

国家自然科学基金项目(编号: 51003083; 51273152; 51473129;
51503157; 51403166; 51703169; 51741303; 51873166)
国家科技支撑计划专题(编号: 2015BAE01B01-4)
国家高技术研究发展计划(“863”计划)课题(编号: 2013AA031802)

海岛纺丝与 纳米纤维

王栋◎编著



HAIDAO FANGSI YU
NAMI XIANWEI

国家一级出版社



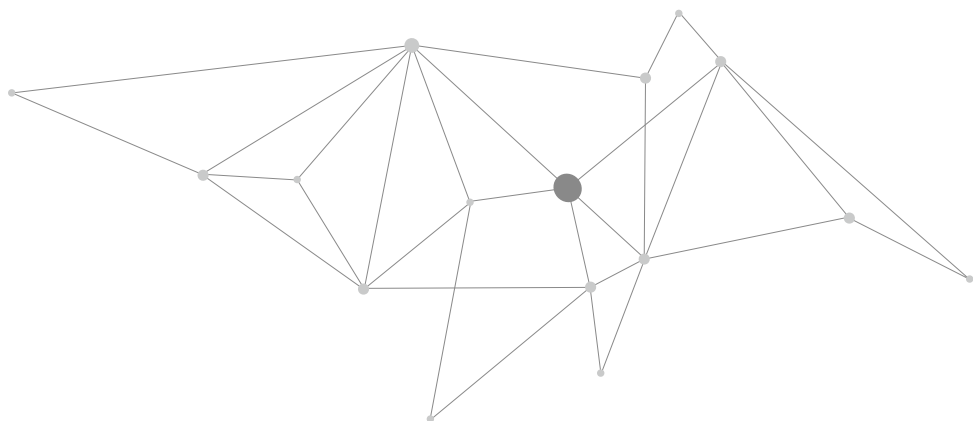
中国纺织出版社

全国百佳图书出版单位

国家自然科学基金项目 (编号: 51003083; 51273152; 51473129;
51503157; 51403166; 51703169; 51741303; 51873166)
国家科技支撑计划专题 (编号: 2015BAE01B01-4)
国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) 课题 (编号: 2013AA031802)

海岛纺丝与 纳米纤维

王栋◎编著



HAIDAO FANGSI YU
NAMI XIANWEI

 中国纺织出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了海岛纺丝技术以及利用海岛纺丝技术制备热塑性聚合物纳米纤维的知识、方法和工艺流程。在此基础上,详细论述了纳米纤维的聚集态结构以及纳米纤维材料在环境分离与净化、生物医用、能源和传感等领域的应用。

本书基础理论知识深入、技术方案探讨充分、内容突出需求导向。本书可以作为材料科学与工程,尤其是纺织材料相关学科本科生和研究生的教材及参考资料,也可以供纳米纤维材料制造以及可能会使用纳米纤维材料的环境、生物医用、能源和传感等产业领域的专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

海岛纺丝与纳米纤维 / 王栋编著. -- 北京: 中国纺织出版社, 2019.12

ISBN 978-7-5180-5633-0

I. ①海… II. ①王… III. ①海岛棉—纺丝—纳米材料 IV. ①S562 ②TQ340.64

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第262358号

责任编辑: 宗 静 特约编辑: 曹昌虹
责任校对: 江思飞 责任印制: 何 建

中国纺织出版社出版发行
地址: 北京市朝阳区百子湾东里A407号楼 邮政编码: 100124
销售电话: 010-67004422 传真: 010-87155801
<http://www.c-textilep.com>
中国纺织出版社天猫旗舰店
官方微博 <http://weibo.com/2119887771>
天津千鹤文化传播有限公司印刷 各地新华书店经销
2019年12月第1版第1次印刷
开本: 787×1092 1/16 印张: 16.75
字数: 180千字 定价: 88.00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

纤维材料，尤其是纳米纤维材料，作为一种基础性原材料，吸引了越来越多的科研工作者从事相关基础理论及应用研究。纳米纤维材料在诸多应用领域展现出的性能优越性，也引起了产业界的极大关注。

