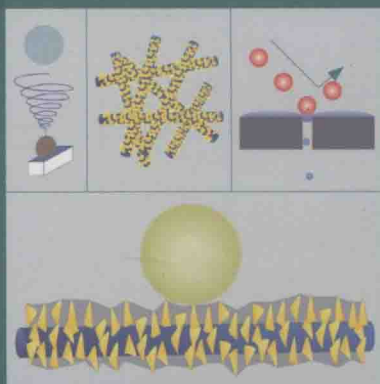


纺织前沿技术出版工程



可控多射流针盘静电 纺丝技术及其应用

KEKONG DUOSHELIU
ZHENPAN JINGDIAN
FANGSI JISHU JIQI
YINGYONG

刘 志 著



中国纺织出版社有限公司

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

纺织前沿技术出版工程

可控多射流针盘静电纺丝 技术及其应用

刘 志 著

 中国纺织出版社有限公司

内 容 提 要

本书详细介绍了可控多射流静电纺丝技术——针盘静电纺的产生背景、纺丝原理、纺丝参数影响规律。重点介绍了当前纳米纤维批量化生产方法,可控多射流针盘静电纺的提出背景及纺丝基本原理;并通过数值模拟与实验验证对传统管式单针头静电纺和圆盘静电纺进行比较、优化纺丝参数;最后,通过可控多射流针盘静电纺技术制备粗糙表面纳米纤维及柔性有机无机核壳结构纳米纤维,并探究其在油水分离和微滤中的应用性能。

本书可作为高等院校纺织工程相关专业研究生、本科生的参考用书,也可供从事相关研究的科研人员、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

可控多射流针盘静电纺丝技术及其应用 / 刘志著

—北京:中国纺织出版社有限公司,2021.9

纺织前沿技术出版工程

ISBN 978-7-5180-8783-9

I. ①可… II. ①刘… III. ①静电纺纱 IV.

①TS104.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2021)第160997号

责任编辑:沈靖 责任校对:王蕙莹 责任印制:何建

中国纺织出版社有限公司出版发行

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

唐山玺诚印务有限公司印刷 各地新华书店经销

2021年9月第1版第1次印刷

开本:710×1000 1/16 印张:12.5

字数:210千字 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

纳米纤维因其比表面积大、孔隙率高、空隙间相互连通、直径和厚度可控等优点，被广泛用于组织工程、过滤行业、光电设备、传感器等领域。静电纺丝技术是一种直接有效的制备纳米纤维的工艺方法。然而，自静电纺丝技术诞生以来，其制备纳米纤维产量低的缺点一直未得到很好的解决。

为此，本书在前期研究的基础上，提出可控多射流静电纺丝技术——针盘静电纺。该纺丝方法可以在射流数量可控、电压较低的情况下批量制备直径分布均匀的多种类聚合物纳米纤维，为纳米纤维的批量化生产和应用起了一定的促进作用。书中提出了二元溶剂下制备褶皱表面纳米纤维的机理，对制备表面粗糙从而有特殊润湿性能的纳米纤维有一定的指导意义；同时，制备超亲水/水下超疏油有机/无机纳米纤维膜，对油滴尺寸大于 $1\mu\text{m}$ 的油水乳液有较好的分离效果；并提出制备机理，对其他功能有机/无机纳米纤维膜制备及相关应用有一定的借鉴和指导意义。

本书的相关研究工作得到了多位专家、学者的大力指导与帮助，尤其感谢赵江惠老师在测试等方面提供的帮助。同时感谢国家自然科学基金青年项目（52003002）、安徽省自然科学基金青年项目（1908085QE223）、安徽工程大学引进人才科研启动基金（2017 YQQ012）、安徽工程大学“中青年拔尖人才”项目对本著作相关研究的支持。

由于作者水平有限，书中难免存在疏漏与不妥之处，恳请广大读者不吝赐教，容后改进。

刘志

2021年4月

目 录

第一章 绪论	001
第一节 纳米材料及纳米纤维简介	001
一、纳米材料简介	001
二、纳米纤维简介	002
第二节 纳米纤维批量化生产发展历程	010
一、多针静电纺批量制备纳米纤维的发展历程	010
二、无针静电纺批量制备纳米纤维的发展历程	014
本章小结	024
参考文献	024
第二章 可控多射流针盘静电纺丝技术	041
第一节 可控多射流针盘静电纺的提出	041
第二节 可控多射流针盘静电纺基本原理	046
一、针盘静电纺过程分析	046
二、针盘静电纺振荡模型分析	048
本章小结	053
参考文献	053
第三章 可控多射流针盘静电纺数值模拟与实验验证	057
第一节 可控多射流针盘静电纺与圆盘静电纺和传统	

