



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110396771 B

(45)授权公告日 2020.09.01

(21)申请号 201910606609.6

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2019.07.05

D04H 3/147(2012.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

D04H 3/16(2012.01)

申请公布号 CN 110396771 A

D01D 1/04(2006.01)

(43)申请公布日 2019.11.01

D01D 5/098(2006.01)

(73)专利权人 武汉纺织大学

D01F 11/06(2006.01)

地址 430200 湖北省武汉市江夏区阳光大道1号

D01F 11/08(2006.01)

专利权人 佛山市维晨科技有限公司

审查员 杨振威

(72)发明人 郭启浩 刘轲 王栋 王旭

赵青华

(74)专利代理机构 武汉松涛知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 42266

代理人 胡婷婷

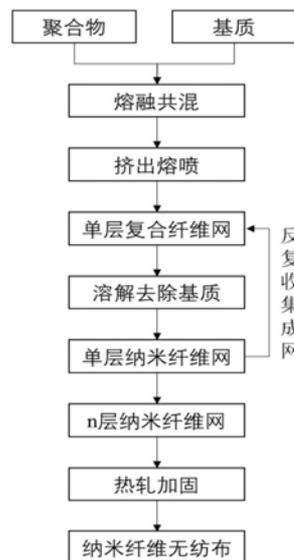
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种纳米纤维无纺布的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种纳米纤维无纺布的制备方法,将热力学不相容的热塑性聚合物与基质按一定质量比熔融共混,经熔融挤出、熔喷得复合纤维,在接收装置上沉积单层复合纤维,通过自身粘合作用得到单层复合纤维网,然后采用溶剂将复合纤维网中的基质溶解去除,得到含有热塑性聚合物相的纳米纤维网,再采用相同的方法在单层纳米纤维无纺布上依次收集第二层、第三层,···,第n层聚合物纳米纤维网,最后通过热轧加固处理得纳米纤维无纺布。本发明可制备得到纳米纤维直径低于200nm,厚度在0.2~5 μm的纳米纤维无纺布,具有纤维直径均匀性和强度高,制备方法简单,成本低,可大规模制备的优点。



1. 一种纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于,将热力学不相容的热塑性聚合物和基质按一定质量比熔融共混,经熔融挤出、熔喷得复合纤维,在接收装置上沉积复合纤维,通过自身粘合作用得到复合纤维网;

采用溶剂将复合纤维网中的基质溶解去除,得到含有聚合物的纳米纤维网,采用热轧处理加固得到含有所述聚合物的纳米纤维无纺布;

当所述复合纤维网中沉积的复合纤维层数为多层时,先收集得到单层所述复合纤维网并采用溶剂将基质溶解去除,得到单层聚合物纳米纤维网;然后采用相同的方法在单层纳米纤维无纺布上依次收集第二层、第三层,⋯,第n层聚合物纳米纤维网,最后通过热轧加固处理得到含有所述聚合物的纳米纤维无纺布;

所述聚合物与基质的质量比为1:9~1:2;

所述熔喷采用高温高压气流喷吹,所述高温高压气流的温度为260~280℃,压力为0.15~0.25MPa;所述接收装置为成网机;

所述热轧处理采用双辊热轧机,热轧温度为140~180℃,压力为5~20MPa,热轧时间为5~20s。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于,所述纳米纤维无纺布中所述聚合物纳米纤维直径 $\leq 200\text{nm}$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于,所述热塑性聚合物为聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺或热塑性聚氨酯中的任一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于,所述基质为醋酸纤维素、乙基纤维素或醋酸丁酸纤维素中的任一种。

5. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于,所述溶剂为丙酮或乙醇。

6. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于,所述熔融共混采用双螺杆挤出机进行,所述双螺杆挤出机各区参数设定为:一区温度:130~180℃;二区温度:190~210℃;三区温度:210~230℃;四区温度:215~235℃;五区温度:215~250℃。

## 一种纳米纤维无纺布的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纺织材料制备技术领域,尤其涉及一种纳米纤维无纺布的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在纤维科学与工程的发展中,纤维超细化是一个重要方向,纳米纤维是指直径为纳米尺度而长度较大的具有一定长径比的线状材料,具有十分显著的尺寸效应,在光、热、磁、电等方面表现出许多新奇特性,进而赋予由纳米纤维制得的编织布或无纺布特殊性能,在服装、食品、医药、能源、电子和航空等领域体现出巨大的应用价值。然而,通常所说的纳米纤维是广义上的纳米纤维,即纤维直径低于 $1\mu\text{m}$ 的纤维,大规模制备直径小于 $200\text{nm}$ 的纤维尚存在一定难度。目前纳米纤维的制备技术主要包括模板合成法、相分离法、自组装法、拉伸法和静电纺丝法等。

