



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106149198 B

(45)授权公告日 2019. 11. 22

(21)申请号 201510170300.9

D04H 1/541(2012.01)

(22)申请日 2015.04.10

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106149198 A

CN 103866492 A, 2014.06.18,
JP 2011-132633 A, 2011.07.07,
CN 103388265 A, 2013.11.13,
CN 103768959 A, 2014.05.07,
CN 104159745 A, 2014.11.19,

(43)申请公布日 2016.11.23

(73)专利权人 中国科学院上海应用物理研究所
地址 201800 上海市嘉定区宝嘉公路2019号

审查员 董艳红

(72)发明人 李景烨 吴景霞 张伯武 岳兵兵
虞鸣 王自强

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
代理人 钟华 张倩颖

(51)Int. Cl.

D04H 1/4382(2012.01)

D04H 1/728(2012.01)

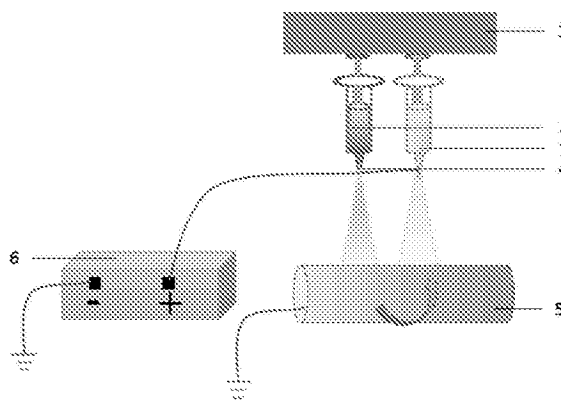
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

一种防水膜材料的制备方法、其产品及应用

(57)摘要

本发明公开了一种防水膜材料的制备方法、其产品及应用。本发明的制备方法包括如下步骤：将纺丝液A和纺丝液B进行静电纺丝，即可；所述的静电纺丝的方法为混纺；所述纺丝液A是热熔胶溶解在有机溶剂A中所得的溶液；所述纺丝液B是疏水聚合物溶解在有机溶剂B中所得的溶液；所述的热熔胶的熔点低于所述的疏水聚合物的熔点。本发明的产品可通过热粘合的方式固定于基质表面并用作防水膜材料。本发明的制备方法工艺简单、制备条件温和、成本低、生产效率高、适合工业化生产；制备出的防水膜材料，纤维尺寸可控、比表面积大、疏水性能优异、机械强度高、使用寿命长、便于使用且用途广泛。



1. 一种防水膜材料的制备方法,其特征在于,其包括如下步骤:将纺丝液A和纺丝液B进行静电纺丝,即可;所述的静电纺丝的方法为混纺,所述纺丝液A和所述纺丝液B分别从不同的喷丝头喷出;所述纺丝液A是热熔胶溶解在有机溶剂A中所得的溶液;所述纺丝液B是疏水聚合物溶解在有机溶剂B中所得的溶液;所述的热熔胶的熔点低于所述的疏水聚合物的熔点;所述纺丝液A中热熔胶的浓度为1wt%~30wt%;所述纺丝液B中疏水聚合物的浓度为1wt%~30wt%;所述疏水聚合物为聚偏氟乙烯、尼龙6、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、聚甲基丙烯酸甲酯和聚丙烯腈中的一种或多种。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述热熔胶的熔点为50℃~200℃;和/或,所述疏水聚合物的熔点为100℃~300℃。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于:所述热熔胶为聚醋酸乙烯酯型热熔胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物型热熔胶、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物型热熔胶、聚氨酯型热熔胶、聚酰胺树脂型热熔胶和聚对苯二甲酸乙二酯型热熔胶中的一种或多种。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述热熔胶的重均分子量为5万~60万;和/或,所述疏水聚合物的重均分子量为10万~60万。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于:所述热熔胶的熔点为50℃~150℃;和/或,所述热熔胶的重均分子量为20万~45万;和/或,所述疏水聚合物的熔点为150℃~300℃;和/或,所述疏水聚合物的重均分子量为20万~40万。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂A和所述有机溶剂B各自独立地为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷、丙酮、苯和甲苯中的一种或多种;和/或,所述纺丝液A中热熔胶的浓度为7.5wt%~25wt%;和/或,所述纺丝液B中疏水聚合物的浓度为5wt%~20wt%;和/或,所述的溶解还包括加热、搅拌和超声处理中的一种或多种使溶解。

