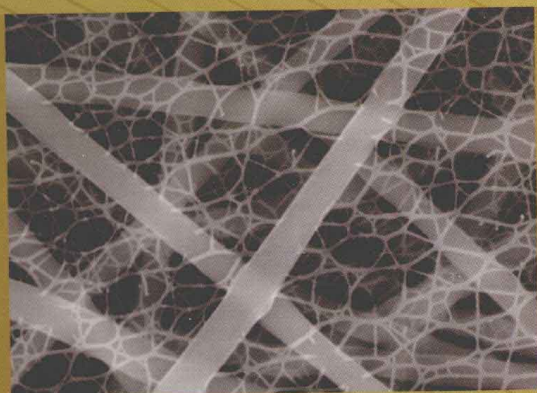


ELECTROSPINNING AND NANOFIBERS

# 静电纺丝与纳米纤维

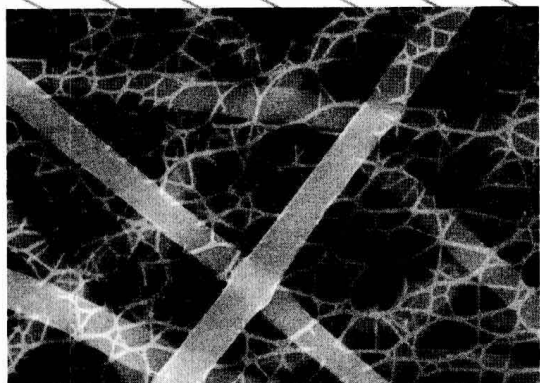


丁彬 俞建勇 主编


 中国纺织出版社

ELECTROSPINNING AND NANOFIBERS

# 静电纺丝与纳米纤维



丁彬 俞建勇 主编

 中国纺织出版社

## 内 容 提 要

本书以静电纺丝技术的理论为基础,系统介绍了静电纺纳米纤维的种类与结构、功能化应用及批量化制造。内容涉及静电纺丝技术的起源、发展以及基本原理;静电纺纳米纤维的种类、结构、测试技术、表面功能化修饰技术;静电纺纳米纤维在生物医学、过滤、个人防护、传感、自清洁、催化、能源、光电磁、复合增强、食品工程、化妆品等领域的应用研究;静电纺纳米纤维批量化制造设备及技术发展的现状。

本书可供静电纺丝和纳米纤维材料领域的研究人员阅读,也可供高等院校相关专业的师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

静电纺丝与纳米纤维/丁彬,俞建勇主编. —北京:中国纺织出版社, 2011.3

ISBN 978-7-5064-7267-8

I. ①静… II. ①丁…②俞… III. ①静电—纺丝②纳米材料—纺织纤维 IV. ①TQ340.64②TS102

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第022026号

---

策划编辑:秦丹红 刘艳雪 责任编辑:王军锋 王雷鸣  
责任校对:陈红 责任设计:何建 责任印制:何艳

---

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街6号 邮政编码:100027

邮购电话:010-64168110 传真:010-64168231

http://www.c-textilep.com

E-mail: faxing@c-textilep.com

三河市华丰印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2011年3月第1版第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:25.25

字数:449千字 定价:48.00元

---

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

# 前言

静电纺丝技术起源于20世纪30年代,并在近20年的时间里得到了蓬勃的发展。该技术制造成本低廉、工艺简单,可快速获得纤维直径分布从几纳米到几微米且品种繁多的超细纤维,因而被公认为是最具有批量制造纳米纤维材料潜力的重要方法之一。具有三维立体空间结构的静电纺纳米纤维材料,不但具备纳米颗粒尺寸微小、比表面积大等特性,同时它还有力学稳定性好、纤维膜孔径小、孔隙率高、纤维连续性好等优点,因而可以作为纳米科学和技术的基本构筑基元,广泛应用于信息、能源、环境、生物医学、国家安全等领域。目前,美国、德国、日本等科技发达国家都先后投入巨资制定了中长期的静电纺纳米纤维发展的国家战略。

随着静电纺丝技术的发展,科研人员逐渐将研究重点从基础的静电纺理论及纤维的简单制备转向纤维结构的精细调控、功能化应用及批量化制造。编者长期以来一直从事静电纺丝技术及纳米纤维的基础与应用研究工作,并先后考察了静电纺丝技术在美国、欧盟、韩国、日本等发达国家学术界及工业界的发展情况。鉴于静电纺丝技术目前高速发展的势头以及静电纺纳米纤维商品化的快速来临,我们组织编写了此书,旨在详细介绍静电纺丝技术在国内外学术界发展和工业界应用的情况。本书的第1~第6章先后介绍了静电纺丝技术的起源、原理、发展,静电纺纳米纤维的种类、结构、测试技术、表面功能化修饰技术等,由王先锋、林金友、丁彬和俞建勇编写;第7~第12章介绍了静电纺纳米纤维在生物医学、过滤、个体防护、传感、自清洁、催化、能源、光电磁、复合增强、食品工程、化妆品等领域的应用研究,由斯阳、孙敏、赵帆、王娜和娄辉清编写;第13章介绍了静电纺纤维批量化制造设备及技术发展的现状,由胡娟平编写。希望本书能对静电纺丝技术在国内学术界和工业界的发展起到抛砖引玉的作用。