[0003] 其中,采用相分离法制备纳米纤维的技术较多,相分离法制备纳米纤维是将两种热力学不相容的聚合物混合纺丝得到复合纤维,再用合适的溶剂溶解基质组分,得到目标聚合物的纳米纤维。该方法适合于生产热塑性聚合物纳米纤维。如申请号为201710282915.X的中国发明专利公开了一种纳米纤维的生产工艺,将热力学不相容的聚合物和基质用溶剂溶解后,配制成静电纺丝液,然后静电纺丝得到复合纤维,采用溶解将基质溶解去除,得到平均直径低于 $100\text{nm}$ 的聚合物纳米纤维。该方法采用溶液静电纺丝,存在溶剂选择困难、污染环境以及成本高的问题,而且采用溶液法,难以控制两组聚合物单独拉伸成丝,可能导致单根纳米纤维原丝中含有两种聚合物,溶解去除其中一相后,纳米纤维原丝断裂,造成纳米纤维强度下降。

[0004] 因此,为解决以上问题,本发明采用熔融挤出相分离法制备纳米纤维布,同时针对当纳米纤维无纺布厚度较厚时,内层待分离的聚合物难以溶解去除,导致纳米纤维无纺布直径分布不均,性能不一的问题进行技术改进。

### 发明内容

[0005] 针对上述现有技术存在的缺陷,本发明目的在于提供一种纳米纤维无纺布的制备方法,采用熔融挤出相分离法制备纳米纤维,并通过分层收集成网和热轧处理得到直径低于 $200\text{nm}$ 的纳米纤维无纺布,采用本方法制备纳米纤维无纺布的厚度可精确控制,可制得厚度低至 $0.2\sim 5\mu\text{m}$ 的纳米纤维无纺布。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案实现:

[0007] 一种纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于,将热力学不相容的热塑性聚合物和基质按一定质量比熔融共混,经熔融挤出、熔喷得复合纤维,在接收装置上沉积复合纤维,通过自身粘合作用得到复合纤维网;

[0008] 采用溶剂将复合纤维网中的基质溶解去除,得到含有聚合物的纳米纤维网,采用热轧处理加固得到含有所述聚合物的纳米纤维无纺布。

[0009] 进一步的,当所述复合纤维网中沉积的复合纤维层数为多层时,先收集得到单层

所述复合纤维网并采用溶剂将基质溶解去除,得到单层聚合物纳米纤维网;然后采用相同的方法在单层纳米纤维无纺布上依次收集第二层、第三层,⋯,第n层聚合物纳米纤维网,最后通过热轧加固处理得含有所述聚合物的纳米纤维无纺布。

[0010] 进一步的,所述纳米纤维无纺布中所述聚合物纳米纤维直径 $\leq 200\text{nm}$ 。

[0011] 进一步的,所述聚合物与基质的质量比为1:9~1:2。

[0012] 进一步的,所述热塑性聚合物为聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺或热塑性聚氨酯中的任一种或多种。

[0013] 进一步的,所述基质为醋酸纤维素、乙基纤维素或醋酸丁酸纤维素中的任一种。

[0014] 进一步的,所述溶剂为丙酮或乙醇。

[0015] 进一步的,所述熔融共混采用双螺杆挤出机进行,所述双螺杆挤出机各区参数设定为:一区温度:130~180℃;二区温度:190~210℃;三区温度:210~230℃;四区温度:215~235℃;五区温度:215~250℃。

[0016] 进一步的,所述熔喷采用高温高压气流喷吹,所述高温高压气流的温度为260~280℃,压力为0.15~0.25MPa;所述接收装置为成网机。

[0017] 进一步的,所述热轧处理采用双辊热轧机,热轧温度为140~180℃,压力为5~20MPa,热轧时间为5~20s。

[0018] 有益效果

[0019] 与现有技术相比,本发明提供了一种纳米纤维无纺布的制备方法具有如下有益效果:

[0020] (1) 本发明采用熔融挤出相分离法制备纳米纤维,并通过分层收集成网和热轧处理得到直径低于200nm的纳米纤维无纺布,采用本方法制备纳米纤维无纺布的厚度可达到纳米级的精确控制,可制得厚度低至0.2~5 $\mu\text{m}$ 的纳米纤维无纺布。

[0021] (2) 本发明采用熔融相分离法,无需使用溶剂,降低生产成本,而且对环境无污染;此外采用熔融相分离法,可保证拉伸成丝过程中,两种组分原丝径向分离,在溶解去除基质时,纳米纤维径向组成不变,不会发生断裂,提高纤维稳定性。

[0022] (3) 本发明通过合理设置熔融挤出、熔喷和热轧参数,制备得到的纳米纤维布中纳米纤维直径均匀度高,性能稳定性高,粘结力强,拉伸强度相对较高。

## 附图说明

[0023] 图1为纳米纤维无纺布制备工艺流程图;

[0024] 图2为熔融挤出相分离制备纳米纤维布原理示意图;

[0025] 图3为实施例1制备的纳米纤维无纺布扫描电镜图。

## 具体实施方式

[0026] 以下将结合附图对本发明各实施例的技术方案进行清楚、完整的描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例;基于本发明的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所得到的所有其它实施例,都属于本发明所保护的范围。

[0027] 如图1所示为本发明制备工艺流程图,选择两组热力学不相容的热塑性聚合物和

基质在双螺杆挤出机中熔融共混后从喷丝孔挤出,采用高温高压气流熔喷,得到拉伸的复合纤维长丝,在冷空气中固化沉积后,通过自身粘合作用得到复合纤维网,然后用能够溶解基质的溶剂将复合纤维网中的基质溶解去除,得到含有所述热塑性聚合物的纳米纤维网,然后采用相同的方法在单层纳米纤维无纺布上依次收集第二层、第三层,……,第n层聚合物纳米纤维网,最后通过热轧加固处理得到含有所述聚合物的纳米纤维无纺布。

[0028] 为使溶解去除基质后,得到超细纳米纤维,所述聚合物与基质的质量比为1:9~1:2,优选地为1:9~1:4,目的是使基质含量远大于聚合物含量,形成类似“海-岛”结构共混物,有助于熔喷成丝过程中形成分离纤维长丝。

[0029] 所述基质为醋酸纤维素、乙基纤维素或醋酸丁酸纤维素中的任一种,优选地为醋酸丁酸纤维素(CAB),CAB成膜性好,又可溶于丙酮等溶剂中,有助于纤维成网,且易溶解去除。

[0030] 所述热塑性聚合物为聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚酰胺或热塑性聚氨酯中的任一种或多种,优选地为聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯和聚酰胺中的一种或多种。

[0031] 所述双螺杆挤出机各区参数设定为:一区温度:130~180℃;二区温度:190~210℃;三区温度:210~230℃;四区温度:215~235℃;五区温度:215~250℃。

[0032] 具体的,根据热塑性聚合物的熔融温度及熔融指数设定各个区合适的温度,如当热塑性聚合物为聚丙烯时,双螺杆挤出机各区参数设定优选为:一区温度:130℃;二区温度:190℃;三区温度:210℃;四区温度:220℃;五区温度:230℃。

[0033] 本发明制备纳米纤维无纺布的原理图如图2所示,由于热塑性聚合物和基质为热力学不相容的两种组分,在熔融共混体中,形成图2中的两种分散相,当基质含量远大于热塑性聚合物含量时,热塑性聚合物均匀地分散于基质中,形成类似“海-岛”结构熔融共混物,从喷丝孔喷出时,在高温高压气流熔喷作用下,逐渐形成复合纤维长丝,复合纤维长丝的组成如图2所显示,由于聚合物与基质热力学不相容,在熔喷成丝过程中,聚合物单独形成纳米纤维长丝,基质在外层形成纵向连续相,由于基质成膜性较好,在收集装置上有利于收集成网,通过自身粘合作用得到复合纤维网,然后用溶剂溶解去除基质后,得到聚合物的纳米纤维网,通过双辊热轧机热轧加固得到纳米纤维无纺布,制备得到的纳米纤维布中纳米纤维直径均匀度高,性能稳定性高,粘结力强,拉伸强度相对较高。

