



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104520485 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201380041231. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 08. 06

D04H 1/00(2006. 01)

B28B 7/22(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/679, 818 2012. 08. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 02. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/053807 2013. 08. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/025793 EN 2014. 02. 13

(71) 申请人 阿克伦大学

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 黄诚忠 J·F·纳吉姆 陈沛

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 严政 李婉婉

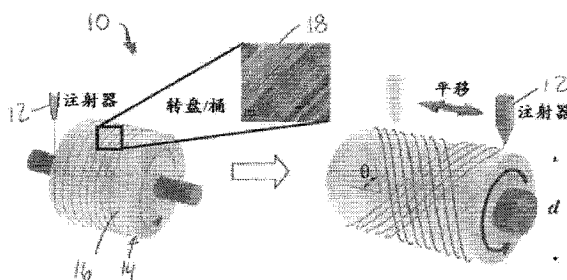
权利要求书2页 说明书16页 附图10页

(54) 发明名称

作为干型胶粘剂的纳米纤维的制造和其应用

(57) 摘要

一种形成干型胶粘剂的方法包括形成可纺聚合物的电纺丝非织造物,其中形成所述非织造物的所述聚合物纤维定向。提供一种干型胶粘剂,其包含定向的聚合物纳米纤维。所述聚合物纳米纤维可以由高度可纺材料与胶粘组分组合的混合物形成以进一步增强与基板的胶粘。所述非织造物可以进一步通过塑性变形进行加工来产生微凸起。



1. 一种用于产生干型胶粘剂的方法,所述方法包括以下步骤:提供可纺材料;
将所述可纺材料电纺丝以形成非织造物,其中所述非织造物包含纳米纤维,其中所述纳米纤维基本上在平行定向上定向。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述可纺材料是聚合物材料与溶剂的溶液。
3. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述聚合物材料选自聚氨基甲酸酯、聚己酸内酯、聚乙烯醇、聚(偏二氟乙烯)、聚酰胺、聚苯并咪唑、聚碳酸酯、聚丙烯腈、聚乳酸、聚氧化乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚乙烯酚、聚氯乙烯、醋酸纤维素、聚醚酰亚胺、聚乙二醇、聚(二茂铁二甲基硅烷)和其混合物。
4. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述溶剂选自甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、甲醇、二甲基乙酰胺、二甲亚砷、二甲基甲酰胺、二甲苯、丙酮、乙醇、甲酸、蒸馏水、三氟乙酸、六氟-2-丙醇和其混合物。
5. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述溶液进一步包括胶粘组分,所述胶粘组分是粘弹性或树脂可固化的组分。
6. 如权利要求 5 所述的方法,其中所述胶粘组分具有 0.1GPa 或更小的杨氏模量。
7. 如权利要求 6 所述的方法,其中所述胶粘组分在室温下是可流动的。
8. 如权利要求 5 所述的方法,其中所述胶粘组分选自聚异丁烯、压敏性胶粘材料和增粘剂。
9. 如权利要求 5 所述的方法,其中所述胶粘组分选自聚异丁烯、丙烯酸类、丁基橡胶、具有高乙酸乙烯酯含量的乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、天然橡胶、腈类、硅酮橡胶、苯乙烯嵌段共聚物(SBC)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯/丙烯(SEP)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、乙烯基醚和其混合物。
10. 如权利要求 5 所述的方法,其中所述胶粘组分选自松香、松香衍生物、萜烯、经改性的萜烯、脂肪族、环脂族和芳香族树脂(C5 脂肪族树脂、C9 芳香族树脂和 C5/C9 脂肪族/芳香族树脂)、氢化烃类树脂、萜烯苯酚树脂(TPR)和其混合物。
11. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述干型胶粘剂的剪切胶粘强度比法向胶粘强度高。
12. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述方法进一步包括使所述非织造物经受塑性变形的步骤。
13. 如权利要求 12 所述的方法,其中使所述非织造物经受塑性变形的所述步骤包括使所述非织造物通过等通道径角挤压小瓶。
14. 一种干型胶粘剂,所述干型胶粘剂包含:
基本上在平行定向上定向的电纺丝的聚合物纳米纤维的非织造物。
15. 如权利要求 14 所述的干型胶粘剂,其中所述纳米纤维的平均直径为 50 纳米到 500 纳米。
16. 如权利要求 15 所述的干型胶粘剂,其中所述纳米纤维的平均直径为 270 纳米到 400 纳米,所述干型胶粘剂的厚度为约 $10\ \mu\text{m}$,且胶粘功为 $180\text{mJ}/\text{m}^2$ 到 $350\text{mJ}/\text{m}^2$ 。
17. 如权利要求 15 所述的干型胶粘剂,其中所述纳米纤维的平均直径为 50 纳米到 300 纳米,所述干型胶粘剂的厚度为约 $15\ \mu\text{m}$ 到 $100\ \mu\text{m}$,且所述剪切胶粘强度为约 $27\text{N}/\text{cm}^2$ 。
18. 如权利要求 14 所述的干型胶粘剂,其中所述干型胶粘剂的剪切胶粘强度比法向胶

粘强度高。

作为干型胶粘剂的纳米纤维的制造和其应用

[0001] 本发明是在政府支持下在国家科学基金会 CMMI-0746703、IIP 1246773 和 IIP 1315174 下作出的。政府对本发明具有某些权利。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求 2012 年 8 月 6 日提交的美国临时专利申请 No. 61/679, 818 的优先权, 该美国临时专利申请以引用的方式并入本文中。

技术领域

[0004] 本发明涉及通过对可纺材料进行电纺丝形成干型胶粘剂的方法。本发明进一步涉及一种从定向的电纺丝的纳米纤维形成干型胶粘剂的方法。

背景技术

[0005] 昆虫足上精细纤丝的分层结构诱发强烈的分子力并提供了非凡的胶粘强度, 使得它们能够支撑住巨大的负荷。此类干燥胶粘允许例如壁虎在滑动表面上逆着重力移动, 以及紧紧地附着到粗糙的基板上和轻易地从粗糙的基板分离。目前, 已知聚合物微米 / 纳米纤丝干型胶粘剂是使用微米 / 纳米制造工艺制造。这些技术在微细制造上是常见的, 并常常需要昂贵的设备且工业规模执行的成本高。

[0006] 本发明利用一种极为不同的方法, 通过可按比例调整的无喷嘴电纺丝来制造柔性、纤丝和胶粘的微凸起和胶粘的平铺膜, 此呈现了在基板上制造干燥、可去除、可再次使用的胶粘剂的新颖方法。本发明与其它公开的技术极为不同, 其它公开的技术是基于使用定向碳奈米管、光刻法、化学蚀刻和耗时的分批微米 / 纳米模制工艺。这种新方法提供了成本显著更低和扩大规模更容易的优点, 其将替代较昂贵的方法, 例如微米 / 纳米制造工艺。无喷嘴电纺丝聚合物掺合和等通道径角挤压的引入将例如溶液制备、纺丝和纺丝整理等加工阶段组合在一个生产线中, 显著减少加工时间和成本。

[0007] 虽然本领域中已知这些纺丝方法中的一些, 但本发明者之一 Shing-Chung Wong 领导第一组检验电纺丝的纳米纤维和膜的胶粘强度和能量, 并因此检验其作为干型胶粘剂的应用。Measurement of Adhesion Work of Electrospun Polymer Membrane by Shaft-Loaded Blister Test, Langmuir 第 28 卷 (2012) 6677-6683 ; A Nano-Cheese-Cutter to Directly Measure Interfacial Adhesion of Freestanding Nano-Fibers, Journal of Applied Physics 第 111 卷, (2012) ; Mechanism of Adhesion Between Polymer Fibers at Nanoscale Contacts, Langmuir 第 28 卷 (2012) 4663-4671 ; 和 Do Electrospun Polymer Fibers Stick? , Langmuir, 第 26 卷 (2010) 14188-14193。

[0008] 胶粘剂是一种可以将物品粘结在一起的材料。胶粘剂通常是液体或半液体, 其中最早的胶粘剂是用例如树液、蜂蜡、焦油等天然材料制成的。科学的发展和对胶粘机制的了解已经产生了越来越多的胶粘调配物。目前的胶粘剂可以按许多不同的方式, 一般按其粘结机制分类, 其中三种主要的种类包括: 物理硬化性胶粘剂、化学固化性胶粘剂和压敏性胶粘剂。

[0009] 物理硬化性胶粘剂是不发生反应的胶粘剂,且其在涂覆于表面前处于其最终化学态。仅仅可以液化、熔融或溶解的聚合物可以用于物理硬化性胶粘剂。物理硬化性胶粘剂提供了广泛的胶粘特性,一般为优良的粘结柔性,并用于各种应用。

[0010] 存在三种主要类型的硬化性胶粘剂:(i) 热熔体、(ii) 基于溶剂的胶粘剂和 (iii) 聚合物分散液胶粘剂。大部分的热熔体胶粘剂是热塑性的,其可以在 65°C -180°C 范围内以熔融形式应用。其可以在室温下固化,与各种材料形成稳固的粘结。乙烯-乙酸乙烯酯(EVA) 是一种特别常见的热熔体胶粘剂。EVA 具有优良的物理特性,例如优良的透明度、低温韧性、耐应力开裂性、防水性、防 UV 等等。基于溶剂的胶粘剂通过蒸发溶剂来建立强度。基于溶剂的胶粘剂的性能基本上由调配物中的聚合物系统决定。胶粘剂类型的选择取决于特定的基板和所需要的环境耐性-耐热性、耐油性和耐增塑剂性等等。聚合物分散液胶粘剂通常由包括乙酸乙烯酯聚合物和共聚物(PVAC)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、丙烯酸类、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、天然胶乳和合成弹性体和聚氨酯甲酸酯(PUR) 在内的化合物调配而成。这些胶粘剂是非均匀系统,包含固体聚合物相分散在水相中。

[0011] 主要优点之一是缺乏 VOC。对于许多基于水的胶粘剂,需要至少一个基板能渗透以允许水从系统逃脱。那么不出意外地,这些材料已经广泛应用于粘结木材、纸、织物、皮革和其它多孔基板。

[0012] 化学固化性胶粘剂是反应性材料,其需要化学反应将它们从液体转变成固体。一般地,其可以分类成单组分胶粘剂和双组分胶粘剂。单组分胶粘剂具有预先混合的胶粘组分,这些胶粘组分通常是嵌段的。只有当满足所需要的条件时,其才活化硬化剂。这些条件可以是热、水分、辐射等等。双组分胶粘剂具有两个反应性组分,其可以在其混合后形成固体系统。最广泛使用的双组分胶粘剂包括环氧树脂、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、硅酮等等。

[0013] 氰基丙烯酸酯因其“瞬间”粘结于大部分表面而出名。当一滴氰基丙烯酸酯胶粘剂放在零件的表面上时,酸稳定剂分子与零件表面上存在的来自空气中相对湿度的水分子反应。水和酸的反应引起酸稳定剂被中和。那么氰基丙烯酸酯分子彼此反应,并在不交联下形成聚合物链。氰基丙烯酸酯可以粘结大部分类型的玻璃、塑料和金属,并广泛应用于光学器件、微电子器件、运输工具和医药工业等等。

[0014] 单组分环氧树脂胶粘剂包括无溶剂的液体树脂、溶剂中的溶液、液体树脂糊状物、可熔的粉末、条状物、球粒和糊状物、支撑和无支撑的薄膜以及符合特定接缝的预制形状。双组分环氧树脂胶粘剂通常由树脂和固化剂构成,其在临使用前才混合。组分可以是液体、灰泥或液体和硬化剂粉末。其也可以含有增塑剂、反应性稀释剂、填充剂和树脂改性剂。加工条件由所采用的固化剂来决定。

[0015] 典型固化条件在 60°C 下 3 小时到 100°C 下 20 分钟的范围内。虽然环氧树脂胶粘剂与大部分的材料形成稳固的粘结,但除极好的内聚强度外,不可再次使用且不可去除,且残余物留在内聚断裂表面上。环氧树脂与钢、铝、黄铜、铜和大部分的其它金属都形成良好到极好的粘结,但通常以内聚破坏模式,易碎和断裂。