7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述静电纺丝的温度为10℃~30℃;和/或,所述静电纺丝的湿度为20%~50%;和/或,所述静电纺丝中,注射速度为0.2mL/h~3.0mL/h;和/或,所述静电纺丝中,接收距离10cm~25cm;和/或,所述静电纺丝中,高压电源的电压为10kV~50kV;和/或,所述静电纺丝中,静电纺丝设备的喷头数为2~10个;和/或,所述静电纺丝中,静电纺丝设备的喷头内径为0.6mm~1.6mm;和/或,所述静电纺丝中,静电纺丝设备的喷头转速为100rpm~1000rpm;和/或,所述静电纺丝中,静电纺丝设备的喷头移动速度为0.1m/min~5.0m/min;和/或,所述静电纺丝中,所制得的膜的接收装置为铝箔、铜网、织物、导电卡纸和无纺布中的一种或多种。

8. 一种由权利要求1~7中任一项所述防水膜材料的制备方法所制得的防水膜材料。

9. 一种如权利要求8所述防水膜材料的用途,其特征在于,其用于基质表面的防水保护或自清洁保护;所述防水保护或自清洁保护的方法为将所述防水膜材料加热粘贴在所述基质表面上;所述加热粘贴的加热温度为介于所述热熔胶和所述疏水聚合物的熔点之间。

10. 如权利要求9所述的用途,其特征在于:所述基质为金属、塑料、玻璃、陶瓷、纸张、木板或纺织物;

和/或,所述加热粘贴的加热方法为采用电熨斗、电吹风、恒温热台、烘箱和恒温箱中的一种或多种进行加热。

11. 如权利要求10所述的用途,其特征在于,所述加热粘贴的加热方法中含有采用恒温

热台的加热方式时,基材置于恒温热台和膜材料之间;所述加热粘贴的加热方法中含有采用电熨斗和/或电吹风的加热方式时,膜材料置于“电熨斗和/或电吹风”和基材之间;所述加热粘贴的加热方法中含有采用烘箱和/或恒温箱的加热方式时,加热热源的方向不受限制。

一种防水膜材料的制备方法、其产品及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种防水膜材料的制备方法、其产品及应用。

背景技术

[0002] 润湿性是液体在固体表面的一个重要性质,通常把水在固体表面的静态接触角大于 90° 的表面称为防水表面。研究人员通过对自然界中存在的多种防水物质,如荷叶、鸭毛、蝴蝶翅膀等关注和研究制备了多种仿生防水材料,在服装面料、防污/防雾/抗冰涂层、电池隔膜、生物传感器等领域具有广泛的应用价值。防水表面的构筑主要有两种途径:一是使用低表面能物质修饰粗糙表面;二是在疏水材料表面构建微/纳米粗糙结构。

[0003] 目前报道的防水材料的制备工艺主要有模板法、溶胶-凝胶法、层层自组装法、物理或化学气相沉积法、辐射接枝法等。但是大多数方法都存在工艺过于复杂、所用设备或者原料比较昂贵、反应条件较苛刻等缺点,成为制约防水技术在日常生活和工业生产中推广应用的主要因素。

[0004] 静电纺丝技术是近年来逐步发展起来的制备微/纳米结构表面的一种非常重要的方法,其是通过向聚合物溶液施加高压电场使带电荷的高分子溶液或熔体在静电场中流动或变形,拉伸成丝,然后经溶剂挥发或熔体冷却固化得到纤维膜材料。通过静电纺丝法制备的防水纤维尺寸分布在微米、亚微米、纳米级范围,比表面积大,孔隙率较高,从而使纤维与灰尘或油污可接触的次数增多,因而具有极强的防水功能,可广泛应用于防污涂层、防雨/雪材料、微流体、无损失液体传输等领域。但是目前报道的通过静电纺丝技术制备的防水表面其机械强度较差,抗污涂层使用寿命较短,成为限制其实际应用的主要因素。同时为了满足工业和生活应用的多样化需求,制备多功能性和智能型的高分子复合材料已经成为未来材料发展的趋势。