[0034] 实施例1

[0035] 一种纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0036] S1.将聚丙烯(PP)和醋酸丁酸纤维素(CAB)按质量比1:9在双螺杆挤出机中熔融共混,双螺杆挤出机各区参数设定优选为:一区温度:130℃;二区温度:190℃;三区温度:210℃;四区温度:220℃;五区温度:230℃;

[0037] S2.将熔融后的流体过滤后进入纺丝箱内,经过喷丝板挤出成丝;

[0038] S3.采用温度为260~280℃,压力为0.15~0.25MPa的高温高压气流熔喷,在高速热气流的作用下熔体被拉伸成超细纤维,并通过与周围冷空气的热交换固化成复合纤维长丝,采用成网机收集成网得到复合纤维网,通过控制喷丝速率和成网时间控制复合纤维网厚度;

[0039] S4.将复合纤维网浸入丙酮中,在丙酮中进行超声萃取,除去CAB,得到聚丙烯纳米

纤维网；

[0040] S5.采用双辊热轧机对聚丙烯纳米纤维网进行热轧加固得到聚丙烯纳米纤维无纺布,所述热轧温度为140~160℃,压力为5~12MPa,热轧时间为5~10s。

[0041] 实施例2

[0042] 实施例2提供一种纳米纤维无纺布的制备方法,包括以下步骤:

[0043] S1.将聚丙烯(PP)和醋酸丁酸纤维素(CAB)按质量比1:9在双螺杆挤出机中熔融共混,双螺杆挤出机各区参数设定优选为:一区温度:130℃;二区温度:190℃;三区温度:210℃;四区温度:220℃;五区温度:230℃;

[0044] S2.将熔融后的流体过滤后进入纺丝箱内,经过喷丝板挤出成丝;

[0045] S3.采用温度为260~280℃,压力为0.15~0.25MPa的高温高压气流熔喷,在高速热气流的作用下熔体被拉伸成超细纤维,并通过与周围冷空气的热交换固化成复合纤维长丝,采用成网机收集成网得到复合纤维网,通过控制喷丝速率和成网时间控制复合纤维网厚度;

[0046] S4.将复合纤维网浸入丙酮中,在丙酮中进行超声萃取,除去基质CAB,得到聚丙烯纳米纤维网;

[0047] S5.将步骤S4得到聚丙烯纳米纤维网作为模板,继续在其表面沉积复合纤维,并重复步骤S3和S4,再采用相同的方法依次收集第3层和第4层聚丙烯纳米纤维网;

[0048] S6.采用双辊热轧机对聚丙烯纳米纤维网进行热轧加固得到聚丙烯纳米纤维无纺布,所述热轧温度为140~160℃,压力为5~12MPa,热轧时间为5~10s。

[0049] 实施例3~8

[0050] 实施例3~8与实施例1相比,不同之处在于,所述聚丙烯纳米纤维无纺布制备条件如表1所示,其他与实施例1均相同。

[0051] 表1实施例3~8纳米纤维无纺布制备条件

[0052]

实施	PP:	一区温	二区温	三区温	四区温	五区温	热轧温	热轧压	热轧时
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

[0053]

例	CAB	度/°C	度/°C	度/°C	度/°C	度/°C	度/°C	力/MPa	间/s
3	1:6	130	190	210	220	230	140~ 160	5~12	5~10
4	1:4	130	190	210	220	230	140~ 160	5~12	5~10
5	1:2	130	190	210	220	230	140~ 160	5~12	5~10
6	1:9	140	200	215	225	235	160~ 180	12~20	10~20
7	1:9	150	210	225	230	235	160~ 180	12~20	10~20
8	1:9	160	210	220	230	235	160~ 180	12~20	10~20

[0054] 实施例1~8制备得到聚丙烯纳米纤维无纺布纤维平均直径及无纺布厚度如表2所示,可以看出,随着聚丙烯(PP)和醋酸丁酸纤维素(CAB)质量比增大,聚丙烯纳米纤维平均直径和单层无纺布厚度都逐渐增大,说明适当增加CAB含量,有助于降低纳米纤维直径。这是因为CAB含量增加时,纺丝细流中CAB会更加有效地阻止PP熔融相变大,PP相以较小的粒径在熔喷作用下被拉伸细化,溶去CAB后得到聚丙烯纳米纤维网。实施例1制备的纳米纤维无纺布为单层,厚度低至0.21 $\mu\text{m}$ ,从图3可以看出,实施例1制备的纳米纤维无纺布的聚丙烯纳米纤维直径分布均匀。实施例2通过多层沉积制备的四层无纺布厚度为0.85 $\mu\text{m}$ ,说明随着聚丙烯纤维沉积层数增加,无纺布厚度增加,即可以对无纺布厚度进行纳米级调控。