[0016] 压敏性胶粘剂(PSA) 大部分用于胶带和标签行业。PSA 通常由天然橡胶、某些合成橡胶和聚丙烯酸酯调配而成。PSA 简单地通过施加压力使胶粘剂与被粘物结合来形成粘结。一旦胶粘剂和被粘物接近,还存在分子间相互作用,例如参与粘结的范德华力,其对最终的粘结强度具有显著贡献。PSA 显示粘弹性(粘性和弹性)特性,两者都用于适当粘结。

压敏性胶粘剂都设计有流动与抗流动性之间的平衡。粘结因为胶粘剂足够软到使被粘物流动而形成。粘结具有强度,因为胶粘剂足够硬,使得在应力施加于粘结时抵抗流动。因为这些胶粘剂不是真正的固体,所以当温度增加时压敏性胶粘剂的强度降低。PSA 也显示当经受负荷时进行蠕变的倾向。

[0017] 本领域中对可去除、可再次使用和干型胶粘剂的需求越来越大。典型地,可再次使用的干型胶粘剂产生相当大的剪切胶粘强度,但显著地降低法向提升力,产生高的各向异性胶粘特性。具有各向异性力分布的干型胶粘剂可以应用于若干应用中,例如胶带、扣件、爬壁机器人的鞋底、爬壁外衣、微电子器件以及医药和空间应用。

[0018] 已经使用聚合物制造干型胶粘剂,其通过在胶粘剂与被粘物之间形成数千万个接触点来产生高剪切胶粘强度。基于碳纳米管(CNT)的阵列在载玻片上具有高达 $100\text{N}/\text{cm}^2$ 的剪切胶粘强度。这些阵列具有高的纵横比和机械强度。然而,需要 $50\text{N}/\text{cm}^2$ 的显著法向预负荷来实现此剪切胶粘力。CNT阵列具有相当大的限制,包括对于需要电绝缘胶粘剂的应用来说是导电的。这些阵列也具有低的剪切胶粘强度与法向分离强度(V)比,此限制了其应用的范围。

[0019] 已经在聚二甲基硅氧烷中制造分级支柱,其中顶部圆形支柱直径为 $10\ \mu\text{m}$,其中纵横比介于0.5与2范围中间。基础支柱长 $200\ \mu\text{m}$ 且直径为 $50\ \mu\text{m}$ 。已经使用聚甲基丙烯酸甲酯,通过按序采用两个多孔氧化铝模板,发展基于纳米纤维的分级结构。此分级结构的胶粘强度也是很低的。厚重包装的支柱引起结构中凝块,表明将引起胶粘退化。现有技术中无一者利用纤维纺丝方法来形成胶粘剂。

[0020] 高纵横比(AR)结构显示与低AR结构相比,显著的剪切胶粘强度。已经采用各种技术来制造中等AR结构,包括纳米模制、电子束光刻和用聚合物复制纳米多孔膜。所述方法扩大规模进行大量生产的成本高。

[0021] 因此,本领域中需要改良的通过对可纺材料进行电纺丝来形成干型胶粘剂的方法。本领域中需要具有高剪切胶粘强度和低法向分离的干型胶粘剂。

发明内容

[0022] 在第一实施方案中,本发明提供一种产生干型胶粘剂的方法,所述方法包括以下步骤:提供可纺材料,对所述可纺材料进行电纺丝以形成非织造物,其中所述非织造物包含纳米纤维,其中所述纳米纤维基本上在平行定向上定向。

[0023] 在第二实施方案中,本发明提供如第一实施方案中的方法,其中所述可纺材料是聚合物材料与溶剂的溶液。

[0024] 在第三实施方案中,本发明提供如第一或第二实施方案中的方法,其中所述聚合物材料选自聚氨基甲酸酯、聚己酸内酯、聚乙烯醇、聚(偏二氟乙烯)、聚酰胺、聚苯并咪唑、聚碳酸酯、聚丙烯腈、聚乳酸、聚氧化乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚乙烯酚、聚氯乙烯、醋酸纤维素、聚醚酰亚胺、聚乙二醇、聚(二茂铁二甲基硅烷)和其混合物。

[0025] 在第四实施方案中,本发明提供如第一到第三实施方案中任一者中的方法,其中所述溶剂选自甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、氯仿、甲醇、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲苯、丙酮、乙醇、甲酸、蒸馏水、三氟乙酸、六氟-2-丙醇和其混合物。

[0026] 在第五实施方案中,本发明提供如第一到第四实施方案中任一者中的方法,其中

所述溶液进一步包括胶粘组分,所述胶粘组分是粘弹性或树脂可固化的组分。

[0027] 在第六实施方案中,本发明提供如第一到第五实施方案中任一者中的方法,其中所述胶粘组分具有 0.1GPa 或更小的杨氏模量 (Young' s modulus)。

[0028] 在第七实施方案中,本发明提供如第一到第六实施方案中任一者中的方法,其中所述胶粘组分在室温下是可流动的。

[0029] 在第八实施方案中,本发明提供如第一到第七实施方案中任一者中的方法,其中所述胶粘组分选自聚异丁烯、压敏性胶粘材料和增粘剂。

[0030] 在第九实施方案中,本发明提供如第一到第八实施方案中任一者中的方法,其中所述胶粘组分选自聚异丁烯、丙烯酸类、丁基橡胶、具有高乙酸乙烯酯含量的乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA)、天然橡胶、腈类、硅酮橡胶、苯乙烯嵌段共聚物 (SBC)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SBS)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯 (SEBS)、苯乙烯-乙烯/丙烯 (SEP)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯 (SIS)、乙烯基醚和其混合物。

[0031] 在第十实施方案中,本发明提供如第一到第九实施方案中任一者中的方法,其中所述胶粘组分选自松香、松香衍生物、萜烯、经改性的萜烯、脂肪族、环脂族和芳香族树脂 (C5 脂肪族树脂、C9 芳香族树脂和 C5/C9 脂肪族/芳香族树脂)、氢化烃类树脂、萜烯-苯酚树脂 (TPR) 和其混合物。

[0032] 在第十一实施方案中,本发明提供如第一到第十实施方案中任一者中的方法,其中所述干型胶粘剂的剪切胶粘强度比法向胶粘强度高。

[0033] 在第十二实施方案中,本发明提供如第一到第十一实施方案中任一者中的方法,其中所述方法进一步包括使所述非织造物经受塑性变形的步骤。

[0034] 在第十三实施方案中,本发明提供如第一到第十二实施方案中任一者中的方法,其中使所述非织造物经受塑性变形的所述步骤包括使所述非织造物通过等通道角挤压小瓶。

[0035] 在第十四实施方案中,本发明提供一种干型胶粘剂,所述干型胶粘剂包含基本上在平行定向上定向的电纺丝的聚合物纳米纤维的非织造物。

[0036] 在第十五实施方案中,本发明提供如第十四实施方案中的方法,其中所述纳米纤维的平均直径为 50 纳米到 500 纳米。

[0037] 在第十六实施方案中,本发明提供如第十四或第十五实施方案中的方法,其中所述纳米纤维的平均直径为 270 纳米到 400 纳米,所述干型胶粘剂的厚度为约 10 μm ,且胶粘功为 180mJ/m²到 350mJ/m²。

[0038] 在第十七实施方案中,本发明提供如第十四到第十六实施方案中的方法,其中所述纳米纤维的平均直径为 50 纳米到 300 纳米,所述干型胶粘剂的厚度为 15 μm 到 100 μm ,且所述剪切胶粘强度为约 27N/cm²。

[0039] 在第十八实施方案中,本发明提供如第十四到第十七实施方案中的方法,其中所述干型胶粘剂的剪切胶粘强度比法向胶粘强度高。

附图说明

[0040] 参考以下描述、随附权利要求书和附图,本发明的优点将变得更透彻,其中:

[0041] 图 1 是展示一种电纺丝装置的示意图,其中圆盘或桶用于产生具有定向纳米纤维

的非织造织物；

[0042] 图 2 是展示一种用于产生具有定向纳米纤维的非织造织物的电纺丝装置的示意图,所述装置具有包括大量凸起的辊式电极；

[0043] 图 3 展示静态平行电极电纺丝装置的整体示意图；

[0044] 图 4 是展示对于附着到载玻片上的定向纤维膜,剪切胶粘强度作为 T 和纤维直径的函数的图；

[0045] 图 4A 总体展示在图 4 的部分 A 研究的纳米纤维膜,展示对于小于 $12\ \mu\text{m}$ 的 T ,相当大的柔性,且拉伸强度弱；

[0046] 图 4B 总体展示在图 4 的部分 B 研究的纳米纤维膜,展示对于 30 与 $40\ \mu\text{m}$ 之间的 T ,膜柔性和拉伸强度达到最佳性能；

[0047] 图 4C 总体展示在图 4 的部分 C 研究的纳米纤维膜,且对于超过 $40\ \mu\text{m}$ 的 T ,这些纳米纤维膜开始丧失其柔性；

[0048] 图 5 展示等通道角挤压方法的整体示意图；

[0049] 图 6 为用于测试剪切胶粘强度的装置和测试法整体示意图；

[0050] 图 7 展示用于将根据本发明的定向纳米纤维的非织造物胶粘于被粘物的涂覆器的一个实施方案；

[0051] 图 8A-E 是具有不同 d (分别 300nm 、 135nm 、 115nm 、 85nm 和 50nm) 的电纺丝的尼龙 6 纤维的扫描电子显微术 (SEM) 图像；

[0052] 图 8F 是展示 d 作为 R 的函数的图；

[0053] 图 9 是展示纳米纤维的表面粗糙度作为 d 的函数的图；

[0054] 图 10 是展示对于具有变化 d 的纤维, ΔX 作为 λ 的函数的图；

[0055] 图 11A 是展示 E_r 作为 d 的函数的图；

[0056] 图 11B 是展示 $1/b_r$ 作为 d 的函数的图；

[0057] 图 12 是根据本发明的其中非织造定向纤维从聚碳酸酯基底伸出并由其支撑的分级结构的图像；

[0058] 图 13 提供其中非织造定向纤维从聚碳酸酯基底伸出并由其支撑的类似分级结构的示意图和特定图像；以及

[0059] 图 14 是比较本发明的一个实施例 (尼龙 6 非织造物) 的胶粘与一些常见现有技术,包括壁虎足、Scotch™ 牌胶带、碳纳米管以及 PUA 的条形图。

具体实施方式

[0060] 本发明涉及一种通过将高度可纺聚合物的电纺丝非织造物工程化来形成干型胶粘剂的方法,其中形成所述非织造物的所述聚合物纤维定向。本发明进一步涉及一种从定向的电纺丝的纳米纤维形成干型胶粘剂的方法。在一个或多个实施方案中,提供一种干型胶粘剂,其包含定向的聚合物纳米纤维。在一些此类实施方案中,所述可纺溶液与胶粘组分组合以进一步增强与基板的胶粘。在一些实施例中,非织造物经电纺丝,形成包括少量低模量胶粘组分的聚合物溶液。

[0061] 在一个或多个实施方案中,微凸起通过将聚合物纳米纤维结构电纺丝且此后使所述结构顺应表面粗糙来形成。在一些此类实施方案中,所述可纺溶液与胶粘组分组合以进

进一步加强与基板的胶粘。

[0062] 现将更详细地描述具有定向聚合物纳米纤维的干型胶粘剂和其制造方法。应注意在以下公开中公开的特定材料和特定工艺条件仅仅作为在本发明的范围内的实施例给与，因而本发明不应限于这些材料或工艺条件。

[0063] 电纺丝用以产生可以用作干型胶粘剂的纳米纤维的非织造织物。电纺丝工艺一般是众所周知的。电压施加于保持在纺丝头或喷丝头（典型地类似于注射器或针）的可纺液体，对着接地集电极。静电排斥抵消了尖端液体的表面张力，且形成泰勒锥，液体（或射流）从所述泰勒锥喷向集电极。射流伸长且呈纳米纤维，即具有纳米规模直径的纤维收集在集电极上。收集物典型地被称为非织造织物，因为纳米纤维重叠并呈纸样形式收集。

[0064] 具有优良定向的电纺丝纤维显示与散装材料相比胶粘强度显著改良。

[0065] 在本发明的一些实施方案中，特定电纺丝装置用以促进具有定向纳米纤维的非织造织物的形成。纳米纤维可以使用旋转集电极或平行电极集电极定向。旋转集电极典型地是圆柱形状，不过可以利用本领域中已知的任何形状。旋转集电极可以是桶或圆盘。

