

毛发纤维水响应形状记忆性能的探索

肖学良, 韩晓果, 吴官正, 周红涛, 钱坤

(江南大学 纺织服装学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:采用4种典型毛发纤维(山羊毛、绵羊毛、骆驼毛和人发)进行水响应形状记忆的性能研究。结果表明,该类纤维在水的刺激下呈现出较高的临时形状固定能力($>90\%$)和变形回复能力($>60\%$)。XRD和拉曼光谱表征显示,结构饱满的毛发由于双节点结构(结晶和二硫键)表现出较强的形状记忆能力;结晶为单节点毛发的水响应形状记忆能力强于二硫键为节点的毛发;红外光谱显示,毛发纤维中的氢键为水响应形状记忆的开关单元,氢键的含量决定了毛发临时形状的固定能力。

关键词:毛发;模型;水响应;形状记忆

中图分类号:TS 101.921.4 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-1928(2016)05-0441-09

Shape Memory Effect of Hair Fibers Responsive to Water

XIAO Xueliang, HAN Xiaoguo, WU Guanzheng, ZHUO Hongtao, QIAN Kun

(School of Textile and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Hair fibers are traditionally viewed as good textile materials because of their outstanding elasticity and warmth retention. Recently, It was reported that these natural fibers are a set of smart polymers that can be responsive to many stimuli. In this article, four typical hair fibers including human hair, goat, sheep and camel fibers, were investigated for their shape memory effect (SME) induced by water. It was found that these fibers had good shape memory abilities, which shows more than 90% of shape fixation and 60% of shape recovery ratios. Characterization by X-ray diffraction and Raman spectra indicated that fibers which have twin net-points structure has good SME. The twin net-points are formed due to crystals and disulfide bonds (DBs). The SME of fiber which has single net-point was better than the one with DBs. The switches in SME of four hair fibers were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. It was found that these four fibers have identical switch unit, which is hydrogen bond. It was also found that the amount of hydrogen bonds determine the temporary shape fixation ability of hair fibers.

Key words: Hair fiber, model, water responsive, shape memory effect

近年来,人们开始关注形状记忆聚合物(SMPs)^[1-8],因为SMPs受到外界刺激时,其临时形状会自动恢复至原始形状^[9],这种特性可应用到很多智能需求的场合。目前,国内外已开发出大量合成SMPs,包括 T_g 和 T_m 型(玻璃化转变温度和熔点转变温度)形状记忆聚氨酯^[10-14];同时,成功合成多种响应型SMPs,如热、光、电磁^[4,7,15-19]和三重形状记忆响应等类型的SMPs^[9,20]。

SMPs具有相似的结构成分:节点和开关^[21]。节点决定SMPs的永久形状,可以是物理和化学交联点、穿插网络或套锁结构,节点驱动形状的回复力来自于高分子网络的熵弹性。开关则控制临时形状的固定和恢复,外部刺激则是响应钥匙。结晶、氢键、液晶相、偶合结构等都可作为SMPs的开关。在SMPs系统中,节点和开关是必要的,也是设计合成新型SMP的关键。例如,复合纳米纤维素晶

收稿日期:2016-09-02; 修订日期:2016-10-12。

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20160157);江苏省政策引导类计划(产学研合作)项目(BY2016022-07)。

作者简介:肖学良(1984—),男,副教授,硕士生导师。主要研究方向为智能纤维材料及其复合结构。

Email: xiao_xueliang@jiangnan.edu.cn

须作开关^[22-23],仿生 β -折叠链蜘蛛丝作节点^[24],或用 SMP 整理剂整理天然材料等都遵循形状记忆(SM)结构原则^[25]。目前,天然纤维材料(例如纤维素纤维或蛋白质纤维)是否具有 SM 的结构及特性,已经引起了很多研究者的关注。

毛发纤维(如羊毛)具有良好的光泽、弹性以及保暖性,因此成为优质的服装纤维原料。毛发纤维这些性能与其层级结构密切相关,从它的巨原纤、微原纤和原纤结构到毛发纤维外面的鳞片层和中心的髓质层等,都可能影响其 SMP 特性。另外,从分子层面上讲,位于 α -角蛋白大分子链内部和分子间氢键(弱结合键)及二硫键(强共价键)和结晶区也视为毛发是否具有 SM 特性的关键因素。例如,羊毛的 T_g 会随着水含量的增加而降低^[26],这是由于无定形区的氢键被水分子破坏而导致大分子链相对运动增强^[27],而水分子不能破坏共价键和结晶使得羊毛形态完整所致^[28]。而被破坏的氢键残余基团会随着纤维干燥而复原,这意味着毛发纤维内部的氢键会随着毛发湿润和干燥状态实现可逆转换,从而出现人们之前没有意识到的水响应 SM 特性。文中分析了 4 种毛发纤维(山羊毛、绵羊毛、骆驼毛和人发)的水响应 SM 机理,并表征了氢键、二硫键和结晶在 SM 行为中的变化。最后提出一种机理模型,以解释毛发的水响应 SM 行为。

1 材料与方法

1.1 原料与设备

1.1.1 原料 山羊毛、绵羊毛和骆驼毛,内蒙古苏尼特右旗宏达绒毛有限责任公司提供;人发,从志愿者头发中获取;蒸馏水,自制。

1.1.2 仪器设备 SNE-3200MB 扫描电镜,深圳方特科技有限公司制造;FTIR-650 全反射红外光谱仪,济南鑫贝西生物技术有限公司制造;Avantes 拉曼光谱仪,荷兰 Avantes 公司制造;XRD 衍射仪,日本岛津公司制造。