海岛纺丝起源于 1970 年，并在随后几十年里蓬勃发展。编者运用海岛纺丝技术实现了热塑性纳米纤维的宏量工业化制备，该方法具有生产效率高、环保、对大部分热塑性高聚物适用等特点，通过纺丝工艺的调节也可以实现纳米纤维尺寸的调控。以海岛纺丝法生产的纳米纤维可加工为纳米纤维浆料，有利于对纳米纤维的后续加工及结构设计，实现纳米纤维材料的器件化生产，极大地拓展了纳米纤维的应用领域。编者长期从事海岛纺纳米纤维制备技术的基础科学及纳米纤维在交叉领域的应用研究。鉴于纳米纤维制备技术的快速发展及纳米纤维材料应用研究的深入，我们组织编写此书，旨在系统介绍海岛纺纳米纤维制备技术及纳米纤维材料在多领域的应用情况。

本书由王栋等编著，王栋、鲁振坦、李沐芳负责全书的统稿和校稿。具体撰写分工如下：第一章由李沐芳编写；第二章、第三章由王栋编写；第四章由王雯雯、刘轲编写；第五章由刘轲编写；第六章由鲁振坦、严坤、李秀芳编写；第七章由杨丽燕、刘琼珍、谈紫琪、刘学编写；第八章由王跃丹编写；第九章由陆莹编写。罗梦颖、梅涛、陈佳慧、程盼、卿星、王文及张佳琪等为本书的录入和整理做了大量的工作，在此一并表示感谢。

书中内容难免存在疏漏之处，恳请读者批评指正。

感谢国家自然科学基金《具有快速检测与杀灭生物有害物质协同功能的纳米纤维膜传感器》（51003083）、《微生物燃料电池用高导电性和生物相容性的三维多孔纳米纤维膜阳极的研究》（51273152）、《纳米纤维

基柔性电子皮肤的构筑及工作机理的研究》（51473129）、《纤维基晶体管生物传感器的设计及结构性能研究》（51503157）、《纳米纤维表面蛋白质多维纳米结构的构筑及形成机理研究》（51403166）、《表面糖基功能化纳米纤维细菌检测膜的构筑及其运行机理研究》（51703169）、《可延展柔性纤维基多重能量转换材料的构筑及工作机理的研究》（51741303）、《具有非对称结构的纳米纤维基柔性仿生智能驱动膜研究》（51873166），国家科技支撑计划专题《海岛法纳米纤维防雾霾口罩滤布的开发》（2015BAE01B01-4）及国家高技术研究发展计划（“863”计划）《环境友好纳米涂层材料及应用技术》课题（2013AA031802）等项目对本团队工作的支持。

王 栋

2019年5月

目录

第1章 绪论

1.1 引言	02
1.2 纳米纤维的定义及种类	02
1.2.1 纳米纤维的定义	02
1.2.2 纳米纤维的种类	03
1.3 纳米纤维的制备方法.....	05
1.3.1 静电纺丝法	06
1.3.2 化学合成法	07
1.3.3 拉伸法	08
1.3.4 海岛复合纺丝法	09
1.4 纳米纤维的应用	10
1.4.1 分离净化领域	10
1.4.2 生物医用领域	10
1.4.3 传感领域	11
1.4.4 能源领域	11
1.4.5 其他领域	11
1.5 小结	11
参考文献.....	12

第2章 海岛纺丝技术

2.1 海岛纺丝技术的起源与发展	16
2.1.1 海岛纺丝技术的起源	17
2.1.2 海岛纺丝技术的发展	18
2.2 海岛纺丝技术	20
2.2.1 不定岛海岛纺丝技术	20
2.2.2 定岛海岛纺丝技术.....	20
2.2.3 纺丝工艺对成纤的影响.....	22
2.3 小结	24
参考文献.....	25