[0066] 现参见图 1，用于产生具有定向纳米纤维的非织造织物的电纺丝装置通过数字 10 来展示和表示。装置 10 包括喷丝头 12，其固持用于电纺丝的可纺液体。喷丝头对着桶式或圆盘式集电极 14，提供了外周收集表面 16。称为桶式集电极的名称典型地是指具有轴长更大的收集表面 16 的集电极，而称为圆盘式集电极的名称典型地是指具有非常狭窄的收集表面，即更陡边缘的集电极。一般地，与转桶集电极相比，利用转盘集电极的优点是大部分纤维都以定向方式收集在尖缘圆盘上。

[0067] 圆盘式或桶式集电极 14 在带电液体的射流朝着收集表面拉长时旋转，因此，收集的纤维往往在旋转方向上定向。在一些实施方案中，例如图 1 右边显示的实施方案，喷丝头 12 跨越收集表面的轴长来回移动，以实现纳米纤维更螺旋形卷绕，且产生具有呈螺旋布置的定向纤维的非织造物。在任一实施方案中，旋转集电极旋转且纳米纤维以使纳米纤维经定向以在旋转集电极旋转时基本上与其它纳米纤维平行的方式形成。应了解定向实际上是总体上的，且并非绝对精确的定向，因为收集在收集表面上的射流在某种程度上因为所谓的弯曲不稳定性而弯曲且来回抖动。然而，收集的纤维被理解为与随机收集相反地定向。此展示于图 1 中的电子显微照片 18，其展示定向的纳米纤维。

[0068] 在利用转桶集电极的方法中，纳米纤维的直径可以通过桶的卷绕速度（TUV）控制。纤维的定向通过转桶诱发且纤维定向的程度随着转速而提高。无规定向纤维在处于低于纤维 TUV 的 TUV 下的桶上获得。在较高 TUV 下，纤维在收集在桶上前因转桶表面上出现的离心力而延伸。

[0069] 现参见图 2，用于产生具有定向纳米纤维的非织造织物的电纺丝装置通过数字 110 来展示和表示。此实施方案采用辊式电极 112，作用与先前装置的喷丝头类似。辊式电极 112 旋转（如图中旋转箭头总体上所示），部分地浸入可纺溶液 115 中和集电极 114 下面。辊式电极 112 包括大量的凸起 120，其涂有可纺溶液 115。电极带电以使可纺溶液带电，以便形成泰勒锥且可纺溶液射到集电极。因为辊式电极旋转，所以纤维拉长和定向。集电极 114 可以弯曲以在凸起 120 的尖端与集电极 114 的收集表面 116 之间保持一致距离。可以使集电极 114 也旋转以拉长纤维并进一步增强定向。

[0070] 现参见图 3，静态平行电极电纺丝装置通过数字 210 展示和表示。装置 210 包括呈

第一集电极 214a 和第二集电极 214b 形式的集电极和喷丝头 212。纳米纤维跨越第一集电极 214a 与第二集电极 214b 之间的空气间隙收集。在电极之间产生的电场引起纤维垂直于电极定向。纤维在其形成时伸展。此方法的优点是设置简单。此外,容易收集单一纤维和若干定向纤维用于机械测试。

[0071] 可纺溶液可以是液体或熔体或溶液。在一些实施方案中,可纺液体是聚合物。大部分聚合物可以溶于适当选择的溶剂中。在一些实施方案中,可纺液体是包含高度可纺的聚合物被载运在适当溶剂中,总体粘度适于电纺丝的聚合物溶液。

[0072] 在一些实施方案中,所述可纺聚合物选自聚氨基甲酸酯 (PU)、聚己酸内酯 (PCL)、聚乙烯醇 (PVA)、聚(偏二氟乙烯) (PVDF)、聚酰胺 (PA)、聚苯并咪唑 (PBI)、聚碳酸酯 (PC)、聚丙烯腈 (PAN)、聚乳酸 (PLA)、聚氧化乙烯 (PEO)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚苯乙烯 (PS)、聚乙烯酚 (PVP)、聚氯乙烯 (PVC)、醋酸纤维素 (CA)、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚乙二醇 (PEG)、聚(二茂铁二甲基硅烷) (PFMS) 和其混合物。

[0073] 因此,在一些实施方案中,可纺液体是由一种或多种聚合物溶于一种或多种溶剂中形成适于增强胶粘的化合物所形成的聚合物溶液。具体的聚合物和溶剂基于每一者的相应特性选择。在一个或多个实施方案中,两种或两种以上溶剂用于可纺液体中以产生协同效应。

[0074] 适合的溶剂将被理解为可用于具体的聚合物。根据以上提供的聚合物的清单,适合的溶剂可以选自甲苯、四氢呋喃 (THF)、二氯甲烷 (DCM)、氯仿 ((CHCl_3))、甲醇、二甲基乙酰胺 (DMAC)、二甲亚砜 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲苯、丙酮、乙醇、甲酸、蒸馏水、三氟乙酸、六氟-2-丙醇和其混合物。

[0075] 在一个或多个实施方案中,聚合物以适于提供适于成功电纺丝的可接受的溶液特性(粘度、电导率和表面张力)的浓度存在于聚合物溶液。聚合物的分子量和分子量分布和构造也可以变化以实现所需电纺丝。

[0076] 在一些实施方案中,聚合物以 1 重量%或更大到 30 重量%或更小的百分比存在于聚合物溶液。在一些实施方案中,聚合物以 3 重量%或更大到 25 重量%或更小的浓度,在其它实施方案中,以 5 重量%或更大到 20 重量%或更小的浓度存在于聚合物溶液。

[0077] 溶液的粘度影响其可纺性。控制溶液的粘度是本领域中众所周知的。过于粘稠的溶液和不够粘稠的溶液都无法纺丝。

[0078] 在一些实施方案中,高度可纺的溶液选自以下任一者或多者:

[0079] (i) 溶于甲酸中,浓度为 5-20 重量%的尼龙 6,6;

[0080] (ii) 溶于二甲基甲酰胺中,浓度为 5-20 重量%的聚氨基甲酸酯;

[0081] (iii) 溶于二甲基乙酰胺中,浓度为 5-10 重量%的聚苯并咪唑 (PBI);

[0082] (iv) 溶于二甲基甲酰胺:四氢呋喃中,浓度为 5-10 重量%的聚碳酸酯;

[0083] (v) 溶于二氯甲烷中,浓度为 5-20 重量%的聚碳酸酯;(vi) 溶于二甲基甲酰胺中,浓度为 5-20 重量%的聚丙烯腈 (PAN);

[0084] (vii) 溶于蒸馏水中,浓度为 1-16 重量%的聚乙烯醇 (PVA);

[0085] (viii) 溶于二氯甲烷中,浓度为 1-15 重量%的聚乳酸 (PLA);

[0086] (ix) 溶于蒸馏水中,浓度为 4-10 重量%的聚氧化乙烯 (PEO);

[0087] (x) 溶于二氯甲烷和三氟乙酸中,12-18 重量%的聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET;

[0088] (xi) 于四氢呋喃中,浓度为 1-25 重量%的聚苯乙烯 (PS);(xi) 溶于四氢呋喃中,浓度为 20-60% (重量 / 体积) 的聚乙烯醇 PVP;

[0089] (xii) 于 (四氢呋喃 / 二甲基甲酰胺) 中,10-15 重量%的聚氯乙烯 PVC;

[0090] (xiii) 溶于丙酮和乙酸、二甲基乙酰胺中,浓度为 12.5-20%的醋酸纤维素 CA;

[0091] (xiv) 于二甲基甲酰胺:二甲基乙酰胺中,浓度为 20 重量%的聚(偏二氟乙烯) PVDF;

[0092] (xv) 溶于六氟-2-丙醇中,浓度为 10 重量%的聚醚酰亚胺 PEI;和

[0093] (xvi) 溶于氯仿中,浓度为 0.5-30 重量%的聚乙二醇 (PEG),

[0094] (xvii) 溶于四氢呋喃:二甲基甲酰胺,浓度为 5-30 重量%的聚(二茂铁二甲基硅烷)PFMS。

[0095] 按照众所周知的方法在如以上公开的装置上的的电纺丝产生定向纳米纤维的非织造物。非织造物的表面通过数百万个总体定向的纳米纤维界定,如图 1 的插入图像中总体所见。具有此类纳米级直径的纳米纤维能够轻易地顺应表面粗糙并用作不仅被粘物的表面上微米级,而且也是微米级和纳米级粗糙的接触点。

[0096] 定向的纳米纤维具有巨大的膜柔性,其允许纤维顺应表面粗糙,由此产生分子间相互作用,例如范德华力,将非织造物固定到被粘物的表面。因此,非织造物可以用作干型胶粘剂,胶粘到被粘物的表面,且在一些实施方案中,进一步固定被粘物到另一表面。

[0097] 在一个或多个实施方案中,产生具有分级结构的干型胶粘剂。预计分级结构胶粘剂的胶粘性能优于缺乏分级结构的胶粘剂。这是因为增强的充填密度加强了纤维阵列与基板之间的范德华力,此增加了分级结构与基板之间的剪切胶粘强度。

[0098] 可以例如通过使定向的电纺丝纤维通过等径挤压小瓶来产生分级结构。

[0099] 非织造物和其纤维的构造应该经调整,可与表面粗糙的尺寸和目标被粘物的表面形态相比。当粗糙较小时,总体上希望较小的纤维直径和细丝。

[0100] 可以控制纳米纤维的某些特性以调整胶粘强度。这些特性包括纤维直径 (d) 和纤维表面粗糙度。也可以控制由纳米纤维形成的非织造物的特性以调整胶粘强度。这些特性包括弯曲刚度 (b)、非织造物厚度 (T)、装填角和分子取向。纤维与非织造物的特性都对阵列的胶粘强度和摩擦系数 (μ) 有影响。

[0101] 总体上,当纤维直径降低时,弯曲力矩减少,因此弯曲刚度减少。类似地,当纤维直径增加时,弯曲力矩增加,因此弯曲刚度增加。非织造物的弯曲刚度决定性地影响着所测量的剪切胶粘强度。

[0102] 在一些实施方案中,纤维直径小于或等于 10 微米。在其它实施方案中,纤维直径小于或等于 1 微米,在其它实施方案中,纤维直径小于或等于 500 纳米,在其它实施方案中,纤维直径小于或等于 100 纳米,且在其它实施方案中,纤维直径小于或等于 50 纳米。在一个或多个实施方案中,纤维直径为 50 纳米或更大到 500 纳米或更小。

[0103] 图 4 展示纤维直径和非织造物厚度对剪切胶粘强度的作用的一个实施例。每个总体上抛物线图表示不同直径的纤维。可见较小直径的纤维提供了较高的剪切胶粘强度。较小直径允许纤维更好地顺应被粘物表面上的粗糙,因此增加分子间相互作用,例如范德华力。剪切胶粘强度针对非织造物厚度达到峰值,且应了解发生从平面应变到平面应力的转变 (Polymer Blends;Mai, Wong, 和 Chen;2000;以引用的方式并入本文中),使得较薄非

织造物提供较小的剪切胶粘强度,因为丝线太小而不能提供分子间相互作用,例如范德华力。进一步了解较厚非织造物无法顺应粗糙且因此在既定被粘物的优选厚度后,剪切胶粘降低。

[0104] 总体上,当非织造物厚度降低时,弯曲力矩减少,因此弯曲刚度减少。类似地,当非织造物厚度增加时,弯曲力矩增加,因此弯曲刚度增加。非织造物的弯曲刚度决定性地影响着所测量的剪切胶粘强度。

[0105] 厚度可以针对既定非织造物和目标被粘物最佳化。较薄的非织造物将更好地与被粘物表面上越发更小的粗糙相互作用。在一个或多个实施方案中,非织造物(或膜)为10微米或更大到100微米或更小。在其它实施方案中,非织造物为1微米或更大到10微米或更小,在其它实施方案中,为0.1微米或更大到1微米或更小。

[0106] 在一个或多个实施方案中,非织造物由PVDF产生,具有270nm或更大到400nm或更小的纤维直径、约 $10\mu\text{m}$ 的膜厚度和 $180\text{mJ}/\text{m}^2$ 或更大到 $350\text{mJ}/\text{m}^2$ 或更小的粘附功。在一个或多个实施方案中,非织造物由PCL产生,具有200nm或更大到300nm或更小的纤维直径、约 $10\mu\text{m}$ 的膜厚度和 $260\text{mJ}/\text{m}^2$ 或更大到 $350\text{mJ}/\text{m}^2$ 或更小的粘附功。