1.2 方法

1.2.1 毛发纤维的预处理 首先使用酒精对采集的毛发纤维洗涤两次,以除去纤维表面的油脂;再用蒸馏水洗涤,然后放至 40℃ 的烘箱中干燥。选取毛发直径大于 40 μm 的毛发用于实验。

1.2.2 SM 表征 毛发纤维的 SM 能力按折角回复率表征:①在室温及干燥条件下初始毛发为伸直状态(测得 $\theta = 180^\circ$);②将伸直毛发浸泡于水中 3 ~ 5 h,然后在水中折弯纤维至 $\theta = 0^\circ$;③从水中取出折弯的纤维,在室温下干燥,得到临时折曲形状的

纤维($\theta = \theta_r$);④当干燥的临时折弯纤维遇到水时,纤维会向伸直状态回复并最终至 $\theta = \theta_r$ 。 θ_f 和 θ_r 分别测量 3 次并取平均值,计算相应的 R_f 和 R_r 值以反映毛发纤维的 SM 能力。具体表示为

$$R_f = \frac{180 - \theta_f}{180} \quad (1)$$

$$R_r = \frac{\theta_r}{180} \quad (2)$$

式中: R_f, R_r 分别为 SM 的固定能力和 SM 的回复能力。其中, R_f 越大意味着纤维内部的开关越容易打开,而 R_r 值越大则纤维的形状回复能力越强。

1.2.3 毛发纤维成分表征 在 SM 表征中,利用扫描电镜获取 4 种毛发纤维在干燥和润湿状态下(需喷金)的表面和截面形貌;通过红外光谱仪扫描毛发化学官能团和化学键(二硫键和氢键)的变化,扫描范围为 4 000 ~ 650 cm^{-1} ,其中吸收波谱为 64 帧且分辨率为 16 cm^{-1} ;利用拉曼光谱表征毛发纤维中二硫键的变化,取 Ar 激光(1 064 nm 波段,180 mW)激发光源和 Olympus BX41 显微镜;通过 X 射线衍射仪表征毛发样品在 SM 过程中结晶的变化情况,扫描范围为 5 ~ 40°,其中扫描是在铜钾 α 射线(波长为 0.154 nm)下,速率 3 (°)/min,电压 40 kV,电流 40 mA。

2 结果与讨论

2.1 毛发纤维水中溶胀行为

毛发纤维的力学性能是由纤维的主体成分-皮质层决定的,并取决于皮质层的体积含量。纤维在水中的溶胀行为可以通过纤维截面 SEM 形貌判定。图 1 为 4 种毛发纤维原始截面和表层鳞片的形貌。在干态中,4 种毛发具有不同的皮质层体积含量。图 1(a)中人发具有完整的表皮和皮质结构,表皮由 2 ~ 3 层内/外角质层鳞片呈瓦状铺叠而成,并与皮质层的巨原纤贴合^[29]。表皮层的厚度仅有 2 μm ,因而不会影响 FTIR 的扫描结果。人发皮质层约占 90% 的纤维体积。在人发中心,有少量多孔材料-髓质层,保暖性能低;而对于羊毛和驼毛,该多孔髓质结构由于存储静止空气则有利于该类毛纤维的保暖性能。在干燥状态下,动物毛发的髓质层体积含量大于人发,因而动物毛发的强力和拉伸模量都相对较小^[30]。图 1(b)显示带状的绵羊毛纤维含有较薄的鳞片层和大约 5 μm 厚的皮质层。图 1(c)和图 1(d)显示山羊毛和骆驼毛具有相似的截面形貌,山羊毛髓质层(约 10 μm)大于驼毛髓质层(孔隙直径约 1 μm)。通常,山羊毛纤维直径和长度略大于驼

毛,这与山羊生活在陡峭山区而容易出汗有关。

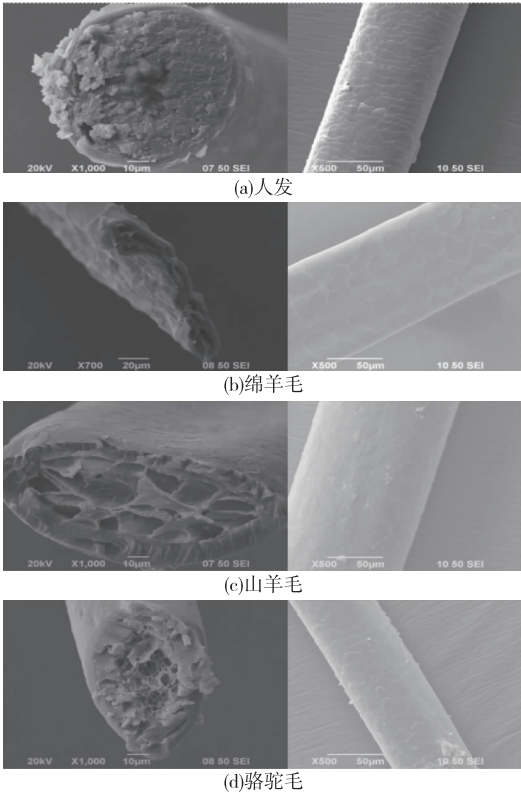


图 1 毛发纤维的初始截面和鳞片层的 SEM 图
Fig.1 SEM images of original cross-section and scales

图 2 比较了 4 种毛发纤维在水中溶胀后的截面形貌。对比图 1,每种纤维在水中呈现出不同溶胀行为。每种润湿后的纤维角质层体积含量变大而髓质层体积含量变小,同时溶胀现象使得每种纤维的鳞片层变薄,表明水分子增大了角蛋白大分子之间的空间。可以推测,水分子和纤维中螺旋大分子之间的相互作用使得大分子内部或大分子之间的氢键受到了破坏。

