

东华大学科技园

创视角

纺织前沿科技成果动态小专题

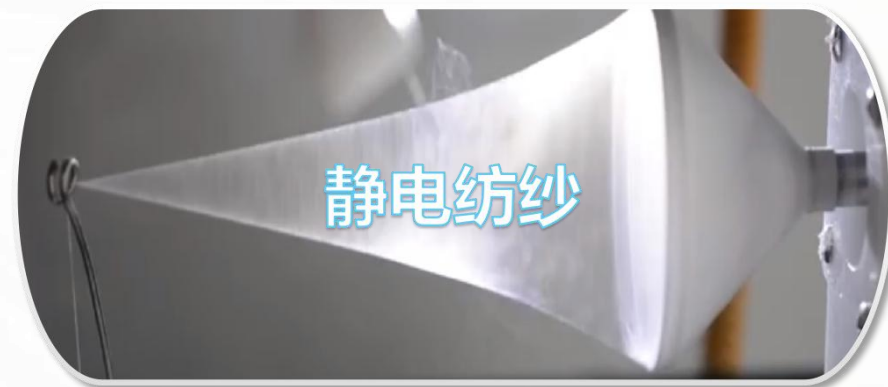
——静电纺丝

1. 静电纺丝与静电纺纱



静电纺丝是**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。

静电纺丝是一种特殊的纤维制造工艺，聚合物溶液或熔体在强电场中进行**喷射纺丝**，使聚合物溶液或熔体带上**高压静电**，当电场足够大时，在电场作用下，聚合物液滴可克服表面张力，针头处的液滴会由球形变为**圆锥形**（即“泰勒锥”），带电的聚合物射流进一步拉伸细化，并从圆锥尖端延展得到纤维细丝，同时弯曲、劈裂，溶剂蒸发或固化，这种方式可以生产出**纳米级直径**的聚合物细丝，进而沉积于基布上形成纳米纤维膜。



静电纺纱是一种**自由端纺纱**方法，纤维在**静电场**作用下伸直、排列，凝聚成自由端纱尾，随加捻器高速回转而加捻成纱。静电纺纱由纤维开松、输送、静电凝聚、自由端加捻、筒子卷绕等工艺过程组成。

与环锭纱比较，静电纱的纤维伸直度较差、结构分层，各层捻度不同、成纱捻度较多、弹性较差、手感较硬，但静电纱的条干较均匀，毛羽和棉结杂质较少，所织织物耐磨性能较好、吸色性好。由于电场罩壳内粘附纤维和输棉管，刺辊壳体内容易钩挂纤维而造成粗节纱疵，是静电纱的一个主要缺点，此外，静电纺纱还存在制成率低、纱疵较多、劳动生产率无显著提高等问题，在投入工业化生产之前尚有待进一步研究。

2. 技术特点

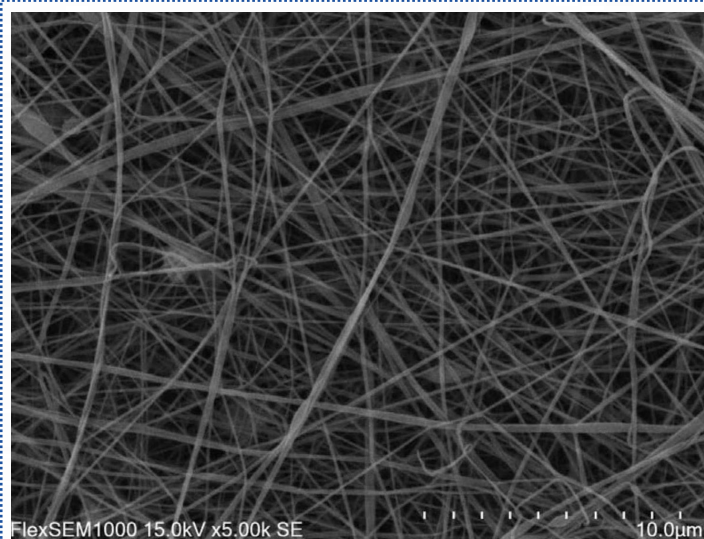
优点

缺点

静电纺丝技术是一种**亚微米、纳米级**纤维的制备技术，它扩展了纤维的功能性。有原材料来源广泛、纤维结构可调性好、制备技术扩展性强、多元技术结合性强、简单、易操作等**优点**，其**缺点**主要有：