管式单针头静电纺的比较	058
一、与圆盘静电纺的比较	058
二、与传统管式单针头静电纺的比较	061
第二节 可控多射流针盘静电纺相关实验验证	064
一、较低电压下可纺	064
二、制备高质量、多种类聚合物纳米纤维	065
三、高产量制备纳米纤维	068
本章小结	070
参考文献	071
第四章 可控多射流针盘静电纺参数优化	075
第一节 针盘静电纺数值模拟过程与电场分布情况	075
一、针盘数值模拟过程	075
二、整体电场分布认识	076
第二节 针盘静电纺不同纺丝参数下的数值模拟	081
一、不同电极参数下的电场分布情况	081
二、不同纺丝条件下的电场分布情况	090
第三节 纺丝参数对纳米纤维形貌和产量的影响	095
一、纺丝电压对纳米纤维产量的影响	095
二、接收距离对纳米纤维产量的影响	096
三、针盘转速对纳米纤维产量的影响	097
本章小结	099
参考文献	100
第五章 可控多射流针盘静电纺制备粗糙表面纳米纤维及其应用	103
第一节 材料和方法	105
一、主要试剂和材料	105

二、主要实验仪器	105
三、实验方法和步骤	106
第二节 二元溶剂比例对粗糙表面 PMMA 纳米纤维的影响	108
一、对 PMMA 纳米纤维形貌和直径的影响	108
二、对 PMMA 溶液流变特性的影响	110
三、对 PMMA 纳米纤维膜润湿特性的影响	112
第三节 粗糙表面 PVDF-HFP 纳米纤维及其应用	115
一、二元溶剂比例对粗糙表面 PVDF-HFP 纳米纤维的影响	115
二、粗糙表面 PVDF-HFP 纳米纤维膜性能及其应用表征	122
本章小结	129
参考文献	130

第六章 可控多射流针盘静电纺制备柔性有机无机核壳结构

纳米纤维及其应用	139
第一节 材料和方法	140
一、主要试剂和材料	140
二、主要实验仪器	141
三、实验方法和步骤	141
第二节 P/CuO-nanosheet 纳米纤维膜制备及其在油水分离中 的应用	144
一、P/CuO-nanosheet 纳米纤维膜制备	144
二、P/CuO-nanosheet 纳米纤维膜性能	153
三、P/CuO-nanosheet 纳米纤维膜油水分离应用表征	162
第三节 P/CuO-nanosheet 纳米纤维膜制备及其在微滤中 的应用	169
一、P/CuO-nanosheet 纳米纤维膜制备	170
二、P/CuO-nanosheet 纳米纤维膜性能	171

三、P/CuO-nanosheet 纳米纤维膜微滤应用表征·····	176
本章小结·····	180
参考文献·····	181
第七章 结论与展望·····	189
一、主要贡献与结论·····	189
二、不足与展望·····	191

第一章 绪论

纳米纤维因其独特的优异性能而被广泛地关注、研究与应用。然而，静电纺丝技术作为制备纳米纤维主要的方法之一，自“诞生”以来，产量低的缺点一直未得到很好的改进。本章从纳米材料、纳米纤维讲起，到静电纺技术的发展历程，再到提高纳米纤维产量的方法——“多针纺”和“无针纺”的发展历程。为可控多射流静电纺技术——针盘静电纺的提出奠定基础。

第一节 纳米材料及纳米纤维简介

一、纳米材料简介

物质世界有宏观和微观之分。从物理的角度来说，宏观和微观是尺度概念。一般来说，宏观是指人肉眼能看到的范围，服从经典力学，人类肉眼所能看到的最小尺寸为0.1mm。微观则与宏观相对，包括分子、原子、原子核、基本粒子及与之相应的场，服从量子力学。然而，在“宏观”和“微观”之间，有一段尺度——纳米，如图1-1-1所示。近几十年来，纳米引起了全世界科研工作者广泛的研究兴趣。

“纳米”为 10^{-9}m ，单位为“nm”，相当于人类头发丝的万分之一。狭义的纳米指尺度在1~100nm之间；广义的纳米指1~1000nm之间。一维、二维和三维物体的全部或物体的一部分在纳米尺寸范围，都可以称为

