

http://pmse.scu.edu.cn

基于增强型聚氨酯中空纤维膜保暖复合材料的制备与性能

赵宝宝^{1,2}, 王震^{1,2}, 凤权^{1,2}, 詹书涛¹, 刘春标¹, 赫喆楠¹, 魏安方^{1,2}, 娄鹏³

(1. 安徽工程大学纺织服装学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 安徽省先进纤维材料工程研究中心, 安徽 芜湖 241000;
3. 天津康华源国际贸易有限公司, 天津 300384)

摘要:随着人们生活水平的不断提高,对纤维保暖材料的应用和需求不断增长,开发具有中空结构的多孔纤维基保暖隔热复合材料具有重要意义。针对目前增强型中空纤维膜存在高孔隙聚合物分离层、三维网络纤维编织管和大空腔的结构特性,文中将干/湿法纺丝技术与热压成型工艺相结合,首先利用干/湿法纺丝技术制备了未完全分相的增强型聚氨酯(PU)中空纤维膜,在绕丝轮上集聚形成多层纤维复合结构,然后采用热压工艺将纤维膜进一步粘合成型,成功制备了基于增强型PU中空纤维膜的复合材料,考察了热压温度对复合材料结构和性能的影响。结果表明,所制备的复合材料中空纤维膜平行斜向交叉配置,纤维间粘合效果好,且每接触的3根纤维间可构建一个异形空腔。热压温度对复合材料的厚度、断裂强力、断裂伸长率和透气性均有影响。当热压温度为120℃,复合材料的保温率达到41.70%,这为保暖材料的制备提供了新思路。此外,复合材料的平均吸声系数达到0.37,还有望应用于吸声降噪领域。

关键词:保暖性能;编织管增强型中空纤维膜;聚氨酯;干/湿法纺丝;热压

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2024)12-0107-07

随着纺织纤维加工技术的不断提高,一些新型的纤维由于其优良结构特性被广泛应用于保暖材料领域,如中空纤维^[1-3]、超细纤维^[4-6]等。其中,中空纤维是一种轴向带有细管状空腔的纤维,空腔可以滞留大量静止空气,不产生对流,能起到减少热量散失的作用,成为制备轻质保暖隔热织物的理想材料之一^[7-11]。

增强型中空纤维膜作为功能纤维材料与分离膜技术交叉形成的新型膜技术产品,具有聚合物分离层(表层,孔隙率可控)、纤维编织管(中间层)和空腔(内层)3层复合结构^[12,13],属于中空多孔纤维,在过滤材料^[14-16]、吸声材料^[17]领域展现出明显的应用优势。相较于传统的中空纤维,增强型中空纤维膜因高孔隙率分离层、三维网络纤维集合体、大空腔等多孔和

中空结构的存在,能够存储大量的静止空气,有效延缓热量散失,为其提供了一种在保暖材料领域应用的潜力^[18]。但现有的增强型中空纤维膜的外径普遍大于1.80 mm^[19-21],纤维直径较粗,其复合材料制备工艺受限。因此,如何通过有效的加工技术将具有一定直径的增强型中空纤维膜制备成复合材料,已成为其在保暖材料开发进程中亟需解决的问题。

目前,赵宝宝等^[17]尝试以增强型聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜为经纬纱,采用织造方法将其制备成各种类型的机织物,研究了纺丝工艺、织物组织结构(平纹、斜纹、缎纹)对机织物性能的影响。研究结果表明,增强型中空纤维膜特有的结构可以赋予机织物优异特性,但经纬纱交织点间存在较大孔隙,对性能具有较大影响。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0245

收稿日期: 2023-12-25

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(2208085QE139);安徽省重点研究与开发计划项目(2022107020006);安徽省先进纤维材料工程研究中心开放基金(2023AFMC05);安徽省纺织工程技术研究中心、安徽省高等学校纺织面料重点实验室开放基金(2021AETKL16);安徽工程大学国家基金预研项目(Xjky2020043);安徽工程大学引进人才科研启动基金(2020YQQ012);安徽省功能配合物材料化学与应用重点实验室开放基金(LFCCMCA-03);安徽工程大学专业学位研究生教学案例库(2021zjxk003)

