



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103061038 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201210544735. 1

(22) 申请日 2012. 12. 14

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区 2
号大街

(72) 发明人 于斌 韩建 孙辉 徐国平
丁新波 朱菲超

(74) 专利代理机构 杭州天欣专利事务所 33209

代理人 陈琳

(51) Int. Cl.

D04H 1/435 (2012. 01)

D04H 1/728 (2012. 01)

D01F 6/92 (2006. 01)

D01F 1/10 (2006. 01)

D06M 10/02 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布及制备
方法

(57) 摘要

本发明涉及一种电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布及制备方法，其特征在于：由电气石改性聚乳酸熔喷超细纤维，纤维直径的范围为 1–10 μm，包括聚乳酸、电气石和助剂，所述的电气石质量为聚乳酸质量的 1–3%，助剂包括偶联剂、分散剂和稀释剂，偶联剂占电气石质量的 2–3%，分散剂占电气石质量的 1–3%，稀释剂质量为偶联剂的 3 倍。本发明过滤效果良好、无毒无害、对环境友好。

1. 一种电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布,其特征在于:由电气石改性聚乳酸熔喷超细纤维,纤维直径的范围为 1-10 μm ,包括聚乳酸、电气石和助剂,所述的电气石质量为聚乳酸质量的 1-3%,助剂包括偶联剂、分散剂和稀释剂,偶联剂占电气石质量的 2-3%,分散剂占电气石质量的 1-3%,稀释剂质量为偶联剂的 3 倍。

2. 根据权利要求 1 所述的电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布,其特征在于:所述的偶联剂为钛酸酯,分散剂为 PE 蜡,稀释剂为丙三醇。

3. 根据权利要求 1 所述的电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 电气石改性聚乳酸切片的制备:按比例将聚乳酸母粒和电气石粉在 90℃下分别干燥 8 小时和 2 小时,将烘干的电气石粉放入高速混合机中,预先搅拌 10min 后,再按比例加入助剂搅拌 10min 后直接加入已烘干的聚乳酸母粒,在温度为 90-110℃的高速混合机中均匀混合 3-5 分钟,再将混合好的原料加入螺杆挤出机,在 160℃ -210℃ 温度下熔融挤出,经水浴冷却,切割成粒,得到电气石改性聚乳酸切片;

(2) 制备熔喷非织造布:将电气石改性聚乳酸切片直接喂入到螺杆挤出机内,在 190-245℃下熔融挤出,再经过熔体过滤和计量泵计量后,输入到熔喷模头的喷丝孔喷出,在熔喷模头喷丝孔两侧 270-280℃的热空气牵伸下,制成熔喷超细纤维,并在接收装置上靠其自身余热加固成所述的非织造布;

(3) 电晕放电驻极:采用电晕放电的方法对改性聚乳酸熔喷非织造材料进行驻极处理,驻极电压为正极 20kV,负极 50kV,驻极时间 60s。

一种电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非织造布及其制备方法,具体为一种电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布及制备方法。

背景技术

[0002] 熔喷法是一种一步法生产非织造材料的工艺,它是将热塑性树脂料粒熔融后,并在高速热空气的作用下将喷出的纤维牵伸而制成超细纤维,然后铺网得到非织造材料。熔喷非织造材料具有纤维细度低、纤网均匀性好等特点,且结构蓬松,具有较好的过滤性能,经过驻极工艺处理后的熔喷非织造材料,其过滤效率可以得到大幅度提高。聚丙烯(PP)由于其结构特点而具有良好的存储电荷能力,因此,它成为熔喷非织造的主要原料,聚乙烯(PE)、聚酯(PET)和聚酰胺(PA)等高聚物也可作为其原料。

[0003] 一些可降解和可再生的高分子材料已运用到非织造材料中。其中,聚乳酸(PLA)的制备、加工及应用研究最为活跃。聚乳酸可根据其分子量的不同而适用于药物缓释材料或者塑料、纤维和薄膜等材料的制备。

