

纳米材料与熔喷非织造材料的复合方法及其应用的研究

天津工业大学纺织学院 钱晓明 郑想弟 康卫民

摘要

熔喷非织造布具有优良的过滤性能,然而随着人们对环境质量的要求越来越高,复合熔喷非织造布过滤材料的研究倍受关注。本文简述了纳米材料的特殊性能,熔喷非织造布的特点以及纳米复合熔喷非织造布的优势及应用,并总结了国内外生产纳米复合熔喷非织造布时施加纳米材料的方法以及各方法的优缺点,最后简单介绍了本研究所采取的方法。

1 前言

当材料的粒径为0.1-100nm时,材料被称为纳米材料^[1]。纳米技术的关键在于当物质的粒径缩小到纳米范围时,物质的性能急剧变化。当一个体积较大的物质在一个或多个尺寸(长度,宽度和厚度)分散成小颗粒,这些颗粒是纳米级或更小,此时粒子展现出不同于颗粒较大的物质的意想不到的性能。众所周知,原子和分子的性能与大体积物质是完全不同的。前者的性能是由量子力学来描述的,而后者的性能是由经典力学描述的。与其它材料相比,纳米材料具有令人惊异的性能,如纳米材料的比表面积大,其表面能多变,具有优越的机械性能(如刚度和拉伸强度)等^{[2][3]}。纳米材料在高效过滤、超低穿透滤材、防菌抗菌、隐身材料、保暖材料、防红外线、防电磁辐射、防老化等方面都有应用^[4]。

“熔喷纤维”是指经过多个细小的通常为圆形的模具毛细管将熔融的热塑性材料作为纤维丝挤入热空气高速流而形成的纤维,热空气高速流可将熔融热塑性材料纤维丝拉细,从而减小其直径。此后,熔喷纤维由高速气流携带并沉积在一个收集表面上,从而形成随机分布有熔喷纤维的纤维网^[5]。熔喷非织造材料是一种纤维超细、具有杂乱分布的多孔介质材料,它可以通过拦截、惯性沉积、重力沉降、扩散沉积等机理分离液相中的固相杂质,是近年来国际上公认的一种优异的液固相分离材料,具有广泛的应用,如在医院里用作口罩,外科手

术袍, 吸油材料和擦拭巾等^[6], 用于室内空气过滤器、生物医疗过滤器、饮料食品过滤器、汽车引擎滤清器、座仓空气过滤器等场合^[17]。

然而, 目前各行业对非织造布性能提出新的要求, 如汽车座仓空气过滤器, 不仅要去除尘埃、花粉, 还要滤去烟味、有毒气体和异味; 人们希望用于室内空气清新器的过滤层, 在滤去微细尘埃的同时, 除去室内烟气、异味, 使空气更加清新宜人; 可以用作化工厂车间工作人员及农业喷洒农药的工作人员的口罩的芯层, 用作军用生物和化学武器的防护面具, 用作医用除异味绷带等^[17]。熔喷非织造布虽然具有优异的过滤性能, 却不能吸附异味、有毒有害烟气等, 因此, 复合型产品成为大家关注的焦点。

纳米技术已经影响了非织造布工业的发展, 用纳米技术来改善非织造布材料的性能或使其具有特殊功能的研究越来越多。这些研究主要是集中于在非织造布生产和后整理工艺中利用纳米物质并且形成纳米结构^[2]。大部分方法是针对均匀覆盖纤维的表面, 因此而产生许多活性点。如果引入较细的纤维(纤维的表面积大), 则对纤维网进行颗粒涂层所获得的功能便会得到加强。由于熔喷工艺生产的纤维较细(1- 10um), 因此, 将功能行微粒引入熔喷纤维比较理想^[8]。

长期以来, 人们一直想要生产出纳米复合熔喷非织造布, 即将一定量的纳米粒子保持在熔喷纤维网中, 同时尽量避免微粒从熔喷纤维网中掉落, 即发生起尘现象^[9], 将纳米材料与非织造布复合具有很好的前景。例如, 工业上, 纳米纤维可用来增加非织造布的强度制作一些特殊粒子的过滤材料, 可过滤空气或液体中小于 3um 的微粒, 由于材料表面积增大, 用于取代普通过滤材料的过滤可以节省滤材。实验表明, 采用在熔喷和纺粘非织造材料中间夹尼龙纳米纤维材料做成过滤材料, 对同样尺寸大小的气态或液态微粒达到相同除杂效率的情况下, 可比传统的不用纳米纤维作夹层的过滤材料的重量轻 20%。纳米纤维制作的功能性防护服可用于防辐射等。医疗卫生上纳米纤维非织造布用作手术衣、卫生用手巾和床单, 以及远红外的各种保健品如护腰、护膝、护腕等; 农业上, 纳米纤维非织造布用作蔬菜抗紫外线的遮阳布与保持水土的地膜等^[4]。