通讯联系人: 魏安方,主要从事复合纤维材料成型工艺与性能分析等方面的研究, E-mail: weianfang@ahpu.edu.cn

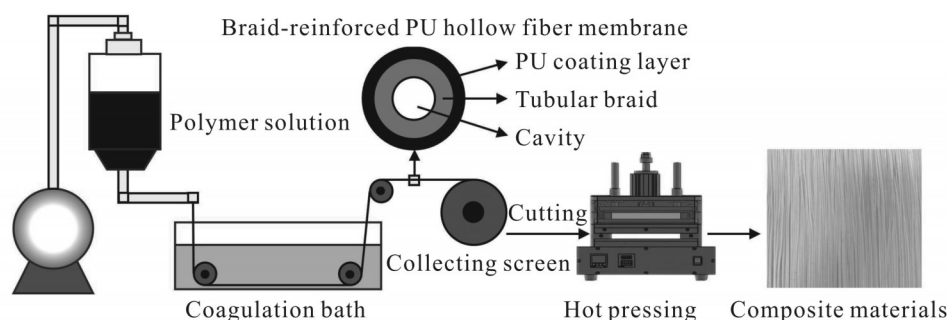


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of braid-reinforced PU hollow fiber membrane and their composite materials

综上所述,由干/湿法纺丝技术制成的增强型中空纤维膜在保暖应用方面具有很大的发展潜力,但是增强型中空纤维膜直径较大,难以通过单根纤维加工成复合材料,导致其在保暖领域的有效应用受到了极大的限制。近年来,虽已探索出了采用织造方法的加工技术,但是织物组织结构间隙较大,不利于其性能的有效提升。因此,需要进一步研究其复合材料的成型加工工艺以开发出具有优异保暖效果的复合材料。本文以聚氨酯(PU)为聚合物材料,采用干/湿法纺丝技术制备了未完全分相的增强型中空纤维膜,再利用热压成型方法制得复合材料,并对该复合材料进行了扫描电镜、力学性能表征,测试了不同热压温度条件下复合材料的保暖性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

聚氨酯:顺捷塑胶科技有限公司;聚乙二醇2000(PEG2000):分析纯,上海麦克林生化有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,上海麦克林生化有限公司;编织管:外径1.55 mm、内径0.70 mm,博安信(天津)汽车配件技术有限公司;纯净水:自制。

1.2 实验方法

增强型PU中空纤维膜及其复合材料的制备过程如图1所示。首先,用电子天平称取PU(质量分数20.00%),PEG2000(质量分数6.00%)和DMAc(质量分数74.00%)加入纺丝反应釜中,在50℃恒温搅拌12 h使聚合物充分溶解,静置脱泡12 h得到均质铸膜液。然后,基于非溶剂诱导相分离(NIPS)法,采用同心圆复合纺丝技术制备增强型PU中空纤维膜,编织管在卷绕辊的牵引下,通过喷丝头在其外表面

涂覆一层均匀的铸膜液,然后进入凝固浴固化成型。芯液为纯净水,温度为30℃;过滤器温度为50℃;计量泵泵供量为20.06 mL/min,温度为50℃;喷丝板温度为室温;凝固浴液为纯净水,温度为40℃;绕丝轮牵伸速度为27.72 m/min。由于PU凝固速度慢,中空纤维膜在绕丝轮上会形成初步粘连的平面结构。最后,对热压机进行升温调控,设置5个温度段(80℃,90℃,100℃,110℃和120℃),每组样品通过热压温度的调整,制备得到中空纤维膜间粘合度不同的复合材料。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征:使用扫描电子显微镜(SEM3200,国仪量子(合肥)技术有限公司)对样品的形貌进行表征,并利用Nano Measurer 1.2软件对中空纤维膜外径进行计算。测试前进行静置晾干、制样和喷金(喷金时间150 s),测试时抽真空,调节加速电压为30 kV。

1.3.2 力学性能测试:采用电子织物强力机(YG(B)026G,温州市大荣纺织仪器有限公司),根据标准HY/T 213-2016《中空纤维超/微滤膜断裂拉伸强度测定方法》对样品的力学性能进行测试。夹持长度为150 mm,拉伸速率为150 mm/min,测5个试样取平均值。

