



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101142345 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200580048660.6

(22) 申请日 2005.12.27

(30) 优先权数据

11/023,067 2004.12.27 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.08.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/047396 2005.12.27

(87) PCT申请的公布数据

W02006/071977 EN 2006.07.06

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·A·布赖纳 J·E·阿曼特罗特

B·S·约翰逊

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 曹若 杨松龄

(51) Int. Cl.

D01D 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1511200 A, 2004.07.07, 权利要求1.

CN 1537981 A, 2004.10.20, 全文.

US 2002/0089094 A1, 2002.07.11, 全文.

US 6110590 A, 2000.08.29, 全文.

US 5227172 A, 1993.07.13, 全文.

US 2002/0117770 A1, 2002.08.29, 全文.

审查员 李媛

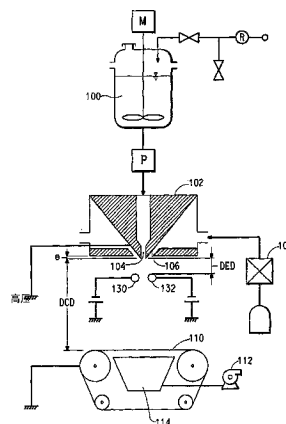
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

改进的电吹网状物形成工艺

(57) 摘要

提供一种用于形成纳米纤维的纤维网的改进的电吹工艺,其中聚物流借助向前的气流从喷丝头中的纺丝喷嘴喷出,聚物流通过电极以及所得到的纳米纤维网收集在收集器上。所述工艺包括把高电压施加到所述电极上,以及使喷丝头接地,使得电场在所述喷丝头和所述具有足够强度的电极之间产生,从而当聚合物从纺丝喷嘴中喷出时把所述电荷赋予给聚物流。



1. 用于形成纤维网的电吹工艺,包括:
 - (a) 从喷丝头的纺丝喷嘴中排出聚物流;
 - (b) 使聚物流通过施加电压的电极,喷丝头是基本接地的,使得电场在所述喷丝头和具有足够强度的所述电极之间被产生,从而当聚物流从纺丝喷嘴中喷出时把电荷赋予给聚物流;以及
 - (c) 在收集器上收集由带电聚物流形成的纳米纤维,作为纤维网。
2. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述聚物流是聚合物溶液流。
3. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述聚物流是熔融聚物流。
4. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述聚物流是导电的。
5. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述收集器是基本接地的,第二电场产生在所述收集器和所述电极之间,所述电极和所述收集器之间产生的电压差低于所述喷丝头和所述电极之间的电压差。
6. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述喷丝头和所述电极之间的电压差在 1 到 100kV 之间。
7. 如权利要求 6 所述的工艺,其中所述喷丝头和所述电极之间的电压差在 2 到 50kV 之间。
8. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述聚物流是带负电的。
9. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述聚物流是带正电的。
10. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述聚物流以每孔通过量 0.1cc/min 到 15cc/min 从纺丝喷嘴中排出。
11. 如权利要求 1 所述的工艺,其中所述电极被定位在距纺丝喷嘴的出口 0.01cm 到 100cm 的距离。
12. 一种纤维纺丝装置,包括:

连接到喷丝头入口侧面的聚合物供应槽,该喷丝头具有设置在其内部的聚合物流道,所述聚合物流道通过至少一个纺丝喷嘴从所述喷丝头出来,所述喷丝头是基本接地的;

向前的气体喷嘴,具有和纺丝喷嘴相邻设置并且朝向该纺丝喷嘴的出口,所述的纺丝喷嘴延伸超过所述气体喷嘴的出口;

至少一个电极,设置在所述气体喷嘴的下游,但是位于通过所述气体喷嘴的方向建立的气流通道的外侧,使得电场在所述喷丝头和具有足够强度的所述电极之间被产生,从而当聚物流从纺丝喷嘴中喷出时把电荷赋予给聚物流;以及

一纤维收集器,设置在所述纺丝喷嘴的下游;

其中所述喷丝头,所述电极以及所述纤维收集器各自连接到含有高压供电的电路,使得它们各自可单独地被充电到一电压。
13. 如权利要求 12 所述的纤维纺丝装置,其中所述聚合物供应槽是用于聚合物溶液的储存罐。
14. 如权利要求 12 所述的纤维纺丝装置,其中所述聚合物供应槽是用于熔融聚合物的熔融挤出机。
15. 如权利要求 12 所述的纤维纺丝装置,其中所述气体喷嘴是环绕所述纺丝喷嘴的圆周形切口。

