从炼学科方向 汇聚科研人才 ──东华大学纤维材料改性国家重点实验室

东华大学纤维材料改性国家重点实验室是我国材料和纺织领域重要的国家级科研基地,目前设有高性能纤维与复合材料、功能化纤维与低维材料、环境友好和生物纤维材料3个研究方向。其中在超高分子量聚乙烯的分子链缠结解离、高倍拉伸取向等基础研究上,攻克了高强高模量聚乙烯纤维制备关键技术和工程集成,打破了欧美技术封锁,使我国成为世界上3个拥有该项技术的国家之一,产量占全球30%;同时建立了军警用防弹衣制品的完整产业链,已正式列装中国人民解放军,并在神舟载人工程等国防重大项目中得到应用。由朱美芳教授领衔的"蒙泰"课题组,提出了高聚物/无机功能纳米材料复合体系结构控制及其纤维成型新理论,突破了纳米复合树脂及功能纤维成型专有技术;建立了成纤高聚物/高聚物复合体系中刚性分散相一维纳米尺度结构控制和细旦化纤维成型新理论,攻克了细旦PP纤维不易染色、且难以功能化的技术"瓶颈",使我国的PP纤维新方法新品种研究开发在国际上占有一席之地。近年来,通过凝炼学科方向,汇聚科研人才,严格规范管理,广泛开展交流与合作,纤维材料改性国家重点实验室(以下简称实验室)取得了显著的创新成果。

1 高性能纤维与复合材料研究成果

实验室围绕有机和无机高性能纤维制备过程中的共性基础科学问题,通过研究刚性链(如聚芳酰胺、聚苯并恶唑、聚苯硫醚、聚酰亚胺)和柔性链大分子(聚乙烯、聚丙烯腈)结构调控、复杂多相体系的聚合反应规律、纤维成形过程中的结构演变规律等,阐明了高性能纤维成形机理,开发了超高分子量聚乙烯纤维、芳纶、碳纤维等高性能纤维稳定制备的工程化技术,并结合高性能纤维复合材料的表面和界面、纺织复合材料的结构设计等基础研究,设计开发了纤维增强轻质复合材料。

芳香族聚酰胺聚合、纺丝关键技术研究与工程化 系统研究了间位芳香族聚酰胺纤维(间位芳纶)成型过程中应力场及传热传质场分布机制等科学问题,攻克了间位芳纶异形纤维成型技术、沉析纤维及间位芳纶绝缘纸产业化制备技术、间位芳纶有色纤维成型技术等,建立了间位芳纶及其沉析纤维和绝缘纸示范生产线,形成了6000 t/a聚合、5000 t/a纤维和1000 t/a绝缘纸的生产能力,使我国成为全球第二大间位芳纶及其绝缘纸生产国;攻克了对位芳香族聚酰胺纤维(对位芳纶)聚合反应过程单体反应活性高、反应放热大、传质和传热困难等技术难题,成功实现了聚合体连续制备过程的多重调控,建立了1000 t/a对位芳纶生产线。



间位芳纶色丝



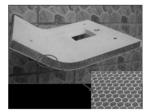
消防服



消防服防火演示



间位芳纶纸



飞机机舱隔板

间位芳纶及耐高温绝缘纸产业化

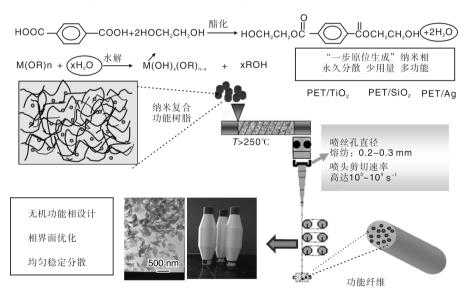
碳纤维基础研究和工程化 采用氢键解离剂破坏纤维素的氢键和结晶,使葡萄糖结构单元可控裂解,从而提高了碳收率及生产稳定性,其工程化技术取得新突破,其中航天级高纯粘胶基碳纤维的性能进一步优化,产能扩大10倍,已向 XX、XX 系列战略导弹等国防重大项目提供稳定合格的产品。针对丙烯腈共聚物纺丝液的不稳定性、原丝的缺陷形成机制、氧化碳化过程结构控制、碳纤维生产的多点控制及耦合等方面,研发了大容积聚合反应连续精密控温、凝胶化纺丝、热氧稳定化中原丝形态结构控制等技术,构建了基于不完全信息的神经网络集成优化模型和智能协同控制系统,形成原丝 5 000t/a,碳丝 2 000t/a 的生产能力,产品占国内市场份额 75%以上。低成本碳纤维研究方面,研发了增塑熔体纺丝制备碳纤维原丝新技术,纺丝速度高达 500~900 m/min,实验室样品原丝强度达 7.3 cN/dtex,为碳纤维的低成本化打下良好基础,申请了 160 个国家的专利优先权(PCT)。