1.3.3 透气性能测试:采用全自动数字式织物透气量仪(YG461E,常州市天祥纺织仪器有限公司),根据国标GB/T 5453-1997《纺织品 织物透气性的测定》对样品的透气性能进行测试。采用数字式织物厚度仪(YG141,武汉国量仪器有限公司)对样品的厚度进行表征。

1.3.4 保温性能测试:采用平板式保温仪(YG(B)

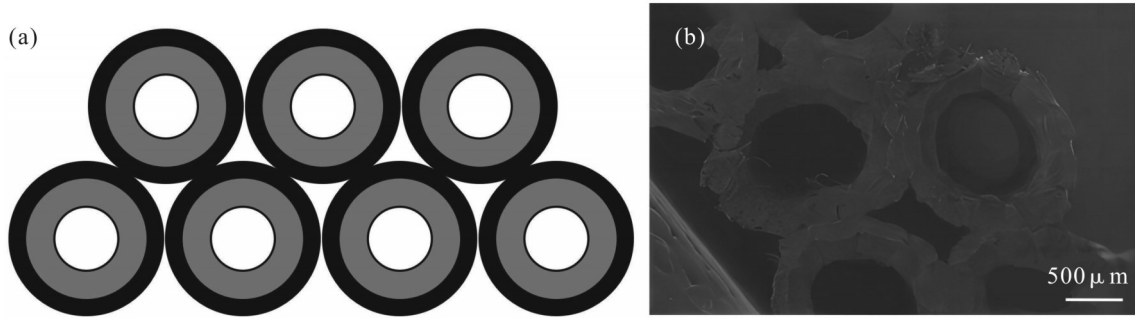


Fig. 2 Cross-sectional structure of composite material at thermal pressure temperature of 120 °C: (a) schematic diagram; (b) SEM image

606E, 温州市大荣纺织仪器有限公司), 根据国标 GB/T 11048-1989《纺织品 保温性能试验方法》对样品的保温性能进行测试。

1.3.5 吸声性能测试:采用阻抗管吸声隔音系统 (SW422/SW427, 北京声望声电技术有限公司), 根据国标 GB/T 18696.2-2002《声学 阻抗管中吸声系数和声阻抗的测量 第2部分 传递函数法》对样品的吸声性能进行测试。每块样品测试3次取平均值。平均吸声系数采用 125 Hz, 250 Hz, 500 Hz, 1000 Hz, 2000 Hz 和 4000 Hz 这6个倍频程的中心频率的吸声系数的算术平均值来表示。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

Fig.2为热压温度 120 °C时复合材料的结构。通过调控纺丝工艺参数,使未完全固化成型的增强型 PU 中空纤维膜平行斜向交叉配置,所形成的复合材料结构如 Fig.2(a)所示,并在热压的条件下 PU 分离层进一步粘合。Fig.2(b)为热压温度 120 °C时复合材料的 SEM 图,可以发现,在一定温度和压力条件下,增强型 PU 中空纤维膜有一定的变形,平均纤维外径为 1.66 mm,纤维与纤维之间粘合效果好,且相互接触的3根纤维之间构建了一个额外的异型空腔,这将有利于复合材料的保暖性能。

2.2 厚度分析

Fig.3为不同热压温度条件下复合材料的厚度。由图可知,当热压温度为 80 °C时,复合材料的厚度为 4.29 mm。随着热压温度的升高,增强型 PU 中空纤维膜复合材料的厚度减小。当热压温度为 120 °C时,复合材料的厚度为 4.15 mm。这主要是由于未完

全固化的 PU 涂层在不同温度下具有不同的黏流动性,当热压压力一定时,热压温度越高,PU 流动性越好,中空纤维膜之间黏结更加紧密牢固。热压粘合时,在 PU 的流动过程中,同时存在着 PU 分子向相邻纤维表面和编织管的扩散,前者扩散作用有利于形成纤维间良好的粘合,后者扩散作用有利于增强增强型 PU 中空纤维膜涂层和编织管间的界面结合强度。另外,由于 PU 具有优异的弹性,故其复合材料的厚度变化幅度较小。

