完成聚合的同时，立即被无机纳米粒子表面强自由基捕获，使高分子的链与无机纳米粒子表面化学连接，实现了颗粒表面的接枝。在这方面的研究较多^[33-34]。这种边聚合边接枝的修饰方法，对炭黑等纳米粒子特别有效。

(2) 颗粒表面聚合生长接枝法：单体在引发剂作用下直接从无机粒子表面开始聚合，诱发生长，完成了颗粒表面分子包覆，接枝率较高。Michi 等^[35]用丁基锂引发无机粒子表面的苯乙烯单体，并引发随后加入的单体在无机基体上阴离子接枝聚合，并可得到嵌段共聚的接枝物。

(3) 偶联接枝法：通过纳米粒子表面的官能团与高分子的直接反应实现接枝，其优点是接枝的量可进行控制，效率高。曾智强^[36]等用乙烯基三乙氧基硅烷对 $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ 进行表面改性"乙烯基三乙氧基硅烷通过乙氧基与薄膜表面的羟基反应而结合于薄膜表面，偶联剂在薄膜表面接枝后以单体形式存在，互不交联。

3) 酯化反应

金属氧化物与醇的反应称为酯化反应。用酯化反应对纳米微粒表面修饰，重要的是使原来亲水疏油的表面变成亲油疏水的表面，这种表面功能的改性在实际应用中十分重要^[37]。酯化反应表面改性，对于表面为弱酸性和中性的纳米粒子最有效，例如 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_3O_4 、 ZnO 和 Mn_2O_3 等。此外，炭纳米粒子也可用酯化法进行表面修饰。

2.1.3 提高分散性的途径

a 选择合适的分散剂

分散剂是指能使固体颗粒在液体中分散的添加剂。无机粉体水浆料的分散剂大致可分为三类：无机电解质、表面活性剂和有机高聚物等。

1) 无机电解质

目前使用最多的无机电解质主要有聚磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐、各种有机酸和碱等，其分散稳定机理为静电稳定理论。带电粒子溶于极性介质（通常是水）后，在固体与溶液接触的界面上形成双电层。当两个这样的粒子碰撞时在它们之间产生了斥力，从而使粒子保持分离状态可通过调节溶液 pH 值，增加粒子所带电荷，加强它们之间的相互排

斥；或加入一些无机电解质，这些电解质电解后产生的离子对纳米微粒产生选择性吸附，使得粒子带上正电荷或负电荷，从而在布朗运动中，两粒子碰撞时产生排斥作用，阻止凝聚发生，实现粒子分散^[9]。本论文采用六偏磷酸钠作纳米远红外复合粉体的水性分散体系的分散剂。

2) 表面活性剂

包括阴离子型、阳离子型和非离子型表面活性剂。此类分散剂可以在粒子表面形成一层分子膜阻碍颗粒之间相互接触，并且能降低表面张力，减少毛细管吸附力以及产生空间位阻效应。其分散作用主要表现为它对颗粒表面润湿性的调整上^[9]，且表面活性剂的浓度至关重要。

阴离子型，如十二烷基苯磺酸钠，硬脂酸钠等；阳离子型主要是胺盐和季铵盐型表面活性剂，常在酸性介质中作分散剂；两性离子型，如聚环氧乙烷、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、甲基纤维素、Span（司盘）类、Tween（吐温）类等，

分散剂分散法可用于各种基体纳米复合材料制备过程中的分散，但应注意，当加入分散剂的量不足或过大时，可能引起絮凝。因此，在使用分散剂分散时，必须对其用量加以控制^[40]。

3) 有机高聚物

有机高聚物分散剂主要是通过增大高分子吸附层厚度来增加空间位阻作用，对温度、pH 值及体系的杂质离子不敏感，分散稳定效果好，可提高固体含量。

它主要利用空间位阻稳定机制进行分散^[41]。当在纳米颗粒表面吸附足够的高溶剂化的聚合物分子层，使相邻的颗粒保持在范德华力不起作用的距离时，可以产生很好的分散作用而不至于团聚^[42]。此类分散剂主要是在颗粒表面形成吸附膜而产生强大的空间排斥效应，因此得到致密的有一定强度和厚度的吸附膜是实现良好分散的前提^[43]。另一类是离子型的有机高聚物，不仅能在纳米颗粒表面形成吸附膜起到强大的空间位阻作用，还能提高粒子表面电位的绝对值，从而产生强的双电层静电斥力作用，因而具有更好的分散效果^[44、45]。有机高聚物类分散剂随其特性的不同在水中或在有机介质中均可使用。

选择合适的分散剂是近年来研究的热点，选用时应考虑以下准则^[46]：

(1)应尽量选用用量少、分散效率高的分散剂。

(2)在一定条件下，尽量选用能提高离子间能量势垒的分散剂，增大粒子间的斥力，使粒子充分分散。

(3)在选用分散剂时，要注意体系 pH 值对粒子分散性的影响，根据 pH 值的范围来确定合适的分散剂。

(4)在粒子势垒能量很低的情况下，仅靠加入能提高粒子间静电斥力的分散剂是不行的，要使用高分子分散剂或非离子型分散剂，利用位阻效应实现微粒的均匀分散。

b 选择合适的机械分散方法

通过选择合适的机械分散方法来辅助分散剂提高粒子的分散性是值得研究的。目前常用的机械分散方法有超声波分散, 球磨机分散和高速剪切机分散等。本试验采用高速剪切机分散, 但是如果单独使用它, 利用率却比较低, 使用剪切乳化和分散剂来对粉体进行分散, 分散效果比较理想。

2.1.4 分散效果的表征

分散效果一般指分散后粉体粒子的大小和粒子在水中的稳定性。合适的分散效果表征方法可以为低成本制备分散性良好、团聚少、性能好的纳米粉体提供理论帮助和工艺指导。目前, 纳米粉体经分散剂分散或改性剂改性后, 分散效果的检测还没有统一的方法, 但经常使用的评价方法主要有以下几种^[47]:

a 显微观察法

纳米材料的颗粒分布及颗粒大小是纳米表征的重要指标。

粒度分析的几种典型的方法分别是高速离心沉降法、电超声粒度分析法、电镜统计观察法、激光粒度分析法。目前比较常用的是激光粒度分析法^[48], 其测量精度高、速度快、重复性好、可测的粒径范围广、能进行非接触测量。不过对于高浓度体系, 可以采用合适的稀释手段来达到分析条件要求。朱海清^[49]利用光散射粒度测试仪研究了超声波对沉淀二氧化硅的分散解聚效果。

电子显微分析主要有: 透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、电子探针显微分析 (EPMA) 和扫描透射电子显微镜 (STEM)。优点是: 可做形貌观察且具有高空间分辨率可做结构分析; 可观察材料的表面与内部结构; 可同时研究材料的形貌、结构与成分。其局限性在于: 仪器价格昂贵, 分析结果较为困难, 仪器操作复杂, 样品制备较复杂。常用的仪器是 TEM, 其分辨水平已达到原子级, 约 0.1nm。对于纳米粉体分散体系的分散效果, 更准确、更有说服力的测定方法是粒度测定和透射电镜法结合使用。

b 沉降法

将一定量的粉体置于刻度试管中, 加入一定体积的蒸馏水, 振荡, 静置一定时间后, 读取试管内沉降粉体的体积或者上层清液的体积, 通过沉降体积的大小或上层清液体积的大小可知改性效果的好坏。如果微粒在液体中的分散性好, 沉降体积较小, 并且分散好的悬浮液沉降速度较慢, 悬浮液的颗粒由上而下呈逐渐增浓的弥散分布 (见图 2-3 (a)), 上层清液体积较少。如果粒子的分散性不好, 沉降体积和上层清液体积较大, 悬浮液与上层清液形成一层或多层清晰的界面 (见图 2-3 (b) 和 (c))。

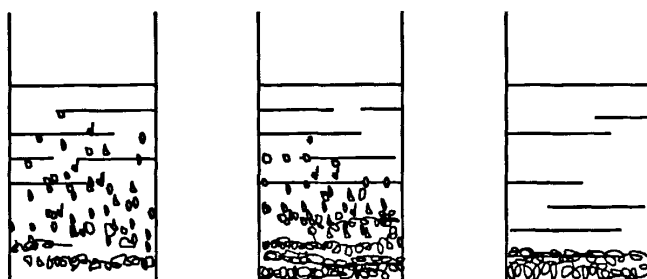


图 2-3 分散体系的沉降情况

Fig2-3 the Sedimentation of Disperse System

c 粘度测定

粘度测定法^[50]是最常见的评价悬浮液分散好坏的方法。这是因为一种分散剂引起粘度大幅度下降是其分散力很直接的表示。当粒子分散不好时，粒子由于桥联形成微弱的网状结构，液体的流动在质点附近受到干扰，这就要消耗额外的能量，因此悬浮液的粘度较高；相反，粒子分散性良好，则液体在流动时克服的阻力小，粘度较低。因此，可以通过测定分散体系的粘度，并进行比较而得到结果。

d Zeta 电位

当 Zeta 电位最大时，颗粒表面双电层之间的斥力大于颗粒之间的引力，这时分散体系有较好的稳定性；当 Zeta 电位在等电点时，颗粒之间的引力大于双电层之间的斥力，这时体系中的颗粒就会发生团聚而沉降。Zeta 电位越高则分散性越好。在比较不同分散剂的分散性能时，可在不同的分散剂溶液中，在不同的 pH 值下测定其 Zeta 电位，Zeta 电位越高则分散性越好。

影响 Zeta 电位最重要的因素是 pH 值，在测试 Zeta 电位时应标明 pH、分散相浓度及分散剂浓度，否则测定结果是没有意义的^[51]。

2.2 试验部分

2.2.1 试验药品和仪器

表 2-1 试验试剂

Tab2-1 Experimental agents

化学药品	规格	产地
纳米远红外复合粉体	40nm	山东正元纳米材料工程有限公司
六偏磷酸钠 (SHMP)	分析纯	天津福晨化学试剂厂
羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)	粘度 800~1200	天津博迪化工有限公司
吐温-80	化学纯	天津市化学试剂三厂

十二烷基苯磺酸钠 (LAS)	化学纯	西安化学试剂厂
聚乙二醇 (PEG)	化学纯	邢台合成化学厂
聚丙烯酰胺 (PAM)	化学纯	西安化学试剂厂

表 2-2 试验仪器

Tab2-2 Experimental Equipment

仪器名称	型 号	生产厂家
电子天平	BS2202S	北京塞多利斯天平有限公司
扫描电子显微镜	KYKY1000B	中科院仪器厂
高剪切混合乳化机	FW200	FLOUK 流体机械有限公司
旋转粘度计	NDJ-1	上海昌吉仪器厂
透射电镜	H-600	日本日立公司
PHS-25 酸度计	pHs25	上海虹益仪器厂

2.2.2 纳米远红外复合粉体分散稳定性研究

a 分散剂种类的选择

将相同含量的分散剂六偏磷酸钠 (SHMP)、羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、聚乙二醇 (PEG) 和吐温-80 加入 50mL5% 纳米远红外复合粉体水溶液的烧杯中, 以 14000rpm 的转速剪切分散 20min, 取 10mL 悬浮液静置 4h, 观测沉降层体积。

b 分散时间的选择

0.25g SHMP 加入 50mL5% 纳米远红外复合粉体水溶液的烧杯中, 以 14000rpm 的转速分别剪切 5min、10min、20min、40min、60min。剪切后的溶液取出 10mL 放入试管中静置, 每隔 24h 观察记录 1 次稳定悬浮部分的高度, 该高度与溶液总高度的比为稳定体积分数 (Stable volume point)。

c Zeta 电位-pH 值的关系

悬浮体分散的理想方法是分析分散体系中颗粒之间静电力的大小, 即利用胶体化学中 Zeta 电位的大小确定最佳工艺条件。当 Zeta 电位最大时, 颗粒表面双电层之间的斥力大于颗粒之间的引力, 这时分散体系有较好的稳定性^[52], 根据电位 Zeta 随 pH 值的变化即可判断 pH 值对电位的影响, 从而初步确定较佳的 pH 值。分别选用添加和未加分散剂的样品, 高速剪切并稀释后测定 Zeta 电位, 用稀 HCl 和 NaOH 调节 pH 值, 测定两种样品的 pH- ξ 曲线。

d 分散剂用量的确定

分别取 0.05g、0.1g、0.15g、0.2g 的 SHMP 加到 50mL 蒸馏水中依次配成不同浓度 (0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%) 的水溶液, 加入 2.5g 纳米远红外复合粉体, 准确调节 pH