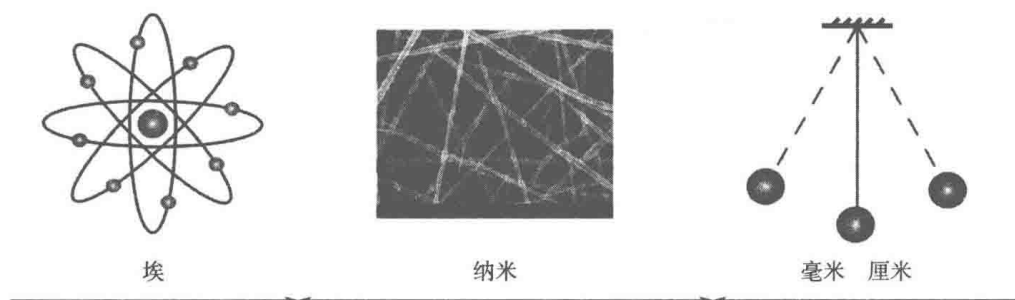


图 1-1-1 尺寸概念图

纳米材料^[1]。纳米材料因为其小尺寸特点和独特的结构具有传统材料不具备的奇异的物理和化学效应，称之为纳米效应。纳米效应包括表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等^[2]。材料尺寸进入纳米量级时，将展现出独特的电学性质、光学性质、磁学性质、热学性质和力学性质，以及化学性质等。纳米材料在各个学科领域展现出广阔的应用前景^[3-4]，引起了全世界科研工作者极大的研究兴趣。某种程度来说，21世纪是一个纳米材料的世纪^[5]。

二、纳米纤维简介

1. 纳米纤维纺丝装置及影响因素

纳米纤维是指直径为纳米尺度而长度较大的具有一定长径比的线状材料。纳米纤维的制备方法有很多种。例如，日本东丽公司20世纪70年代开发了海岛模型，用于制备纳米纤维^[6]；日本东京大学提出催化挤出法制备聚合纳米纤维^[7]；此外，还有模板合成法^[8]、自组装法^[9]、分子喷丝板纺丝法等^[10]；1934年，美国Formhals教授发明了一种利用静电斥力来生产聚合物纤维的装置并申请了专利^[11]，第一次阐述了利用高压静电克服聚合物溶液表面张力来制备纳米纤维的方法。在这些纺丝方法中，静电纺丝法成为公认的成本低廉、设备简单、直接有效的制备纳米纤维的方法。

图1-1-2是传统单针头静电纺丝装置示意图。该装置包括注射器、

注射泵、高压静电发生器和接收板。在实际纺丝过程中，一般来说有横向纺丝 [图1-1-3 (a)] 和纵向纺丝 [图1-1-3 (b)] 两种方式。接收装置一般分为滚筒接收 [图1-1-3 (c)]、平板接收 [图1-1-3 (d)] 两种方式。其中，滚筒接收到的纳米纤维膜厚度均匀性更好^[12]。高压静电发生器一般为直流高压电源。也有学者研究交流高压电源发生器对纺丝过程的影响，指出交流高压电源下，纺丝时间会大幅增加，可以获得

