



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103046153 B

(45) 授权公告日 2014.08.06

(21) 申请号 201210489032.3

审查员 刘波涛

(22) 申请日 2012.11.26

(73) 专利权人 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 5 号

(72) 发明人 凌荣根 齐庆莹 郑荣福 吴水明
孙福

(74) 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公
司 33101

代理人 翁霁明

(51) Int. Cl.

D01F 6/50(2006.01)

D01F 1/10(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1483863 A, 2004.03.24,

CN 102337609 A, 2012.02.01,

CN 102134361 A, 2011.07.27,

JP 特开 2000-328356 A, 2000.11.28,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法

(57) 摘要

一种聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法,该制造方法是:在纤维级聚乙烯醇纺丝原液中添加硫酸钙晶须、纳米坡缕石纤维、四钛酸钾晶须、电气石复合粉体,制成电气石聚乙烯醇纺丝原液;再经混合、过滤、脱泡,由湿法或干法纺丝,缩醛化处理,制成一种负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维;该纤维包括长丝和短纤维;负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维有较好强度、挺括度、耐磨性;还能激发释放更多负氧离子。

1. 一种聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法,其特征在于该制造方法采用如下步骤:

A) 按质量份数取 8-12 份表征参数直径为 0.1-0.8 μm ,长度为 6-15 μm 的坡缕石纤维;3-5 份表征参数直径为 0.3-1 μm ,长度为 6-15 μm 的硫酸钙晶须,4-6 份表征参数直径为 0.5-1 μm ,长度为 5-15 μm 的四钛酸钾晶须;将上述三材料混合均匀后,在 250-350 $^{\circ}\text{C}$ 真空炉中焙烧 4-6h;冷却后用六偏磷酸钠在无水乙醇中搅拌分散,在常压状态下进行等离子表面处理 10-20min;然后在 60-70 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水中超声波分散、清洗 25-35min,取溶液上层悬浮晶须经过滤除去 16 μm 以上粒子,并重复操作 3-5 次直至滤清;滤清后在真空烘箱烘干,得到改性晶须混合物;

B) 按质量份数取 0.8-1.2 份钛酸酯偶联剂在 1.5-2.5 份醇水溶液稀释、加热至 40-50 $^{\circ}\text{C}$;将钛酸酯偶联剂稀溶液与步骤 A) 得到的 8-12 份改性晶须混合物,在 70-80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下混合机中搅拌 30-45min;烘干;然后加入纳米级电气石复合粉 8-12 份, EPP 增容剂 1-2 份,表面活性剂硬脂酸钙 0.3-0.7 份,在 60-70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下混合机中密闭搅拌反应 30-45min;再加入聚乙烯醇纺丝原液 80-120 份,150-200 转 / min 速度搅拌 45-60min,得到改性聚乙烯醇纺丝原液共混物;

C) 将步骤 B) 得到的改性聚乙烯醇纺丝原液在 90-95 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下混合、过滤、脱泡,由湿法或干法纺丝,缩醛化处理,制成一种自然释放负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维。

2. 根据权利要求 1 所述的聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法,其特征在于该制造方法所采用的步骤是:

A) 按质量份数取 10 份表征参数直径为 0.1-0.8 μm ,长度为 6-15 μm 的坡缕石纤维;4 份表征参数直径为 0.3-1 μm ,长度为 6-15 μm 的硫酸钙晶须,5 份表征参数直径为 0.5-1 μm ,长度为 5-15 μm 的四钛酸钾晶须;将上述三材料混合均匀后,在 300 $^{\circ}\text{C}$ 真空炉中焙烧 5h;冷却后用六偏磷酸钠在无水乙醇中搅拌分散,在常压状态下进行等离子表面处理 15min;然后在 65 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水中超声波分散、清洗 30min,取溶液上层悬浮晶须经过滤除去 16 μm 以上粒子,并重复操作 4 次直至滤清;滤清后在真空烘箱烘干,得到改性晶须混合物;

B) 按质量份数取 1.0 份钛酸酯偶联剂在 2 份醇水溶液稀释、加热至 45 $^{\circ}\text{C}$;将钛酸酯偶联剂稀溶液与步骤 A) 得到的 10 份改性晶须混合物,在 75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下混合机中搅拌 40min;烘干;然后加入纳米级电气石复合粉 10 份, EPP 增容剂 1.5 份,表面活性剂硬脂酸钙 0.5 份,在 65 $^{\circ}\text{C}$ 条件下混合机中密闭搅拌反应 40min;再加入聚乙烯醇纺丝原液 100 份,180 转 / min 速度搅拌 50min,得到改性聚乙烯醇纺丝原液共混物;

