

预凝固水雾距离与牵伸距离对纤维素溶喷非织造材料结构性能的影响

谭钦文^a 邱江洁^a 王洪^{a,b}

东华大学 a. 纺织学院, b. 纺织面料技术教育部重点实验室, 上海 201620

摘要:以 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)为溶剂溶解纤维素浆粕制备纺丝液,再通过气流溶喷纺工艺制备纤维素溶喷非织造材料。探讨纺丝过程中预凝固水雾距离与牵伸距离对纤维素溶喷非织造材料结构性能的影响。试验结果显示,适度增大预凝固水雾距离与牵伸距离,能够减小纤维素溶喷非织造材料的纤维直径,提高其结晶度,使非织造材料结构更蓬松,透气性能与吸液性能更好。

关键词: 纤维素;溶喷纺;非织造材料;预凝固水雾距离;牵伸距离

中图分类号:TS 174.5

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2025)02-0010-06

Influence of pre-coagulation water mist distance and drafting distance on the structure and properties of cellulose solution-blown nonwovens

Tan Qinwen^a, Qiu Jiangjie^a, Wang Hong^{a,b}

a. College of Textiles, b. Key Laboratory of Textile Science & Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: Cellulose pulp was dissolved in *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO) solvent to prepare the spinning solution, and then cellulose solution-blown nonwovens were prepared by air-jet solution-blown spinning process. The influence of pre-coagulation water mist distance and drafting distance on the structure and properties of cellulose solution-blown nonwovens during spinning process was investigated. The experimental results indicated that increasing the pre-coagulation water mist distance and drafting distance could reduce the fiber diameter, improve the crystallinity of the nonwoven, and make the structure of the nonwoven more fluffy with better permeability and liquid absorption.

Keywords: cellulose; solution-blown spinning; nonwoven; pre-coagulation water mist distance; drafting distance

传统熔喷工艺是一种以聚合物为原料的非织造材料生产技术,其通过高速热空气拉伸熔融聚合物

细流形成纤维^[1-2]。这种工艺应用广泛,发展迅猛,涉及的聚合物原料涵盖聚丙烯(PP)、聚酯、聚酰胺、

收稿日期:2024-11-15

作者简介:谭钦文,男,2000年生,在读硕士研究生,主要研究方向为非织造材料加工技术

通信作者:王洪,教授,博士,主要研究方向为非织造材料, wanghong@dhu.edu.cn

聚乙烯等。在这些原料中,PP 因高性价比、多功能化和工程化等特点,应用最广泛^[3-4]。如,用于制备口罩。据报道,2020 年新冠疫情肆虐期间,废弃口罩数量激增,并成为新的海洋污染源。由于 PP 是一种不可降解塑料,其废弃制品若被随意丢弃,将引发严重的“白色污染”,对生态环境构成巨大威胁^[5-6]。因此,近年来,开发能够替代 PP 的可降解熔喷非织造材料已成为学术界和工业界的研究热点。

纤维素是一种广泛存在于自然界中的天然高分子材料,具有可完全生物降解、无毒、无污染、易于改性、化学性质稳定、生物相容性好以及可再生等多重优势,是熔喷工艺可持续发展的首选原料^[7]。在过去的几十年里,再生纤维替代技术的研究与开发工作层出不穷,其重点在于探寻能够直接溶解并加工纤维素的溶剂。经过反复的试验验证,*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)被证实是一种有效的纤维素溶剂,已被广泛应用于 Lyocell 纤维的生产中,且 NMMO 的回收率超过 99%^[8]。

在 NMMO 溶剂体系中,纤维素能够完全溶解,形成纺丝液,此过程不涉及任何化学反应和胶黏剂的使用。通过纺丝装置特有的气流牵伸技术,纺丝液能够被拉伸成细长的纤维素长丝。这种纤维素长丝直接成网的工艺,在不使用胶黏剂进行缠结铺网的情况下,即可制备质地均匀、轻盈的非织造材料^[9],且该工艺还能有效避免飞花短绒的问题。与传统熔喷技术相比,气流溶喷技术在流程上有所改进,能耗更低,更加契合绿色环保的发展理念。

本文以 NMMO 为溶剂溶解纤维素浆粕制备纺丝液,再通过气流溶喷工艺制备纤维素溶喷非织造材料,并在保持其他工艺参数恒定的条件下,探究预凝固水雾距离与牵伸距离这 2 个关键工艺参数对纤维素溶喷非织造材料结构性能的影响。

