

## 重点实验室研究进展

## 穿戴新材料 编织大未来 ——东华大学纤维材料改性国家重点实验室

可穿戴智能服饰——当今时尚与科技领域的一次革命性融合，在航空航天、国防军事、智能生活、医疗健康等领域有广阔的应用前景。美国高德纳公司预测，2016年可穿戴智能服饰的市场将达到100亿美元。谷歌、三星、苹果、微软等高科技公司已竞相加入此领域，美国麻省理工学院、佐治亚理工学院、哈佛大学、斯坦福大学、欧洲Hewlett-Packard实验室等都相继在植入式柔性传感器、可穿戴能源装备等方面开展了研究工作。纤维材料改性国家重点实验室（东华大学）（以下简称实验室）是国内可穿戴智能服饰领域研究的开拓者。实验室源于我国第一个化学纤维专业，1992年由国家计委批准筹建，1996年通过国家验收，是我国纺织与材料领域重要的国家级科研基地。实验室面向智能服饰开发了新型可穿戴材料，以实现智能服饰良好的穿着性、洗涤性与耐久性；并在高性能纤维及复合材料、功能纤维与低维材料、环境友好与生物纤维材料3个研究方向取得了丰硕成果。

### 1 可穿戴智能材料研究重要进展

实验室针对可穿戴服饰领域存在的材料功能单一、集成难度大、穿戴实用性差等难题，在以下方面开展了系统研究并获得了重要成果：

**可穿戴驱动材料** 为解决传统柔性驱动材料响应时间长、刺激条件苛刻以及变形后恢复困难等难题，实验室王宏志教授团队通过对新型二维材料——石墨烯进行表面改性以及宏观可控组装得到了一种光/温控自折叠石墨烯折纸。该成果 Altmetric 国际影响力评级为 TOP 5%，并入选了“2015 高分子科学前沿年度新闻”。

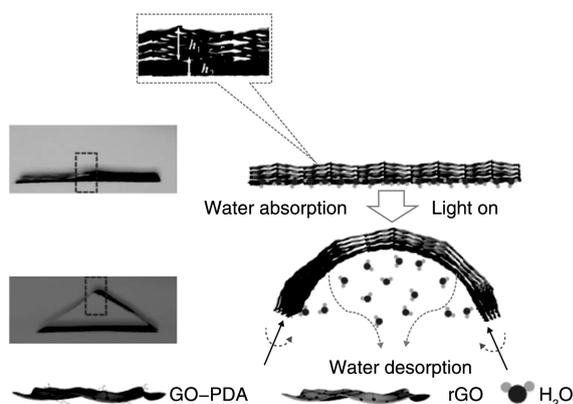


图1 石墨烯折纸机理示意图（GO-PDA：聚多巴胺接枝氧化石墨烯，rGO：还原石墨烯）



图2 Science 官网视频报道了石墨烯柔性驱动研究工作

该研究发现当石墨烯纳米片表面的水分子含量高时其处于舒展状态，当水分子大量从其表面脱附时其形态又变得卷曲。同时由于石墨烯材料能够高效地把光能转变为热能，微弱的热能就可将石墨烯纳米层间的水分子“赶走”。通过对石墨烯“折纸”水分子传输能力的梯度设计，实现了其光控变形的能力。在此基础上通过掩膜法对改性石墨烯“折纸”进行图案化设计，从而使这种新型驱动材料能够从平面的二维状态变化成多种预设定的三维结构。在温度或光控制下，石墨烯“折纸”可以迅速（<1 s）折叠成预设的形状，并且可以行走及转弯。石墨烯“折纸”在室温下合成、在生物友好条件下操作、具有超快速响应等研究成果均为智能驱动材料/器件研究领域的重要突破；其光能-热能-机械能的能量转换效率达到世界领先；基于该“折纸”原理，此类驱动装置的功能具有充分的可设计性，本工作展示了3个实用模型：石墨烯“行走机器人”、石墨烯“机械手”、石墨烯“艺术折纸”。