典型的用于过滤或净化装置的粒子包括活性炭、氧化铝、重碳酸钠、银粉, 它们能够通过吸收、化学反应或融合从液体中去除一种成分^[10]。典型的超吸收材料如由淀粉形成的不溶于水的胶体粒子它遇水膨胀但不溶于水, 适合于控制从用于吸收月经, 血, 尿液以及其它排泄物这类体液所发出的气味的微粒也可以应用, 适当的控制气味的微粒包括活性碳或活性炭, 除味材料(如粘土, 硅藻土, 沸石)和带有活性铝土的高锰酸钾络合物, 它们可单独使用或组合后进行使用^[11]。

本课题的主要目的就是采用一种新的生产工艺开发新型的高效过滤材料——纳米复合熔喷非织造布，可以用在一些特殊的过滤场合，如要求被过滤物质不能受到细菌污染，过滤介质具有良好的抗菌性。

2 纳米材料与熔喷非织造材料的复合方法

在过去的几年中，研究者一直在努力开发和研究如何将纳米材料作为填充剂或表面改性剂加入聚合物，以使其具有独特的力学，热学，物理和化学屏蔽，光学，电学和磁学性能[2]。目前研究的重点是开发一种工艺将纳米粒子引入熔喷纤维表面以改善熔喷纤维网表面性能，这就要求纳米粒子具有改善纤维表面性能并且均匀分散在纤维表面[8]。

向熔喷纤维中加入纳米材料的方法主要有以下三种：

2.1 后整理涂层技术

在美国专利 6294222 中，Cohen et. al. 研发了一种通过对纤维网进行静电处理而将微粒涂层在非织造布纤维网上的方法，在该方法中，纤维网带有均匀电荷，并且通过流化床中的粒子，因此，至少有一些粒子粘附在纤维网上，见图 1。在使用前，粒子可能会也可能不会带上与纤维网相反的电荷。因此，粒子或者粘附在与纤维网带有相反电荷的地方，或者感应出与纤维网相反的电荷然后与纤维网粘附在一起。由热塑性纤维和长丝如聚烯烃，聚酰胺和聚酯等制成的纤维可以用各种方法如电晕放电等方法获得静电。这些含有粒子的纤维网再经过热粘合，纤维网中粒子分布的均匀性主要取决于纤维网中静电的分布。因此，对纤维网静电处理的方法很关键【8】【10】。

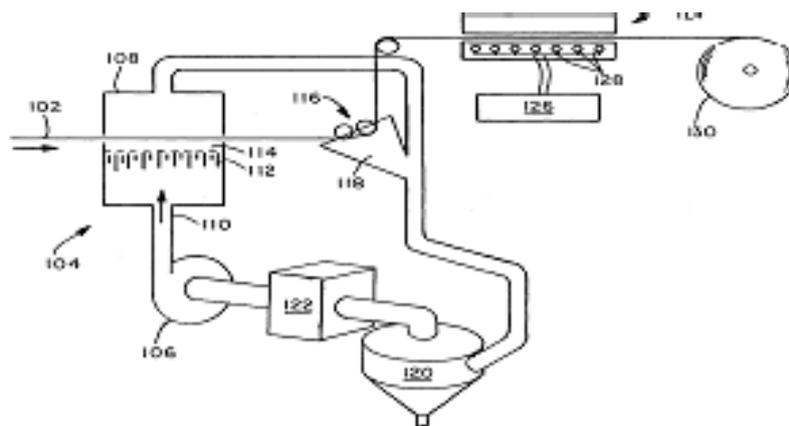


图 1 静电法后处理颗粒涂层的示意图

该方法的特点

在该方法制得的产品中，粒子的表面性能低，功能效果不明显，且卫生性差的缺点，目前基本不再使用。

2.2 共混

即将功能性微粒与树脂在螺杆中熔融共混(直接共混或制成功能母粒后共混)后一起挤出，经高速热空气流喷射成型功能微粒改性熔喷非织造布，例如专利 US6858551 B1 中采用该方法^[12]。在聚合物中加入粒子和纤维一起挤出涉及到离子与聚合物的混合。混合物很可能具有不同的熔体流变性，因此，了解这些是很重要的。