作者力求奉献给读者一本完美的静电纺丝技术参考书,但限于作者的水平,且静电纺丝技术发展速度很快,本书肯定存在不足甚至错误,恳请专家和读者指正。

编者

2010年夏于上海

<b>第1章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 纳米科学技术与纳米材料</b> / 1	
1.1.1 纳米科学与技术 / 1	
1.1.2 纳米材料 / 1	
1.1.3 一维纳米材料 / 2	
1.1.4 纳米纤维 / 2	
<b>1.2 静电纺丝技术</b> / 3	
1.2.1 静电纺丝过程 / 4	
1.2.2 静电纺丝技术发展 / 4	
1.2.3 静电纺丝技术现状与展望 / 5	
<b>参考文献</b> / 7	
<b>第2章 静电纺丝技术</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1 静电纺丝的起源与发展</b> / 8	
2.1.1 静电纺丝的起源 / 8	
2.1.2 静电纺丝的发展 / 9	
<b>2.2 静电纺丝基本理论</b> / 20	
2.2.1 射流形成的临界条件 / 20	
2.2.2 射流的形成模式 / 23	
2.2.3 射流的运动 / 26	
<b>2.3 静电纺丝过程参数</b> / 31	
2.3.1 聚合物溶液性质 / 31	
2.3.2 静电纺丝加工参数 / 50	
2.3.3 环境参数 / 59	
<b>参考文献</b> / 64	
<b>第3章 静电纺纤维种类</b> .....	<b>75</b>
<b>3.1 有机纳米纤维</b> / 75	
3.1.1 单组分有机纤维 / 75	

3.1.2	多组分有机纤维	/	81
3.2	无机/有机复合纳米纤维	/	84
3.2.1	氧化物/聚合物复合纳米纤维	/	86
3.2.2	金属硫化物/聚合物复合纳米纤维	/	88
3.2.3	金属/聚合物复合纳米纤维	/	89
3.2.4	碳材料/聚合物复合纳米纤维	/	91
3.2.5	盐/聚合物复合纳米纤维	/	92
3.3	无机纳米纤维	/	93
3.3.1	氧化物纳米纤维	/	94
3.3.2	碳纳米纤维	/	95
3.3.3	金属纳米纤维	/	96
3.3.4	碳化物、氮化物纳米纤维	/	97
3.4	展望	/	98
	参考文献	/	99
第4章	静电纺纤维结构	.....	108
4.1	纤维集合体结构	/	108
4.1.1	无规取向排列纤维	/	108
4.1.2	取向排列纤维	/	109
4.1.3	图案化纤维	/	119
4.1.4	纳米蛛网(Nano-nets)	/	121
4.2	单根纤维形态结构	/	123
4.2.1	带状结构纤维	/	123
4.2.2	螺旋结构纤维	/	125
4.2.3	多孔结构纤维	/	128
4.2.4	项链结构纤维	/	132
4.2.5	核-壳和中空结构纤维	/	134
4.2.6	树突结构纤维	/	140
4.3	展望	/	141
	参考文献	/	142
第5章	静电纺纤维测试技术	.....	149
5.1	形貌测试技术	/	149
5.1.1	扫描电子显微镜(SEM)	/	149
5.1.2	透射电子显微镜(TEM)	/	150

5.1.3	原子力学显微镜(AFM)	/	152
5.1.4	荧光显微镜	/	153
5.2	纤维结构测试技术	/	155
5.2.1	BET 氮吸附法测量比表面积及孔径分布	/	155
5.2.2	X 射线衍射(XRD)分析	/	157
5.3	组成测试技术	/	161
5.3.1	红外光谱	/	161
5.3.2	拉曼光谱	/	164
5.3.3	X 射线光电子能谱(XPS)	/	165
5.3.4	飞行时间—二次离子质谱(TOF-SIMS)	/	167
5.3.5	X 射线能量色散光谱	/	169
5.4	热学测试技术	/	169
5.4.1	热重分析(TG)技术	/	170
5.4.2	差热分析(DTA)技术	/	170
5.4.3	差示扫描量热(DSC)技术	/	172
5.4.4	动态热机械分析(DMA)技术	/	172
5.5	力学测试技术	/	172
5.6	电学测试技术	/	173
5.6.1	电导率和电阻率测试	/	174
5.6.2	介电常数和介电损耗测试	/	174
5.7	磁学测试技术	/	174
	参考文献	/	175