石墨烯“折纸”这类轻质并且具有柔性的二维材料，对微弱的环境变化非常敏感，由此可以“编辑”其形态，

受控产生形态改变,这使得它们存在多种应用可能性。如在服装领域可用于“变形衣”设计制作,实现服装在腕部、肘部等特定部位的收缩及展开;在军事领域,可以帮助解决士兵“外骨骼系统”机械部件自重过重的问題。此外,在微机器人、太阳能电池板等领域的应用前景也值得期待。

“从折纸艺术获得灵感对材料进行设计,是当前非常热门的领域。”美国康奈尔大学物理学家 I·科恩在 *Nature* 中评述这项工作的理念对实现物质单原子层面的折叠非常重要,如果研究者成功达到这个目的,他们将能利用制造二维材料时已有的基础和經驗,获得多种能够变形的三维材料。来自哈佛大学 Wyss 研究所的物理学家 L·西尔弗伯格表示:“这项工作有两点令人印象非常深刻,一是大多数自折叠材料需要几分钟到几个小时来实现折叠,而现在在每件事只需要几秒钟;二是大多数材料在折叠时都是一个‘连续过程’,而现在的材料能够选择性地折叠与展开。”他认为,“这种自折叠能力打开了一个完整的材料折纸世界,从智能弹簧到振翅机器,再到石墨烯。”

**低能耗变色织物** 服装或织物的智能变色是可穿戴服饰领域令人关注的新兴研究方向。实验室利用电场力、磁场力、毛细管力等多种组装手段,通过无机材料的低维化,设计了基于光子晶体自组装技术的无能耗、全可见光色系的结构变色纤维,以及基于无极变色材料的低能耗电致变色纤维。

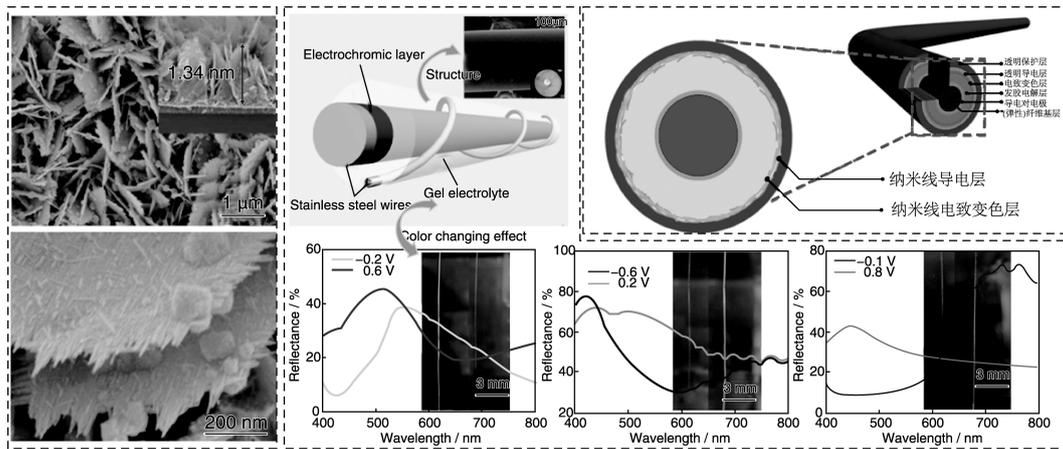


图 3 电致变色纤维: 纳米线导电层、纳米线变色层、凝胶电解质构成柔性纤维状核壳结构, 在人体安全电压下, 纤维颜色可变红黄绿三元色

实验室利用毛细管中的微空间,控制蒸发结晶过程中的驱动力,降低晶体缺陷,在玻璃纤维表面获得了面心立方排布、长程有序的  $\text{SiO}_2$  光子晶体层;利用电泳沉积方法,通过环形电场的作用,将组装时间从几十分钟降到几十秒的级别;将  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  核壳结构胶体球分散在高分子单体中,在外磁场的诱导下,磁性颗粒沿着磁力线方向有序排列,形成磁响应的液体布拉格反射器,可以获得快速显色且牢固附着的结构变色纤维。利用一种双电极螺旋缠绕结构,将传统的电致变色器件以纤维的形式呈现出来,制备出的电致变色纤维实现了在裸眼条件下可见的红绿蓝三基色以及与其他颜色直接快速变换。该纤维在具备很好的柔性及结构稳定性的同时,其颜色的变化只需要很小的电压 ( $\leq 3\text{ V}$ ) 就能驱动。同时,通过设计  $\text{WO}_3$ 、 $\text{NiO}$  等变色材料的微观结构,调控结晶性能,在保持其良好变色性能的同时,能够使脆性的无机材料具有一定的柔韧性,显著提高了变色稳定性和循环次数。