C) 将步骤 B) 得到的改性聚乙烯醇纺丝原液在 92 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下混合、过滤、脱泡,由湿法或干法纺丝,缩醛化处理,制成一种自然释放负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维。

一种聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种自然释放负氧离子功能的聚乙烯醇(PVA)缩醛负氧离子纤维的制造方法,包括纤维级聚乙烯醇(PVA)、硫酸钙(CaSO₄)晶须、纳米坡缕石纤维、四钛酸钾(K₂O·4TiO₂)晶须、电气石复合粉体纤维的制造方法,属于化学纤维制造技术。

背景技术

[0002] 以聚乙烯醇为原料纺丝制得的纤维,将这种纤维经甲醛处理得到聚乙烯醇缩醛纤维,中国称维纶,国际上称维尼纶。维纶的性质与棉花颇相似,有合成棉花之称,强度和耐磨性优于棉花。维纶长丝又像蚕丝,吸湿性较好,在标准状态下回潮率为4.5~5%,在合成纤维中名列前茅;比重(1.26~1.30)比棉花小,热传导率较低,保暖性较好;耐腐蚀性、不易霉蛀。维纶短纤维大量用以与棉混纺,与粘胶纤维或其他纤维混纺或纯纺,制做外衣和衬衫、棉毛衫裤、运动衫、家用纺织品、床上用品等针织物、机织物。

[0003] 维纶具有良好的吸湿性、透气性、柔软性,穿着舒适;具有光滑凉爽、抗静电等特性,目前已广泛应用于服装、家纺、非织造布等领域。随着科学技术的不断发展,以聚乙烯醇为原料的各种新型功能性聚乙烯醇缩醛纤维不断开发成功,进一步拓展了应用市场。功能性聚乙烯醇缩醛纤维根据其功能可分为:如阻燃、抗菌、负氧离子、远红外、导电聚乙烯醇缩醛纤维等。

[0004] 晶须是以单晶形式生长而成的直径非常小(0.1~10μm)、原子排列高度有序、强度接近完整晶体的理论值、有一定长径比(5~1000)的纤维材料。四钛酸钾晶须是一种新型针状的短纤维复合物,由于它的尺寸细小,结晶完整,具有极佳的力学性能、物理性能,稳定的化学性质,优异的耐腐蚀性、耐磨性等特点。硫酸钙晶须是具有纤维状(须状)单晶体,集增强纤维和超细无机填料二者的优势于一体,可用于高分子材料中作补强增韧剂或功能填料;是一种应用领域较广、极有发展前途的无机盐晶须。

[0005] 坡缕石在电子显微镜下呈针状、纤维状、棒状。晶体内部呈多孔道,具有很大的比表面积和吸附能力,有很好的流变性和催化性能,具很强灭菌、除臭、去毒、杀虫能力,是一种理想的高分子材料增强剂和高分子材料功能改性剂,具有广泛的应用领域。

[0006] 电气石具有压电性和热电性等独特的物化性能,当温度、湿度和压力等的变化能引起电气石晶体的电势差,使周围空气发生电离即空气中产生负氧离子,从而达到净化空气的目的,近年来广泛应用于功能纤维、纺织、服装、家庭生活用品等领域。在化学纤维中添加电气石粉,可使纤维具有远红外线保暖功能、除臭功能、负离子发射功能及抗菌功能,被称之为“奇异纤维”。

[0007] 空气负氧离子对人体有保健作用,对环境起到净化空气、抗菌除臭的作用。随着居室装饰装潢的现代化,室内空气污染已经成为全世界各国共同关注的问题,环境专家已把室内空气污染列入对人健康危害最大的因素之一。专家研究表明,室内空气的污染程度要比室外空气严重2~5倍,在特殊情况下可达100倍;装空调的封闭室内空气负离子浓度<25个/cm³。世界卫生组织规定,清新空气中的负氧离子含量不应低于1000~5000