[0004] 为了提高熔喷非织造材料的驻极效果和表面静电荷持久性,驻极体逐渐被应用于非织造材料中。驻极体是指在外界不存在电场的情况下,能保持电极化并在其周围永久地连续形成电场的物质驻极体材料有机驻极体材料、聚合物驻极体材料和生物驻极体材料,自然界中的电气石是典型的无机矿物驻极体材料,它具有自发极性极化效应,使其周围产生静电场,从而存在自发的磁性;电气石还具有压电效应、热电效应和负离子释放性等特性。驻极体的加工方法较多,且因驻极体的差别而不同,如电晕充电法、电子束充电法、热极化法、液体接触法和磁极化法等。

[0005] 国内外驻极熔喷非织造布的专利已有所涉及,国外如美国专利US 4215682中住处:熔喷法纺制的纤维在刚从熔喷孔挤出时,即受到离子辐射及电子冲击,可以是纤维在大气中以极快的速度固化,并被收集成为驻极体纤维网。US5256176中揭示:通过将驻极体暴露于施加电荷的交替循环中,接着加热制品来制造稳定驻极体的工艺方法。

[0006] 中国专利CN 101874951公开了一种可生物降解的驻极体熔喷过滤材料及生产方法,其原理是将制备的聚乳酸熔喷非织造布纤维网经过50KV的高压电场进行驻极。其缺陷是对3微米的颗粒的过滤效率仅为99%,对0.3直径的颗粒过滤效率很低,很难实现对细菌、病毒等微小颗粒的有效过滤,同时由于聚乳酸的吸湿性驻极后表面电荷衰减迅速,其过滤效率会下降剧烈。

[0007] 中国专利CN 101724982公开了一种POSS改性聚丙烯熔喷非织造布的制备方法,其原理是将POSS加入到聚丙烯中制备功能母粒,制备含有POSS的聚丙烯熔喷非织造布,最后将所得非织造布用高压电晕放电驻极处理电晕放电驻极。中国专利CN 1718910A、CN 1544724、CN101905101都公开了几种通过改性聚丙烯母粒制备改性熔喷非织造布,并通过电晕放电得到驻极体熔喷非织造材料的方法。上述专利大都以聚丙烯为基体通过无机和有机材料的添加提高聚丙烯材料的力学和过滤性能,所用聚丙烯材料分子链段短、分子

量小、粘度低(熔融指数大都在500-800g/10min之间)、分子柔顺性好、不吸湿和具有良好共混性和可加工性能。而聚乳酸材料分子量大、柔顺性差、粘度高(熔喷用PLA材料熔融指数50-80g/10min之间),与共混物特别是无机粒子的相容性差和可加工性能有待改善,特别是聚乳酸的具有较高的吸湿性能,加工的过程中容易水解和降解,更易形成环节料阻,同时其大的回潮率会导致驻极后,材料表面的电荷迅速散逸从而使过滤性能迅速下降,因此本发明与聚丙烯驻极材料有本质的不同。

[0008] 中国专利CN101775745A中公开了一种熔喷非织造材料,所述材料含有聚合物纤维,所述材料还包括纳米电气石粉体和壳聚糖类抗菌剂。上述技术方案主要是以聚丙烯为原料,通过在熔喷的加工过程中在两侧的热空气流中加入电气石粉体,从而使电气石附着在熔喷聚丙烯材料的表面,实现其抗菌性能。但其电气石材料仅仅附着在表面,使用过程中其附着牢度有待考量,没有经过驻极其过滤性能以及过滤性能的持久性有待研究。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术中聚乳酸过滤材料吸湿大、易降解、粘度大加工困难,以及材料驻极效果差,表面电荷逸散迅速导致过滤性能稳定性降低的不足而提供一种过滤效果良好的电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布,以及无毒无害、对环境友好的电气石驻极体熔喷非织造布的制备的方法。