值后,以 14000rpm 的转速剪切最佳分散时间。由溶液的浓度与粘度、Zeta 电位的关系曲线和稳定体积分数确定最佳分散剂用量。

e 剪切速率的选择

0.1g SHMP 加入 50mL5%纳米远红外复合粉体水溶液的烧杯中,分别以 300、6000、14000、20000rpm 的转速剪切 40min。剪切后的溶液取出 10mL 放入试管中静置,每隔 24h 观察记录 1 次稳定悬浮部分的高度。

2.2.3 纳米远红外复合粉体分散性表征

取少量按 2.2.2 方法制成的分散液,经稀释后利用日本日立公司透射电镜和 KYKY1000B 扫描电子显微镜表征纳米远红外复合粉体分散液以及分散液应用到鞋里布后的分散状况。

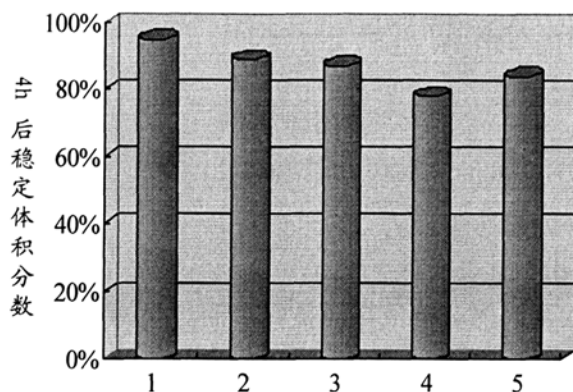
2.3 结果与讨论

2.3.1 分散剂种类对纳米远红外复合粉体分散性的影响

表 2-3 不同分散剂对分散体系的影响

Tab2-3 Effect of different surfactants on the dispersion system

序号	试剂	悬浮液体积 (mL)	4h 后沉淀体积 (mL)	4h 稳定体积分数 (%)
1	六偏磷酸钠 (SHMP)	10	0.5	95
2	羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)	10	1.1	89
3	十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)	10	1.3	87
4	聚乙二醇 (PEG)	10	2.2	78
5	吐温-80	10	1.6	84



1 六偏磷酸钠 (SHMP), 2 羧甲基纤维素钠 (CMC-Na), 3 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS), 4 聚乙二醇 (PEG), 5 吐温-80

图 2-4 不同分散剂对远红外复合粉体分散效果影响的沉降图

Fig2-4 Graph of dispersion effect with different surfactants

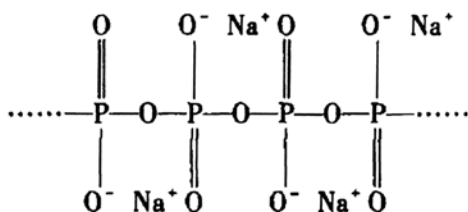


图 2-5 六偏磷酸钠的化学结构

Fig2-5 Chemical Structure of SHMP

分别采用六偏磷酸钠 (SHMP)、羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、聚乙二醇 (PEG) 和吐温-80 和五种分散剂, 经过高速剪切得到的纳米远红外复合粉体悬浮体系 24h 后沉积层的体积分别是 0.5mL、1.1mL、1.3mL、2.2mL、1.6mL, 如表 2-3 和图 2-4 的柱状图。由此可见: 以上几种分散剂中, SHMP 的分散效果最好。其原因在于 SHMP 是一种分子结构为环状的聚磷酸弱酸钠盐, 以静电稳定机制使纳米远红外复合粉体分散体系稳定。纳米远红外复合粉体在水中常带有正电荷, SHMP 分子在水中电离后, 有 6 个负电荷的氧原子与纳米远红外复合粉体的表面悬键之间有较强的相互作用, 产生强烈的静电吸附作用, 从而使得—O—H 键的键强增加。这种相互作用使得 SHMP 在纳米远红外复合粉体的表面形成了一分子层保护膜, 降低了纳米远红外复合粉体粒子的表面能, 从而使其能有效防止粒子间的团聚, 在一定程度上起了包覆作用。故本论文中选择 SHMP 为纳米远红外复合粉体在水中的分散剂。

2.3.2 分散时间对分散性的影响

表 2-4 分散不同时间试样稳定体积分数 (%)

Tab2-4 Stable volume point with different dispersing time

静置时间 (h)	分散时间 (min)				
	5	10	20	40	60
24	76.8	86.5	92.8	94.0	89.7
48	72.4	84.3	91.6	92.6	88.3
72	65.7	82.0	91.2	92.4	87.4

分散剂用量为 0.2%，pH 值为 9 时，剪切分散不同时间的悬浮液分别静置 24h、48h、和 72h 后的稳定体积分数如表 2-4 所示。由表 2-4 可知：无论试样静置 24h、48h、还是 72h，分散液的稳定性都是随着剪切分散时间的增加先逐渐增加，40min 时稳定性达到最高。但随着剪切时间继续延长，试样稳定性反而逐渐减弱。这主要是因为剪切速率高达 14000rpm，搅拌器的转子结构特殊且高速旋转，对浆液产生强烈的液力剪切、液压摩擦、撞击撕裂。随着时间增加，浆液充分分散、匀质、混合，使远红外微粒达到了良好的分散状态^[5]。但是，剪切处理一定时间后，颗粒的粒度不能再进一步减小，剪切分散加剧体系中粒子的布朗运动，使其颗粒碰撞的机会加大，同时这也提高了颗粒间碰撞而聚集的机率，使颗粒碰撞能量增加，可能导致团聚。所以剪切分散的最佳时间选用 40min 左右。

2.3.3 pH 值与 Zeta 电位的关系

pH 值在 7~11 的范围内，分别测定了未添加分散剂、分散剂用量为 0.1%和 0.2%三种情况下纳米远红外复合粉体的 Zeta 电位，如图 2-6 所示。随着 pH 值的逐渐增大，纳米远红外复合粉体的 ξ 负电势都有增大的趋势。当 $\text{pH} > 10$ ，随着碱性增强， ξ 负电势呈现减小的趋势。纳米远红外复合粉体是两性氧化物，在强酸和强碱条件下易发生水解，SHMP 的羟基解离常数随 pH 的不同而变化，在酸性介质中解离为正磷酸，而失去分散作用。pH 为 9~10 时， ξ 负电势最大。因此，制备纳米远红外复合粉体悬浮液一般选择 pH 9~10，水体系中的电位值最大，体系最稳定，同时纳米远红外复合粉体不会发生水解，也避免六偏磷酸钠解离为正磷酸而失去分散性。

2.3.4 最佳分散剂用量

由图 2-6 知：使用 SHMP 前后，纳米远红外复合粉体均在 pH 值为 9~10 时具有最

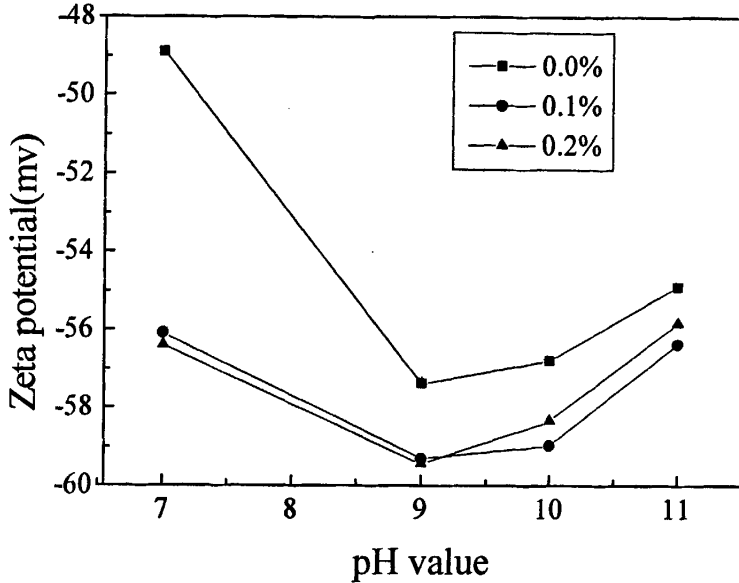


图 2-6 不同分散剂用量时 pH- ξ 变化曲线

Fig2-6 pH- ξ with different content of dispersion

高负电势。因此固定分散体系 pH 值为 9，考察不同分散剂用量和体系 Zeta 电位、粘度和分散稳定性的关系。如图 2-7 和图 2-8 所示，未添加 SHMP 时，体系粘度很小，颗粒极易团聚，稳定性差；随着 SHMP 用量的增加，悬浮液粘度明显增大（见图 2-7），分散稳定性越来越好。这是因为由于布朗运动，分散体系中的粒子总是在不停地运动，而且粒子之间及粒子与器壁之间也在不停地碰撞。碰撞具有黏结力，导致颗粒团聚。而随着 SHMP 用量的增加，一方面增加了体系的黏度，使粒子运动时有较大的黏滞阻力，不易扩散而碰撞；另一方面具有高分子长链且带负电的锚固基团吸附在颗粒表面，产生较大空间位阻及静电稳定作用。当分散剂用量为 0.1~0.2% 之间时，纳米远红外复合粉体具有较高负电势（见图 2-7），试样稳定体积分数达到最大值（见图 2-8），分散效果最好。因为颗粒表面吸附达到饱和，此时，锚固基团吸附在颗粒表面上的量增多，达到饱和，将粒子表面包围，位阻效应防止布朗运动粒子靠近；此外，由于都带负电荷而使粒子间相互排斥，减小了范德华力的作用。于是产生静电一位阻复合作用。当颗粒距离较远时，双电层产生斥力，静电起主导作用；当颗粒距离较近时，空间位阻防止颗粒靠近，从而使分散体系的稳定性增强。其主要原因是 SHMP 在纳米远红外复合粉体表面形成空间位阻，分散剂过多时，一方面溶液中同种电荷过多，造成电荷排斥现象严重，使得被分散

剂包围的纳米远红外复合粉体无法抵抗这种排斥力，从而无法完全分离开来，反而造成部分团聚现象^[54]；另一方面表面活性剂在银沸石表面层形成了饱和吸附，再增大表面活性剂的浓度，表面张力不再降低，只能增多胶束，而胶束的增多甚至会争夺表面层的活性剂分子而使体系稳定性下降^[55]。

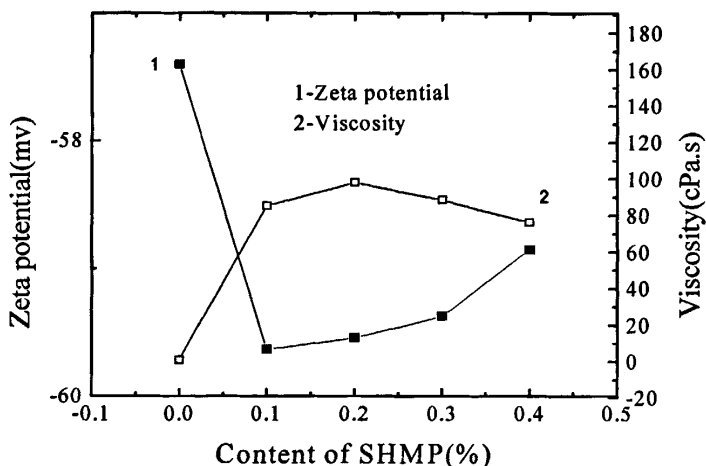


图 2-7 分散剂用量与 Zeta 电位和粘度的变化曲线

Fig 2-7 Curve of Zeta/viscosity versus content of dispersion

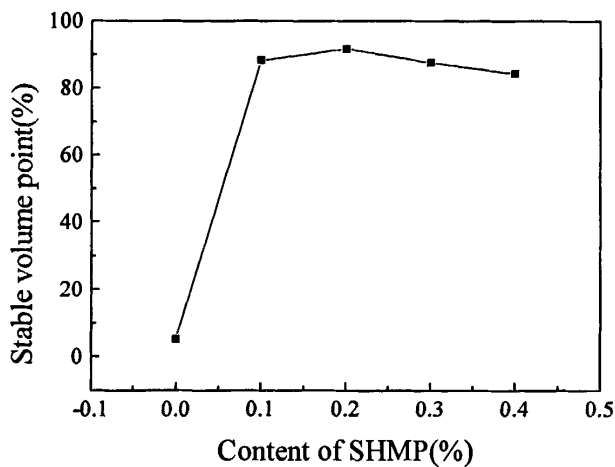


图 2-8 分散剂用量和体系稳定性的变化曲线

Fig2-8 The relationship between content of dispersant and stability

表 2-5 不同分散剂用量的体系稳定体积分数 (%)