16. 如权利要求 12 所述的纤维纺丝装置,其中所述喷丝头是具有角形末端的柱,所述聚物流道包括形成纺丝喷嘴的线性排列的毛细管,所述纺丝喷嘴在所述角形末端离开所述喷丝头,所述向前的气体喷嘴是沿着所述线性排列长度延伸的切口,所述切口形成于所述角形末端和位于所述角形末端任一侧的细长刀刃之间,所述电极包括沿着所述喷丝头长度延伸的两个棒。

改进的电吹网状物形成工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成纤维网的工艺,其中聚合物流通过纺丝喷嘴被纺制进入到具有足够强度的电场中,该电场可在聚合物上赋予电荷,并且工艺中向前的气流辅助把聚合物从纺丝喷嘴运走。

背景技术

[0002] PCT 公布 no. W003/080905A 公开了一种用于生产纳米纤维网的装置和方法。所述方法包括把聚合物溶液提供给纺丝喷嘴,其中高电压被施加到该纺丝喷嘴,同时压缩气体在聚合物溶液喷出喷嘴时在向前的气流中包围聚合物溶液,并且把得到的纳米纤维网收集到接地的抽气收集器上。

[0003] 在 PCT 公布 no. W003/080905A 公开的工艺中存在多个缺点,尤其是当该工艺被大规模实施时。其中一个缺点是:纺丝喷嘴,和喷嘴是一组件的喷丝头以及纺丝组合,以及所有与上游溶液设备相连的组件在纺丝工艺期间必须维持在高电压。因为聚合物溶液是导电的,所有和聚合物溶液相接触的设备都被赋予高电压,如果驱动聚合物溶液泵的电机和齿轮箱没有和泵绝缘,则会发生短路,这将把纺丝组合的电压减小到一水平,该水平不足以产生在聚合物溶液上赋予电荷的所需要的电场。

[0004] 现有技术工艺的另一个缺点是:工艺溶液和/或溶剂供应必须被物理中断以便与工艺过程中的高压绝缘。否则,溶液和/或溶剂供应系统将会在纺丝组合外接地,并且消除了在聚合物溶液上赋予电荷所必需的高压电场。

[0005] 此外,为了正确和安全的操作所有和带电聚合物溶液接触的设备都必须电绝缘。该绝缘要求很难完成,这是因为其包括较大的设备,例如纺丝组合,传输线(transfer line),计量泵,溶液储存罐,泵以及控制设备和仪器,例如压力和温度计。另一个困难是:设计仪器和在对地高压下可操作的工艺变量通信系统是很麻烦的。另外,处在高压下的所有暴露的尖角或拐角必须是圆的,否则,它们将在这些可能放电的位置产生强电场。尖角/拐角的电势源包括螺栓,角铁等。此外,高压将会把危险带给在维持正在进行的生产工艺过程中的维护带电设备线路的人,正在被加工的聚合物溶液和溶剂常常是易燃的,由于高压的存在将加剧产生潜在的危险。

[0006] 现有技术的另一个缺点是必须使用非常高的电压。为了给聚合物赋予电荷,需要足够强度的电场。由于纺丝喷嘴和收集器之间存在的距离,因此用高压来维持所述电场。本发明的一个目的是降低所使用的电场。

[0007] 同样的,现有技术的另一个缺点是纺丝喷嘴到收集器之间的距离与施加电压的关联。在前述工艺过程中,有可能根据需要来改变纺丝喷嘴和收集器之间存在的距离(或者冲模到收集器的距离;“DCD”)。然而,在纺丝喷嘴和收集器之间产生的电场也随该距离的变化而变化。这需要改变施加的电压大小来维持电场的恒定。因此,本发明的另一个目的是消除纺丝喷嘴到收集器之间的距离与电场间的关联。

发明内容

[0008] 本发明的第一实施例涉及一种用于形成纤维网的电吹工艺,包括使赋予电荷的聚合物流从喷丝头的纺丝喷嘴中排出,使聚合物流经过一被施加电压的电极,其中所述喷丝头是基本接地的,这样在喷丝头和具有足够强度的电极之间产生一电场,从而当所述聚合物流从纺丝喷嘴排出时该电场把所述电荷赋予给该聚合物流,并且在收集器上以纤维网的形式收集由带电的聚合物流形成的纳米纤维。