[0107] 在一个或多个实施方案中,非织造物由尼龙6产生,具有50nm或更大到300nm或更小的纤维直径、约 $15\mu\text{m}$ 或更大到 $100\mu\text{m}$ 或更小的膜厚度和约 $27\text{N}/\text{cm}^2$ 的剪切胶粘强度。在这些实施方案和其它实施方案中,非织造物的剪切胶粘强度基本上随着纤维厚度从一个阈值升到第二阈值而增加。在纤维厚度变得超过第二阈值后,所产生的非织造物的剪切胶粘强度显著减少。

[0108] 在具体的实施方案中,当纤维厚度从 $15\mu\text{m}$ 增加到 $40\mu\text{m}$ 时,非织造物的剪切胶粘强度基本上增加并达到最大值。在这些和其它实施方案中,对于超过 $40\mu\text{m}$ 的厚度,所产生的非织造物的剪切胶粘强度减少。

[0109] 在一个或多个实施方案中,非织造物由PCL产生,具有 $0.35\mu\text{m}$ 或更大到 $1.2\mu\text{m}$ 或更小的纤维半径和 $180\text{mJ}/\text{m}^2$ 或更大到 $200\text{mJ}/\text{m}^2$ 或更小的胶粘能。

[0110] 本发明的干型胶粘剂和非织造物具有总体上较高的剪切胶粘,同时也具有总体上较低的法向提升力。剪切胶粘是在与材料横截面共平面的方向上测量的胶粘强度,换句话说,在总体上与材料表面平行的方向上测量的胶粘强度。法向提升力是在总体上与材料表面垂直的方向上测量的胶粘强度。希望剪切胶粘与法向胶粘之间的差异巨大以容易在胶粘剂的附着与分离之间切换。

[0111] 参考图6,用于评估非织造物的剪切胶粘的装置通过数字400展示和表示。非织造物402被固定到纤维夹持器403并用压力施加于被粘物404的表面(仅仅作为实例所示的载玻片),使得其部分延伸在表面外,以便可以在希望角度下拉动垂悬部分。适当强的线或绳索406从夹持器403,经滑轮408伸出,滑轮408经定位,以便在希望角度 θ 下拉动非织造物,产生剪切矢量 F_x 和法向矢量 F_y (对于0与90之间的角度)。可调整的砝码410被固定到绳索406的相对端,以便逐渐增加,直到非织造物胶附破坏或断裂。在具体的实施方案中,砝码410是容纳液体以便重量变化的容器。液体缓慢和不断地添加且容器和其中的液体的总重量可以在破坏后测定。

[0112] 参见图14,提供一张条形图,以比较本发明的一个实施例的胶粘与一些常见的现有技术。纵轴是无单位特性 V ,通过图6的过程计算,其中 V 是在0度 θ 下的胶粘强度除

以 30 度 θ 下的胶粘强度。此提供了剪切与法向胶粘的无单位比较,因为在 0 度下拉动是纯剪切胶粘,而在 30 度下拉动测试剪切与法向胶粘。最左边条表示厚度为 30 微米且纤维直径为 50nm 的根据本发明的定向纳米纤维的尼龙 6 非织造物。从左到右,其它的条表示壁虎毛、常见的 Scotch™牌胶带、碳纳米管阵列和聚氨酯丙烯酸酯 (PUA) 纳米纤维。发现本发明提供巨大的剪切胶粘和低的法向胶粘,使得根据本发明的非织造物提供稳固的剪切胶粘,同时容易在法向或剥落方向上从表面去除。

[0113] 在一些实施方案中,定向纳米纤维的非织造物可以并入基础结构中以形成分级结构。举例来说,图 12 中,分级结构通过数字 600 展示和表示。分级结构 600 包括从基座 604 伸出的根据本发明的非织造物 602。虽然可以实践将非织造物固定到较大基座结构的任何希望工艺,但在一些实施方案中,非织造物 602 的一个末端处于可固定的材料,例如聚碳酸酯,同时可流动的,且此后可固定的材料固化且将从其延伸的无纺布以分级方式固定。值得注意地,此结构模拟细纤丝的分级结构,如昆虫和蜥蜴足上的那些结构,非织造物类似于匙突且基座类似于毛。图 13 展示其中无纺定向纤维从聚碳酸酯基底伸出并由其支撑的类似分级结构的示意图和电子显微镜图像。

[0114] 使用本发明的方法形成的干型胶粘剂通过产生纳米级接触点实现其胶粘特性。在一些实施方案中,实现数千万纳米级接触点。纤维定向增加了干型胶粘剂的胶粘特性。如果纤维不定向,那么其往往随机堆叠在彼此之上,且消除了与被粘物表面的纳米级接触。

[0115] 在使用电纺丝尼龙 6 非织造物的一个特定实施方案中,当用载玻片测试时实现约 27N/cm²的剪切胶粘强度。在此同一实施方案中,剪切胶粘强度的此测量值为法向胶粘强度的约 97 倍。这些结果指示干型胶粘剂具有稳固的剪切粘附和容易的法向提升。

[0116] 在一个或多个实施方案中,形成如以上公开的干型胶粘剂的非织造物经塑性变形以进一步调整胶粘特性。为区别所得产物与上述非织造物干型胶粘剂,其在本文中称为非织造基板。非织造物干型胶粘剂的塑性变形导致所得非织造基板的表面上微凸起的形成。当纳米纤维通过挤压模时,其纳米形态通过严重的塑性变形进一步细化。纳米形态细化以提供保持原始纳米纤维质地的突出的微凸起。

[0117] 非织造物干型胶粘剂可以通过球磨、在准流体静压下的扭力应变、等通道径角挤压和多向锻造经受严重的塑性变形。适合的塑性变形也可以通过表面之间的基板简单按压来实现。

[0118] 现参见图 5,展示等通道径角挤压方法。等通道径角挤压小瓶 312 包括通道 314,通道 314 包括拐角 316。通道 314 的横截面的入口和出口等同。使非织造物干型胶粘剂 330 挤过通道 314 且在其在拐角 316 处受压时经受高应变塑性变形。塑性变形产生微米或纳米凸起(本文中广泛地称为微凸起),呈纤丝片状束形式,往往大致沿着挤出方向定向。因为电纺丝优选地产生连续的单纤维且通电溶液放电,所以由此形成的微凸起的纵横比取决于等通道径角挤压的几何形态和通过挤压的循环数目。循环数目越高,纳米和微米凸起的纵横比越高。

[0119] 在一个或多个实施方案中,定向纳米纤维从包含高度可纺组分和胶粘组分的聚合物的掺合物电纺丝。在某些实施方案中,胶粘组分经选择以提供选择的胶粘能力。胶粘组分影响分子间相互作用,例如范德华力,使得这些相互作用通过顺应表面粗糙的低模量粘稠组分的胶粘性质进一步加强且因此增强两个表面之间的胶粘。胶粘组分广泛地是粘弹性

和 / 或树脂可固化的组分。在一些实施方案中,低模量粘稠组分在室温下是可流动的。

[0120] 在一个或多个实施方案中,胶粘组分具有小于 0.1GPA(吉帕斯卡)的杨氏模量。在其它实施方案中,胶粘组分具有 0.1GPA 或更小,在其它实施方案中,0.075GPA 或更小,在其它实施方案中,0.05GPA 或更小,在其它实施方案中,0.03GPA 或更小,在其它实施方案中,0.02GPA 或更小,在其它实施方案中,0.01GPA 或更小,在其它实施方案中,0.005GPA 或更小,在其它实施方案中,0.001GPA 或更小的杨氏模量。

[0121] 在包含胶粘聚合物组分的实施方案中,添加胶粘聚合物组分以提高所得非织造物的剪切胶粘。电纺丝纤维的胶粘特性可以通过本领域中众所周知的溶液掺合技术微调。

[0122] 在一个或多个实施方案中,胶粘组分是聚异丁烯。聚异丁烯又名“PIB”或聚异丁烯 $(C_4H_8)_n$,是异丁烯或 2-甲基-1-丙烯的均聚物,丁基橡胶是基于其。在结构上,聚异丁烯类似于聚丙烯,在每隔一个碳原子上有两个甲基取代。聚异丁烯是无色到淡黄色的粘弹性材料。其总体上是无臭无味的,不过其可能显示轻微的特殊气味。

[0123] 在一个或多个实施方案中,胶粘组分是典型地适合作为压敏性胶粘剂的材料。压敏性胶粘剂(PSA,自粘、自粘胶粘剂)是当施加压力以使胶粘剂与被粘物结合时形成粘结的胶粘剂。不需要溶剂、水或热来活化胶粘剂。PSA 通常是基于与适合的增粘剂(例如松香酯)化合的弹性体。在一个或多个实施方案中,压敏性胶粘弹性体选自丙烯酸类、丁基橡胶、具有高乙酸乙烯酯含量的乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、天然橡胶、腈类、硅酮橡胶、苯乙烯嵌段共聚物(SBC)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯/丙烯(SEP)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、乙烯基醚和其混合物。

[0124] 在一个或多个实施方案中,电纺丝溶液包括增粘剂。增粘剂是用于调配胶粘剂的化合物以增加粘性,即胶粘剂表面的粘性。其总体上是具有高玻璃态转化温度的低分子量化合物。在低应变率下,其提供较高的应力顺应性,且在较高应变率下,变得更硬。增粘剂总体上是树脂(例如松香和其衍生物、萜烯和经改性的萜烯、脂肪族、环脂族和芳香族树脂(C5 脂肪族树脂、C9 芳香族树脂和 C5/C9 脂肪族/芳香族树脂)、氢化烃类树脂和其混合物、萜烯-苯酚树脂(TPR,常常与乙烯-乙酸乙烯酯胶粘剂一起使用))。增粘剂可以在电纺丝前溶于溶剂中,因此与可纺材料结合。

[0125] 在一些实施方案中,胶粘组分是氰基丙烯酸酯或聚丙烯酸酯。

[0126] 胶粘组分和可纺聚合物混合在适当的溶剂中以产生适于纺丝的溶液。在一个或多个实施方案中,胶粘组分以按可纺材料的总重量计 1 重量%或更大到 5 重量%或更小的量存在。胶粘组分在存在时,在电纺丝前掺合在可纺材料溶液中。可纺材料用作胶粘组分的载剂。

[0127] 基于以上所述,粘性、干燥和胶粘性可以在溶液掺合工艺期间微调。

[0128] 在一个或多个实施方案中,胶粘组分产生具有 $200\text{mJ}/\text{m}^2$ 或更高的粘附能的非织造物。在其它实施方案中,胶粘组分产生具有 $300\text{mJ}/\text{m}^2$ 或更高的粘附能的非织造物。

[0129] 在一个或多个实施方案中,胶粘组分产生具有 $22\text{N}/\text{cm}^2$ 或更高的剪切胶粘强度的非织造物。在其它实施方案中,胶粘组分产生具有 $27\text{N}/\text{cm}^2$ 或更高的剪切胶粘强度的非织造物。

[0130] 适合的胶粘剂部分可以溶于相同的溶剂,所述溶剂用以溶解可纺聚合物。胶粘组分仅仅构成总混合物的 0-5 重量%。含量应该足够低,而不干扰呈用于电纺丝的溶液的主

要组分的可纺性。

[0131] 特别有益于溶解胶粘聚合物的溶剂包括甲苯、THF、DCM、氯仿、甲醇、DMAC、DMSO、DMF 和二甲苯。

[0132] 在一个具体的实施方案中,在胶粘聚合物组分有或没有形成纳米纤维的一部分下,本发明的非织造物被织到集电极上的脱模基板上。因此,非织造物可以从脱模基板剥离并按压到物品的表面上用于胶粘到其,且必要时,使该物品进一步胶粘到另一表面。参考图 7,在具体的实施方案中,非织造物是涂覆器 500 的一部分,涂覆器 500 具有固持在涂覆器主体 506 内的干型胶粘剂供应轴 502 和脱模基板卷绕轴 504。干型胶粘剂供应轴 502 载有涂有根据以上公开的非织造物 510 的脱模基板 508 的卷轴供给 507。卷轴供给 507 从轴 502 伸出在涂覆器尖端 512 上,接着固定到卷绕轴 504。非织造物是最外层,使得当卷轴供给 507 延伸在涂覆器尖端 512 上时,脱模基板 508 与尖端 512 相抵且暴露非织造物 510。因此,涂覆器尖端 504 可以用于抵着物品 514 的表面按压非织造物 510,其中非织造物将因为本文中描述的原因而粘住。涂覆器主体 506 的移动留下一列非织造物 510,其从脱模基板 508 剥离,供应轴 502 在卷轴供给 507 拉下时旋转。卷绕轴 504 和供应轴 502 一起开动,使得卷绕轴 504 卷绕脱模基板 508。这些普遍的涂覆器是用于校正排字错误的修正液应用等领域中已知的。