[0005] 综上所述,开发出工艺简单、制备条件温和、成本低、生产效率高、适合工业化生产的防水膜材料的制备方法,及纤维尺寸可控、比表面积大、疏水性能优异、机械强度高、使用寿命长、便于使用且用途广泛的防水膜材料是本领域亟待解决的问题。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是为了克服现有技术中防水膜材料的制备方法工艺过于复杂、所用设备或者原料比较昂贵、反应条件较苛刻等缺陷,以及现有技术中防水膜材料机械强度低、使用寿命短、使用不方便、用途局限性大等缺陷,而提供了一种防水膜材料的制备方法、其产品及应用。本发明的制备方法工艺简单、制备条件温和、成本低、生产效率高、适合工业化生产;制备出的防水膜材料,纤维尺寸可控、比表面积大、疏水性能优异、机械强度高、使用寿命长、便于使用且用途广泛。

[0007] 本发明提供了一种防水膜材料的制备方法,其包括如下步骤:将纺丝液A和纺丝液B进行静电纺丝,即可;所述的静电纺丝的方法为混纺;所述纺丝液A是热熔胶溶解在有机溶剂A中所得的溶液;所述纺丝液B是疏水聚合物溶解在有机溶剂B中所得的溶液;所述的热熔

胶的熔点低于所述的疏水聚合物的熔点;所述纺丝液A中热熔胶的浓度为1wt%~30wt%;所述纺丝液B中疏水聚合物的浓度为1wt%~30wt%;所述疏水聚合物为聚偏氟乙烯(PVDF)、尼龙6(PA 6)、聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚醚醚酮(PEEK)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚丙烯腈(PAN)中的一种或多种。

[0008] 所述热熔胶可为本领域各种常规热熔胶,在本领域,常规热熔胶一般具有如下特点:(1)加热后具有粘度;(2)粘结快,可以在几秒至几十秒内完成;(3)适用范围广,可粘结多种基材;(4)可以进行重复粘接,即剥离后可以重新加热进行二次粘接。

[0009] 较佳地,所述热熔胶为聚醋酸乙烯酯(PVAc)型热熔胶、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)型热熔胶、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)型热熔胶、聚氨酯(PU)型热熔胶、聚酰胺树脂(PA)型热熔胶和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)型热熔胶中的一种或多种。

[0010] 较佳地,所述热熔胶的熔点为50℃~200℃;更佳地为50℃~150℃。

[0011] 较佳地,所述热熔胶的重均分子量(Mw)为5万~60万;更佳地,为20万~45万,例如25万~30万。

[0012] 所述疏水聚合物在静电纺丝后一般具有一定机械强度,如具有一定的断裂拉伸强度。

[0013] 较佳地,所述疏水聚合物的熔点为100℃~300℃;更佳地为150℃~300℃。

[0014] 较佳地,所述疏水聚合物的重均分子量(Mw)为10万~60万;更佳地,为20万~40万,例如22万、30万、35万。

[0015] 所述有机溶剂A和所述有机溶剂B可各自独立地为本领域各种常规有机溶剂。

[0016] 较佳地,所述有机溶剂A和所述有机溶剂B各自独立地为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DEF)、四氢呋喃(THF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯甲烷、丙酮、苯和甲苯中的一种或多种。

[0017] 较佳地,所述纺丝液A中热熔胶的浓度为7.5wt%~25wt%;例如10wt%~25wt%,或12.5wt%~15wt%。

[0018] 较佳地,所述纺丝液B中疏水聚合物的浓度为5wt%~20wt%,例如10wt%~15wt%。

[0019] 较佳地,所述的溶解还包括加热、搅拌和超声处理中的一种或多种使溶解。较佳地,所述的加热的温度为50℃~80℃;更佳地为60℃~70℃。较佳地,所述的加热的时间为12h~80h;更佳地为24h~50h,例如30h~48h。较佳地,所述的搅拌使溶解中的搅拌为磁力搅拌。较佳地,所述磁力搅拌的转速为200转/分~300转/分。较佳地,所述磁力搅拌的时间为30~50分钟。较佳地,所述超声处理时的超声波频率为100kHz。较佳地,所述超声处理时的超声波功率为180W。

[0020] 较佳地,所述静电纺丝的温度为10℃~30℃。

[0021] 较佳地,所述静电纺丝的湿度为20%~50%。

[0022] 较佳地,所述静电纺丝中,注射速度为0.2mL/h~3.0mL/h,例如0.25mL/h~0.5mL/h,0.6mL/h~0.75mL/h,0.8mL/h~1.25mL/h。

