

聚丙烯熔喷无纺布的发展现状与应用

方丽莉¹,李永贵^{1,2,3,*},麻文效¹

(1.内蒙古工业大学 轻工与纺织学院,内蒙古 呼和浩特 010080;

2.福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室,福建 福州 350108;

3.闽江学院 服装与艺术工程学院,福建 福州 350108)

摘要:聚丙烯熔喷无纺布作为口罩的核心层,在新型冠状病毒肆虐期间,发挥了至关重要的作用。为了进一步深入研究,阐述了聚丙烯熔喷无纺布生产工艺及其在国内外的的发展状况,分析了未来的研究方向。

关键词:聚丙烯;熔喷;无纺布;生产工艺

中图分类号:TS156;TQ342+.62

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2021)03-0001-05

近年来,随着呼吸道传染病(如埃博拉病毒、SARS病毒等)的大肆横行,公共卫生问题受到各界的重视^[1]。特别是2020年,新型冠状病毒在全球传播,对人类生命构成巨大威胁,医用口罩、防护服等成为防止病毒传播、保护人群健康的重要防护装备。不同用途或级别的防护口罩与服装采用的材料和制备方法不同,作为最高级别的医用防护口罩(如N95)和防护服,采用3~5层无纺布复合而成,即SMS或SMMMS组合。这些防护用品里面重要的就是阻隔层,即熔喷无纺布层M(Meltblown),该层的纤维直径比较细,为2~3 μm,它对防止细菌和血液的渗透起着至关重要的作用^[2-3]。该超细纤维布表现出良好的过滤性、透气性和吸附性,因此被广泛应用于过滤材料、保暖材料、医用卫生等领域^[4]。

在突发性公共卫生事件的诱导下,国内外聚丙烯熔喷无纺布技术飞速发展^[5]。文中系统阐述了聚丙烯熔喷无纺布发展现状及应用,为深入研究该产品提供参考。

1 聚丙烯熔喷无纺布生产技术

1.1 熔喷无纺布生产工艺

熔喷无纺布生产流程^[6-9]一般是高聚物树脂切片的喂入→熔融挤出→熔体杂质过滤→计量泵精确计量→喷丝→成网→切边卷绕→产品后加工。

熔喷工艺原理是将聚合物熔体从模头喷丝孔挤出,形成熔体细流。同时,喷丝孔两侧的高速高温气流对熔体细流进行喷吹与拉伸,从而细化成细度只有1~5 μm^[10]的细丝,而后这些细丝被热气流拉断为45 mm左右的短纤维。为防止热气流将短纤吹散,设置真空抽吸装置(在凝网帘下方),以均匀收集高速热风拉伸形成的超细纤维。最后,它依靠自黏制成熔喷无纺布^[11]。

1.2 主要工艺参数

1.2.1 聚合物原料的性质

包括树脂原料的流变性能、灰分、相对分子量分布等。其中,原料的流变性能是最重要的指标,常用熔融指数(MFI)表示。MFI越大,该材料的熔体流动性越好,反之越差。树脂原料的分子量越低,MFI越高,熔体黏度越低,越适合牵伸不良的熔喷工艺。对聚丙烯来说,要求MFI在400~1 800 g/10 min范围内。

1.2.2 在线工艺参数

在熔喷生产过程中,按照原料和产品的需求调节的参数,主要有:

(1)熔体挤出量

当温度恒定,挤出量增大,熔喷无纺布定量增加,强度相对提高(到达峰值后减小)。其与纤维直径成线性增加^[12]的关系,挤出量过多,纤维直径增大,根数减少且强度下降,黏合部位减少,引起并丝,故无纺布相对强力下降^[13]。

(2)螺杆各区温度

它不仅关系到纺丝过程的顺利与否,而且影响到产品的外观、手感和性能。温度过高,会出现“shot”块状聚合物,布面疵点增多,断纤维增加,出现“飞花”。

收稿日期:2020-12-28

基金项目:中央引导地方科技发展专项项目(2018L3012);闽江学院科研项目(YSZ20007)

