(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101680116 B
(45)授权公告日 2012.09.05

(21)申请号 200880004788.6
(22)申请日 2008.01.30
(30)优先权数据
PV2007-108 2007.02.12 CZ
(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.08.12
(86)PCT申请的申请数据
PCT/CZ2008/000015 2008.01.30
(87)PCT申请的公布数据
WO2008/098526 EN 2008.08.21
(73)专利权人 爱勒马可有限公司
地址 捷克利贝雷茨
(72)发明人 米罗斯拉夫·马力 戴维·佩特拉斯 拉迪斯拉夫·马雷斯
(74)专利代理机构 北京市磐华律师事务所 11336
代理人 董巍 顾珊
(51)Int.Cl.
D01D 5/00(2006.01)
B05D 1/04(2006.01)
(56)对比文件
US 6616435 B2,2003.09.09,
WO 2005/042813 A1,2005.05.12,
WO 97/22416 A1,1996.06.26,
WO 94/07609 A1,1994.04.14,
JP 昭57-126354 A,1982.08.06,
CN 1760411 A,2006.04.19,说明书第5页第1-4段、权利要求1,12、附图4-5.
审查员 霍亮

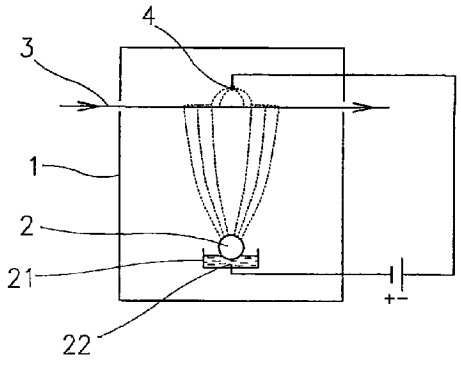
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54)发明名称

由聚合物溶液或熔化物生成纳米纤维层的方法及设备

(57)摘要

一种在高强度静电场中由聚合物溶液或熔化物生成纳米颗粒沉积物或层或纳米纤维层的方法，在此期间，生成的纳米颗粒或生成的纳米纤维沉积到穿过有源电极(2)定位于其中的有源腔(1)的衬底材料(3)上。在有源电极(2)与衬底材料(3)之间感应用来生成、传输和沉积纳米颗粒或生成、传输和沉积纳米纤维的静电场，在其运动方向上在有源电极(2)前方和/或与有源电极相对，在衬底材料上施加了与有源电极(2)极性相反的电荷，而通过在移动衬底材料(3)上沉积纳米颗粒或纳米纤维，施加在衬底材料(3)上的电荷部分或者全部地被消耗。在生成设备中具有一个相对另一个定位的与高压源相连的有源电极(2)以及耦合了用于启动其向前运动的设备的衬底材料(3)。衬底材料(3)定位于有源腔(1)中而未接触任何带电荷和/或接地的设备但包含足够感应有源电极(2)与衬底材料(3)之间的高强度静电场的量的电荷。



CN 101680116 B

1. 一种在高强度静电场中由聚合物溶液或熔化物生成纳米纤维层的方法，在此期间，生成的纳米纤维沉积在通过有源电极 (2) 定位于其中的有源腔 (1) 的衬底材料 (3) 上，其特征在于，在该有源电极 (2) 和该衬底材料 (3) 之间感应出用于生成、传输和沉积纳米纤维的静电场，该衬底材料 (3) 位于有源腔 (1) 中而未接触任何带电荷和 / 或接地装置，与该有源电极 (2) 相对，以非接触方式通过至少一个定位在该衬底材料 (3) 后面的电晕发射器 (4) 在该衬底材料 (3) 上施加与该有源电极 (2) 极性相反的电荷，而通过在移动的衬底材料 (3) 上沉积纳米纤维，施加在该衬底材料 (3) 上的电荷被部分或者全部地消耗。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在该衬底材料 (3) 上沉积该纳米纤维后，可能残存的电荷至少部分从离开有源腔的该衬底材料 (3) 上移除。