个/cm³ ;对人类来说,空气中的负氧离子就像食物中的维生素一样重要 ;负氧离子作为一种资源其开发前景是非常光明的,在聚乙烯醇中添加电气石复合粉体及协同效应的四钛酸钾(K₂O·4TiO₂)晶须等,开发负氧离子功能的服用、室内纺织品,对改善人们周围小环境的空气质量,促进身体健康很有价值和意义。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足,提供一种具有自然释放负氧离子功能的聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法。

[0009] 本发明的目的是通过如下技术方案来完成的,本名发明所述聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法,该制造方法采用如下步骤:

[0010] A) 按质量份数取 8-12 份表征参数直径为 0.1-0.8 μ m,长度为 6-15 μ m 的坡缕石纤维 ;3-5 份表征参数直径为 0.3-1 μ m,长度为 6-15 μ m 的硫酸钙晶须,4-6 份表征参数直径为 0.5-1 μ m,长度为 5-15 μ m 的四钛酸钾晶须 ;将上述三材料混合均匀后,在 250-350 $^{\circ}$ C 真空炉中焙烧 4-6h, ;冷却后用六偏磷酸钠在无水乙醇中搅拌分散,在常压状态下进行等离子表面处理 10-20min ;然后在 60-70 $^{\circ}$ C 去离子水中超声波分散、清洗 25-35min,取溶液上层悬浮晶须经过滤除去 16 μ m 以上粒子,并重复操作 3-5 次直至滤清 ;滤清后在真空烘箱烘干,得到改性晶须混合物 ;

[0011] B) 按质量份数取 0.8-1.2 份钛酸酯偶联剂在 1.5-2.5 份醇水溶液稀释、加热至 40-50 $^{\circ}$ C ;将钛酸酯偶联剂稀溶液与步骤 A) 得到的 8-12 份改性晶须混合物,在 70-80 $^{\circ}$ C 条件下混合机中搅拌 30-45min ;烘干 ;然后加入纳米级电气石复合粉 8-12 份,EPP 增容剂 1-2 份,表面活性剂硬脂酸钙 0.3-0.7 份,在 60-70 $^{\circ}$ C 条件下混合机中密闭搅拌反应 30-45min ;再加入聚乙烯醇纺丝原液 80-120 份,150-200 转 /min 速度搅拌 45-60min,得到改性聚乙烯醇纺丝原液共混物 ;

[0012] C) 将步骤 B) 得到的改性聚乙烯醇纺丝原液在 90-95 $^{\circ}$ C 恒温下混合、过滤、脱泡,由湿法或干法纺丝,缩醛化处理,制成一种自然释放负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维。

[0013] 本发明所述的聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法,它采用如下优选技术方案是:

[0014] A) 按质量份数取 10 份表征参数直径为 0.1-0.8 μ m,长度为 6-15 μ m 的坡缕石纤维 ;4 份表征参数直径为 0.3-1 μ m,长度为 6-15 μ m 的硫酸钙晶须,5 份表征参数直径为 0.5-1 μ m,长度为 5-15 μ m 的四钛酸钾晶须 ;将上述三材料混合均匀后,在 300 $^{\circ}$ C 真空炉中焙烧 5h, ;冷却后用六偏磷酸钠在无水乙醇中搅拌分散,在常压状态下进行等离子表面处理 15min ;然后在 65 $^{\circ}$ C 去离子水中超声波分散、清洗 30min,取溶液上层悬浮晶须经过滤除去 16 μ m 以上粒子,并重复操作 4 次直至滤清 ;滤清后在真空烘箱烘干,得到改性晶须混合物 ;

[0015] B) 按质量份数取 1.0 份钛酸酯偶联剂在 2 份醇水溶液稀释、加热至 45 $^{\circ}$ C ;将钛酸酯偶联剂稀溶液与步骤 A) 得到的 10 份改性晶须混合物,在 75 $^{\circ}$ C 条件下混合机中搅拌 40min ;烘干 ;然后加入纳米级电气石复合粉 10 份,EPP 增容剂 1.5 份,表面活性剂硬脂酸钙 0.5 份,在 65 $^{\circ}$ C 条件下混合机中密闭搅拌反应 40min ;再加入聚乙烯醇纺丝原液 100 份,180 转 /min 速度搅拌 50min,得到改性聚乙烯醇纺丝原液共混物 ;