Tab2-5 Stable volume point with different content of dispersants

静置时间 (h)	分散剂用量 (%)				
	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6
24	5.21	87.5	89.2	85.4	80.5
48	3.28	87.1	88.4	84.3	79.4
72	2.19	86.4	87.6	84.1	78.5

由表 3-5 也可看出无论静置时间为 24h、48h，还是 72 h，分散剂添加量都是在 0.1~0.2%之间时，体系的稳定体积分数最高。因此得出，SHMP 的最佳用量应在 0.1~0.2%之间，此时体系分散效果最好，而且此时的粘度也利于鞋里后整理工艺的进行。

2.3.5 显微观察纳米远红外复合粉体的分散状况

a 透射电镜

图 2-9 是纳米远红外复合粉体分散体系在 50000 倍透射电镜下分散效果的照片。图 a) 和 b) 分别为添加分散剂和未添加 SHMP 后，经高速剪切分散后纳米远红外复合粉体颗粒的分散状况。从图中对比可以得知：未添加 SHMP 的纳米远红外复合粉体分散体系经高速剪切后，然后存在较大的颗粒如图 b)；加入 SHMP 的纳米远红外复合粉体分散体系，经过高速剪切后没有明显的颗粒，较为均匀的分散在水体系中。

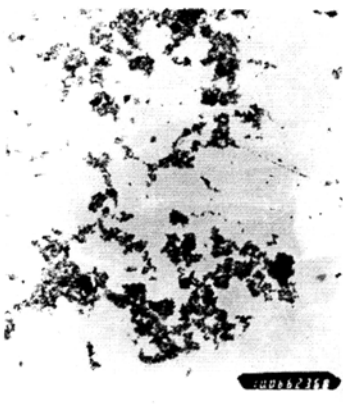


图 a) 添加 SHMP



图 b) 未添加 SHMP

图 2-9 分散体系的多媒体照片

Fig2-9 The multimedia pictures of dispersion system

b 扫描电子显微镜

采用二浸二轧法将分散稳定的纳米远红外复合粉体整理液整理鞋里布。利用

KYKY1000B 扫描电子显微镜观察纳米远红外复合粉体在鞋里布上的分散性。由图 2-10a)、b) 鞋里布处理前后对比可知：经纳米远红外复合粉体整理液处理后的鞋里布表面以及纤维缝隙间都均匀分散着细小的颗粒，无大面积团聚现象，颗粒与棉纤维牢固地结合在一起。说明在上述确定的工艺条件下分散的纳米远红外复合粉体整理液应用于鞋里后仍具有良好的分散性，为后期鞋里布保暖性能的发挥奠定了基础。

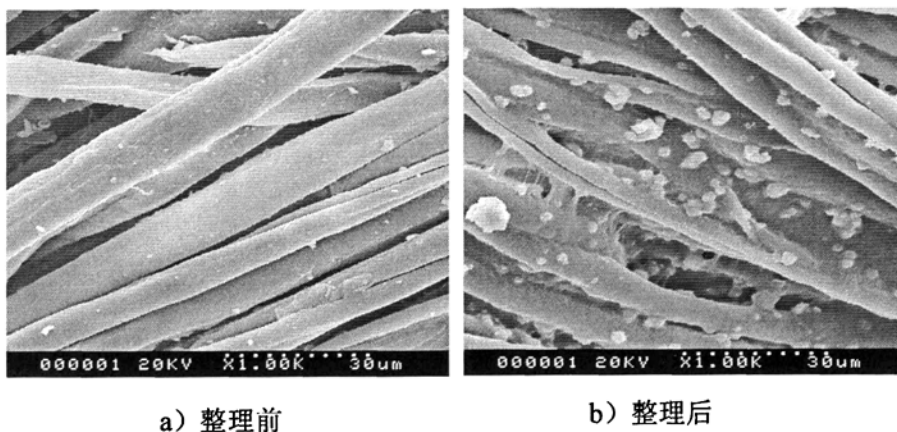


图 2-10 鞋里整理前后的 SEM

Fig 2-10 SEM of insole before and after finished

2.4 本章小结

(1) 纳米远红外复合粉体的分散性直接影响着其保暖效果的发挥；分散剂种类、分散时间、分散剂用量和 pH 值都是影响纳米远红外复合粉体分散效果的重要因素；

(2) 在相同分散条件下，SHMP 是纳米远红外复合粉体水基悬浮液的有效分散剂；此时分散 5% 的所用纳米远红外复合粉体悬浮液，SHMP 的用量为 0.1~0.2%，pH 值为 9~10；

(3) 自由沉降试验的结果表明，剪切乳化解聚是一种有效的解团聚方式；且剪切乳化机的转速应控制在 14000rpm，剪切时间为 40min。

3 远红外整理液的制备

根据对远红外纺织品保暖保健机理的研究,远红外纺织品现阶段发展情况的分析及远红外纺织品发展趋势的预测,研制了一种基于远红外保暖功能的鞋里。

3.1 试验材料的选择依据

3.1.1 纳米远红外粉体选择的依据

纳米远红外粉体作为远红外纺织品中起主要功能作用的物质,它的选择是远红外纺织品成败的关键。根据前述的热辐射的基本定律,可以进行如下的分析:

人体皮肤在正常体温 36.5°C 时的辐射率为0.98,由于人体皮肤的辐射率很高,接近于黑体的辐射率1,因此可以将人体皮肤近似于黑体进行计算。

根据维恩位移定律,辐射体的最大辐射线波长乘上绝对温度所得的结果等于常数,即:

$$\lambda_m \cdot T = k \quad (3-1)$$

$$K=2897 \quad (\mu\text{m} \cdot \text{K})$$

因为人体的正常体温为 36.5°C ,因此可以算出人体皮肤辐射的最大波长为 $\lambda_m=9.3603\mu\text{m}$,这也说明了人体对于 $\lambda=9.3603\mu\text{m}$ 的远红外线吸收最强。因此选择纳米远红外粉体要尽量选择那些在常温下,吸收峰也在 $\lambda=9.3603\mu\text{m}$ 附近的物质,这样就会和人体皮肤辐射的峰值波长相匹配,形成最佳的吸收。

根据斯特藩—波尔兹曼定律,物体表面的辐射通量密度与绝对温度的四次方成正比,与物体的辐射率成正比,即:

$$W = \varepsilon\sigma T^4 \quad (3-2)$$

$$\sigma=5.668 \times 10^{-2} \quad (\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}^4)$$

根据此公式,算出人体在 36.5°C 时的辐射通量密度为: $5.0983 \times 10^{-2} \text{w}/\text{cm}^2$ 。要使纳米远红外粉体的保暖效果越好,其辐射通量密度就应越大。提高辐射通量密度的途径有两种方法,一种是选用辐射率尽可能大的物质,另一种是提高物体的温度。但发现,一味的提高物体的温度是不合适的,因为纺织品是与人体皮肤直接接触的,人体皮肤感觉最舒适的温度应是 $28-33^{\circ}\text{C}$ 。因此采用辐射率尽可能大的纳米远红外粉体是提高其辐射通量密度的主要途径。

另外,对纳米远红外粉体进行混配,也是提高其保暖效果的一个有效途径。因为许多物质的辐射特性是有选择性的,有的在某一波长有较高的辐射率,有的在另一波长有较高的辐射率,因此,通过进行几种材料的混配,可以使得辐射率高的波长区域扩大,人体能够吸收的远红外线的波长范围也就更宽了。

通过以上的分析,可以得出纳米远红外粉体选择的基本依据为:

a 要尽量选择那些在常温下吸收峰与人体皮肤辐射的峰值波长相匹配的纳米远红外粉体。

b 选择辐射率尽可能大的纳米远红外粉体,以提高其辐射通量密度。

3.1.2 纳米远红外粉体的选择

根据以上对纳米远红外粉体选择依据的分析,决定选择山东正元纳米材料工程有限公司生产的纳米远红外复合粉体。此纳米远红外复合粉体的主要成分是金属氧化物,如:MgO、ZnO、Al₂O₃、ZrO₂、SiO₂等,因为此种纳米远红外复合粉体所包含大量的金属氧化物,通过对MgO、ZnO等的红外光谱图进行分析,并且人体的红外光谱图进行对照分析,可以看出,MgO、ZnO的吸收峰都在远红外区,其中MgO的吸收峰在6.7-8 μ m、8.7-10 μ m、及12.5 μ m以上,ZnO的吸收峰发生在7.1 μ m、8.3-10 μ m及15 μ m以上,符合选择依据的第一个条件,与人的红外光谱进行对比,可以发现图线非常的接近。另外,从此纳米远红外复合粉体的检测报告得知,其辐射率达87%以上,满足选择依据的第二个条件。

从经济角度上来考虑,纳米远红外复合粉体都是很常见的化学制品,价格适中,不会给最终产品增加太大的成本。

3.1.3 鞋里基材的选择

由于远红外鞋里布是通过纳米远红外复合粉体和人体皮肤之间发生热交换而达到保暖作用的。考虑到鞋里所需要达到的一些舒适性方面的要求,选择了纯棉鞋里布作为基材,规格见表3-1。

表 3-1 鞋里布的规格

Tab3-1 specification of shoe lining

编号	原料	纱线细度 (tex)		密度 (根/10cm)		方重(g/m ²)
		经纱	纬纱	经密	纬密	
1	100%棉	20	16	128	60	160

3.1.4 粘合剂的选择

由于所使用的纳米远红外复合粉体为无机氧化物,微粒不溶于水,因此它是无法自己在纺织品上附着牢固的,因此就需要使用粘合剂将它与纺织品紧密结合起来。

粘合剂为成膜性的高分子物质,由单体聚合而成,最终产品中纳米远红外复合粉体附着的牢度有很大一部分是由粘合剂决定的。粘合剂经焙烘后,结成的薄膜应无色透明,粘着力强,柔软而耐摩擦,要有较高的化学稳定性,耐日常化学药品和酸、碱、氧化剂、还原剂等的作用,日久不泛黄,不溶于水和有机溶剂。

鉴于以上粘合剂选取的原则,决定选用杭州若邻化工有限公司生产的印花粘合剂。

这种粘合剂的特点是粘度适中，结成的薄膜弹性较好，手感柔软，耐磨性也较好。采用这种粘合剂使用较少的量就可以较好的将纳米远红外复合粉体粘着在纺织品上，并且手感也不会受到太大的影响。

3.2 试验部分

整理工艺的制定直接影响到最终产品性能的好坏，通过对纳米远红外复合粉体、中药制剂和各种助剂的选择，对整理工艺已经有了大概的构想，但如何利用它们通过后整理工艺赋予纺织品良好的性能，还需要通过试验来摸索。

一般来说，对远红外整理一方面要求纳米远红外复合粉体分散均匀，与织物结合牢固，但又不能过于影响织物的手感，对人体皮肤不会产生刺激；另一方面，要考虑到实际工厂中的设备情况，尽量采用传统工艺，使用传统设备，这样就不会增加额外的成本。

根据以上对整理工艺的要求，最后确定整理工艺。

3.2.1 试验材料及仪器

表 3-2 试验材料

Tab3-2 Experimental material

材料	规格	产地
纯白鞋用棉质内里布	-	温州东艺鞋业有限公司
纳米远红外复合粉体	40nm	山东正元纳米材料工程有限公司
六偏磷酸钠 (SHMP)	分析纯	天津福晨化学试剂厂
印花粘合剂	TYLC-68769	杭州若邻化工有限公司

表 3-3 试验仪器

Tab3-3 Experimental equipments

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	BS2202S	北京塞多利斯天平有限公司
酸度计	pHs-25	上海虹益仪器厂
立式气动小轧车	-	天津市莱恩科技公司
电热干燥箱	202-2	江苏东台县电器厂
非接触测温仪	MS6530	深圳市华谊仪表有限公司
远红外测温装置	自制	陕西科技大学
自动织物硬挺度仪	YG (B) 022D	西安明克斯检测设备有限公司