[0009] 本发明的第二实施例是纤维纺丝装置,包括连接到喷丝头的入口侧的聚合物供应槽,该喷丝头具有设置在其内部的聚合物流道,所述聚合物流道通过至少一个纺丝喷嘴离开所述喷丝头,向前到具有邻近和朝向纺丝喷嘴的气体喷嘴,所述纺丝喷嘴延伸超过所述气体喷嘴的出口,至少一个电极设置在所述气体喷嘴的下游,但是在由所述气流喷嘴的方向建立的气流通道的外侧,并且纤维收集器设置在所述纺丝喷嘴的下游,其中所述喷丝头,所述电极以及所述纤维收集器各自电连接到含有高电压供应的电路,从而它们各自能够单独地被充电到一电压。

[0010] 定义

[0011] 本文中的术语“电吹”和“电吹纺丝”可互换地指一种用于形成纤维网的工艺,通过该工艺,通常朝着收集器引导向前的气流,聚合物流从纺丝喷嘴注入到气流中,进而形成收集在收集器上的纤维网,其中在纺丝喷嘴和电极之间维持一电压差,并且该电压差具有足够的强度从而在聚合物从纺丝喷嘴喷出时把电荷赋予给聚合物。

[0012] 术语“纳米纤维”指直径小于 1,000 纳米的纤维。

附图说明

[0013] 图 1 是现有技术的电吹装置的示意图;以及

[0014] 图 2 是本发明的装置和工艺的示意图。

具体实施方式

[0015] 下面根据附图所示的例子对本发明目前优选的实施例进行详细地描述。在整个图中,相同的附图标记用于标注相同的元件。

[0016] 用于形成纤维网的电吹工艺和装置在 PCT 公布 W003/080905A(图 1) 中被公开,其相应于 2003 年 11 月 19 日申请的美国申请号 No. 10/477,882,其作为参考被全文引入。如前文所述,此工艺存在很多缺点。

[0017] 在本发明的工艺中,参照图 2,根据本发明的一个实施例,包括聚合物和溶剂,或熔融聚合物的聚合物流从储存罐供应,或者在熔融聚合物情况下从挤压机 100 供应到位于喷丝头 102 中的纺丝喷嘴 104(也称作冲模),聚合物通过所述喷丝头排出。当聚合物流从喷丝头 102 排出时其穿过在喷丝头 102 和电极 130 和 132 之间产生的电场。在气体温度控制器 108 中可以选择地被加热或冷却的压缩空气从设置于纺丝喷嘴 104 附近或周围的气体喷嘴 106 中排出。该气体通常沿聚合物流流动的方向在向前的气流中被引导,该向前气流使新喷出的聚合物流向前并且辅助纤维网的形成。

[0018] 然而不希望被理论所束缚,一般认为向前的气流在从聚合物流中抽出纤维的初始阶段中提供主要的向前力,在聚合物溶液的情况下,所述气流同时沿着各个纤维表面剥去

大量边界层,进而在纤维网的形成期间大大提高了聚合物溶液中溶剂在气态形式下的扩散率。

[0019] 某种程度上,环绕聚物流的局部电场具有足够的强度以使电场力成为主导牵伸力,该力最终从聚物流中抽出直径在数百纳米或更短的单根纤维。

[0020] 一般认为纺丝喷嘴 104 的末端,也称作“冲模末端”的角状几何外形在环绕该末端的三维空间中产生一强电场,该电场把电荷赋予给聚物流。该纺丝喷嘴可以是具有任何所希望的横截面形状的毛细管的形式,或者线型排列的这样的毛细管。在冲模末端是含有线型毛细管排列的纺丝喷嘴的多角柱实施例中,向前的气流在喷丝头 102 的各个侧面上从气体喷嘴 106 中喷出。气体喷嘴 106 是以切口的形式形成在细长的刀刃和喷丝头 102 之间,其中沿线型毛细管排列的长度在喷丝头 102 的任一侧面上各有一个细长刀刃。另一方面,在冲模末端是单个毛细管的形式实施例中,气体喷嘴 106 可以是环绕喷丝头 102 的圆周切口形式。气体喷嘴 106 通常沿聚物流流动的方向指向纺丝喷嘴。角型冲模末端,以及纺丝喷嘴,因此定位为使其延伸超过喷丝头端部和气体喷嘴-距离“e”(图 2)。一般认为与在聚物流上的电荷结合的所述电场提供了辅展力,该力作用在纤维上以及作用在形成在其中的小纤维上,使得纤维网更好地分散并且在收集器的收集表面上提供非常均匀的纤维网沉积。