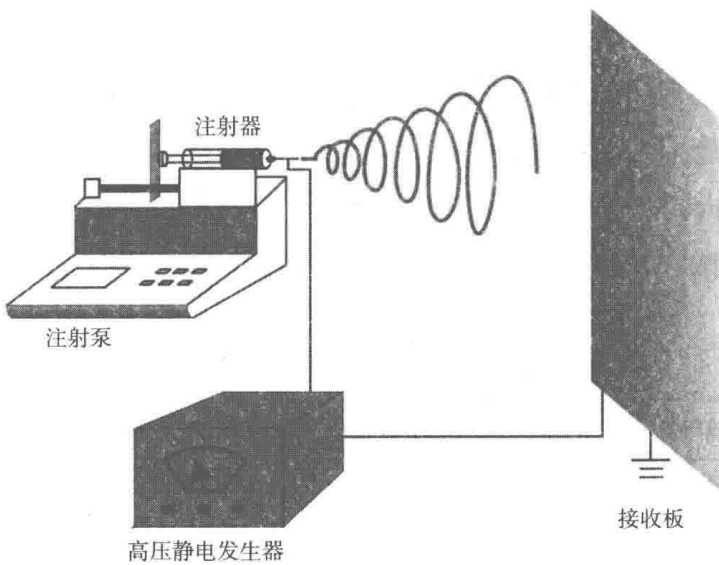


图 1-1-2 传统单针头静电纺丝装置示意图

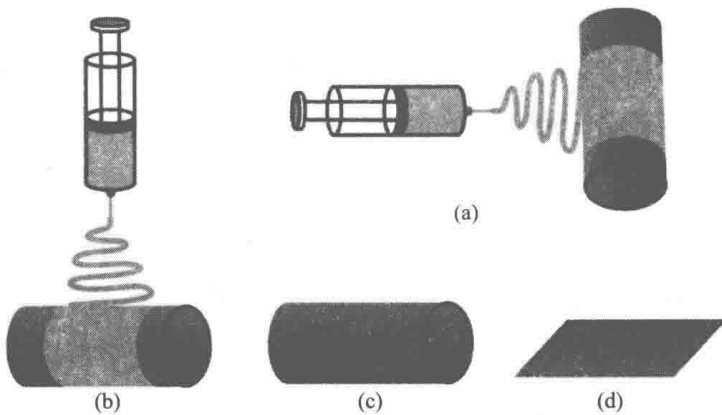


图 1-1-3 不同的纺丝方法和接收装置示意图

厚度更大的纳米纤维膜^[13]。这是由于直流电源下，纳米纤维中带有相同电性的电荷，纤维之间有排斥作用，不利于纳米纤维连续地沉降在接收板上。而交流高压电源下会大大改善这种现象，所以可以得到厚度较大的纳米纤维膜。

影响纺丝过程和纳米纤维形貌的参数见表1-1-1。一般来说，电压越高，电场强度越强，纳米纤维直径会越小。但当电压超过某个临界值时，纺丝过程开始变得不稳定，纤维直径粗细不匀程度会增加^[14]。随着接收距离的减小，电场强度会变大，纤维直径会变小。值得注意的是，过小的接收距离会导致溶剂挥发不完全，从而造成纤维直径变大。而对于同一种溶液来说，溶液浓度（黏度）越大，纳米纤维直径越大^[15]。但当溶液浓度过大时，分子链的取向就需要更大的电场强度，由于溶液里溶质的增加，会导致纤维直径增大。当浓度更大时，会阻塞针头，使纺丝过程不能进行^[16-17]。

表 1-1-1 影响纺丝过程和纳米纤维形貌的参数

影响因素	具体参数
纺丝参数	电压、接收距离
溶液参数	黏度、电导率、表面张力
环境参数	温度、湿度
其他	接收装置、横向或纵向纺丝

增加溶液的电导率，会增加溶液的荷电性能，从而电场强度变大，得到的纳米纤维直径会变小。溶液的表面张力与溶液受到的电场强度是一对斥力。因而在同样的纺丝条件下，溶液表面张力越大，得到的纳米纤维直径越大。环境参数对纺丝过程有至关重要的影响。一般来说，增加温度，溶剂挥发速度越快，使纤维直径变小；环境湿度对纺丝的影响比较复杂。通常情况下，环境湿度大时，溶剂不易挥发，得到的纤维直径较大。另外，环境湿度对纤维形貌有很大的影响，在相对湿度比较大的情况下，通常更容易得到表面多孔或者有沟槽的纳米纤维膜^[18-19]。

2. 纳米纤维膜的优点和应用范围

纳米纤维以无序的形式沉积在接收板上，形成纳米纤维膜。纳米纤维膜具有很多优点：①因为纳米纤维具有很高的长径比，因而有很高的比表面积；②高的孔隙率；③直径和厚度可控性好。这些独特的优势，使得纳米纤维膜具有广泛的应用范围（图1-1-4），具体如下。