3.2.2 试验内容

确定了各种整理剂后，就需要合理确定各整理剂的用量。各整理剂用量的多少直接

影响到最终产品的性能及手感。现在需要确定的是纳米远红外复合粉体及粘合剂的用量。为了比较科学地确定这两种组份的用量，采用正交试验的方法进行优化设计。

a 整理液的配备

综合考虑纳米远红外复合粉体用量与粘合剂用量这两个因素的影响，确定因素水平表见表3-4。

表3-4 因素和水平的设计

Table 3-4 design of factor and level

因素	水平			
	1	2	3	4
纳米远红外复合粉体含量 (A) (%)	2.5	5	7.5	10
粘合剂含量 (B) (%)	5	10	15	20

一般来说，正交表的选择依据是选择试验次数最少试验要求的正交表。经综合考虑后，选择正交表 $L_{16}(4^5)$ 因此，确定试验条件见表3-5。

表3-5 试验条件表

Table 3-5 Experimental condition table

试验号	A	B	组合水平 (试验条件)	
1	1	1	A ₁	B ₁
2	1	2	A ₁	B ₂
3	1	3	A ₁	B ₃
4	1	4	A ₁	B ₄
5	2	1	A ₂	B ₁
6	2	2	A ₂	B ₂
7	2	3	A ₂	B ₃
8	2	4	A ₂	B ₄
9	3	1	A ₃	B ₁
10	3	2	A ₃	B ₂
11	3	3	A ₃	B ₃
12	3	4	A ₃	B ₄
13	4	1	A ₄	B ₁
14	4	2	A ₄	B ₂
15	4	3	A ₄	B ₃
16	4	4	A ₄	B ₄

b 整理工艺的确定

当分散液被加热至80℃-90℃时,通过搅拌器的作用,分散的效果已经达到要求,这时加入粘合剂,就制得了远红外多功能整理液,即可对鞋里布进行整理。

整理工艺采用传统的轧—烘—焙工艺,将鞋里布放入整理液中,充分浸透,轧除掉多余的整理液,然后在90℃左右烘干,再在150℃下焙烘3分钟,使粘合剂充分发生反应,将远红外粉固着在鞋里布上。整理工艺如下:

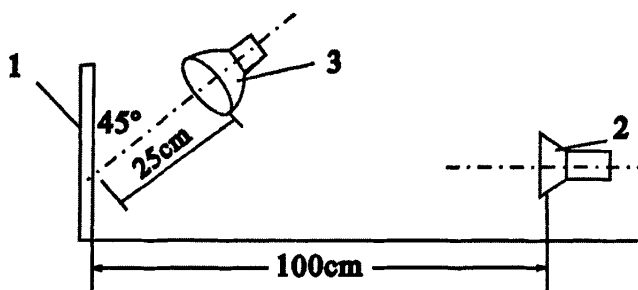
浸润(远红外整理液)→轧干(浸轧率75%)→烘干(90℃,20min)→焙烘(150℃,3min)。

c 测试方法

1) 保暖性测试

纳米远红外复合粉体整理液处理过的试样,干燥恒重后,测其保暖性能。借鉴远红外纺织品的保暖性测试方法,即用温升方法中的远红外测温仪法测试。

远红外纺织品的功能实现主要是利用其吸收周围的热量,然后向外散发热量,从而使人体周围的微环境的温度升高,达到改善人体微循环的效果。通常织物的隔热保温性能采用保温率来测定,但这一方法不适用于测试远红外微元生化织物通过吸热达到的温升效果。本文参考相关资料并结合现有条件^[66],采用了以测试相应的织物温升性能、对比温升的方法,具体测试方法如下。



1—鞋里布;2—远红外测温仪;3—远红外发射灯

图3-1 温升测试示意图

1—shoe lining;2—Far-infrared thermodetector;3—Far-infrared sending light

Fig3-1 Figure of temperature rising test

测试条件: 温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 湿度 $65\% \pm 5\%$ 。

测试仪器: 非接触式测温仪。

测试方法如下^[67]:

1) 把每一块小样剪成 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 大小,修整好布面的疵点。

2) 将试样固定在铁丝框架上,固定时要保持试样松紧一致,同时布面应平整。

3) 将红外灯以水平放置在距试样中心25cm处,红外测温仪固定在试样前方,放置的方法和各方距离如图3-1所示。

4) 打开红外灯,用非接触测温仪和秒表测试并记录经远红外整理液处理过的鞋里布式样从25℃升至50℃所用的时间。

2) 刚柔性测试

织物的刚柔性,是指织物的抗弯刚度和柔软度。织物抵抗其弯曲方向形状变化的能力,称为抗弯刚度。抗弯刚度常用来评价相反的特征—柔软度。刚柔性的测定方法很多,都是根据抗弯刚度越大越难弯曲的原理。

目前国内外测定刚柔性的方法有很多,其中最简单的方法是采用斜面法,其试验原理是将一定尺寸的织物狭长试条作为悬臂梁,根据其可挠性,可测试计算其弯曲长度、弯曲刚度与抗弯弹性模量,作为织物刚柔性指标。

弯曲长度在数值上等于单位密度的织物、单位面积重量所具有的抗弯刚度的立方根。弯曲长度数值越大,表示织物越硬挺而不易弯曲。弯曲刚度是单位宽度的织物所具有的抗弯刚度。弯曲刚度越大,表示织物越刚硬。弯曲刚度随织物厚度而变化,其数值与织物厚度的三次方成比例。以织物厚度的三次方除弯曲刚度,可求得抗弯弹性模量,它是说明组成为织物的材料拉伸和压缩的弹性模量。抗弯弹性模量数值越大,表示材料刚性越大,不易弯曲变形,柔软性越差。

测试方法如下:

(1) 取样: 在织物上量取25×200mm 的试样三条。

(2) 调整仪器底角螺丝使仪器处于水平状态,接通电源,按下仪器电源开关。

(3) 设定试验测试参数,检查并调整角度调节旋钮,使检测线指示器指示在需用的位置,并与设定值一致。

(4) 将试样正面向上平放在硬挺度仪工作平台上,使试样端与托板前端对齐,试样投影与翻板重叠。

(5) 将翻板落下压在试样上,按下“工作”键,仪器开始测试,翻板以设定的速度带动试样同步向检测斜面方向运动,当试样下垂端刚接触斜面检测线时,仪器自动停止测试,并返回至初始位置停下,记录测量的伸出长度值,仪器计算抗弯长度、抗弯刚度。

(6) 测试完设定次数的试样后,按“检索”键在中文液晶显示屏观察测试结果。

3.3 结果与讨论

3.3.1 试验结果

对于最终产品的性能,最关心的是保暖性能的好坏及穿用性能是否受到了影响。因

此，需要通过试验对材料的刚柔性及保暖性进行测试，刚柔性反映了穿用性能的好坏，而保暖性反映了保暖性能的好坏。设刚柔性的测试结果为X，保暖性的测试结果为Y，对整理过的鞋里布进行试验，测得的结果见表3-6，表3-7。

表3-6 刚柔性测试结果

Table 3-6 Test result of Hard and soft performance

试验号	1	2	数据 (X _i)
	因素 A	因素 B	
1	1	1	4.18
2	1	2	4.45
3	1	3	4.93
4	1	4	5.10
5	2	1	4.45
6	2	2	4.63
7	2	3	4.98
8	2	4	5.23
9	3	1	4.70
10	3	2	4.85
11	3	3	5.13
12	3	4	5.55
13	4	1	4.83
14	4	2	5.25
15	4	3	5.58
16	4	4	5.93
M _{1j}	18.66	18.16	
M _{2j}	19.29	19.18	
M _{3j}	20.23	20.62	
M _{4j}	21.59	21.81	
m _{1j}	4.67	4.54	
m _{2j}	4.82	4.80	
m _{3j}	5.06	5.16	
m _{4j}	5.40	5.45	
极差 R _j	0.73	0.91	

表3-7保暖性测试结果

Table 3-7 Test result of warm keeping performance

试验号	1	2	数据 (Y _i)
	因素 A	因素 B	
1	1	1	969.93
2	1	2	975.21
3	1	3	980.82
4	1	4	979.33
5	2	1	920.17
6	2	2	937.25
7	2	3	941.63
8	2	4	940.15
9	3	1	920.63
10	3	2	927.18
11	3	3	930.69
12	3	4	930.15
13	4	1	918.56
14	4	2	924.63
15	4	3	928.58
16	4	4	920.15
M _{1j}	3905.29	3729.29	
M _{2j}	3739.20	3764.27	
M _{3j}	3708.65	3781.72	
M _{4j}	3691.92	3769.78	
m _{1j}	976.32	932.32	
m _{2j}	934.80	941.07	
m _{3j}	927.16	945.43	
m _{4j}	922.98	942.45	
极差 R _j	53.34	13.11	

表中M_{ij}表示第j列中水平数为i的各试验数据之和m_{ij}=M_{ij}/4为相应的平均值。从表3-6可以得出第一列中水平数为1, 2, 3, 4的各试验数据的平均值为:

$$m_{11}=M_{11}/4=(X_1+X_2+X_3+X_4)/4=(3.18+3.45+3.93+4.10)/4=4.67;$$

$$m_{21}=M_{21}/4=(X_5+X_6+X_7+X_8)/4=(3.45+3.63+3.98+4.23)/4=4.82;$$

$$m_{31}=M_{31}/4=(X_9+X_{10}+X_{11}+X_{12})/4=(3.70+3.85+4.13+4.55)=5.06;$$

$$m_{41}=M_{41}/4=(X_{13}+X_{14}+X_{15}+X_{16})/4=(3.83+4.25+4.58+4.93)=5.40;$$

其它的 m_{ij} ($i=1, 2, 3, 4; j=1, 2, 3, 4, 5$) 可类似的求出。

3.3.2 各因素对鞋里布性能的影响

利用表3-6、表3-7分析纳米远红外复合粉体的用量及粘合剂的用量对鞋里布刚柔性及保暖性的影响,并根据此表来确定最佳的工艺条件。首先,利用表3-6来分析这两个因素对鞋里布刚柔性的影响。先看A因素,即纳米远红外复合粉体用量的影响。由于A因素安排在第一列,该列各水平试验结果的平均值,即 $m_{11}, m_{21}, m_{31}, m_{41}$,它们之间相差比较大,这说明因素A(纳米远红外复合粉体用量)对指标x(刚柔性)影响较大,这是因为从表中可知, m_{11} 是1, 2, 3, 4号试验结果的平均值,这四次试验中A因素全取1水平,而因素B的四个水平各出现了一次, m_{21}, m_{31}, m_{41} 也是如此,即因素A分别取2水平, 3水平, 4水平,而因素B四个水平各取一次,因此, $m_{11}, m_{21}, m_{31}, m_{41}$ 之间的差异与因素B无关。故它们仅仅反映了因素A取水平 A_1, A_2, A_3, A_4 所引起的差异,而且其差异较大。因此,因素A对指标的影响较大。利用同样的方法分析因素B对应的 $m_{12}, m_{22}, m_{32}, m_{42}$,其差异说明了因素B水平改变对指标的影响。从表中发现,因素B(粘合剂用量)对鞋里布刚柔性的影响也很大,为了确定因素A, B中哪个因素最重要,可以直接比较极差,极差 R_j 是指第j列中 M_{ij} 中最大值与最小值之差,即:

$$R_j=\max\{M_{ij}\}-\min\{M_{ij}\} \quad (j=1,2)$$

从表3-6中可以看出, $R_1=0.73, R_2=0.91$, 于是有 $R_2 > R_1$,显然极差大的因素对指标影响大,故因素的主次顺序为: $B \rightarrow A$ 。因此可以得到以下结论:纳米远红外复合粉体的用量与粘合剂的用量这两个因素对最终产品的刚柔性都有较大的影响,但相比较而言,粘合剂的影响较显著,因此在确定最佳工艺是要注意粘合剂的用量不能过大,只要能满足要求即可。

利用上述方法对表3-7进行分析,可以得出对鞋里布保暖性的影响,因素A与B的主次顺序为: $A \rightarrow B$,即纳米远红外复合粉体用量的多少对鞋里布的保暖性有很大的影响,粘合剂的用量对鞋里布保暖性也有影响,但相对来说要小一些。因为鞋里布上的纳米远红外复合粉体要靠粘合剂将其固着在鞋里布上,但在分散时已经对纳米远红外复合粉体进行了加工,使其更容易进入纱线的内部,不需要太多的粘合剂即可将纳米远红外复合粉体牢固的固着在鞋里布上,因此表现为粘合剂的用量对最终产品性能的影响并不是特别的大。

3.3.3 纳米远红外复合粉体与粘合剂最佳用量的确定

由于考虑了纳米远红外复合粉体用量及粘合剂用量两个因素对最终产品的刚柔性及保暖性两个性能的影响,因此确定最佳工艺时需要将两方面结合起来综合考虑。

首先对于鞋里布,从表3-6中,可以看出,因素A与因素B都是取的量越少越好,从表3-7中可以看出,因素A与因素B都是取的量越大越好,因此,需要找出一个最佳的结合点。对表3-7进行分析,先看第一列,注意到, M_{21} 比 M_{11} 大的多,而 M_{31} 与 M_{21} 相差不大, M_{41} 与 M_{31} 之间相差更小。因此可以得出,当因素A从水平1变为水平2时,鞋里布从25℃上升至50℃时的时间减少了41.52秒,即保暖性得到了较大的提高,但从水平2变为水平3时,仅减少7.64秒,变为水平4时,保暖性变化更少。再分析一下表3-6,发现因素A从水平1变为水平2时,刚柔性有一些变差,但差的不是很厉害,再变为水平3,水平4的时候,刚柔性差的就比较多了,因此可以确定因素A取水平2时最佳。再看表3-7中的第二列,同理,发现因素B在水平2时也使得保暖性有了很大的提高,再增加因素B的用量,对保暖性的影响效果变得不太显著,回头来看表3-6,因素B在水平2时,鞋里布的刚柔性也没有变得太差,因此可以得出因素B在水平2时的为最佳添加量,根据前面的分析,可以得出:因素A及因素B都取水平2时,鞋里布最终产品的综合性能最好。