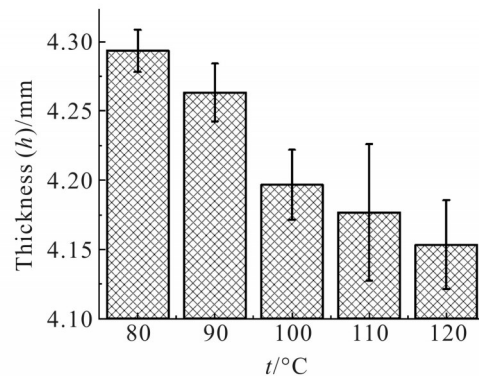


Fig. 3 Thickness of composite materials at different thermal pressure temperatures

2.3 力学性能分析

Fig.4为不同热压温度条件下复合材料的断裂强力和断裂伸长率。由图可知,复合材料纵向和横向的断裂强力均随着热压温度的升高而增加,纵向的断裂强力从 343.33 N 增加至 361.46 N (Fig.4(a)), 横向的断裂强力从 17.96 N 增加至 22.63 N (Fig.4(b))。断裂伸长率均随着热压温度的升高而减小,纵向从 46.58% 减小至 35.18% (Fig.4(a)), 横向从 4.97% 减小至 2.37% (Fig.4(b))。这是因为热压成型过程中的扩散作用有利于增强增强型 PU 中空纤维膜涂层和编

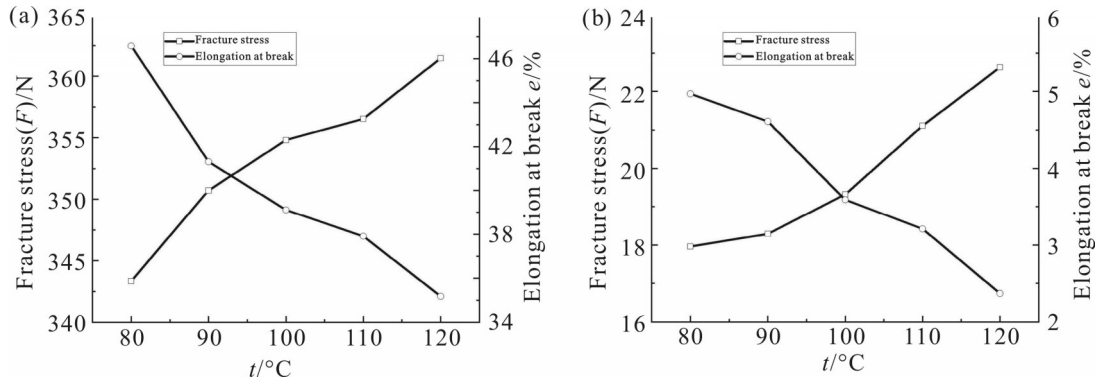


Fig. 4 Fracture stress and elongation at break of composite materials at different thermal pressure temperatures: (a) machine direction; (b) cross direction

织管间的界面结合强度。

另外可以看出,纵向与横向的力学性能差别较大,其中纵/横向强力比达到 19.11, 19.17, 18.37, 16.89 和 15.97。这主要是由于增强型 PU 中空纤维膜具有编织管,沿着纤维方向(复合材料的纵向)具有优异的力学性能;而复合材料横向力学性能主要依靠 PU 粘合作用。所以,复合材料在力学特性上体现明显的各向异性。

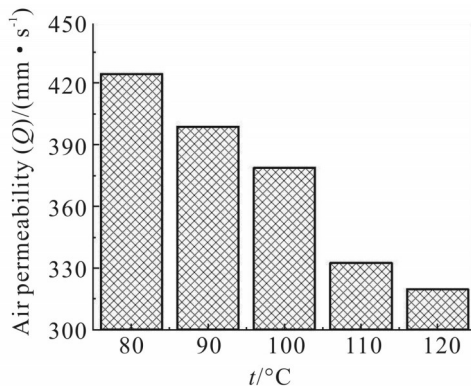


Fig. 5 Air permeability of composite materials at different thermal pressure temperatures