战略性高性能纤维制备关键技术研究 为满足超音速近空间飞行器、登月计划、大型飞机等国家重大专项对具有重要战略意义的新型高性能纤维的需求,实验室组织力量集中开展了系列研究,突破了相关高性能纤维制备的关键技术,包括硅硼氮高温透波陶瓷纤维、超高温硼化锆纤维、氧化锆纤维、氧化铝纤维、高性能碳纤维、聚酰亚胺纤维、PBO 纤维、高性能芳杂环纤维、芳香族聚酯纤维、聚苯硫醚纤维等。研发工作已实施工程化,正在建设1000 t级聚酰亚胺纤维生产线、100 t级低成本碳纤维原丝工程试验线、PBO 纤维实验生产线、硅硼氮高温透波纤维和超高温硼化锆纤维批量制备工程线等。

高性能纤维增强复合材料研究 实验室与中国商用飞机有限公司、奇瑞汽车等企业合作,开展民用航空复合材料关键原材料、关键成型技术、汽车轻量化复合材料制备技术等方面的研究开发。在无机复合材料制备方面,提出了温度分离产生动力学窗口的概念,建立了 SPS 原位反应烧结制备致密化纤维增强纳米复合材料的新方法。

2 功能纤维与低维材料研究成果

为了重点研究具有光、电、生物等功能的纤维材料及其在能源、信息、环境等领域的应用,实验室分别组建了纳米纤维、纳米器件、有机无机杂化材料、中空纤维膜材料、高分子凝胶与微球等研究团队,围绕量大面广的通用纤维材料的多功能和仿真超真化,开展了纤维用功能材料的制备新原理与新技术、功能材料与聚合物界面与表面控制、纳米复合功能纤维、纳米尺度纤维及低维功能材料制备新方法等研究。采用纳米结构设计与调控功能纤维与低维材料的前沿科学问题,与10余家行业龙头企业建立了联合研发基地或联合研究中心。



纳米无机相制备与聚酯纤维功能化

通用纤维分子结构设计与功能改性 针对通用聚酯进行大容量聚酯差别化、高品质化研究,建立了广义熔融纺 丝唯象模型与三维纺丝动力学模型,并成功应用于聚酯龙头企业。在系列功能性差别化聚酰胺 6 纤维的研究与产业 化方面,形成了聚合工艺、纺丝工程、共混技术、功能性有机/无机组分设计筛选和表面修饰处理、纺丝组件设计加工、纺丝和聚合装置调整再设计等技术的系统集成创新,在抗菌、抗静电、阻燃、全消光、细旦、超细旦、异形等方面拥有自主知识产权。

聚合物基纳米复合材料的分子设计、凝聚态结构调控及其纤维成型 通过高分子化学结构设计,结合纤维成型过程中凝聚态结构演变与调控,构筑了具有可控结构、成纤性能优良的聚合物基纳米复合材料。采用原位生成技术和溶胶原位技术合成了钛系化合物/PET 功能纳米复合材料,解决了纳米粒子在高粘度熔体中的均匀分散性及 PET 基树脂的成型加工性能,成功制备了纳米稀土/有机功能杂化材料,实现了聚合物基杂化材料的功能组装及其纤维细旦化和多功能化的有机统一,相关成果在全国 20 多家企业得到成功应用。通过共混和熔融纺丝工艺控制,调控共混纤维中"基质 - 原纤"结构,形成类似竹材中竹纤维非均匀分布的仿生结构,即"梯度相结构",提出了相应的微纤状分散相在不均匀拉伸流场中的迁移机理,并成功应用于聚丙烯(PP)纤维的细旦、可染、功能化生产。

纳米纤维及其膜材料的可控制备与功能化 基于不同于传统静电纺丝的"静电喷网"技术,从电流体力学建模与

求解出发,通过对聚合物在电场中的凝聚态结构演变过程进行探索与调控,制备出一种新型二维"纳米蛛网"纤维膜材料,并探索了其在超精细病毒过滤及有害物质传感监测领域的应用。通过湿法纺丝和刻蚀,实现了纤维表面形态的多尺度调控;提出了垂溶法制备高通量纳米纤维基复合滤膜新方法,解决了其制备过程中铸膜液容易下渗和选择层厚度控制难的两大难点。进一步研究了多级结构纳米纤维的可控制备、结构与宏微观性能、功能化复合,为其在光电材料、生物医学、环境科学等领域的应用奠定了基础。