第3章 海岛纺丝法制备纳米纤维

3.1 海岛纺丝法的基本原理	29
3.1.1 连续相与分散相的选取	29
3.1.2 海岛纺纳米纤维成型基本原理	30
3.2 海岛纺纳米纤维成型的影响因素	31
3.2.1 组分比对纳米纤维形态的影响	31
3.2.2 黏度比对纳米纤维形态的影响	33
3.2.3 界面张力对纳米纤维形态的影响	36
3.2.4 牵伸倍率对纳米纤维形态的影响	37
3.2.5 剪切速率对纳米纤维形态的影响	41
3.3 海岛纺丝法生产纳米纤维设备介绍	43
3.3.1 双螺杆输送装置	44
3.3.2 纺丝组件	44
3.3.3 循环萃取装置	45
3.4 海岛纺丝法生产纳米纤维的工艺流程	45
3.4.1 海岛纺丝法生产纳米纤维流程	45
3.4.2 海岛纺丝法制备纳米纤维实例	46
3.5 小结	48
参考文献	49

第4章 纳米纤维集合体

4.1 纳米纤维纱线	54
4.1.1 静电纺丝法制备纳米纤维纱线	54
4.1.2 海岛纺丝法制备纳米纤维纱线	59
4.2 纳米纤维织物及纳米纤维膜	61
4.2.1 纳米纤维织物	61
4.2.2 纳米纤维膜	62
4.3 聚合物纳米纤维气凝胶	65
4.3.1 纤维素纳米纤维气凝胶	65
4.3.2 静电纺纳米纤维气凝胶	67
4.3.3 海岛纺纳米纤维气凝胶	69
4.4 小结	73
参考文献	74

第5章 纳米纤维在分离净化领域的应用

5.1 过滤分离	80
5.1.1 固液过滤分离	80

5.1.2 气固过滤分离	91
5.2 吸附 / 亲和分离	94
5.2.1 吸附	94
5.2.2 亲和	99
5.3 催化	102
5.3.1 化学催化	103
5.3.2 光催化	107
5.4 膜蒸馏	112
5.5 小结	115
参考文献	116

第 6 章 纳米纤维在生物医用领域的应用

6.1 纳米纤维在抗菌领域的应用	122
6.1.1 纳米纤维的抗菌剂	122
6.1.2 抗菌纳米纤维的制备方法	131
6.1.3 抗菌纳米纤维的应用	138
6.2 纳米纤维基生物医用敷料	141
6.2.1 有机高分子医用敷料	142
6.2.2 功能型纳米纤维基敷料	146
6.3 纳米纤维在组织工程支架中的应用	150
6.3.1 组织工程的定义与范畴	150
6.3.2 组织工程支架的发展	150
6.3.3 纳米纤维在组织工程支架中起重要作用	151
6.3.4 组织工程支架中纳米纤维的构建方法	153
6.4 小结	156
参考文献	158

第 7 章 纳米纤维在能源领域的应用

7.1 纳米纤维在超级电容器中的应用	168
7.1.1 超级电容器概述	168
7.1.2 纳米纤维基电极材料	169
7.2 纳米纤维在锂 / 钠离子电池中的应用	179
7.2.1 锂 / 钠离子电池的工作原理	180
7.2.2 基于纳米纤维的电池电极材料	181
7.2.3 基于纳米纤维的电池隔膜	187
7.3 纳米纤维在燃料电池中的应用	192
7.3.1 微生物燃料电池概述	192

7.3.2 纳米纤维在燃料电池中的应用	193
7.4 纳米纤维在太阳能电池领域的应用	197
7.4.1 太阳能电池概述	197
7.4.2 纳米纤维在染料敏化太阳能电池中的应用	198
7.4.3 纳米纤维在钙钛矿太阳能电池中的应用	203
7.4.4 纳米纤维在有机太阳能电池中的应用	205
7.5 小结	208
参考文献	209