[0023] 较佳地,所述静电纺丝中,接收距离10cm~25cm,例如15cm~20cm。

[0024] 较佳地,所述静电纺丝中,高压电源的电压为10kV~50kV,例如12.5kV~20kV,15kV~20kV。

- [0025] 较佳地,所述静电纺丝中,静电纺丝设备的喷头数为2~10个;更佳地为2个。
- [0026] 较佳地,所述静电纺丝中,静电纺丝设备的喷头内径为0.6mm~1.6mm,例如0.7mm~1.0mm,或者0.8mm~0.9mm。
- [0027] 较佳地,所述静电纺丝中,静电纺丝设备的喷头转速为100rpm~1000rpm,例如150rpm~400rpm,250rpm~350rpm,300rpm~350rpm。
- [0028] 较佳地,所述静电纺丝中,静电纺丝设备的喷头移动速度为0.1m/min~5.0m/min,例如1.0m/min~2.0m/min,1.2m/min~1.5m/min。
- [0029] 较佳地,所述静电纺丝中,所制得的膜的接收装置为铝箔、铜网、织物、导电卡纸和无纺布中的一种或多种。
- [0030] 本发明还提供了一种由所述防水膜材料的制备方法所制得的防水膜材料。
- [0031] 本发明还提供了一种所述防水膜材料的用途,即其可用于基质表面的防水保护或自清洁保护;所述防水保护或自清洁保护的方法为将所述防水膜材料加热粘贴在所述基质表面上;所述加热的温度为介于所述热熔胶和所述疏水聚合物的熔点之间。
- [0032] 较佳地,所述基质为金属、塑料、玻璃、陶瓷、纸张、木板或纺织物。
- [0033] 较佳地,所述加热的方法为采用电熨斗、电吹风、恒温热台、烘箱和恒温箱中的一种或多种进行加热。
- [0034] 一般地,按照本领域常识,若所述加热的方法中含有采用恒温热台的加热方式时,基材置于恒温热台和膜材料之间,即加热热源来自与基材相粘贴的膜材料的那一面的方向;若所述加热的方法中含有采用电熨斗和/或电吹风的加热方式时,膜材料置于“电熨斗和/或电吹风”和基材之间,即加热热源来自与基材不相粘贴的膜材料的那一面的方向;若所述加热的方法中含有采用烘箱和/或恒温箱的加热方式时,加热热源的方向不受限制,一般是膜材料两面同时加热。
- [0035] 较佳地,所述加热的温度为60℃~160℃。
- [0036] 较佳地,所述加热时的压力为1.0kPa~10.0kPa。
- [0037] 较佳地,所述加热的时间为5秒~60秒。
- [0038] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。
- [0039] 本发明所用试剂和原料均市售可得。
- [0040] 本发明的积极进步效果在于:
- [0041] (1) 通过调整热熔胶和疏水聚合物的浓度以及静电纺丝过程中加工工艺参数,最终获得具有优异的热粘性和高机械强度的防水纳米纤维膜。膜厚0.05~0.5mm,热粘后其剥离强度为50~200N/m(按GBT 7760-2003测试标准),接触角在150~160°,断裂拉伸强度为15~50MPa,断裂拉伸应变为50~150%(按GB/T 1040.2-2006测试标准)。
- [0042] (2) 制膜工艺简单,成本低廉,生产效率高,适合工业化生产。
- [0043] (3) 热粘方法简单,条件温和,便于操作。
- [0044] (4) 通过静电纺丝制备的纤维尺寸可控(在微米,亚微米和纳米范围皆可),例如可通过电纺速度、电压的大小进行调控,比表面积大,防水性能优异。

附图说明

[0045] 图1为防水膜材料的制备方法中静电纺丝装置示意图,该装置包括液体推进器1、纺丝液A 2、纺丝液B 3、喷头系统4、收集装置5和高压电源6。

具体实施方式

[0046] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0047] 本发明中,室温是指环境温度为10℃~30℃。

[0048] 以下实施例中使用的试剂皆为外购试剂,其中各种溶剂、热熔胶、疏水聚合物均购自国药集团化学试剂有限公司。以下实施例中使用的各种设备皆为市售设备,高压静电纺丝装置购自深圳市通力微纳科技有限公司。

[0049] 以下各实施例中所用的静电纺丝装置的示意图见图1所示。其中,图1中1为液体推进器,其是用来对以下实施例中容纳纺丝液的密闭注射器进行施压;图1中2和3分别为以下实施例中不同的密闭注射器内所容纳的不同的纺丝液;图1中4为喷头系统,其位于以下实施例中所述密闭注射器的出口端;图1中5为收集装置,也可称作接收装置,其可为例如以下实施例中所述的铝箔等;图1中6为静电纺丝设备的高压电源。

