

文章编号 :0253-9721(2006)01-0107-04

# 纳米纤维的应用前景

钟智丽<sup>1</sup>, 王训该<sup>2</sup>

(1. 天津工业大学 纺织与服装学院, 天津 300160; 2. 澳大利亚迪肯大学, 澳大利亚 墨尔本 VIC3217)

**摘要** 论述了纳米纤维制备新方法和典型纳米纤维的应用前景。指出静电纺丝技术可制得聚合物纳米纺织纤维长丝、实心纳米碳纤维、生物降解性聚合物纳米纤维和聚苯胺及其与常规聚合物共混的纳米导电纤维,其直径取决于纺丝工艺参数;静电纺丝是得到纳米纤维最重要的方法,也是最有可能实现纳米纤维工业化生产的技术。

**关键词** 纳米纤维; 静电纺丝; 应用前景

**中图分类号**: TQ460 **文献标识码**: A

## Application prospect of nanofibers

ZHONG Zhi-li<sup>1</sup>, WANG Xun-gai<sup>2</sup>

(1. School of Textile and Clothing, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China;

2. Deakin University, Geelong VIC3217, Australia)

**Abstract** New manufacturing techniques of nanofibers and the prospect of applications of typical nanofibers are reviewed. It points out that textile nanofiber, solid-core carbon nanofiber, biodegradable nanofiber, and conductive hybrid nanofibers of polymers can be manufactured by the electrostatic spinning process, and their diameters are dependent on the spinning technological parameters. Electrostatic spinning is the most important way of making nanofibers and most hopeful for realizing the commercial production of nanofibers.

**Key words** nanofiber; electrostatic spinning; application prospect

随着纳米材料技术的飞速发展,纳米纤维技术已成为纤维科学的前沿和研究热点,并在电子、机械、生物医学、化工、纺织等产业领域得到一定的应用。纳米纤维技术在传统产业中的应用必将提升传统产业。

纳米纤维主要包括 2 个概念:一是严格意义上的纳米纤维,即纳米尺度的纤维,一般指纤维直径小于 100 nm 的纤维。另一概念是将纳米微粒填充到纤维中,对纤维进行改性,采用性能不同的纳米微粒,可开发抗菌、阻燃、防紫外、远红外、抗静电、电磁屏蔽等各种功能性纤维。

目前,国内对纳米纤维的研究多集中于在将纤维中加入纳米粉体制备功能化纤维的思路,对高技术含量的纳米级直径纤维的研究才刚刚起步。本文将系统阐述国际上纳米级直径纤维(以下简称纳米纤维)技术的最新进展,提出我国发展纳米纤维技术

的研究方向,以推动我国纳米纤维技术的研究及应用进程。

## 1 纳米纤维制备技术的进展

### 1.1 静电纺丝技术

静电纺丝技术与传统的纺丝技术明显不同,它不是靠机械力而是靠静电力来生产纳米纤维。静电纺丝过程是使带电荷的高分子溶液或熔体在静电场中流动与变形,然后经溶剂蒸发或熔体冷却而固化,于是得到纤维状物质。利用不同的高分子材料如聚烯烃、聚酯、聚酰胺、各种生物高分子、各种导电高分子等为原料可以得到不同种类的聚合物纳米纺织纤维、纳米生物纤维、纳米导电纤维、纳米碳纤维等。不同的纤维收集方式可得到不同的纳米纤维产品,如纳米纤维非织造布、纳米纤维纱线等。

近几年来,静电纺丝技术引起了人们的普遍关注,科学家已经对多种高分子进行了静电纺丝。文献<sup>[3]</sup>所涉及的有传统化纤,还有高性能和液晶高分子、生物大分子、弹性体和导电高分子,文献<sup>[1]</sup>对实验室电纺的 20 种高分子做了综述。除溶液电纺外,还有熔体电纺的报道,如文献<sup>[2]</sup>对聚乙烯和聚丙烯熔体进行了电纺。文献<sup>[3]</sup>对真空中熔体电纺进行改进,得到了聚乙烯、聚丙烯和聚酯的纳米纤维。

澳大利亚迪肯大学的一个研究小组已采用静电纺丝技术进行了成功的实验。主要针对溶液纺丝,通过改变溶质/溶剂的化学组成和聚合物分子量来控制纺丝流体的粘弹性及电性质和固化速率。大量的实验表明,在纺丝液中加入适当的表面活性剂可纺出更均匀的纳米纤维,如图 1 所示。