1. 静电纺丝难以得到彼此分离的纳米纤维长丝或短纤维；
2. 目前静电纺丝机的产量很低；
3. 静电纺纳米纤维的强度较低。

亚微米纤维

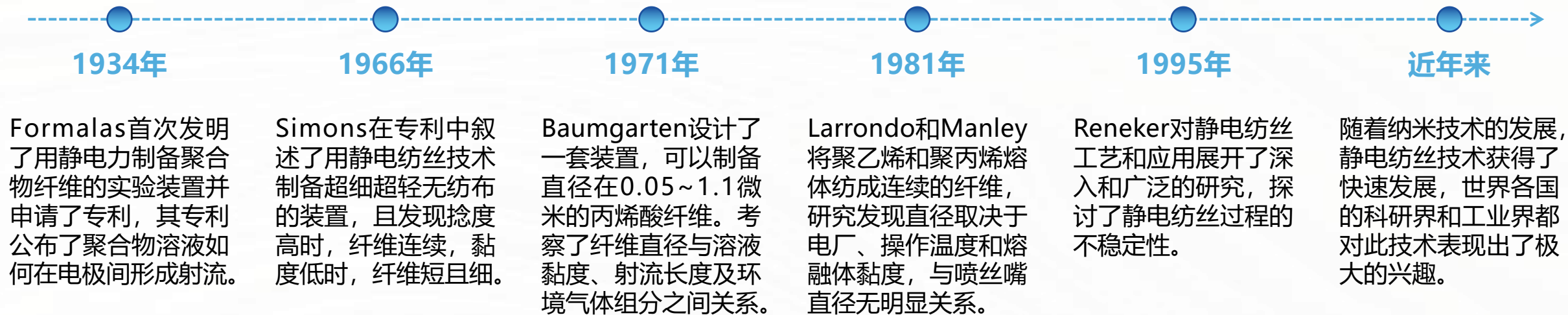


目前所用的传统纤维直径较粗（多大于 $1\mu\text{m}$ ），导致其制品存在**比表面积小、孔径大、孔隙率低**等不足，难以满足高新技术领域对材料应用性能的要求。纤维直径的细化可赋予材料明显的**尺寸效应**和**表面效应**，有望显著提升其应用性能。但当纤维直径细化至 100nm 以下时，**材料产率极低**，难以满足工程化开发的需求。亚微米纤维（ $100\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ）材料不仅可通过纤维聚集使微观小尺寸效应在宏观尺度上充

分发挥，有利于应用性能提升，且该尺度的纤维材料易于实现规模化生产。因此，**亚微米纤维材料**的开发成为解决上述问题的关键。

目前制备亚微米纤维的方法主要包括拉伸法、模板合成法、海岛法、自组装法和静电纺丝法等。其中，静电纺丝是指在高压静电场的作用下，聚合物射流形成-高速拉伸-相分离固化成纤的过程。其具有**原料来源范围广、纤维结构可调性好、制备技术扩展性强、多元技术结合性强**等优势，近年来受到科研人员的高度关注，成为当前高性能纤维制品基础及产业化应用研究的热点。

3. 发展历史



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和纺丝过程中**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**

1

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**

2

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

3

第四阶段主要研究静电纺纤维的**批量化制造**问题。

4

上述四个阶段相互交融，并没有明显的界线。

4. 工艺流程

首先将聚合物溶液或熔体带上几千至上万伏**高压静电**。

带电的聚合物液滴在电场力的作用下在毛细管的Taylor锥顶点被**加速**。

当电场力足够大时，聚合物液滴克服表面张力形成**喷射细流**。

流在喷射过程中溶剂蒸发或固化，最终落在接收装置上，形成类似非织造布状的**纤维毡**。

在静电纺丝过程中，液滴通常具有一定的静电压并处于一个电场当中，因此，当射流从毛细管末端向接收装置运动时，都会出现**加速现象**，从而导致了射流在电场中的拉伸。

装置

静电纺丝的装置主要由**推进泵**、**注射器**、**高压电源**以及**接收装置**组成。其中，高压电源的正极与负极分别与注射器针头和接收装置相连，而接收装置的形式也是多样化的，可以是静止的平面、高速转动的滚筒或者圆盘。纺丝的参数设置、环境条件等对纺丝过程的影响至关重要。