**可穿戴传感器——电子皮肤** 构建具有皮肤功能的、可产生“触觉”的电子系统(电子皮肤),将推动可穿戴服饰以及人工智能技术的发展。实验室首次提出了基于石墨烯热电转化特性的新型电子皮肤传感原理,并制备了具有空间分辨能力的无源压敏/温敏石墨烯电子皮肤。模拟了人类利用皮肤通过肢体接触与他人进行情感交流的行为,因而有望作为一种新型的人造电子皮肤服务于未来机器人、义肢使用者和可穿戴设备。

**可穿戴能源管理方案——纤维形态超级电容器** 柔性和纤维形态的能量管理器件是解决可穿戴装备能源供给的主流方案。实验室突破了现有无机纤维状器件不具伸展性的瓶颈,可控地构筑了具有多种微观结构的石墨烯纤维,并使其拉伸应变高达 85%,12 倍于已报道的其他石墨烯纤维材料。基于此类石墨烯纤维设计的固态超级电容器具有高的比电容与循环稳定性,并且能被编织在织物中稳定使用,是一种理想的可穿戴纤维基储能器件。

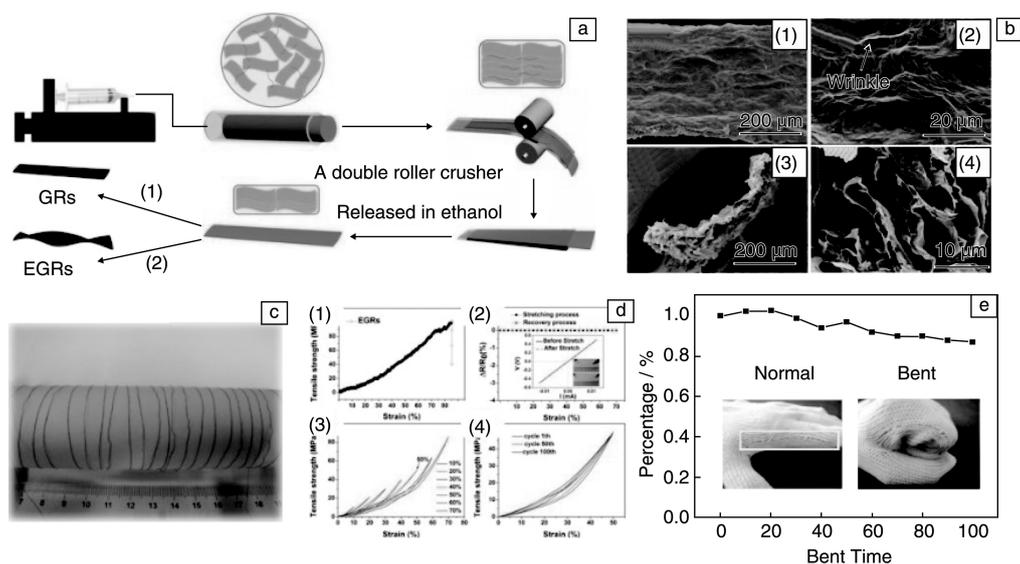


图4 弹性石墨烯纤维超级电容器: (a) 石墨烯纤维电极的纺丝制备方法, (b) 石墨烯纤维的SEM照片, (c) 石墨烯纤维的数码照片, 展示其良好的柔性及连续纺丝能力, (d) 石墨烯纤维电极的弹性测试, (e) 弹性石墨烯纤维超级电容器的拉伸性能