作者简介:方丽莉(1995-),女,硕士研究生,主要研究方向为功能纤维材料的设计与制备,E-mail:805144663@qq.com。

*通信作者:李永贵(1972-),男,教授,博士,主要研究方向为功能纤维材料的设计与制备,E-mail:liyonggui@mju.edu.cn。

温度设置不当会导致喷头堵塞、喷丝孔磨损,损坏设备。

(3) 拉伸热空气温度

拉伸热空气温度一般用热空气速度(压力)表示,对纤维的细度产生直接影响。在其他参数相同的情况下,增大热空气速度,纤维变细,纤维间结点增大,受力均匀,强力增大,无纺布手感变得柔软光滑。但速度过大,易出现“飞花”,影响无纺布外观;降低速度,孔隙率增加,滤阻减小,但滤效变差^[14-15]。需要注意的是,热空气温度要与熔体温度相近,否则会产生气流,损坏箱体^[16]。

(4) 熔体温度

熔体温度也叫熔喷模头温度,与熔体流动性息息相关。温度升高,熔体流动性变好,黏度降低,纤维变细且均匀性变好。但黏度不是越低越好,黏度过低,会造成过度牵伸,纤维易断,形成超短超细纤维飞散在空中无法收集。

(5) 接收距离

接收距离(DCD)是指喷丝板与成网帘之间的距离,该参数对纤网的强力影响尤为显著。DCD增加,强度和抗弯刚度下降,纤维直径减小,黏结点减少,所以,无纺布柔软蓬松,其透气率增加,滤阻和滤效降低^[17]。当距离过大,纤维受热空气气流的牵伸减小,在牵伸过程中纤维之间会发生缠结,造成并丝;当接收距离过小,纤维无法完全冷却,引起并丝,无纺布强力下降,脆性增大^[18-19]。

1.2.3 离线工艺参数

只能在设备不工作的时候调节的参数,如喷丝孔的直径(φ)、热空气喷射角度(α)等。 φ 小有利于喷出超细纤维,但孔径小加工困难。 α 是指气流与模头底面的夹角。在喷丝孔轴线区域,气流速度高,对熔体牵伸有利^[20]。 α 越大,气流在喷丝孔轴线上的分量就越大,理论上 80° 和 60° 产生的牵伸效果相近,但是 80° 夹角在机械结构上存在较大的阻碍,因此,在实际生产过程中采用的是 60° 的夹角^[21-22]。

2 国内外聚丙烯熔喷技术发展状况

2.1 聚丙烯熔喷料专用料的制备

由于熔喷无纺布工艺具有特殊性,作为其专用的聚丙烯料,需要满足3点要求:高MFI、较窄的相对分子质量分布、较低的灰分^[23]。传统聚丙烯原料的MFI

不能满足熔喷工艺的要求,因此需要将聚丙烯原料转为熔喷专用聚丙烯料,才能生产出合格的超细纤维布。目前,获得高MFI聚丙烯的方法主要有化学降解法和加氢控制法。

(1) 化学降解法

添加有机过氧化物是均聚聚丙烯颗粒化学降解的主要方法。其降解机理分为三步:一是螺杆挤出机内的高温,使过氧化物分解,产生自由基;二是自由基攻击聚丙烯链上的 $-\text{CH}_2-$ 基团,使其失去H原子;三是聚丙烯自由基的分子链断裂,聚合物完成降解,分子量降低,MFI提高^[24]。

(2) 加氢控制法

在聚合过程中加入氢气,通过控制氢气的量来调节聚丙烯的熔体流动速率。该方法只能够在一定范围内控制聚丙烯分子量,且分子量分布较宽^[25],对MFI的调节范围也很有限。聚丙烯MFI超过 $30\text{ g}/10\text{ min}$ 后,生产变得困难,对熔喷产品性能影响大,因此,没有被广泛应用。2020年5月,燕山石化股份有限公司采用氢调法新技术生产聚丙烯熔喷专用粒料,并试制成功^[26],其滤效高于97%,可用于制作N95等高级口罩。

