



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103998667 B

(45)授权公告日 2018.02.02

(21)申请号 201280062406.1

(22)申请日 2012.12.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103998667 A

(43)申请公布日 2014.08.20

(30)优先权数据

61/578278 2011.12.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/071047 2012.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/096672 EN 2013.06.27

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 黄滔 J.E.阿尔曼特劳特

T.W.哈丁 T.P.戴利

J.J.克罗夫特 C.萨奎恩

G.C.卡特林

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51)Int.Cl.

D04H 1/724(2006.01)

D04H 1/732(2006.01)

D01D 5/18(2006.01)

D04H 1/728(2006.01)

(56)对比文件

CN 101755081 A, 2010.06.23,

审查员 常娟

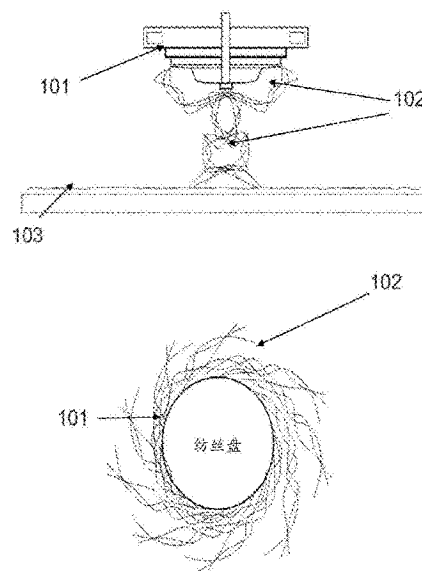
权利要求书2页 说明书11页 附图19页

(54)发明名称

平铺来自离心式纺丝工艺的纤维网的方法

(57)摘要

通过气流场和充电构造的组合平铺来自离心式纺丝工艺的纳米纤维网的方法。在纤维排放点处将熔融聚合物或聚合物溶液的纤维形式的纤维流从旋转构件排放到基本上平行于纤维排放方向的气流场中。通过气流场使纤维流变细并引导至收集器表面以形成纳米纤维网。所述纤维流沿它们从所述排放点至所述收集器表面的全部或至少一部分途径充电。



1. 用于平铺来自离心式纺丝工艺的纳米纤维网的方法,所述方法包括以下步骤

(i) 在纤维排放点处将熔融聚合物或聚合物溶液的纤维或纤维形式的纤维流从旋转构件排放到基本上平行于纤维排放方向的第一气流场中,

(ii) 使所述纤维流变细,以及

(iii) 通过第二气流场将所述变细的纤维流引导至平坦收集器的表面上以形成纳米纤维网,其中所述纳米纤维通过基本上垂直于所述平坦收集器表面的成形气流而被引导至所述平坦收集器,其中在该第二气流场中的气体由位于旋转构件下侧、在其面向收集器的表面上的喷嘴供应;

其中将所述纤维流沿它们从所述排放点至所述平坦收集器表面的全部或至少一部分途径充电。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中当在 $90 \times 60\text{cm}$ 的样品尺寸、 3000×2000 的像素下测量时,所述纤维网具有0.1至5的均匀度指数范围。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述步骤(ii)的变细由从所述排放点喷出纤维的离心力形成。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述气流场在步骤(iii)中还包括进入所述平坦收集器表面的至少一部分的气流,其中所述气流从介于所述旋转构件主体和所述平坦收集器表面之间的区域基本上垂直于所述平坦收集器。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述旋转构件包括盘或杯,并且纤维从所述盘或杯的表面的边缘排出或从位于所述表面或杯之中或之上的孔中排出。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纺丝工艺还包括用离心力使所述纤维变细和冷却所述变细纤维或允许所述变细纤维冷却并形成纳米纤维的步骤。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中通过向所述旋转构件、所述纤维、所述平坦收集器表面、位于所述平坦收集器表面附近的结构、或这些位置的任何组合施加电荷,所述纤维获得它们相对于所述平坦收集器的电荷,并且所述电荷是相对于位于旋转构件、所述纤维、所述平坦收集器表面、位于所述平坦收集器表面附近的结构、或这些位置的任何组合上的地电位的。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中仅向所述平坦收集器施加电荷并且所述聚合物为极性聚合物。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中通过由电晕放电产生的离子流向所述纤维施加电荷。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中以环带形状向所述平坦收集器施加真空。

11. 根据权利要求1所述的方法,还包括由在其中获得的所述纤维网制备制品的步骤。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述制品包括电池分隔体。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的方法,其中所述方法包括以下步骤:

(i) 从围绕轴旋转并位于纺丝头中的旋转盘或杯的表面将聚合物熔体喷入气体,其中熔融纤维在基本上垂直于所述盘或杯的旋转轴线的方向上离开所述表面并进入在纤维收集器和所述纺丝头之间形成的电场中;并且其中所述纤维被所述离心力变细并冷却以形成纳米纤维,所述纳米纤维具有小于 $1,000\text{nm}$ 的数均纤维直径;

(ii) 向所述聚合物熔体、所述熔融纤维、所述纳米纤维、或这三个位置的任何组合施

加电荷；

(iii) 用成形气流将所述纳米纤维引导至平坦收集器,所述平坦收集器具有与以上(ii)中所述纤维上的电荷相反的电荷,其中所述纳米纤维通过基本上垂直于所述平坦收集器表面的成形气流而被引导至所述平坦收集器；

(iv) 在所述平坦收集器上收集所述聚合物纳米纤维；

其中位于所述纺丝头和所述平坦收集器之间的气体紊流运动受到喷气流的抑制,并且其中区域邻近并接触所述平坦收集器存在,其中所述纤维的所述运动由所述纳米纤维和所述平坦收集器之间的电势差控制,并且不受所述成形气流的影响。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述气体是惰性气体。

平铺来自离心式纺丝工艺的纤维网的方法

[0001] 本专利申请根据35U.S.C. §119(e) 要求优先权,并且要求2011年12月21日提交的美国临时申请61/578,278的优先权,所述临时申请以引用方式全文并入本文来作为其一部分以用于所有目的。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于形成纤维网的纤维平铺方法。具体地,可制备超细纤维并收集它们形成纤维网用于选择性阻隔最终用途,例如气体和液体过滤及电池与电容器分隔体领域。

背景技术

[0003] 在本领域中,已知离心式雾化工艺用于制备金属、金属合金和陶瓷粉末。在本领域中,已知离心式纺丝工艺用于制备聚合物纤维、碳沥青纤维和玻璃纤维(例如在美国专利3,097,085、2,587,710和8,277,711中有所公开)。

[0004] 然而,为了由此类纤维制备可用的纤维网,需要能够以适宜的构型使纤维成网。具体地,该问题受到以下事实的困扰:纤维从旋转装置中离心形成,并且从旋转纤维流型向具有期望性能如构型和均匀度的平片的转变可能难以实现。因此需要容易地形成高质量和高均匀度的纤维网的方法。

发明内容

[0005] 本发明涉及平铺来自离心式纺丝工艺的纳米纤维网的方法,该方法利用气流场和相对于收集器的纤维静电充电的组合。所述方法包括以下步骤

[0006] (i) 在纤维排放点处将熔融聚合物或聚合物溶液的纤维或纤维形式的纤维流从旋转构件排放到基本上平行于纤维排放方向的气流场中,

[0007] (ii) 使纤维流变细,并且

[0008] (iii) 通过气流场将变细的纤维流引导至收集器表面以形成纳米纤维网。

[0009] 纤维流沿它们从排放点至收集器表面的全部或至少一部分途径充电

[0010] 在一个实施例中,当在样品尺寸90×60cm,像素3000×2000下测量时,由该方法平铺的纤维网可具有在约0.1至约5范围内的均匀度指数。

[0011] 纳米纤维可通过成形基本上垂直于收集器表面的气流被引导至收集器。在以上步骤(iii)中的气流场还可包括进入收集器表面的至少一部分的气流,其中气流基本上从介于旋转构件主体和收集器表面之间的区域垂直于收集器。

[0012] 在步骤(i)中的气流场还可包括来自喷嘴的气体,该喷嘴具有位于杯或盘半径上的开口,并且气流以与半径成介于0和60度之间的角度且在与盘的旋转方向相反的方向上被引导。

[0013] 该方法的旋转构件可包括盘或杯,并且纤维从所述盘或杯的表面边缘排出或从位于表面或杯之中或之上的孔中排出。

[0014] 纤维或纤维可通过施加电荷于旋转构件、纤维、收集器表面、位于收集器表面附近的结构、或这些位置的任何组合获得它们相对于收集器的电荷，并且该电荷是相对于位于旋转构件、纤维、收集器表面、位于收集器表面附近的结构、或这些位置的任何组合上的地电位的 (ground)。也可通过由电晕放电或其他装置如射频放电产生的离子流将电荷施加于纤维。

[0015] 本发明也涉及平铺来自离心式纺丝工艺的纳米纤维网的方法，该方法包括以下步骤：

[0016] (i) 从围绕轴旋转并位于纺丝头中的旋转盘或杯表面将聚合物熔体喷入气体或惰性气体中，其中熔融纤维在基本上垂直于盘或杯的旋转轴线的方向上离开表面并进入在纤维收集器和纺丝头之间形成的电场；并且其中纤维被离心力变细并冷却以形成纳米纤维，其具有小于1,000nm的数均纤维直径；

[0017] (ii) 施加电荷于聚合物熔体、熔融纤维、纳米纤维、或这三个位置的任何组合；

[0018] (iii) 用成形气流将纳米纤维引导至收集器，其具有与以上 (ii) 中纤维上的电荷相反的电荷；并且

[0019] (iv) 在收集器上收集聚合物纳米纤维；

[0020] 其中位于纺丝头和收集器之间的气体紊流运动受到喷气流的抑制。

[0021] 在这个实施例中，区域邻近并接触收集器存在，其中纤维的运动由纳米纤维和收集器之间的电势差控制，并且不受成形气流的影响。喷气流从喷嘴喷出，该喷嘴具有位于杯或盘半径上的开口，并且气流以与半径成介于0和60度之间的角度且在与盘的旋转方向相反的方向上被引导。

[0022] 在另一个实施例中，本发明也涉及由任何上述方法制备的纳米纤维网。

[0023] 在另一个实施例中，本发明涉及用于制备聚合物纳米纤维的熔体纺丝设备，所述设备包括：

[0024] (i) 具有一个或多个排放点的旋转构件的第一表面，所述排放点允许纺丝流体流以纤维或纤维形式从其中流出；

[0025] (ii) 用于将离子流引导至纺丝流体、或者引导至纤维或者纤维、或者纤维或纤维和纺丝流体二者的装置，使得离子流沉积电荷在纤维上；并且

[0026] (iii) 收集带，其具有与以上 (ii) 中纤维上的电荷相反的电荷。

[0027] 在另一个实施例中，本发明涉及纳米纤维网，其包括一个或多个区域，其中纳米纤维以具有小于5.0或甚至小于1.0的均匀度指数的图案平铺。在另一个实施例中，当在样品尺寸90×60cm，像素3000×2000下测量时，本发明涉及具有在约0.1至约5范围内的均匀度指数的纤维网。

附图说明

[0028] 图1是在纺丝盘下加捻并旋转的纤维示意图。

[0029] 图2为适用于平铺根据本发明的纤维网的离心式纤维纺丝设备的断面剖视图。

[0030] 图3是在本发明设备的纤维纺丝和纤维网形成区域内的电场示意图。

[0031] 图4是具有充电元件，但是不具有根据本发明的气体管理元件的纤维图案的剖面侧视示意图。

[0032] 图5是具有适用于根据本发明平铺纤维网的气体管理的离心式纤维纺丝设备的剖面侧视示意图。

[0033] 图6是具有带纺丝盘和抗旋转轮毂的气体管理的离心式纤维纺丝设备和气流场的剖面侧视示意图,所述抗旋转轮毂旋转用于根据本发明平铺纤维网。

[0034] 图7A是不具有气体管理的气流场和纤维旋转图案的示意图。图7B是具有适用于根据本发明平铺纤维网的气体管理和充电的气流场和纤维伞流的示意图。

[0035] 图8A是纤维伞流图案的剖面侧视示意图,并且图10B是具有适用于根据本发明平铺纤维网的气体管理和充电的纤维伞流图案的顶视示意图。

[0036] 图9是以圆柱体构型平铺纤维网的剖面侧视示意图,然而该纤维网平铺表面向上或向下移动。

[0037] 图10和图11是在本发明中用于纤维网均匀度计算的示意图。

[0038] 图12A示出不具有移动带的聚丙烯纤维的静态平铺的纤维网图像。图12B示出具有移动带的相同平铺。

[0039] 图13A示出在带收集器上平铺的例子,该带收集器具有90cm的平铺距离,不具有电场和气体管理。图13B示出具有15cm的平铺距离并且具有施加的电场和气体管理的相同平铺。