1 纺丝试验

1.1 原料与试剂

自制纤维素浆粕;NMMO(质量分数为 50%)水溶液,上海泰坦股份有限公司;没食子酸丙酯(PG),分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司。

1.2 主要设备与仪器

自制溶喷试验装置;减压蒸馏装置;电子天平;SU8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司);SAXSess mc2 型 X 射线衍射仪(XRD,奥地利 Anton Paar 公司);DV2TLV 型智能黏度测量仪;YG461E 型全自动透气性测定仪;CFP-1100A 型孔径测试仪。

1.3 试验方法

1.3.1 纤维素纺丝原液的配制

将经过撕碎及干燥处理的纤维素浆粕放入浓缩后的 NMMO(浓缩至质量分数约为 87%)水溶液中,并添加少量 PG。随后,在真空度为 0.095 ~ 0.100 MPa、温度为 95 ~ 100 °C 条件下搅拌至纤维素完全溶解,所得溶液呈透明琥珀色,即制得纤维素纺丝液。

1.3.2 纤维素溶喷非织造材料的制备

将纤维素纺丝液倒入预热好的自制溶喷装置中,密封,通氮气,并在喷丝板与接收辊之间设置预凝固水雾器装置,对纤维进行预凝固再生。在氮气推动下,纺丝液经喷丝板喷出,再通过气流牵伸和预凝固水雾区域到达接收辊,如图 1 所示。试验完成后,从试验装置上取下制备的材料,并立即浸入凝固浴(水浴)中,以析出溶剂 NMMO,再经干燥后,获得纤维素溶喷非织造材料。

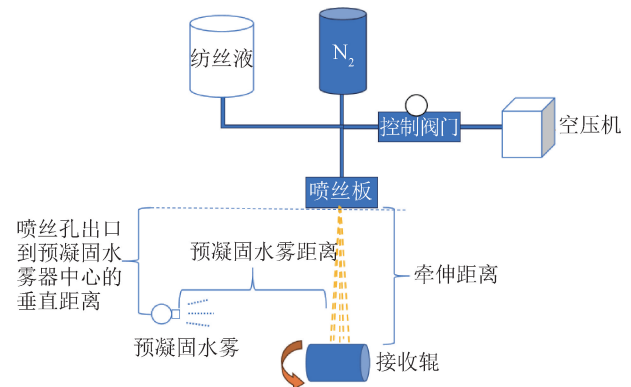


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

设置 3 种不同的预凝固水雾距离与牵伸距离(表 1),在氮气压强为 0.4 MPa,加热温度为 100 °C,牵伸风速为 20 m/s,热空气温度为 95 °C,喷丝孔出口到预凝固水雾器中心的垂直距离比牵伸距离小 5 cm 的条件下,制备不同的纤维素溶喷非织造

材料试样,探究预凝固水雾距离与牵伸距离对纤维素溶喷非织造材料纤维直径、孔径分布、结晶性能、吸液性能及透气性能的影响。

表 1 预凝固水雾距离和牵伸距离的设置

Tab. 1 Setting of pre-coagulation water mist distance and drafting distance

试样编号	预凝固水雾距离/cm	牵伸距离/cm
A	35	10
B	35	20
C	35	30
D	25	30
E	45	30

2 纤维素溶喷非织造材料的性能表征

2.1 表面形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜对纤维素溶喷非织造材料的表面形貌进行观察。设定加速电压为 10.0 kV。测试 50 根纤维的直径并利用 Digimizer 软件统计纤维直径平均值。

2.2 X 射线衍射测试

采用 X 射线散射仪对不同预凝固水雾距离与牵伸距离下制得的纤维素溶喷非织造材料进行结晶度测试,设置仪器参数为电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围 0°~90°,扫描速度 0.02 (°)/s。结晶度通过计算所有结晶峰面积与总衍射面积之比得出。

2.3 吸液率测试

吸液率可用于表征材料的吸水性能。本文纤维素溶喷非织造材料吸收的液体主要为水。剪取 5 块试样,先进行调湿处理,再参照 GB/T 24218.6—2010《纺织品 非织造材料试验方法 第 6 部分:吸收性的测定》测试试样的吸液情况。吸液率计算式如下:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:W 为吸液率,%; m_1 为吸液前试样质量,g; m_2 为吸液后试样质量,g。