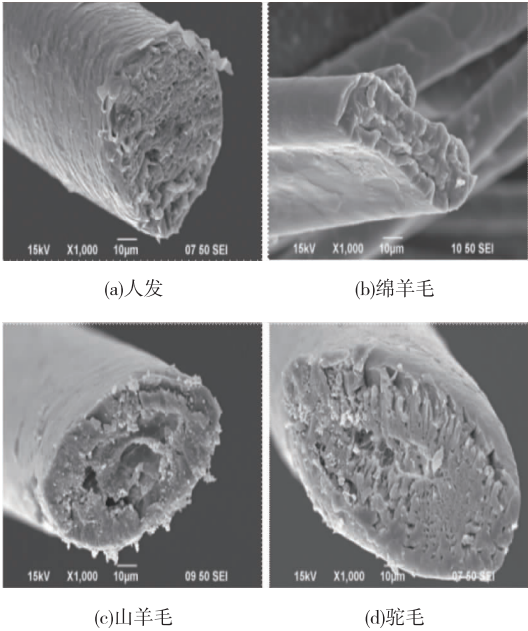


图 2 毛发纤维在水中浸泡后截面的溶胀
Fig.2 SEM images of cross-sections of fibers after immersion in water for one day

2.2 毛发纤维的 SM 效应表征

毛发纤维水响应 SM 表征路线如图 3(a) 所示,包含了 4 个关键步骤和纤维的 3 个重要 SM 状态,这 3 个实验状态如图 3(b) 所示。在表征过程中,以毛发的折叠角作为表征参数,即一个循环“180°→0°→180°”表明一次 100% SM 行为。实验中发现,人发、山羊毛和驼毛遇水时能够迅速响应伸直,这可能由于该类毛发纤维中较强蛋白大分子的网络应力和皮质结构中较为敏感的开关结构所致。

4 种毛发纤维的形状记忆性能测试结果如图 4 所示。

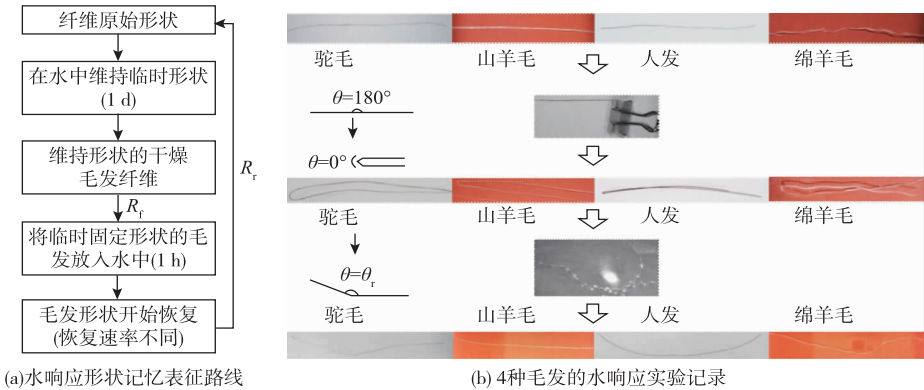


图 3 水响应形状记忆表征路线及 4 种毛发的水响应实验记录
Fig.3 Rout chart of water-induced SME of fiber and real SME recording of fiber responsive to water

由图 4 可以看出,驼毛表现出最高的临时形状固定能力(R_f 值),证明其皮质内氢键在遇水和失水过程中可逆反应最为容易;但是,该类纤维的形状

回复能力(R_r 值)相对较弱,这是由于其节点的存储应力相对较弱。相反地,人发和山羊毛纤维在水响应过程中都表现出相对较低的 R_f 值和较高的 R_r 值

(>0.95)。所以,这两类毛发的大分子节点产生的形状回复力相对其他毛发纤维较强。

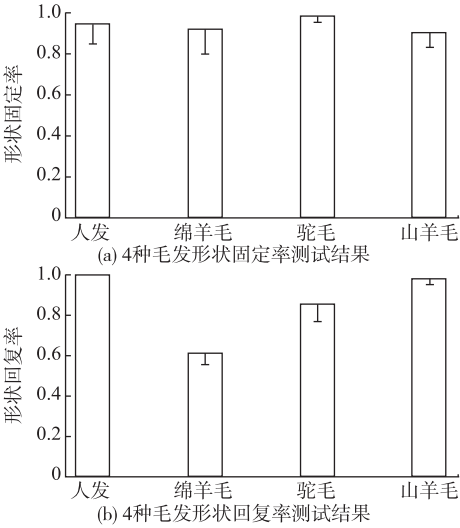


图 4 种毛发纤维的形状记忆性能测试结果
Fig. 4 Shape-memory performances of four hair fibers
2.3 4 种毛发纤维 SM 过程中节点和开关的表征

对于一种毛发纤维,大分子网络节点可能是皮质层内部的结晶,也可能是 α -角蛋白分子链之间的二硫键。由于氢键在溶胀和干燥过程中的可逆性,故使之具有成为开关的可能性。