[0040] 图14示出具有和不具有气体的聚丙烯纤维网平铺例子。

[0041] 图15示出具有气体并具有静电场的聚丙烯纤维网平铺例子。

[0042] 图16示出具有和不具有气体的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维网平铺例子。

[0043] 图17示出具有气体并具有静电场的聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维网平铺例子。

[0044] 图18示出具有和不具有气体的聚丁烯纤维网平铺例子。

[0045] 图19示出具有气体并具有静电场的聚丁烯纤维网平铺例子。

[0046] 图20示出溶液纺丝法的一个纤维网平铺例子。

具体实施方式

[0047] 本发明涉及在离心式纺丝纤维中双重使用静电充电和气体管理的方法和工艺,它们用于制备均匀纤维网或纳米纤维网。

[0048] 定义

[0049] 如本文所用,术语“非织造”是指包括多个基本上无规取向纤维的纤维网,其中通过肉眼不能分辨纤维排列中的总体重复结构。所述纤维可以彼此键合,或者可以是非键合的并且与所述纤维网的赋予强度和完整性有关。纤维可为短纤维或连续纤维,并且可包括单独一种材料或多种材料的混合物,或者各自由不同材料制成的纤维的混合物,或者一组各自由不同材料的相同混合物制成的相似纤维。

[0050] 如本文所用,术语“纳米纤维网”与“纳米-纤维网”或“纳米纤维的网”同义,并是指主要由纳米纤维构造的非织造纤维网。“主要地”是指纤维网中按数量计或按重量计,超过50%的纤维为纳米纤维的那些,其中如本文所用,术语“纳米纤维”是指直径小于1000nm,甚至小于800nm,甚至在约50nm和500nm之间,并且甚至在约100和400nm之间的纤维。就非圆形横截面纳米纤维而言,如本文所用,术语“直径”是指纤维横截面的最大尺寸。本发明的纳米纤维网还可具有大于70%或90%,或甚至可包含100%的纳米纤维。

[0051] “离心式纺丝工艺”是指其中纤维通过从旋转构件中喷射溶解或熔融聚合物形成的任何方法。

[0052] “旋转构件”是指从其中喷射或分配纤维流形式的材料的纺纱设备,由此通过离心力形成纤丝或纤维,无论是否使用另一种装置如气体辅助此类喷射。

[0053] “纤丝”是指当纤丝变细时,可以细旦纤维前体形式形成的细长结构。纤丝形成聚合物的纤维流,它们在旋转构件的排放点被喷出。排放点可为如例如美国专利8,277,711所述的边缘,或者可为孔,通过其流体被挤出以形成纤丝和纤维。

[0054] “气流场”是指向量场,其描述在本发明方法中任何点或物理位置处的气流速度和方向。本文所用的术语“气体”是指气体自身或任何其他惰性气体或气体流体,或者此类的混合物。

[0055] “充电的”是指在方法中的一个对象相对于未充电的对象或那些不具有净电荷的对象具有正极性或负极性的净电荷。

[0056] “纺丝流体”是指熔融或溶液形式的热塑性聚合物,其能够流动并形成纤维。

[0057] “排放点”是指旋转构件上的位置,从其中喷出聚合物的纤维流以形成纤丝或纤维。排放点例如可为边缘或孔,通过其挤出纤丝。

[0058] 纺丝方法

[0059] 对于第一幅图1,示出的纺丝方法不使用本发明的方法。纤维102在旋转构件的侧视图和平面图中显示排出排放点101。纤维沉积于收集器103上。如示意图1所示,纤维通常不以受控方式流向收集器并且不均匀地沉积在收集器上。本发明的方法通过施加气体和静电荷于纤丝和纤维改变了这种情况,纤丝和纤维通过从旋转构件喷出纤维流形成,目的是制备特别均匀的纤维网。

[0060] 在本文方法的一个实施例中,旋转构件是旋转盘,但不限于这种构件;并且可使用具有从其中可排放纤维流以形成纤丝和纤维的边缘或孔(“排放点”)的任何构件。该方法随后可包括以下步骤:供给至少一种热塑性聚合物的纺丝熔体或溶液至加热旋转分配盘、杯或具有正向表面纤维排放点的其他装置的内部纺丝表面。纺丝熔体或溶液(“纺丝流体”)沿着此类旋转构件的内部纺丝表面分布以将纺丝熔体分布成薄膜并朝向排放点。该方法还可涉及排放步骤,其中连续的分离合熔融聚合物纤维流从前表面排放点排放,并且由此形成的纤维流或纤丝通过离心力变细(即,厚度或密度渐缩和/或减小)以制备聚合物纤维。在一个实施例中,以这种方式形成的纤维可具有小于约1,000nm的平均纤维直径。

[0061] 在另一个实施例中,排放的纤维流也可通过用径向远离排放点的组件引导的气流变细。

[0062] 在其他实施例中,旋转构件可具有洞或孔,通过其排放聚合物熔体或溶液;旋转构件可为杯、或者平坦的或成角度的盘的形式;和/或通过旋转构件形成的纤丝或纤维可通过气体、离心力、电荷、或它们的组合变细。

[0063] 充电方法

[0064] 任何高电压直流(d.c.)、或单极性射频高电压源可用于提供静电场,其用于本发明的方法。电场用于向例如纺丝流体提供电荷。纺丝流体可当在旋转构件上时充电,或者当它以纤维流、纤丝或纤维形式排放时充电,或者甚至在纤维已经因为气体或静电场的作用变细形成后充电。纺丝流体可直接充电,例如通过来自接近旋转构件的充电实体产生的

电晕放电的离子电流充电。此种充电实体的一个例子将为带电流的环,其与旋转构件同心并位于接近熔融聚合物或聚合物溶液、或者纤丝或纤维处,它们在排放纤维流时形成。

[0065] 纺丝流体、纤丝或纤维也可(或者)通过位于收集器上或靠近其的充电器诱导充电。

[0066] 期望在充电过程中的电流消耗较小(优选地小于10mA)。该源应具有可变电电压设置(例如0kV至80kV),优选地电晕环为-5kV至-15kV,并且收集板为+50至+70kV,并且优选地(-)极和(+)极设置允许调节以形成静电场。

[0067] 通过本文方法形成的纤维因此相对于收集器充电,使得在纤维和收集器之间存在电场。收集器可接地或直接充电,或者经由在其附近的充电板或其他实体间接充电,例如在它下方相对于旋转构件充电。

[0068] 如本文方法形成的纤维可通过对聚合物熔体或溶液、熔融的或溶液形式的纤丝(即,纤维流)、形成的纤维、或这三个位置的任何组合充电获得它们的电荷。

[0069] 本文形成的纤维可直接充电,例如通过电晕放电和由靠近纤维的充电实体引发的离子电流充电。此种充电实体的一个例子将为环,其与旋转构件同心并位于接近熔融聚合物或聚合物溶液、或者纤丝或纤维处,它们在排放纤维流时形成,形成旋转构件。

[0070] 在各种实施例中,仅将电荷施加于收集器并且聚合物为极性聚合物。

[0071] 图2图示了可用于实施本发明实施例的设备。纺丝组合件包括旋转中空轴201,其用于驱动纺丝盘208。将纺丝盘气体加热室207安装在纺丝盘上。带有穿孔气体排放板205的纤维拉伸区域气体加热环203围绕纺丝盘气体加热室207进行装配。将成形气体环202安装在拉伸区域气体环上并使气体以图2方向竖直向下通过,从而将纤维引导至收集器211。将具有针状组件204的充电的环置于拉伸区域气体加热环203内,从而给纤维流210充电。将气体轮毂209安装在纺丝盘208下方,转轴201上方。期望携带电荷的伞形纤维流210通过气流场形成,该气流场来自纺丝盘及其加热器的间隙的气体、伸展区域气体、成形气体和来自旋转气体轮毂的气流的组合。

[0072] 可将真空箱纤维网平铺收集器212置于整个纺丝组合件下方。纺丝组合件至收集器的距离可在10cm至15cm的范围内。收集器可具有打孔表面。在图2的实施例中,存在固体圆形板213,其直径略大于在收集器中心处的纺丝盘。不存在直径约等于气体轮毂的充电区214。可将真空施加于在收集器角和边缘处具有更高强度、并且当朝着收集器中心时逐渐降低至零的收集器。因此,在各种实施例中,可将真空以环带或环形状施加,使得在收集器中央区域不存在真空。

[0073] 图3示出电场图案,其可用于实施本发明的方法,并且其提供实施如图2所示的方法和设备获得。利用双重充电和气体管理组合的本发明配置,纤维流将形成伞形,如图3所示,并且平铺成均匀纤维网。

[0074] 图4是具有充电元件,但是不具有根据本发明的气体管理元件的纤维图案的剖面侧视示意图。纤维402从排放点401朝着收集器403排出。然而,缺乏气体管理导致在纺丝盘下方的紊流404,以及均匀度不良的纤维网。

[0075] 施加气体的方法

[0076] 气流场具有两个区域,其中表征气流的方向和速率。第一区域位于来自用于形成纤丝或纤维的旋转构件的纤维流排放点处。在这个第一区域中的气流方向基本上垂直于旋

转构件的纺丝轴。气流方向基本上垂直于纺丝轴,如果它实际上真垂直的话,或者如果它发生改变,则从真垂直变为小于20%,或小于15%,或小于10%,或小于5%,或小于1%。

[0077] 气流可沿着旋转构件的径向,或者它可与其成一角度。气体可由位于接近旋转构件处的多个喷嘴供应,或者它可由狭槽供应,或换句话说讲以围绕旋转构件边缘的连续方式供应。气体可从纺丝轴径向朝外被引导,或者在其中气体离开任何特定喷嘴的点处可与半径成一角度被引导。

[0078] 在一个实施例中,因此气体可由喷嘴供应,该喷嘴具有位于旋转构件半径上的开口,并且可气流以与半径成介于0和60度之间的角度,并且在与旋转构件的旋转方向相反的方向上被引导。

[0079] 气流场的第二区域位于接近收集器的空间内,但是位于旋转构件周边的远侧。在这个区域中,气流基本上垂直于收集器表面。因此气体将纤维引导至收集器表面,其中它们保持在通过在纤维上的静电荷和在收集器和旋转构件之间的电场某一位置。

[0080] 在这个区域中的气体可由位于旋转构件下侧、在其面向收集器的表面上的喷嘴供应。喷嘴可朝向收集器。

[0081] 气流场还可包括来自在旋转构件主体和收集器表面之间的区域的进入收集器的气流,其基本上垂直于收集器。

[0082] 在图5中示出实施本发明方法的气体管理元件的设备实施例。纤维流524从旋转盘528边缘喷出以形成纤维。该设备设有气流入口521、522和523。从522和523加入的气体529通过出口喷出,从而将形成的纤维引导至收集器525。也可将真空施加于收集器的至少一部分下方以将气体吸出收集器表面。收集器可具有死区域526,无气流通过该区域。

[0083] 也可将气体通过位于纺丝盘下方的杯或轮毂527供应给纤维,并且从气体入口521供应。如图5所示,气体可从排放点平行530流动或垂直531流动或与形成纤维喷出方向成一适中角度532流动。在本文的各种实施例中,在纤维排放点处将熔融聚合物或聚合物溶液的纤维或纤维形式的纤维流从旋转构件排放到基本上平行于纤维排放方向的气流场中,气流方向基本上平行于纤维排放方向,如果它实际上真平行的话,或者如果它发生改变,则从真平行变为小于20%,或小于15%,或小于10%,或小于5%,或小于1%。在本文的多个其他实施例中,气体从一个或多个气体排放口排放,其方向基本上平行于旋转构件在其上旋转的轴。气流方向基本上平行于旋转构件轴,如果它实际上真平行的话,或者如果它发生改变,则从真平行变为小于20%,或小于15%,或小于10%,或小于5%,或小于1%。

[0084] 图6是气流场示意图,其可通过使用如图5所示的设备获得。气体入口631、632和633产生由634、635和637表示的气流场,它们带有朝向收集器的纤维流637。如图4所示的紊流现象受到抑制。

[0085] 图7A和7B示出具有和不具有本发明的气流管理的气流场之间的比较。在不存在气体管理的情况下,并且尤其是在无轮毂(其在图5中以527示出)的情况下,气体趋于在纺丝盘下旋转并且在纤维平铺过程中导入不稳定性。在从轮毂导入中心气体的情况下,旋转不再是明显的。

[0086] 在从排放点喷出纤维流形成纤维时,期望的纤维流图案是伞形,其在盘边缘具有均匀的纤维分布并向下延伸至收集器上。这种图案在图8A和8B中以侧视图和平面图示出。