[0050] 实施例1PVAc-PA6静电纺丝膜材料(静电纺丝膜1)

[0051] 第一步:在室温25℃下,将2g PVAc ($M_w=30$ 万)和2g PA6 ($M_w=30$ 万)分别溶解在两份18g DMF溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解24h,得到质量分数分别为10%的纺丝液。

[0052] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液PVAc和PA6分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为15kV,注射速度为0.5mL/h,接收距离为15cm,喷头内径为0.8mm,转速300rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上进行混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到PVAc-PA6纤维膜。

[0053] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的PVAc-PA6电纺膜用电熨斗加热粘贴在玻璃基材上,控制加热温度为120℃,压力为3.5kPa,加热时间为20s。

[0054] 将上述方法得到的PVAc-PA6电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角为145°(每个样品最少在不同的位置测定5次,取其平均值),其90°剥离强度为232N/m(按照GBT 7760-2003测试标准)。断裂拉伸强度为25MPa,断裂拉伸应变为130%(按GB/T 1040.2-2006测试标准),表明该电纺膜不仅具有优异的防水性能,而且具有良好的热粘性和机械强度。

[0055] 对比例1(即实施例1')PVAc-PA6静电纺丝膜材料(对比例1)

[0056] 将实施例1中PVAc和PA6的浓度分别降低为0.75%作为对照,静电纺丝条件和热粘条件不变,测试方法同实施例1。

[0057] 因溶液浓度太低难以电纺成丝,所得的膜材料表面分布着粗糙的颗粒,测试发现该膜材料机械强度较差。所得膜材料的性能测试结果具体见表1。

[0058] 实施例2PVAc-PES静电纺丝膜材料(静电纺丝膜2)

[0059] 第一步:在室温25℃下,将2g PVAc ($M_w=60$ 万)和2g PES ($M_w=35$ 万)分别溶解在两

份18g DMF溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解24h,得到质量分数分别为10%的纺丝液。

[0060] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液PVAc和PES分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为12.5kV,注射速度为0.5mL/h,接收距离为20cm,喷头内径为0.8mm,转速300rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上进行混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到PVAc-PES纤维膜。

[0061] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的PVAc-PES电纺膜用电熨斗加热粘贴在玻璃基材上,控制加热温度为110℃,压力为3.5kPa,加热时间为20s。

[0062] 将上述方法得到的PVAc-PES电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜4热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0063] 实施例3PVAc-PEEK静电纺丝膜材料(静电纺丝膜3)

[0064] 第一步:在室温25℃下,将3g PVAc(Mw=45万)和2g PEEK(Mw=60万)分别溶解在17g和18g二氯甲烷溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解24h,得到质量分数分别为15%和10%的纺丝液。

[0065] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液PVAc和PEEK分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为15kV,注射速度为0.5mL/h,接收距离为10cm,喷头内径为0.7mm,转速300rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上进行混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到PVAc-PEEK纤维膜。

[0066] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的PVAc-PEEK电纺膜用恒温热台加热粘贴在涤纶基材上,控制加热温度为100℃,压力为4.5kPa,加热时间为20s。

[0067] 将上述方法得到的PVAc-PEEK电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜5热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0068] 实施例4PA-PMMA静电纺丝膜材料(静电纺丝膜4)

[0069] 第一步:在室温25℃下,将2g PA(Mw=25万)和2g PMMA(Mw=35万)分别溶解在两份18g DMF溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解48h,得到质量分数分别为10%的纺丝液。

[0070] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液PA和PMMA分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为15kV,注射速度为1.0mL/h,接收距离为15cm,喷头内径为0.8mm,转速250rpm,喷头移动速度2.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上进行混纺纺丝12h,最终在铝箔上得到PA-PMMA纤维膜。

[0071] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的PA-PMMA电纺膜用烘箱加热粘贴在玻璃基材上,控制加热温度为110℃,压力为3.0kPa,加热时间为15s。

[0072] 将上述方法得到的PA-PVDF电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜6热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0073] 实施例5PVAc-PAN静电纺丝膜材料(静电纺丝膜5)

[0074] 第一步:在室温25℃下,将2g PVAc(Mw=30万)溶解在18g DMF溶剂中,将1g PAN

($M_w=60$ 万)溶解在19g DMF溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解48h,得到质量分数分别为10%和5%的纺丝液。

[0075] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液PVAc和PAN分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为15kV,注射速度为0.5mL/h,接收距离为15cm,喷头内径为0.8mm,转速300rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上上进行混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到PVAc-PAN纤维膜。