通过正交试验及对试验结果的分析,可以确定整理液中各组份的最佳比例为:

表3-8 各组份的最佳比例

Table 3-8 The best proportion of many components

序号	成份	比例
1	纳米远红外复合粉体	5%
2	分散剂	0.2%
3	粘合剂	10%

3.4 本章小结

(1) 通过大量试验得出整理液各成分的最佳含量为:纳米远红外复合粉体5%、分散剂0.2%、粘合剂10%。

(2) 远红外鞋里布的整理工艺为:浸润(远红外整理液)→轧干(浸轧率75%)→烘干(90℃, 20min)→焙烘(150℃, 3min)。

4 不同纳米远红外复合粉体对鞋里材料保暖性能影响的研究

文献资料表明：不同的纳米远红外复合粉体其组成成份及粉体的细度不同都会影响其远红外性能的发挥，鉴于此，本章把三种不同厂家生产的纳米远红外复合粉体均配制成 5%的悬浮液，对鞋里布进行整理，探讨不同的复合远红外粉体对鞋里布保暖性能的影响。

4.1 试验部分

4.1.1 试验材料及仪器

表 4-1 试验材料

Tab4-1 Experimental material

材料	规格	产地
1#纳米远红外复合粉体	40 nm	山东正元纳米材料工程有限公司
2#纳米远红外复合粉体	60 nm	潍坊立泰材料科技有限公司
3#纳米远红外复合粉体	100nm	南京海泰纳米材料有限公司
纯白鞋用棉质内里布	-	温州东艺鞋业有限公司
六偏磷酸钠 (SHMP)	分析纯	天津福晨化学试剂厂
印花粘合剂	TYLC-68769	杭州若邻化工有限公司

表 4-2 试验仪器

Tab4-2 Experimental equipments

仪器名称	型号	生产厂家
电子天平	BS2202S	北京塞多利斯天平有限公司
酸度计	pHs-25	上海虹益仪器厂
立式气动小轧车	-	天津市莱恩科技公司
非接触测温仪	MS6530	深圳市华谊仪表有限公司
远红外测温装置	自制	陕西科技大学

4.1.2 试验内容

将 1#, 2#, 3#纳米远红外复合粉体按照第三章的结论配制成 5%的远红外整理液，按照以下工艺进行整理：

浸润（远红外整理液）→轧干（浸轧率 75%）→烘干（90℃，20min）→焙烘（150℃，3min）。

采用远红外测温法进行温升性能的测试，具体操作参考第三章 3.2.2 c 中的说明。

4.2 结果与讨论

鞋里布经三种远红外整理液处理后用温升法测试其温升性能，结果见图 4-1。

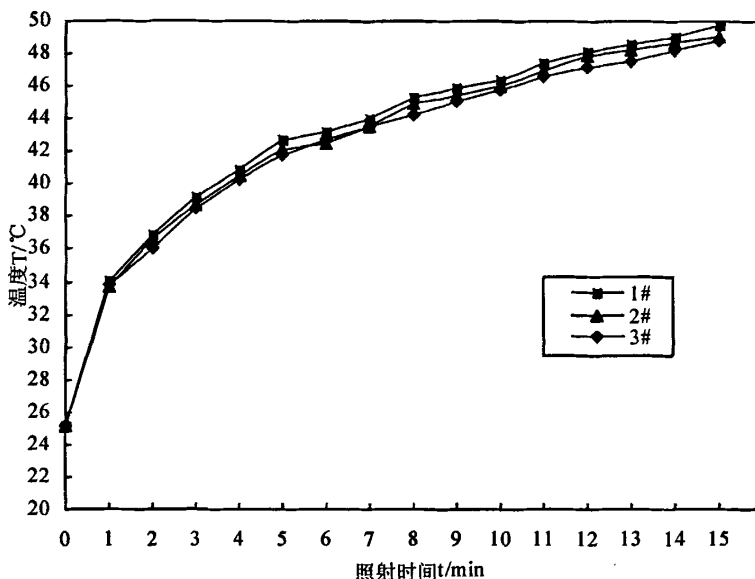


图 4-1 不同远红外复合粉处理后鞋里布的升温过程

Fig.4-1 temperature rising process of shoe lining material treated by different proportion complex powders

从图 4-1 可看出，照射开始试样升温均很迅速，前 1min 就升高了 9°C 左右，以后升温均很平缓。红外灯照射开始，试样的表面温度升高情况就很明显，1# 试样温升最大，3# 试样温升最小，2min 时二者的 ΔT 相差 0.8°C，随后试样的温升情况差别更为明显，整个升温过程中，三个试样的温升情况是：1# 试样的 ΔT 一直最大，3# 试样的 ΔT 一直最小，2# 试样居中。

因此，温升试验的结果均表明，五个试样按温升性能从好到差排序为：1#、2#、3#，说明试验中所用的 1#、2# 和 3# 纳米远红外复合粉体均明显、有效地提高了鞋里布的保暖性能，且粉体越细，处理的鞋里布的保暖性能越好。因此，可以得出：经山东正元纳米材料工程有限公司生产的纳米复合远红外粉体处理的鞋里布的保暖性能最好。

4.3 本章小结

通过试验得出纳米远红外复合粉体的细度会影响远红外鞋里布的温升性能，结果表明：远红外粉体颗粒越细，远红外辐射能力越强，相应的温升性能就越好，即经远红外整理液处理过的远红外鞋里材料的保暖性能愈好。

5 远红外保暖鞋里材料的性能测试

通过测试确定研究的远红外保暖鞋里是否具有有良好的保暖性。最终产品是否满足设计的要求,还要对一些相关的穿用性能进行测试,一般来说,纺织品经过特殊整理后,一些穿用性能会发生相应的变化。一个好的整理工艺既要达到事先所要求的特殊功能,又不能对其穿用性能产生太大的影响,出于这方面的考虑,选择了几项整理工艺可能会影响到的穿用性能进行了测试。

5.1 试验部分

5.1.1 试验仪器

表 5-1 试验仪器

Tab5-1 Experimental equipments

仪器名称	型 号	生产厂家
非接触测温仪	MS6530	深圳市华谊仪表有限公司
红外线灯泡	250W	兰溪亚飞特种灯泡厂
电热干燥箱	202-2	江苏东台县电器厂
数字式织物透气量仪	YG (B) 461D	长沙康源科技开发有限公司
电脑系统拉力试验机	TCS2000	高铁检测仪器有限公司

5.1.2 试验内容

a 保暖性能测试

纳米远红外复合粉体整理液处理过的试样,干燥恒重后,测其保暖性能。借鉴 3.2.2 提到的温升方法测试,但测试方法稍有不同即:

- 1) 把每一块小样剪成10cm×10cm大小,修整好布面的疵点。
- 2) 将试样固定在铁丝框架上,固定时要保持试样松紧一致,同时布面应平整。
- 3) 将红外灯以45°角放置在距试样中心25cm处,红外测温仪在试样前方。
- 4) 红外灯打开前首先记下织物的初始温度。
- 5) 打开红外灯每隔 1min 用非接触测温仪测试试样温度并做好记录,连续记录 15min。
- 6) 记下第 15min 时的温度后,熄灭红外灯,同样每隔 1min 记录一次温度,连续记录 10min。

b 透气性测试

在 YG (B) 461D 型数字式织物透气量仪上按照 GB-T5453-97 测试整理前后织物的透气性。按规定方法和试验参数将试样夹持在织物透气仪的进气孔上,调节风机速度,使织物两面达到规定的压差,根据碰嘴孔径和两侧压差大小测织物的透气量 ($L/m^2 \cdot S$)。

织物两面在规定的压差下，单位时间内垂直流过织物单位面积的气流量即为透气率 (mm/S)，而织物在两面存在压差的情况下透通空气的性能即为透气性。

c 撕裂强度测试

按 GB/T3923-1997 测试方法在 YG (B) 026 织物强力机上测试织物处理前后经纬向的撕破强力。从经向和纬向各取 5 块布样 (长 30cm, 宽 5cm) 进行拉伸测试强力, 取平均值。

5.2 结果与讨论

5.2.1 保暖性能

利用上述的试验条件及方法，分别对 1#、2# 试样进行了测试，其中：

1#：没有添加远红外粉的鞋里布；

2#：添加远红外粉的鞋里布

a 测试结果

测试结果见表 5-2。

表 5-2 远红外鞋里布温升结果对照表

Tab5-2 Comparative table of temperature rising result for shoe lining

时间 (min)	1# (°C)	2# (°C)
0	24.8	25.2
1	30.9	34.1
2	33.5	36.9
3	36.0	39.2
4	38.3	40.9
5	39.5	42.7
6	40.1	43.2
7	41.2	44.0
8	41.8	45.3
9	42.4	45.9
10	43.0	46.4
11	43.9	47.4
12	45.0	48.1
13	45.6	48.6
14	45.9	49.1
15	46.2	49.8

做出时间——温度曲线见图5-1。

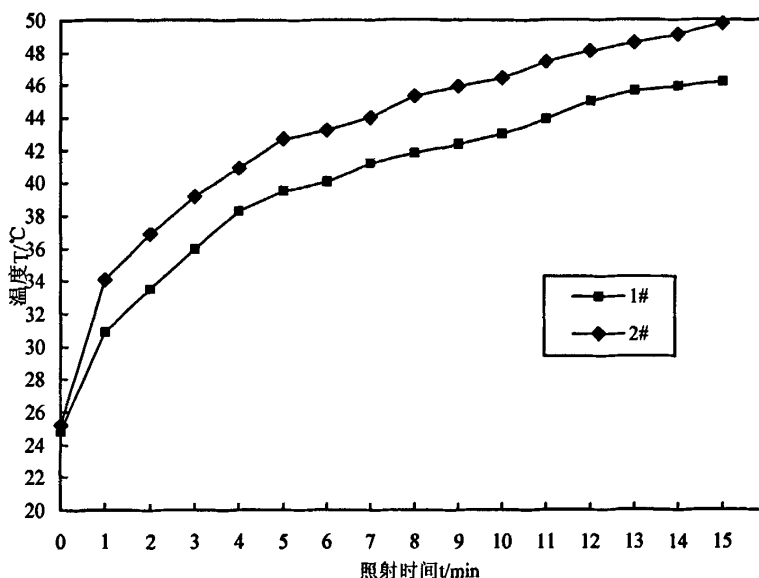


图5-1 各时间点鞋里布的温度

Fig 5-1 Comparative figure of temperature rising result for shoe lining

b 测试结果分析

从表5-1可以看出，红外灯照射前测试的1#、2#鞋里布的初始温度分别为24.8℃、25.2℃，表中的数据反映出，所研制的远红外保暖鞋里布确实具有良好的保暖作用，能够吸收外界的热量并储备起来，使得表面温度比没经过处理的织物高出0.4℃左右。

同时从图5-1的曲线走势看，开始时二个试样表面温度温升高差别就很明显，1min时，2#与1#试样的 ΔT （温升值）相差2.7℃，2min以后，随时间延长，温升值相差越来越大，在此过程中2#试样在相同时间的红外灯照射后温度升高较快。第15min时，1#、2#的 ΔT 分别是：21.4℃、24.6℃。

利用热辐射的原理进行分析，对于2#试样，热量传到织物上时，一部分透过织物到达接收端，另一部分被织物上的纳米远红外复合粉体充分的吸收，纳米远红外复合粉体再将吸收到的热量辐射出去，这样就造成了到达织物上的热量一部分又被纳米远红外复合粉体辐射回了光源。而对于1#试样来说，热量只是透过织物到达接受端，从光源辐射出去的热量并没有再被织物辐射回来。因此就形成了2#试样接收端的温度比1#在相同时间内温度较高的情况。