图 5 为 4 种毛发的形状记忆特征阶段的 XRD 测试结果。

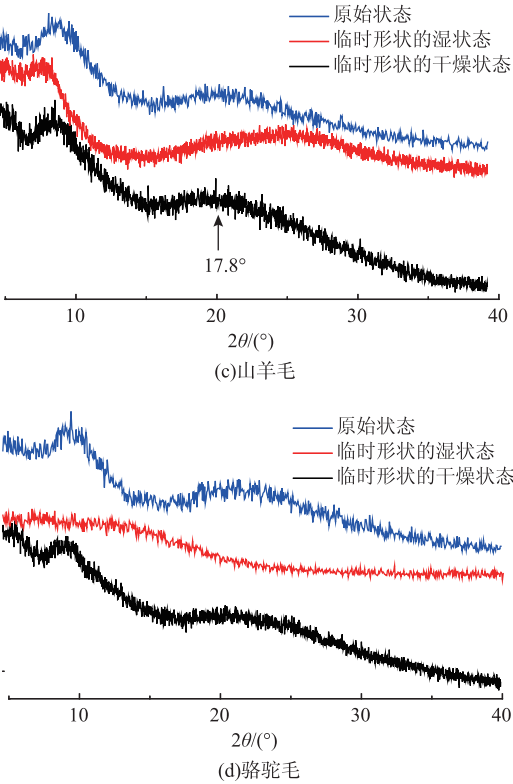
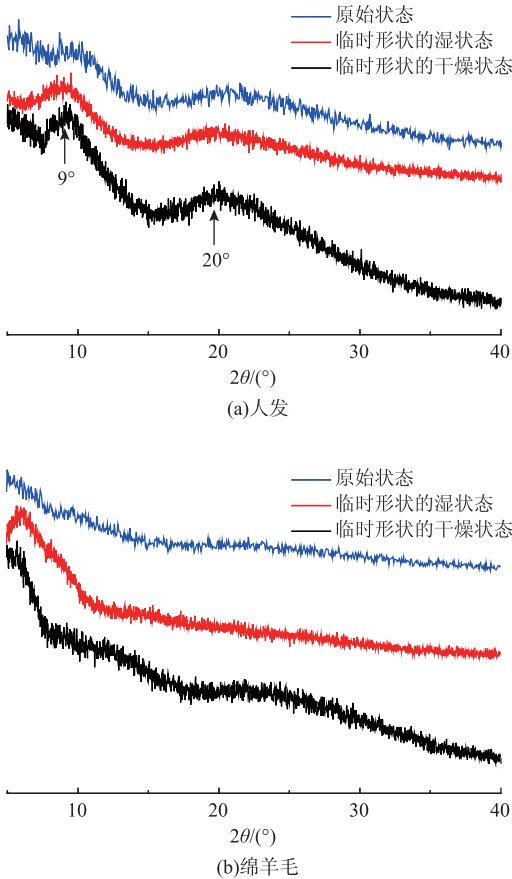


图 5 4 种毛发的形状记忆特征阶段 XRD 图谱
Fig. 5 XRD characterizations of four fibers during shape-memory programming

由图 5 可以看出,4 种毛发纤维在 3 种 SM 状态下(纤维原始状态、水中的临时形状、临时形状的干燥状态)呈现出不同的结晶变化。由于 4 种毛发都是 α -角蛋白纤维,其原始干燥状态都呈现出相似的结晶特征峰^[31-32]。图 5 中, α -螺旋结构的结晶峰值出现在 $2\theta = 9^\circ$ (0.98 nm) 和 17.8° (0.51 nm) 的位置,而 β -片状结晶结构的峰值出现在 $2\theta = 9^\circ$ (0.98 nm) 和 20° (0.46 nm) 的位置。人发、山羊毛和骆驼毛都具有明显的两种特征峰。相对而言,绵羊毛的 XRD 特征峰强度较弱,表明绵羊毛样品的结晶度较低,这可能是由于其皮质层内微原纤结晶含量较低的缘故。另外,SEM 图表明结晶含量低的绵羊毛具有较多的天然卷曲。因此可以推断毛发纤维越直(卷曲含量越少),其结晶度越高,反之亦然。

比较毛发 3 种 SM 状态的 XRD 图谱,可以得出:①人发具有稳定的结晶度,表明其皮质层结构质密(见图 1 和 2)。②绵羊毛样品的结晶度都相对较低。③山羊毛在水中浸泡后,在 $2\theta = 27^\circ$ 附近出现宽峰的延伸,表明水分子破坏了晶体边缘处的部分氢键,使该区域形成少量的无定形区^[33]。而干燥过程又导致该无定形区内氢键重建,使得山羊毛原始状态和干燥过后的临时形状表现出相同的 XRD 图谱;④骆驼毛在水中浸泡后,水分子完全破坏了

纤维中的晶体,这可能归因于髓质中较高的孔隙率使得水与毛发皮质经过了充分水解作用;而干燥过程又导致了无定形区的完全结晶化,因此毛发原始状态与干燥过后的临时形状的纤维具有相同的结晶图谱。

毛发中除了大分子网络链上坚固的晶体节点,作为强共价键连接相邻大分子并由半胱氨酸形成的二硫键,由于难以通过水分子水解,可以推断二硫键也可能是毛发 SM 回复力的节点。文中利用拉曼光谱表征了 3 种 SM 状态下二硫键结构的变化^[34-35],具体结果如图 6 所示。