[0021] 优选地,聚合物溶液是导电的。在本发明中使用的聚合物例子可以包括聚酰亚胺,尼龙,聚芳酰胺,聚苯并咪唑,聚醚酰亚胺,聚丙烯腈,PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯),聚丙烯,聚苯胺,聚环氧乙烷,PEN(萘二甲酸乙二醇酯),PBT(聚丁烯对苯二酸酯),SBR(苯乙烯丁二烯橡胶),聚苯乙烯,PVC(聚氯乙烯),聚乙烯醇,PVDF(聚偏二氟乙烯),聚乙烯醇缩丁醛以及它们的共聚物或衍生复合物。聚合物溶液通过选择适于溶解聚合物的溶剂来制备。聚合物溶液可以与添加剂相混合,添加剂包括任何可与相应聚合物兼容的树脂,增塑剂,紫外线稳定剂,交联剂,固化剂,反应引发剂,电掺杂剂等。任何已知的适用于传统电纺工艺的聚合物溶液在本发明的工艺中也可以使用。

[0022] 在本发明的另一实施例中,供给到纺丝组合并且通过喷丝头中的纺丝喷嘴排出的聚物流是熔融聚合物。任何已知的适用于熔融电纺工艺的聚合物都能以熔融聚合物形式在所述工艺中使用。

[0023] 工艺中适用的熔融聚合物和聚合物溶剂组合公布于 Z. M. Huang 等在 Composite Science and Technology 第 63 卷 (2003) 2226-2230 页,在此引用其文章内容作为参考。

[0024] 优选地,聚合物排出压约为 $0.01\text{kg}/\text{cm}^2$ 到约 $200\text{kg}/\text{cm}^2$,更优选约为 $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 到 $20\text{kg}/\text{cm}^2$,并且聚物流每孔的通过量大约为 $0.1\text{cc}/\text{min}$ 到 $15\text{cc}/\text{min}$ 。

[0025] 优选地,从空气喷嘴 106 排出的压缩空气的流速约在 10 到 20,000m/min 之间,更优选的约在 100 到 3000m/min 之间。

[0026] 聚物流从纺丝喷嘴 104 排出后,经过电极 130 和 132,如图 2 所示。这些电极可结合成环状电极的一个单元或作为棒保持分离。环状电极能够适用于一个或多个纺丝喷嘴,而基本延伸至纺丝柱和/或毛细管列整个长度的棒状电极能够适用于含线性排列的纺丝喷嘴的柱。所述电极设置于气体喷嘴建立的气流通道外侧,以使其不与向前气流或聚物流发生干涉。纺丝喷嘴和电极(也称作“冲模到电极的距离”或“DED”)之间的距离约为 0.01 到 100cm,更优选为 0.1 到 25cm。在距离“e”内(图 2),电极也可以设置在纺丝喷嘴

和喷丝头之间,其中从纺丝喷嘴到收集器的距离小于电极到收集器的距离。然而,该实施例提供了比电极设置在纺丝喷嘴下游的实施例效果差的电场。

[0027] 本发明的工艺避免了保养纺丝组合的需要,包括喷丝头,以及如上所述的所有其它处在高压下的上游设备。通过把电压施加到电极,纺丝组合和喷丝头可以接地或基本接地。“基本接地”意味着喷丝头优选保持在低电压水平,也就是约 -100V 到 $+100\text{V}$ 之间。然而,也可以理解喷丝头可以具有相当高的电压,只要电极电压能够维持电极和喷丝头之间所希望的电压差即可。这个电压差相对于地电位来说可具有正或负极性。在一个实施例中,喷丝头和电极可以具有相同的电压但极性相反。电极和喷丝头之间的电压差约在 1 到 100kV 之间,甚至在约 2 到 50kV 之间,甚至低至约 2 到 30kV 之间。