[0087] 纤维平铺

[0088] 多个纺丝头可用于制备本发明的纤维网。平铺的纤维网构造获取自来自多个纺丝头的纤维伞流,而纤维网平铺表面是移动的,例如在传送带上移动。

[0089] 为了在稀松布上平铺纤维网,将一个退绕机和一个卷绕机置于纤维网平铺收集器的每个侧面上。为了平铺独立式非稀松纤维网,移动圆形带围绕纤维网平铺收集器,并且带的顶部接触纤维网平铺收集器的顶部表面。纤维网平铺起始于将短的前导稀松布置于卷绕机上,随后平铺在带表面上进行连续纤维网平铺,并且卷绕在卷绕机上以形成独立式纤维网辊产品。

[0090] 作为另一种纤维网平铺构造,图9是以圆柱体构型平铺纤维网的剖面侧视示意图,然而该纤维网平铺表面上或向下移动。将纺丝组合件931置于圆柱形真空收集器933中心,其具有充电表面934。由935表示的气流场使纤维流937朝向收集器的圆柱形内表面。一对形成焊头932当移动到收集器中时用于将平坦带转变成圆柱形,并且当从收集器中移出时用于将圆柱形转变成平坦带。

[0091] 纤维可由任何热塑性树脂纺成,它们能够用于离心式纤维或纳米纤维纺丝。这些包括极性聚合物如聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、和聚三甲基对苯二甲酸酯(PTT)、以及尼龙(聚酰胺);适宜的非极性聚合物包括聚丙烯(PP)、聚丁烯(PB)、聚乙烯(PE)、聚-4-甲基戊烯(PMP)、和它们的共聚物(包括EVA共聚物)、聚苯乙烯聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚三氟氯乙烯、聚氨酯、聚碳酸酯、硅氧烷、和这些的共混物。在非极性聚合物中使用充电剂的话,本文方法将表现更好。

[0092] 在多个其他实施例中,本文方法还包括由本文获得的非织造纤维网制备制品的步骤。制造步骤可包括切割和缝编非织造纤维网,和/或组合非织造纤维网与其他层,例如织物或膜,从而形成多层层压体或其他结构。由本文获得的非织造纤维网制备的制品可包括过滤器、在燃料电池中的膜、或用于在电池电解质溶液中分隔电极的分隔体。

[0093] 设备

[0094] 本发明还涉及用于平铺来自离心式纺丝工艺的纤维网的设备。如本文所公开的用于制备聚合物纤维的熔体纺丝设备包括:

[0095] -围绕轴旋转的旋转构件,其具有允许聚合物熔体或纤丝溶液从其中流出的边缘或孔;

[0096] -用于将离子流引导至聚合物熔体或溶液、或引导至纤丝或上述两者,使得离子流在纤维上产生电荷的装置;

[0097] -收集带,其具有与以上(ii)中纤维上的电荷相反的电荷;

[0098] -位于旋转构件下侧、在其面向收集器的表面上的喷嘴。喷嘴可朝向收集器;

[0099] -具有位于旋转构件半径上的开口,并且气流以与半径成介于0和60度之间的角度且在与旋转构件的旋转方向相反的方向上被引导的喷嘴。

[0100] 多个喷嘴可位于接近旋转构件处,并且可从纺丝轴径向朝外被引导,或者可在其中气体离开任何给定喷嘴的点处与半径成一角度被引导。

[0101] 纤维网结构

[0102] 本发明还涉及具有如本文所定义的非常高的均匀度指数(UI)的纤维网。在一个优选的实施例中,纤维网是纳米纤维网。使用本发明方法可获得的均匀度的可能水平将在下文中结合某些非限制性例子进行解释。

[0103] 在多个其他实施例中,本发明包括平铺纤维网的方法,其包括以下步骤(a)旋转旋转构件(i)以施加离心力于旋转构件内包含的熔融聚合物或聚合物溶液,以及(ii)以从旋转构件排放熔融聚合物或聚合物溶液的纤维流;(b)施加基本上平行于纤维流的气流场以使纤维流变细并形成纤丝和/或由此形成的纤维;以及(c)向纤丝和/或纤维施加气流场和电荷以将它们引导至纤维网收集器的表面。

[0104] 在多个其他实施例中,本发明包括用于制备聚合物纤维纤维网的纺丝设备,其包括(a)绕轴旋转并具有一个或多个排放点的旋转构件,所述排放点用于从其中排放熔融聚合物或聚合物溶液的纤维流;(b)用于排放气体的一个或多个气体排放口,其方向基本上平行于纤维流排放方向,或者基本上平行于旋转构件轴,和/或基本上垂直于旋转构件轴;(c)用于施加电荷于由纤维流形成的纤丝或纤维的电压源;和(d)用于收集纤维的收集表面和从其得到的纤维网,其中收集表面具有电荷,其极性与纤丝或纤维上的电荷相反。

[0105] 实例

[0106] 由如下所述的一系列实例,可更全面地理解本发明某些实施例的操作和效果。这些实例所基于的实施例仅仅是代表性的,并且选择那些实施例来示例本发明,不表示未描述在这些实例中的材料、组分、构型、设计、条件、和/或技术不适用于实施本文,或不表示未在这些实例中描述的主题不包括在所附权利要求及其等同物的范畴之内。

[0107] 均匀度指数测量。

[0108] 将纤维网样品置于灯箱上,其利用LED阵列提供来自照明板的均匀透射光。使用数码相机给不同尺寸的样品拍照,其具有期望的百万像素数。

[0109] 均匀度指数的计算包括以下步骤:

[0110] (i) 首先将像素域分成一系列 2×2 的像素块。将这一分层定义为层1。

[0111] (ii) 现在参见图10中的层1,像素块AA'的百分比差异("PD")值如下计算:

[0112] $PD(A, A') = 100 \sum Abs(L_i - L_j) / (6 \times 256)$

[0113] 其中 L_i 是像素i的光度值,并且总和是 $i < j, j = 1$ 至4,因此在总和中6项,并且光度具有256的标度范围。

[0114] (iii) 像素块AA'的绝对光度("AL")如下计算:

[0115] $AL(A, A') = \sum L_i / 4$

[0116] 其中总和为 $i = 1$ 至4。

[0117] (iv) 计算水平1中的全部 2×2 像素块的PD和AL值,并且层1的UI

[0118] 值随后如下计算:

[0119] $UI_1 = [\text{所有像素块PD}(m, n) \text{ 的SD}] \times [\text{所有像素块PID}(m, n) \text{ 的平均值}] \times [\text{所有像素块AL}(m, n) \text{ 的SD}]$

[0120] 其中SD是指标准偏差。

[0121] 图10示出在水平1中的块AA'现在变成水平2中的单块元件。随后层2重复上述工序至图像能够承受的最大层数,其中层的清晰度见于图11。例如,层1由块组成,所述块由 2×2 像素方块组成。层2由四个块(2×2)组成,其中每个块不由像素方块组成,而是由来自层1的 2×2 像素块组成。层3由四个块组成,其中每个块由来自层2的 4×4 像素块组成,并且直至图像不能承受任何更高的水平。

[0122] 随后将均匀度指数(UI)定义为图像中所有层的平均UI,即,

[0123] $UI = \sum UI_i / N$

[0124] 其中总和是水平数并且N是图像中的总层数。

[0125] 较低的均匀度指数(UI)指示较均匀的纤维分布。

[0126] 在下文中将采用以下实例对本发明进行更详细的描述。拍摄在以下实例中的纤维网图像并在样品尺寸90×60cm,像素3000×2000下测量。

[0127] 实例1:无静电场。

[0128] 使用如图2所示的设备制备由低分子量(Mw)聚丙烯(PP)均聚物制成的连续纤维,该均聚物为Metocene MF650Y,得自LyondellBasell。它为Mw-75,381g/mol,并且熔体流动速率=1800g/10分钟(230℃/2.16kg)。使用具有齿轮泵的PRISM挤出机通过供给管将聚合物熔体输送到旋转纺丝盘中。将来自熔体供给导管的纺丝熔体的温度设为240℃。将盘加热气体设为260℃。将伸展区域加热气体设为150℃。将成形气体设为30℃。将纺丝盘的转动速度设定为常数10,000rpm。无中心气体通过中空转轴并且不使用抗旋转轮毂。在中心无来自纺丝盘下的纤维网收集器的向上气流。在这一测试期间不使用电场或离子充电。

[0129] 纳米纤维网在带收集器上平铺,具有15cm的平铺距离。纤维尺寸使用扫描电子显微镜法(SEM)从图像中测量,并且纤维经测定具有约平均值=430nm和中值=381nm的平均纤维直径。图12(A)示出无移动带的静态平铺的纤维网图像。纤维旋转图案出现在纺丝盘下方的纤维网中心。纤维网均匀度指数为 $UI = 70.0935$ 。在相同条件下,图12(B)示出具有以22.5cm/min移动的带的纤维网平铺的纤维网图像。纤维旋转图案沿着纤维网的中心区域出现。纤维网均匀度指数为 $UI = 10.8841$ 。

[0130] 实例2

[0131] 利用与实例1相同的纺丝条件,将在图13(A)中示出的纳米纤维网平铺在带收集器上,其具有90cm的平铺距离,不具有电场或电荷。带速度为22.5cm/min。图13(A)示出所得纤维网。纤维网均匀度指数为 $UI = 10.4638$ 。

[0132] 图13(B)示出在相同纺丝条件下具有15cm的平铺距离并具有静电充电的纤维网的纤维网图像。通过使用的中空转轴和抗旋转轮毂(在图5中为527)施加中心气体。纤维网均匀度指数为 $UI = 0.15294$ 。

[0133] 实例3

[0134] 使用如图2所示的设备制备连续纤维,该纤维由高分子量PP和低分子量PP的聚丙烯(PP) 50%/50%共混物制成。高分子量PP是Marlex HGX-350,其得自Phillips Sumika。其分子量=292,079g/mol,并且熔体流动速率=35g/10分钟(230℃/2.16kg)。低分子量PP是在实例1中使用的Metocene MF650Y,其得自LyondellBasell。其分子量=75,381g/mol,并且熔体流动速率=1800g/10分钟(230℃/2.16kg)。

[0135] 使用具有齿轮泵的PRISM挤出机通过供给管将聚合物熔体输送到旋转纺丝盘中。将来自熔体供给导管的纺丝熔体的温度设为260℃。将齿轮泵速度设为约5g/min的熔体进料速率,压力常数为12psi。将盘加热气体设为280℃。将伸展区域加热气体设为180℃。将成形气体设为30℃和15SCFM。将纺丝盘的旋转速度设为恒定10,000rpm。带速度为22.5cm/min。

[0136] 纳米纤维网在带收集器上平铺,具有14cm的平铺距离。纤维尺寸使用扫描电子显微镜法(SEM)从图像中测量,并且纤维经测定具有约平均值=640nm和中值=481nm的平均

纤维直径。

[0137] 通过转轴至轮毂的中心气体设为30℃,并且不进行充电,图14(A)示出的纤维网图像具有纤维网均匀度指数 $UI=17.6782$ 。纤维丝束出现在纤维网中。

[0138] 在收集器带上具有+50kV和0.6mA的双重高电压充电,在电晕环上具有-12kV和0.6mA,不具有气体管理,图14(B)示出纤维网均匀度指数为 $UI=5.07558$ 。存在纤维旋转图案的条带,其仍然出现在纺丝盘下方的纤维网中心。具有双重充电和气体管理,图15示出纤维网均匀度指数为 $UI=2.36221$ 。

[0139] 实例4

[0140] 使用如图1所示的设备制备连续纤维,其由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)均聚物PET F61制成,该均聚物得自Eastman Chemical。使用具有齿轮泵的PRISM挤出机通过供给管将聚合物熔体输送到旋转纺丝盘中。将来自熔体供给导管的纺丝熔体的温度设为260℃。将齿轮泵速度设为约5g/min的熔体进料速率,压力常数为12psi。将盘加热气体设为280℃。将伸展区域加热气体设为180℃。将成形气体设为30℃。将纺丝盘的转动速度设定为常数10,000rpm。平铺带以22.5cm/min移动。

[0141] 纳米纤维网在带收集器上平铺,具有14cm的平铺距离。纤维尺寸使用扫描电子显微镜法(SEM)从图像中测量,并且纤维经测定具有约平均值=730nm和中值=581nm的平均纤维直径。

[0142] 将通过转轴的中心气体设为30℃,其具有中心向上的气流,并且不进行充电。图16(A)示出纤维网图像,其具有纤维网均匀度指数 $UI=11.2202$ 。纤维丝束出现在纤维网中。

[0143] 在收集器带上具有+50kV和0.6mA的双重高电压充电,在电晕环上具有12kV和0.6mA,并且不具有气体管理,图16(B)示出纤维网均匀度指数为 $UI=7.4186$ 。存在纤维旋转图案的条带,其位于纺丝盘下方的纤维网中心。具有双重充电和气体管理,图17示出纤维网均匀度指数为 $UI=0.66408$ 。