2.2 聚丙烯熔喷工艺的发展

熔喷工艺作为起源较早的非织造布生产工艺,是20世纪50年代由美国海军研制成功的。随后,美国Exxo公司和Accurate公司进一步研究该技术,联手制造出了第一台熔喷无纺布机组,20世纪70年代末,Exxo公司将该技术转让给民用。各大公司基于此基础进行研究并取得专利,如美国JMI公司对常规熔喷模头进行改进,通过模头并列装置使模头更换速度加快,节省了生产线模头替换的时间;美国Biax公司为了提高生产效率,研制了熔喷模头多排喷丝孔的结构;日本Chisso公司首次研发了双组分共轭纤维熔喷纤网以及海岛纤维熔喷纤网的设备^[27];德国Levenhausen公司对熔喷模头进行改良,使其生产效率高,且产品性能优异。熔喷法无纺布因此得到飞速发展,一跃成为无纺布的第二大生产方法。

国内早在20世纪50年代末就开始了熔喷技术的研究。20世纪90年代初,北京化工研究所、中国纺织大学等设计的熔喷模头,在国内生产了近百台^[28]。而后,安徽奥宏等企业先后引进5条连续熔喷生产线,打开了我国熔喷市场新局面。当时国内熔喷无纺布主要的应用领域是电池隔板、吸油材料、过滤材料等,但由

于市场的限制,发展缓慢。近十年,随着经济和技术的发展,环境保护意识的增强,我国熔喷技术得到高速发展,熔喷生产设备已经能完全实现国产化^[29]。

2.3 聚丙烯熔喷无纺布制备新技术

熔喷工艺的新技术研究主要有几点。

(1) 聚丙烯原料改性技术

通过在等规聚丙烯粒料中添加有机物或无机物,对其进行改性,提高驻极电荷的稳定性以及熔喷布的过滤性。刘妙崢^[30]将聚四氟乙烯作为驻极添加剂,与聚丙烯进行杂化处理,制成 PTFE/PP 熔喷无纺布,当 PTFE 添加量为 0.1%,改性复合熔喷滤料的滤效可达 81.2%;未改性时,滤效仅为 68.2%。ZHANG 等^[31]通过在聚丙烯粒料中添加增能助剂,制得的改性聚丙烯熔喷滤料滤效可达 99.2%(克重 40 g/m²),滤阻仅为 92 Pa,可满足防护口罩的呼吸需求。采用添加助剂的方式对聚丙烯改性,可有效提高防疫防护纺织品的滤效及驻极体的稳定性。

(2) 驻极处理技术

驻极处理可使纤维带上持久电荷,在滤阻不变的情况下,极大提高熔喷布的过滤效率。电晕驻极是最常见的驻极技术,驻极电压较高、时间较长、电极之间距离较小的驻极效果好^[32]。但电晕驻极产生的驻极体数量有限且不稳定,驻极效果不够理想。随着科技发展,水驻极熔喷布法作为新颖的驻极技术出现,其原理为:高压水泵配制的超纯水从扇形喷嘴喷出,喷射在熔喷布的一面,摩擦产生的静电荷沉积在熔喷纤维中。水驻极技术能使熔喷布做到低阻(81.6 Pa)、高效(94.98%),且保持时间长^[33]。张星等最新研究成果表明,水刺驻极处理聚丙烯针刺非织造材料,滤效由 48.7%提升至 85.6%。驻极处理作为熔喷工艺中不可或缺的技术,应研究多重驻极处理技术,为提高熔喷布的滤效和综合性能提供技术支撑。

(3) 纳米熔喷纤维技术

纳米熔喷纤维^[34]是突破 Exxon 专利技术而研发的纳米级别纤维,相对于传统熔喷纤维,纤维直径小,比表面积大。NIT 公司通过改良喷丝孔结构,使喷丝孔直径达 63.5 μm,可纺制直径为 200~500 nm 的纤维;Rieter 公司研制了一种单模头熔喷纳米纤维设备,单纤直径为 500 nm^[35];Hills 公司在该技术上也取得了很大的进展,制得的熔喷纳米纤维网的单纤直径可小于 250 nm,90%以上的纤维直径在 50~400 nm 之间。