[0055] 表2实施例1~8制备得到聚丙烯纳米纤维无纺布纤维平均直径及无纺布厚度

[0056]

实施例	复合纤维平均直径 (nm)	聚丙烯纳米纤维平均直径 (nm)	无纺布厚度 ( $\mu\text{m}$ )
1	482	60	0.21
2	482	60	0.85
3	500	85	0.24
4	532	138	0.33
5	510	188	0.38
6	485	63	0.23
7	478	65	0.25
8	490	70	0.26

[0057]

[0058] 实施例9~14

[0059] 实施例9~14与实施例1相比,不同之处在于,所述共混物组成、溶剂种类及熔融挤出参数如表3所示,其他与实施例1均相同。

[0060] 表3实施例9~14共混物组成、溶剂种类及熔融挤出参数

实施例	聚合物	基质	溶剂	一区温度/°C	二区温度/°C	三区温度/°C	四区温度/°C	五区温度/°C
9	聚丙烯	醋酸纤维素	丙酮	130	190	210	220	230
10	聚乙烯醇	醋酸丁酸纤维素	乙醇	180	210	230	235	250
11	聚乙烯醇 缩丁醛	乙基纤维素	丙酮	130	190	210	220	230
12	聚酰胺 6	醋酸纤维素	丙酮	160	200	220	230	240
13	热塑性聚 氨酯	醋酸丁酸纤维素	乙醇	150	200	220	230	235
14	聚乙烯	乙基纤维素	乙醇	130	190	210	220	230

[0062] 实施例9~14制备得到聚丙烯纳米纤维无纺布纤维平均直径及无纺布厚度如表4所示,可以看出,采用本发明提供的纳米纤维无纺布制备方法,对不同的热力学不相容聚合物和基质,可得到纤维平均直径小于200nm、厚度低至0.22~0.24 $\mu\text{m}$ 的纳米纤维无纺布。

[0063] 表4实施例9~14制备的聚丙烯纳米纤维无纺布纤维平均直径及无纺布厚度

实施例	复合纤维平均直径 (nm)	聚丙烯纳米纤维平均直径 (nm)	无纺布厚度 ( $\mu\text{m}$ )
9	482	60	0.22
10	485	63	0.22
11	500	68	0.23
12	493	65	0.22
13	505	73	0.24
14	485	63	0.23

[0065] 实施例15~18

[0066] 实施例15~18与实施例1相比不同之处在于,聚合物为多组分,制备得到复合纳米纤维无纺布,基质均优选为醋酸丁酸纤维素,溶剂优选为丙酮,聚合物组成及熔融挤出参数如表5所示,其他与实施例1均相同。

[0067] 表5实施例15~18聚合物组成及熔融挤出参数

实施例	聚合物		一区温度	二区温度	三区温度	四区温度	五区温度
			/°C	/°C	/°C	/°C	/°C
[0068]	15	聚丙烯 聚酰胺 6	160	200	220	230	240
	16	聚丙烯 聚乙烯醇	180	210	230	235	250
	17	聚丙烯 聚乙烯醇缩 丁醛	130	190	210	220	230
	18	聚丙烯 聚乙烯	130	190	210	220	230

[0069] 实施例15~18制备得到聚丙烯纳米纤维无纺布纤维平均直径及无纺布厚度如表6所示,可以看出,采用本发明提供的纳米纤维无纺布制备方法,对多组分聚合物同样适用,可得到纤维平均直径小于200nm、厚度低至0.22~0.25 $\mu\text{m}$ 的纳米纤维无纺布,从而赋予无纺布性能的多样性。

[0070] 表6实施例15~18制备的聚丙烯纳米纤维无纺布纤维平均直径及无纺布厚度

实施例	复合纤维平均直径 (nm)	聚丙烯纳米纤维平均直径 (nm)	无纺布厚度 ( $\mu\text{m}$ )
15	496	72	0.24
16	485	66	0.22
17	500	76	0.25
18	493	69	0.23