[0133] 研发具有较高摩擦系数(μ)和剪切胶粘强度的可再次使用的材料也能够用于若干应用中,例如爬壁机器人的鞋底、高摩擦手套和扣件。

[0134] 在一个特定实施方案中,聚合物材料是 PVDF,溶剂是 DMF 与丙酮的组合,且聚合物材料的浓度是 0.17g/mL。在另一个特定实施方案中,聚合物材料是 PVA,溶剂是 DMSO 与乙醇的组合,且聚合物材料的浓度是 0.19g/mL。在另一特定实施方案中,聚合物材料是 PVDF,溶剂是 DMF 与丙酮的组合,且聚合物材料的浓度为 0.15g/mL 到 0.20g/mL。在另一个特定实施方案中,聚合物材料是 PCL,溶剂是 CHCl_3 与 DMF 的组合,且聚合物材料的浓度是 0.12g/mL。

[0135] 在另一个特定实施方案中,聚合物材料是尼龙 6,溶剂是甲酸,且聚合物材料的百分比是 12.5 重量%到 22.5 重量%。在另一个特定实施方案中,聚合物材料是 PCL,溶剂是 DCM 与 DMF 的组合,且聚合物材料的百分比是 12 重量%到 14 重量%。在另一个特定实施方案中,聚合物材料是 PVDF,溶剂是 DMF 与丙酮的组合,且聚合物材料的百分比是 15 重量%。

[0136] 在另一个特定实施方案中,聚合物材料是尼龙 -6,6,溶剂是甲酸与 DCM 的组合,且聚合物材料的百分比是 12 重量%到 20 重量%。在另一个特定实施方案中,聚合物材料是尼龙 -6,6 与 PA-6,6 的组合,溶剂是甲酸,且聚合物材料的百分比是 10 重量%。在另一个特定实施方案中,聚合物材料是聚氨基甲酸酯,溶剂是二甲基甲酰胺,且聚合物材料的百分比是 10 重量%。

[0137] 在另一个特定实施方案中,聚合物材料是聚苯并咪唑,溶剂是二甲基甲酰胺,且聚合物材料的百分比是 10 重量%。在另一个特定实施方案中,聚合物材料是 PBI,溶剂是二甲基乙酰胺,且聚合物材料的百分比是 10 重量%。在另一个特定实施方案中,聚合物材料是聚碳酸酯,溶剂是二甲基甲酰胺与四氢呋喃的组合,且聚合物材料的百分比是 10 重量%。在另一个特定实施方案中,聚合物材料是聚碳酸酯,溶剂是二氯甲烷,且聚合物材料的百分比是 15 重量%。

[0138] 在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚丙烯腈, 溶剂是二甲基甲酰胺, 且聚合物材料的百分比是 15 重量%。在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚乙烯醇, 溶剂是蒸馏水, 且聚合物材料的百分比是 1-16 重量%。在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚乳酸, 溶剂是二氯甲烷, 且聚合物材料的百分比是 5 重量%。

[0139] 在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚氧化乙烯, 溶剂是蒸馏水, 且聚合物材料的百分比是 4-10 重量%。在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚对苯二甲酸乙二醇酯, 溶剂是二氯甲烷与三氟乙酸的组合, 且聚合物材料的百分比是 12-18 重量%。在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚苯乙烯, 溶剂是四氢呋喃, 且聚合物材料的百分比是 25 重量%。

[0140] 在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚乙烯酚, 溶剂是四氢呋喃, 且聚合物材料的百分比是 20-60 重量%。在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚氯乙烯, 溶剂是四氢呋喃与二甲基甲酰胺的组合, 且聚合物材料的百分比是 10-15 重量%。在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是醋酸纤维素, 溶剂是丙酮、乙酸和二甲基乙酰胺的组合, 且聚合物材料的百分比是 12.5-20 重量%。

[0141] 在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚(偏二氟乙烯), 溶剂是二甲基甲酰胺与二甲基乙酰胺的组合, 且聚合物材料的百分比是 20 重量%。在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚醚酰亚胺, 溶剂是六氟-2-丙醇, 且聚合物材料的百分比是 10 重量%。在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚乙二醇, 溶剂是氯仿, 且聚合物材料的百分比是 0.5-30 重量%。在另一个特定实施方案中, 聚合物材料是聚(二茂铁二甲基硅烷), 溶剂是四氢呋喃与二甲基甲酰胺的组合, 且聚合物材料的百分比是 30 重量%。

[0142] 根据上述, 应该了解本发明通过提供改良的对可纺材料 j 进行电纺丝形成干型胶粘剂的方法和通过提供具有高剪切胶粘强度和低法向分离的干型胶粘剂而显著地推进本领域。虽然本发明的具体实施方案已经在本文中详细地公开, 但应该了解本发明不限于其或受其限制, 因为本领域技术人员将容易了解本文中本发明的变化。本发明的范围应该从随后的权利要求书中了解。

[0143] 实施例

[0144] 在使用电纺丝的尼龙 6 纳米纤维膜下, 制造具有高剪切胶粘强度以稳固剪切粘合, 但具有基本法向分离强度 (V) 以容易法向提升的干型胶粘剂。借助于显微术和显微分析, 研究纤维直径、纤维表面粗糙度和膜厚度对其对应胶粘强度的影响。发现纤维织物的硬度和尺寸特性在最佳化范德华相互作用, 且因此电纺丝的尼龙 6 与表面粗糙之间的剪切胶粘强度上起关键作用。

[0145] 定向电纺丝纤维的收集

[0146] 尼龙 6 球粒 (Sigma Aldrich, CAS 25038-54-4) 溶于甲酸 (EMD Corporation, CAS 64-18-6) 中且磁性搅拌过夜。采用注射泵用于维持溶液滴在不锈钢针 (规格 24) 的尖端上。后一个针附接到 5mL 容量的充满溶液的注射器。针带有 25kV 的高电压。针尖端与转盘集电极的顶部之间的间隙距离被设定成 150mm。集电极具有 150mm 的直径且电纺丝的纤维以 20m/s 的卷绕速度收集。

[0147] 制造高 AR 纳米纤维膜

[0148] 收集电纺丝的纤维 10 分钟后, 丢弃一部分膜以为集电极的表面准备剥落。接着使

用针的锥形尖端将少部分的膜放在载玻片上。此后载玻片在膜彼此重叠的平面中旋转。随后,获得具有基本厚度的膜。接着这些膜安装在夹持器中。

[0149] 原子力显微术 (AFM)

[0150] 进行接触模式 AFM 用于研究纤维 E 的弹性模量。采用尖部半径为 12nm 且悬臂弹簧常数为 0.125N/m 的接触模式探针 (Veeco Inc.)。纤维的直径和表面粗糙度使用轻敲模式 AFM 测定。采用尖部半径为 10nm 且悬臂弹簧常数为 40N/m 的轻敲模式探针 (MikroMasch Inc.)。在 0.5Hz 的频率下进行扫描且通过采用 SPI3800N 探针台软件 (Seiko, Inc.) 分析数据。纳米纤维的表面粗糙度通过沿着纤维轴追踪一系列来获得。测定纤维表面的平均粗糙度。

[0151] 微米级胶粘测试

[0152] 纳米纤维膜经手指按压在载玻片上,接着添加砝码到列的末端。砝码由逐渐填充水的烧杯组成直到膜与载玻片分离。膜与载玻片之间的接触面积分别具有 3mm 和 2mm 的宽度和长度。变化的唯一两个参数是膜厚度和纳米纤维直径。在测试的同时,没有外部法向负荷施加于膜。

[0153] 膜厚度 (T) 对剪切胶粘的影响

[0154] 如图 4 中所示,对于小于 12 μm 的 T,纳米纤维膜显示低剪切胶粘强度。然而,对于介于 15 μm 与 40 μm 范围中间的 T,纳米纤维阵列的剪切胶粘强度基本上随着 T 上升而增加且到达峰值。对于超过 40 μm 的 T,膜的剪切胶粘强度随着 T 增加而显著降低且对于超过 80 μm 的 T,到达相当低的值。剪切胶粘测试是在与载玻片成 0° 的 θ 的角度下进行。对于具有 50nm 的 d 和 30-40 μm 的 T 的纤维的膜,达到 27N/cm² 的最高剪切胶粘强度。玻璃烧杯充满水 (总重量为 170g,剪切胶粘强度为 28.3N/cm²),且通过一小片膜 (3mm×2mm) 载运。此剪切胶粘强度比针对基于 PC 纳米纤维的干型胶粘剂所报导的剪切胶粘强度大 415%。如图 4A 中所示,对于小于 12 μm 的 T,纳米纤维膜可以是相当柔性的,且拉伸强度弱。随后,这些膜预计保持与基板的最小真实接触面积。因此,后面的膜限制范德华 (vdW) 相互作用,由此无法承载重的负荷。然而,如图 4B 中所呈现,表明对于 30 与 40 μm 之间的 T,膜的柔性和拉伸强度到达最佳性能。因此,在负荷期间膜保持与玻璃基板显著的真实接触面积,此产生相当大的剪切胶粘强度。然而,如图 4C 中所示,提出对于超过 40 μm 的 T,纳米纤维膜开始丧失其柔性。此现象引起纤维与载玻片之间的真实接触面积大规模下降,导致剪切胶粘强度退化。

[0155] 纤维充填密度、纳米纤维直径 (d) 和纤维表面粗糙度对胶粘的影响

[0156] 如图 8(A-E) 中所示,纤维的充填密度和纵横比都随着 d 降低而显著增强。表明此增强加强了纤维与基板之间的 vdW 相互作用,导致剪切胶粘强度增加。如图 8F 中所示,d 随着聚合物溶液的浓度 (R) 降低而大幅度减少。纤维充填密度经由 SEM (FEI Quanta 200) 表征。理论研究已经展示显著的胶粘可以通过尺寸缩减来获得。此外,纤维与基板在巨大的接触面积上的侧面接触引起显著的胶粘。

[0157] 纤维的表面边界也对剪切胶粘有影响。对于纤维的侧壁接触,纳米纤维与基板之间的每单位长度的吸引力是:

$$[0158] \quad F_v = A\sqrt{d}/(16D^{2.5})$$

[0159] 其中 A 是哈梅克常数 (Hamaker constant), 且 D 是纳米纤维的表面与基板之间的间隙距离。存在截止间隙距离 $D = D_0$, 其表示纳米纤维与基板之间的有效分离, 且其中估计最大 F_v (F_{vM})。总 F_{vM} 是:

$$[0160] \quad F_{vMK} = NLA\sqrt{d}/(16D_0^{2.5})$$

[0161] 其中 N 表示沿着纳米纤维阵列与基板之间的接触宽度 (W) 的纤维总数且为 $N = W/d$ 。替代先前方程式中的 N 值, 获得:

$$[0162] \quad F_{vMK} = LWA/(16D_0^{2.5}\sqrt{d})$$

[0163] 对于恒定的 W 和纳米纤维阵列与基板之间的接触长度 (L) 值, F_{vMK} 根本上随着 d 降低而增加。这些结果表明剪切胶粘强度随着 d 减少而大幅度增加。

[0164] 如图 9 中所示, 纤维的表面粗糙度随着 d 降低而相当大地减少。归因于有效接触面积相当大的扩大, 后者减少导致膜与基板之间的剪切胶粘强度显著增强。

[0165] 法向胶粘力

[0166] 对于 $\theta = 90^\circ$, 膜容易从载玻片剥离。对于与载玻片的 $(3 \times 2) \text{mm}^2$ 的接触面积, 膜的法向胶粘力约为 0.015N, 无论 d 和 T 如何。同时, 纳米纤维阵列的最大剪切胶粘力是 1.6N (d 为 50nm 的纤维), 导致 $V = 100$ 。因此, 这些尼龙 6 纤维膜在法线方向干型胶粘剂上从载玻片分离容易 10 倍。此显著的 V 值表明归因于纳米纤维的高 AR。因此, 纳米纤维与基板之间的有效接触面积的显著下降在垂直分离期间出现, 此使得法向提升容易。