第8章 纳米纤维在传感领域的应用

8.1 化学与生物传感器	217
8.1.1 化学传感器的原理	217
8.1.2 化学传感器的分类	217
8.1.3 纳米纤维在晶体管化学传感器中的应用	218
8.1.4 生物传感器原理	219
8.1.5 生物传感器的分类	220
8.1.6 生物传感器的特点	220
8.1.7 纳米纤维在晶体管生物传感器中的应用	220
8.2 应力应变传感器	223
8.2.1 应力应变传感器原理	223
8.2.2 应力应变传感器分类	224
8.2.3 应力应变传感器的结构	226
8.2.4 应力应变传感器的性能	228
8.2.5 纳米纤维基应力应变传感器	229
8.2.6 应力应变传感器的应用	232
8.3 荧光传感器	233
8.3.1 纳米纤维基荧光传感器原理	234
8.3.2 纳米纤维基荧光传感器荧光探针分类	234
8.3.3 纳米纤维基荧光传感器的应用	236
8.4 小结	238
参考文献	239

第9章 海岛纺纳米纤维在其他领域的应用

9.1 纳米纤维复合材料	246
9.1.1 纳米纤维增强复合材料	246
9.1.2 纳米纤维柔性透明复合膜	248
9.1.3 纳米纤维基柔性驱动材料	250

9.2 纳米纤维织物	253
9.2.1 纺织服装面料	253
9.2.2 高性能洁净布.....	254
9.2.3 其他用途织物	255
9.3 小结	255
参考文献.....	256

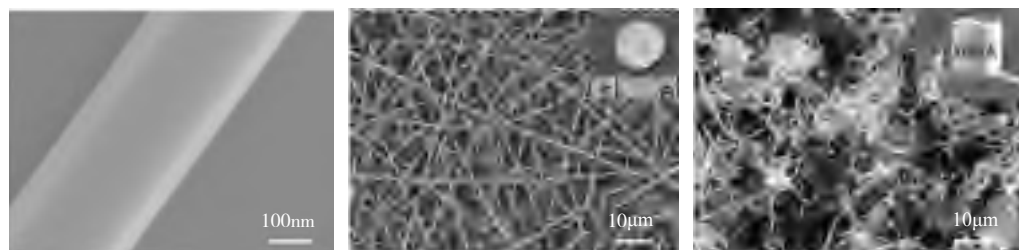
第1章 绪论

PART 1

1.1 引言

从20世纪80年代开始,纳米科技作为一个新兴领域,受到了全球的青睐并且有了迅猛的发展。著名科学家钱学森曾说过:“纳米科技是21世纪科技发展的重点,会是一次技术革命,还会是一次产业革命。”几十年来,纳米科技已经广泛地应用于材料、生物、能源、环境信息、军事等领域,成为科技发展不可或缺的一部分。

随着纳米科技的兴起,纳米纤维作为一种新型纳米材料也开始了它的发展。1991年,日本电子公司(NEC)的饭岛(S.Iijima)博士发现了碳纳米管,由于其特殊的物理结构、优异的力学性能以及电化学性能引起了世界各国研究学者的高度关注。随后,各种纳米纤维材料逐步出现,例如,聚丙烯腈(PAN)纳米纤维、壳聚糖纳米纤维等。科学家们还可以利用纳米纤维构筑出具有一维、二维、三维形态结构的纳米纤维材料,如纳米纤维,纳米纤维膜、纳米纤维气凝胶(图1-1)。由于纳米纤维材料具有孔径小、孔隙率高、直径小、比表面积大和质量轻等独特的优点,其在复合材料、膜材料、过滤介质、医用临床诊断器材、化学与生物敏感材料、电子能源等领域展现出巨大的应用前景。目前,制备纳米纤维的方法有很多,如静电纺丝法、化学合成法、拉伸法、海岛纺丝法等。随着纳米纤维制备技术的逐渐进步,市场需求的逐渐增多,纳米纤维材料也将在广大研究学者的探索下继续蓬勃发展。



(a) 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米纤维^[1] (b) 明胶/聚己内酯(GT/PCL)纳米纤维膜^[2] (c) 聚乙烯醇—乙烯共聚物(PVA-co-PE)纳米纤维气凝胶^[3]