[0072] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

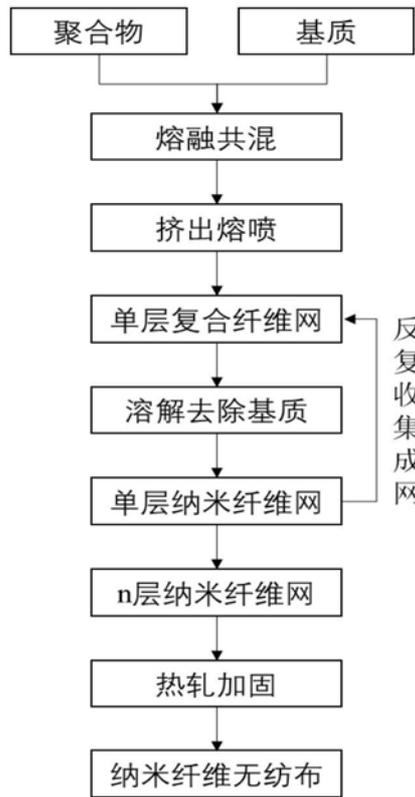


图1

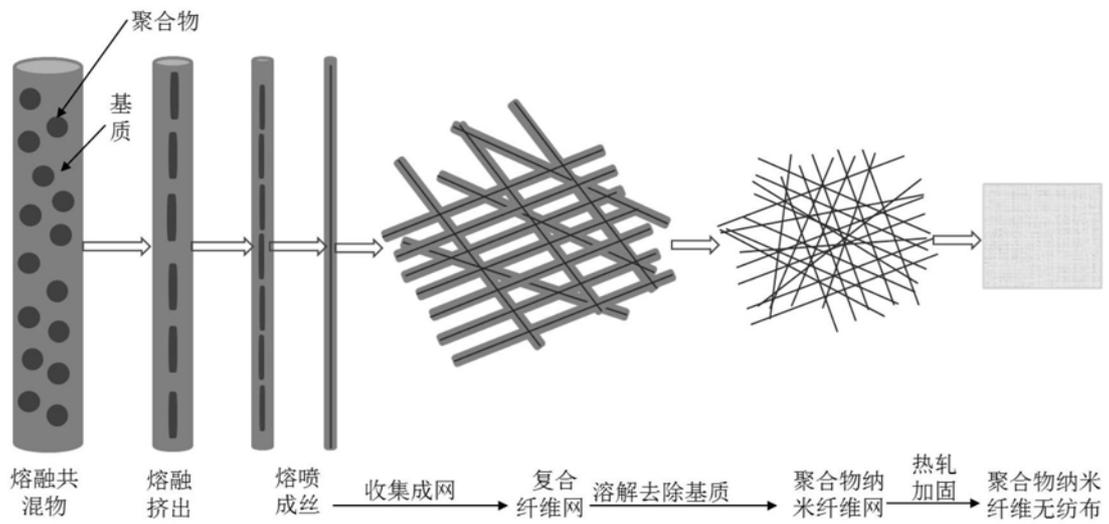


图2

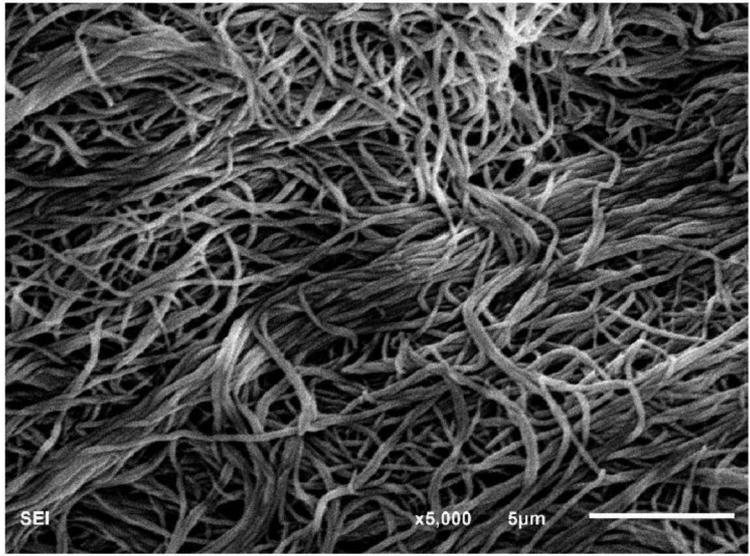


图3