[0010] 本发明解决上述技术问题采用的技术方案是:该电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布,其特征在于:由电气石改性聚乳酸熔喷超细纤维,纤维直径的范围为1-10μm,包括聚乳酸、电气石和助剂,所述的电气石质量为聚乳酸质量的1-3%,助剂包括偶联剂、分散剂和稀释剂,偶联剂占电气石质量的2-3%,分散剂占电气石质量的1-3%,稀释剂质量为偶联剂的3倍。1-10μm超细纤维结构比表面积大、孔径小、孔隙率高,因此具有高效的吸附性能、过滤效率,理性的过滤阻力,上述比例的聚乳酸、电气石及助剂,其效果和好处是实现电气石在聚乳酸中分散均匀的同时,保证复合聚乳酸材料的驻极效果和过滤效率。本发明中聚乳酸为熔喷级聚乳酸,熔融指数70-85g/10min(210℃),熔点160-170℃。电气石粒径为2μm~7μm,偶联剂的作用是联接无机粒子和聚乳酸高分子材料,改善电气石与聚乳酸的相容性,提高其在聚乳酸中的分散性,可以选择钛酸酯和硅烷偶联剂。分散剂的作用是润湿超细粉体,并能渗透到超细粉体团聚体内部孔隙中,削弱内聚力,使超细粉体团聚体在外加剪切力的作用下更易打开,新生粒子也能够得到迅速的润湿与保护。一般选择聚乙烯蜡和EVA蜡。稀释剂的作用是稀释偶联剂,提高偶联剂在共混物中的分散,钛酸酯偶联剂一般选丙三醇和异丙醇等为稀释剂。

[0011] 本发明所述的偶联剂为钛酸酯,分散剂为PE蜡,稀释剂为丙三醇。偶联剂优选钛酸酯的原因是相对与硅烷偶联剂,钛酸酯偶联剂可以在联接电气石和聚乳酸的同时在电气石表面形成一层膜,既是偶联剂又是增塑剂。分散剂优选低分子聚乙烯蜡的原因是聚乙烯蜡在促进电气石分散的同时还可以起到降低体系粘度,提高流动性的作用,所以母粒生产时添加聚乙烯蜡能够改善粉体在树脂中的分散效果,提高生产效率,增加产量,降低成本。稀释剂优选丙三醇的原因是相对于异丙醇来讲,丙三醇具有三个羟基更有利与钛酸酯的充分分散。

[0012] 本发明还提供一种电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布的制备方法,其特征在于包括

以下步骤：

[0013] (1) 电气石改性聚乳酸切片的制备：按比例将聚乳酸母粒和电气石粉在90℃下分别干燥8小时和2小时，将烘干的电气石粉放入高速混合机中，预先搅拌10min后，再按比例加入助剂搅拌10min后直接加入已烘干的聚乳酸母粒，在温度为90-110℃的高速混合机中均匀混合3-5分钟，再将混合好的原料加入螺杆挤出机，在160℃-210℃温度下熔融挤出，经水浴冷却，切割成粒，得到电气石改性聚乳酸切片；

[0014] (2) 制备熔喷非织造布：将电气石改性聚乳酸切片直接喂入到螺杆挤出机内，在220-240℃下熔融挤出，再经过熔体过滤和计量泵计量后，输入到熔喷模头的喷丝孔喷出，在熔喷模头喷丝孔两侧270-280℃的热空气牵伸下，制成熔喷超细纤维，并在接收装置上靠其自身余热加固成所述的非织造布；

[0015] (3) 电晕放电驻极：采用电晕放电的方法对改性聚乳酸熔喷非织造材料进行驻极处理，驻极电压为正极20kV，负极50kV，驻极时间60s。按照上述方法制备出来的非织造布，在力学性能、透气性能、过滤性能、表面电荷密度及衰减时间等各项性能都有显著优化。