[0167] 纳米纤维弯曲刚度对胶粘的影响

[0168] 纳米纤维的弯曲刚度 $b = EI$, 其中 I 是纳米纤维的横截面的转动惯量。悬臂尖端陷入纳米纤维的凹槽与悬臂的横向偏转 (ΔX) 成正比。根据赫兹模型, ΔX 定义为:

$$[0169] \quad h = [2(1 - \nu^2)f/4a^{0.5}E]^{2/3}$$

[0170] 其中 a 是 AFM 探针尖部半径, ν 是测试材料的泊松比率, 且 f 是施加在纤维上的法向负荷。f 与正弦驱动信号 (λ) 成正比。如图 10 中所示, ΔX 随着 λ 增加而不断地上升。d 为 300nm 的纤维显示最大斜率 (P)。d 为 50nm 的纤维具有最小 P, 其中后者与 E 成正比。d 为 300nm 的纤维的 P (P_0) 视为确定纤维的相对模量的参考值:

$$[0171] \quad E_r = P/P_0$$

[0172] 如图 11A 中所示, d 为 50nm 的纤维的 E_r 是 d 为 300nm 的纤维的 E_r 的 6 倍以上。此增加主要由电纺丝和纳米纤维收集期间当 d 减少时分子取向增加所引起的。因此, AFM 探针的尖端更深地渗透到纤维聚合物链中变得更加困难, 导致对于特定的 λ 值, ΔX 值较小。假定纳米纤维具有圆形的横截面:

$$[0173] \quad I = \pi d^4/64$$

[0174] 相对转动惯量是:

$$[0175] \quad I_r = I/I_0 = (d/d_0)^4$$

[0176] 其中 d_0 是 300nm 且对于 d_0 , I_0 是 I。相对弯曲刚度是:

$$[0177] \quad b_r = E_r I_r$$

[0178] 因此：

$$[0179] \quad b_r = E_r (d/d_0)^4$$

[0180] 如图 11B 中所示,对于 d 小于 120nm 的纤维, $1/b_r$ 随着 d 降低而显著地上升。 d 为 50nm 的纤维的柔性是 d 为 300nm 的纤维的柔性的 150 倍。如图 11B 的插图中所示,此显著的柔性表明引起纳米纤维与载玻片之间的真实接触面积相当大的增强。此增强可能起到关键作用,显著地增加纳米纤维与载玻片之间的剪切胶粘强度。

[0181] 上述提供了一项从电纺丝的尼龙 6 纳米纤维制造电绝缘干型胶粘剂的技术。这些胶粘剂在载玻片上具有高达 27N/cm² 的剪切胶粘强度。此测量值是相同胶粘剂的法向胶粘强度的 97 倍以上。对于明确的 d , 针对特定范围的阵列厚度, 膜的剪切胶粘强度到达最佳值, 而在其它方面退化。这些最佳值表明这些阵列可以在负荷期间保持与基板显著的真实接触面积。纤维弯曲刚度和纤维充填密度随着 d 降低而显著地增加, 而纤维表面粗糙度显著地减少。提出这些增强相当大地增加纳米纤维膜与载玻片之间的剪切胶粘强度。急剧增加主要归因于范德华力的相当大的增长和接触面积增强。此发现能够产生具有稳固的剪切胶粘和相对弱的法向胶粘以容易分离的电绝缘干型胶粘剂。