<b>第 6 章</b>	<b>静电纺纤维表面修饰技术</b>	.....	<b>179</b>
6.1	层层自组装(LBL)修饰技术	/	179
6.2	等离子体修饰技术	/	180
6.3	溶胶—凝胶修饰技术	/	183
6.4	溅射镀膜修饰技术	/	184
6.5	液相沉积(LPD)修饰技术	/	186
6.6	化学气相沉积(CVD)表面修饰技术	/	186
6.6.1	化学气相沉积的基本原理	/	187
6.6.2	化学气相沉积在静电纺纤维表面修饰中的应用	/	187
6.7	表面接枝修饰技术	/	188
6.7.1	表面接枝修饰技术原理	/	189
6.7.2	表面接枝修饰技术在静电纺纤维中的应用	/	189

6.8	表面化学修饰技术	/	190
6.8.1	表面化学固化技术	/	190
6.8.2	湿化学处理表面修饰技术	/	192
6.9	原位聚合表面修饰技术	/	193
6.10	点击化学表面修饰技术	/	195
6.11	偶联剂表面修饰技术	/	197
	参考文献	/	199
<b>第7章</b>	<b>静电纺纤维在生物和医学领域的应用</b>	.....	<b>205</b>
7.1	药物控释	/	205
7.1.1	静电纺纤维载药的工艺	/	205
7.1.2	控释药物的种类	/	208
7.2	创伤修复	/	211
7.3	组织工程	/	212
7.3.1	血管	/	213
7.3.2	神经	/	216
7.3.3	心脏	/	219
7.3.4	骨	/	221
7.3.5	关节软骨	/	223
7.3.6	皮肤	/	224
7.3.7	其他	/	225
7.4	酶固定	/	225
	参考文献	/	226
<b>第8章</b>	<b>静电纺纤维在过滤及个体防护领域的应用</b>	.....	<b>238</b>
8.1	在气体过滤领域的应用	/	238
8.1.1	工业粉尘过滤	/	239
8.1.2	室内空气过滤	/	239
8.1.3	机车空气过滤	/	241
8.2	在液体过滤领域的应用	/	242
8.2.1	饮用水过滤	/	243
8.2.2	污水处理	/	245
8.2.3	食品工业中的过滤	/	248
8.2.4	蛋白质的分离与纯化	/	248
8.3	在个体防护领域的应用	/	249



8.3.1	防护服	/	249
8.3.2	口罩	/	252
	参考文献	/	254
<b>第9章</b>	<b>静电纺纤维在传感器领域的应用</b>	.....	<b>258</b>
9.1	振频传感器	/	260
9.1.1	表面声波传感器	/	261
9.1.2	石英晶体微天平传感器	/	261
9.2	电阻传感器	/	268
9.2.1	半导体氧化物纳米纤维电阻传感器	/	268
9.2.2	导电聚合物纳米纤维电阻传感器	/	270
9.3	光电传感器	/	272
9.4	光学传感器	/	273
9.4.1	荧光淬灭光学传感器	/	273
9.4.2	傅里叶转换红外光谱传感器	/	274
9.5	安培传感器	/	275
	参考文献	/	278
<b>第10章</b>	<b>静电纺纤维在自清洁和催化载体领域的应用</b>	.....	<b>283</b>
10.1	自清洁材料	/	283
10.1.1	自然界中的自清洁现象	/	283
10.1.2	静电纺自清洁材料	/	284
10.2	催化载体材料	/	290
10.2.1	光催化剂载体	/	291
10.2.2	电极催化剂载体	/	292
10.2.3	酶催化剂载体	/	293
10.2.4	贵金属催化剂载体	/	295
10.2.5	其他催化剂载体	/	297
	参考文献	/	299
<b>第11章</b>	<b>静电纺纤维在能源与光电磁领域的应用</b>	.....	<b>302</b>
11.1	在染料敏化太阳能电池(DSSC)领域的应用	/	302
11.1.1	纳米纤维染料敏化太阳能电池光阳极材料	/	303
11.1.2	纳米纤维染料敏化太阳能电池电解质材料	/	307
11.2	在传统电池领域的应用	/	309

11.2.1	电池隔离膜 / 309	
11.2.2	电极材料 / 319	
11.3	在纳米发光材料领域的应用 / 323	
11.3.1	氧化物半导体发光材料 / 326	
11.3.2	硫化物半导体发光材料 / 328	
11.3.3	稀土元素掺杂发光材料 / 330	
11.3.4	有机物发光材料 / 335	
11.4	在磁性材料领域的应用 / 337	
11.4.1	铁氧体纳米纤维磁性材料 / 338	
11.4.2	金属纳米纤维磁性材料 / 339	
11.4.3	无机/聚合物复合纳米纤维磁性材料 / 340	
	参考文献 / 343	
<b>第 12 章</b>	<b>静电纺纤维在其他领域的应用 .....</b>	<b>352</b>
12.1	在复合增强领域的应用 / 352	
12.1.1	复合增强力学性能 / 352	
12.1.2	复合增强热学性能 / 361	
12.2	在食品工程领域的应用 / 368	
12.2.1	在食品包装中的应用 / 368	
12.2.2	在功能食品中的应用 / 368	
12.2.3	在食品安全中的应用 / 369	
12.3	在化妆品中的应用 / 369	
	参考文献 / 370	
<b>第 13 章</b>	<b>静电纺纤维的批量化制造 .....</b>	<b>378</b>
13.1	静电纺纤维批量化制造的基础研究 / 378	
13.1.1	单喷头多射流法 / 378	
13.1.2	多喷头多射流法 / 380	
13.1.3	无喷头多射流法 / 384	
13.2	静电纺纤维批量化制造设备的现状 / 390	
	参考文献 / 392	