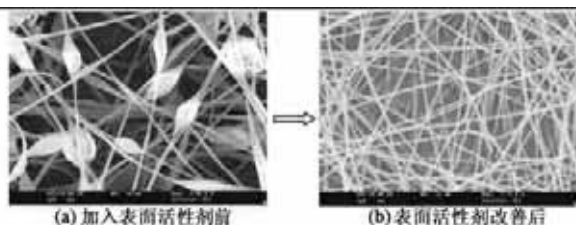


图 1 表面活性剂加入前后纳米纤维的均匀度

中国纺织科学研究院对静电纺丝技术也进行了实验<sup>[4]</sup>,小试制得单纤线密度为数百纳米的聚丙烯腈纤维毡。天津大学也对静电纺丝技术进行了实验<sup>[5]</sup>,制得了聚丙烯交酯及其与己内酯共聚物的纳米纤维,纤维直径达到 700 ~ 900 nm。天津工业大学的一个研究小组已成功制备了聚乳酸纳米纤维和聚己二酸己二醇酯纳米纤维,如图 2 所示,纤维直径达到 200 ~ 600 nm。

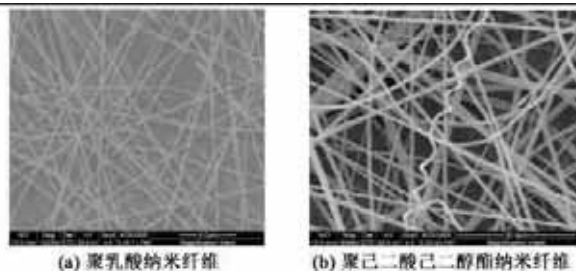


图 2 天津工业大学制备的纳米纤维

## 1.2 海岛型双组分纺丝技术

海岛型双组分纺丝技术是将 2 种不同成分的聚合物通过双螺杆输送到经过特殊设计的分配板和喷丝板中,纺丝得到海岛型纤维,其中 1 种组分为“海”,另 1 种为“岛”,“海”和“岛”组分在纤维轴向上是连续密集、均匀分布的。这种纤维在制造过程中

经过纺丝、拉伸制成非织造布或各种织物以后,将“海”的成分用溶剂溶解掉,便得到超细纤维。一般用该技术生产的超细纤维的细度在 1 000nm 以上。将海岛型双组分纺丝法生产的超细纤维推向极致,可以得到纳米纤维,这种纤维的织物完全可以达到仿麂皮的效果。

## 1.3 分子喷丝板纺丝技术

分子喷丝板纺丝技术的核心是分子喷丝板的使用。分子喷丝板由含盘状物构成的柱形有机分子结构的膜组成,盘状物在膜上以设计的位置定位。盘状物是一种液晶高分子,是由近年来聚合物合成化学发展而来的。聚合物分子在膜内盘状物中排列成细丝,并从膜底部将纤维释放出来。盘状物特殊的设计和定位使它们能吸引和拉伸某种聚合物分子,并将聚合物分子集束和取向,从而得到所需结构的纤维。这一技术可以精确定制所需结构和性能的纤维,并能纺制纳米纤维<sup>[6]</sup>。

## 1.4 化学合成技术

化学合成的技术方法是在合成过程中直接形成纳米尺寸的纤维。电弧放电法和催化热裂解法是 2 种碳纳米管的主要化学合成技术。电弧放电法是在真空反应器中充以一定压力的惰性气体或氢气,采用较粗大的石墨棒为阴极,细石墨棒为阳极,在电弧放电的过程中阳极石墨棒不断被消耗,同时在石墨阴极上沉积出含有碳纳米管的产物。催化热裂解法通过激光等将过渡金属微粒和碳氢化合物同时加热到高温而使碳氢化合物发生热解产生碳纳米管。

## 2 纳米纤维及其应用前景

### 2.1 纳米纺织纤维

到目前为止,利用静电纺丝技术制备的纳米传统纺织用化学纤维有纳米聚丙烯腈纤维(腈纶)、纳米聚对苯二甲酸乙二酯纤维(涤纶)、纳米聚酰胺纤维(锦纶)、纳米醋酯纤维素纤维等。