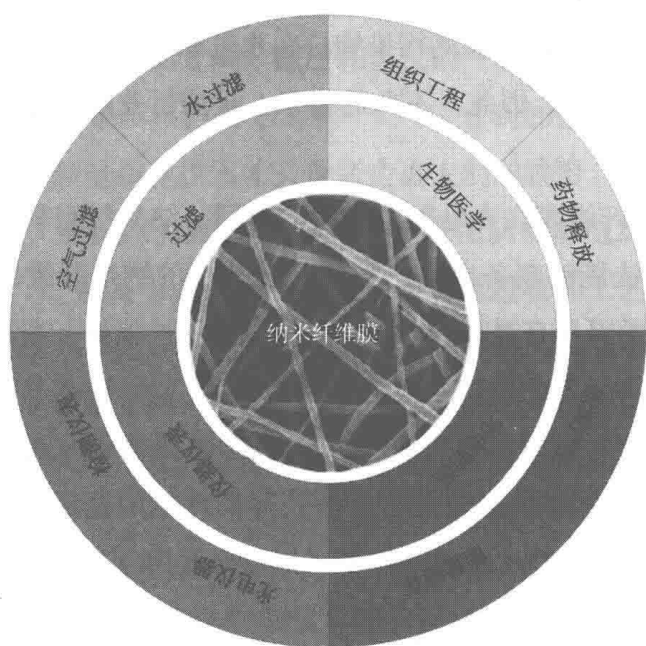


图 1-1-4 纳米纤维膜的应用范围示意图

(1) 纳米纤维膜在组织工程中的应用。纳米纤维具有与天然细胞外基质相似的微观结构^[29]。细胞在纳米纤维上具有很好的黏附特性。纳米纤维膜所具有的合适的孔径和高孔隙率有利于细胞的附着和细胞外基质的形成，氧气和营养物质的运输以及代谢物质的排放。因此，纳米纤维膜在支架材料上有着很好的应用前景。天然高分子材料如蚕丝蛋白、胶原蛋白、纤维素和壳聚糖等^[30-35]，合成高分子材料如聚乳酸、聚己内酯等因具有良好的生物相容性，被加工成纳米纤维膜而应用在支架材料上^[36-40]。并且根据生物材料的不同，可以实现药物的快释和缓释，从而达到控释的目的^[41-45]。

(2) 纳米纤维膜在过滤方面的应用。制备高效过滤介质直接有效的方法就是使用纳米尺寸的纤维材料^[46-47]。纳米纤维高的比表面积使得纤维表面具有很强的表面能和吸附能力。这些特点使纳米纤维膜在空气过滤方面有很大的优势^[48-52]。一方面纳米纤维膜的孔径较小且可控性好,其孔径可大到几微米小到100nm,小的孔径可以截留普通非织造布不能截留的小颗粒污染物;另一方面纳米纤维膜强的吸附能力也有助于吸附仅依靠孔径而不能截留的极小颗粒的污染物。在水过滤中,高的孔隙率能提高膜的水过滤通量^[53-56]。因此,不久的将来,过滤行业中必将有纳米纤维膜的一席之地。

(3) 纳米纤维膜在光电能源方面的应用。纳米纤维膜结构尺寸小,通过复合等方法能够制备出具有独特光学特性的纳米纤维膜。锂离子纳米纤维电池隔膜因具有很高的孔隙率,所以吸液性能好,离子电导率高,是公认的具有高性能的锂离子电池隔膜材料^[57-61]。PAN基碳纳米纤维膜作为超级电容器电极材料可以改善电子/离子的传输动力和提高碳纳米纤维对电解液的吸附和脱附能力,进而获得高性能的超级电容器^[62-66]。An等^[67]以静电纺丝技术为基础制备了活性介孔PAN基碳纳米纤维。经电化学测试结果表明,该PAN基碳纳米纤维电极具有优异的电化学性能。当电流密度为0.2A/g时,其比电容为207F/g,能量密度为23.1W·h/kg,经3000次充放电循环后,仍然有93%的电容保持率。

(4) 纳米纤维膜在仪器仪表方面的应用。纳米纤维尺寸小、比表面积大等优点有助于提高传感器的灵敏度和选择性,展示出在传感器领域应用的巨大潜力。纳米纤维传感器的研究也已经扩展到了气体、生物和化学传感器等方面^[68-72]。邓等^[73]采用静电纺丝的方式制备一层聚乙烯醇/羧甲基纤维素复合纳米纤维膜。对所设计的纳米纤维膜传感器进行温湿度响应测试,传感器湿度灵敏度为0.0198dB/%RH,温度灵敏度为11.730pm/°C。结果表明,静电纺丝法是一种制备光纤传感器表面湿度敏感涂层的有效方法。孙等^[74]采用静电纺丝技术制备了PAN/CoCl₂复合纳米纤维膜,并组装成纳米纤维比色湿度传感器。结果表明,在11%~75%

的相对湿度环境下, PAN/CoCl₂纳米纤维比色湿度传感器的电流在12s内可达1023nA左右;当相对湿度降至11%时, 2s内电流可从2187nA降至10nA, 具有快速响应和恢复能力。