该方法的特点

加入的粒子的多少以及其表面化学性能对聚物流体的流变性有很大的影响。通常认为粒子在粘弹性聚合物中的存在会降低熔体的弹性，从而影响模头的膨胀现象。填料也会影响最终产品的力学性能入段列强力、断裂伸长率和韧性。该方法微粒能够较好地均匀分散在熔喷纤维体内，不会产生掉尘现象，但对微粒粒径要求较高，一般需在 0.5 微米以下，而且对非织造布的力学性能有一定的影响。

2.3 原位粒子涂层

该方法是指在纤维网形成的时候将微粒加入到纤网中，实际上，有很多方法将粒子喷洒或黏附到纤维上。将粒子保持在纤维网中的方法如下：

2.3.1 纳米粒子未加热，在距模头喷嘴较远的地方引入

该方法是纳米材料(功能性微粒)由储料斗经分配装置均匀喂入然后被叶轮提供的气流输送并喷射成为粒子流,在熔喷纤维完全固化时,粒子流与两股熔喷纤维流混合在一起,混合时微细纤维呈非粘态。因此,微粒陷入两层熔喷纤维网,然后凝集在凝网帘上,形成粒子分散于其中的纤维网[12]。如专利 US3971373 采用该方法,其装置图如图 2 所示。

在专利 4433024 中也采用的该方法,使用的装置类似于专利 3971373 中的,如图 3 所示,不同之处在于图 3 中的纤维流与粒子流在竖直方向运动,与重力的方向平行[13]。