## 2 高性能纤维与复合材料进展

**一种高效制备聚酰亚胺纤维的方法** 实验室张清华教授团队发明了一种高效制备聚酰亚胺高性能纤维的方法。该方法采用干法纺丝设备直接制备聚酰亚胺纤维, 主要包括聚合物合成、高温纺丝成形及后处理等工序。通过在聚合物溶液中加入合适的环化剂, 当聚酰胺酸溶液细流在高温纺丝甬道中通过时, 聚合物前驱体溶液可直接快速转变为结构稳定的聚酰亚胺固态纤维, 减少了环化过程, 有利于纤维的后拉伸, 提高了纤维的力学性能。同时, 由于前期进行了部分化学环化反应, 纺丝原液的稳定性提高, 而且通过提高干法纺丝温度, 部分环化反应步骤在纺丝成形过程中进行, 减少了后续单独环化工序和设备, 大大提高了生产效率。利用该发明制备的聚酰亚胺纤维可广泛应用于复合材料增强纤维、电缆增强芯、车船缆绳以及高温或放射性物质的过滤材质中。

**低成本碳纤维的制备** 实验室余木火教授团队对增塑熔纺聚丙烯腈(PAN)原丝的结构进行了系统分析, 结果表明: 增塑熔纺PAN纤维具有部分环化结构, 有利于减少预氧化过程的环化放热及控制。通过研究预氧化工艺参数与预氧丝结构、组成的关系, 优化了增塑熔纺PAN原丝的预氧化工艺, 得到的增塑熔纺PAN预氧丝不仅表面光滑、径向结构均一、内外反应充分, 无明显的皮芯结构和孔洞, 而且相对环化率、芳构化指数等与商品化预氧丝接近。

## 3 功能纤维与低维材料进展

**新型共聚酯MCDP连续聚合、纺丝及染整技术** 实验室顾利霞教授团队发明了基于空间位阻和染色高效协调改性的新型共聚酯, 简称MCDP。设计了间苯二甲酸乙二醇酯磺酸钠(SIP)为第三单体、小分子2-甲基-1,3-丙二醇(MPD)为第四单体的新型共聚酯大分子结构, 由于SIP与MPD的间位效应, 在低含量SIP和MDP时实现聚酯的高效改性, 提高了共聚酯可纺性; 无定型区含量增加、染料富集, 不仅使纤维常压易染, 还具有天然纤维的柔软性, 提高了抗起毛起球性和色牢度。设计了多层次强化混合装置、液位自控和线检测组合技术, 解决了单体分散不均的难题, 首次实现了在10万t/a大容量连续聚合装置上稳定生产改性聚酯MCDP。攻克了MCDP大容量连续聚合、熔体直纺短纤和高速纺长丝关键技术, 生产了细旦、超细旦、潜在卷曲、地毯用BCF等纤维, 创建了MCDP纺织品深染易染, 中、浅色匀染, 松弛低温湿热定型等新工艺。开发了集柔软、高染色牢度和抗起毛起球性于一体的6大类舒适性面料和印花地毯。该项目获2013年度上海市技术发明奖一等奖, 2014年度国家技术发明奖二等奖。应用本项目技术建立了聚合、纺丝、织造、印染、服装产业链, 取得了显著的经济和社会效益。

**高品质差别化功能性 PA6 纤维制备关键技术** 实验室朱美芳教授团队将有机-无机纳米杂化和原位聚合技术引入到 PA6 功能纤维的制备中,发明了功能组分成盐处理与原位聚合、无定型纳米材料表面包覆与复配有机偶联剂表面杂化、高异形度喷丝板设计及异形纺丝等技术,成功开发了全消光、细旦、凉感、阻燃、抗菌等差别化功能性 PA6 纤维,分别在国内 20 余家企业得到推广,应用于运动休闲、安全防护和军需用纺织品等。项目具有显著创新性和应用示范性,获得 2015 年中国纺织工业联合会科技进步一等奖。