3. 静电纺丝法制备纳米纤维的发展历程

静电纺丝法是指电场强力克服溶液表面张力而使溶液拉伸细化形成纳米纤维的纺丝方法。在1934年首先由Formhals教授提出, 被公认为是静电纺丝技术制备纳米纤维的开端。随后相当长的一段时间内, 静电纺丝技术鲜为人知, 只有为数不多的若干专利^[75-76]。直到20世纪90年代, 随着纳米技术的进步, 静电纺丝技术才又重新走进人们的视野。

1995年起, 美国阿克隆大学Reneker教授团队对静电纺丝工艺作了初步的研究^[77-79], 制备了多种聚合物, 并对纺丝过程和工艺参数进行了优化研究。随后的几年内, 静电纺丝主要集中在材料的制备和工艺参数的优化上。文章数量以每年两倍的速度增长, 截至2003年文章数量已经达到约200篇。一百多种天然的、合成的聚合物被纺成直径为几纳米到几微米的纤维^[80-83]。

随后, 静电纺丝技术得到了更多人的关注和快速发展。电纺丝技术被扩展到更多的应用领域如纤维增强材料、防护、生物医用、过滤等领域^[65-87]。同时, 研究者对静电纺丝技术的机理方面也有了很好的解释。解释静电纺丝的机理是一个充满挑战的工作, 它涉及物理、化学和数学知识, 需要交叉学科的知识。机理的研究主要集中在两个方面: ①Taylor锥与射流的形成; ②射流在空气中的弯曲非稳定性。

早在1964年, Taylor在流体动力学相关计算与实验的基础上, 得出Taylor锥理论上临界锥角为49.3°^[88]。但在2001年, Suvorov等^[89]通过计算和实验验证, 认为随着电场的不断加强, 液体表面达到临界状态时, 轮廓仍为锥角, 但锥角为33.5°。但是, 他们在研究中所用的液体是理想的离子导体。因此, 这个结论只适合于理想及近似理想的离子导体性质的溶液。在2006年, Maheshwari和Chang^[90]研究了交流电条件下的Taylor锥形状, 发现交流电条件下产生的锥角大约为9°, 但是形成机理有待进

一步研究。

当电场强度达到一个临界值时，溶液表面张力不足以维持泰勒锥的形态，打破原有平衡，便会形成带电射流。纺丝过程中，射流受到电场力、表面张力、射流内应力和重力等作用力。随着溶剂挥发和纤维的固化，射流的受力不断地发生变化并表现出非稳定性。射流在这些力的作用下会弯曲，形成环形^[91-92]。越接近接收板，环形直径越大，最后固化形成纳米纤维。这些理论帮助我们更好地了解纺丝过程，然而，更进一步地了解纺丝过程，以达到更好地控制纺丝过程仍然是急需解决的问题。

在此过程中，如何获得直径更小的纳米纤维^[93-94]，如何获得取向度高的纳米纤维成为研究热点^[95-97]。2002年，韩国Kim课题组通过结合溶胶凝胶法和电纺丝方法得到了硼酸铝氧化物/聚乙烯醇复合纳米纤维，开启了无机纳米纤维的先河^[98]。无机纳米纤维可以在催化、高温等严苛条件下使用，在传感器等方面有广阔的应用前景^[99-100]。随后，在2003年，Yarin等^[101]通过一步静电纺丝法获得核壳纳米纤维/中空纳米纤维。自此，同轴静电纺进入人们的视野^[102-103]。

此后，静电纺丝技术更多情况下是作为一种制备纳米纤维的手段，科研工作者更多地关注纳米纤维的应用。相应地，纳米纤维越来越多的应用领域被开发出来。

纳米纤维简易的制备过程和诸多的应用范围激发了科研工作者的热情。在web of science上以“electrospinning”或者“electrospun”为主题词搜索，每年发表的相关文献数量如图1-1-5所示。由图可知，在1995年以前没有相关文献发表。2000年前的论文数量很少，只有17篇。随后，发表文献数量逐年增加。然而，直到2005年，每年也不过发表315篇。2005年以后，发表相关文献数量呈井喷式增长。到2012年时，发表文献数量为2135篇。2014年时，文献数量突破3000篇。2014年后，增长不明显，但每年文献数量都超过3000篇。由此可见，纳米纤维及其产品的研究得到了科研工作者的广泛关注。

一方面，2016年5月BBC报道了纳米纤维全球市场前景（图1-1-6）。