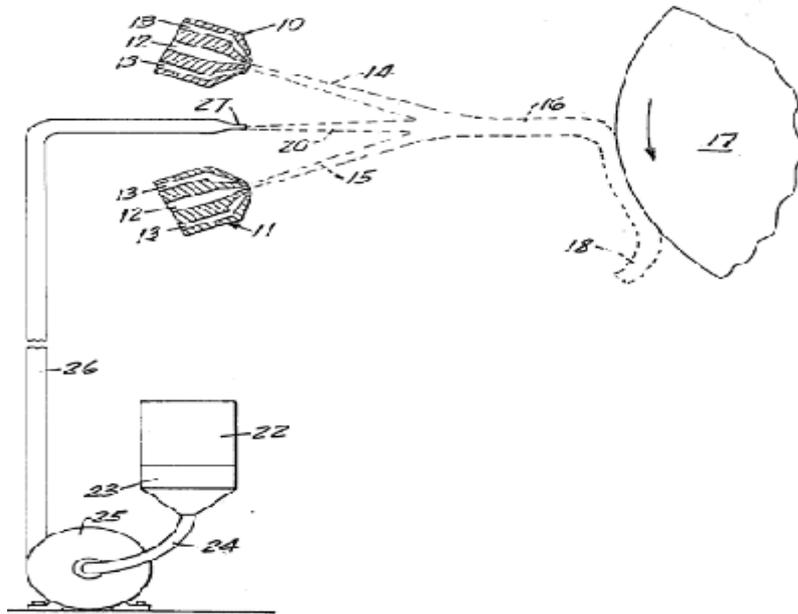


图 2

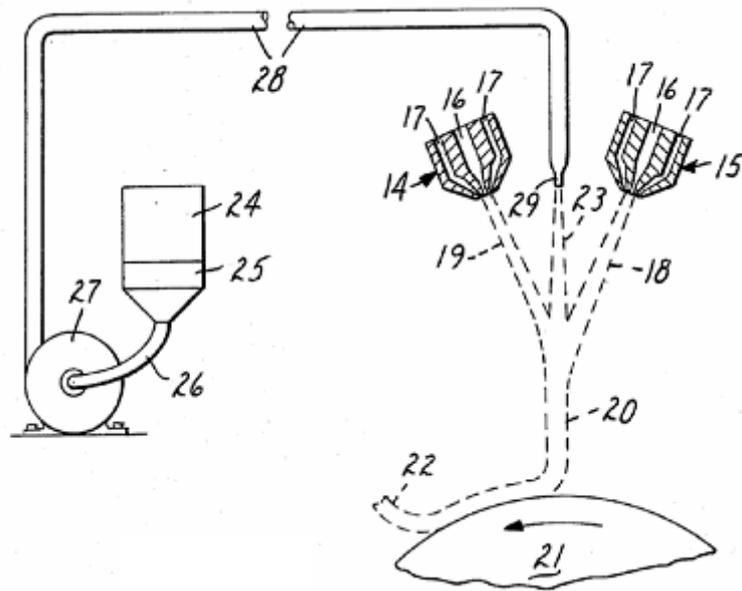


图 3

该方法的特点

缺点：粒子必须足够大才能够陷入纤维网的空隙中。尽管点接触和机械缠结，在保持部分粒子在纤维网中是略有有效的，但还有部分粒子材料既不能充分地、与熔喷纤维点接触，也

不能充分地机械缠结在熔喷纤维中，因此，在处理纤维网时，这部分微粒材料就易散开或容易变得易散^[18]。纤维网就会存在起尘问题，即部分微粒会从纤维网中掉落，造成在产品（如口罩）使用时有害气体在微粒材料散开的地方进入人的呼吸道，产品的使用寿命就受到了限制^[12]。

2.3.2 纳米材料经高温加热，在距模头喷嘴较远的地方时引入

该方法是利用可承受与一个或多个熔喷纤维的冲击力而且还基本上保持着微粒的完整性的任何热稳定性粒子（物理、化学或其它性能在其受热后基本保持不变的微粒）。将粒子大致加热到纤维可从成形模中被挤出的温度，每个粒子中的一部分就会嵌入或渗透到一根或多根熔喷纤维的表皮中。当它渗透到一个或多个固化熔喷纤维中时，加热微粒的这部分就嵌入一个或多个固化熔喷纤维中，并由一个或多个固化熔喷纤维固定保持^[3]。尽管微粒的一部分嵌入到一个或多个熔喷纤维中并被固定保持，但微粒在一个或多个熔喷纤维中的这种“表面渗透”通常希望能留下一定量的微粒表面区域，以便与本发明纤维网所暴露于其下的任何介质产生相互作用。

在本发明中，基本上不起尘的熔喷纤维网包括至少一个空气成形的不含微粒的层，该层具有熔喷纤维和人造短纤维，人造短纤维至少与一些熔喷纤维相接触，从而将熔喷纤维相互间隔开来。除了至少包含一个空气成形的不含微粒的层以外，它还包括至少一个空气成形的含有微粒的层，该层具有熔喷纤维、微粒和人造短纤维^[6]。

专利 6417120 采用的该方法，使用的装置如图 4 所示。

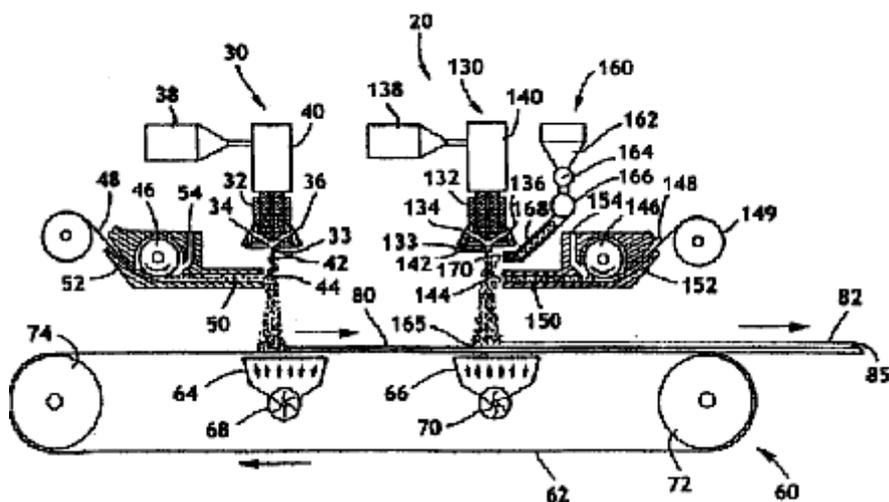


图 4

该方法的特点：

优点：1) 加入熔喷纤维中的粒子数量取决于它的最终用途。粒子可以任意的量加入，从最小量到使微粒仍保留在纤维网中而不使纤维网丧失其完整性或在处理时微粒不会从纤维网中掉出的最大的量。2) 该方法制得的熔喷纤维网具有基本上均匀分布的微粒，并基本上消除了起尘现象（令人不希望地从纤维网中掉落的微粒量最小）。