尽管国外已经有关于纳米熔喷技术的研究,但迄今对该技术仍缺乏系统的理论分析与研究,国内在纳米熔喷纤维技术领域研究甚少^[36]。

3 聚丙烯熔喷无纺布的特点及应用

等规聚丙烯纤维具有原料丰富、强度高、质轻、耐化学性好、抗虫蛀和霉菌、沾污性和污染性较小等优良特性^[37]。聚丙烯熔喷布中的纤维排列不规则、杂乱,该结构使比表面积更大、孔径更小,因此具有比其他无纺布更好的过滤性和容尘量,广泛应用于过滤材料领域;其无纺布含有大量微细孔隙及优良的亲油性,使其在吸油材料领域被大量应用。另外,由于聚丙烯熔喷无纺布优异的再加工性能,使其应用领域越来越广泛,如医用防护、隔音材料、保暖材料、电池隔膜等。

3.1 医用防护

医用防护是聚丙烯熔喷无纺布的一个主要应用领域,随着人们对健康防护有了更高的要求,其在医疗卫生领域的地位与日俱增。

近些年,将熔喷无纺布与纺黏无纺布复合,具有强度高、手感好、高效低阻的特点。用其制成医用口罩,一般是 SMS 复合。“S”层主要是为复合无纺布提供强力支撑的纺黏层,外“S”层由经过防水处理的聚丙烯无纺布制成,主要用于阻挡带病毒的液滴和较大颗粒粉尘;内“S”层为普通聚丙烯纺黏无纺布,主要起到吸湿作用。“M”为聚丙烯熔喷无纺布层,经驻极处理,能够阻隔病毒、过滤细菌悬浮颗粒,滤效高于 95%,呼吸阻力小,是疫情爆发时期最重要的防护用材料^[38]。

3.2 保暖材料

聚丙烯纤维比表面积大、孔径小且孔隙率高,该纤维结构能够贮存大量空气,有效防止热量散失,保暖性和透气性好;质量轻、手感柔软却没有单薄感,是理想的保暖材料。美国 3M 公司开发的熔喷保暖絮材,将粗旦涤纶三维卷曲纤维加入到丙纶熔喷纤维中(含量为 35%),增加了无纺布的蓬松度。据报道,该熔喷产品结构是仿羽绒的,保暖性比羽绒高 1.5 倍^[39]。

3.3 吸油材料

聚丙烯纤维具有很好的亲油性,吸湿性差,且不溶于油类和强酸强碱的化学性质,是一种高效且无污染的新型吸油材料。质轻,吸油后,仍可长时间飘浮在水面不变形;是非极性材料,其吸油量可以达到本身重量的几十倍;无毒害,水油置换好,可重复多次使用;用燃

烧法处理聚丙烯熔喷布不产生有毒气体,能够完全燃烧且放出大量的热量,仅有0.02%的灰烬剩余^[40]。

目前,聚丙烯熔喷吸油材料在环保及油水分离工程、海洋溢油等领域被广泛应用。李峰等^[41]将制备的苯乙烯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸酯3种单体的高吸油树脂材料与聚丙烯粒料进行复合熔喷,制得的复合聚丙烯熔喷材料具有吸油倍数较高、保油率好、吸水率低的特点。

3.4 过滤材料

滤料是聚丙烯熔喷无纺布最早的应用领域,其纤维直径小于5 μm,极适合用作空气过滤材料。尤其是经过电驻极处理的熔喷材料,具有结构蓬松、孔隙率大、容尘量大、呼吸阻力小、过滤效率高的特点^[42]。在亚高效、高效低阻、普通家用空调、电子制造等过滤材料中有着广泛的应用。聚丙烯熔喷材料还可用在液体过滤中,能过滤0.22~10 μm的颗粒,如血液输送时的血液中白细胞的过滤^[43]。