[0016] C) 将步骤 B) 得到的改性聚乙烯醇纺丝原液在 92 $^{\circ}$ C 恒温下混合、过滤、脱泡,由湿

法或干法纺丝,缩醛化处理,制成一种自然释放负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维。

[0017] 本发明是在聚乙烯醇中添加纳米级的电气石复合粉及其协同效应的四钛酸钾晶须、纳米坡缕石纤维,这种无机材料能改善聚乙烯醇缩醛纤维的强度、挺括度、耐磨性;还能激发释放更多负氧离子;这种负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维可广泛应用于服装、床上用品、家纺、和装饰织物等,且产生较高浓度的负氧离子;使人们如同生活在氧吧或海滨、森林那样悠然舒适、心旷神怡,并促进身心健康,提高工作效率。

具体实施方式

[0018] 下面将结合具体实施例对本发明作详细的介绍:本发明所述的一种聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法,该制造方法采用如下步骤:

[0019] A)按质量份数取 8-12 份表征参数直径为 0.1-0.8 μm ,长度为 6-15 μm 的坡缕石纤维;3-5 份表征参数直径为 0.3-1 μm ,长度为 6-15 μm 的硫酸钙晶须,4-6 份表征参数直径为 0.5-1 μm ,长度为 5-15 μm 的四钛酸钾晶须;将上述三材料混合均匀后,在 250-350 $^{\circ}\text{C}$ 真空炉中焙烧 4-6h,;冷却后用六偏磷酸钠在无水乙醇中搅拌分散,在常压状态下进行等离子表面处理 10-20min;然后在 60-70 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水中超声波分散、清洗 25-35min,取溶液上层悬浮晶须经过滤除去 16 μm 以上粒子,并重复操作 3-5 次直至滤清;滤清后在真空烘箱烘干,得到改性晶须混合物;

[0020] B)按质量份数取 0.8-1.2 份钛酸酯偶联剂在 1.5-2.5 份醇水溶液稀释、加热至 40-50 $^{\circ}\text{C}$;将钛酸酯偶联剂稀溶液与步骤 A)得到的 8-12 份改性晶须混合物,在 70-80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下混合机中搅拌 30-45min;烘干;然后加入纳米级电气石复合粉 8-12 份,EPP 增容剂 1-2 份,表面活性剂硬脂酸钙 0.3-0.7 份,在 60-70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下混合机中密闭搅拌反应 30-45min;再加入聚乙烯醇纺丝原液 80-120 份,150-200 转/min 速度搅拌 45-60min,得到改性聚乙烯醇纺丝原液共混物;

[0021] C)将步骤 B)得到的改性聚乙烯醇纺丝原液在 90-95 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下混合、过滤、脱泡,由湿法或干法纺丝,缩醛化处理,制成一种自然释放负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维。

[0022] 本发明的实施例可以通过上述技术方案通过各种参数在各数值范围内进行任意选择,从而得到无数个具体的实施例,因此,本发明的保护范围并不限于以下几个实施例,而且对于以下公开的实施例,通过各种参数的数值替换,同样可以得到无数个实施例。

[0023] 实施例 1:

[0024] 本发明所述的聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法,该制造方法所采用的步骤是:

[0025] A)按质量份数取 10 份表征参数直径为 0.1-0.8 μm ,长度为 6-15 μm 的坡缕石纤维;4 份表征参数直径为 0.3-1 μm ,长度为 6-15 μm 的硫酸钙晶须,5 份表征参数直径为 0.5-1 μm ,长度为 5-15 μm 的四钛酸钾晶须;将上述三材料混合均匀后,在 300 $^{\circ}\text{C}$ 真空炉中焙烧 5h,;冷却后用六偏磷酸钠在无水乙醇中搅拌分散,在常压状态下进行等离子表面处理 15min;然后在 65 $^{\circ}\text{C}$ 去离子水中超声波分散、清洗 30min,取溶液上层悬浮晶须经过滤除去 16 μm 以上粒子,并重复操作 4 次直至滤清;滤清后在真空烘箱烘干,得到改性晶须混合物;

[0026] B)按质量份数取 1.0 份钛酸酯偶联剂在 2 份醇水溶液稀释、加热至 45 $^{\circ}\text{C}$;将钛酸酯偶联剂稀溶液与步骤 A)得到的 10 份改性晶须混合物,在 75 $^{\circ}\text{C}$ 条件下混合机中搅拌 40min;