2.4 透气性能分析

Fig.5 为不同热压温度条件下复合材料的透气性能。由图可知,当热压温度为 80 °C 时,复合材料的透气率为 424.40 mm/s。随着热压温度的升高,增强型 PU 中空纤维膜复合材料的透气率减小,减小至 319.70 mm/s。这主要是由于随着热压温度的升高,增强型 PU 中空纤维膜之间粘合度更高,复合材料的表面孔隙率降低,阻碍了气体的穿透。

2.5 保暖性能分析

Fig.6 为不同热压温度条件下复合材料的保暖性能。由图可知,随着复合材料热压温度从 80 °C 升高至 120 °C,其保温率从 33.60% 增加至 41.70%。顾浩源等^[22]为探究不同管状织物结构对保温性能的影响,以双层组织织物为基础,设计了平纹+管状织物、表里换层双管织物、接结双层 3 种不同结构的管状织物,比较了不同结构的织物在压平和起鼓 2 种状态下的保温性能。结果表明,管状织物的保温率介于 23.23%~37.39%。与文献相比,本文所制备的基于增强型 PU 中空纤维膜复合材料的保暖性能具有明显的优势。这主要是由于增强型 PU 中空纤维膜具有 PU 分离层的多孔结构,编织管的三维网络结构和空腔均能储存大量空气,保温性能好。

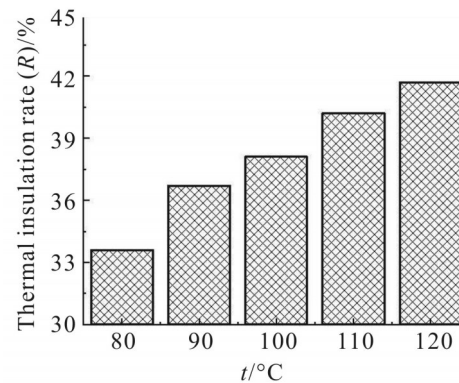


Fig. 6 Thermal insulation rate of composite materials at different thermal pressure temperatures

2.6 吸声性能分析

Fig.7 为不同热压温度条件下复合材料的吸声性

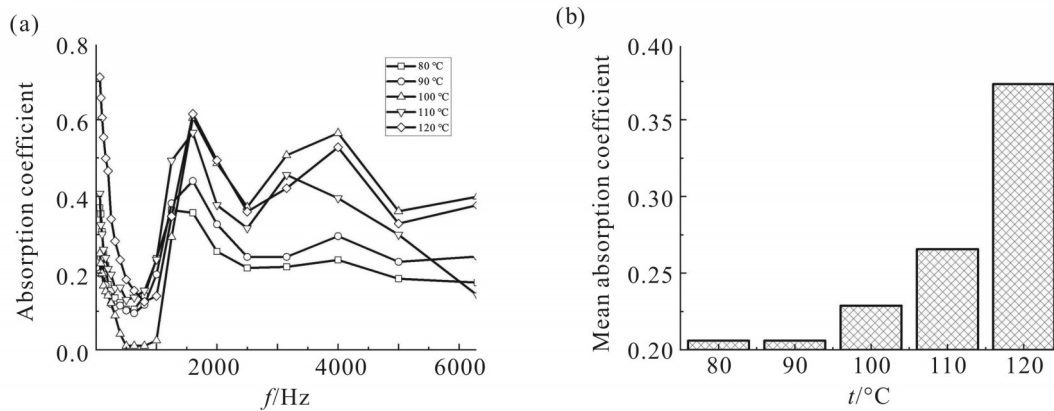


Fig. 7 Sound absorption performance of composite materials at different thermal pressure temperatures: (a) full frequency; (b) average

能。由 Fig.7(a)可知,所制备的复合材料在 100~6300 Hz 的声波频率下表现出优异的吸声性能,且均在 1600 Hz 时出现了吸声系数峰值,分别为 0.36, 0.44, 0.61, 0.57 和 0.62。另外,由 Fig.7(b)可以明显看出,随着复合材料热压温度从 80 °C 升高至 120 °C,平均吸声系数逐渐增加,分别达到 0.21, 0.21, 0.23, 0.27 和 0.37。结果表明,所制备的复合材料均为多孔-共振复合吸声材料。赵宝宝等^[17]利用具有表面分离层结构和中空空腔结构的增强型中空纤维膜制备出具有一定吸声特性的机织物,但其在 100~6300 Hz 的平均吸声系数仅为 0.20,远未达到广泛应用的要求。与文献数据对比,本文通过热压方法制备的基于增强型 PU 中空纤维膜复合材料的吸声效果更好。当热压温度为 120 °C 时,平均吸声系数提高了 85%。这是因为热压方式可减小经纬纱交织点间的孔隙。