[0182] 不脱离本发明的范围和精神的各种修改和改变将变得为本领域的技术人员所显而易见。本发明不完全局限于本文中阐述的例示性实施方案。

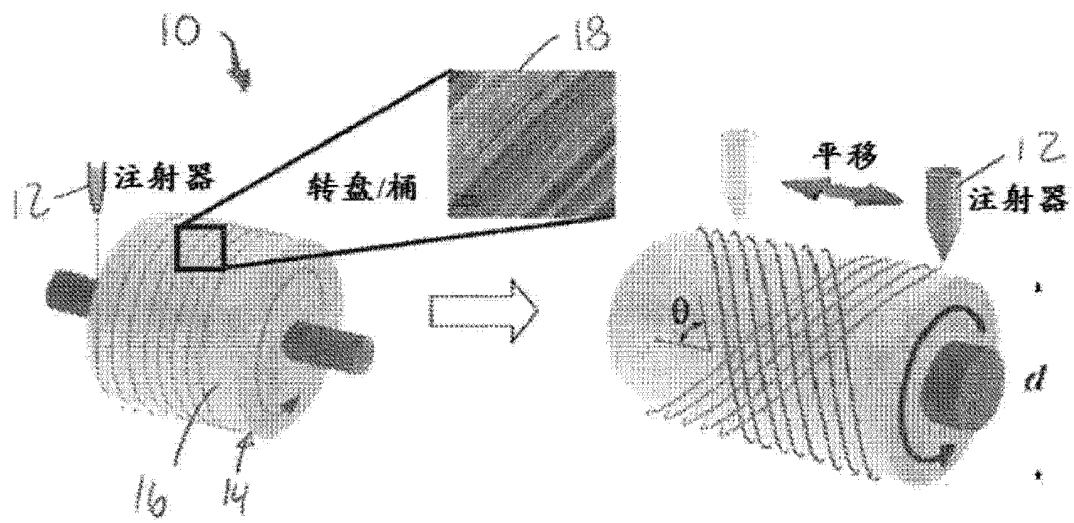


图 1

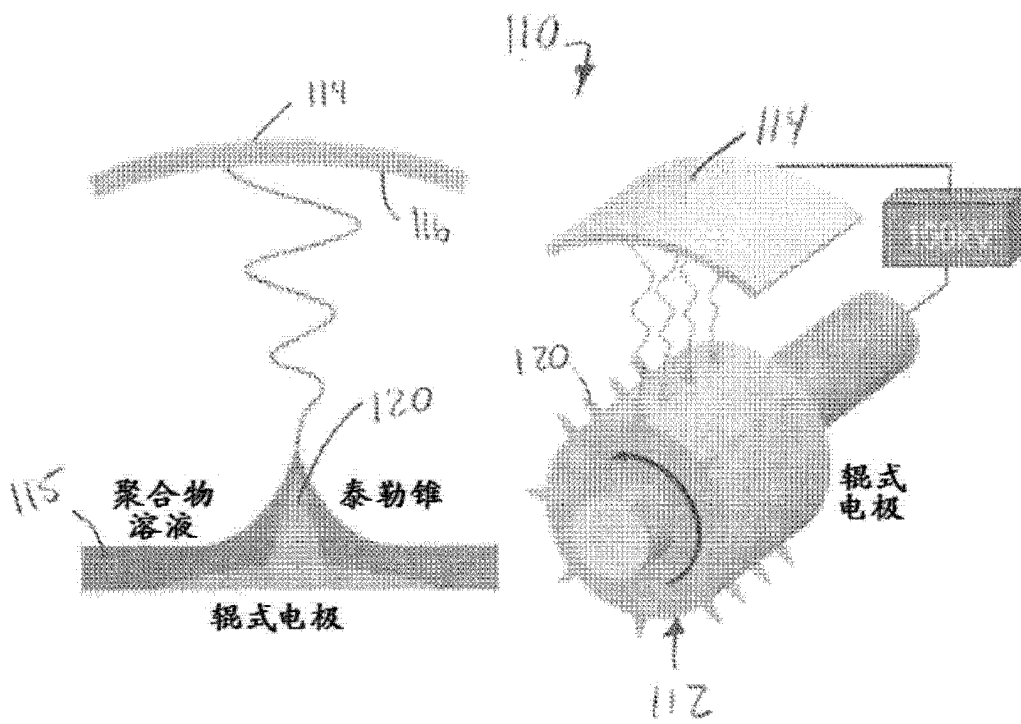


图 2

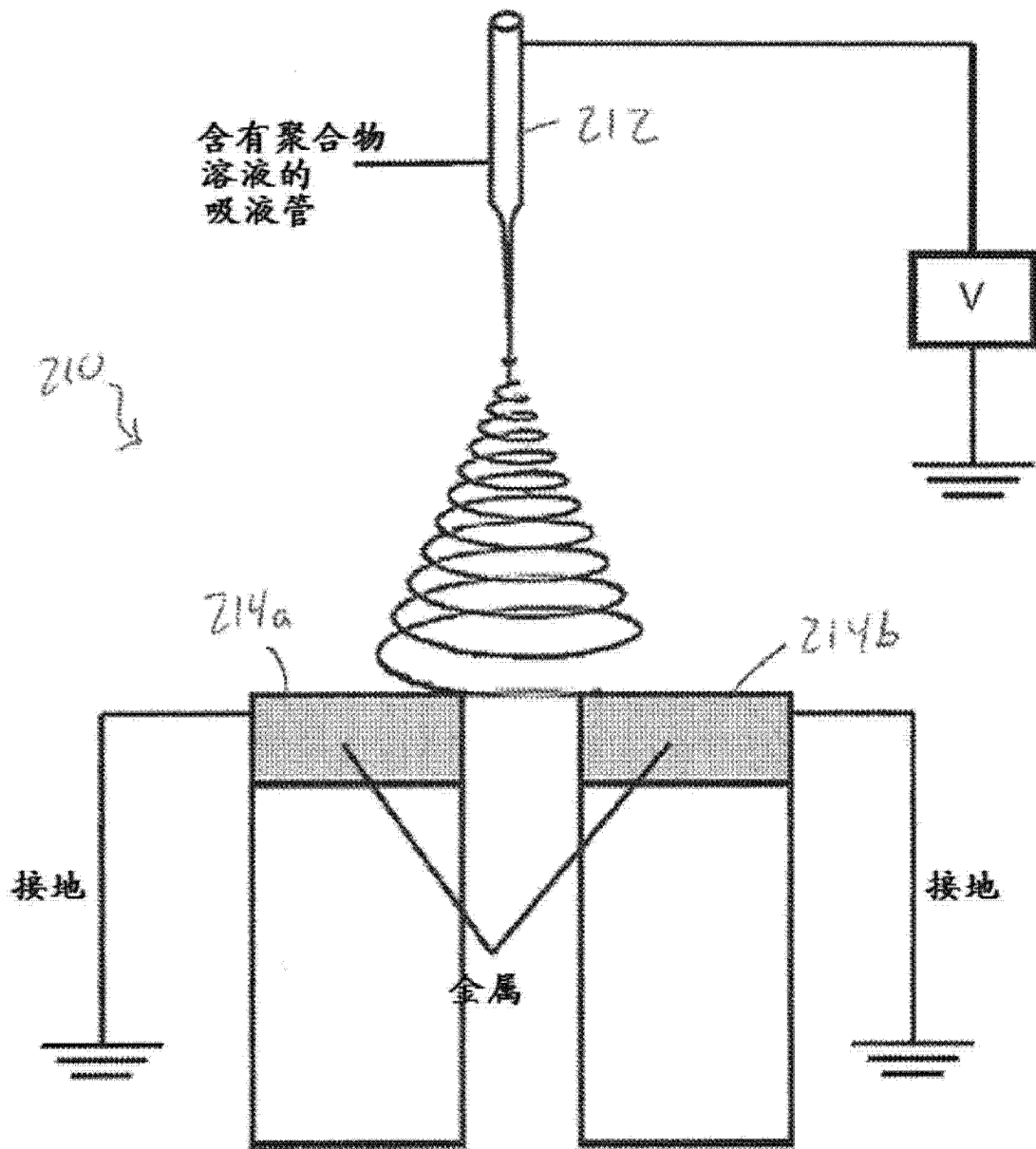


图 3

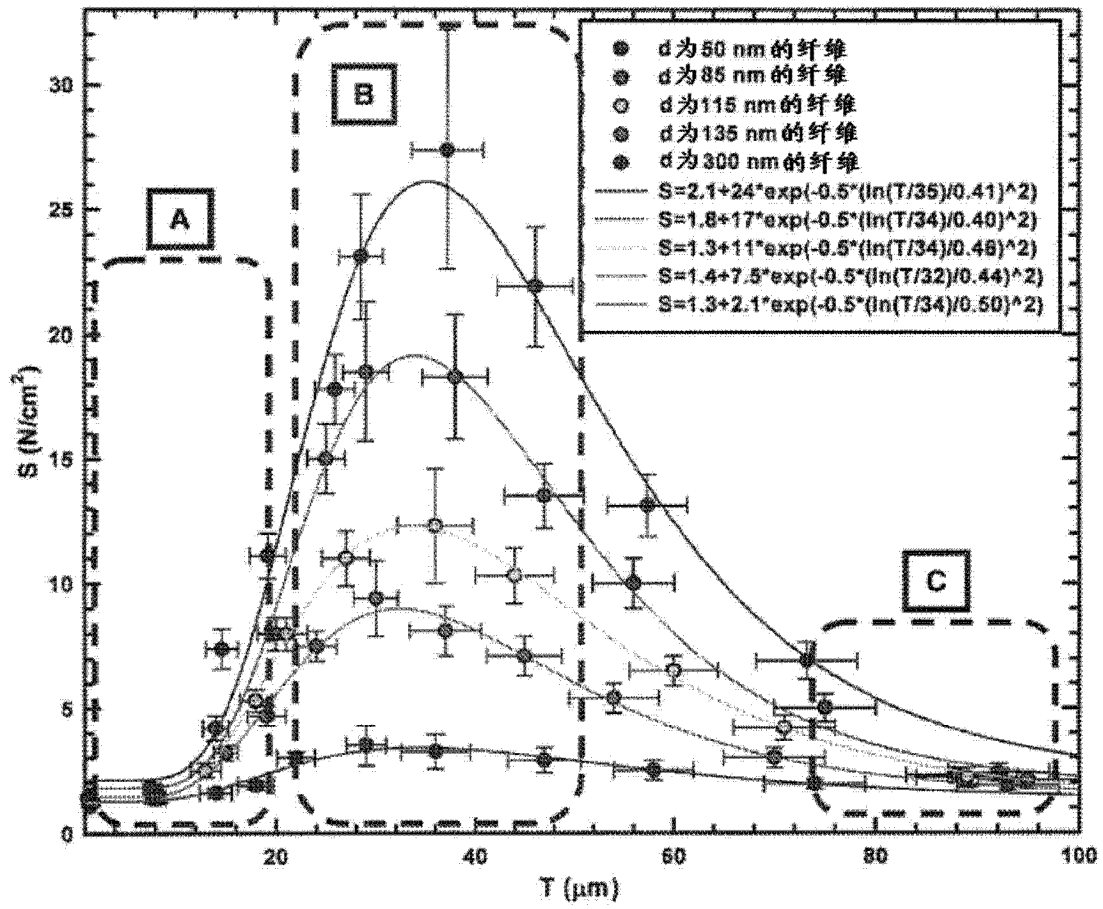


图 4

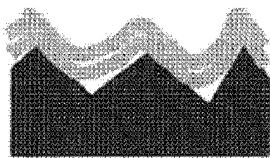


图 4A

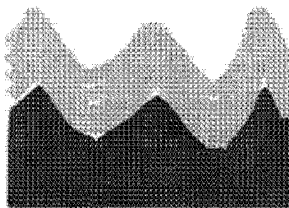


图 4B

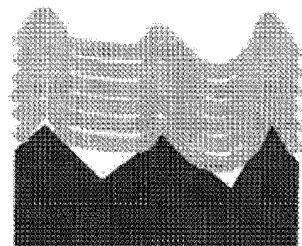


图 4C

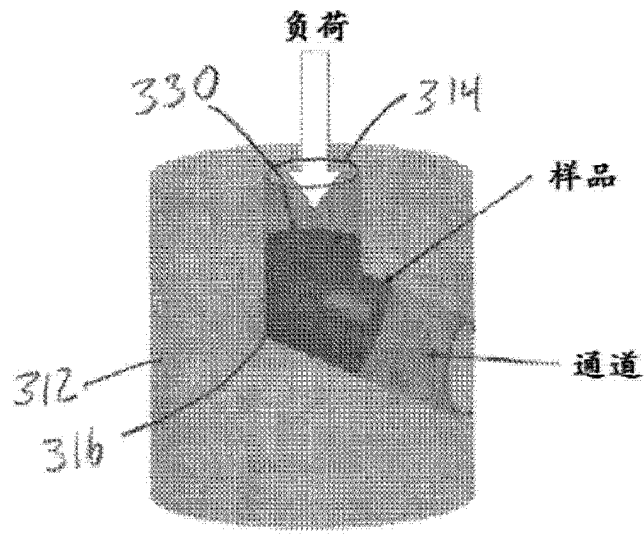


图 5