烘干;然后加入纳米级电气石复合粉 10 份,EPP 增容剂 1.5 份,表面活性剂硬脂酸钙 0.5 份,在 65℃条件下混合机中密闭搅拌反应 40min;再加入聚乙烯醇纺丝原液 100 份,180 转/min 速度搅拌 50min,得到改性聚乙烯醇纺丝原液共混物;

[0027] C) 将步骤 B) 得到的改性聚乙烯醇纺丝原液在 92℃恒温下混合、过滤、脱泡,由湿法或干法纺丝,缩醛化处理,制成一种自然释放负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维。

[0028] 实施例 2:

[0029] 本发明所述的聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法,该制造方法采用如下步骤:

[0030] A) 按质量份数取 8 份表征参数直径为 0.1-0.8 μm ,长度为 6-15 μm 的坡缕石纤维;3 份表征参数直径为 0.3-1 μm ,长度为 6-15 μm 的硫酸钙晶须,4 份表征参数直径为 0.5-1 μm ,长度为 5-15 μm 的四钛酸钾晶须;将上述三材料混合均匀后,在 250℃真空炉中焙烧 4h;冷却后用六偏磷酸钠在无水乙醇中搅拌分散,在常压状态下进行等离子表面处理 10-20min;然后在 60℃去离子水中超声波分散、清洗 25min,取溶液上层悬浮晶须经过滤除去 16 μm 以上粒子,并重复操作 3 次直至滤清;滤清后在真空烘箱烘干,得到改性晶须混合物;

[0031] B) 按质量份数取 0.8 份钛酸酯偶联剂在 1.5 份醇水溶液稀释、加热至 40℃;将钛酸酯偶联剂稀溶液与步骤 A) 得到的 8 份改性晶须混合物,在 70℃条件下混合机中搅拌 30min;烘干;然后加入纳米级电气石复合粉 8 份,EPP 增容剂 1 份,表面活性剂硬脂酸钙 0.3 份,在 60℃条件下混合机中密闭搅拌反应 30min;再加入聚乙烯醇纺丝原液 80 份,150 转/min 速度搅拌 45min,得到改性聚乙烯醇纺丝原液共混物;

[0032] C) 将步骤 B) 得到的改性聚乙烯醇纺丝原液在 90℃恒温下混合、过滤、脱泡,由湿法或干法纺丝,缩醛化处理,制成一种自然释放负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维。

[0033] 实施例 3:

[0034] 本发明所述的聚乙烯醇缩醛负氧离子纤维的制造方法,该制造方法采用如下步骤:

[0035] A) 按质量份数取 12 份表征参数直径为 0.1-0.8 μm ,长度为 6-15 μm 的坡缕石纤维;5 份表征参数直径为 0.3-1 μm ,长度为 6-15 μm 的硫酸钙晶须,6 份表征参数直径为 0.5-1 μm ,长度为 5-15 μm 的四钛酸钾晶须;将上述三材料混合均匀后,在 350℃真空炉中焙烧 6h;冷却后用六偏磷酸钠在无水乙醇中搅拌分散,在常压状态下进行等离子表面处理 20min;然后在 70℃去离子水中超声波分散、清洗 35min,取溶液上层悬浮晶须经过滤除去 16 μm 以上粒子,并重复操作 5 次直至滤清;滤清后在真空烘箱烘干,得到改性晶须混合物;

[0036] B) 按质量份数取 1.2 份钛酸酯偶联剂在 2.5 份醇水溶液稀释、加热至 50℃;将钛酸酯偶联剂稀溶液与步骤 A) 得到的 12 份改性晶须混合物,在 80℃条件下混合机中搅拌 45min;烘干;然后加入纳米级电气石复合粉 12 份,EPP 增容剂 2 份,表面活性剂硬脂酸钙 0.7 份,在 70℃条件下混合机中密闭搅拌反应 45min;再加入聚乙烯醇纺丝原液 120 份,200 转/min 速度搅拌 60min,得到改性聚乙烯醇纺丝原液共混物;

[0037] C) 将步骤 B) 得到的改性聚乙烯醇纺丝原液在 95℃恒温下混合、过滤、脱泡,由湿法或干法纺丝,缩醛化处理,制成一种自然释放负氧离子聚乙烯醇缩醛纤维。