3. 一种由聚合物溶液或熔化物生成纳米纤维层的设备，所述设备包括 :有源腔，在该有源腔中定位有彼此相对的与高压源相连的有源电极，以及耦合了用于启动衬底材料向前运动的装置的衬底材料，其特征在于，在该有源腔 (1) 中在该衬底材料 (3) 后面与该有源电极 (2) 相对，定位了与该有源电极 (2) 极性相反的电晕发射器 (4)，而该衬底材料 (3) 位于有源腔 (1) 中而未接触任何带电荷和 / 或接地装置，该衬底材料 (3) 的轨迹穿过电晕发射器 (4) 的场，该电晕发射器 (4) 用于沉积极性与有源电极 (2) 相反的电荷，该电荷的量足够在有源电极 (2) 与衬底材料 (3) 之间产生高强度静电场。

4. 如权利要求 3 所述的设备，其特征在于，该电晕发射器 (4,41) 由至少一个圆形直径的延长体形成。

5. 如权利要求 4 所述的设备，其特征在于，该电晕发射器 (4,41) 由线形成。

6. 如权利要求 4 或 5 的任何项所述的设备，其特征在于，该电晕发射器 (4,41) 垂直于该衬底材料 (3) 运动方向且平行有源电极 (2) 的纵轴线定位。

由聚合物溶液或熔化物生成纳米纤维层的方法及设备

技术领域

[0001] 本发明涉及在高强度静电场中由聚合物溶液或熔化物生成纳米颗粒层或纳米纤维层的方法，在此期间，生成的纳米纤维沉积到通过有源电极定位于其中的有源腔的衬底材料上。

[0002] 本发明还涉及从聚合物溶液或熔化物中生成纳米颗粒层或纳米纤维层的设备，该设备包括有源腔，有源腔中定位有彼此相对的与高压源相连的有源电极，以及耦合了用于启动衬底材料向前运动的装置的衬底材料。

背景技术

[0003] 目前用于产生可用来从聚合物溶液和熔化物生成纳米纤维的静电场的集电极，首先设计成简单的金属片、金属板。这样的电极符合静电场产生的条件，然而仅仅在于数量。对于通过比实验室规模大的静电纺丝 (electrostaticspinning) 方法的纳米纤维的生成过程，电场还符合具体的定性参数是基本的。

[0004] 依据 DE 10136255A1，纺丝电极 (spinning electrode) 由在两个相互平行的循环带之间平行布置的纺丝线 (spinning wires) 的系统形成，循环带在一个在另一个上布置的上部圆筒和下部圆筒之间导引。在下部的纺丝线延伸入聚合物溶液的贮存器中。与从贮存器携带出聚合物溶液的纺丝电极的部分相对，布置有由金属箔或丝网的导电循环带形成的集电极。与纺丝电极相邻的集电极表面要比纺丝电极的相应表面大。纺丝电极和集电极连接到高压源的相反极，使得它们之间感应了静电场，其用于在纺丝线上携带出的进入到电场的聚合物溶液的纺丝。衬底织物 (substrate fabric) 上沉积生成的纤维，衬底织物在集电极表面上导引。这个设备中，电场在纺丝电极的单独的纺丝线和集电极的表面之间感应，而纺丝线在从聚合物溶液的贮存器向上的方向上运动，以及每个纺丝线的电场与其一起运动。这种情况下，其缺点是由于所有纺丝线有着相同的极性和电压，尤其是单独纺丝线的电场的相互影响。在形成了集电极的导电带或者箔的边缘，形成所谓的三相点，产生电晕，且因此，产生了纺丝电极和集电极之间的电场均匀性缺陷，电场中形成纤维的缺陷和纤维输送至位于整个集电极表面的衬底材料的不均衡。