[0076] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的PVAc-PAN电纺膜用电熨斗加热粘贴在陶瓷基材上,控制加热温度为120℃,压力为3.5kPa,加热时间为15s。

[0077] 将上述方法得到的PVAc-PAN电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜7热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0078] 实施例6EVA-PVDF静电纺丝膜材料(静电纺丝膜6)

[0079] 第一步:在室温25℃下,将2.5g EVA($M_w=20$ 万)和4g PVDF($M_w=30$ 万)分别溶解在17.5g和16g二氯乙烷溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解50h,得到质量分数分别为12.5%和20%的纺丝液。

[0080] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液EVA和PVDF分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为15kV,注射速度为0.5mL/h,接收距离为15cm,喷头内径为0.9mm,转速350rpm,喷头移动速度1.2m/min,在双喷头静电纺丝设备上上进行混纺纺丝30h,最终在铝箔上得到EVA-PVDF纤维膜。

[0081] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的EVA-PVDF电纺膜用电吹风加热粘贴在玻璃基材上,控制加热温度为120℃,压力为3.5kPa,加热时间为20s。

[0082] 将上述方法得到的EVA-PVDF电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜8热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0083] 实施例7EVA-PES静电纺丝膜材料(静电纺丝膜7)

[0084] 第一步:在室温25℃下,将3g EVA($M_w=20$ 万)和2g PES($M_w=35$ 万)分别溶解在17g和18g二氯乙烷溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解30h,得到质量分数分别为15%和10%的纺丝液。

[0085] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液EVA和PES分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为10kV,注射速度为0.75mL/h,接收距离为25cm,喷头内径为0.8mm,转速300rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上上进行混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到EVA-PES纤维膜。

[0086] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的EVA-PES电纺膜用电熨斗加热粘贴在硬纸基材上,控制加热温度为100℃,压力为3.5kPa,加热时间为20s。

[0087] 将上述方法得到的EVA-PES电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜9热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0088] 实施例8PU-PES静电纺丝膜材料(静电纺丝膜8)

[0089] 第一步:在室温25℃下,将3g PU($M_w=25$ 万)和2g PES($M_w=35$ 万)分别溶解在17g

和18g N-甲基吡咯烷酮溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解30h,得到质量分数分别为15%和10%的纺丝液。

[0090] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液PU和PES分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为12.5kV,注射速度为0.8mL/h,接收距离为15cm,喷头内径为0.8mm,转速300rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上进行混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到PU-PES纤维膜。

[0091] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的PU-PES电纺膜用恒温热台加热粘贴在玻璃基材上,控制加热温度为100℃,压力为3.5kPa,加热时间为20s。

[0092] 将上述方法得到的PU-PES电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜10热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0093] 实施例9PU-PEEK静电纺丝膜材料(静电纺丝膜9)

[0094] 第一步:在室温25℃下,将5g PU($M_w=25$ 万)和6g PEEK($M_w=22$ 万)分别溶解在15g和14g N-甲基吡咯烷酮溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解30h,得到质量分数分别为25%和30%的纺丝液。

[0095] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液PU和PEEK分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为10kV,注射速度为0.5mL/h,接收距离为15cm,喷头内径为1.0mm,转速350rpm,喷头移动速度1.2m/min,在双喷头静电纺丝设备上进行混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到PU-PEEK纤维膜。

[0096] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的PU-PEEK电纺膜用电熨斗加热粘贴在铜片基材上,控制加热温度为125℃,压力为3.5kPa,加热时间为50s。

[0097] 将上述方法得到的PU-PEEK电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜11热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0098] 实施例10PA-PES静电纺丝膜材料(静电纺丝膜10)

[0099] 第一步:在室温25℃下,将2g PA($M_w=25$ 万)和2g PES($M_w=35$ 万)分别溶解在两份18g N-甲基吡咯烷酮溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解30h,得到质量分数分别为10%的纺丝液。

[0100] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液PA和PES分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为10kV,注射速度为0.6mL/h,接收距离为20cm,喷头内径为0.9mm,转速400rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上进行混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到PA-PES纤维膜。

[0101] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的PA-PES电纺膜用电熨斗加热粘贴在棉布基材上,控制加热温度为100℃,压力为3.5kPa,加热时间为40s。

[0102] 将上述方法得到的PA-PES电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜12热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0103] 实施例11EEA-PVDF静电纺丝膜材料(静电纺丝膜11)