[0028] 位于喷丝头 102 下面一段距离的是用于收集生产的纤维网的收集器。在图 2 中,收集器包括纤维网被收集在其上的移动的带 110,还可包括在所述移动带上移动的多孔纤维稀松布,由本发明工艺形成的纤维网沉积在所述稀松布上。带 110 优选地由多孔材料制得,例如金属滤网,因此从吹风机 112 的入口通过真空室 114 可从所述传送带下面抽真空。在本发明的这个实施例中,收集带是接地的。在收集带充分接地的实施例中,在收集器和电极之间会产生第二电场,使得电极和收集器之间电压差低于喷丝头和电极之间的电压差。收集的纳米纤维的纤维网被输送到附图未标示出的卷取棍。

[0029] 已经发现,喷丝头和收集器表面之间的距离(也称作“冲模到收集器的距离”或“DCD”;如图 2 所示)约在 1 到 200cm 之间,更优选的范围约在 10 到 50cm 之间。

[0030] 另外还发现当纺丝喷嘴末端或冲模末端突出喷丝头的距离为 e (图 2)时,这使喷嘴和收集器表面之间的距离小于喷丝头和收集器表面之间的距离,从而获得了更均匀的电场。不希望被理论所束缚,相信这种结果是因为突出的纺丝喷嘴在富集电场的空间中形成尖缘或尖点。

[0031] 实施例

[0032] 实施例 1

[0033] 使用从密苏里州 Sigma-Aldrich, St Louis 购买的,粘度平均分子量 (M_v) $\sim 300,000$ 的聚(氧化乙烯)(PEO)M0 在去离子水中溶解以制得重量百分比为 10% 的 PEO 溶液。使用从 VWR 科技产品(VWR 国际公司 West Chester,宾夕法尼亚州)购买的 VWR 数字电导计测量该溶液所得电导率为 47 微西门子/厘米。所述溶液从含有规格 26 的钝化注射针的单孔电吹装置喷出,所述注射针位于同心推进喷气器内。所述针的末端伸出纺丝组合主体的导电面以下 2.5mm 。纺丝组合主体和纺丝喷射孔通过电流表电接地。PEO 溶液被导引通过施加了高电压的环行电极。工艺条件列于下表。

[0034] 通过本发明的工艺形成 PEO 纤维的收集于接地的导电表面上并且在扫描电子显微镜下进行分析。纤维直径的范围约为 91 到 730 纳米。纤维平均直径目测估算约为 300 纳米。

[0035] 实施例 2

[0036] 除了使用更小内径的电极,且该电极更靠近冲模末端以及对该电极施加更低的电压以外,其余工艺流程按照实施例 1 进行。工艺条件列于下表。测定的纤维直径的范围约为 230 到 880 纳米,估算平均直径约为 400 纳米。

[0037] 实施例 2 中生产的纤维和实施例 1 制备的纤维尺寸相似。实施例 2 中的工艺流程

表明,通过减小电极内部直径和减小 DED 可以降低,施加到电极上的电压并仍然制得和实施例 1 中相似规格的纤维。

[0038] 实施例 3

[0039] 除了在电极上施加稍高的电压外,其余工艺流程按照实施例 2 重复进行。工艺条件列于下表。测定的纤维直径的范围约为 180 到 350 纳米,估算平均直径约为 290 纳米。

[0040] 由实施例 3 生产的纤维和由实施例 1 和 2 生产的纤维尺寸相似。

[0041] 表

[0042]

纺丝条件	实施例 1	实施例 2	实施例 3
通过量 (mL/min)	0.5	0.5	0.5
气流体积 (L/min)	24.5	24.5	24.5
气流速度 (m/s)	12	12	12
电极内部直径 (mm)	28.2	22.9	22.9
冲模到电极的距离 (mm)	25.4	12.7	12.7
极性	负	负	负
电压 (kV)	30	14	16
冲模到收集器的距离 (cm)	30	30	30

[0043] 比较例

[0044] 一工艺按照 PCT 公布号 W003/080905A 中的方案实施。该工艺包括未安装电极的 0.1 米的纺丝组合。-60kV 的高电压被施加到喷丝头并且收集器接地。