# 第 1 章 绪论

## 1.1 纳米科学技术与纳米材料

### 1.1.1 纳米科学与技术

随着科技的不断发展,人类对自然界的认识逐渐深入,正在从宏观世界转入到微观世界。纳米(nanometer)记为 nm,与千米(km)、米(m)和毫米(mm)一样,是一个长度单位, $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ 。1990年7月,在美国巴尔的摩召开了首届国际纳米科技学术会议,与会人员对纳米科技的发展进行了探讨和展望,并决定创办《纳米结构材料》(*Nanostructure Materials*)、《纳米生物学》(*Nanobiology*)、《纳米技术》(*Nanotechnology*)等学术刊物<sup>[1]</sup>,此后,纳米科技进入了一个飞速发展时期。纳米科学研究尺寸在0.1~100nm范围内物质的物理性质、化学性质以及主要功能,它是一门涉及物理、化学、生物、电子等学科的前沿交叉学科,包括纳米生物学、纳米电子学、纳米化学、纳米材料学、纳米机械学等内容。纳米技术是一种以纳米科学为理论基础,在纳米尺度上研究物质(包括原子、分子的操纵)的特性和相互作用的技术。纳米不仅仅是一个空间尺度概念,而且代表了一种新的思维方式。有人预言,纳米技术将成为21世纪的主导技术,它的应用领域极为广泛,不仅在高科技领域有不可替代的作用,也为传统产业带来了生机和活力,与之同来的将是一大批产业革命,其结果将不亚于20世纪后半叶电子学引起的变革<sup>[2]</sup>。

目前,纳米技术研究的重点概括如下:探索材料在纳米尺度下电子及原子的交互作用,实现对其磁化、电容量、场发射性能的控制;纳米尺度的生物系统;化学用催化剂、吸收剂;输电及向人体输入药物的纳米材料;高强度复合材料;高效能的能源材料等<sup>[3]</sup>。

### 1.1.2 纳米材料

现代科学技术的发展对材料性能提出越来越高的要求,21世纪是新材料特别是纳米材料迅速发展并广泛应用的年代,纳米材料已成为推动当代科学技术进步的重要支柱之一。1959年12月,在美国物理学年会上,诺贝尔奖获得者理查德·费恩曼(Richard Feynman)预言:“如果对物体微小规模上的排列作某种控制,我们就能使物体得到大量异常的特性,看到材料的性能产生丰富的变化”。预言中指的材料即现在的纳米材料,这是人类关于纳米技术的最初梦想。如今,理查德·费恩曼教授的报告已经被看做是纳米材料概念的起源<sup>[3]</sup>。

纳米材料广义的定义为:在三维空间中至少有一维处于纳米尺度(纳米相材料)或由它们作为基本单元构成的结构材料(纳米结构材料),纳米材料的基本单元可分为三类:零维、一维和二维。零维指该材料在空间三个维度上尺寸均为纳米尺度,如纳米颗粒和原子团簇;一维指该材

料在空间二个维度上尺寸均为纳米尺度,如纳米棒、纳米管和纳米纤维;二维指该材料只在空间一个维度上尺寸为纳米尺度,如纳米片、超薄膜、多层膜以及超晶格等。纳米材料与其构成单元的性质密切相关,而这些介于宏观和微观原子、分子尺度之间的纳米体系作为一类新的物质层次,出现了许多独特的性质和新的规律,如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等。而利用这些效应产生的新功能特性,设计下一代纳米结构器件是纳米功能材料研究的重要发展趋势。纳米器件也成为功能纳米材料发展的推动力,在电子、军工、信息、光学、化工、生物和医药等领域都具有广阔的应用前景。通过对材料进行纳米尺度上的构筑及组装的微观控制,最终可实现对纳米材料多方面宏观性能的设计,使材料磁性、光电性、延展性、选择吸附性、催化活性等物理、化学性能取得突破性提高。