3 结论

本文通过干/湿法纺丝技术和热压技术成功制备了基于增强型 PU 中空纤维膜的复合材料,探索了热压温度对复合材料结构和性能的影响。得出以下结论。

(1)增强型 PU 中空纤维膜平行斜向交叉配置,形成多层的复合结构,同时纤维与纤维之间粘合效果好,且相互接触的 3 根纤维之间构建一个有利于保暖性能的异型空腔。

(2)随着热压温度从 80 °C 升高至 120 °C,复合材料的厚度从 4.29 mm 减小至 4.15 mm,纵向的断裂

强力从 343.33 N 增加至 361.46 N,横向的断裂强力从 17.96 N 增加至 22.63 N,透气率从 424.40 mm/s 减小至 319.70 mm/s,平均吸声系数从 0.21 增加至 0.37。

(3)当热压温度为 120 °C,复合材料的保温率达到 41.70%。表明此方法构建的复合材料有望作为一种新型的保暖材料。

参考文献:

- [1] Zhao R F, Guo H X, Yi X Y, *et al.* Research on thermal insulation properties of plant fiber composite building material: a review[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2020, 41: 87.
- [2] Veeraprabahar J, Mohankumar G, Kumar S S, *et al.* Development of natural coir/jute fibers hybrid composite materials for automotive thermal insulation applications[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2022, 17: 15589250221136379.
- [3] Metwally S, Comesana S M, Zarzyka M, *et al.* Thermal insulation design bioinspired by microstructure study of penguin feather and polar bear hair[J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 91: 270-283.
- [4] Liu Z W, Lyu J, Fang D, *et al.* Nanofibrous kevlar aerogel threads for thermal insulation in harsh environments[J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 5703-5711.
- [5] Yamashita H, Ogami T, Kanamura K. Hydrothermal synthesis of hollow Al₂O₃ microfibers for thermal insulation materials[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2018, 91: 741-746.
- [6] Lakatos A, Csarnovics I, Csik A. Systematic analysis of micro-fiber thermal insulations from a thermal properties point of view