[0005] DE10136255A1 的权利要求 8 和第 16 段进一步揭示了使用两个纺丝电极的可能性，如上所述，一个相对另一个布置，且在纺丝电极之间，在集电极的位置定位或导引织物。纺丝电极具有相反的极性，在纺丝电极上生成的纤维从每一侧沉积到携带有束缚在纤维中的相反电荷的织物的一个表面。显然，在纺丝电极之间感应用于静电纺丝的电场且纤维由于其相反电荷被彼此吸引且沉积到织物的相反侧。在该实施例中，感应均匀静电场是几乎不可能的，且依据现有经验，上述设备根本不能工作或工作不规则，且工作时间非常短。

[0006] EP1059106A1 揭示了一种用于聚合物溶液静电纺丝的设备，其纺丝电极由喷嘴系统或圆盘系统形成，和集电极由接地的导电循环从动带形成。该实施例的电场在纺丝电极和位于相应的纺丝电极相对的导电循环带的一部分之间感应。该实施例的缺点与根据上述 DE10136255A1 的带型集电极的缺点相同。

[0007] 专利CZ 294274揭示了一个圆柱形延长形状的旋转纺丝电极。围绕该纺丝电极圆周的一部分布置了由穿孔金属片制成的半圆柱形状的集电极，在集电极的内部圆周导引衬底材料，由于集电极后面空间的负压，衬底材料被压到集电极的内表面。这种结构从功能观点上来看是复杂的，因为衬底材料在运动过程中很可能从集电极的内表面被带走，且由于此，在衬底材料的表面上将产生不均匀沉积的纤维。同时，如果在使用相当非导电衬底或运输材料的情况下，这样的集电极显示缺点。在圆柱形纺丝电极和半圆柱集电极之间感应的任何一个电场不具有均匀性，这是由于圆柱形纺丝电极的中间部分中的电场的强度比边缘的电场强度低，而集电极边缘上且非常可能还在用于通过集电极的金属片的空气通路的孔的边缘上所谓的三相点的存在进一步支持了非均匀性。

[0008] 其次，CZ294274揭示了一种板和杆形电极，其由于纺丝电极定位在衬底材料后面，衬底材料未接触到它们的表面。电场在圆柱形纺丝电极和形成集电极的单独的杆之间感应。由此产生的电场是非均匀的，且迟早会不稳定。在该过程中和纳米纤维层上，这尤其通过性能的不规则性的下降和升高本身显示。

[0009] 为了克服这些缺点，设计出了根据PV2006-477的集电极，该集电极包括一导电薄壁体的电极，其中有至少一个开口且在其周边布置了边缘，而电极体的内部空间定位了至少一个电极保持器，连接于至少一个竖固在纺丝腔(spinning chamber)中的支架，而电极的保持器布置在开口边缘的后面，且是非导电的。

[0010] 该集电极这样的结构的优点在于其不包含任何锐形状或者高曲率形状，且三个不同电介质固体环境相接触的点（三相点）隐藏在电极体的内部，而电极体内部的电场强度为零。因此，结果是电极不产生电晕，由此，与其他电元件一起共同感应的电场仅受电极的几何形状影响。该事实显著地有助于更好地调整和控制电场。

[0011] 根据背景技术的集电极的缺点首先是，在当使用了非常非导电衬底材料时的情况下，如静电非改性疏水聚丙烯纺粘物和熔喷物，从聚合物溶液和熔化物产生和沉积纳米纤维的有问题的方法。这些电极的相对材料和生成复杂性也应该提到的。

[0012] 本发明的目的在于提出一种生成纳米颗粒层或纳米纤维层的方法，其能够克服背景技术中的缺点，以及因此可靠地有助于在启动和运行从聚合物溶液或熔化物生成纳米颗粒或聚合物溶液或熔化物的纺丝的过程的区域在处理电极上产生限定且稳定的所需强度的静电场。本发明尤其解决使用极端非导电衬底材料的问题，因为它能够使纳米纤维在静电纺丝过程中沉积在这样的材料上。