### 1.1.3 一维纳米材料

自从1991年日本饭岛(Iijima)等<sup>[4]</sup>发现碳纳米管以来,一维纳米材料逐渐得到了广大科研人员的关注,并已成为物理学、化学、材料学等领域的研究热点之一。一维纳米材料是纳米材料的一个重要分支,它不仅具有通常纳米材料所具有的表面效应、量子尺寸效应和小尺寸效应等,还具有优异的热稳定性、力学性能、电子和光子传输性、光学性质和光电导性能等,使其可以作为材料的基本构筑基元,在纳米电学及光学器件、传感器、纳米生物技术等方面显示出重要的应用价值。目前,基于不同的原理,构筑一维纳米材料的方法主要有气—固生长法、气—液—固生长法、液—液—固生长法、水热合成法、模板法等<sup>[5]</sup>。一维纳米材料的开发研究虽已取得了较大进展,但随着研究的不断深入,人们发现这些材料还存在一些问题,如材料的纯度、均匀度、直径、产量等的难以调控,从而影响材料性能及应用。因此,如何获得尺寸均匀可控、高纯度和高产量一维纳米材料也就成为研究者们所面临的重要课题。

### 1.1.4 纳米纤维

纤维对于我们来说并不陌生,人类自从知道穿衣遮体取暖开始,便关注如何加工和使用纤维了,最初主要通过植物、动物获取棉、麻、毛和丝绸等天然纤维。随着化学工业和高分子材料的发展,越来越多的合成纤维被按照人类的意愿制造出来,不仅满足了人们穿衣取暖、文明时尚的需求,而且被广泛应用到环境、能源、光电、生物医学、军事和建筑等领域。因此,纤维的制造技术一直是纺织工业及相关产业共同关注的重要课题<sup>[6]</sup>。

作为纤维有两个明显的几何特征:第一是纤维有较大的长径比 $\alpha$ ( $\alpha > 1000$ ),如蚕丝和化学纤维长丝都可认为 $\alpha$ 趋于无穷大;第二是纤维的直径较小,这是出现一定柔韧性所必需的。在纤维科学与工程的发展中,纤维超细化是一个重要方向。普通纤维的直径多在 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围内。在常用于纺织的纤维中,蚕丝是较细的,直径为 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ ;最新开发的超细纤维直径可达 $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$ 。由此可见,超细纤维也仅是与蚕丝直径相当或稍细的纤维,其直径只能达微米或亚微米级,还不是真正意义上的纳米纤维<sup>[7]</sup>。

纳米科技的发展,将会给纤维科学带来新的观念<sup>[7]</sup>。纳米纤维的尺寸定义较广,目前尚没

有较为标准的定义。狭义上讲,纳米纤维是指直径在 1 ~ 100nm 范围内的纤维,广义上讲,1 $\mu\text{m}$  以下的纤维均可称作纳米纤维。此外,从纺丝技术、成本和实用等角度上看,一般可将包含有纳米结构而又赋予了新的物性的纤维也划入纳米纤维的范畴。纳米纤维尺寸效应十分显著,在光、热、磁、电等方面表现出许多新奇特性,因此受到了研究者的高度关注,有望应用于服装、食品、医药、能源、电子、造纸、航空等领域。纳米纤维的潜在应用价值,为其制备技术的发展提供了新的发展空间,同时也提出了新的要求。然而传统的加工方法如熔融纺丝、溶液纺丝、液晶纺丝和胶体纺丝等得到的纤维直径范围一般在 5 ~ 500 $\mu\text{m}$ ,无法获得直径小于 100nm 的纤维。

## 1.2 静电纺丝技术

近年来涌现出了多种制备纳米纤维的方法,如拉伸法、模板合成法、相分离法、自组装法等<sup>[8,9]</sup>。但若综合考虑设备复杂性、工艺可控性、适纺范围、成本、产率以及纤维尺度可控性等方面的要求,这些方法仍然具有一定的局限性(下表)。与此同时,静电纺丝技术是一种能够直接、连续制备聚合物纳米纤维的方法<sup>[6]</sup>。当直径从微米缩小至亚微米或纳米时,聚合物纤维与相应的材料相比,会表现出多种惊人的特性。静电纺纤维和传统的粗纤维相比,直径小了 2 ~ 3 个数量级,图 1-1 非常直观的对比了静电纺聚乙烯醇(PVA)纳米纤维与人类毛发的直径。传统纤维的比表面积一般是 0.4 $\text{m}^2/\text{g}$ ,而静电纺纤维的比表面积一般在 40 $\text{m}^2/\text{g}$  左右<sup>[8]</sup>。如果纤维的表面上不存在二级纳米结构,即表面光滑,则纤维的直径与其比表面积的关系如图 1-2 所示<sup>[11]</sup>。

目前几种主要纳米纤维制备技术的比较<sup>[10]</sup>

技术名称	技术水平	工艺可控性	可重复性	可操作性	纤维尺度可控性
拉伸法	实验室	×	√	√	×
模板合成法	实验室	×	√	√	√
相分离法	实验室	×	√	√	×
自组装法	实验室	×	√	×	×
静电纺丝法	实验室(产业化潜力巨大)	√	√	√	√