[0144] 实例5

[0145] 使用如图1所示的设备制备连续纤维,其由聚丁烯(PB)均聚物PB0801M制成,该均聚物得自LyondellBasell。使用具有齿轮泵的PRISM挤出机通过供给管将聚合物熔体输送到旋转纺丝盘中。将来自熔体供给导管的纺丝熔体的温度设为210℃。将齿轮泵速度设为约5g/min的熔体进料速率,压力常数为12psi。将盘加热气体设为240℃。将伸展区域加热气体设为110。将成形气体设为30℃。将纺丝盘的转动速度设定为常数10,000rpm。平铺带以22.5cm/min的速度移动。

[0146] 纳米纤维网在带收集器上平铺,具有14cm的平铺距离。纤维尺寸使用扫描电子显微镜法(SEM)从图像中测量,并且纤维经测定具有530nm的平均纤维直径,其中值为481nm。

[0147] 将通过转轴的中心气体设为30℃和2SCFM,并且具有中心向上的气流,不进行充电,图18(A)示出纤维网图像,其具有纤维网均匀度指数 $UI=19.93854$ 。纤维丝束出现在纤维网中。

[0148] 在收集器带上具有+50kV和0.6mA的双重高电压充电,在电晕环上具有-12kV和0.6mA,并且不具有气体管理,图18(B)示出纤维网均匀度指数为 $UI=15.5067$ 。存在纤维旋转图案的条带,其位于纺丝盘下方的纤维网中心。具有双重充电和气体管理,图19(C)示出纤维网均匀度指数为 $UI=0.74313$ 。

[0149] 实例6

[0150] 使用源自ITW Automotive Finishing Group的标准ITW TurboDisk雾化器制备了连续纤维,所述雾化器具有专用的20孔的涡轮盘以及用于高电压和涡轮速度控制的控制机罩。在纺丝工艺期间,使用“脉冲跟踪系统”来保持旋转式雾化器的恒定速度。溶液粘度在25℃为12.5PaS。使用30cm的平坦纺丝盘。使用了12.0%的Mw为约300,000的聚(环氧乙烷)和88.0%的水构成的纺丝溶液。纺丝溶液的流量为200cc/min,并且盘旋转速度为21,000rpm。高电压由主电源电压提供。在这一测试期间高电压以约73kV运行。将成形气体设为25℃。平铺带以20英寸/分钟移动。

[0151] 纤维尺寸从SEM图像中测量,并且纤维经测定具有254nm的平均纤维直径,具有222nm的中值。图20示出纤维网均匀度指数为 $UI=2.02494$ 。

[0152] 在本说明书中,除非在使用情况下另外明确指明或相反指示,在本发明主题的实例被论述或描述为包含、包括、含有、具有某些特征或要素、由某些特征或要素组成或由某些特征或要素构成时,除了明确论述或描述的那些之外,一个或多个特征或要素也可存在于实例中。然而,本发明主题的可供选择的实例可被论述或描述为基本上由某些特征或要素组成,其中将实质性改变工作原理或实例的区分特性的实例特征或要素不存在于本文中。本发明主题的另一个可供选择的实例可被论述或描述为由某些特征或要素组成,在所述实例或其非本质变型中,仅存在所具体论述或描述的特征或要素。

[0153] 凡在本文中给出或确定某一数值范围之处,所述范围包括其端点,以及位于所述范围内的所有单独整数和分数,并且还包含由其中这些端点和内部整数及分数的所有各种可能组合形成的每一个较窄范围,以在相同程度的所述范围内形成更大数值群的子群,如同明确给出了这些较窄范围中的每一个一样。当本文的数值范围被表述成大于指定值时,所述范围仍然是有限的,并且被本文所述的发明上下文内可操作的值限定其上限。当本文所述的数值范围被表述成小于指定值时,所述范围仍然被非零值限定其下限。

[0154] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或有相反指明,否则,

[0155] (a) 化合物、单体、低聚物、聚合物和/或其它化学材料的列表除了成员中任一种和/或它们的相应衍生物中任一种的两种或更多种的混合物之外,还包括列表中成员的衍生物;

[0156] (b) 本文给出的数量、尺寸、范围、配方、参数、以及其他量和特性,尤其是当用术语“约”修饰时,可以但不必是精确的,并且还可为近似和/或大于或小于(如所期望的)所述的,在本发明的上下文中,表达公差、转换因子、数值修约、测量误差等,以及包含在其以外的那些值的所述值中具有与所述值相当的实用性和/或可操作性;

[0157] (c) 术语“基本上”定义为意指:如果将参数描述为在指定条件或指定值下“基本上”,则该参数的条件或数值虽然不同于指定条件或值,但是不影响本发明的功能,将认为它们在指定条件或值下,在参数描述的范围为“基本上”。