4 结语

作为一种重要的材料,聚丙烯熔喷无纺布具有良好的市场前景,尚需继续加大研发力度,提高性能,降低成本。未来的研究重点主要有3个方面。

(1) 聚合物的改性

继续优化聚丙烯树脂的改性技术,提高聚丙烯熔喷布的性能,如强力、韧性等。

(2) 设备的改进

改进熔喷模头,纺出均匀度更好、韧性更强、直径更小的纤维。

(3) 技术的结合

将熔喷技术与其他纺丝技术相结合,制备出性能更加优异的复合型熔喷材料。

参考文献:

- [1] 张 星,刘金鑫,张海峰,等. 防护口罩用非织造滤料的制备技术与研究现状[J]. 纺织学报, 2020, 41(3): 168—174.
- [2] NOYNAERT N, 李 民. 熔喷法用高熔融指数聚丙烯[J]. 合成纤维, 2006, (12): 50—51.
- [3] 洪 粲. 熔喷非织造布生产应用及专用料的制备[J]. 化工进展, 2004, (7): 778—781.
- [4] 朱锐钿, 张 鹏. 聚丙烯熔喷非织造过滤布容尘过滤特性研究[J]. 产业用纺织品, 2012, 30(1): 20—23.
- [5] 孟庆兴. 熔喷非织造技术的发展与应用现状[J]. 聚酯工业, 2020, 33(3): 16—19.
- [6] SHTANKO N I. Electron beam-induced graft polymerization of acrylic acid on polypropylene nonwoven fabrics(II)[J]. Textile Coloration and Finishing, 2003, 15(3): 28—34.
- [7] SHAMBAUGH R L. A macroscopic view of the melt-blowing process of producing microfibers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988, 27(12): 2 363—2 372.
- [8] WEI P, LOU H J, XU X M, *et al.* Preparation of PP non-woven fabric with good heavy metal adsorption performance via plasma modification and graft polymerization[J]. Applied Surface Science, 2021, 539: 148—195.
- [9] MATSUMOTO K. Non-woven Fabrics[J]. Sen-ito Kojyo, 1969, 2(2—3): 220—225.
- [10] 李振军. 聚丙烯熔喷法非织造布发展现状(上)[J]. 橡塑技术与装备, 2020, 46(20): 25—29.
- [11] 黄景莹. 改性熔喷聚丙烯非织造布的制备和性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2012.
- [12] 赫连晓伟, 曾泳春. 熔喷工艺参数对纤维直径的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2012, 38(4): 367—372.
- [13] 陈 延, 黄秀宝. 熔喷工艺参数对纤维直径的影响[C]//第九届陈维稷优秀论文奖论文汇编, 2005.
- [14] ELLISON C J, PHATAK A, GILES D W. Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup[J]. Polymer, 2007, 48(11): 3 306—3 316.
- [15] ZENG Y C, SUN Y F, WANG X H. Numerical approach to modeling fiber motion during melt blowing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(4): 2 112—2 123.
- [16] BRESEE R R, KO W C. Fiber formation during melt blowing[J]. International Nonwovens Journal, 2003, 12(2): 21—28.
- [17] 刘 亚. 熔喷/静电纺复合聚乳酸非织造布的制备及过滤性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [18] PODGORSKI A, BALAZY A, GRADON L. Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(20): 6 804—6 815.
- [19] TATE B D, SHAMBAUGH R L. Modified dual rectangular jets for fiber production[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, 37(9): 3 772—3 779.
- [20] BANSAL V, SHAMBAUGH R L. On-line determination