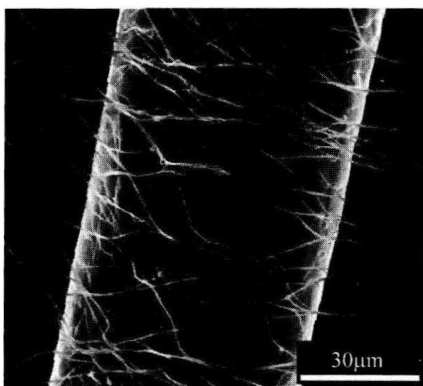


图 1-1 静电纺聚乙烯醇纳米纤维与人类毛发的比较<sup>[8]</sup>

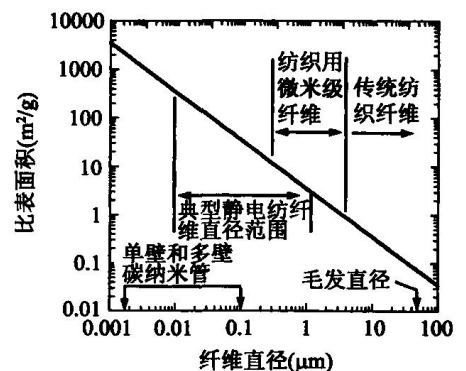


图 1-2 纤维比表面积与直径的关系<sup>[11]</sup>

### 1.2.1 静电纺丝过程

静电纺丝过程中,高压静电场使聚合物溶液或熔体带电并产生形变,在喷头末端处形成悬垂的锥状液滴。当液滴表面的电荷斥力超过其表面张力时,在液滴表面就会高速喷射出聚合物

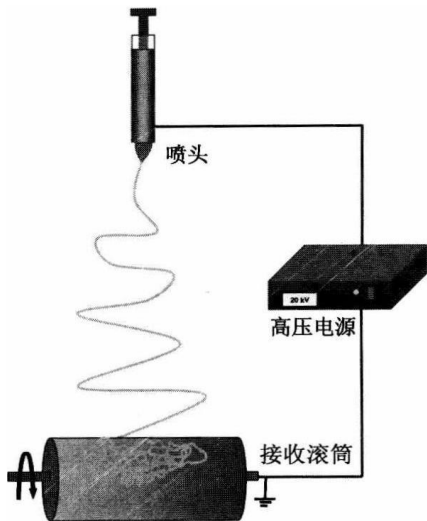


图 1-3 静电纺丝装置示意图

微小液体流,简称“射流”。这些射流在一个较短的距离内经过电场力的高速拉伸、溶剂挥发与固化,最终沉积在接收极板上,形成聚合物纤维。静电纺丝装置主要由高压电源、喷头及液体供给装置、纤维接收装置三部分组成,如图 1-3 所示。高压电源一般使用能够产生几千到几万伏特的直流电源,用以产生高压电场,使液体带电被极化,最终形成射流。液体供给装置是一端带有毛细管的容器(如注射器等),其中盛有聚合物溶液或熔体。另外,随着对实验要求的提高,液体流量控制系统也被渐渐采用,这样可以将液体的流速控制得更准确。纤维接收装置是在喷头相对端设置的金属接收板,可以是旋转的滚筒或者是金属板类平面上铺一层铝箔。接收装置用导线接地,作为负极,并与高压电源负极相连。

### 1.2.2 静电纺丝技术发展

“静电纺丝”一词来源于“electrospinning”或更早一些的“electrostatic spinning”,国内一般简称为“静电纺”、“电纺”等。1934年,福马斯(Formhals)<sup>[12]</sup>发明了用静电力制备聚合物纤维的实验装置并申请了专利,其专利公布了聚合物溶液如何在电极间形成射流。这是首次详细描述利用高压静电来制备纤维装置的专利,被公认为是静电纺丝技术制备纤维的开端。但是,从科学基础来看,这一发明可视为静电雾化(electrostatic atomization)或电喷(electrospray)的一种特例,其概念可以追溯到 1745 年<sup>[13]</sup>。静电纺丝就是高分子流体静电雾化的特殊形式,此时雾化分裂出的物质不是微小液滴,而是聚合物微小射流,可以运行相当长的距离,最终固化成纤维。静电雾化与静电纺丝的最大区别在于两者采用的工作介质不同,静电雾化采用的是低黏度的牛顿流体,而静电纺丝采用的是较高黏度的非牛顿流体。这样,静电雾化技术的研究也为静电纺丝体系提供了一定的理论依据和基础。对静电纺丝过程的深入研究,涉及静电学、电流体力学、流变学、空气动力学等领域。