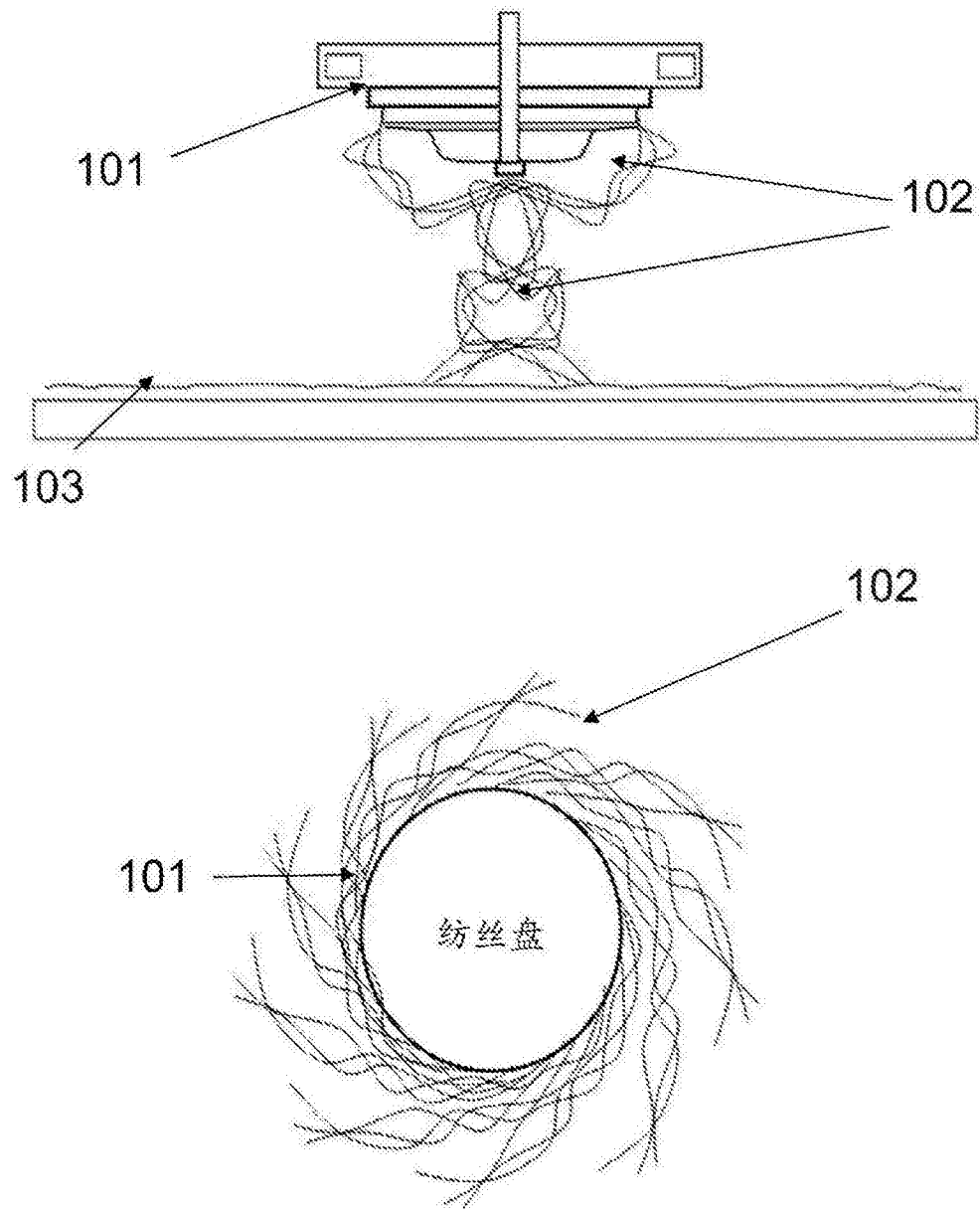


图1

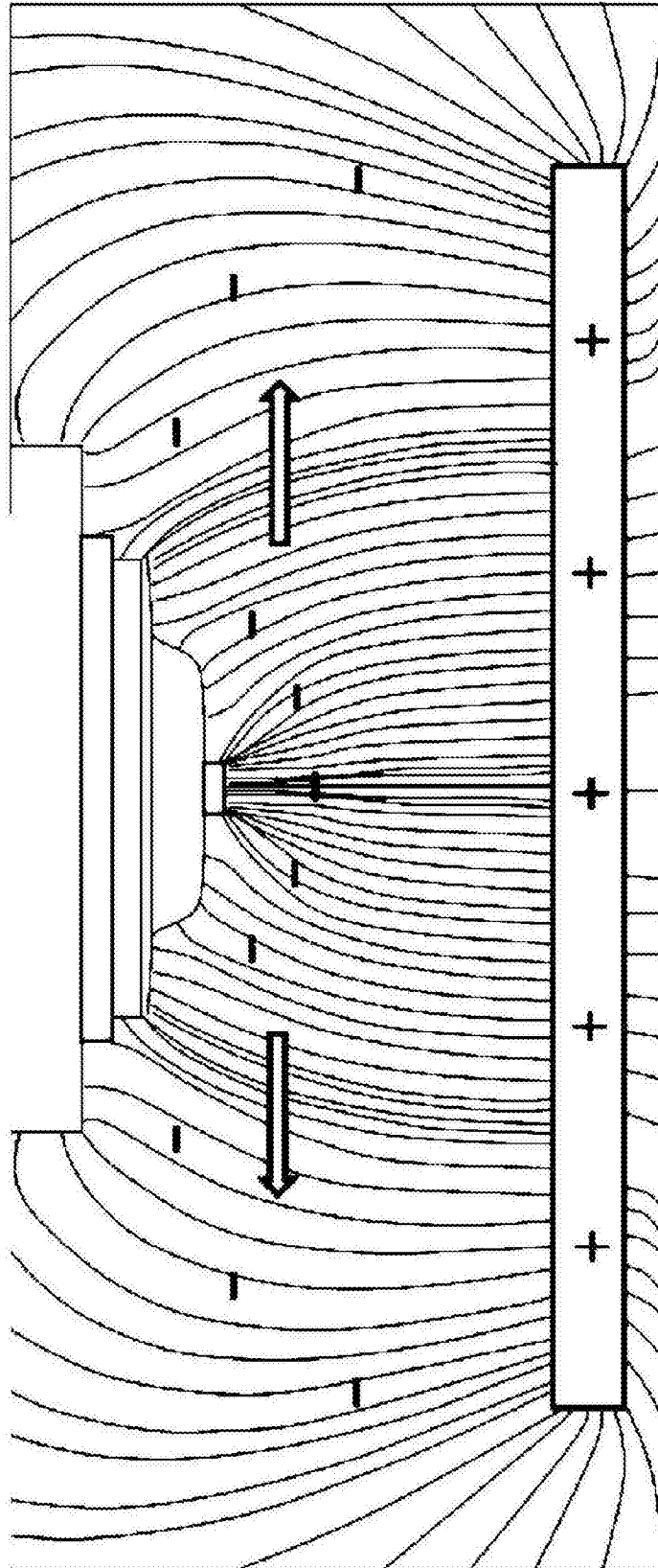


图3

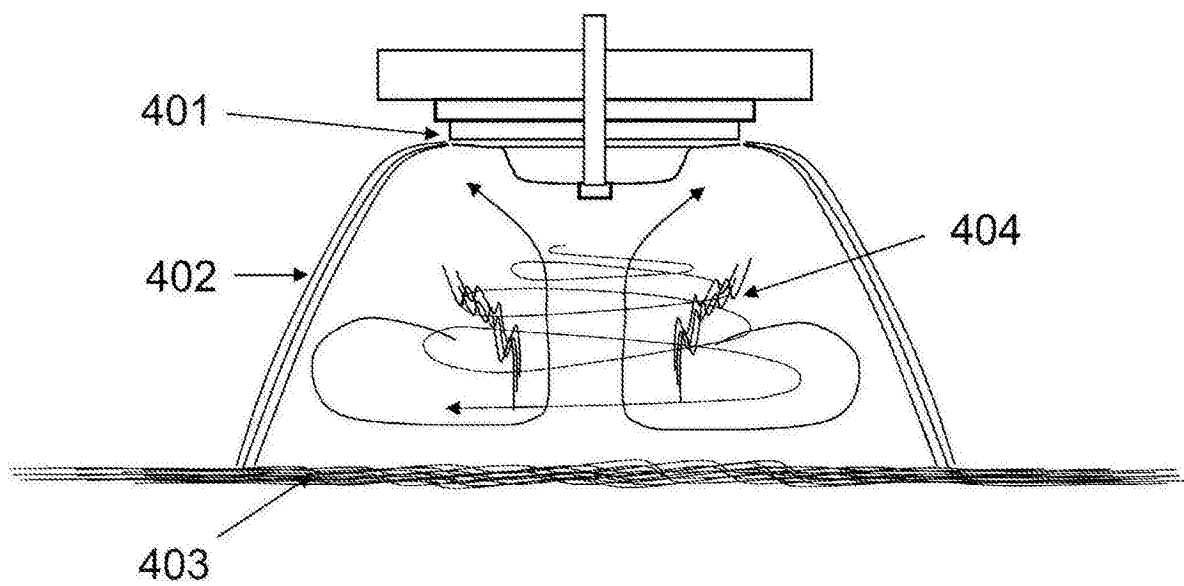


图4

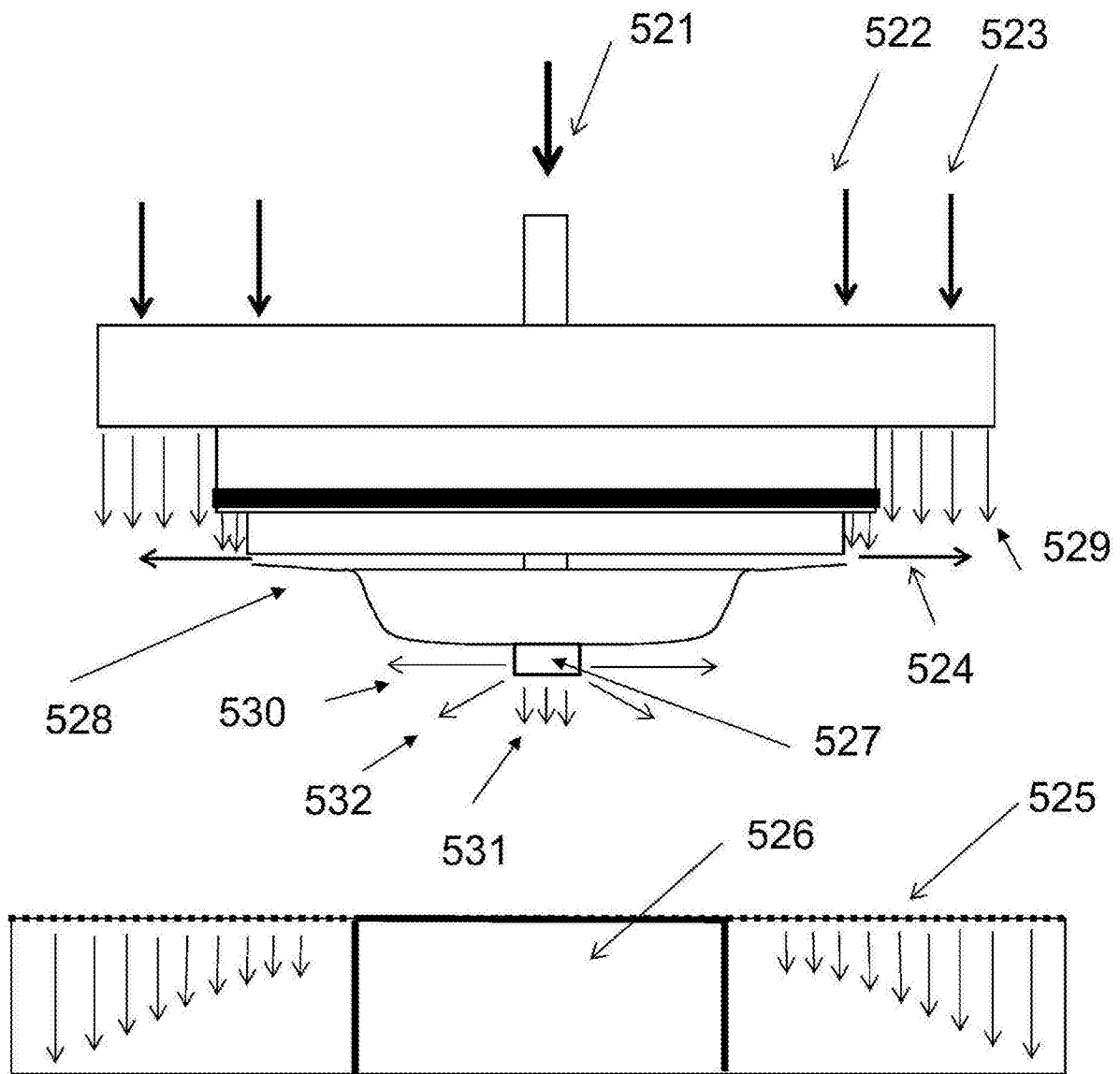


图5

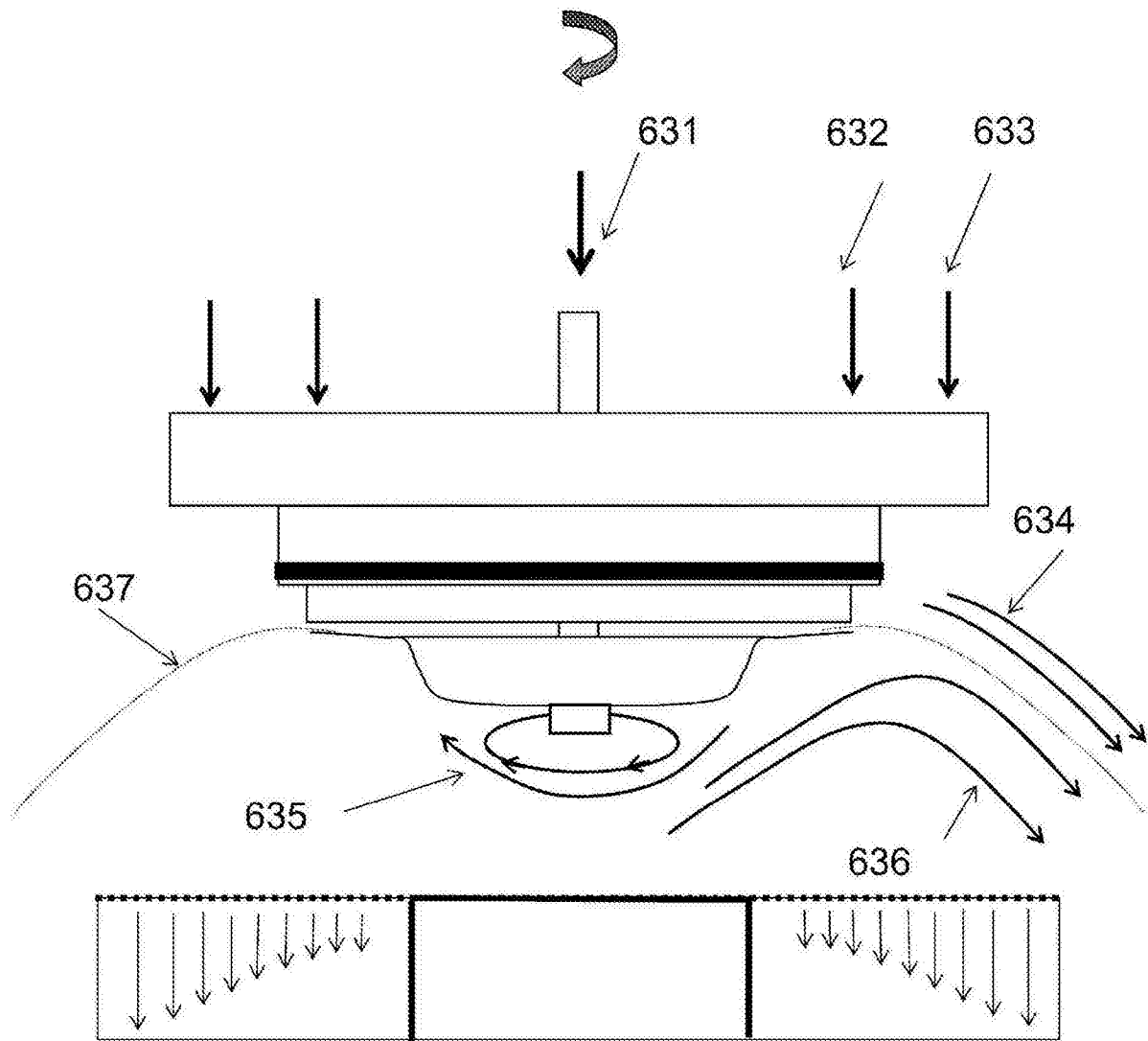