对得到的试验数据进行分析，可以得到结论如下：

添加纳米远红外复合粉体的2#试样的保暖性比没添加纳米远红外复合粉体的1#试样

的保暖性有明显的提高，这说明添加纳米远红外复合粉体能显著提高鞋里布的保暖性。

5.2.2 保暖鞋里耐用性能

a 耐汗浸

远红外鞋里布试样经过汗液浸泡 3h 后测其温升性能，结果如表 5-3 所示。

表5-3 汗浸前后远红外鞋里布温升结果对照表

Tab5-3 Comparative table of temperature rising result for shoe lining after sweat immersion

时间 (min)	远红外鞋里布试样温度 (°C)	汗浸后的远红外鞋里布试样温度(°C)
0	25.2	25.2
1	34.1	33.6
2	36.9	35.8
3	39.2	38.3
4	40.9	40.1
5	42.7	41.6
6	43.2	42.5
7	44.0	43.3
8	45.3	44.1
9	45.9	44.9
10	46.4	45.6
11	47.4	46.4
12	48.1	47.0
13	48.6	47.3
14	49.1	48.0
15	49.8	48.6

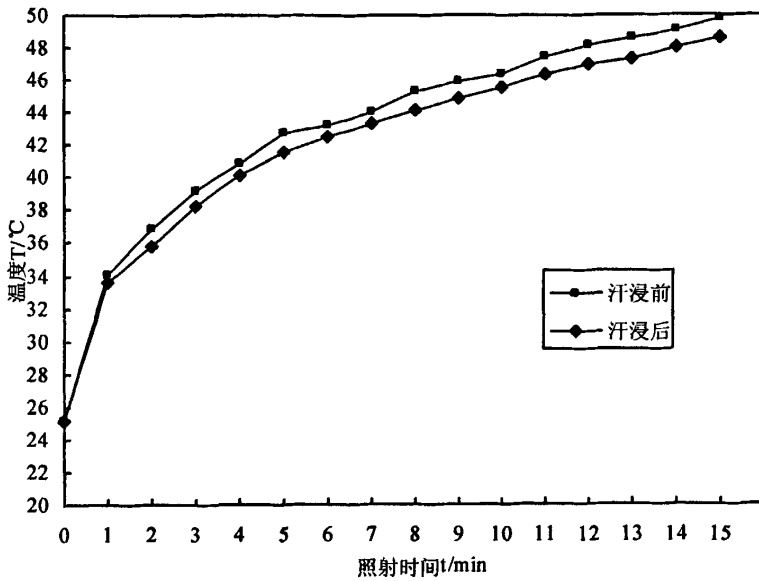


图 5-2 汗液浸泡后鞋里布对照温升图

Fig 5-2 Comparative figure of temperature rising result for shoe lining after sweat immersion

如图 5-2 所示，远红外鞋里布经汗液浸泡后其保暖性能有下降的趋势，而经 3 小时汗液浸泡后其仍保持较高的温升性能。汗液浸泡后，远红外鞋里布的温升性能有所下降，这是因为汗液会破坏远红外粉与鞋里布之间的结合牢度，从而使鞋里布中远红外粉的含量减少，进而影响鞋里布的温升性能。

b 耐干湿擦

远红外鞋里布 2#两块试样分别经过干擦 50 次，湿擦 50 次后测其温升性能，结果如表 5-4 和图 5-3 所示。

表5-4 干湿擦前后远红外鞋里布温升结果对照表

Tab5-4 Comparative table of temperature rising result for shoe lining pre-after dry and wet scratches

时间 (min)	标准试样温度 (°C)	干擦试样温度 (°C)	湿擦试样温度 (°C)
0	25.2	25.2	25.1
1	34.1	33.7	33.6
2	36.9	36.6	36.4
3	39.2	39.0	38.7
4	40.9	40.6	40.3
5	42.7	42.4	42.0
6	43.2	43.0	42.9

7	44.0	43.9	43.6
8	45.3	44.9	44.3
9	45.9	45.5	45.2
10	46.4	46.1	46.0
11	47.4	47.0	46.6
12	48.1	47.5	47.3
13	48.6	47.9	47.5
14	49.1	48.8	48.2
15	49.8	49.5	49.0

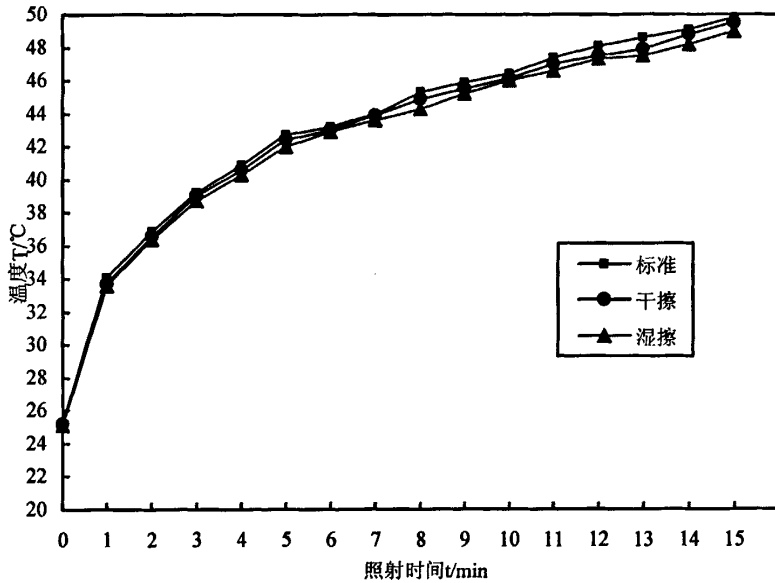


图5-3 干湿擦前后远红外鞋里布对照温升图

Fig 5-3 Comparative figure of temperature rising result for shoe lining pre-after dry and wet scratches

如表 5-4 所示,远红外鞋里布试样经过干湿擦处理后,其温升性能虽有所下降,但仍具有较好的温升性能。由图 5-3 可以看出,相比而言,湿擦对鞋里布的温升性能比干擦影响大。这是因为相对于干擦而言,湿擦过程中浸泡了水分其磨损程度增大,从而影响了鞋里布表层的纳米远红外复合粉体的性能,因此湿擦对温升性能影响较大。

5.2.3 保暖鞋里的物理机械性能

由于整理工艺中使用的远红外粉为微小的固体颗粒,并且在整理过程中伴随有拉伸的动作,因此对织物的透气性可能会有影响。

表 5-5 保暖鞋里的物理性能变化

Tab5-5 Mechanical performance of untreated and treated insole

项 目	未处理鞋里布		处理的鞋里布		变化率%	
	横向	纵向	横向	纵向	横向	纵向
透气率 (mm/S)	391.8		373.5		-4.67	
撕裂力 N/mm	27.63	31.25	26.96	28.4	-2.43	-9.12

由表 5-5 可知, 纳米远红外复合粉体整理液处理过的鞋里布透气性基本不变, 撕裂强度稍微有所降低。其原因是整理液中的无机粉体填充了部分纤维间隙; 另外, 整理液中含有的碱对棉纤维的大分子链有一定的损害, 但是不会严重影响产品的应用。

以上对研制成功的远红外保暖鞋里进行保暖性和物理机械性能测试得到的结果可以反映出, 整理后的织物具有良好的保暖性, 并且整理前与整理后织物的物理机械性能变化不大, 即使有所变化, 也是在可以接受的范围之内。因此, 从织物的功能性和穿用性这两方面来看, 此整理工艺非常合理。

5.3 本章小结

(1) 添加纳米远红外复合粉体的试样的保暖性比未添加纳米远红外复合粉体的试样的保暖性有明显的提高, 经15mim红外灯的照射后添加纳米远红外复合粉体的试样的温升性比未添加纳米远红外复合粉体的试样的温升提高3.2℃左右, 说明添加纳米远红外复合粉体能显著提高鞋里布的保暖性。

(2) 远红外鞋里布经汗液浸泡后其保暖性能有下降的趋势, 但影响程度不大, 经汗液浸泡后其仍保持较高的温升性能。

(3) 远红外鞋里布试样经过干湿擦处理后, 其温升性能虽有所下降, 但仍具有较好的温升性能, 相比汗液浸泡对鞋里布温升性能的影响而言其影响程度较小。

6 远红外辐射的基础理论及作用机理

6.1 热辐射的基本定律

为了深入了解远红外辐射产生的原理，必须结合热辐射的基本定律来进行探讨。

6.1.1 普朗克定律

1900年普朗克提出了一个可求出能量分布的普遍方程式，它表示了在一定时间内从黑体表面的单位面积在半球面内所辐射的能量对波长的分布关系。

$$W_{\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{ch/\lambda kT} - 1} \quad (6-1)$$

通常也可写成：

$$W_{\lambda} = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{c_2/\lambda T} - 1} \quad (6-2)$$

式中：

W_{λ} ：光谱辐射通量密度， $W \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$ ；

λ ：波长， μm ；

h ：普朗克常数， $6.6256 \times 10^{-34} w \cdot s^2$ ；

T ：绝对温度， $^{\circ} K$ ；

C ：光速， $2.997925 \times 10^{10} cm \cdot s^{-1}$ ；

C_1 ： $2\pi hc^2$ ，第一辐射常数， $3.7415 \times 10^4 W \cdot cm^{-2}$ ；

C_2 ： ch/k ，第二辐射常数， $1.43879 \times 10^4 \mu m \cdot ^{\circ} K$ ；

k ：玻尔兹曼常数， $1.38054 \times 10^{-23} W \cdot S \cdot ^{\circ} K$ ；

该定律表明，在任何一个波长处发射的功率都是随温度而增加的，辐射强度随温度升高而加大。

6.1.2 斯蒂芬-玻尔兹曼定律

在从零到无穷大的波长范围内，对普朗克公式积分，可得单位面积黑体辐射到半球空间的辐射通量密度为：

$$W = \int_0^{\infty} W_{\lambda} d\lambda = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} T^4 = \sigma T^4 \quad (6-3)$$

式中 σ ：斯蒂芬-波耳兹曼常数， $5.6697 \times 10^{-12} W \cdot cm^{-2} \cdot ^{\circ} K^{-4}$ 。

可见辐射通量密度与绝对温度的四次方成正比，故相当小的温度变化，就会引起辐射通量密度很大的变化。

6.1.3 维恩位移定律

微分普朗克定律，可得出黑体的光谱辐射通量密度的峰值波长 λ_m 和绝对温度 T 之

间满足关系式:

$$\lambda_m T = 2897.8 \mu\text{m} \quad (6-4)$$

该定律表明, 当绝对黑体的温度升高时, 辐射强度的最大值移向波长较短的一方。

6.1.4 辐射率

以上讨论了绝对黑体的辐射, 但实际物体的辐射并非这样简单。实际物体加热到一定的温度, 它表面发出的辐射量比同温度下绝对黑体的辐射量要小, 把这两者的比定义为辐射率或黑度。

$$\text{辐射率 } (\varepsilon_1) = \frac{\text{物体的全辐射量}}{\text{同一温度下的全辐射量}} = \frac{E_1}{E} \quad (6-5)$$

绝对黑体的辐射率为1, 实际物体的辐射率一般总小于1。一般情况下, ε_1 取决于物体的种类、表面特征和温度。

6.1.5 基尔霍夫定律

基尔霍夫通过研究发现了如下规律: 任何物体在某一温度下对于某一波长的辐射强度和吸收率的比值都相同, 它等于绝对黑体在同一温度下对同一波长的辐射强度, 这就是基尔霍夫定律, 表示为:

$$\frac{W_1}{\alpha} = W \quad (6-6)$$

因此, 在给定温度下, 任何材料的辐射率在数值上等于该温度时的吸收率, 即: “好的吸收体也是好的辐射体”。

6.2 纳米远红外粉体的生热原理

构成物质基本质点的能级跃迁^[50], 将导致这些基本质点以光量子的形式向外辐射电磁波。电磁波的传播过程叫做“辐射”, 电磁波所承运的能量称为“辐射能”。电磁波在空间传播过程中一旦碰到另一物体, 将可能引起该物体基本质点的谐振运动, 使电磁场所承运的辐射能部分地被吸收, 转变为该物体内部基本粒子微观运动的动能—即热能。

辐射是一切物体的固有属性, 一般认为, 温度高于绝对零度的物体都能向外辐射电磁波, 物体温度愈高, 辐射出去的能量也愈多。吸收辐射也是一切物体所固有的属性, 两物体相邻时, 每一方的辐射都会被对方所吸收。物体间交换辐射能量的最终结果, 总是温度高的物体把热量传给温度低的物体。但即使两物体温度相同, 每一物体都还在不断地辐射和吸收, 不过收支平衡而已。

不同波长的电磁波所承运的辐射能的差别很大, 绝大部分的辐射能承运在波长 $\lambda=0.1\sim 100011\mu\text{m}$ 之间, 该范围的电磁波被物体吸收时可显著的转变为热能, 也称该范围内的电磁波为“热射线”。红外线是热射线中的一种, 通过热射线的传热过程就是“热