高聚物

目前静电纺丝技术已经可用于几十种不同的高分子聚合物，既包括**聚酯**、**聚酰胺**、**聚乙烯醇**、**聚丙烯腈**等柔性高聚物的静电纺丝，也包括**聚氨酯弹性体**的静电纺丝以及**液晶态的刚性高分子聚对苯二甲酰对苯二胺**等的静电纺丝。

5. 仪器设备

喷丝头与收集板垂直排布的静电纺丝机

喷丝头与收集板垂直排布（立式）的静电纺丝机，主要用于静电纺丝的基础研究

取向排列纳米纤维静电纺丝机

收集取向排列纳米纤维的方法有**高速旋转的收集筒**、**辅助电极/电场**、**铁饼型收集轮**、**收集框**等。

喷丝头与收集板水平排布的静电纺丝机

喷丝头与收集板水平排布的静电纺丝机（卧式）的主件与喷丝头收集板垂直排布的静电纺丝机相同,只是方向不同。

高产量静电纺丝机

一种是使用多喷头来提高纺丝产量的静电纺丝机，称为**转子纺丝机**。另一种是改变纺丝液带电方法的静电纺丝机，如用**电晕放电**或**场发射电子枪**。

各种静电
纺丝设备



6. 影响因素

静电纺丝法制备纳米纤维的影响因素很多，这些因素可分为**纺丝液性质**、**纺丝工艺参数**、**环境参数**。其中主要影响因素包括：

➤ 聚合物溶液浓度

聚合物溶液浓度越高，粘度越大，表面张力越大，而离开喷嘴后液滴分裂能力随表面张力增大而减弱。通常在其它条件恒定时，随着浓度增加，纤维直径增大。

➤ 电场强度

随电场强度增大，高分子静电纺丝液的射流有更大的表面电荷密度，因而有更大的静电斥力。同时，更高的电场强度使射流获得更大的加速度。这两个因素均能引起射流及形成的纤维有更大的拉伸应力，导致有更高的拉伸应变速率，有利于制得更细的纤维。

➤ 毛细管口与收集器之间的距离

聚合物液滴经毛细管口喷出后，在空气中伴随着溶剂挥发，聚合物浓缩固化成纤维，最后被接收器接收。随两者间距离增大，直径变小。

➤ 静电纺丝流体的流动速率

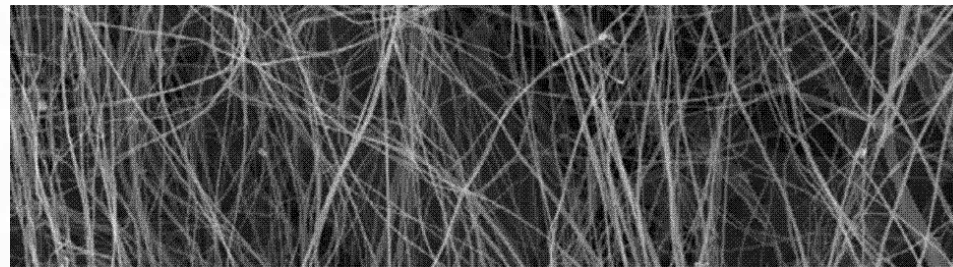
当喷丝头孔径固定时，射流平均速度显然与纤维直径成正比。

➤ 收集器的状态

当使用固定收集器时，纳米纤维呈现随机不规则情形；当使用旋转盘收集器时，纳米纤维呈现平行规则排列。因此，不同设备条件所生成的纤维网膜不同。

表 静电纺丝的影响因素

纺丝液性质	纺丝工艺参数	环境参数
聚合物分子量	施加电压	温度
纺丝液粘度	针头到收集板的距离	湿度
纺丝液浓度	纺丝液流量	纺丝室气流速度
纺丝液电导率		
纺丝液弹性		
纺丝液表面张力		



7. 应用

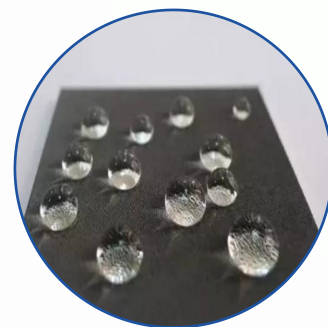
随着纳米技术的发展，静电纺丝作为一种简便有效的可生产纳米纤维的新型加工技术，将在**生物医用材料、过滤及防护、催化、能源、光电、食品工程、化妆品**等领域发挥巨大作用。