[0013] 本发明的目的还在于构造一种用于生产这类产物的设备，该设备简单，且长期使用尤其可靠。

发明内容

[0014] 本发明的目的通过根据本发明的生成纳米纤维层的方法已经达到了，其原理包括，在有源电极和衬底材料之间感应用于生成、传输和沉积纳米颗粒或生成、传输和沉积纳米纤维的静电场，该衬底材料(3)位于有源腔中而未接触任何带电荷和/或接地装置，与该有源电极相对，以非接触方式通过至少一个定位在该衬底材料后面的电晕发射器在该衬底材料上施加与该有源电极极性相反的电荷，而通过在移动的衬底材料上沉积纳米纤维，施加在衬底材料上的电荷部分或者全部地被消耗。

[0015] 该方法的优点特别是在于使用甚至相当非导电衬底或者运输材料的可能性。

[0016] 与极性相反的有源电极相对定位的电晕发射器在其附近沿其整个长度并在有源电极的方向上产生相应带电粒子流。因此，通过在这样的电晕发射器的附近，在电晕发射器和有源电极之间导引衬底材料，当与电晕发射器保持恒定距离时，均匀量的电荷沿其整个宽度沉积在衬底材料上，因此，确保衬底材料和有源电极之间感应均匀静电场。由于均匀静电场，在具有较高或较小程度导电性的基于纺织品的衬底材料上沿宽度和长度方向上的纳米纤维层的产生同样是均匀的。

[0017] 通过用于带电荷的纺织材料的放电的标准技术元件，如果必要的话，则可以移除可能残存的电荷。

[0018] 依据本发明生成纳米纤维层的设备的原理包括，在该有源腔中在该衬底材料后面与该有源电极相对，定位了与该有源电极极性相反的电晕发射器，而该衬底材料位于有源腔中而未接触任何带电荷和 / 或接地装置，该衬底材料的轨迹穿过电晕发射器的场，该电晕发射器用于沉积极性与有源电极相反的电荷，该电荷的量足够在有源电极与衬底材料之间产生高强度静电场。

[0019] 正如上述以其他文字已经描述的，有利地，在衬底材料上，在纳米材料碰撞后，通过带电荷处理的材料，因此通过纳米纤维带来的电荷进行衬底材料电荷的全部或部分补偿。

[0020] 有源腔的静电场有利地在电晕发射器和在衬底材料相对侧上的有源电极之间被感应，而衬底材料导引通过电晕发射器的辐射场，即，位于其附近，但是并不接触它。

[0021] 电晕发射器必须一直产生与有源电极极性相反的电荷，在有源电极上从聚合物溶液或聚合物熔化物启动生成纳米纤维。

[0022] 电晕发射器必须符合电晕发射器标准，即其必须包含高曲率的元件。有利地，可以使用圆形直径的非常细的延长单元，即丝或者线。

[0023] 这样的电晕发射器的价格低廉和技术简单是其优点。

[0024] 还有利地是，电晕发射器垂直于衬底材料运动方向且平行有源电极的纵轴线对称安装。

[0025] 这样的安排确保了衬底材料上电荷的均匀施加，其结果也是静电场均匀，和沉积的纳米纤维层的均匀。

附图说明

[0026] 根据本发明的由聚合物溶液或熔化物生成纳米颗粒层或纳米纤维层设备在附图中示意性所示，其中图 1 表示包括有源 / 纺丝电极和电晕发射器的可选择的有源 / 纺丝腔的基本实施例，图 2 为包含多个电晕发射器的依据图 1 的实施例。

具体实施方式

[0027] 本发明以后将用由聚合物溶液生成纳米纤维层的设备的实施例为例来描述，同时，对于本领域技术人员来说显而易见的是，高强度静电场中生成纳米纤维的任何设备的有源电极和集电极之间有相同情形的静电场的感应和功能。