[0016] 本发明所述的(1)过程中通过预共混和熔融共混两步制备电气石改性聚乳酸切片，在90-110℃温度下，在高速搅拌机的剪切下实现了无机粒子、助剂和聚乳酸的初步混合，以及聚乳酸材料的粗塑化，提高了材料的软化温度。在预共混的基础上的进行熔融挤出共混，一方面是防止物料直接进行熔融挤出时共混材料的部分降解，有效防止了挤出造粒时环节料阻，同时大大改善了无机粒子在聚乳酸基体中的分散性。

[0017] 本发明与现有技术相比具有以下优点：1、所用原料可完全生物降解，无毒无害，对环境友好。2、制备方法简单、易于操作。3、有效提高熔喷非织造布的过滤性，当添加3wt%电气石粉时，对0.26微米的气溶胶的过滤效率达98.6%以上。

具体实施方式

[0018] 下面结合实施例对本发明的作详细说明。

[0019] 本发明中所述的预共混是指：按比例取一定量的电气石粉，在90℃下干燥电气石粉2小时，将烘干的电气石粉放入高速混合机中，预先搅拌10min。

[0020] 所述的熔融共混是指：在经过预共混的电气石粉中按比例加入助剂搅拌10min，然后按比例加入已经在90℃下干燥8小时的聚乳酸母粒，在高速混合机中均匀混合，再将混合好的原料加入螺杆挤出机，在160-210℃左右温度下熔融挤出。

[0021] 检测对照样：将聚乳酸母粒放置于真空干燥箱，温度90℃下至少干燥8h，作为空白对照组，待用。

[0022] 实施例1

[0023] 将聚乳酸母粒放置于真空干燥箱，温度90℃下至少干燥8h，加入质量比为聚乳酸含量1%的电气石，并加入质量为电气石含量3%的偶联剂和占电气石质量1%的分散剂及3倍质量于偶联剂的稀释剂。所述的偶联剂优选为钛酸酯，分散剂优选为PE蜡，稀释剂优选为丙三醇。按上述预共混和熔融共混的方式制备得到电气石改性聚乳酸切片1#，待用。

[0024] 实施例2

[0025] 将聚乳酸母粒放置于真空干燥箱，温度90℃下至少干燥8h，加入质量比为聚乳酸含量2%的电气石，并加入质量比为电气石含量3%的偶联剂和质量比为电气石含量2%的分

散剂及 3 倍质量于偶联剂的稀释剂。所述的偶联剂优选为钛酸酯，分散剂优选为 PE 蜡，稀释剂优选为丙三醇。按上述预共混和熔融共混的方式制备得到电气石改性聚乳酸切片 2#，待用。

[0026] 实施例 3

[0027] 将聚乳酸母粒放置于真空干燥箱，温度 90℃下至少干燥 8h，加入质量比为聚乳酸含量 3% 的电气石，并加入质量比为电气石含量 2% 的偶联剂和质量比为电气石含量 3% 分散剂及 3 倍质量于偶联剂的稀释剂。所述的偶联剂优选为钛酸酯，分散剂优选为 PE 蜡，稀释剂优选为丙三醇。按上述预共混和熔融共混的方式制备得到电气石改性聚乳酸切片 3#，待用。

[0028] 将高速混合机混合后的原料用双螺杆挤出机进行熔融共混。双螺杆挤出机各区间的温度设置如表 1 所示。

[0029] 表 1 螺杆挤出机各区温度设置

	1 区	2 区	3 区	4 区	5 区	6 区	7 区	物料
设置温度/℃	135	145	150	155	155	160	160	160

[0031] 将上述制备的电气石改性聚乳酸切片进行熔喷非织造布的制备，经工艺优化后，熔喷各工艺参数设置为：挤出量为 15Hz，热风压力为 0.07Mpa，热风温度为 280℃，接收距离为 25cm，网帘传动速度为 7.5Hz。熔喷机器螺杆各区温度设置如表 2。