在生物医学领域，一些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，能防止机体组织在愈合过程中相互粘连。因此，静电纺丝技术可用在**药物控释**、**创伤修复**、**生物组织工程**等方面，例如可以用静电纺纳米纤维膜制作组织工程支架、组织修复（如血管修复）材料、三维的细胞培养膜、药物控释包裹膜、创伤包敷材料等。



降低纤维直径成为提高纤维滤材过滤性能的一种有效方法，静电纺纤维不仅直径小，而且**孔径小**、**孔隙率高**、**纤维均一性好**，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。例如Yoon使用聚酯非织造布接收聚丙烯腈纳米纤维膜，再用化学的方法在膜上涂上一层亲水、抗水解、水可以渗透的壳聚糖薄膜，解决了纳米纤维膜微孔在过滤时容易淤堵的问题。



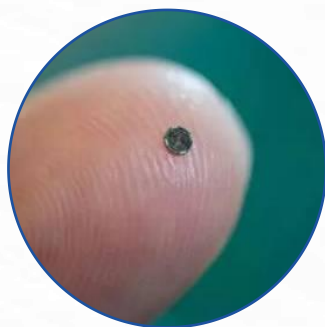
静电纺纤维能够有效调控纤维的精细结构，结合低表面能的物质，可获得具有**超疏水性**的材料，并有望应用于**船舶的外壳**、**输油管道的内壁**、**高层玻璃**、**汽车玻璃**等。但是若要实现在上述自清洁领域的应用，必须提高其**强力**、**耐磨性**以及纤维膜材料与基体材料的**结合牢度**等。例如Zhu以静电纺丝制得聚苯胺/聚苯乙烯复合纳米纤维膜，具有超拒水性能、良好的导电性能、耐酸耐碱性。

7. 应用

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、过滤及防护、催化、能源、光电、食品工程、化妆品**等领域发挥巨大作用。



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。



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，可用于**能源、光电、食品工程**等领域。例如Pedici-ni用聚碳酸酯混入炭黑纺制的静电纺纳米纤维膜做温度传感器，还将生物酶和静电纺纳米纤维膜结合制作生物传感器。Ding将静电纺聚丙烯酸纳米纤维膜敷在水晶微量天平上作为气体传感器。



用静电纺丝技术开发**新型纤维**，其工艺简单、成本低廉，且前途非常广阔。例如Pan由静电纺丝所获二氧化锡纳米纤维可防远紫外光辐射；Shao通过静电纺丝制得氧化镁纳米纤维可制作**纳米电子、光电子、传感器**等的功能元件。利用纳米纤维的低密度、高孔隙度和大的比表面积还可做成**多功能防辐射防护服**。

8.新进展

静电纺丝本来就是一个多学科交叉的技术,目前静电纺丝还和其他方法结合起来制造功能性纳米纤维,学科交叉更加明显。

静电纺丝和凝胶溶胶

Shao等用凝胶溶胶和静电纺丝技术制成聚乙烯醇/醋酸镁纳米纤维。所得纤维在真空中70℃干燥129h,然后以每240℃/h升温到400~800℃,再在需要的温度上煅烧10h,得到直径在50~150nm范围内的氧化镁纳米纤维,其形态和结晶相受到煅烧温度的极大影响。煅烧以后,聚乙烯醇大分子和醋酸根离子被移除,纤维变细。只要煅烧温度足够高,可得到纯氧化镁纳米纤维。**Zhang**等用静电纺丝制得凝胶纳米纤维,并用饱和的戊二醛在室温下使其产生交联来获得拒水及一些热机械性能,以满足生物上应用的要求。

静电纺丝和炭化

静电纺丝法制得聚丙烯腈纳米纤维并预氧化和炭化得到碳纳米纤维。2003年美国Pennsylvania大学**Santiago-Aviles**提出静电纺丝法制备碳纳米纤维的技术,他们将聚丙烯腈和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液混合后纺出的前驱聚丙烯腈单体纤维在真空炉中高温(1273K)分解30min,得到直径在120nm左右高度无序的碳纤维。炭化的不足之处是所得的纳米纤维在预氧化和炭化的过程中难以均匀施加张力;静电纺纳米纤维取向低,强力低,导致炭化后碳纤维的取向和强力也较低。