缺点：这种方法是將粒子加热使其黏结到熔喷纤维上，虽然靠热量粒子能够黏结到熔喷纤维上，但由于粒子很小，其热容量相当小，因此，粒子黏结得不会很牢固。

2.3.3 纳米粒子经加热，在距模头喷嘴较近的地方引入

该方法是纳米材料（如活性碳）在距模头喷嘴较近的地方与熔喷纤维流混合，此时熔喷纤维仍带有粘性，因此粒子粘附到熔喷纤维的表面并落入纤维网的空隙内，如专利 US4948639 采用该方法，其装置如图 5 所示。传统的熔喷模头 2 形成熔喷纤维流 10，微粒材料 8 由粒子喂入装置 4 喂入熔喷纤维流 10 【14】。

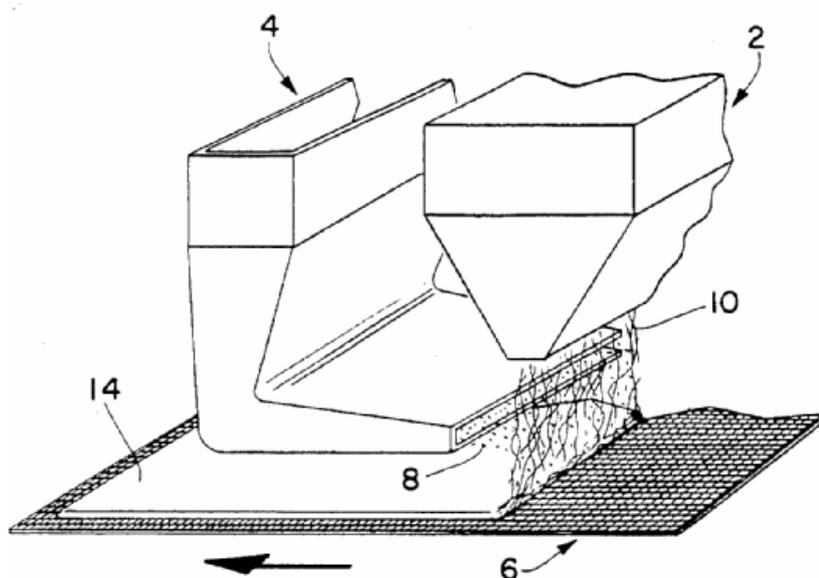


图 5

美国专利 5720832 也采用的该方法，使用的装置如图 6 和图 7 所示。如图 6，其它纤维如木浆纤维或短的纺织纤维（如棉纤维）也可以同时和粒子引入熔喷纤维【15】。