2.4 平均孔径表征

在纤维素溶喷非织造材料上裁剪出直径为 2 cm 的圆形试样,采用浸润液将其完全浸润后,通过 CFP-1100A 型孔径测试仪测量试样的孔径及分布。

2.5 透气性能测试

采用全自动透气性测定仪测量纤维素溶喷材料的透气性能。参考 GB/T 24218.15—2018《纺织品 非织造布试验方法 第 15 部分:透气性的测定》,测试面积为 20 cm²,测试压降为 200 Pa,选取试样上 5 个不同区域进行透气率测试,结果取平均值。

3 结果与讨论

3.1 水雾对纤维素溶喷非织造材料表面形貌及结晶度的影响

水雾不仅影响溶剂的析出,还可能对纤维的生成和排列产生影响,进而影响纤维素溶喷非织造材料的孔径分布及结晶度^[10]。无水雾和有水雾(预凝固水雾距离为 35 cm)喷射制备的纤维素溶喷非织造材料的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可知,当无预凝固水雾作用于纺丝射流区域时,所得非织造材料上形成了大片的薄膜区域。这可能是溶液细丝表面含有较多的 NMMO 溶剂,在喷纺过程中,溶剂与接收装置上的纤维融合后凝固在一起导致的^[11]。有预凝固水雾作用时,纤维表面部分 NMMO 溶剂析出,从而有效减少了纤维之间的融合。预凝固水雾还能对牵伸过程中的纤维进行冷却,确保纤维保持独立状态,最终在接收装置上仅发生局部融合,从而获得主要由细纤维构成的纤维素溶喷非织造材料。

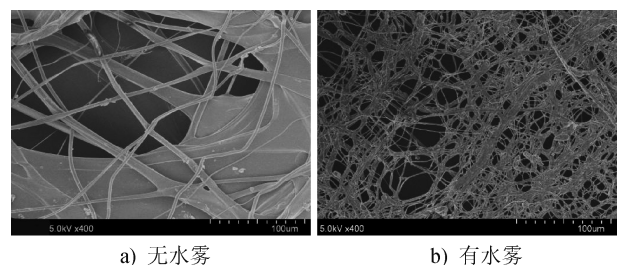


图 2 无水雾和有水雾喷射制备的纤维素溶喷非织造材料 SEM 图

Fig. 2 SEM images of cellulose solution-blown nonwovens prepared without or with water mist spray

不同预凝固水雾距离下制备的纤维素溶喷非织造材料的 SEM 图如图 3 所示。可以看出,随着预凝固水雾距离的增加,所得非织造材料中纤维直径减小且纤维分离更清晰。预凝固水雾距离较小时,因

溶剂未完全析出,纤维即被预凝固水雾预凝固,故纤维中残留有较多的溶剂且残留的溶剂占据了一定的空间,纤维未受到充分拉伸即发生凝固,导致纤维直径相对较大,纤维的再生和结晶受到影响^[12]。随着预凝固水雾距离的增加,溶剂有更充足的时间析出,

从而有利于纤维的形成,所得纤维直径较小且几乎没有溶剂附着。预凝固水雾距离为 25 cm 时,制备的纤维平均直径为 4.53 μm 。预凝固水雾距离由 35 cm 增加至 45 cm 时,纤维平均直径由 3.72 μm 减小至 2.13 μm 。

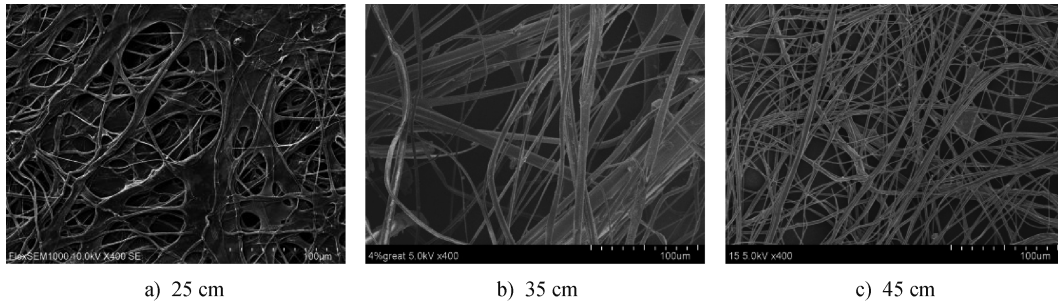


图 3 不同预凝固水雾距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of cellulose solution-blown nonwovens prepared with different pre-coagulation water mist distances