[0045] 在甲酸(从 Kemira 化学工业, Helsinki, Finland 获得)中重量比分数为 22% 的尼龙(从新泽西 Mount Olive 的 BASF 公司获得的型号为 BS400N)溶液通过 100mm 宽具有 11 个纺丝喷嘴的喷丝头以 1.5cc/ 孔的通过量速度进行被电吹纺丝。一向前的气流通过气体喷嘴以 4scfm(2 公升每秒)的流量被引入。空气被加热到 70℃。喷丝头到收集器上表面的距离约为 300mm。工艺流程约为 1 分钟。

[0046] 收集的该产品的 19 根纤维被测量用于得到纤维直径。平均纤维直径是 390nm, 标准方差为 85。

[0047] 实施例 1-3 证明了按照本发明使用定位和加压的电极,和现有技术的方法相比仅需要更低的电压就能生产出相似纤维直径的纳米纤维。

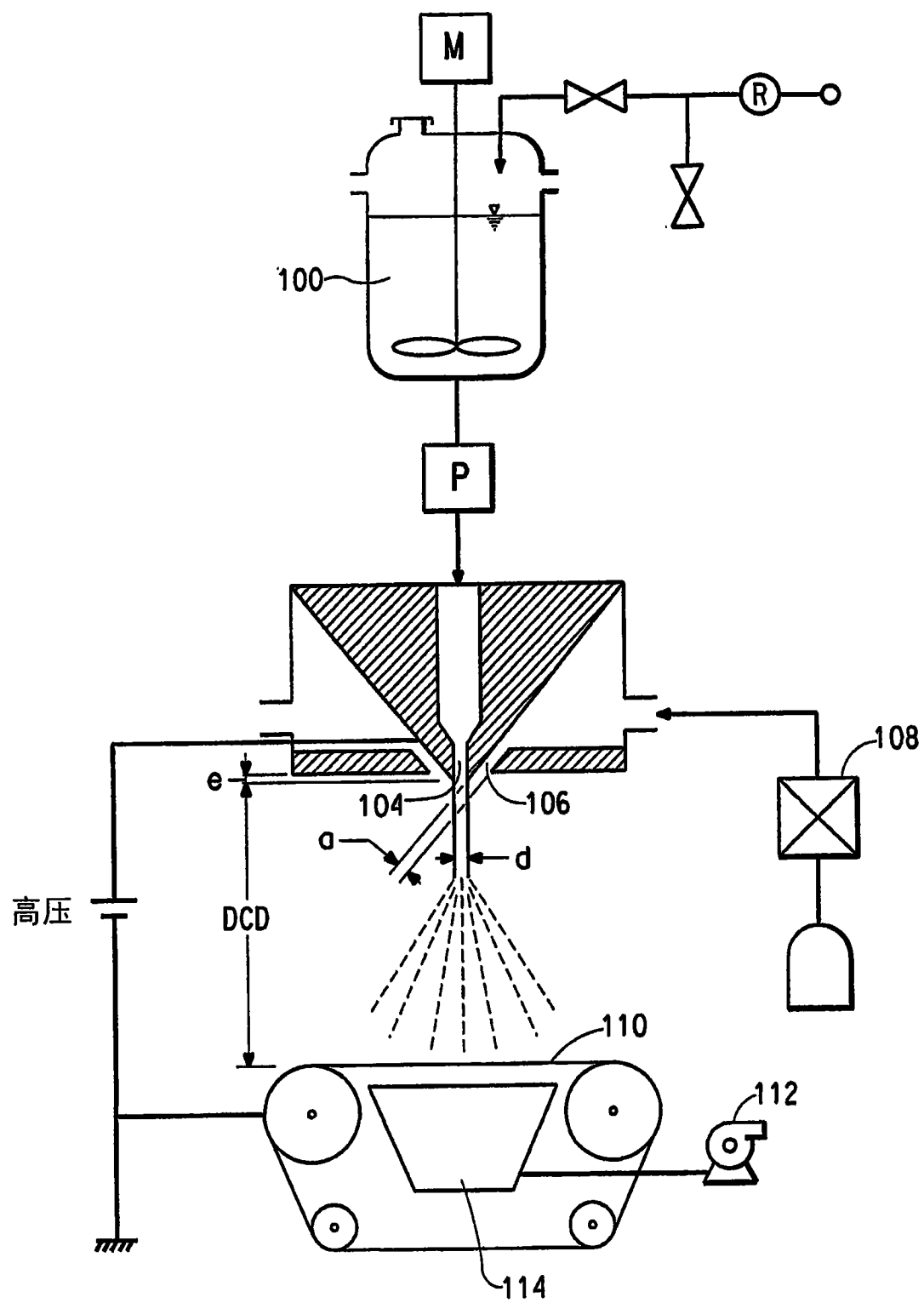


图 1

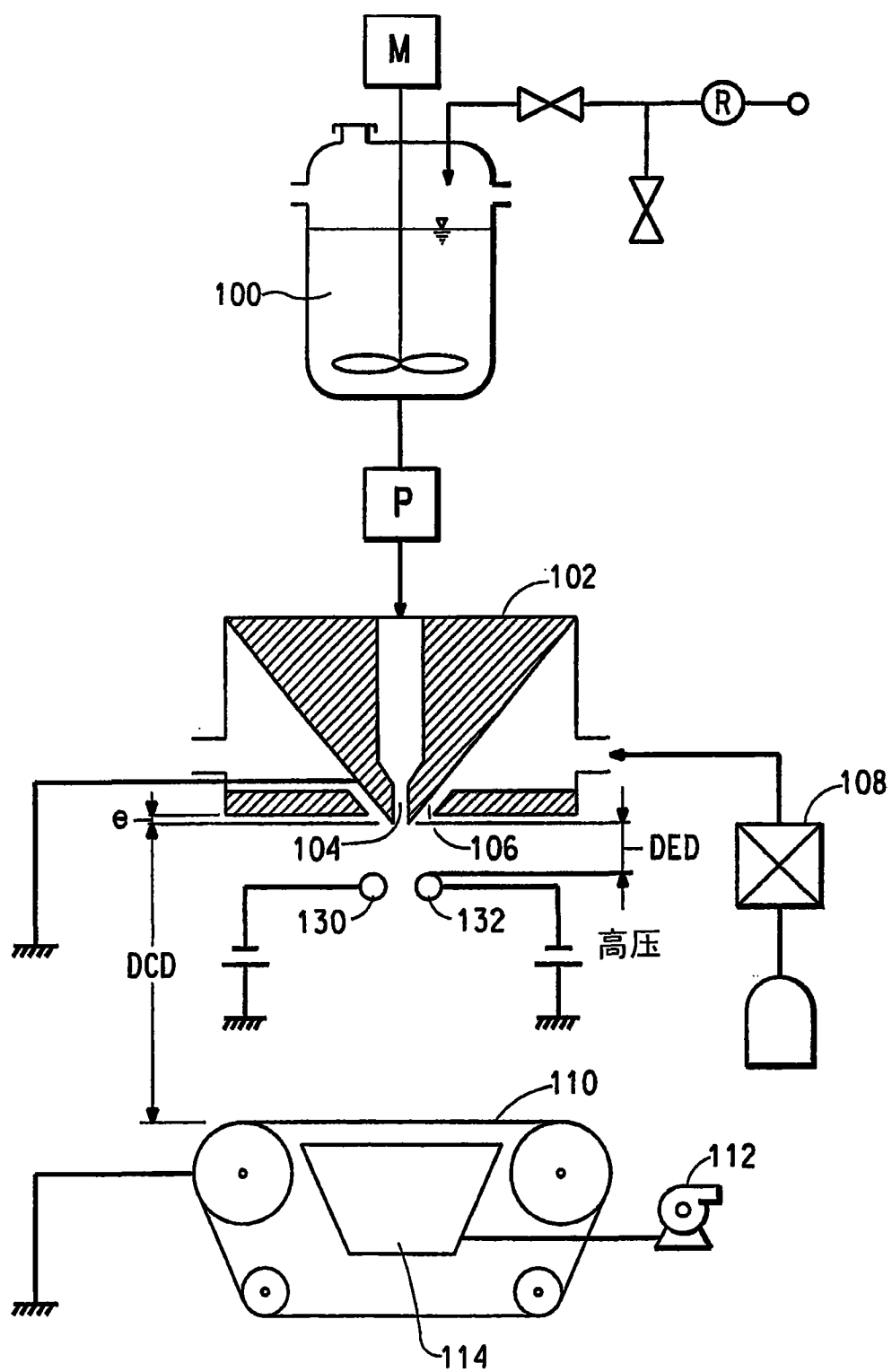


图 2