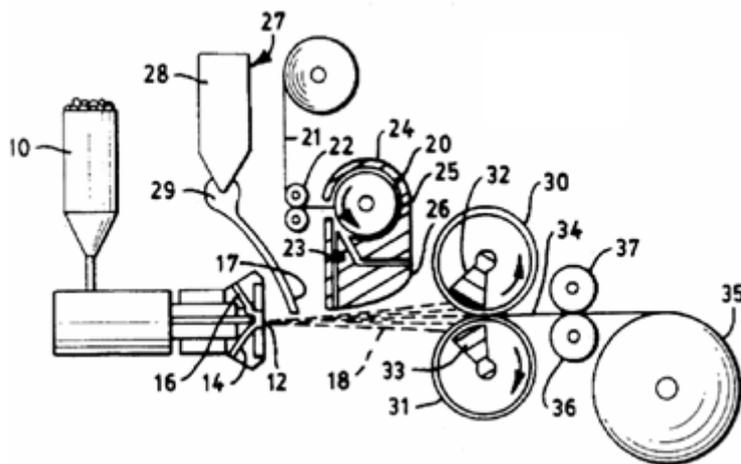


图 6

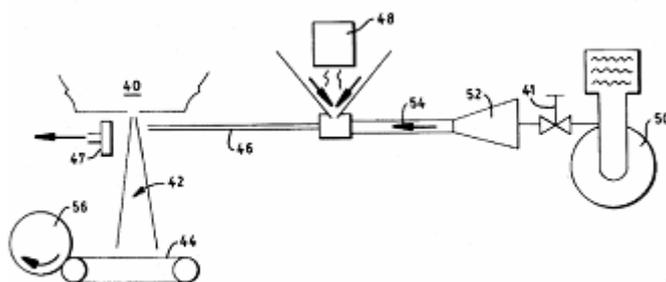


图 7

该方法的特点

优点：加入的粒子可以相对很小，其变化范围是1微米—100微米。该工艺在粒子加入前对粒子进行了加热，因此，减少了灰尘现象，粒子加热后更容易粘附到纤维表面。

缺点：粒子能够影响装置模头到纤维凝集器表面之间的气流，即使在粒子与纤维接触时纤维呈粘性。根据不同的聚合物以及熔喷工艺条件，影响点在模头下方0—8英寸处，更确切地说是在模头下方1—3英寸的范围内。此外，容易形成紊流现象，影响气流对纤维的牵伸，造成熔喷非织造布的性能下降。尽管粒子加热后较容易粘附到纤维表面，但是由于粒子很小，其热容量相当小，因此，粒子黏结得不会很牢固。

在熔喷模头出口处的纤维流中引入纳米粒子的工艺已经开发成功，前人的研究表明以较低的空气流速将静电处理过及加热的粒子喷洒在熔喷纤维表面，便能使粒子均匀分配在熔喷纤维中，但是在距离熔喷模头出口较近的地方喷洒粒子很关键。在喷洒粒子时距离熔喷模头

较远时，粘附在纤维表面的粒子数量下降。原因可能是随着距熔喷模头出口处距离的增加，纤维表面的温度下降，无法确保足够多的粒子渗透到纤维表面，最终导致粒子散布到环境中。

3 本课题所用的方法

熔喷非织造布是在聚合物熔体挤出后，在尚未固化的粘流态情况下，被高速喷射的热气流夹持、撕裂和牵伸，形成超细纤维状，最后凝集成具有三维尺寸的超细纤维非织造布，正是由于熔喷非织造布这种独特的生产过程使得纳米气溶胶可直接通过高速喷射的热气流施加在尚未固化的纤维表面，从而达到制备纳米复合熔喷非织造布材料的目的。因此，本课题所使用的方法是利用负压将微粒引入喷吹高聚物的高速热空气流中，然后热气流携带微粒喷吹高聚物，对高聚物进行拉伸牵细，由于高聚物具有粘性，微粒很小（一般 10—100 微米），微粒便粘结在熔喷纤维上，然后凝聚到凝网器上形成含有微粒的熔喷纤维网。

3.1 生产工艺流程

工艺流程如图 7 所示，聚合物树脂切片由树脂储料斗 4 喂入，通过螺杆挤出机熔融，经过滤器 2 过滤以及计量泵计量，进入模头装置，经过喷丝孔喷射成为纤维状，将表面改性好的功能性微粒由 4' 功能微粒储料斗喂入，经过热空气管道 7 进入空压机提供的牵引纤维的高速热空气流，在模头喷嘴处均匀地黏附在热粘性熔喷纤维表面，随后冷却成型，制成功能微粒复合熔喷非织造布。