**用于 CT/MR 双模态靶向肿瘤成像的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  复合纳米颗粒** 实验室史向阳教授团队利用树状大分子的多重独特性质制备了叶酸靶向的、 $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的摩尔比可控的、具有良好细胞相容性的  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  复合纳米颗粒。研究表明,利用树状大分子做模板可在其内部包裹合成纳米金颗粒;在包裹纳米金的树状大分子外围氨基上可以修饰靶向分子叶酸,用于识别高叶酸受体表达的肿瘤细胞;借助于树状大分子的表面氨基,可将树状大分子包裹的纳米金颗粒通过层层自组装的方法修饰在纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒的表面;还可利用树状大分子包裹的纳米金颗粒为晶种,通过树状大分子的表面氨基和内部叔氨基静电结合金酸根离子,原位还原金酸根离子进而在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒表面合成纳米金壳层结构;通过改变金酸根离子结合和原位还原的次数可有效调控纳米金在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒表面的含量。另外,还发现通过对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒表面高分子和树状大分子的组装层进行交联可以提高复合纳米颗粒的稳定性;通过对最外层树状大分子的表面剩余氨基乙酰化,可以提高复合纳米颗粒的细胞相容性。最终制备的纳米颗粒具备优化的  $\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  摩尔比,因而具备优化的 X-射线衰减效应和 T2 弛豫性能,可用于动物体内肿瘤模型的靶向 CT/MR 双模态成像诊断。该研究成果被 MaterialsViews China 网站以《用于 CT/MR 双模态靶向肿瘤成像的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$  复合纳米颗粒》为题进行了专题新闻报道。

#### 4 环境友好和生物纤维材料进展

**喂食法制备超强天然功能蚕丝** 实验室张耀鹏教授团队通过对家蚕喂食含  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的人工饲料,成功制备了力学性能显著增强,且抗紫外能力明显改善的天然蚕丝。相比于传统的后处理改性法或再生溶液纺丝法,该添食育蚕法成本低、易操作,且绿色环保可持续,对大规模制备高性能动物丝有重要意义。利用家蚕自身的吸收转化将纳米粒子与丝素蛋白结合,虽然大部分的  $\text{TiO}_2$  被家蚕排泄出体外,但少量的纳米  $\text{TiO}_2$  仍可结合进入蚕丝。当  $\text{TiO}_2$  的添食浓度为 1% 时,所得蚕丝脱胶后含有 0.005 wt% 的钛元素,改性蚕丝的断裂强度为  $548 \pm 33$  MPa,断裂伸长率为  $16.7 \pm 0.8\%$ ,分别比未改性蚕丝平均增加了 39.2% 和 8.9%。经过紫外光照射 3 h 之后,改性蚕丝的断裂强度仅下降了 15.9%,而未改性的蚕丝下降了 52.9%,说明改性蚕丝的抗紫外能力也有明显增强。2015 年该工作发表后即被美国 *Chemical & Engineering News* 以“Worms With A  $\text{TiO}_2$  Diet Spin Superstrong Silk”为题报道(第 39 卷 37 期,26 页)。

**纳米纤维覆膜支架治愈动脉瘤** 实验室莫秀梅教授团队发明了动态水流静电纺纳米纱的新方法,率先纺出胶原蛋白-P (LLA-CL) 复合纳米纱膜。实验结果表明,该纳米纱的力学性能与纳米纤维相当,孔径大于纳米纤维,孔隙率高于纳米纤维,细胞可以三维地从纳米纱膜的一侧长入另一侧,克服了纳米纤维结构致密不利于细胞三维增殖的缺点,因此特别适合于作为组织工程支架。该纳米纱支架已成功地应用于大鼠背部异位成肌腱及兔子腓腱的再生。实验室在静电纺纳米纤维用于组织再生上的研究处于国际领先地位,研究论文的发表数量在纳米纤维领域中世界排名第 4。

**仿生制备的神经植入电子器件材料** 实验室朱波教授团队仿生制备了具备神经选择性连接的导电高分子,以用于制备神经假体、神经再生器件等神经植入电子器件。通过在聚 3,4-乙撑二氧噻吩 (PEDOT) 导电高分子上模仿细胞膜富集表达抗非特异性蛋白/细胞吸附的两性离子,同时引入神经靶向配体和蛋白,实现对神经细胞的选择性连接,有望显著降低组织反应;在此基础上,引入电刺激响应性耦合官能团,在保证器件与神经细胞选择性连接的前提下,实现其电响应关闭功能,有利于器件再植入时非损伤性移除旧电极。该研究通过复合神经靶向和电刺激开关的技术途径,为解决神经电子器件的长期稳定性和非损伤性移除问题提供一个极具潜力的新方向。

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室 陈丽芸 侯成义)