静电纺丝和后整理

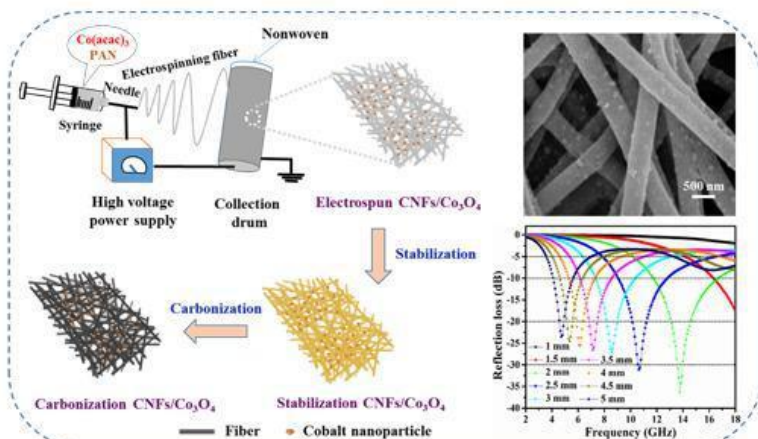
Wong等用静电纺丝制得聚乙烯醇纳米纤维膜并在室温下用金属箔在每平方厘米膜植上带 1.2×10^{16} 个电荷的N⁺。整理后聚乙烯醇纳米纤维上形成了N—C=O和C—N两种功能性基团。整理后纳米纤维直径降低30%到74nm。**Wong**认为离子束整理的时候聚乙烯醇分子因温度升高而产生交联,整理完以后在真空中较长时间的冷却使得纤维内部聚乙烯醇分子结构重组。**Ma**等用静电纺丝制得聚砜纳米纤维膜并通过铈诱发在膜上接枝甲基丙烯酸,其目的是纳米纤维表面上接—COOH、—NH₂这样的活性基团,再用活性基团“绑定”如蛋白质这样的功能基团。

9.研究现状（东华大学）

Co₃O₄/碳复合纳米纤维膜可实现高效电磁波吸收

该研究采用**电纺丝**、**固化**和**碳化相**结合的方法，制备了一种由**柔性纳米碳纤维**和**磁性氧化钴纳米颗粒**组成的新型纳米纤维膜。合成的复合材料在较宽的频率范围内增强了**电磁波的吸收性能**，吸收层厚度较之前报道的磁性复合材料小。所制备的材料具有柔性、易于制造、环保和成本效益高的优点。该研究提供了一种新颖有效的方法，可以在较宽的频率范围内设计出具有实际应用价值的新型电磁波吸收材料。

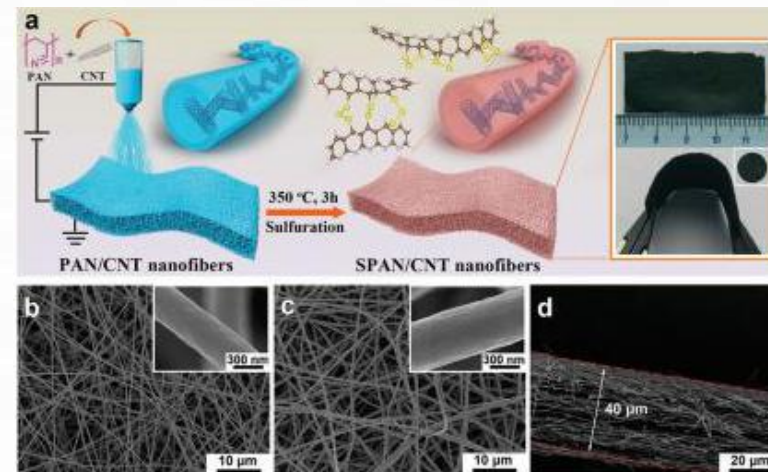
研究团队：东华大学丁彬教授和李召岭副教授团队



静电纺丝构建高兼容性硫化聚丙烯腈电极

该研究以含有PAN和CNTs的N, N-二甲基甲酰胺溶液为原料，采用**静电纺丝技术**与**热处理**相结合的方法，制备了柔性自支撑SPAN/CNT纳米纤维膜，并将其作为锂硫电池的正极材料。此外还研究了其不同电解液中的稳定性、合理的分子结构，并深入探讨了S在SPAN中的电化学反应机制。研究发现，交织在一起的网络被热解成SPAN/CNT纳米纤维不仅能加速电荷转移，而且能提供快速的离子传输通道。