测试不同预凝固水雾距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的结晶度,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在 2θ 为 11.82°、11.90°和 13.58°附近,出现了低角度特征峰,这对应 (101) 晶面或类似晶面的反射^[13],标志着纤维素得以再生。 2θ 为 22.00°附近出现了 2 个明显的衍射峰,其中 2θ 为 22.96°处的峰(属结晶峰)是纤维素 II 型结构的一个典型特征峰^[14]。随着预凝固水雾距离的增加,试样的结晶度逐渐增大,特征峰强度增加,纤维细流在空气中的喷射时间延长,溶剂挥发更充分,导致纤维直径减小且直径分布更均匀。

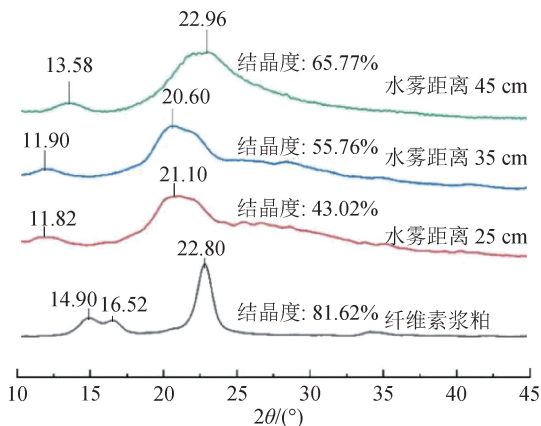


图 4 不同预凝固水雾距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的 XRD 图

Fig. 4 XRD diagrams of cellulose solution-blown nonwovens prepared with different pre-coagulation water mist distances

3.2 牵伸距离对纤维素溶喷非织造材料表面形貌及结晶度的影响

牵伸距离作为纤维加工过程中的一个关键参数,对纤维直径有显著的影响^[15-16]。探究牵伸距离对纤维直径的影响,对于优化纤维素溶喷非织造材料制备工艺和提高其性能具有重要意义。不同牵伸距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的 SEM 图如图 5 所示。

从图 5 可以看出,牵伸距离对纤维直径的影响明显。牵伸距离为 10 cm 时,纤维成形较差,所得纤维大都较粗,平均直径为 5.14 μm 。增大牵伸距离,纤维的形貌明显改善,直径减小。牵伸距离由 20 cm 增大至 30 cm,纤维平均直径由 4.68 μm 减小至 3.43 μm ,即牵伸距离越大,制备的纤维越细,越不容易粘连,且纤维成形良好,结构清晰。但牵伸距离也不宜过大,否则可能会导致制备的纤维过于细小,容易断裂,进而对纤维的强度和稳定性产生不利影响。

不同牵伸距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的结晶度测试结果如图 6 所示。 2θ 为 12.10°和 21.70°处的衍射峰对应纤维素 II 晶型的特征峰。由图 6 可知,3 种不同牵伸距离条件下所得纤维素溶喷非织造材料在 2θ 为 12.10°和 21.70°处的衍射峰均非常明显,且随着牵伸距离的增大,特征峰变得更加尖锐,峰宽有所减小,说明材料的结晶度增大。这是因为,随着牵伸距离的增大,纺丝液从喷丝孔喷

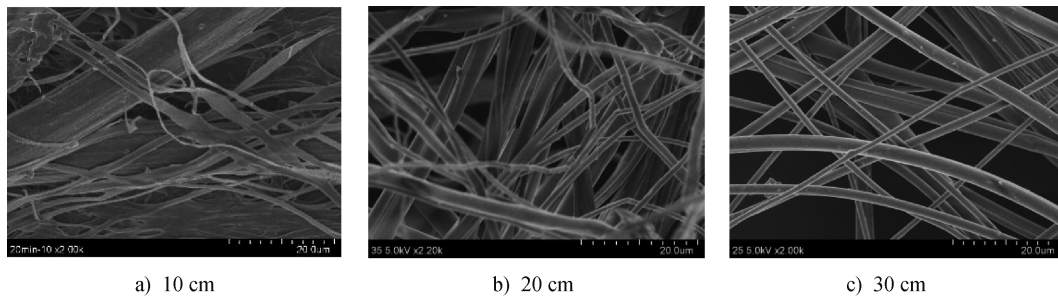


图5 不同牵伸距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的SEM图
Fig. 5 SEM images of cellulose solution-blown nonwovens prepared with different drafting distances