图1-1 纳米纤维材料

1.2 纳米纤维的定义及种类

1.2.1 纳米纤维的定义

从严格意义上来讲,纳米纤维是指直径为1~100nm,且长径比大于100的一维纤维

维状材料，如纳米线、纳米带、纳米管等。从广义上来讲，直径低于 $1\mu\text{m}$ 的纤维均可称为纳米纤维^[4]。

纳米纤维的小尺寸结构使其具有一些特殊的性能^[5-6]：①表面与界面效应：纳米纤维直径越小，比表面积越大，与微米纤维相比，纳米纤维的比表面积要高100倍以上。由于纳米纤维表层粒子之间缺少相邻配位原子，因此纳米纤维表面具有较强的反应活性，极易与其他原子进行结合。②小尺寸效应：当纳米纤维直径尺寸与光波波长、超导态相干长度、电子德布罗意波长或透射深度相近或者更小时，材料的临界条件被破坏，声学、光学、电磁学、热学、力学、催化性能等物理化学性质将发生改变，这便导致物质的熔点降低或者产生分色变色、吸收紫外线以及屏蔽电磁波等性能。

基于这些特殊的性能，纳米纤维引起了全球科学家们的广泛关注与重视。目前，纳米纤维材料已经被广泛应用于智能制造、功能性服装、生物医药、电子器件、能源环境等领域，其发展不仅带动了相关学科的进步，还促进了多学科交叉与融合。

1.2.2 纳米纤维的种类

根据来源，纳米纤维可以分为天然纳米纤维和人工合成纳米纤维。天然纳米纤维是指自然界中本来就存在的纳米纤维，如蜘蛛丝（图1-2）、细菌纤维素纳米纤维等。蜘蛛丝直径约100nm，具有优异的综合力学性能，强度为 $3 \times 10^8 \text{N/m}^2 \sim 1.8 \times 10^9 \text{N/m}^2$ ，接近碳纤维及凯夫拉纤维（Kevlar），且具有较强的韧性。除此之外，蜘蛛丝还具有生物可降解性，是一种优良的绿色纳米材料。人工合成纳米



图 1-2 蜘蛛丝的电镜图 ALS—前外侧喷丝头；PMS—后中央喷丝头；PLS—后外侧喷丝头^[7]

纤维是指人为地把一种或多种物质经过化学或物理方法加工成的纳米纤维。

根据物质的组成，纳米纤维可以分为有机纳米纤维、无机纳米纤维以及复合纳米纤维等。

1.2.2.1 有机纳米纤维

由有机聚合物构成的纳米纤维为有机纳米纤维。随着纳米纤维制备技术的发展，有机纳米纤维的种类也在不断增多，如纤维素纳米纤维 [图 1-3 (a)]、PAN 纳米纤维 [图 1-3 (b)]、壳聚糖纳米纤维 [图 1-3 (c)] 等。由于纳米纤维优异的结构和性能，被广泛应用于抗菌、分离过滤、防护等领域。

1.2.2.2 无机纳米纤维

无机纳米纤维是指由无机物构成的纳米纤维，分为金属纳米纤维和非金属纳米纤维两种。银纳米线 [图 1-4 (a)] 是研究最为广泛的一种金属纳米纤维，具有优异的导电性和抗菌性。除此之外，银纳米纤维的尺寸效应还赋予其较好的透光性和耐曲折性，因此被很多研究学者广泛研究并用于制备透明导电材料，被视为最有可能取代 ITO 透明电