[0028] 图 1 示意性表示聚合物溶液的静电纺丝设备的截面，该设备包括纺丝腔 1，依据

CZ294274 生成的纺丝电极 2 定位于纺丝腔 1 内。纺丝电极 2 由延长的圆柱体形成，该延长的圆柱体可旋转地安装在聚合物溶液 22 的贮存器 21 中且其圆周的部分浸于聚合物溶液中。在距离纺丝电极 2 的适当距离处布置了导引衬底材料 3 的通道，该通道穿过纺丝腔 1。相对于纺丝电极 2 位于衬底材料 3 的后面对着纺丝电极 2 布置了电晕发射器 4，在所示的实施例中，电晕发射器 4 由线或丝或者其他小直径的圆柱体形成，并且与纺丝电极 2 的旋转轴线平行且沿着整个衬底材料 3 的宽度垂直于衬底材料 3 的运动方向定位。

[0029] 纺丝电极 2 以一种公知的方式与高压源的一极相连接，高压源例如 +20 至 +80kv，高压源的第二极连接电晕发射器 4。电晕发射器 4 也可以接地。电晕发射器 4 安装在距衬底材料 3 的适当距离，而电晕发射器 4 与衬底材料 3 的任何接触都是绝对避免的。电晕发射器 4 的长度与纺丝电极的长度相对应。衬底材料 3 通过纺丝腔 1 用已知的方式来输送，如通过没有示出的送进辊和传送辊来输送。纺丝电极 2 可以通过任何其他已知的方式形成，如通过根据 CZ PV2005-360 或者 CZ PV 2005-545 的旋转纺丝电极或者通过根据 WO03/080905A1 的喷嘴电极形成。同样的，电晕发射器可以通过任何其它已知的电晕发射器，如带尖的杆等形成。

[0030] 在操作期间，在电晕发射器 4 和纺丝电极 2 之间感应出电场，通过该电场的作用，电晕发射器 4 沿其整个长度在其附近产生辐射场，所谓的电晕，由与纺丝电极 2 极性相反的相应带电粒子流形成，而这些粒子指向纺丝电极 2 且撞击衬底材料 3。因为衬底材料 3 在其通过纺丝腔 1 时穿过电晕发射器 4 的辐射场且沿整个宽度与其距离相同，所以在衬底材料 3 上沿其整个宽度沉积有与纺丝电极极性相反的均匀量的电荷。此电荷在衬底材料表面上，在衬底材料 3 运动方向以及相反的方向上进一步地分布。用来纺丝的静电场分别在纺丝电极 2 和衬底材料 3 的部分之间感应，该部分包含足够数量的电荷用于感应出高强度静电场。

[0031] 因此，衬底材料 3 和纺丝电极 2 之间感应出了高强度均匀静电场，该静电场确保沿其整个宽度在衬底材料上均匀施加纳米纤维层，同时，确保所施加的纳米纤维层的长度均匀性。施加在衬底材料 3 上的电荷通过在移动的衬底材料 3 上沉积纳米纤维而部分或者全部地被消耗。

[0032] 为了增加所生成的纳米纤维的数量，有利地，可以沿着纺丝区长度一个接一个布置若干个纺丝电极 2，同时与之相对地布置电晕发射器 4。

[0033] 为在衬底材料 3 上提供足够量的电荷，根据图 2 的实施例有利的是，该实施例包含沿纺丝空间的长度方向一个接一个定位的若干个电晕发射器 4。

[0034] 如上已经所述，可以以同样的方式在高强度静电场中配置任何一种用于生成纳米纤维的设备，而使用什么纺丝电极或者其他有源电极并不重要，所述纺丝电极或有源电极用来输送由聚合物溶液或聚合物熔化物形成的纺丝材料。在下述中，因此，对于纺丝腔和用于生成纳米颗粒的腔将使用共同的名称有源腔，对于纺丝电极和用于生成纳米颗粒的电极将使用共同的名称有源电极，对于纺丝空间将使用共同的名称有源区。

[0035] 在沉积纳米纤维到衬底材料 3 上之后，大多数情况下有利地是，如果在具有沉积纳米纤维或沉积物层的衬底材料 3 离开后，电荷被从有源电极到衬底材料 3 的纳米纤维所传送的电荷所消耗。然而实际中，衬底材料 3 经常由于没有被消耗的多余电荷而保持带电，这在非导电衬底材料 3 的情况下意味着衬底材料 3 由于残存的电荷而进一步保持带电。