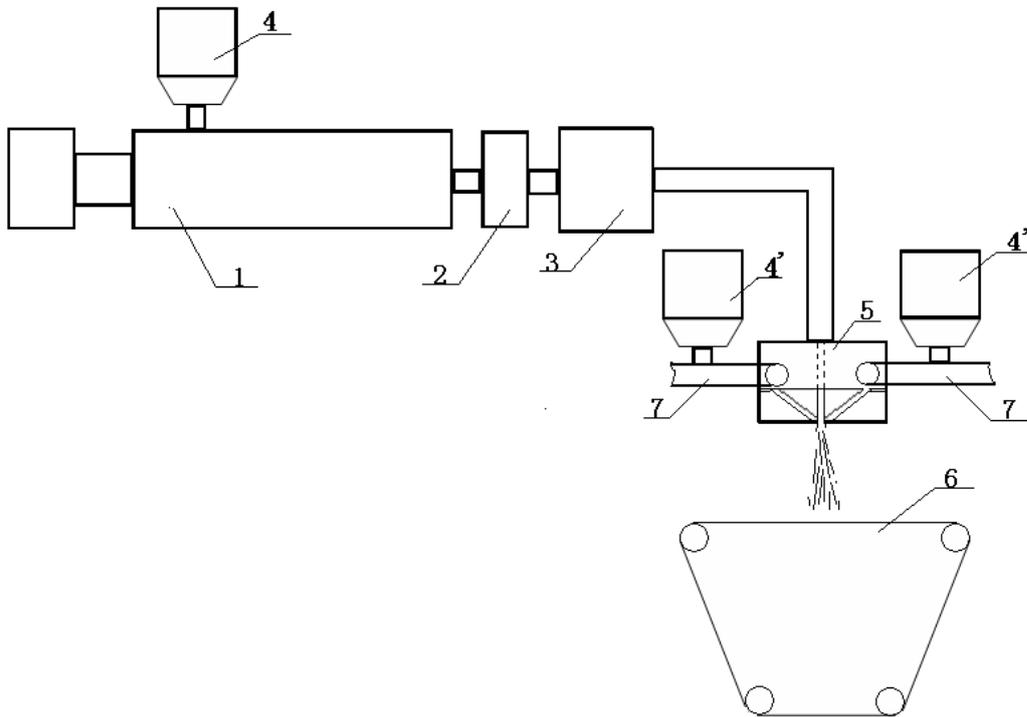


图7 功能微粒复合熔喷非织造布工艺流程图

1—螺杆挤出机 2—过滤器 3—计量泵 4—树脂储料斗 4'—功能微粒储料斗 5—模头 6—成网帘 7—热空气管道

3.2 热空气管道的设计

如图8所示：

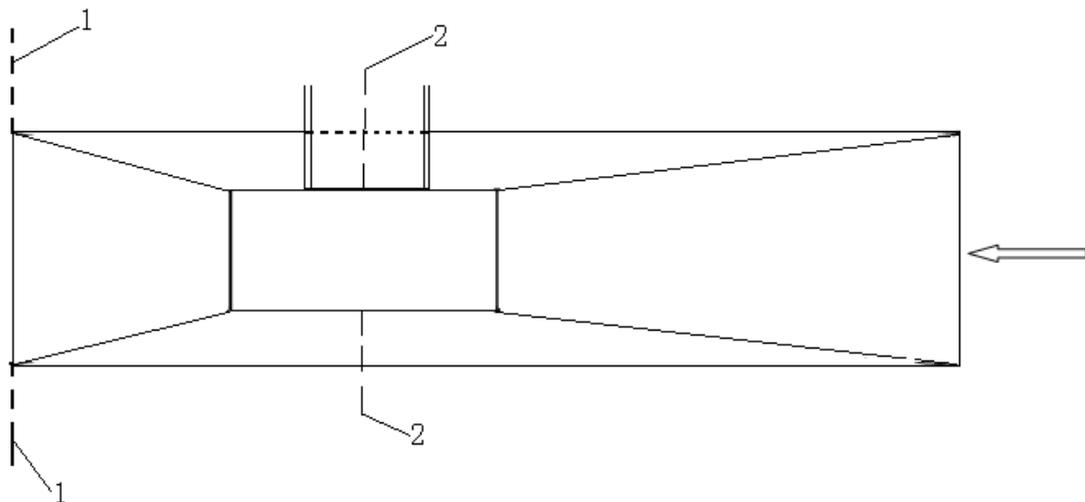


图8 热空气管道局部示意图

该管道为特殊设计的文丘里管状，由一段渐缩管、一段喉管和一段渐扩管组成。

分析：取 1-1 断面和 2-2 断面

伯努力方程为： $Z_1 \rho g + P_1 + \rho v_1^2/2 = Z_2 \rho g + P_2 + \rho v_2^2/2 + \rho gh_w$ ①其中， $Z_1 \rho g$ 为 1-1 断面处的位压， P_1 为 1-1 断面的静压， $\rho v_1^2/2$ 为 1-1 断面的动压， $Z_2 \rho g$ 为 2-2 断面的位压， P_2 为 2-2 断面的静压， $\rho v_2^2/2$ 为 2-2 断面的动压， $\rho v^2/2 + P$ 为全压， h_w 为阻力损失由于管道很短，所以可以认为 $Z_1 = Z_2$ ， h_w 为局部损失（摩擦阻力损失忽略不计）根据流过 1-1 断面和 2-2 断面的气体流量相等，即： $\rho A_1 v_1^2 = \rho A_2 v_2^2$ ②

在高速热空流流动过程中，由②式知与 1-1 断面相比，2-2 断面即喉管处缩小，流速 v_2 增大，动压 $v_2^2/2$ 增大，由于全压不变，根据伯努力方程①知，2-2 断面处的静压 P_2 相应降低，从而在管道内产生负压，因此，在此处设有储料箱可使功能微粒能顺利吸入热空气流中。