出后得到更充分的牵伸,进而提高了纤维的取向度,改善了纤维素大分子的排列规整性,这有利于纤维结晶结构的形成。同时,增大牵伸距离还能够加速纤维的冷却和固化,使纤维在更短的时间内达到稳定状态^[17]。

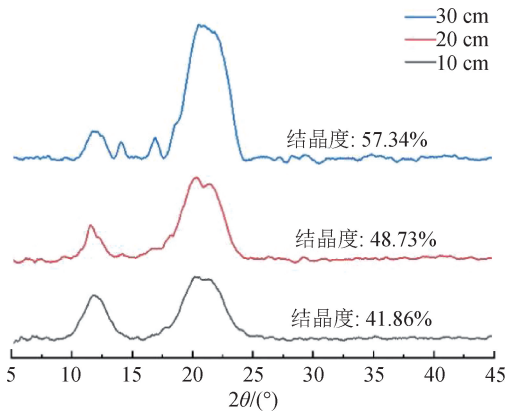


图6 不同牵伸距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的XRD图

Fig. 6 XRD patterns of cellulose solution-blown nonwovens prepared with different drafting distances

3.3 预凝固水雾距离和牵伸距离对纤维素溶喷非织造材料吸液率的影响

预凝固水雾距离与牵伸距离作为纤维素溶喷非织造材料制备过程中的关键参数,对材料的结构和性能有着重要影响,进而可能影响其吸液率^[18]。不同预凝固水雾距离与牵伸距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的吸液率变化情况如图7所示。可以看出,增大牵伸距离,制备的纤维素溶喷非织造材料的吸液率增大,由468%(试样A)增大至894%(试样C),原因是水雾的预凝固作用使得纤维中的部分溶剂析出,形成的纤维更均匀,节点少,单纤维的伸直受周围纤维的阻碍作用较小。这使得纤维之间的空隙更均匀,有利于液体的渗透和吸收。增大

预凝固水雾距离,制备的纤维素溶喷非织造材料吸液率增大,由774%(试样D)增大至1024%(试样E),原因是随着预凝固水雾距离的增大,纤维细流中的溶剂挥发路径延长,挥发量增大,残留在纤维中的溶剂量减少。同时,纤维细流固化过程减缓,牵伸时间延长,从而使纤维直径减小且直径分布更均匀。细小的纤维结构增大了纤维网络的比表面积,进而有利于材料对液体的吸收^[19]。

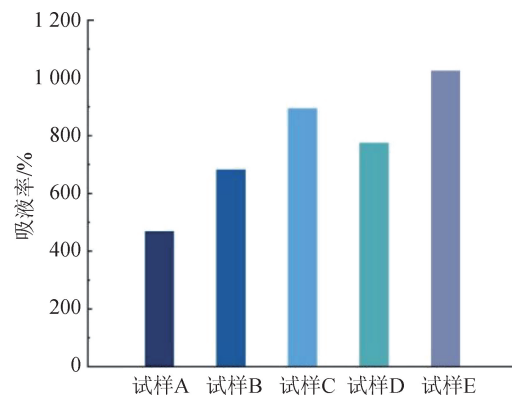


图7 不同预凝固水雾距离与牵伸距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的吸液率

Fig. 7 Liquid absorption rates of cellulose solution-blown nonwovens prepared with different pre-coagulation water mist distances and drafting distances

为了验证前述理论分析的正确性,进一步测试不同预凝固水雾距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的透气率与平均孔径,结果如图8所示。可以看出,随着预凝固水雾距离的增大,纤维素溶喷非织造材料的平均孔径由7.9 μm增大至20.2 μm,透气率由2686 mm/s增加至5790 mm/s,通透性明显提升,故材料的吸液率相应增大。这是因为在较小的预凝固水雾距离下,纤维细流快速到达接收装置,纤维间的黏合点较多,形成了较为紧密的纤维网络。

随着预凝固水雾距离的增大,纤维细流在空气中的喷射时间延长,纤维间相互黏合的机会减少。这使得纤维在接收装置上的排列变得相对疏松,非织造材料的孔径增大,透气率随之增大,透气性能得以提升。