辐射”。

构成物质的基本质点，电子、原子或分子，即使是处于基态也都在不停的运动着一振动或转动，这些运动都有自己的固有频率。当遇到具有某个振动数的红外线辐照时，如果红外线的振动数与基本质点的固有频率相等，则会发生与振动学中共振运动相似的情况，质点会吸收红外线并使运动进一步激化。如果二者频率相差较大，那么红外线就不会被吸收而可能穿过。

对红外线不感性物质，红外线的光量子不被吸收能一穿而过，也称红外线对该物质有透过性。对红外线敏感性的物质，其分子、原子能吸收与自身固有频率相当的红外线，不仅发生转动能级的跃迁，也扩大了以平衡位置为中心的各种运动幅度，质点的内能量加大，微观结构质点运动加剧的宏观反映就是物体温度升高。用通俗的话来说就是，物质吸收了特定波长的红外线后，能产生自发发热效应，由于这种效应直接产生在物体内部，所以能快速有效地加热物体。

以上阐述了物质吸收红外线的生热原理，并知道此种生热方法，只是对红外线敏感性物质才有效。所以在应用红外生热技术时，不仅要知道该物质是否为红外线敏感性物质，而且还应该知道该物质能强烈吸收红外线的波长范围。

6.3 纳米远红外粉体的作用机理

6.3.1 远红外辐射对脚部保暖的作用机理

a 脚部皮肤在红外区的吸收特性

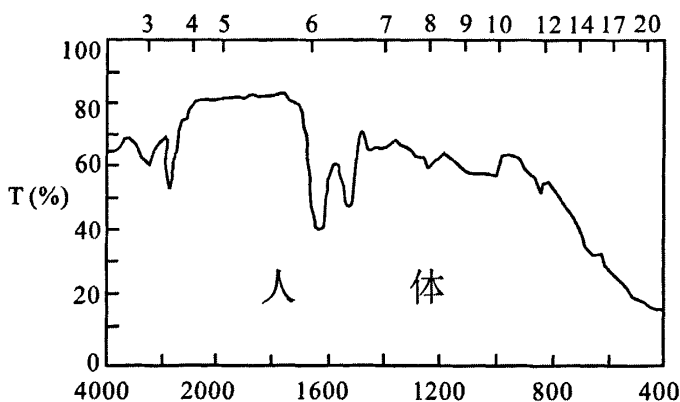


图 6-1 人体的吸收光谱

Fig 6-1 Absorption spectrum of human body

由于远红外鞋里布与脚部的皮肤直接接触，因此为了探讨其保暖机理，首先应该对脚部皮肤对红外线的吸收情况作一个分析。大多数物质在红外区都有一定的吸收特性，

一般用红外光谱来表示物质在红外区的吸收特性。横坐标表示波数 $N(\text{cm}^{-1})$ 或波长 $\lambda(\mu\text{m})$ ，纵坐标表示透射率，当透射率为100%时，吸收率为0%，当透射率为0%时，吸收率为100%。图6-1为脚部的吸收光谱图^[59]。

从图中可以看出，脚部在波长为 $6\mu\text{m}$ 以上的远红外区有强烈的吸收，特别是在 $2-4\mu\text{m}$ ， $6-7\mu\text{m}$ 及 $12\mu\text{m}$ 以上有比较强的吸收峰存在。

从脚部的红外光谱图可以了解到，脚部皮肤对远红外线比较敏感，在远红外区，有强烈的吸收性质。因此，根据前述的一些基础理论，可以设想，那些在常温下，在远红外区有强烈的吸收作用，并且辐射率 ϵ 、较人的物质，对脚部的保暖能够起到积极的作用。

b 纳米远红外粉体的红外光谱

下面，再分析一下一些常见的纳米远红外粉体——一些远红外纳米陶瓷粉的红外光谱。见图6-2。

可以看出，这几种陶瓷微粉的红外光谱与脚部的很相似，都是在远红外区有强烈的吸收，且明显的吸收峰发生在 $2.6-5\mu\text{m}$ 和 $12\mu\text{m}$ 以上，这与脚部典型的吸收峰非常的符合。

另外，陶瓷微粉在常温下的辐射率都比较高，通常都在0.8以上，因此可以看出，陶瓷微粉满足了作为脚部保暖材料所应具有的特点。

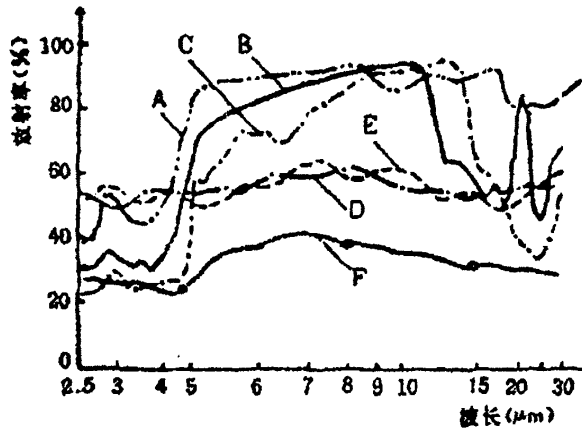


图 6-2 纳米陶瓷粉的远红外辐射率曲线

A- Al_2O_3 , B- MgO , C- ZrO_2 , D- ZrC , E- TiN , F-石英

Fig6-2 Far-infrared radiance curve of nanometer ceramic powder

A- Al_2O_3 , B- MgO , C- ZrO_2 , D- ZrC , E- TiN , F- quartz

6.3.2 纳米远红外粉体对脚部保暖作用的机理

由对脚部及纳米远红外粉体红外光谱的分析，应用红外辐射的基本原理，不难得到以下的结论。

纳米远红外粉体通过吸收太阳光中的远红外线，将其转化为自身的热能储存起来，

根据基尔霍夫定律，好的吸收体也是好的辐射体，并且根据斯蒂芬-玻尔兹曼定律，温度高于绝对零度的物体都能不断辐射能量，因此纳米远红外粉体除了强烈的吸收太阳光中的远红外线之外，也不断地积极向外辐射远红外线，而脚部也是远红外线的敏感物质，对远红外线具有强烈的吸收作用，因此当脚部皮肤遇到纳米远红外粉体辐射出的远红外线时，会发生与振动学中共振运动相似的情况，吸收远红外线并使运动进一步激化，转化为自身的热能，皮肤表而的温度就相应升高。这样，远红外鞋里布就通过纳米远红外粉体达到了积极的保暖作用。

以图6-3为例，可以更直观的理解远红外鞋里布的保暖机理。

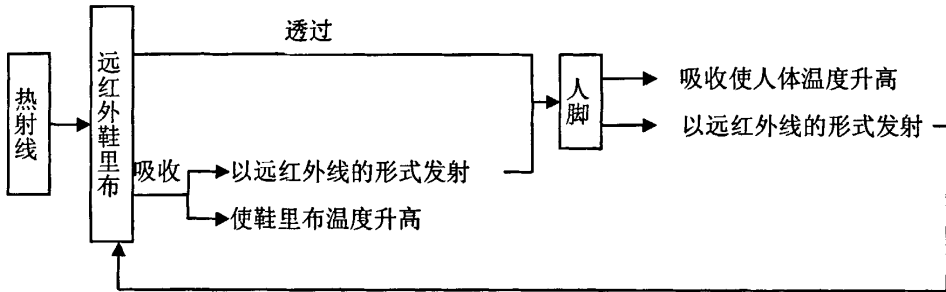


图 6-3 远红外鞋里布与人脚的热量交换

Fig6-3 Heat exchange of the far-infrared shoes lining and the human foot

6.4 远红外鞋里布的保健机理探讨

根据生物医学的研究，脚部的血液循环系统作为脚部一个重要的组成部分，担负着向脚部各器官输送氧气和养料，并带走废弃物的重任，因此保持脚部的血液循环系统通畅是维持脚部健康的一个重要因素。

血液是由血浆和血细胞所组成的一种粘稠状的液体，血液所具有的粘度一方面保证了血液在脚部内以一定的速度流动，另一方面这也是一种内在的，对抗流动与形态改变的力^[60]。

血液粘度增高，使得血流变慢，对脚部会造成许多不良的后果。首先会引起组织缺氧，在缺氧的情况下，糖酵解过程加强，乳酸在局部组织中堆积，引起局部组织酸中毒，最后导致高乳酸血症。而且在酸性条件下，红细胞的变形性下降，易于聚集，故血粘度会进一步的升高，形成恶性循环。其次血粘度增高还会使血小板在血流中分布于外周，靠近血管壁，这样就有利于血小板的粘附和聚集，使其在小血管中形成微血栓。由于酸中毒，血管壁可发生病损，有利于血小板粘附、聚集、形成血栓。动脉壁上形成血栓后，可使血流淤滞，血小板仍可进一步聚集。除此之外，若原来有动脉粥样硬化、冠心病者，可因血管病变、酸中毒、血小板聚集，使心血管功能进一步发生障碍，血流变慢，血粘

度更易升高，造成恶性循环，更有利于血栓形成^[59]。

由于血液循环不通畅，供血不足所引起的病症有肢体疼痛、静脉曲张、坏疽等。冬季常发生的冻疮也是由于血液循环不好造成的。将血液粘度保持在一个适当的水平，防止血液粘度增高是保证血液通畅，防止血栓的一个很重要的方面。研究表明，体温过高或过低都会使血粘度增高。体温过高时，血浆蛋白成分可发生改变，红细胞的变形性下降，使血粘度增高。同时由于出汗，血液浓缩，也可使血粘度升高。气温突然下降时，周围血管收缩，四肢血液的温度降低，同时由于利尿，血液浓缩，故血粘度也会增高。

远红外鞋里布就是利用远红外线的频率与构成生物体细胞的分子、原子间的振动频率一致，所以当远红外线作用于皮肤时，其能量易被生物细胞吸收，使分子内的振动加大，活化组织细胞，引起温度升高，血管扩张，降低血液粘度，使血液循环特别是微循环加速，及时供给脚部器官及组织适当的氧气及养料，加强细胞的再生能力，加速机体有害物质的排泄，促进新陈代谢。

此外，红外辐射还能使生物体分子产生共振吸收效应，在红外光的作用下，使物体的分子能级被激发而处于较高振动能级，这便改善了核酸蛋白质等生物大分子的活性，从而发挥其调节机体代谢、免疫等活动的功能^[61]。

另一方面，日本的研究还表明，水分子对脚部的健康也有影响，动植物细胞都是被水包围着的，但水分子并非单独存在，而是由36-37个水分子通过氢键缔合在一起，其中包容了水中的有害物质。用远红外线照射后，水分子受热处于振动状态，长链被切断，缔合度缩小至5-6个水分子结构，能充分与细胞膜表面结合，便于向细胞膜中渗透，也携带钙离子渗入细胞质中。

除此之外，许多纳米远红外粉体除了具有基本的发射远红外线的功能以外，还具有一些其它的功能，例如吸收紫外线、抗菌消臭、导电等性能。因此通过选择合适的纳米远红外粉体，进行适当的混配，可以开发出具有多种保健功能的产品。

7 结论与展望

7.1 结论

本课题以理论研究为基础,通过大量试验,研制成功了一种性能良好的远红外保暖鞋里材料,对远红外保暖保健机理进行了探讨,通过对其性能进行测试,分析得出了以下几点结论。

(1) 在相同分散条件下,SHMP是纳米远红外复合粉体水基悬浮液的有效分散剂;此时分散5%的纳米远红外复合粉体悬浮液,SHMP的用量为0.1~0.2%,pH值为9~10;自由沉降试验的结果表明,剪切乳化解聚是一种有效的解团聚方式;且剪切乳化机的转速应控制在14000rpm,剪切时间为40min。

(2) 在确定整理工艺的过程中,利用正交试验的方法,比较科学的确定了整理液中非常重要,并直接影响到最终产品各项性能的两种成分:纳米远红外复合粉体及粘合剂的用量。确定了1份整理液中,各组份的最佳比例为:

纳米远红外复合粉体:5%;

分散剂:0.2%;

粘合剂:10%;

并且经多次试验,确定了最佳整理工艺为:

浸润(远红外整理液)→轧干(浸轧率75%)→烘干(90℃,20min)→焙烘(150℃,3min)。

(3) 在对产品进行性能测试的过程中,对其保暖性的测试使用了温升法及测试表面温度的方法来反映保暖性的好坏,这两种测试方法简便易行,且能够比较好的反映保暖性能的好坏。