研究团队：东华大学刘天西教授、王丽娜副教授团队

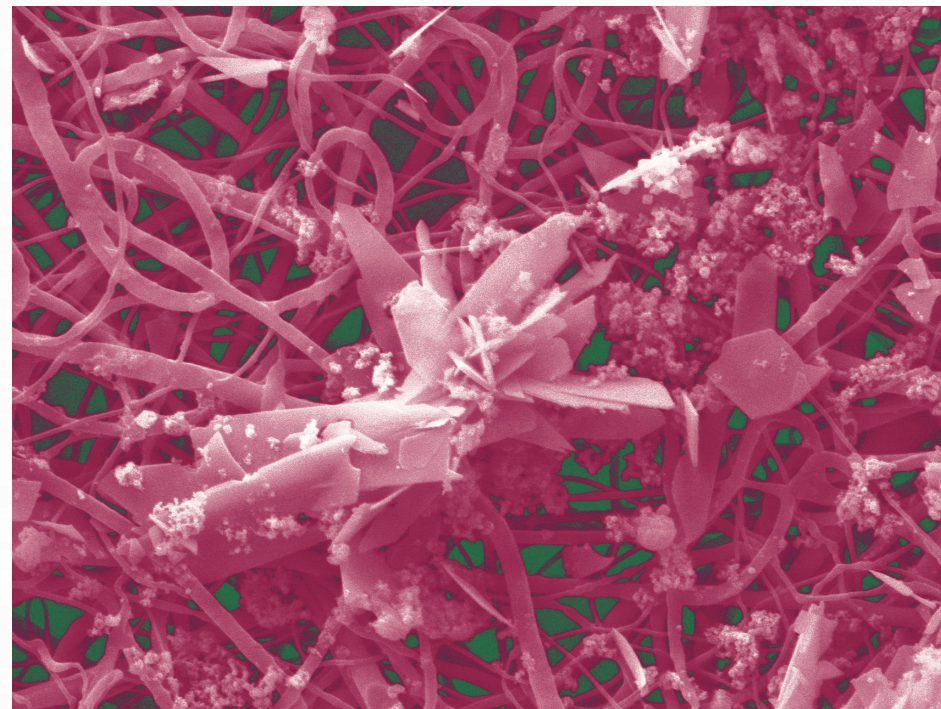


10.总结

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；通过设计不同的收集装置，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。

挑战

- **产业化**：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或者连续的纳米纤维束，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。
- **纳米蛛网**：作为静电纺纳米纤维全新的研究领域-纳米蛛网的研究还在初期阶段，纳米蛛网的形成过程的理论分析和模型建立尚需深入研究。
- **过滤材料**：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。
- **传感、催化**：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。



10.总结

国外高技术企业如德国Freudenberg、美国Donaldson、日本Fuence等公司均拥有制备商业化静电纺纤维产品的核心技术。而我国在静电纺纤维产品开发方面存在企业规模小、零散度大、自主研发能力弱等问题，导致相关产品主要依赖进口。

国内发展

- **研究**：21世纪初，东华大学、同济大学和复旦大学等一批科研院所率先在静电纺丝原料及纺丝工艺参数等方面展开了研究；随后苏州纳米技术与仿生研究所、江南大学、天津工业大学和北京服装学院等也相继开展了相关研究。
- **企业**：21世纪初，国内一些静电纺丝企业逐渐涌现出来并呈现迅速发展的趋势，比较知名的企业包括浙江日出纳米新材料有限公司、江苏宝泽高分子材料股份有限公司、上海东翔纳米科技有限公司、江西先材纳米纤维科技有限公司等。

目前，与静电纺丝相关的科研院所及企业已覆盖全国32个省、市、区，其中超过半数分布在华东地区，尤其以江苏、上海最为集中。此外，华北、东北、华中等地区也有少量相关科研院所及企业分布，但其大多存在科研院所研究不系统，企业分布零散、规模小的问题。