[0036] 根据本发明，如果纳米纤维沉积到非导电衬底材料 3 上，例如，静电非改性疏水聚丙烯纺粘物和熔喷物，有利地是从衬底材料 3 上带走多余的电荷。因此，有利地在有源腔后面布置了未表示的与离开有源腔的衬底材料 3 相接触的接地电极。通过该接地电极将多余的电荷从衬底材料 3 带走。

[0037] 依据本发明由聚合物溶液或熔化物生成纳米纤维层的方法和设备的优点是将其静电施加到实际上非导电衬底材料 3 上的可能性。借助相对不昂贵的电晕发射器 4，41，在衬底材料 3 上能够实现电荷均匀分布，因此产生了均匀的纳米纤维层。静电场布置的变化使设备能够根据半产品性质和终端产品的要求来进行最优适应。

[0038] 附图标记

[0039] 1 纺丝腔

[0040] 2 纺丝电极

[0041] 21 聚合物溶液贮存器

[0042] 22 聚合物溶液

[0043] 3 衬底材料

[0044] 4 纺丝腔中的电晕发射器

[0045] 41 辅腔中的电晕发射器

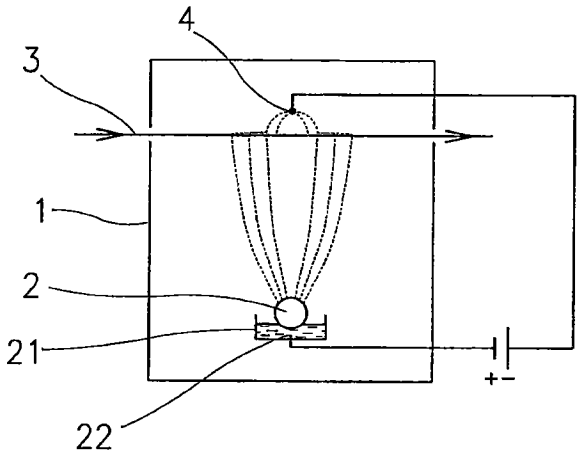


图 1

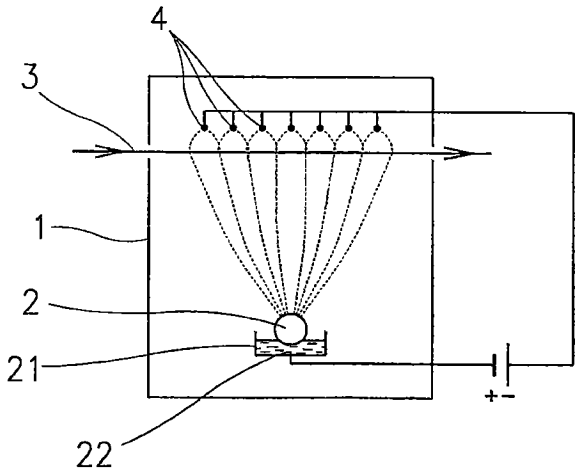


图 2

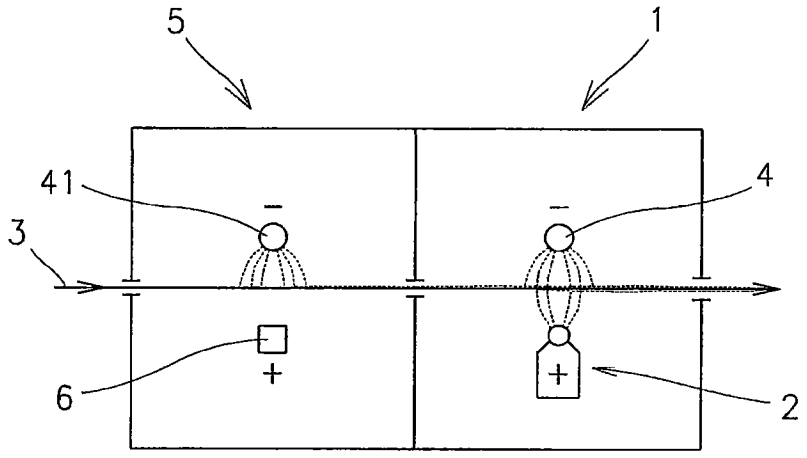


图 3

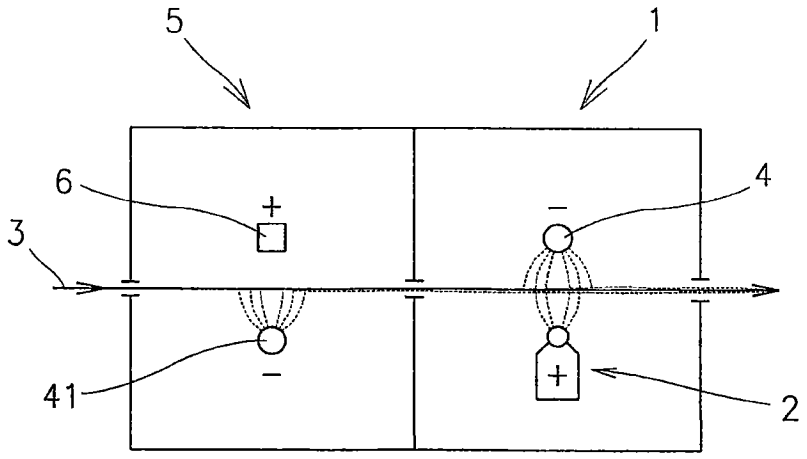


图 4

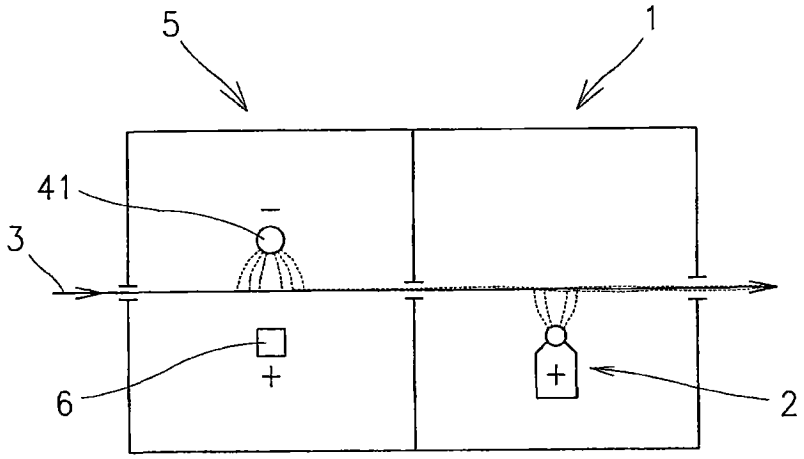


图 5

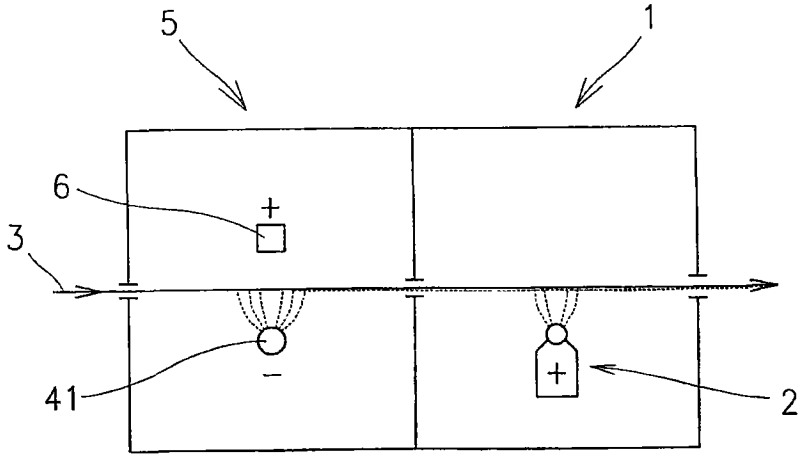


图 6