[0104] 第一步:在室温25℃下,将3g EEA($M_w=25$ 万)和3g PVDF($M_w=30$ 万)分别溶解在两

份17g N-甲基吡咯烷酮溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解30h,得到质量分数分别为15%的纺丝液。

[0105] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液EEA和PVDF分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为10kV,注射速度为0.5mL/h,接收距离为15cm,喷头内径为0.8mm,转速150rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到PU-PVDF纤维膜。

[0106] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的EEA-PVDF电纺膜用烘箱加热粘贴在陶瓷基材上,控制加热温度为100℃,压力为5.0kPa,加热时间为25s。

[0107] 将上述方法得到的EEA-PVDF电纺膜测定水(5μL)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜13热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0108] 实施例12EVA-PAN静电纺丝膜材料(静电纺丝膜12)

[0109] 第一步:在室温25℃下,将2.5g EVA(Mw=20万)和2g PAN(Mw=40万)分别溶解在17.5g和18g N-甲基吡咯烷酮溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解30h,得到质量分数分别为12.5%和10%的纺丝液。

[0110] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液EVA和PAN分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为10kV,注射速度为1.25mL/h,接收距离为25cm,喷头内径为0.8mm,转速300rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到EVA-PAN纤维膜。

[0111] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的EVA-PAN电纺膜用电熨斗加热粘贴在木板基材上,控制加热温度为100℃,压力为3.5kPa,加热时间为30s。

[0112] 将上述方法得到的EVA-PAN电纺膜测定水(5μL)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜14热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0113] 实施例13EVA-PEEK静电纺丝膜材料(静电纺丝膜13)

[0114] 第一步:在室温25℃下,将6g EVA(Mw=25万)和2g PEEK(Mw=35万)分别溶解在14g和18g N-甲基吡咯烷酮溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解30h,得到质量分数分别为30%和10%的纺丝液。

[0115] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液EVA和PEEK分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为10kV,注射速度为0.25mL/h,接收距离为15cm,喷头内径为0.8mm,转速300rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上混纺纺丝36h,最终在铝箔上得到EVA-PEEK纤维膜。

[0116] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的EVA-PEEK电纺膜用电熨斗加热粘贴在塑料板基材上,控制加热温度为100℃,压力为3.5kPa,加热时间为20s。

[0117] 将上述方法得到的EVA-PEEK电纺膜测定水(5μL)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜15热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0118] 实施例14PA-PVDF静电纺丝膜材料(静电纺丝膜14)

[0119] 第一步:在室温25℃下,将3g PA(Mw=25万)和3g PVDF(Mw=30万)分别溶解在两

份17g NMP溶剂中,在磁力搅拌机上以200转/分的转速搅拌30min,然后在烘箱中60℃溶解30h,得到质量分数分别为15%的纺丝液。

[0120] 第二步:将第一步中所得的纺丝液经超声波频率为100kHz,超声波功率为180W的超声波处理30min,将纺丝液PA和PVDF分别置于两个密闭注射器中,在室温、湿度为20%~50%的条件下,控制外加电压为10kV,注射速度为0.5mL/h,接收距离为15cm,喷头内径为0.8mm,转速300rpm,喷头移动速度1.0m/min,在双喷头静电纺丝设备上进行混纺纺丝24h,最终在铝箔上得到PA-PVDF纤维膜。

[0121] 第三步:将第二步中静电纺丝得到的PA-PVDF电纺膜用恒温热台加热粘贴在铝板基材上,控制加热温度为100℃,压力为3.5kPa,加热时间为15s。

[0122] 将上述方法得到的PA-PVDF电纺膜测定水(5 μ L)在膜表面的平均接触角和90°剥离强度,测试方法同实施例1。所得电纺膜16热粘后的性能测试结果具体见表1。

[0123] 效果实施例

[0124] 对上述各电纺膜热粘后进行接触角、剥离强度、断裂拉伸强度和应力应变测试,剥离强度测试方法根据GBT 7760-2003测试标准,断裂拉伸测试方法根据GB/T 1040.2-2006测试标准,测定结果见表1。

[0125] 表1中的序号对应各实施例编号。

[0126] 表1

[0127]