国外近年来在纳米纺织纤维方面的研究很活跃。如美国军队系统指挥部和阿克隆大学正联手开发能用于服装的纳米纺织纤维材料,利用纳米纺织纤维的低密度、高孔隙度和大的比表面积做成多功能防护服。这种微细纤维铺成的网带有很多微孔又类似膜的产品,能允许蒸汽扩散,即所谓可呼吸性,又能挡风和过滤微细粒子,对气溶胶的阻挡性提供

了对生物或化学武器和生物化学有毒物的防护;而可呼吸性又保证了穿着的舒适性。

## 2.2 纳米碳纤维

纳米碳纤维是指具有纳米尺度的碳纤维,依其结构特性可分为纳米碳管即空心纳米碳纤维和实心纳米碳纤维。

### 2.2.1 空心纳米碳纤维——纳米碳管

纳米碳管的直径为纳米级,一般在几十纳米、几纳米,最细的已达 $0.5\text{ nm}$ ;其长度为微米、毫米级,一般在几百微米、几毫米,最长的已达 $3\text{ mm}$ ,符合纳米纤维的定义,是一种真正意义上的空心纳米碳纤维。纳米碳管具有奇异的特殊性质,纳米碳管有极大的强度、极高的柔性;金属与碳纤维在大角度弯曲时将会在晶粒界面上断裂,而纳米碳管能够弯曲成大角度然后又重新变直不会受损;它还具有很大的电容量和热导率。虽然纳米碳管具有十分卓越的力学性能,但是当其长度达不到制备宏观器件所需的长度时,就阻碍了它的应用。开发“宏观长度碳纳米管的技术”,已成为世界上许多科学家的攻关方向。就“宏观长度碳纳米管”来说,不一定要让碳纳米管本身达到宏观长度,只要在宏观尺度上,让碳纳米管发挥作用,使材料性能有突出增长的技术,都被认为是“宏观长度碳纳米管技术”。

将纳米碳管均匀地分散到某种树脂中,采用某种方法,将含纳米碳管的树脂抽成纤维,这是人们首先想到并成功实现的“宏观长度碳纳米管技术”。在这种复合材料纤维中,碳纳米管的含量多少决定了纤维的性能,含量越高,性能越好。由于碳纳米管是纳米级的,所以纤维也有可能做成纳米级的。在这一领域,法国的 Bordeaux 大学、美国的 Drexel 大学和 Texas 大学作了大量的研究工作。美国的 Texas 大学成功地研制出单壁碳纳米管/聚乙烯醇复合凝胶状纤维。研究小组在《自然》杂志上报道了他们的研究成果,据悉他们已经纺出比蜘蛛丝韧性强 3 倍的纤维<sup>[7]</sup>,他们的工作使得“宏观长度碳纳米管技术”达到了应用水平。

图 3 展示了剑桥大学的科学家们研发的纳米碳管纤维纱线。这种纱线源自直径 $30\text{ nm}$ 、长 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的多壁纳米碳管;这种纺纱技术有点像自由端纺纱。虽然该技术仍处在实验室研究阶段,但随着研究的深入和完善必将具有广阔的应用前景。

### 2.2.2 实心纳米碳纤维

实心纳米碳纤维是指具有实心结构且纤维直径

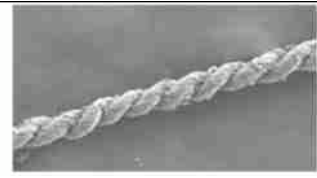


图 3 纳米碳管纤维纱线

小于 $1\ 000\text{ nm}$ 的纳米碳纤维。目前已经发展成熟的制备实心纳米碳纤维的技术有气相成长法、聚合物混掺熔融纺丝法及放电纺丝法。

日本昭和电工公司成功开发出纤维直径为 $80\text{ nm}$ 的气相成长纳米碳纤维。与常规碳纤维比较,纳米碳纤维导电性有 10 倍的改善,热传导性、强度等基本特性也都有所提升,可望应用于燃料电池、高功能二次电池的电容、静电涂层、电磁屏蔽等的树脂复合材料,或高强度、轻量化的金属复合材料等<sup>[8,9]</sup>。