(4) 经温升法测试,在远红外灯照射15min后添加纳米远红外复合粉体的试样的温升性比未添加纳米远红外复合粉体的试样的温升提高3.6℃左右,说明添加纳米远红外复合粉体能显著提高鞋里布的保暖性。

(5) 远红外鞋里布经汗液浸泡及干湿擦处理后其保暖性能有下降的趋势,但影响程度并不大,仍能保持较高的温升性能,说明研制的远红外保暖鞋里材料具有较好的耐用性能;通过对远红外鞋里材料的物理机械性能测试,表明整理后的织物具有良好的保暖性,并且整理前与整理后织物的物理机械性能变化不大,能满足穿用的要求。

(6) 在对纳米远红外复合粉体保暖机理的研究上,以经典的原子理论及热辐射基本定律为基础,对纳米远红外复合粉体的保暖机理从最基本的原子结构到由此表现出的热学效应进行了分析。并利用生物学的一些理论,对纳米远红外复合粉体的保健机理进行了探讨。得出了纳米远红外复合粉体具有保暖保健性能的理论依据。

综上所述，本课题所研制的远红外鞋里保暖材料具有良好的保暖性能、穿用性能和手感，表明此次研制是成功的，可以满足保暖鞋生产的要求。

7.2 展望

本课题还可以从以下几个方面开展深入研究：

(1)本课题重点研究如何实现鞋里材料的保暖功能问题，在以后的研究中，可以在远红外整理液中添加抗菌整理剂，以实现鞋里材料保暖、保健和抗菌功能的复合化。

(2)本课题仅为保暖功能鞋研究中的鞋里材料研制部分，下一步可以将远红外鞋面及鞋里保暖材料应用到保暖鞋进行整鞋保暖性的测试，并深入研究成鞋结构、穿用环境等对成鞋保暖性能、舒适性能的影响。

参考文献

- [1] 严自力. 新型军用防寒流鞋开发研究[J]. 中国个体防护装备, 2004, (1): 22-22, 24
- [2] 3M 公司. 足部保暖和鞋用保温材料[J]. 中国个体防护装备, 2004, (6): 16-17
- [3] 齐鲁. 新型陶瓷微粉赋予纤维功能性的开发[J]. 纺织学报, 1997, 118(6): 55-57
- [4] 张富丽. 新雪丽(R)保暖材料及其应用[J]. 产业用纺织品, 2003, (2): 38-41
- [5] 3M 新雪丽产品组. 人体冷暖舒适性及服装保暖材料[J]. 中国个体防护装备, 2004, (2): 41-42
- [6] 张兴祥. 远红外纤维和织物及其研究与发展[J]. 纺织学报, 1994, 115(11): 42-45
- [7] 沈兰萍, 李一玲, 范立红, 等. 远红外多功能保健纺织品的研制开发[J]. 现代纺织技术, 2000, 8 (2): 6-8.
- [8] 姚鼎山. 远红外保健纺织品[M]. 上海: 中国纺织大学出版社, 1996: 1-5.
- [9] 徐南荣. 辐射发射率测量方法与评估[J]. 红外与激光技术, 1992 (4): 18-24.
- [10] 陈衡. 红外物理学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985: 20, 74-75.
- [11] 蒲宗耀, 陈松. 纳米材料在纺织品上的应用[J]. 四川纺织科技, 2001, (6): 9-10
- [12] 季冠芳, 杨子彬. 远红外线的生物学效应及其应用 [J]. 天津医药, 2007, (1): 78-80
- [13] 栾凤祥. 关于负离子远红外线纺织品应用理论的探讨[J]. 天津纺织科技, 2000, (4): 10-12
- [14] 梁晓朦. 远红外多功能保健纺织品的研制与性能研究[D]. 西安: 西北纺织工学院, 2000
- [15] 毛雷, 窦玉坤, 王林玉, 等. 远红外保健及加热技术在纺织行业中的应用[J]. 现代纺织技术, 2006, (5): 53-55, 58
- [16] 张富丽. 远红外纺织品的研究与应用[J]. 海军医学杂志, 1999, (2): 154-156
- [17] 张双利. 远红外涂层保健整理剂的研制[J]. 合成纤维工业, 1994, 17(4): 43
- [18] 曹俊周. 远红外纺织品的功能性评价研究[J]. 服装科技, 1995, 25(3): 19
- [19] 张纯彦, 魏美玲. 远红外保健纺织品初论[J]. 印染助剂, 1994, 11(2): 27
- [20] 金永康. 远红外纺织保健系列产品[J]. 丝绸, 1996, 13(3): 4
- [21] 张兴祥. 远红外织物的保健作用探析[J]. 红外技术, 1994, 16(6): 2
- [22] 廖声海. 远红外微生化和抗菌复合功能性纺织品的研究与开发[D]. 上海: 东华大学, 2004.
- [23] 徐南荣. 辐射发射率测量方法与评估[J]. 红外与激光技术, 1992, (4): 18-21
- [24] 邓祥义, 胡海平. 纳米粉体材料的团聚问题及解决措施[J]. 化工进展, 2002, (10):

761-762, 787

- [25] 卢寿慈. 粉体加工技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999
- [26] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 118-123, 144
- [27] 贾晓林, 谭伟. 纳米粉体分散技术发展概况[J]. 非金属矿, 2003, 26 (4): 1-4.
- [28] 毋伟, 邵磊, 卢寿慈. 机械力化学在聚合物合成中的应用[J]. 化工新型材料, 2000, 28 (2): 10-13.
- [29] 马文有, 田秋等. 纳米颗粒分散技术研究进展[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(3): 28-31.
- [30] 杨红霞, 刘卫东. 分散剂在陶瓷浆料制备中的应用[J]. 陶瓷科学与艺术, 2004, (6): 10-15.
- [31] 杨红霞, 刘卫东. 分散剂在陶瓷浆料制备中的应用[J]. 陶瓷科学与艺术, 2004, (6): 10-15.
- [32] 贾晓林, 谭伟. 纳米粉体分散技术发展概况[J]. 非金属矿, 2003, 26 (4): 1-4.
- [33] Espiard P, Guyot A. Poly (ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 2. Grafting process onto silica [J]. Polymer, 1995, 36(23): 4391-4395.
- [34] 张心亚, 沈慧芳, 黄洪, 等. 纳米粒子材料的表面改性及其应用研究进展[J]. 材料工程, 2005 (10): 58-63.
- [35] Michiell C M, Olsterling, Arjensein, et al. Grafting of polystyrene and poly (styrene-block-isoprene) onto microparticulate silica and glass slides[J]. Polymer, 1992, 33(20): 4394-44001.
- [36] 曾智强, 萧小月, 桂治轮, 等. Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 薄膜的表面改性-偶联剂反应[J]. 材料研究学报, 1999, 13 (2): 125-128.
- [37] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学技术出版社, 2001: 11-14.
- [38] Hunter R J. Foundations of colloid Science[M]. London: Oxford University Press, 1981:
- [39] 刘志强, 李小斌, 彭志宏, 等. 湿化学法制备超细粉末过程中的团聚机理及消除方法[J]. 化学通报, 1999 (7): 54-57.
- [40] 陈宗淇, 王光信, 徐桂英. 胶体与界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 152-162, 185-189.
- [41] Everett D H. Basic Principle of Colloid Science[M]. London: Royal Society of Chemistry, 1988:
- [42] Russel W B, Seville D A, Schowalter W R. Colloidal Dispersions[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1989:

- [43] Simms J A, Spinelli H J. Recent advances in group transfer polymerization and their applications in coatings[J]. J Coating Tech, 1987, 59(752): 125-128.
- [44] Guldberg-Pedersen H, Bergstrom L. Stabilizing ceramic suspensions using anionic polyelectrolytes: Adsorption kinetics and interparticle forces. J Acta. Mater., 2000, 48(18-19): 456-460.
- [45] Lewis J A. Colloidal processing of ceramic[J]. J Am. Ceram. Soc., 2000, 83: 2341-2343.
- [46] 何秀玲, 郭腊梅. 纳米载银无机抗菌剂及其在纺织品上的应用[J]. 上海纺织科技, 2003, 31 (3): 54-56.
- [47] 汤国虎, 叶巧明等. 无机纳米粉体表面改性研究现状[J]. 材料导报, 2003, (17): 33-35.
- [48] 许并社. 纳米材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 178-179.
- [49] 朱海清. 超声波对沉淀二氧化硅的分散解聚研究[J]. 无机盐工业, 2002, 34 (1): 12-13.
- [50] 李凤生. 超细粉体技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000, 35.
- [51] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 118-123, 144.
- [52] 吉一, 夏长清, 曾凡浩等. 含纳米陶瓷涂料的稳定分散性[J]. 中南工业大学学报, 2003, 34 (2): 49.
- [53] 戴晋明, 魏丽乔, 候文生. 纳米沸石载 Ag , Zn 复合抗菌剂的分散性[J]. 材料热处理学报, 2005, 26 (3): 37-42.
- [54] 曹东, 周泽华, 曾效舒. 分散剂对阵列式碳纳米管分散性的影响[J]. 材料与表面处理, 2003, 10: 48-49.
- [55] 龚晓钟, 汤皎宁, 古坤明等. 碳纳米管分散性的研究[J]. 广东化工, 2005, 4: 7-18.
- [56] 李义有, 夏有为等. 红外涤纶保健针织品的开发[J]. 针织工业, 1994, (4): 7~12.
- [57] 余旺苗, 李毓陵, 陈爱弟, 等. 抗菌防臭和远红外微元生化复合功能性纺织品开发初探[J]. 产业用纺织品, 2002, (10): 15-19
- [58] 徐怀平. 远红外加热技术[M]. 河北: 河北人民出版社, 1979: 1-79
- [59] 山东省立医院, 实用药物手册[M]. 北京: 山东科学技术出版社, 1986: 787-789
- [60] 兰锡纯. 心脏血管外科学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1984: 31, 51-P52, 60-61
- [61] 滑钧凯, 刘建勇, 张双利. 远红外纺织品的生产、应用与发展[J]. 天津纺织工学院学报, 1994, 113(4): 10-14

致 谢

首先感谢导师弓太生教授，在三年的学习和研究中，弓老师严谨的工作作风、实事求是的治学态度、广博的知识和丰富的实践经验使我受益匪浅，终生难忘。从他身上我不仅学到了专业知识和技能，更学到了一个科研工作者的治学思想和不断创新的能力。在此谨向弓老师表示衷心的感谢和崇高的敬意。同时，也感谢弓老师三年来在生活上对我的关心和帮助。

其次还要特别感谢资环学院的贾顺田、黄玲、孙丽蓉、田利强老师。每当我的试验遇到困难，他们都认真的帮助我解决并提出许多宝贵的意见和建议。在此谨表真诚的谢意。

另外，本人在学习和研究课题期间还得到了革制品教研室的所有教师，研 053 班的同学金花、王小丽、徐菲、路华、王瑞的关心和帮助，并结下了深厚的友谊，在此表示感谢。

最后，再次感谢所有关心、帮助我的亲人和朋友，谢谢大家！

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] 汤运启, 弓太生, 罗向东. 3M-B 材料与鞋面、鞋里不同的复合方式对复合材料保暖性能影响的研究[J]. 中国皮革, 2008, 37 (8).
- [2] 汤运启, 弓太生, 李楠. 从专利看保暖鞋的发展[J]. 皮革科学与工程, 2008, 18 (2).
- [3] 汤运启, 罗向东, 杨福渠. 高尔夫球鞋的功能要求及设计特点分析[J]. 中国皮革, 2007, 36 (16).
- [4] 汤运启, 罗向东. 鞋类商品的陈列设计[J]. 北京皮革, 2007, 31 (19).
- [5] 汤运启, 周越, 彭文利. 制鞋业适合引进精益生产方式[J]. 北京皮革, 2006, 31 (22).
- [6] 汤运启, 罗向东, 郑瀚海. 浅谈色彩在鞋类设计中的运用[J]. 北京皮革, 2006, 31 (34).
- [7] 罗向东, 汤运启, 王琼. 浅谈鞋类配饰的设计[J]. 中国皮革, 2007, 36 (6).
- [8] 罗向东, 汤运启, 张薇. 正装男舌式鞋的市场调查研究[J]. 中国皮革, 2007, 36 (8).
- [9] Luo xiang-dong, Gong tai-sheng, Tang yun-qi. Research on effects of pattern depth of outsole for outsole's slip resistance, Proceedings of The 7th Asian International Conference of Leather Science and Technology. October 16-18, 2006, Chengdu, China.
- [10] 罗向东, 弓太生, 汤运启. 鞋底花纹的深度对其止滑性能影响的研究[J]. 中国皮革, 2007, 36 (2).