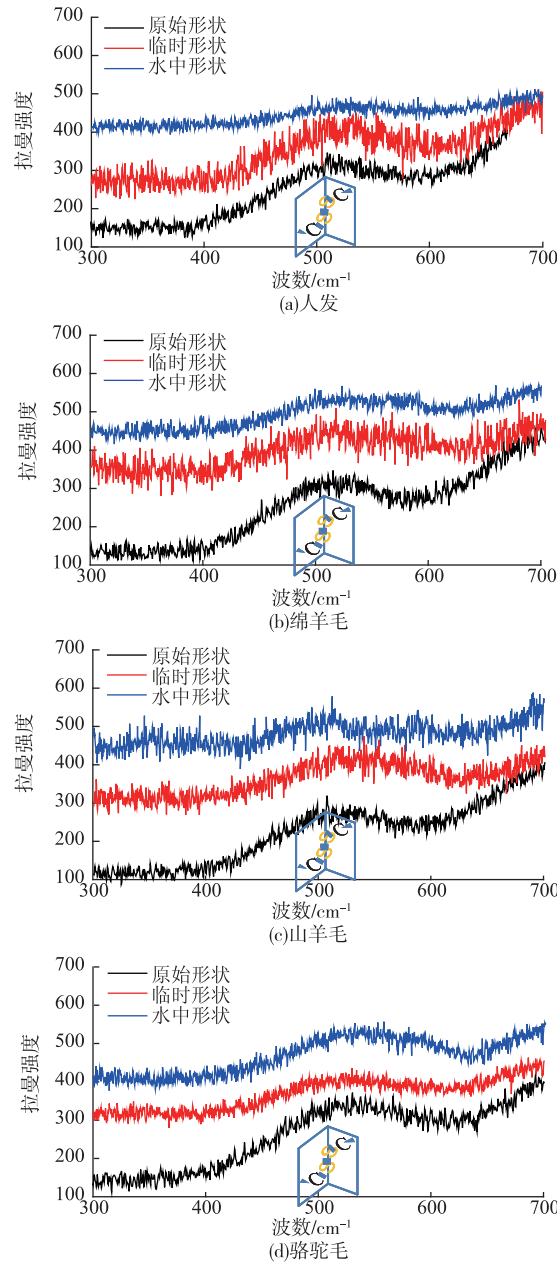
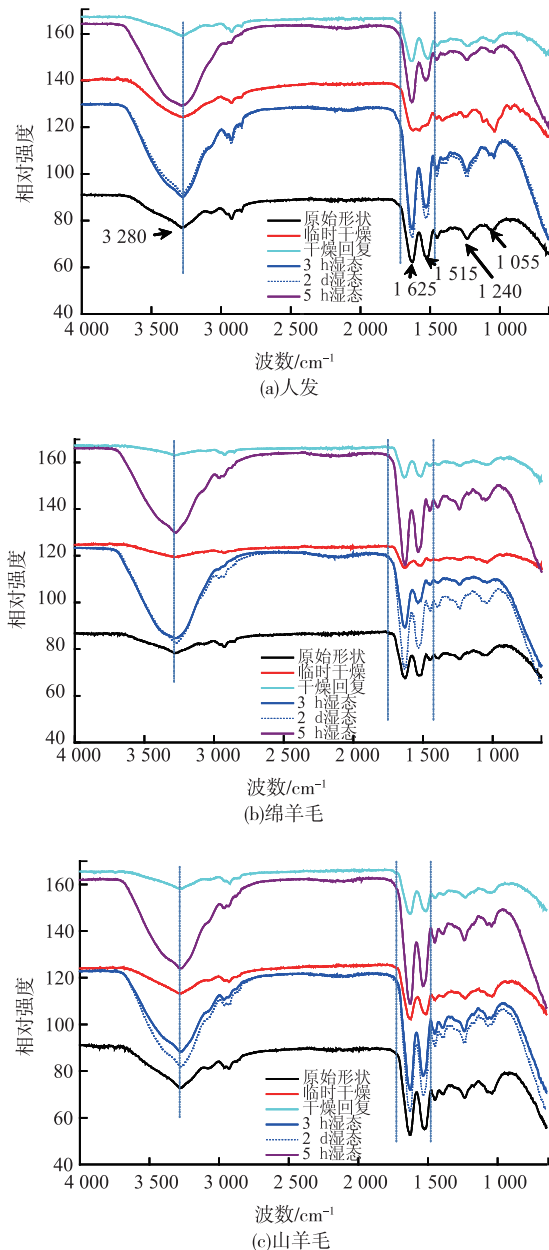


图 6 形状记忆过程中 4 种 α -角蛋白毛发拉曼光谱转换图

Fig. 6 Raman shifts of four α -keratin hairs during shape-memory programming

由图 6 可以看出,在毛发所有原始状态和干燥过后的 510 cm^{-1} 峰值附近,存在二硫键交联现象。该位置的特征峰与二硫键中(—C—S—S—C—键之间)g-g-g 构像一致^[36-37]。但是,对于山羊毛和人发的湿状态,水分子溶胀了毛发内的皮质结构,增大了大分子间的空间距离,减弱了二硫键的键能,降低了图谱中该峰值的强度;而观察另外两种毛发,发现其内部二硫键结构稳定,这可能是由于非晶区中二硫键的强键能和皮质层中不同空间构造的微原纤造成的。

FTIR 波谱通过吸收各种红外波长作为光频函数表征某种材料的成分和结构,因而可定性表征 SMP 内开关的变化情况。图 7 为形状记忆过程中 4 种毛发的 FTIR 特征图谱。



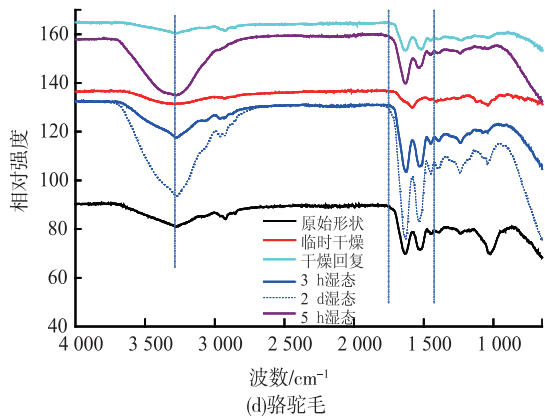
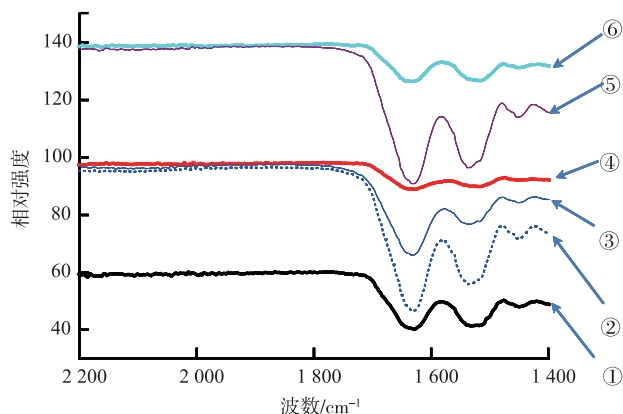