图6

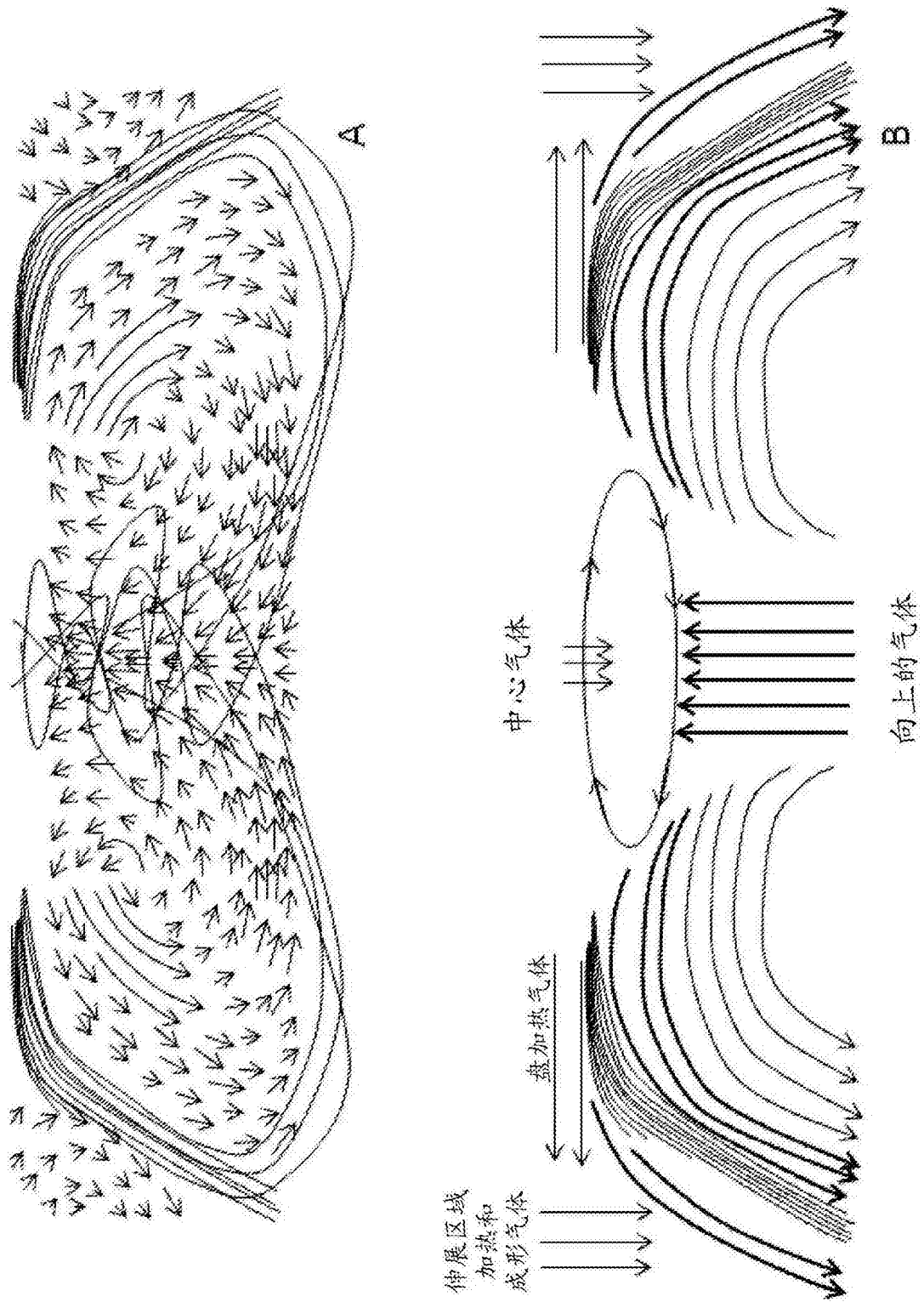


图7

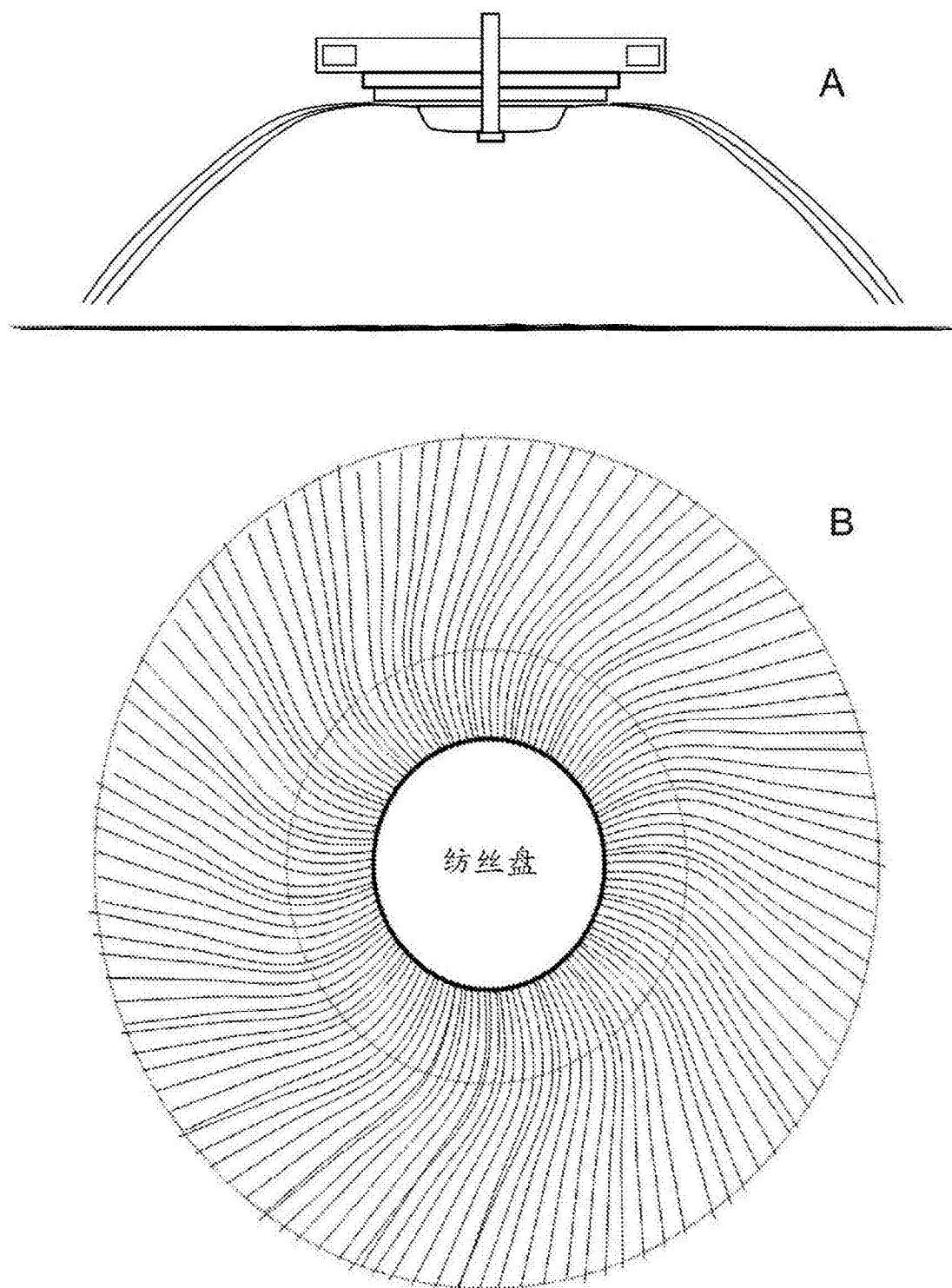


图8

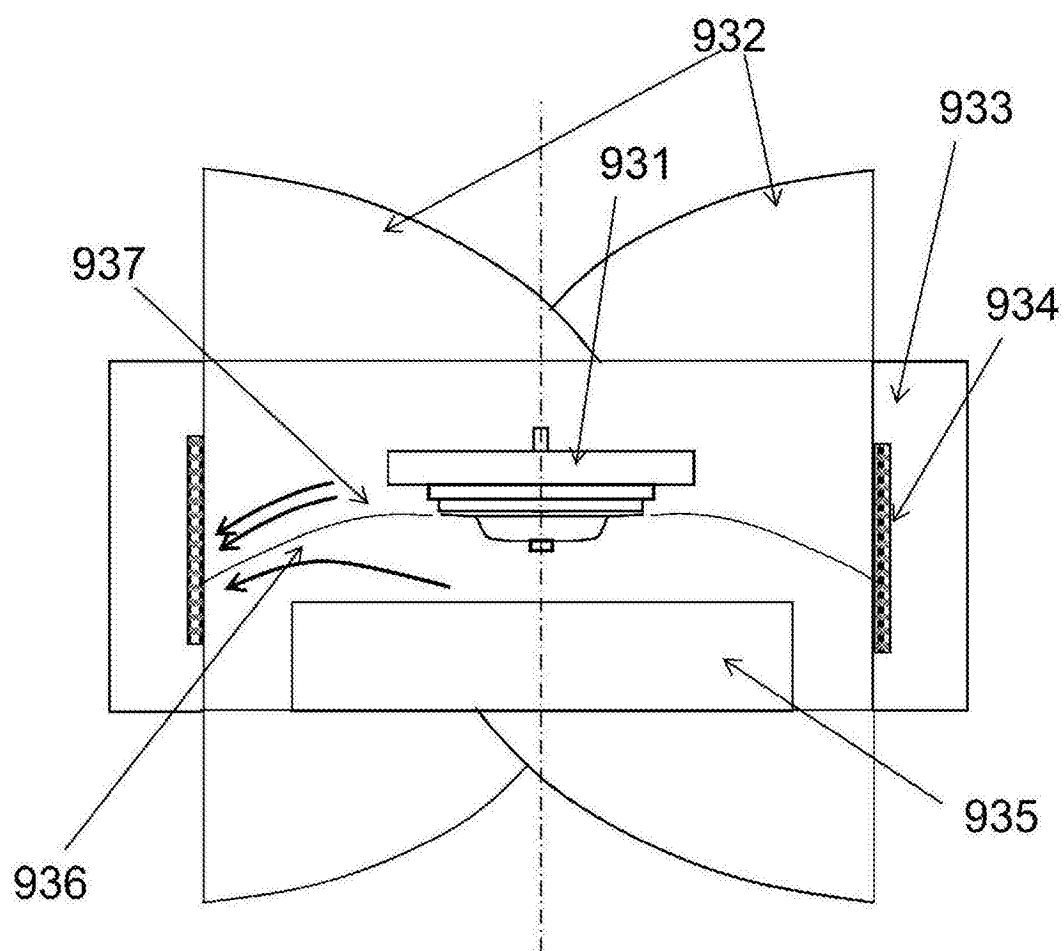


图9

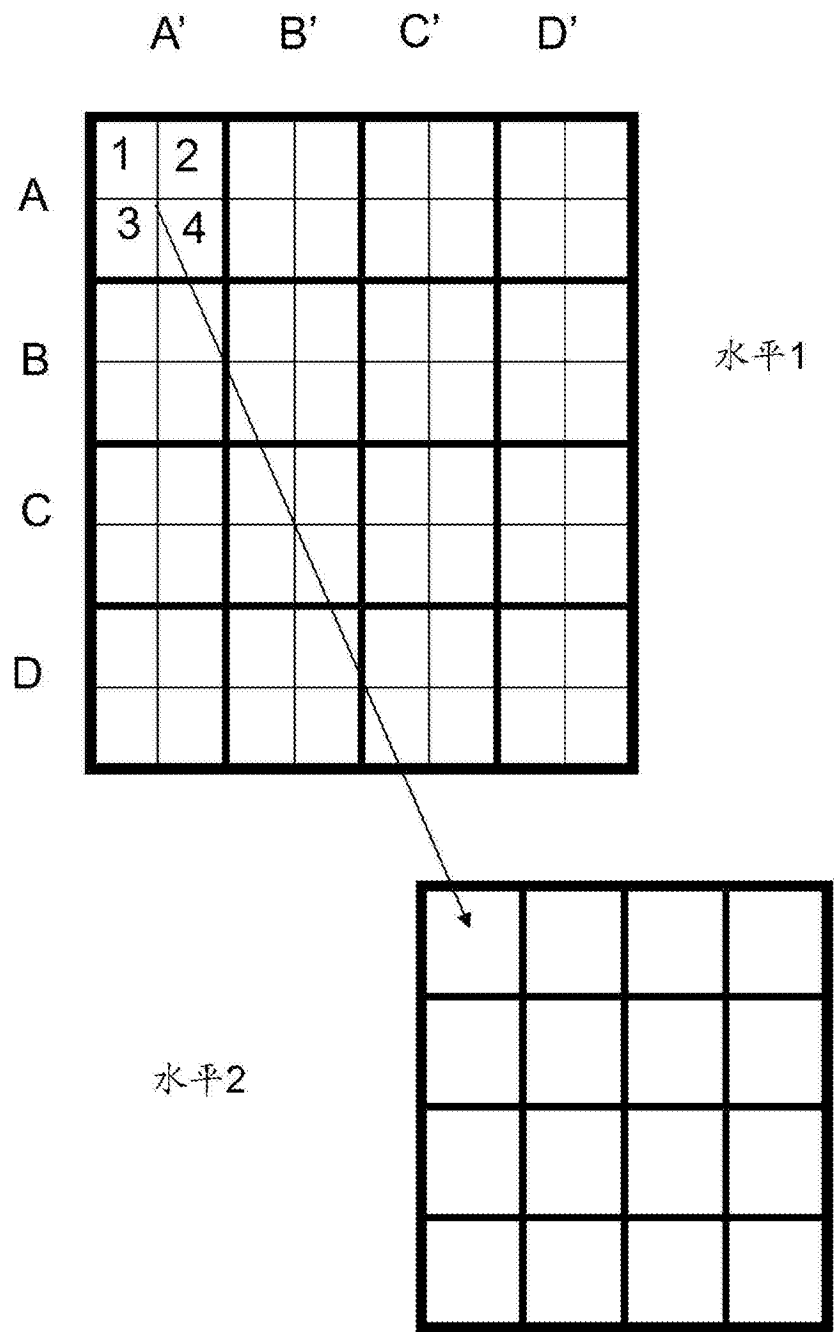


图10

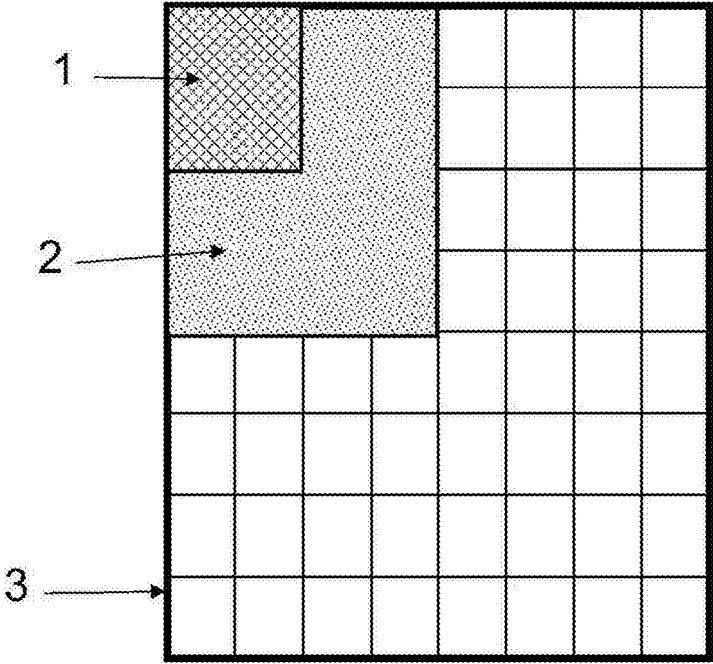