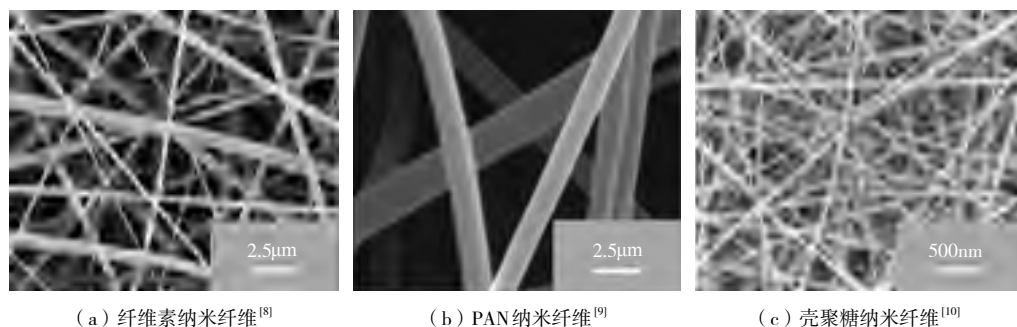


图 1-3 有机纳米纤维

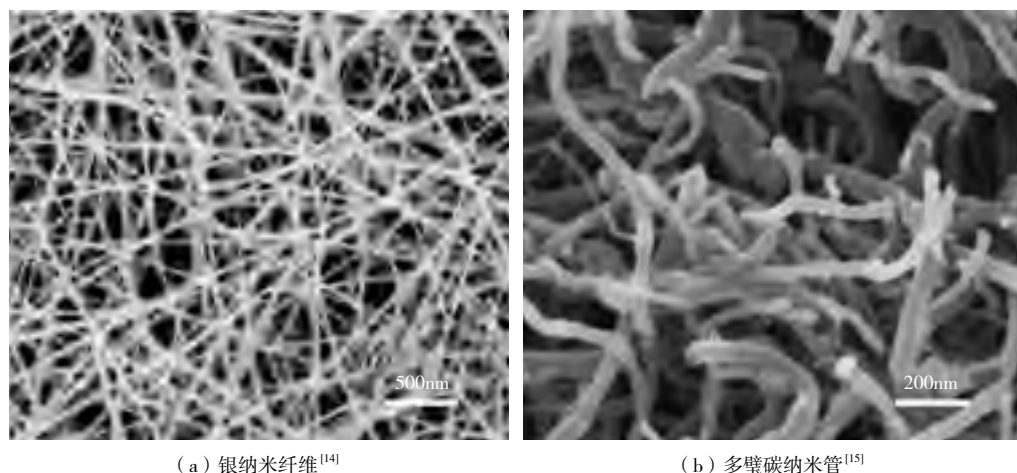


图 1-4 无机纳米纤维

极的材料^[11]。碳纳米管〔图1-4（b）〕是一种典型的无机非金属纳米纤维，具有优良的导电性、较大的比表面积、独特的场发射性质和二重电性质，因此在催化载体材料、吸附材料、超级电容器、电子传感器、锂离子电池以及微电子学等领域具有很好的应用前景^[12]。此外，碳纳米管还具有优良的力学性能，强度高、韧性好，因此利用其制成的“纳米秤”可以用来衡量生物大分子及生物颗粒的质量。目前，碳纳米管最具商业化的一种应用是被用来制成电子显微镜的探针，由于其较小的尺寸及较高的韧性，不仅能延长探针的寿命，还能有效提高成像分辨率^[13]。除上述两种无机纳米纤维之外，常见的还有 Al_2O_3 纳米纤维、 ZnO 纳米纤维、 TiO_2 纳米纤维等。

1.2.2.3 纳米复合纤维

纳米复合纤维是指由两种或两种以上的不同材料通过加工工艺复合而成的纳米纤维材料。它包括具有纳米纤维结构的复合材料，也包括含有纳米材料（如纳米颗粒、纳米片、纳米管等）的纤维材料。由于各种组分的协同作用，复合纳米纤维往往具有优于单组份纤维的某些特性，如抗菌性、导电性、力学性等^[16]。常见的复合纳米纤维有皮芯型（图1-5）、掺杂型（图1-6）等。

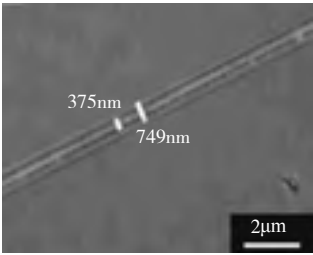
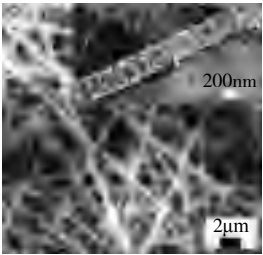
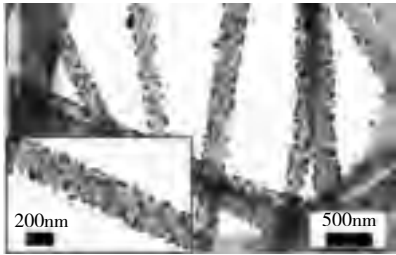