4 结语

该方法所使用的工艺简单，利用现有的熔喷设备稍加改造即可满足生产，功能微粒与树脂结合牢度优良，产品无起尘现象。但是，我们只是进行了可行性试验，在生产过程中有些问题仍待解决，如气流容易散射，因此在气流携带功能微粒的过程中，微粒材料会脱离气流的携带作用而掉落。为了减少微粒的掉落，我们拟在熔喷模头的前端加一个导流片来稳定气流，延长气流携带微粒的时间，避免微粒过早的掉落。在气流携带粒子牵伸纤维的过程中，部分粒子会扩散到空气中，对周围的空气环境造成严重污染，形成“呼吸尘埃”，对人体的呼吸系统是非常危险的^[6]，因此，应解决纳米材料的回收问题，此外还应选择合适的粒子喂入装置使纳米材料定量均匀地喂入。

参考文献

- [1]Zheng-Ming Huang, Y. -Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Sciences and Technology Journal*. 63 , 2237 (2003)
- [2]Lei Qian. Application of nanotechnology for high performance textiles. *Journal of textile and apparel, Technology and Management*. 1, 7 (2004)
- [3]Hoon Joo Lee, Sung hoon Jeong. Bacteriostasis of Nanosized Colloidal Silver on

Polyster Nonwovens. Textile Research Journal. 5, 447 (2004)

[4] 辛三法, 靳向煜. 新材料的特点及其在非织造布上的应用[J]. 新纺织, 4~7

[5] Patricia Ann Mitchler, Wilfred Eugene Riddell, Carmen Ann Baker. Particle-containing Meltblown Webs. United States Patent 6417120 B1 (2002)

[6] R. E. Gahan, Nonwovens conference, 109 (1993)

[7] Czeslawa Nowicka. Incorporation of activated carbon into melt blown webs. Nonwovens Industry Journal. 11, 52 (1995)

[8] Saurabh Chhparwal. Fiber surface modification by particle coating. Thesis for Master of science. North Carolina State University, (2005)

[9] Wilfred Eugene Riddell. Method of forming meltblown webs containing particles, United States Patent 6494974 B2 (2001)

[10] Bernard Cohen, Judith Katherine Faass, Lamar Heath Gipson, Lee Kirby Jameson. Method of attaching a substantially uniform distribution exposed surfaces of a substrate, United States Patent 6294222 (2001)

[11] Gilbert L. Eian, Paul G. Cheney. Durable Meltblown Particle-loaded Sheet Material, United States Patent 4868032 (1989)

[12] David L. Braun. Particle-loaded Microfiber Sheet Product And Respirators Made, United States Patent 3971373 (1976)

[13] Gilbert L. Eian. Reduced-stress Vapor-sorptive Garments, United States Patent 4433024 (1984)

[14] Ronald W. Brooker, Bernard Cohen. Vacuum Cleaner Bag, United States Patent 4948639 (1990)

[15] Mansoor Ahmad Minto, Dennis Graham Storey, Geoffrey Robert Owen. Method of Making a Meltblown Nonwoven Web Containing absorbent particles, United States Patent 5720832 (1998)

[16] Leonid Anthony Turkevich, David Lewis Myers. ferroelectric fibers and applications therefor, United States Patent 6858551 (2005)

[17] 郭雅琳, 赵明. 除臭非织造布的开发[J]. 产业用纺织品, 2001 (4) : 21~23

[18] P. A. 米奇勒等. 含有微粒的熔喷纤维网[P]. 99816389, 2002

A Review on the Method and Application of Nanomaterials and Melt Blown

Nonwovens Composites Qian xiaoming, Zheng xiangdi, Kang weimin Tian Jin
Polytechnic University, 300160

Abstract: Meltblown nonwoven fabric possess good filter characteristics, but with the environment quality being required more and more, multiple attentions were paid to the studying on filter material of nanometer and meltblown composite materials. The paper expounds the special properties of the nanometer materials, introduces the properties of the meltblown nonwoven fabric and the advantages of the particle-containing meltblown nonwoven fabric, summerizes the methods of incorporating the particles into the meltblown web home and abroad when the particle-containing meltblown nonwoven fabric are produced, the advantages, disadvantages of different methods, finally, introduces the method in the study.

Keywords: nanometer material, meltblown nonwovens, filter, composite materials