## 2.3 纳米生物纤维

纺织科学与技术的迅速发展,大大促进了对生物纤维材料的仿生制备技术的发展,加快了新型生物纤维材料的应用进程。纳米生物纤维是纳米纤维研究领域的前沿。

人体结构中的不少组织均和纤维相关:骨骼具有纤维结构,神经具有纤维的传导功能,皮肤类似非织造布,血管是粗细不一的中空纤维网络,肌肉是纤维丝束等等。近年来,科学界对蜘蛛丝的研究大大启发了人们对纳米生物纤维的研究,蜘蛛丝是一种直径达到了纳米尺度的天然纤维材料,它的这种特征带来了许多神奇的特性,其形成机理为纳米生物纤维的制备,如静电纺丝法提供了指导。

## 2.4 纳米导电纤维

自 1996 年 Reneker 等人将聚苯胺溶解在硫酸中进行静电纺丝制得了聚苯胺纳米纤维以来,人们便开始了纳米导电聚合物的研究,现已获得了几种导电聚合物纳米纤维。典型的纳米导电纤维有聚苯胺类纳米纤维、聚吡喏类纳米纤维、苯胺/吡喏共聚物纳米原纤、聚 3-甲基噻吩纳米原纤。

## 3 结 论

静电纺丝技术是得到纳米纤维最重要的基本方法。当前的静电纺丝技术还不成熟,有待于系统地研究,进一步的研究将集中在以下几个方面:1)对静电纺丝过程进行系统深入的理论研究;2)研究

带电纺丝液纺程上各点电场的评价方法;3)通过溶液性质和工艺参数的选择以及纺丝设备的设计来控制纤维直径;4)从力学性能、分子取向、孔隙率和比表面积方面表征纳米纤维及其最终产品的性能。5)研发适合不同最终用途的纳米纤维材料的卷装形式,如非织造布静止式、纱线整经轴旋转式等。

纳米纤维除了用于服装材料外,由于具有极大的比表面积和表面积体积比,它在成形的网毡上有很多微孔,因此有很强的吸附力以及良好的过滤性、阻隔性、粘合性和保温性。纳米纤维的这些特性可应用于制作吸附材料和过滤材料,应用于亚微米微粒的过滤,能有效地用于原子工业、无菌室、精密工业等。

纳米碳管和实心纳米碳纤维具有强度高、质轻、导热性良好及导电性高等特性,潜在应用于储氢材料、大容量电极材料、高性能复合材料及燃料电池电极等高性能产品。

纳米导电纤维的研究才刚刚起步,绝大多数研究还仅仅涉及到纺丝成形方面,对纤维的结构与性能表征还很缺乏,应用方面的研究就更为罕见。因此要加紧这一前沿领域的研究,推动纳米导电纤维的应用进程。

FZXB

#### 参考文献:

- [ 1 ] Reneker D H, Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning[ J ]. Nanotechnology, 1996, (7): 216 - 223 .
- [ 2 ] Larrondo L, St John Manley R. Electrospinning of nanofibers [ J ]. Journal of polymer science, Polymer Physics Edition, 1981, 19: 921 - 932 .
- [ 3 ] Chun I. Fine fibers spun by electrospinning process from polymer solutions and polymer melts dissertation[ Z ]. The University of Akron, 1995 .
- [ 4 ] 张锡玮,夏禾,徐纪钢,等. 静电纺丝法纺制纳米级聚丙烯腈纤维毡[ J ],纺织科学研究,2003, (4): 1 - 4 .
- [ 5 ] 袁晓燕,董存海,赵磋,等. 静电纺丝制备生物降解性聚合物超细纤维[ J ].天津大学学报,2003, 36(6): 707 - 709 .
- [ 6 ] Karl I, Jacob, Malcolm Polk. Molecular spinnerets for polymeric fiber[ A ]. In: National Textile Center Annual Report[ C ]. 2000. M98-G08 .
- [ 7 ] Thostenson E T, Li W Z, Wang D Z, et al. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites [ J ]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(9): 16034 - 16037 .
- [ 8 ] Eastman Chemical Company. Polyester composite material and method for its manufacturing[ P ]. 世界专利, WO 9902593, 1999 .
- [ 9 ] RHEOX, INC. Clay/organic chemical compositions as polymer additives to produce nanocomposites and nanocomposites containing such compositions[ P ]. 欧洲专利, EP 0952187A, 1999 .