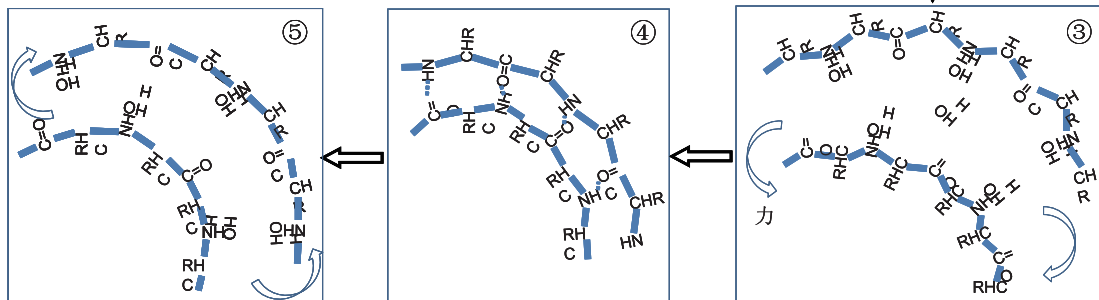
图 7 形状记忆过程中 4 种毛纤维的 FTIR 特征图谱

Fig. 7 FTIR spectro of four hair fibers during shape-memory programming

在图 7 中,通过比较原始样品吸收峰的外形轮廓



(a)绵羊毛纤维的IR光谱



(b)绵羊毛纤维与水作用时氢键的变化示意

图 8 基于 FTIR 测试结果的绵羊毛纤维与水作用时氢键的变化示意

Fig. 8 Schematic illustration of hydrogen bonding of sheep fiber in shape-memory process based on FTIR test results

由图 8 可以看出,6 条曲线分别代表 SM 过程中不同开关状态,当水分子进入或离开纤维时,水分子与大分子之间的氢键可随着水分子渗入和移出而出现断裂或重组。对于曲线①,④和⑥,发现 $1\,620 \sim 1\,630\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,510 \sim 1\,520\text{ cm}^{-1}$ 处的峰强均相等,表明羧基($\text{C}=\text{O}$)和亚氨基($-\text{NH}-$)的基团数量大致相等。绵羊毛在水中浸泡后(曲线②),纤维无定型区中羧基和亚氨基之间的氢键被水分

廓,表明 4 种毛发纤维具有相似的化学键。具体而言, $3\,280\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $-\text{NH}$ 基团伸缩振动, $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $-\text{OH}$ 基团的伸缩振动^[38-39]。 $1\,620 \sim 1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰为 $\text{C}=\text{O}$ 键的弹性振动波(酰胺键 I), $1\,510 \sim 1\,520\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰为 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 键(酰胺键 II)的弯曲振动峰^[40]。在毛发 SM 过程中,FTIR 峰值相对强度可以反映水响应的 SM 能力。 $1\,240\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,055\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是羧基($\text{C}=\text{O}$)基团和酰胺($\text{C}-\text{N}$)基团(酰胺键 III)的伸缩振动。基于波谱峰原始强度,酰胺键 II 主要参与了每种毛发的水响应 SM。另外,当水分子与纤维作用时,IR 光谱在 $3\,280\text{ cm}^{-1}$ 处峰的强度增加,这是由于水分子渗透到大分子中间与其形成更多氢键的缘故。

绵羊毛纤维的 IR 光谱如图 8 所示。

子破坏。根据图 8 原理,每个水分子由于氢原子和氧原子的相互吸引而吸附在亚氨基基团的周围,致使 $1\,510 \sim 1\,520\text{ cm}^{-1}$ 处的纯亚氨基基团减少,以及羧基与亚氨基的量比增加,同时羧基和相关亚氨基数量在 $3\,280\text{ cm}^{-1}$ 处增加。将临时形状的绵羊毛在水中浸泡两天,其角蛋白分子的示意图如步骤③所示。将这种湿态下临时形状的毛发在低于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行干燥,在该过程中相邻两个羧基和亚氨基基团

形成新的氢键,临时形状的分子结构示意图如④步骤所示。当干燥后的纤维受到水分子的刺激,再生的氢键就会被再次破坏。由于节点的应力平衡作用,这种高分子的临时形状将会恢复至毛发的原始形状,从而呈现出 SM 行为。在步骤②,③和⑤中,在 $1\,620\sim1\,630\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,510\sim1\,520\text{ cm}^{-1}$ 波峰处,明显增强的波峰强度比可以反映出水分子与毛发皮质中氢键的相互作用,而且通过图 7 的 FTIR 图谱可以清楚地观察到这种现象也发生在其他 3 种毛发的 SM 过程中。