序号	静电纺丝膜	接触角 (°)	剥离强度 (N/m)	断裂拉伸 强度 (MPa)	断裂拉伸 应变 (%)
1	PVAc-PA6 膜	142 \pm 1.2	232 \pm 5.5	25 \pm 1.4	130 \pm 5.0
1'	对比例 1	130 \pm 1.5	90 \pm 8.5	2.4 \pm 0.5	1.20 \pm 0.4
2	PVAc-PES 膜	145 \pm 2.4	125 \pm 3.4	20 \pm 2.4	70 \pm 1.8
3	PVAc-PEEK 膜	130 \pm 3.4	160 \pm 10.1	40 \pm 3.2	120 \pm 6.4
4	PA-PMMA 膜	132 \pm 2.5	130 \pm 8.6	45 \pm 1.7	80 \pm 3.2
5	PVAc-PAN 膜	141 \pm 4.1	265 \pm 4.5	20 \pm 2.8	160 \pm 4.7
6	EVA-PVDF 膜	146 \pm 2.1	155 \pm 2.3	32 \pm 1.9	145 \pm 5.1
7	EVA-PES 膜	143 \pm 5.4	172 \pm 4.2	25 \pm 2.4	55 \pm 4.2
8	PU-PES 膜	140 \pm 1.9	166 \pm 6.7	20 \pm 1.6	60 \pm 3.7
9	PU-PEEK 膜	134 \pm 1.5	128 \pm 1.7	28 \pm 3.5	100 \pm 6.9
10	PA-PES 膜	141 \pm 2.2	135 \pm 6.4	42 \pm 4.8	90 \pm 3.8
11	EEA-PVDF 膜	152 \pm 3.8	130 \pm 9.5	25 \pm 1.5	130 \pm 4.2
12	EVA-PAN 膜	143 \pm 5.3	140 \pm 7.2	30 \pm 5.5	150 \pm 4.3
13	EVA-PEEK 膜	134 \pm 2.4	190 \pm 4.8	35 \pm 2.1	90 \pm 1.7
14	PA-PVDF 膜	149 \pm 4.8	145 \pm 6.4	40 \pm 4.3	135 \pm 2.9

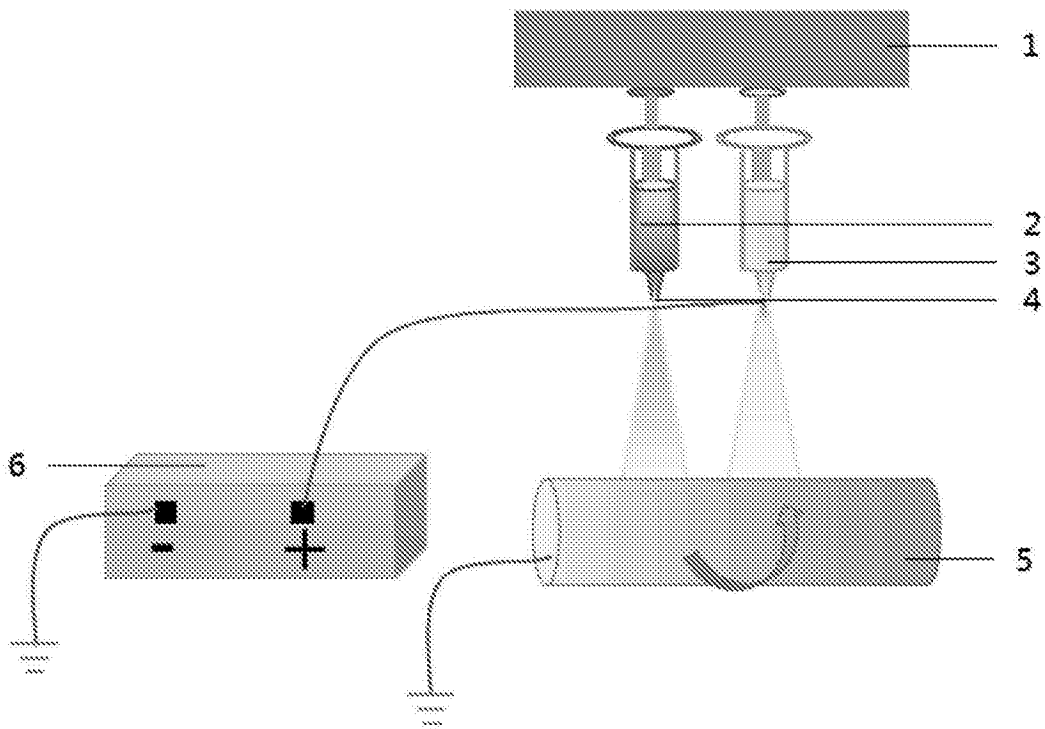


图1