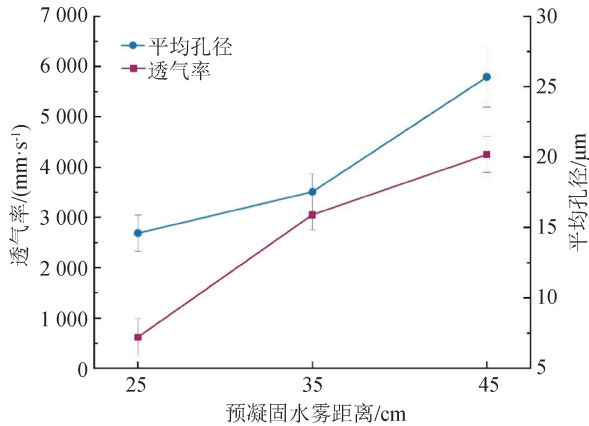


图 8 不同预凝固水雾距离条件下制备的纤维素溶喷非织造材料的透气率与平均孔径

Fig. 8 Permeability and average pore diameter of cellulose solution-blown nonwovens prepared with different pre-coagulation water mist distances

4 结语

本文采用气流溶喷纺丝工艺,将一定浓度的纤维素溶解在 NMMO 溶液中制备纤维素溶喷非织造材料,并重点探讨了预凝固水雾距离与牵伸距离对纤维素溶喷非织造材料纤维直径、结晶度、孔径分布、透气性能及吸液率的影响。研究发现:纤维素溶喷非织造材料的制备过程中,向纤维细流喷射预凝固水雾能够减少纤维间的黏合,确保纤维直径均匀、结构清晰;适度增大预凝固水雾距离,能够提高材料的结晶度,且所得材料更蓬松,透气性能更好,吸液率增大;适度增大牵伸距离,可以有效促进纤维高分子链的取向排列与结晶,制备的纤维直径减小,直径分布更均匀,外观质量改善,同时,纤维素溶喷非织造材料的结晶度增大,纤维比表面积增大,吸水性能有所提升。



期刊采编平台



中国知网下载

参考文献

- [1] 柯勤飞,靳向煜. 非织造学[M]. 上海:东华大学出版社,2004:271.
- [2] 刘琛,杨凯璐,陈明星,等. 熔喷非织造材料制备及其应用研究进展[J]. 现代纺织技术,2024,32(5):116-129.
- [3] 杨康,吴丽莉,陈廷. 熔喷非织造技术的新发展[J]. 纺织导报,2015(12):90-92.
- [4] 王江,王洪,张凤波,等. 聚丁烯-1 熔喷非织造材料的制备及性能探究[J]. 产业用纺织品,2023,41(11):18-23.
- [5] 郭颖赫,李冬辉,孙志钜,等. 口罩过滤性能及其影响因素分析[J]. 产业用纺织品,2024,42(4):33-41.
- [6] 梁红,黄绮雯. 一次性口罩对自然环境的影响分析[J]. 大众标准化,2022(24):104-106.
- [7] 赵家森,王渊龙,程博闻. 绿色纤维素纤维:Lyocell 纤维[J]. 纺织学报,2004,25(5):124-125.
- [8] 芦长椿. 再生纤维素纤维绿色环保技术新进展[J]. 纺织导报,2013(10):49-50.
- [9] BOGUMIL L,薛敏敏. 新一代 Lyocell 纤维[J]. 合成纤维,2007,36(6):48-50.
- [10] ZHANG J P, KITAYAMA H, GOTOH Y, et al. Non-woven fabrics of fine regenerated cellulose fibers prepared from ionic-liquid solution via wet type solution blow spinning [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 226:115258.
- [11] KRAMAR A, LUXBACHER T, GONZÁLEZ-BENITO J. Solution blow co-spinning of cellulose acetate with poly (ethylene oxide): structure, morphology, and properties of nanofibers [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 320:121225.
- [12] ZHANG J P, KITAYAMA H, GOTOH Y. High strength ultrafine cellulose fibers generated by solution blow spinning [J]. European Polymer Journal, 2020, 125: 109513.
- [13] ZHUANG X P, YANG X C, SHI L, et al. Solution blowing of submicron-scale cellulose fibers [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(2): 982-987.
- [14] 吴焕岭. 载药再生细菌纤维素纤维的制备及其表征[J]. 纺织学报,2017,38(5):14-18.
- [15] 韩万里,谢胜,王新厚,等. 熔喷气流场中的纤维运动模拟与分析[J]. 纺织学报,2023,44(1):93-99.
- [16] 刘亚,程可为,赵义侠,等. 热塑性聚氨酯熔喷非织造材料制备与性能[J]. 纺织学报,2022,43(11):88-93.

(下转第 23 页)