图1-5 皮芯结构复合纤维的激光扫描电镜图^[17]



（a）扫描电镜图



（b）透射电镜图

图1-6 银纳米粒子/聚乙烯亚胺/聚乙烯醇（AgNPs/PEI/PVA）复合纳米纤维^[18]

1.3 纳米纤维的制备方法

随着纳米纤维及其复合材料在各个领域的应用拓展，纳米纤维的制备技术也在不断创新。迄今为止，纳米纤维的制备方法包括静电纺丝法、相分离法、自组装法、拉伸法和海岛型复合纺丝法等^[19-24]。本节将简单介绍其中几种制备方法，表1-1为几种纳米纤维制备方法的优缺点对比。

表 1-1 几种纳米纤维制备方法的比较

方法	优点	缺点
静电纺丝法	直径小，尺寸均匀，种类多	耗能高，产量低
化学合成法	直径可控	产量低，不稳定
拉伸法	工艺简单	纤维种类少
海岛复合纺丝法	产量高，直径可控，设备简单	需后处理

1.3.1 静电纺丝法

静电纺丝法（electrostatic spinning），又称电纺丝（electrospinning），是目前制备纳米纤维的重要方法之一。在 20 世纪初期，Formhals^[25-26]首先提出了专利设想，但直到 20 世纪 90 年代，美国的研究小组才对静电纺丝的各项技术参数、不同工艺以及实际应用进行系统研究^[27]。经过数十年不断发展与改进，静电纺丝技术已然成为全球科研领域最常用，工业界发展最快的纳米纤维制备方法^[28]。

静电纺丝的技术原理是在高压静电（10kV ~ 40kV）下，带电荷的高分子溶液或者聚合物熔体在喷丝头的位置形成一个锥形状的泰勒锥，当电场增强时，静电场力克服溶液的 surface 张力，高分子溶液或者聚合物熔体从泰勒锥射出，随着溶剂蒸发或者熔体冷却凝固，最终形成纳米纤维^[29]（图 1-7）。

静电纺丝技术采用的纺丝原料十分丰富，目前已使用的高分子纺丝液多达几十种，主要包括：①通用高分子，如锦纶、聚酯纤维、聚乙烯醇等柔性高分子；②刚性高分子，如聚对苯二甲酰对苯二胺纳米纤维；③弹性高分子，如聚氨酯纳米纤维、聚己内酯纳米纤维等。此外，随着静电纺丝加工技术的成熟，蚕丝、蜘蛛丝等高性能天然蛋白质纳米纤维也逐渐引起全球科研工作者的注意^[31]。

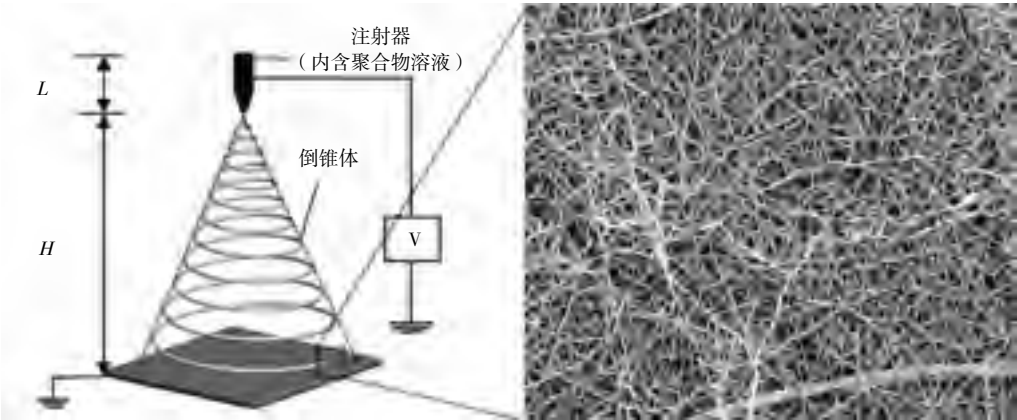


图 1-7 静电纺丝示意图^[30]