[0032] 表 2 熔喷机器各区温度设定

	区段	一区	二区	三区	四区	滤网	计量	模头	牵伸空气温度
温度	泵	190℃	220℃	240℃	245℃	245℃	245℃	245℃	270-280℃

[0034] 驻极采用电晕放电的方法对改性聚乳酸熔喷非织造材料进行驻极处理，驻极电压为正极 20kV，负极 50kV，驻极时间 60s。最后制备得到电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布。

[0035] 采用 YG028-3000 型电子万能材料试验机（配有量程为 50N 的感应器），夹持间距设置为 100mm，拉伸速度为 100mm/min，取样大小为 1.5cm×15cm。将不同实施例下制备的电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布进行性能测试，测得 3# 样品电气石驻极聚乳酸熔喷非织造材料克重为 38.4g/m²，手感较柔软，布面富有弹性，MD 和 CD 方向的断裂强力分别为 63.5cN 和 26.85cN，断裂伸长率分别为 2.98% 和 4.63%。

[0036] 采用 TSI8130 过滤测试平台测试不同电气石含量的电气石驻极熔喷非织造材料对 0.26±0.04 μm 粒径的 NaCl 气溶胶粒子过滤效率和过滤阻力，过滤风速为 5.3cm/s，测试温度 20℃，相对湿度 60%，结果见表 3。

[0037] 表 3 聚乳酸熔喷非织造材料的过滤性能

试样#	过滤效率/%				过滤阻力/Pa	
	未驻极	未驻极*	驻极	驻极*	未驻极	驻极
	0#	21.6	64.0	30.2	10.2	9.0
[0038]	1#	50.6	25.4	77.8	52.5	11.0
	2#	50.0	27.2	83.3	72.6	10.2
	3#	50.6	26.5	98.6	95.2	10.2

[0039] * 在常温常湿的条件下衰减 90d 后过滤效率

[0040] 采用 FY34ZE 型织物感应式静电仪进行测试, 1000V 电压加压 30s, 衰减倍率为 90%, 采用 EST111 型数字电荷仪对材料进行表面电荷带电量测试, 试样大小为 $10 \times 10 \text{cm}^2$ 。测得电气石含量不同的材料在驻极后表面静电荷量有不同程度的增加, 添加 3wt% 电气石的 3# 非织造材料的表面电荷密度达到近 $20 \mu \text{C/m}^2$, 而未改性聚乳酸材料 0# 的只有 $13 \mu \text{C/m}^2$ 。表面静电荷的衰减速率和程度也随电气石含量的增加而明显减小。在驻极处理后的前 2h 内, 材料表面电荷密度衰减均较快, 但静电荷残余程度随电气石含量的增加而明显提高, 0# 由 $13.7 \mu \text{C/m}^2$ 减小到 $7.4 \mu \text{C/m}^2$, 残余 54.0%, 3# 则由 $19.4 \mu \text{C/m}^2$ 减小到 $14.2 \mu \text{C/m}^2$, 残余 73.2%。在常温常湿的条件下衰减 90d 后, 未改性聚乳酸非织造材料(0#)的表面静电荷残余 $3.1 \mu \text{C/m}^2$, 改性材料的随着电气石含量增加而增加, 3# 的为 $12.6 \mu \text{C/m}^2$, 可知添加电气石后, 材料表面的电荷持久性得到明显提高。

[0041] 以上测试结果表明, 应用本发明技术方案实施例原料制备得到的电气石驻极聚乳酸熔喷非织造布过滤效率能够得到有效提高, 添加 3wt% 的电气石的材料(3#)的驻极效果最好, 过滤效率达到 98.6%, 比驻极前提高了 94%, 比未改性的提高了 54%。在常温常湿的条件下衰减 90d 后不含电气石的聚乳酸驻极材料过滤效率衰减了近 50%, 含电气石 3% 的聚乳酸驻极材料过滤效率仅衰减了 3.4%。

[0042] 需要说明的是, 以上仅为应用本发明技术方案的具体范例, 对本发明的保护范围不构成任何限制, 凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案, 均落在本发明的保护范围之内。