- [J]. Applied Sciences, 2021, 11: 4943.
- [7] Wang H Y, Xi R F, Li Y Y, *et al.* The thermal and light performance of triangular hollow porous polyacrylonitrile fibers reinforced by inorganic salt[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 653: 130033.
- [8] Wang L, Ma D H, Xu C H, *et al.* Preparation of flexible hollow TiO₂ fibrous membranes for thermal-insulation applications by coaxial electrospinning[J]. Ceramics International, 2023, 49: 22875-22881.
- [9] Brendel H, Seifert G, Raether F. Heat transfer properties of hollow-fiber insulation materials at high temperatures[J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2017, 31: 463-472.
- [10] Zhang B J, Tong Z W, Pang Y F, *et al.* Design and electrospun closed cell structured SiO₂ nanocomposite fiber by hollow SiO₂/TiO₂ spheres for thermal insulation[J]. Composites Science and Technology, 2022, 218: 109152.
- [11] Cheung T W, Li L. A review of hollow fibers in application-based learning: from textiles to medical[J]. Textile Research Journal, 2019, 89: 237-253.
- [12] Turken T, Sengur-tasdemir R, Ates-genceli E, *et al.* Progress on reinforced braided hollow fiber membranes in separation technologies: a review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100938.
- [13] Nazif A, Karkhanechi H, Saljoughi E, *et al.* Effective parameters on fabrication and modification of braid hollow fiber membranes: a review[J]. Membranes, 2021, 11: 884.
- [14] Wan C F, Yang T S, Lipscomb G G F, *et al.* Design and fabrication of hollow fiber membrane modules[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 538: 96-107.
- [15] 李肖肖, 方文兵, 张克勤, 等. 增强型中空纤维膜制备及其在水处理方面的应用[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(5):129-135.
- Li X X, Fang W B, Zhang K Q, *et al.* Preparation of reinforced hollow fiber membrane and its application in water treatment. Membrane Science and Technology, 2020, 40(5): 129-135.
- [16] Yang S, Wu C, Ji D, *et al.* Preparation and characterization of fiber braided tube reinforced polyethylene hollow fiber membranes via thermally induced phase separation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11: 109375.
- [17] Zhao B B, Yang Q, Wang Z, *et al.* Sound absorption of woven fabrics produced from braid-reinforced polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes[J]. Textile Research Journal, 2022, 92: 4860-4869.
- [18] 范佳敏, 秦岩, 傅华东, 等. 有机硅改性酚醛气凝胶的制备及隔热疏水性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(10): 29-39.
- Fan J M, Qian Y, Fu H D, *et al.* Preparation, thermal insulation and hydrophobic properties of silicone-modified phenolic aerogel [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(10): 29-39.
- [19] Turken T, Sengur-tasdemir R, Urper-bayram G M, *et al.* Fabrication and characterization of polysulfone reinforced hollow fibre membrane[J]. Environmental Technology, 2021, 42: 2690-2699.
- [20] 权全, 肖长发, 刘海亮, 等. 纤维编织管增强型中空纤维膜研究[J]. 高分子学报, 2014(5): 692-700.
- Quan Q, Xiao C F, Liu H L, *et al.* Preparation and properties of filaments braid tube reinforced hollow fiber membranes[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(5): 692-700.
- [21] Xia L L, Ren J, Mccutcheon J R. Braid-reinforced thin film composite hollow fiber nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 585: 109-114.
- [22] 顾浩源, 陆振乾, 李逸扬. 管状织物结构对保温性能的影响[J]. 纺织导报, 2023(5): 68-70.
- Gu H Y, Lu Z Q, Li Y Y. Influence of tubular fabric structure on insulation performance[J]. China Textile Leader, 2020(5): 68-70.

Preparation and Properties of Thermal Insulation Composite Material Based on Braid-Reinforced Polyurethane Hollow Fiber Membrane

Baobao Zhao^{1,2}, Zhen Wang^{1,2}, Quan Feng^{1,2}, Shutao Zhan¹, Chunbiao Liu¹, Zhenan He¹, Anfang Wei^{1,2}, Peng Lou³
(1. School of Textile and Garment, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China; 2. Anhui Advanced Fiber Materials Engineering Research Center, Wuhu 241000, China; 3. Tianjin Kanghuayuan International Trade Co., Ltd., Tianjin 300384, China)

ABSTRACT: With the continuous improvement of living standards, the application and demand for fiber thermal insulation materials are growing. The development of porous fiber-based thermal insulation composites with hollow structure is of great significance. In view of the current structural characteristics of braid-reinforced hollow fiber membranes, including high porosity polymer separation layer, three-dimensional network fiber braided tube, and large cavities, this study combined dry/wet spinning technology with hot pressing molding process. Firstly, the braid-reinforced polyurethane (PU) hollow fiber membrane with incomplete phase separation was prepared by dry/wet spinning technology. It was then accumulated and formed into a multi-layer fiber composite structure on the winding wheel. Finally, the fiber membrane was further bonded and molded through hot pressing process, successfully preparing composites based on braid-reinforced PU hollow fiber membranes. The influence of hot pressing temperature on the structure and properties of the composites was investigated. The results show that the hollow fiber membranes in the prepared composite are arranged in parallel diagonal configuration, with good fiber bonding and each three fibers in contact forming an irregular cavity. The hot pressing temperature has an impact on the thickness, fracture stress, elongation at break, and air permeability of the composites. When the hot pressing temperature is 120 °C, the thermal insulation rate of the composite reaches 41.70%, providing a new approach for the preparation of thermal insulation materials. In addition, the average sound absorption coefficient of the composite reaches 0.37, indicating potential applications in the field of sound absorption and noise reduction in the future.

Keywords: thermal insulation performance; braid-reinforced hollow fiber membrane; polyurethane; dry-wet spinning; hot pressing