采用静电纺丝法可有效地制备得到直径为10nm~10μm的纳米纤维，其产品具有比表面积大、吸附性、黏合性和过滤性好等优点，已被广泛地应用于水过滤、能源、电子器件和生化传感等领域^[32-33]。然而，由于静电纺丝的拉伸速率较低、纺丝路程较短，从而导致高分子取向不佳，影响纳米纤维的机械强度。此外，静电纺丝技术还存在着纺丝溶液浓度受限、产率低、溶剂需回收等问题，严重限制了静电纺纳米纤维的推广与应用。目前，技术人员已经尝试通过多头喷丝、离子放电、电荷直接注入等方法提高静电纺丝的产量^[34]，为静电纺丝技术的发展提供了方向。

1.3.2 化学合成法

化学合成法是指在化学反应过程中直接获得纳米纤维的一种方法，是导电聚合物纳米纤维的主要制备方法之一，如银纳米线（图1-8）、聚苯胺（PANI）、聚噻吩（PEDOT）、聚吡咯（PPy）纳米线（图1-9）^[35-37]等。采用化学合成法制备的导电聚合物纳米纤维直径细且均匀、比表面积大、催化性能高、导电性能优异。

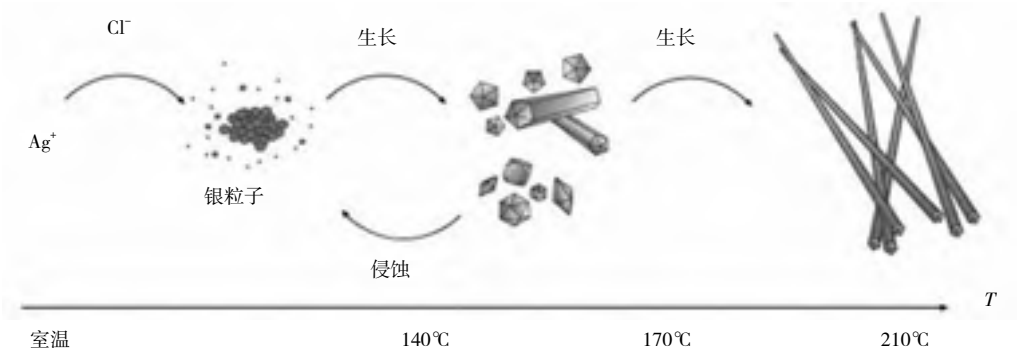


图1-8 银纳米线的生长过程^[38]

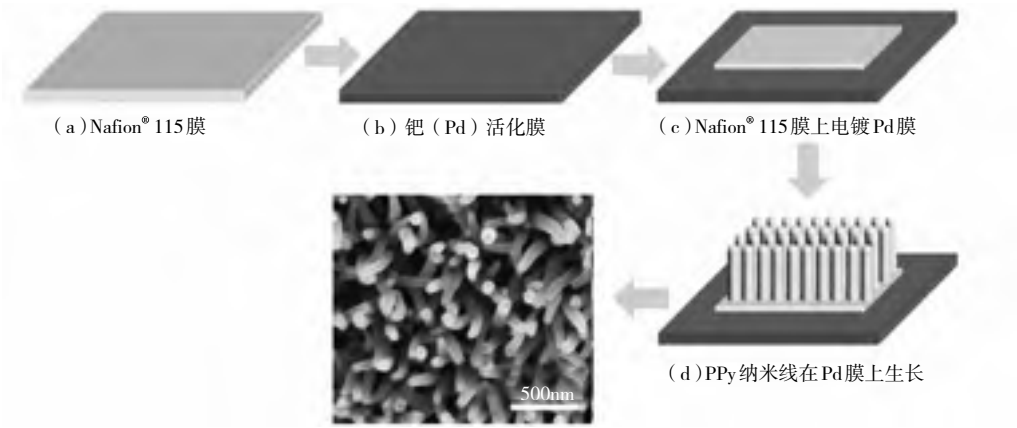


图1-9 PPy纳米线在Nafion® 115上的生长示意图^[39]