- of diameter and temperature during melt blowing of polypropylene[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(5): 1 799—1 806.
- [21] MAJUMDAR B, SHAMBAUGH R L. Air dray on filaments in the melt blowing process[J]. *Journal of Rheology*, 1990, 34(4): 591—601.
- [22] ZIEIMINSKI K F, SPRUIELL J E. A mathematical model of the crystalline fiber forming polymer[J]. *Synthetic Fibers*, 1986, (4): 31—38.
- [23] 王 涛. 熔喷专用聚丙烯树脂的研发和性能表征[J]. *合成树脂及塑料*, 2013, 30(6): 1—5.
- [24] 郑晓曦, 李新昌. 高熔融指数聚丙烯的生产探索[J]. *化工技术与开发*, 2013, 42(4): 38—39.
- [25] 巩延果. 高流动性聚丙烯专用料性能及改性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [26] 钱伯章. 燕山石化氢调法熔喷料试产成功[J]. *合成纤维工业*, 2020, 43(3): 64.
- [27] 赵 博. 熔喷法非织造布生产技术的发展[J]. *聚酯工业*, 2008, (1): 5—8.
- [28] 卢 楠. 熔喷法非织造布的应用与发展趋势[J]. *江苏纺织*, 2013, (6): 49—51.
- [29] 何宏升, 邓南平, 范兰兰, 等. 熔喷非织造技术的研究及应用进展[J]. *纺织导报*, 2016, (S1): 71—80.
- [30] 刘妙峥. 有机添加剂杂化聚丙烯熔喷滤料的性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2018.
- [31] ZHANG H F, LIU J X, ZHANG X, *et al.* Design of electret polypropylene melt blown air filtration material containing nucleating agent for effective PM_{2.5} capture[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(15): 7 932—7 941.
- [32] 任 煜, 徐玉康, 尤祥银. 聚丙烯熔喷非织造材料电晕驻极处理研究[J]. *合成纤维工业*, 2014, 37(1): 41—44.
- [33] IM K B, HONG Y B. Development of a melt-blown non-woven filter for medical masks by hydro charging[J]. *Textile Science and Engineering*, 2014, 51(4): 186—192.
- [34] DENG N P, HE H S, YAN J, *et al.* One-step melt-blowing of multi-scale micro/nano fabric membrane for advanced air-filtration[J]. *Polymer*, 2019, 165: 174—179.
- [35] 芦长椿. 纳米纤维技术新进展[J]. *纺织导报*, 2008, (5): 60—62.
- [36] 韩万里. 熔喷非织造模头宽幅化和纤维纳米化的研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- [37] 张丽霞. 熔喷非织造布用聚丙烯切片的探讨[J]. *非织造布*, 2000, (4): 16—17.
- [38] 陶永亮, 陈 曦, 向科军. 聚丙烯材料在医用口罩中的应用[J]. *橡塑技术与装备*, 2020, 46(8): 33—36.
- [39] 李 虹, 章 伟. 非织造布用纤维及其产品应用[J]. *北京纺织*, 2005, (5): 19—22.
- [40] 凌 昊, 沈本贤, 陈新忠. 熔喷聚丙烯非织造布对不同原油的吸油效果[J]. *油气储运*, 2005, (5): 24—27.
- [41] 李 峰, 张 超, 栾国华, 等. 一种基于高吸油树脂与聚丙烯复合吸油材料[J]. *河北工业大学学报*, 2015, 44(1): 45—49.
- [42] 刘 超. 驻极处理对熔喷空气过滤材料过滤性能的影响[J]. *产业用纺织品*, 2013, 31(5): 34—37.
- [43] 郭莎莎. PBT静电纺/溶喷复合滤材的制备及其在血液过滤中的应用[D]. 上海: 东华大学, 2014.

Development and Application of Melt-blown Polypropylene Non-woven Fabrics

FANG Li-li¹, LI Yong-gui^{1,2,3,*}, MA Wen-xiao¹

(1.College of Textile and Light Industry, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080, China;

2.Fujian Key Laboratory of Novel Functional Textile Fibers and Materials, Fuzhou 350108, China;

3.Clothing and Design Faculty, Minjiang University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: During the spread of new COVID-19, as the key layer of mask, polypropylene melt-blown non-woven fabric played a vital role. In order to further study this product, the production process of polypropylene melt-blown non-woven fabric and its development at home and abroad were reviewed. Its future development direction was analyzed.

Key words: polypropylene; melt-blown; non-woven fabric; production process

创新节能减排 引领循环经济