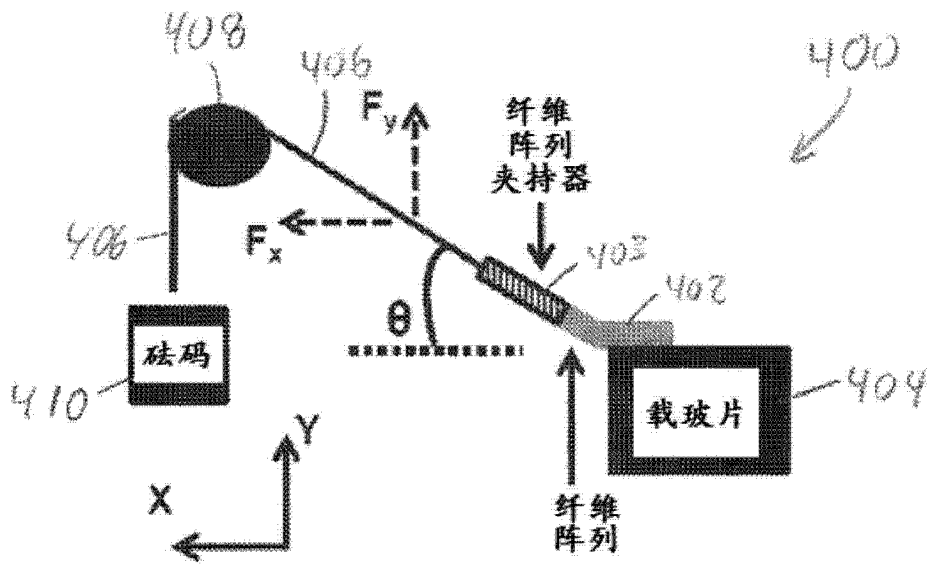


图 6

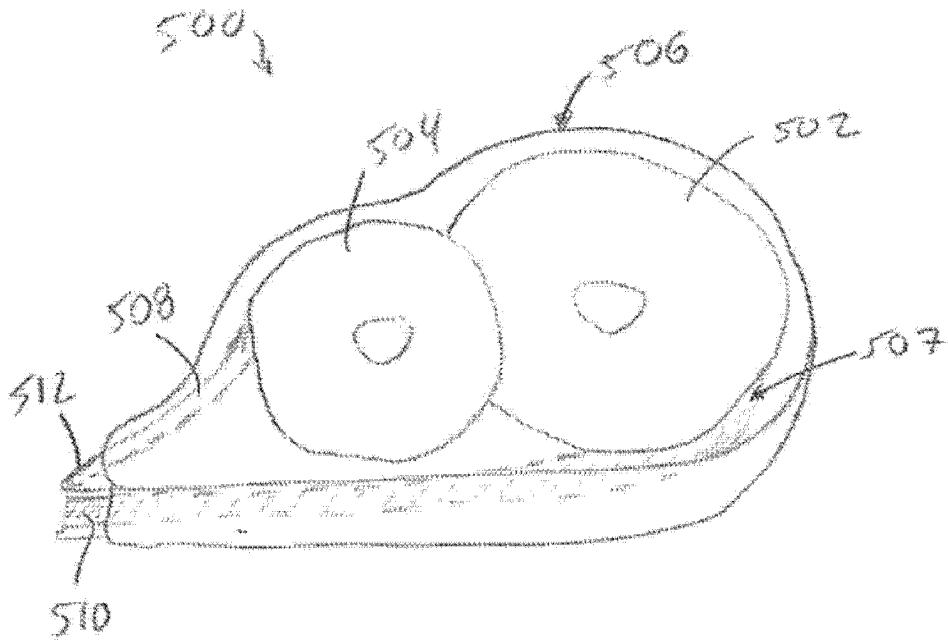


图 7

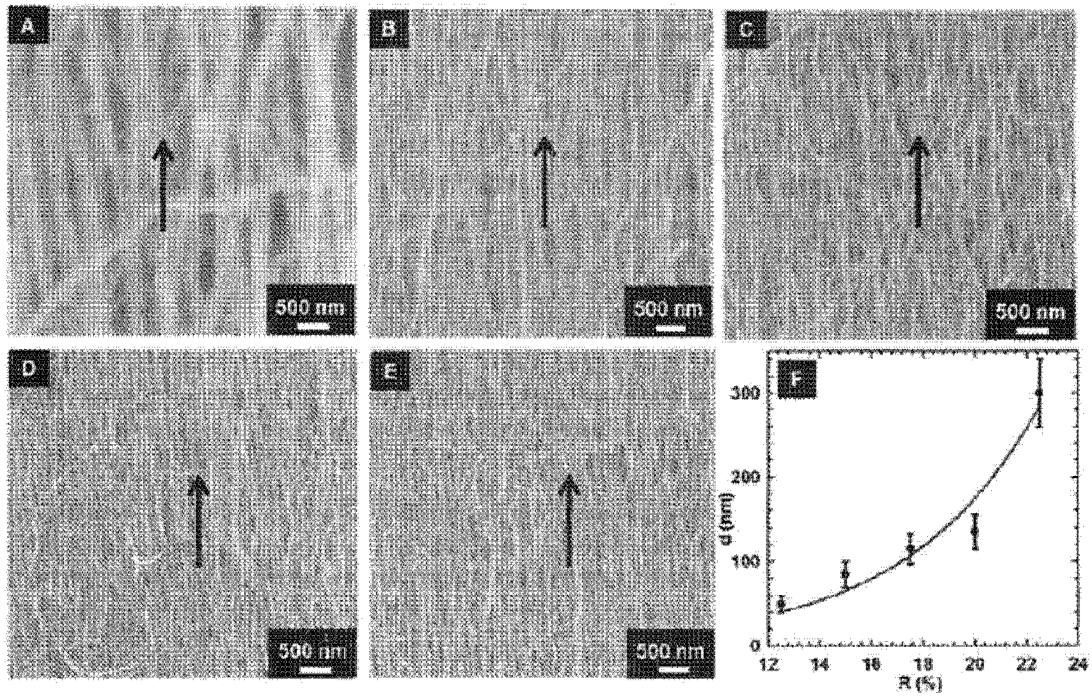


图 8

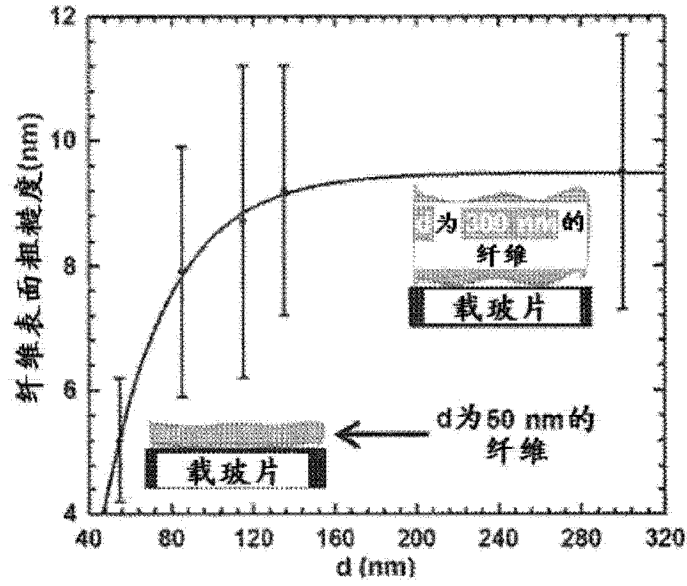


图 9

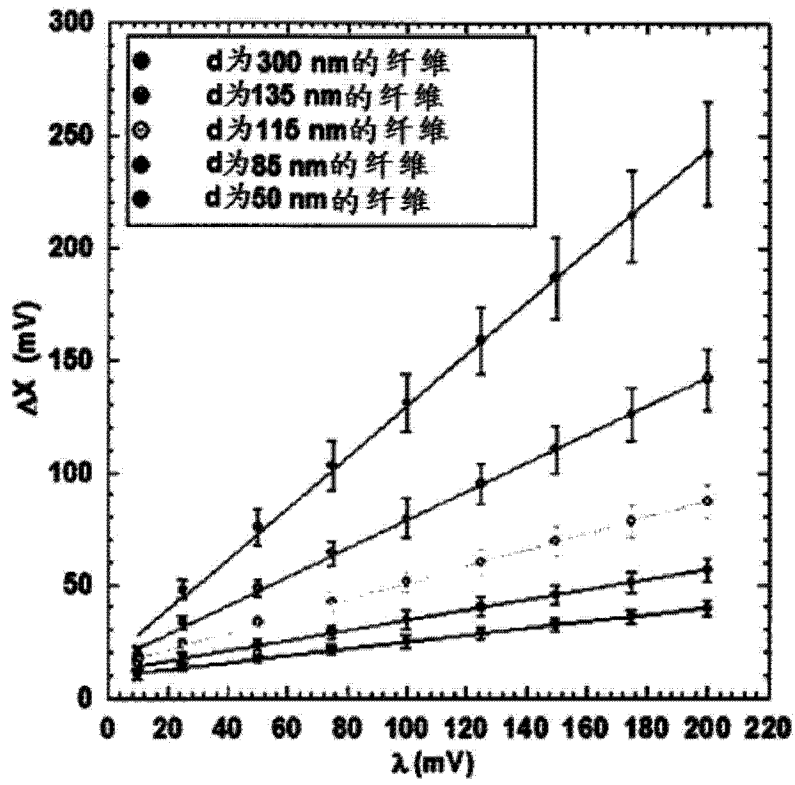


图 10

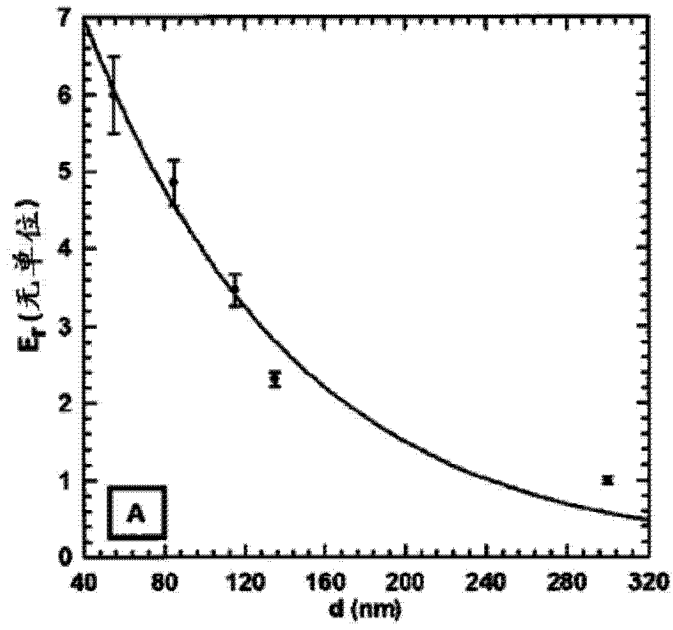


图 11A

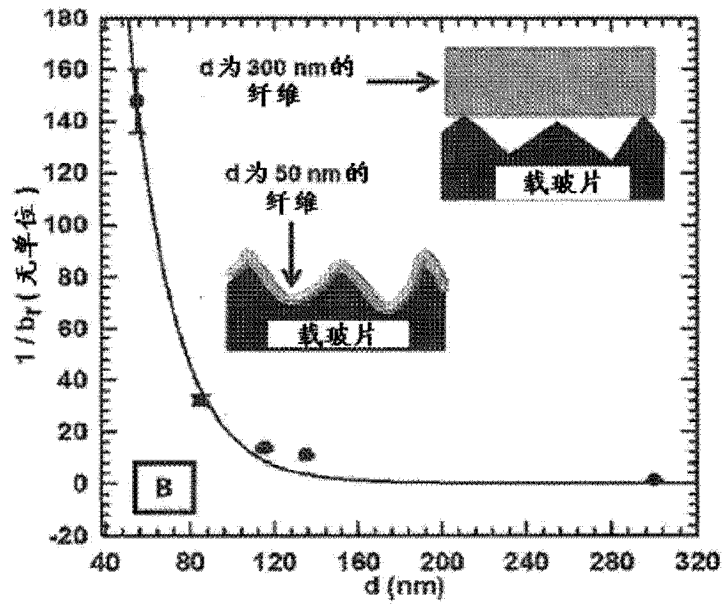


图 11B

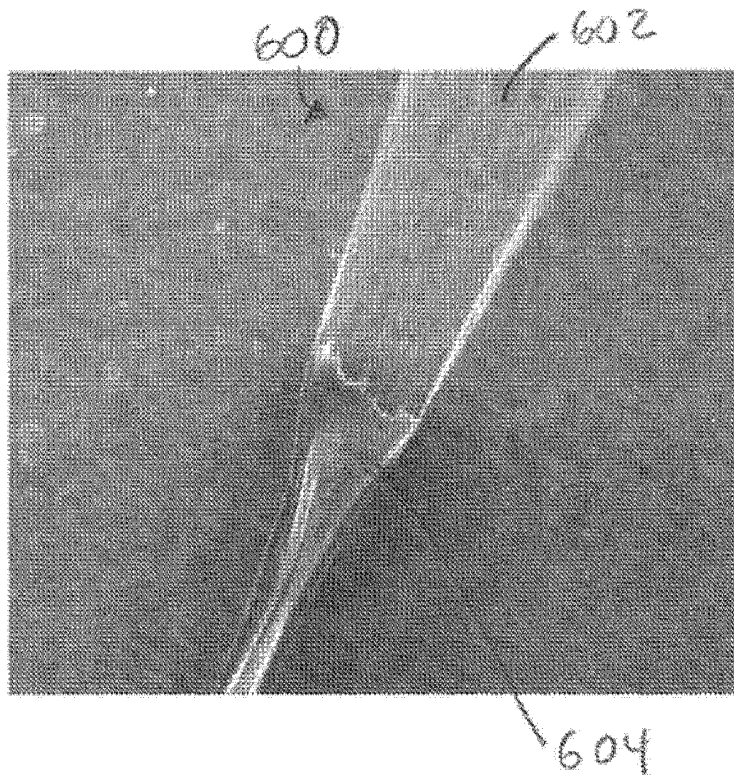


图 12

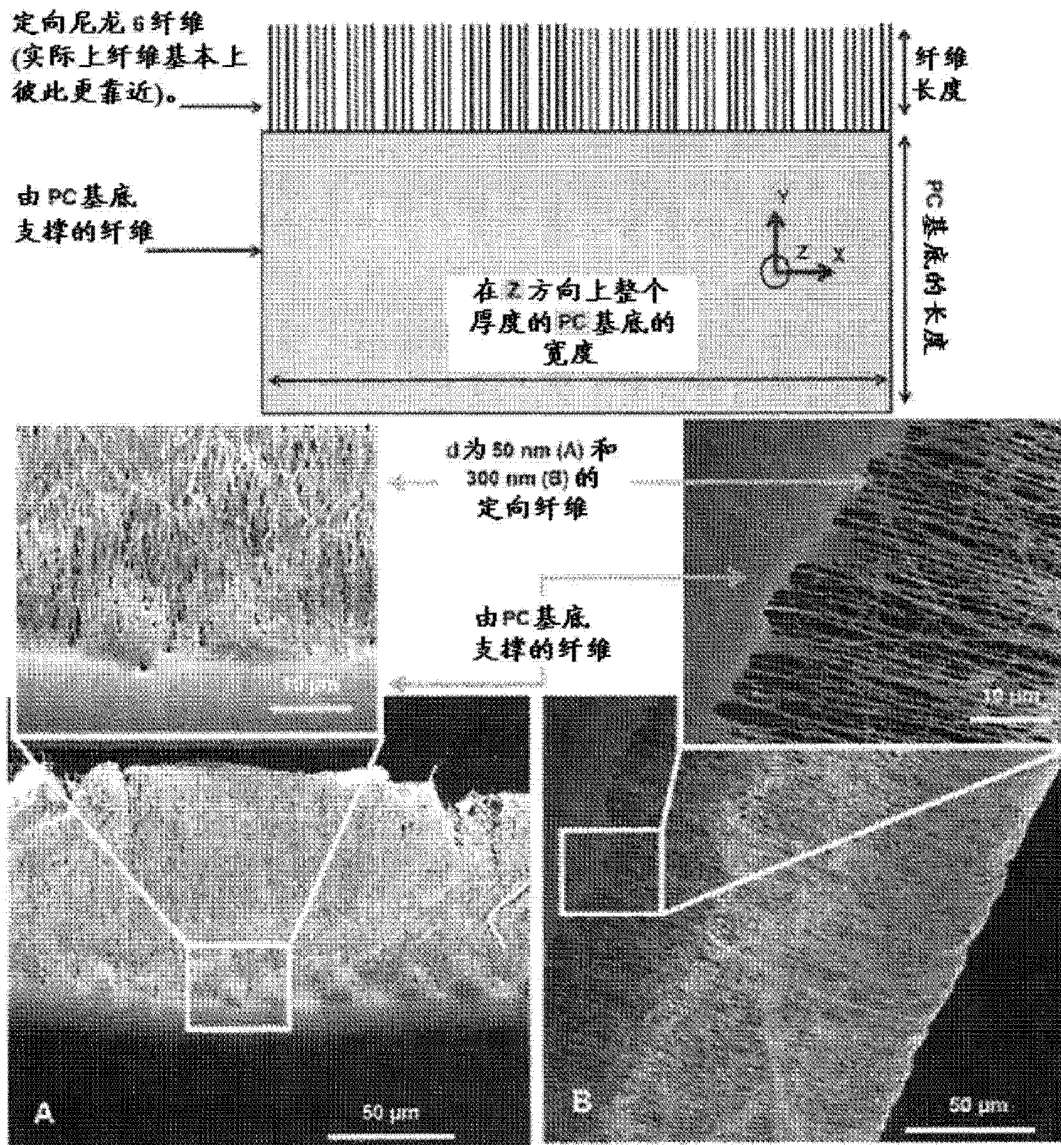


图 13

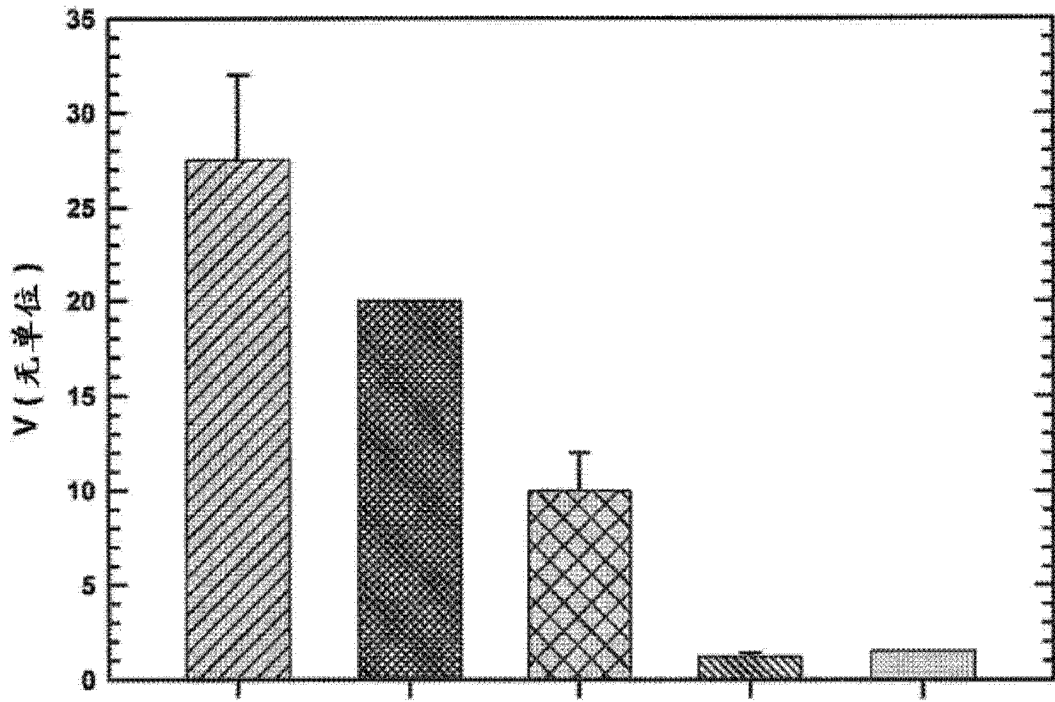


图 14