20 世纪 30 年代到 80 年代期间,静电纺丝技术发展较为缓慢,科研人员大多集中在静电纺丝装置的研究上,发布了一系列的专利,但是尚未引起广泛的关注。进入 90 年代,美国阿克隆大学瑞内克(Reneker)研究小组对静电纺丝工艺和应用展开了深入和广泛的研究。特别是近年来,随着纳米技术的发展,静电纺丝技术获得了快速发展,世界各国的科研界和工业界都对此技术表现出了极大的兴趣。此段时期,静电纺丝技术的发展大致经历了四个阶段:第一阶段主要

研究不同聚合物的可纺性、纺丝过程中工艺参数对纤维直径及性能的影响以及工艺参数的优化等;第二阶段主要研究静电纺纳米纤维成分的多样化及结构的精细调控;第三个阶段主要研究静电纺纤维在能源、环境、生物医学、光电等领域的应用;第四阶段主要研究静电纺纤维的批量化制造问题。上述四个阶段相互交融,并没有明显的界限。

### 1.2.3 静电纺丝技术现状与展望

通过静电纺丝技术制备纳米纤维材料是近十几年来世界材料科学技术领域的最重要的学术与技术活动之一。静电纺丝并以其制造装置简单、纺丝成本低廉、可纺物质种类繁多、工艺可控等优点,已成为有效制备纳米纤维材料的主要途径之一。静电纺丝技术已经制备了种类丰富的纳米纤维,包括有机、有机/无机复合和无机纳米纤维。然而,利用静电纺丝技术制备纳米纤维还面临一些需要解决的问题。首先,在制备有机纳米纤维方面,用于静电纺丝的天然高分子品种还十分有限,对所得产品结构和性能的研究不够完善,最终产品的应用大都只处于实验阶段,尤其是这些产品的产业化生产还存在较大的问题。其次,静电纺有机/无机复合纳米纤维的性能不仅与无机纳米粒子的结构有关,还与纳米粒子的聚集方式和协同性能、聚合物基体的结构性能、粒子与基体的界面结构性能及加工复合工艺等有关。如何制备出适合需要的、高性能、多功能的复合纳米纤维是研究的关键。此外,静电纺无机纳米纤维的研究基本处于起始阶段,无机纳米纤维在高温过滤、高效催化、生物组织工程、光电器件、航天器材等多个领域具有潜在的用途。但是,静电纺无机纳米纤维较大的脆性限制了其应用性能和范围,因此,开发具有柔韧性、连续性的无机纤维是一个重要的课题。

静电纺丝技术在构筑一维纳米结构材料领域已发挥了非常重要的作用,应用静电纺丝技术已经成功的制备出了结构多样的纳米纤维材料。通过不同的制备方法,如改变喷头结构、控制实验条件等,可以获得实心、空心、核—壳结构的超细纤维或是蜘蛛网状结构的二维纤维膜;通过设计不同的接收装置,可以获得单根纤维、纤维束、高度取向纤维或无规取向纤维膜等。静电纺丝技术在纤维结构调控方面还面临一些挑战。首先,要想实现静电纺纤维的产业化应用,就必须获得类似于短纤维或者连续的纳米纤维束,取向纤维的制备为解决该问题提供了一条有效的途径,但是距离目标还有不少差距,今后的工作就要设法通过改良喷头、接收装置以及添加辅助电极等使纤维尽可能伸直并取向排列,获得综合性能优异的取向纤维阵列。其次,作为静电纺纳米纤维全新的研究领域——纳米蛛网研究还在初期阶段,纳米蛛网形成过程的理论分析和模型建立尚需深入研究。此外,要想提高静电纺纤维膜在超精细过滤领域的应用性能,就必须降低纤维的直径,如何将纤维平均直径降低到 20nm 以下是静电纺丝技术面临的一个挑战;要想提高纤维在传感器、催化等领域的应用性能,通过制备具有多孔或中空结构的纳米纤维来提高纤维的比表面积是一种有效方法,但仍需进一步的研究。

随着纳米技术的发展,静电纺丝作为一种简便有效的可生产纳米纤维的新型加工技术,将在生物医用材料、过滤、防护、催化、能源、光电、食品工程及化妆品等领域发挥巨大作用(图 1-4)。

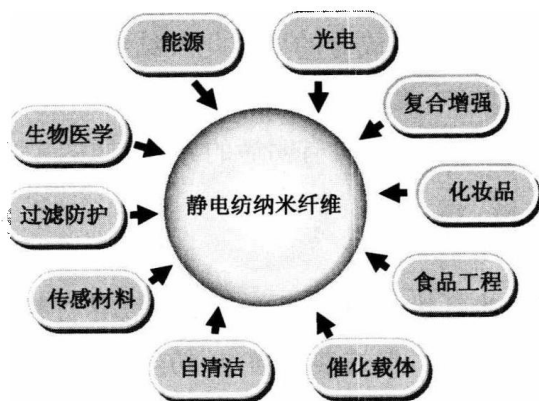


图 1-4 静电纺纳米纤维的主要应用领域

(1) 在生物医学领域,纳米纤维的直径小于细胞,可以模拟天然的细胞外基质的结构和生物功能;人的大多数组织、器官在形式和结构上与纳米纤维类似,这为纳米纤维用于组织和器官的修复提供了可能;一些静电纺原料具有很好的生物相容性及可降解性,可作为载体进入人体,并容易被吸收;加之静电纺纳米纤维还有大的比表面积、孔隙率等优良特性,因此,其在生物医学领域引起了研究者的持续关注,并已在药物控释、创伤修复、生物组织工程等方面得到了很好的应用。