2.4 毛发纤维的水响应 SM 模型

图 9 为基于实验结果提炼出来的 SM 机理模型。实验结果表明,4 种毛发在水响应 SM 过程中具

有相同的开关单元,即氢键(🔴)。通过实验发现,在纤维原始状态和干燥过后的临时状态中, α 角蛋白链的主链和支链之间存在着大量的氢键,水分子很容易破坏羧基和亚氨基中的氢键(🔴🔴),增大角蛋白高分子主链之间的距离,因此纤维直径和体积变大,产生溶胀现象,增大了大分子间的滑动可能性。当临时定形润湿毛发后,形成氢键的原始化学基团因变形移至新的位置。在纤维干燥及临时形状固定的过程中,水分子离开纤维,每个氢键残余基团会遇到新的基团重组为一个新的氢键(🔴)。在自由状态下,当干燥的临时形状毛发重新遇到水后,水分子会破坏再生氢键,节点中残余应力则带动角蛋白主链重新回到原始形状。

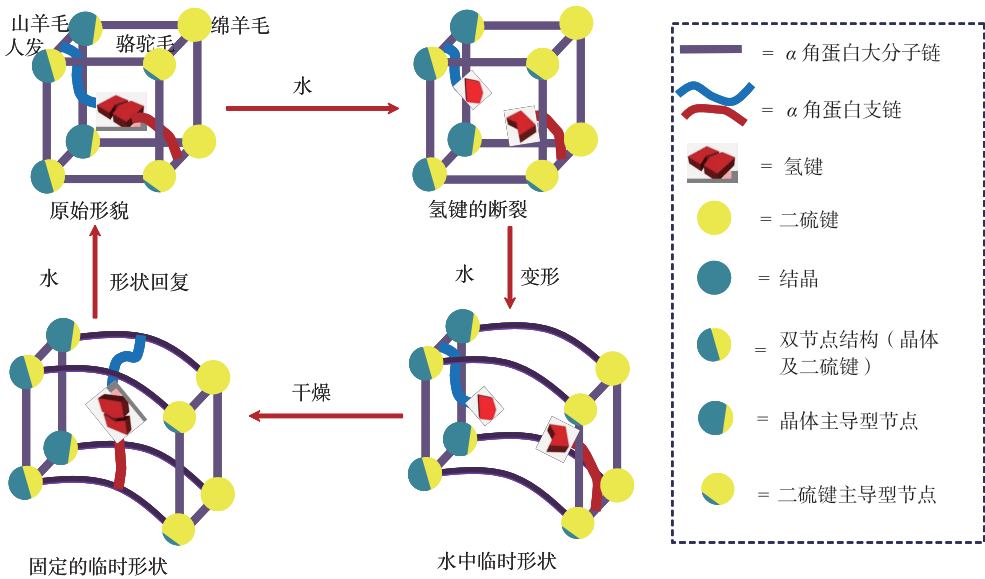


图 9 毛发纤维水响应形状记忆的机理模型

Fig. 9 A proposed model for SME mechanism of hair fibers responsive to water

另外,4 种毛发 SM 能力不同主要归结于节点不同(🔴),图 9 归纳了 4 种毛发的节点模型。经过比较分析,人发为双节点结构(🔴,二硫键和晶体),具有较强的 SM 能力,可以由其高 R_f 值体现出来(图 4)。由于山羊毛含有较高的结晶度,可以被水减弱二硫键的键能(🔴),因此由水引起的较强 SM 能力的山羊毛归因于晶体节点的强记忆能力。骆驼毛和山羊毛相比,在晶体和二硫键含量方面表现出相反的情况(🔴),由于二硫键为弱节点,所以驼毛表现出较低的 R_f 值。XRD 图谱表明绵羊毛(🔴)的结晶度小,因此其节点为二硫键。由于二硫键分布在不定形区,记忆应力小,所以绵羊毛表现出最低的 R_f 值,表明在毛发纤维的 SM 过程中,晶体比二硫键的 SM 作用更大。

3 结 语

动物的毛发纤维是天然生物复合材料,其结构包含芯(髓质)、皮质层及角质层。毛发纤维具有结晶区和非晶区,在非结晶区中,角蛋白大分子主链包含大量的氢键和二硫键。文中研究了毛发纤维的水响应 SM 行为及结构成分的变化。实验结果表明,4 种典型的天然毛发纤维,在水刺激后都表现出较强的形状记忆特性。通过 XRD 表征发现,人发和山羊毛的晶体存在于所有 SM 步骤中,并被视作连接大分子链的节点。拉曼光谱表明当所有毛发在水响应 SM 时,二硫键结构完整,因此也被认为毛发纤维的节点。采用 FTIR 光谱对氢键变化进行表征,发现氢键为所有毛发纤维的开关,用于锁住毛

发临时形状和释放形状并恢复原始形貌。文中针对实验结果提出了毛发水响应的双节点-单开关模型。该模型可以进一步指导研究其他刺激毛发的 SM 能力,比如还原剂和紫外光,并可通过多种灵活的设计发展动物毛发纤维(如羊毛)的智能织物。

参考文献:

- [1] Ebara M. Shape-memory surfaces for cell mechanobiology [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(1): 14804-14817.
- [2] MENG H, LI G. A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites [J]. *Polymer*, 2013, 54(9): 2199-2221.
- [3] HU J, ZHU Y, HUANG H, et al. Recent advances in shape-memory polymers: structure, mechanism, functionality, modeling and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(12): 1720-1763.
- [4] LIU C, QIN H, Mather P T. Review of progress in shape-memory polymers [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17: 1543-1558.
- [5] Behl M, Lendlein A. Shape-memory polymers [J]. *Materials Today*, 2007, 10(4): 20-28.
- [6] LIU Y, DU H, LIU L, et al. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review [J]. *Smart Materials and Structures*, 2014, 23(2): 23001-23022.
- [7] LIU Y, LV H, LAN X, et al. Review of electro-active shape-memory polymer composite [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(13): 2064-2068.
- [8] Ratna D, Karger-Kocsis J. Recent advances in shape memory polymers and composites: a review [J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(1): 254-269.
- [9] XIE T. Tunable polymer multi-shape memory effect [J]. *Nature*, 2010, 464: 267-270.
- [10] Tobushi H, Hashimoto T, Hayashi N S, et al. Shape fixity and shape recovery in a film of shape memory polymer of polyurethane series [J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 1998, 9(2): 127-136.
- [11] Lee B S, Chun B C, Chung Y C, et al. Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(18): 6431-6437.
- [12] Cho J W, Kim J W, Jung Y C, et al. Electroactive shape-memory polyurethane composites incorporating carbon nanotubes [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26(5): 412-416.
- [13] Mather P T, LUO X, Rousseau I A. Shape memory polymer research [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2009, 39: 445-471.
- [14] YANG B, HUANG W M, LI C, et al. Effects of moisture on the glass transition temperature of polyurethane shape memory polymer filled with nano-carbon powder [J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41: 1123-1128.
- [15] HUANG W M, YANG B, AN L, et al. Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: demonstration and mechanism [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 114105.
- [16] Lendlein A, Jiang H, Junger I, et al. Light-induced shape memory polymers [J]. *Nature*, 2005, 434: 879-882.
- [17] Koerner H, Price G, Pearce N A, et al. Remotely actuated polymer nanocomposites-stress recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers [J]. *Nature Materials*, 2004, 3: 115-120.
- [18] LENG J, LV H, LIU Y, et al. Synergic effect of carbon black and short carbon fiber on shape memory polymer actuation by electricity [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(10): 104917-104921.
- [19] YU K, Westbrook K K, KAO P H, et al. Design considerations for shape memory polymer composites with magnetic particles [J]. *Journal of Composite Materials*, 2013, 47(1): 51-63.
- [20] Bellin I, Kelch S, Langer R, et al. Polymeric triple-shape materials [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(48): 18043-18047.
- [21] HU J, CHEN S. A review of actively moving polymers in textile applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 3346-3355.
- [22] HAN J, ZHU Y, HU J, et al. Morphology, reversible phase crystallization, and thermal sensitive shape memory effect of cellulose whisker/SMPU nano-composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(2): 749-762.
- [23] ZHU Y, HU J, LUO H, et al. Rapidly switchable water-sensitive shape-memory cellulose/elastomer nano-composites [J]. *Soft Matter*, 2012, 8: 2509-2517.
- [24] HUANG H, HU J, ZHU Y. Shape-memory biopolymers based on β -sheet structures of polyalanine segments inspired by spider silks [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2013, 13(2): 161-166.
- [25] HU J, DONG Z E, LIU Y, et al. The investigation about the shape memory behavior of wool [J]. *Advances in Science*

- and Technology,2008,60;1-10.
- [26] Wortmann F J, Rigby B J, Phillips D G. Glass transition temperature of wool as a function of regain [J]. Textile Research Journal,1984,54;6-8.
- [27] Eaves J D, Loparo J J, Fecko C J, et al. Hydrogen bonds in liquid water are broken only fleetingly [J]. PNAS,2005,102(37):13019-13022.
- [28] Astbury W T, Woods H J. X-ray studies of the structure of hair, wool, and related fibers. II. the molecular structure and elastic properties of hair keratin [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character,1934,232;333-394.
- [29] Leon N H. Structural aspects of keratin fibres [J]. Journal of the Society of Cosmetic Chemists,1972,23;427-445.
- [30] Meredith R. The mechanical properties of textile fibers [M]. New York: Inter-Science Publishers,1956.
- [31] Rao D R, Gupta V B. Crystallite orientation in wool fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 46: 1109-1112.
- [32] Kilpelainen I, XIE H, King A, et al. Discussion of wood in ionic liquids [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2007,55;9142-9148.
- [33] Pieleś A, Freeman H S, Weselucha-Birczyńska A, et al. Assessing secondary structure of a dyed wool fiber by means of FRIT and FTR spectroscopies [J]. Journal of Molecular Structure,2003,651-653;405-418.
- [34] Wojciechowska E, Rom M, Wlochowicz A, et al. The use of Fourier transform-infrared (FTIR) and Raman spectroscopy (FTR) for the investigation of structural changes in wool fibre keratin after enzymatic treatment [J]. Journal of Molecular Structure,2004,704;315-321.
- [35] Akhtar W, Edwards H G M. Fourier-transform Raman spectroscopy of mammalian and avian keratotic biopolymers [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,1997,53(1):81-90.
- [36] Akhtar W, Edwards H G M, Farwell D W, et al. Fourier-transform Raman spectroscopic study of human hair [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,1997,53(7):1021-1031.
- [37] Edwards H G M, Hunt D E, Sibley M G. FT-Raman spectroscopic study of keratotic materials: horn, hoof and tortoiseshell [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,1998,54(5):745-757.
- [38] Slark A T, Hadgett P M. The effect of polymer structure on specific interactions between dye solutes and polymers [J]. Polymer,1999,40(5):1325-1332.
- [39] Wojciechowska E, Wlochowicz A, Weselucha-Birczyńska A. Application of Fourier- transform infrared and Raman spectroscopy to study degradation of the wool fiber keratin [J]. Journal of Molecular Structure, 1999 (511-512): 307-318.
- [40] YAO J, LIU Y, YANG S, et al. Characterization of secondary structure transformation of stretched and slenderized wool fibers with FTIR spectra [J]. Journal of Engineered Fibers and Fabrics,2008,3(2):1136-1139.

(责任编辑:邢宝妹)