图11

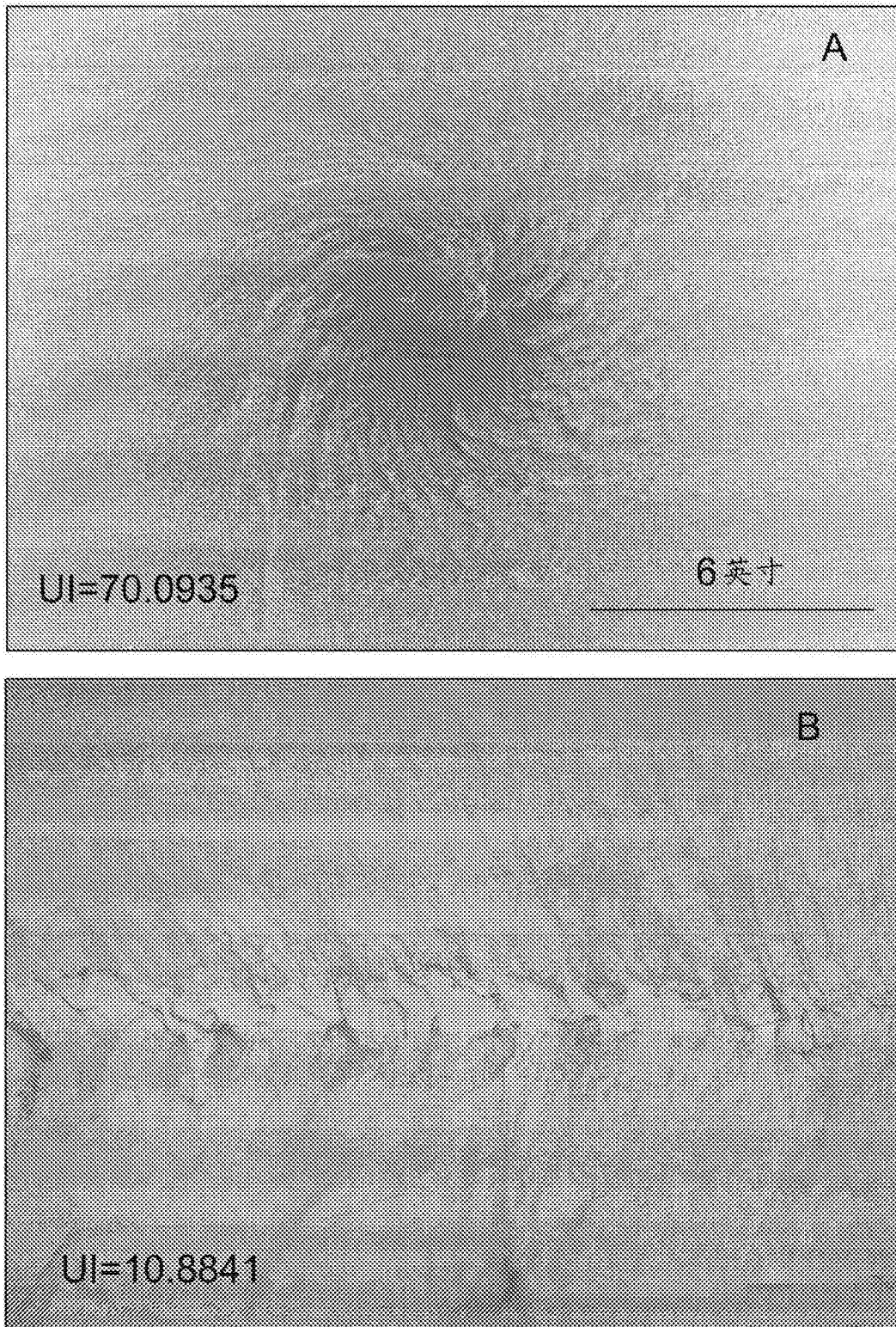


图12

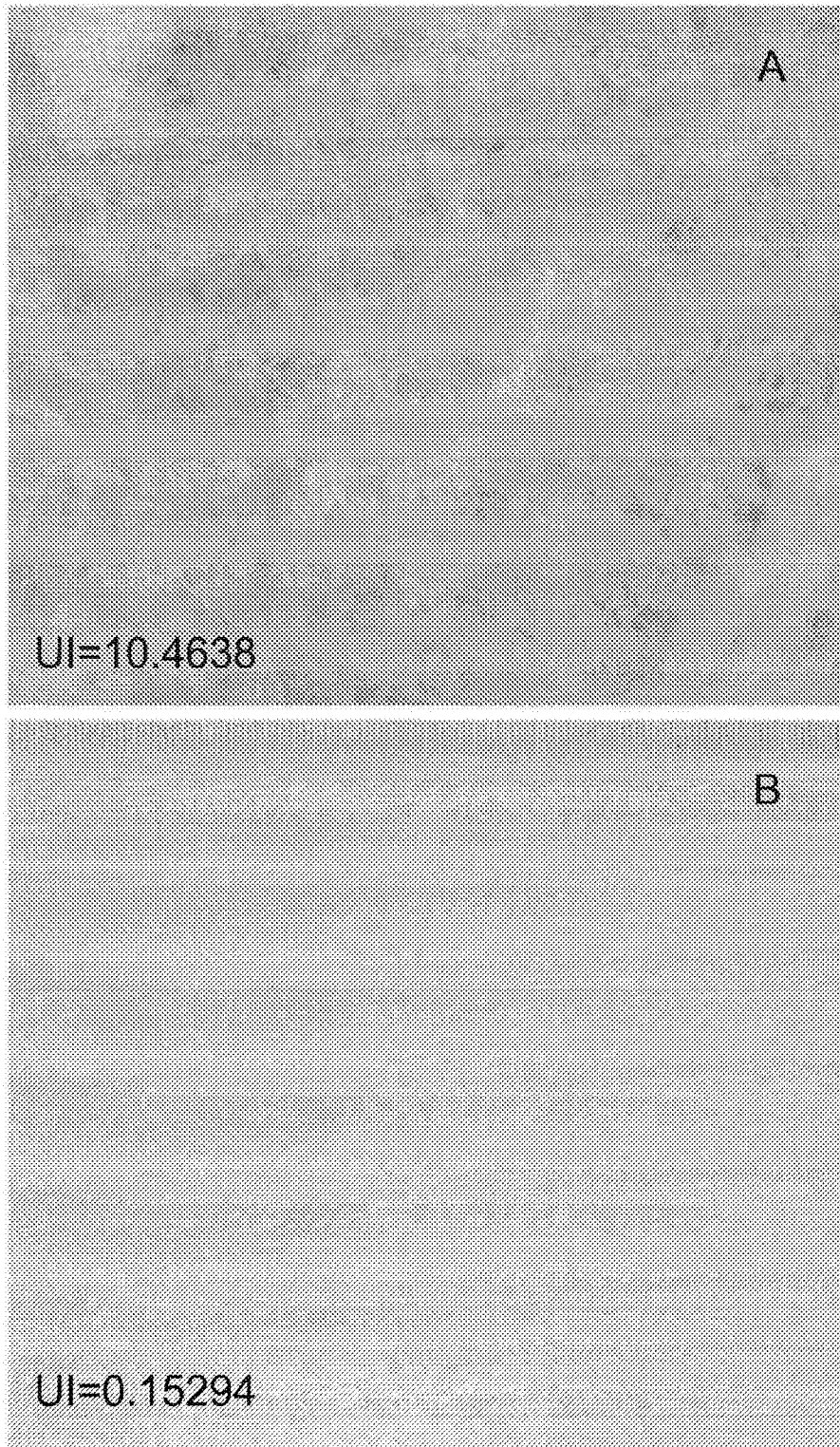


图13

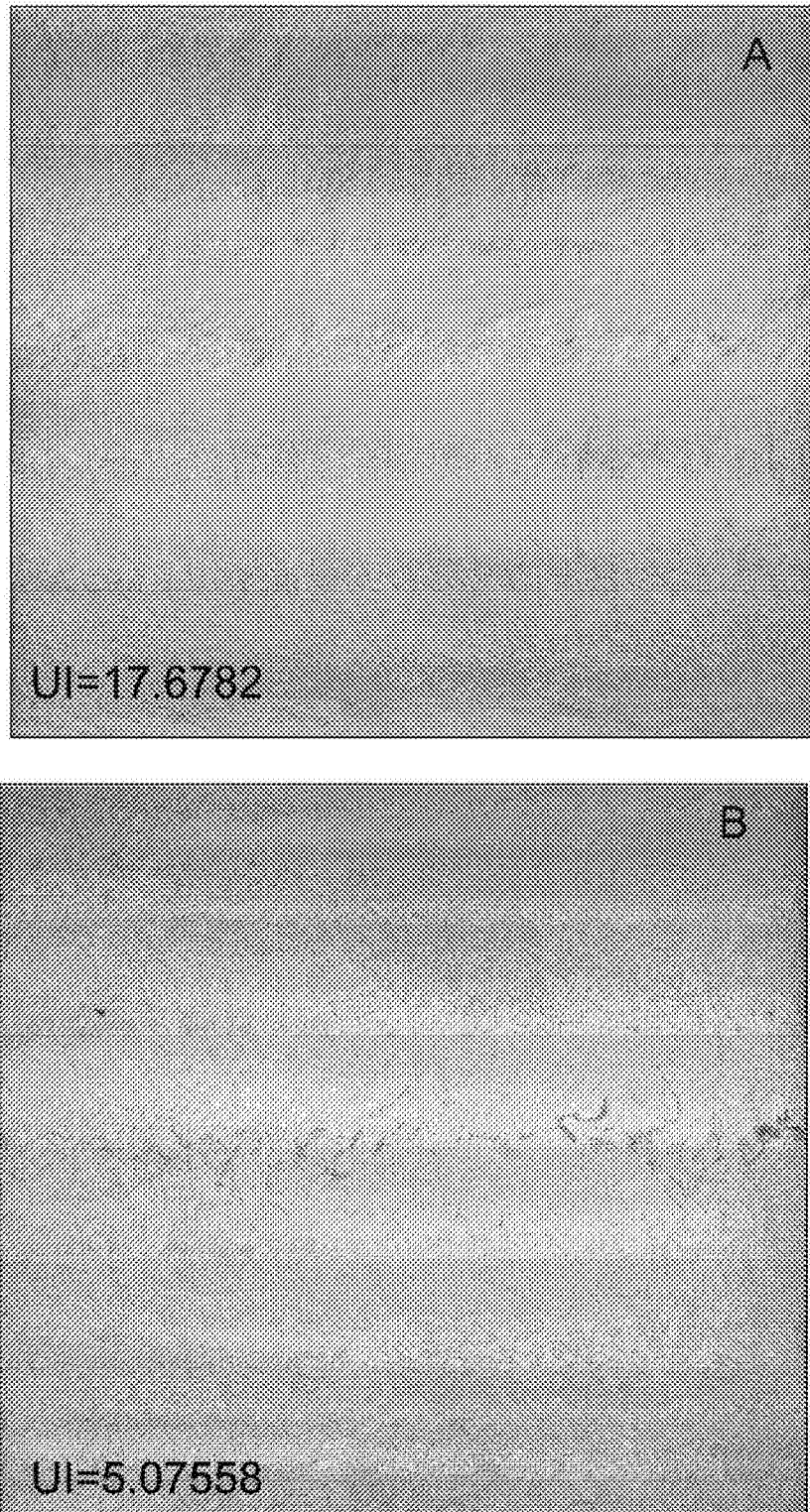


图14

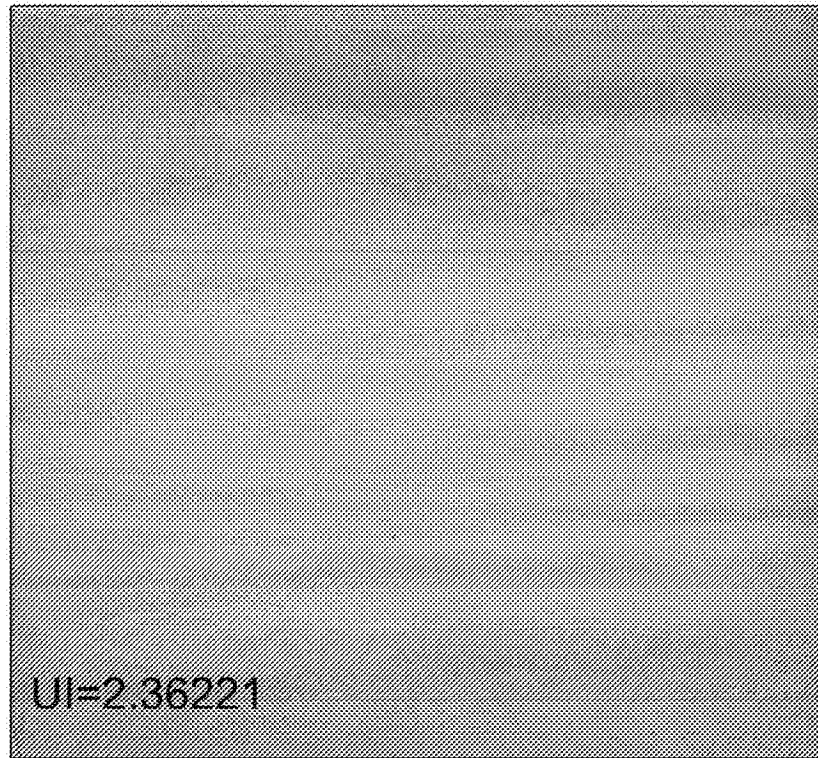


图15