(2) 纤维过滤材料的过滤效率会随着纤维直径的减小而提高<sup>[14]</sup>,因而,减小纤维直径成为提高纤维滤材过滤性能的一种有效方法。静电纺纤维除直径小之外,还具有孔径小、孔隙率高、纤维均一性好等优点,使其在气体过滤、液体过滤及个体防护等领域表现出巨大的应用潜力<sup>[15]</sup>。

(3) 静电纺纤维能够有效调控纤维的精细结构,结合低表面能的物质,可获得具有超疏水性材料,并有望应用于船舶的外壳、输油管道的内壁、高层玻璃、汽车玻璃等。但是静电纺纤维材料若要实现在上述自清洁领域的应用,必须提高其强力、耐磨性以及纤维膜材料与基体材料的结合牢度等。

(4) 具有纳米结构的催化剂颗粒容易团聚,从而影响其分散性和利用率。因此,静电纺纤维材料可作为模板而起到均匀分散作用,同时也可发挥聚合物载体的柔韧性和易操作性,还可以利用催化材料和聚合物微纳米尺寸的表面复合产生较强的协同效应,提高催化效能。

(5) 静电纺纳米纤维具有较高的比表面积和孔隙率,可增大传感材料与被检测物的作用区域,有望大幅度提高传感器性能。此外,静电纺纳米纤维还可用于能源、光电、食品工程等领域。

当静电纺纳米纤维被成功地应用到越来越多的领域时,静电纺纤维制造效率较低的缺点也随之凸显出来,因此,新的静电纺丝装置和方法不断涌现。目前,静电纺丝批量化生产技术逐渐成为学术界和工业界共同面对的难题<sup>[6]</sup>。提高静电纺纤维产量的关键在于能稳定、精确地增加在喷头处因静电场力拉伸而产生的聚合物微小射流的数量。因此,目前的研究主要集中在无喷头多射流法和多喷头多射流法上,研究者已开发出了诸如磁致喷射技术、仿生喷气式射流技术、无尖端喷头多射流技术、组合式多喷头纺丝技术等。

虽然在静电纺丝这一科学与技术领域,各国研究人员已做了大量、细致的工作,涉足了材



料、化学、物理、生物、医学等众多领域,并取得了显著的成效,但是当前纳米纤维的研究水平与实际应用尚存一定的距离,这需要研究者继续开展更为深入地研究工作。

## 参考文献

- [1]施利毅. 纳米科技基础[M]. 上海:华东理工大学出版社,2005.
- [2]杜建时. 卤化银纳米粒子/聚合物纳米复合材料的制备和表征[D]. 吉林:吉林大学博士学位论文,2000.
- [3]周瑞发,韩雅芳,陈祥宝. 纳米材料技术[M]. 北京:国防工业出版社,2003.
- [4]IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature,1991,354(6348):56-58.
- [5]XIA Y N, YANG P D, SUN Y G, et al. One - dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications [J]. Advanced Materials,2003,15(5):353-389.
- [6]刘雍. 气泡静电纺丝技术及其机理研究[D]. 上海:东华大学博士学位论文,2008.
- [7]吴大诚,杜仲良,高绪珊. 纳米纤维[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [8]GREINER A, WENDORFF J H. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin FIBRES[J]. Angewandte Chemie - International Edition,2007,46(30):5670-5703.
- [9]LI D, XIA Y N. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? [J]. Advanced Materials,2004,16(14):1151-1170.
- [10]RAMAKRISHNA S, FUJIHARA K, TEO W E, et al. An introduction to electrospinning and nanofibers[M]. Singapore: World Scientific Pub Co Inc,2005.
- [11]GIBSON P, SCHREUDER - GIBSON H, RIVIN D. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2001,187-188:469-481.
- [12]FORMHALS A. Process and apparatus for preparing artificial threads: US,1975504[P]. 1934-10-02.
- [13]BOSE G M. Recherches sur la cause et sur la véritable théorie de l'électricité[J]. Wittenberg,1745.
- [14]HUANG Z M, ZHANG Y Z, KOTAKI M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. Composites Science and Technology,2003,63(15):2223-2253.
- [15]HOLZMELSTER A, RUDISILE M, GREINER A, et al. Structurally and chemically heterogeneous nanofibrous non-wovens via electrospinning[J]. European Polymer Journal,2007,43(12):4859-4867.