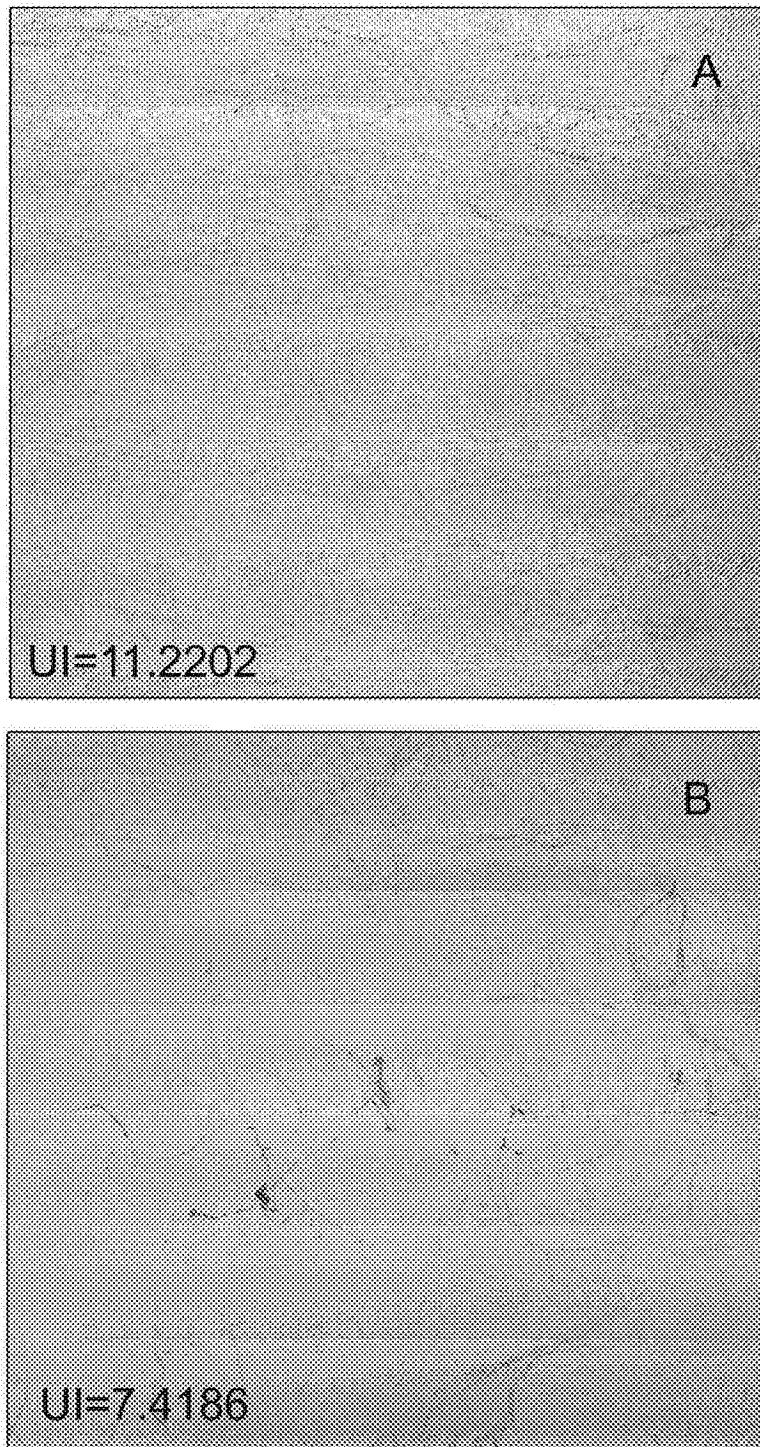


图16

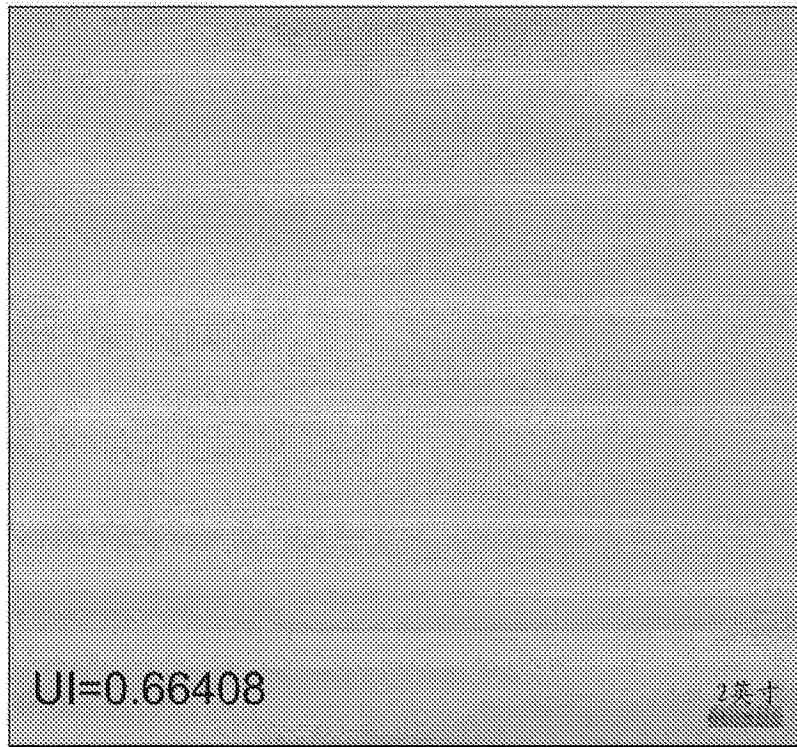


图17

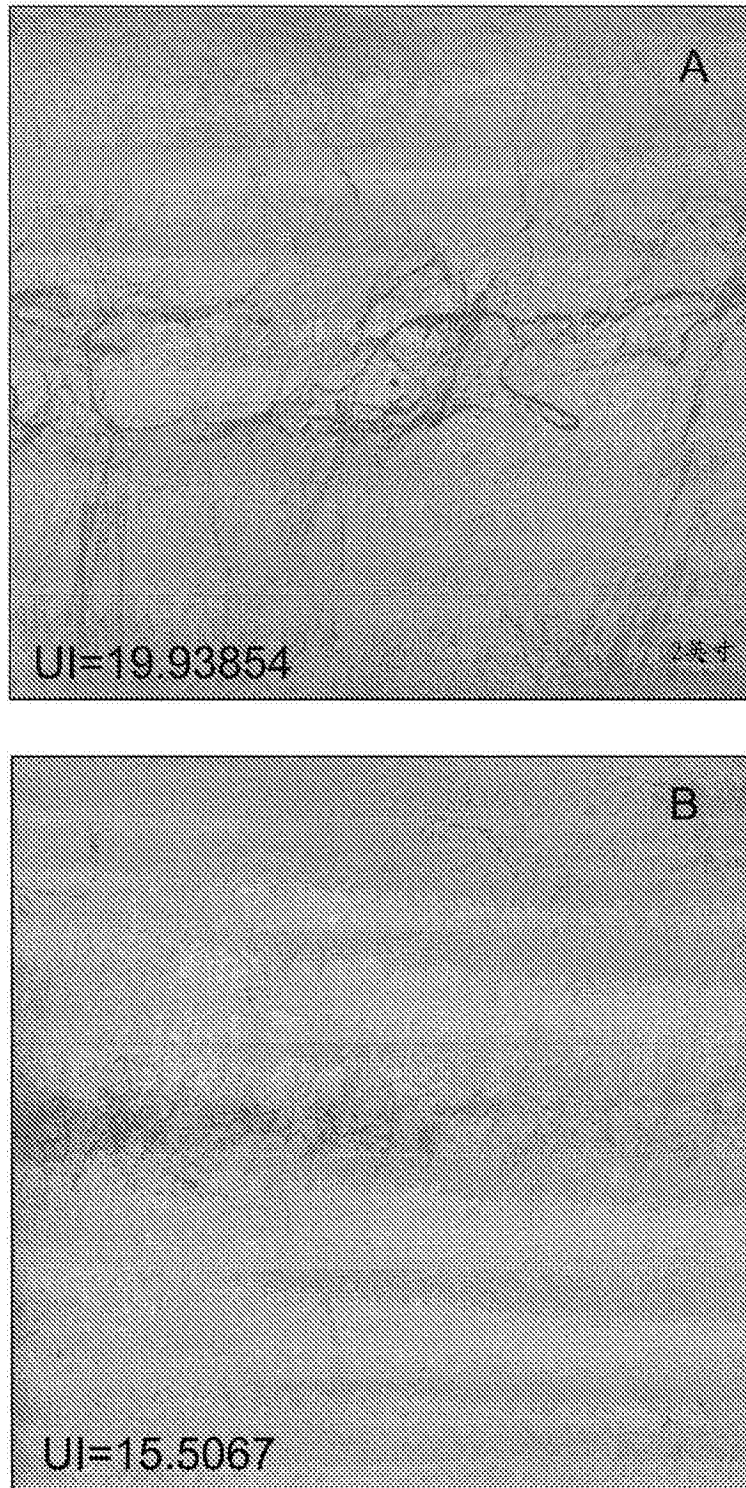


图18

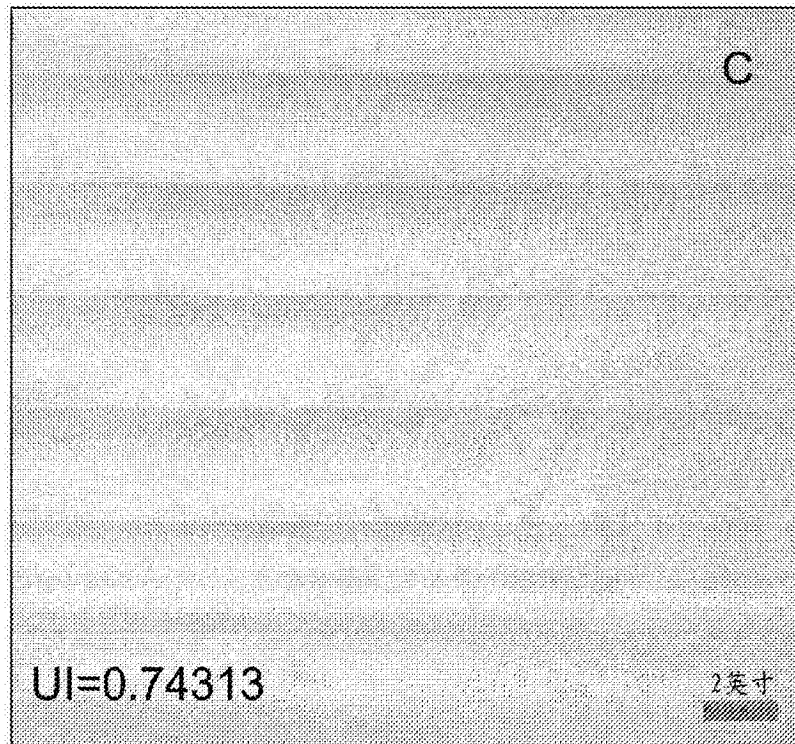


图19

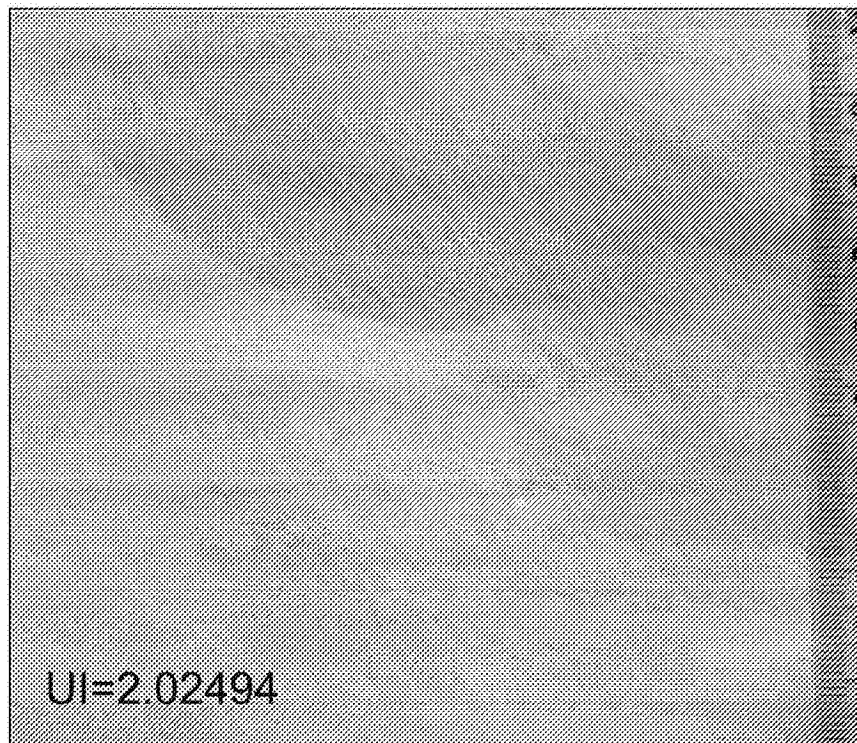


图20