低维纳米材料与纳米结构的可控制备 通过在线加工和原位操纵技术,系统研究了低维纳米材料的精确移动、分割和焊接过程,成功构筑了多种纳米温度计和热驱动纳米开关;研制了 CuS 超结构和 Cu9S5 纳米片,作为新型光热转换材料,可在 0.51 W/cm²的 980 nm 激光功率照射下,有效杀死肿瘤细胞,为癌症治疗开辟了新途径;开发了纤维状可编制半导体太阳能电池,在弯曲、旋转和老化处理后,可保持较好的转换效率稳定性;首次设计并构筑了 980 nm 激光驱动纳米发电机,可在 1~6 mm 厚的生物组织覆盖下有效发电,输出功率足够驱动纳米机器人等器件;以碳纳米管及磁性石墨烯等无机纳米材料作为交联剂,利用微流体技术聚合得到碳纳米材料/聚异丙基丙烯酰胺复合微凝胶,其可作为微通道内非接触式智能开关。

有机 - 无机杂化纳米材料结构设计与功能化复合 基于无机团簇结构构筑、有机/无机多相界面优化,提出无机填料表面基团键合作用的原理和杂化技术路线,建立新型无机团簇结构、生物活性杂化填料的制备技术。所研发的二氧化硅纳米团簇材料和新型羟基磷灰石晶须活性杂化填料应用于齿科修复复合树脂,有效改善、提高了材料的综合性能。将无机纳米颗粒(POSS)引入到方酸菁光学分子中,克服分子间的电荷转移,限制了有机光学分子的有效堆积,制备出光学性能优越、稳定性高、抗聚集效应强的近红外吸收杂化材料。制备了高效双光子发光可降解生物支架影像材料、石墨烯/聚苯胺杂化热电材料、聚氨酯(PU)基电子传感纤维等功能材料,为纺织新材料的开发及其应用提供了支撑。

3 环境友好与生物纤维材料研究成果

基于生物质纤维可再生和环境友好的特质,围绕石油资源替代、环境友好等可持续发展战略,开展纤维素、生物聚酯、海洋生物质等生物纤维的高效绿色制备新途径、新方法研究。研究生物基大分子的相互作用对纤维成形的影响机制,设计开发新溶剂体系,调控生物基纤维成形过程中的聚集态结构,开发清洁化加工和仿生纺丝等新技术。

纤维素纤维高效绿色制备新技术 利用我国资源丰富的竹材为原料,制备高舒适性的纤维,形成了具有自主知识产权的竹浆纤维及其制品的系统集成技术,解决了竹浆纤维制备与应用过程中竹浆粕灰分含量高、竹浆纤维强度低等突出技术难题,实现了竹浆纤维在服装和家纺领域的产业化应用。采用溶剂法清洁化生产工艺生产新型纤维素纤维,建成了具有自主知识产权的 1 000 t/a 规模 Lyocell 纤维国产化线,并开发了离子液体法制备再生纤维素纤维的技术; 开发了利用生物合成技术制备细菌纤维素的技术,并与企业联合建立了生产线。

生物基二元醇制备新技术及其聚酯纤维产业化 实验室与长春大成集团合作,开展生物基二元醇制备新技术研究,建立了具有自主知识产权的新路线,并成功实现了 20 万吨级生物基二元醇的产业化;开发了生物基丙二醇、乙二醇及不饱和树脂原料,分别生产了 20 余万吨的生物基二元醇以及 50 余万吨不饱和树脂产品,实现了用生物资源制备聚对苯二甲酸多组分二元醇酯(PDT)纤维和不饱和树脂的产业化,发展了生物化工路线直接制备混合多元醇及其制品的新途径,成为一条不同于美国杜邦公司的,具有自身特色、低成本、性能优良、直接制备终端生物产品的路线。

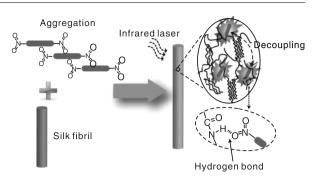
生物质来源单体及聚合物的设计与制备 开展了聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)等半生物质聚酯和聚乳酸(PLA)、3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸共聚酯(PHBV)、聚丁二酸酯(PBS)等全生物质聚酯相关的一系列攻关研究。率先实现了PTT聚合国产化,掌握了2万t/aPTT连续聚合工程技术,形成了PTT聚合、纺丝、织造染整及面料制品的产业链。设计合成了低分子量的两端均为羟端基的PHBV大分子单体(PHBV-diol),并以此为硬段,改变软段结构,成功合成了PHBV-b-PEG和PHBV-b-PCL多嵌段共聚物,为实现PHBV纤维的高性能化和功能化建立了理论基础。

生物质材料聚集态结构构筑与组织工程应用研究 实验室通过研究生物质纤维的仿生成型新技术,构筑生物质材料的聚集态结构,提高生物质纤维的综合性能,并开展了在生物医用领域的应用。模仿蜘蛛和蚕成丝方式,形成有序排列的分子链间的氢键(β -折叠),进而组装为 β -片层结构,使人造动物丝蛋白纤维的断裂强度比初生人造丝提高 10 倍,断裂伸长率显著增加,各项力学性能指标均超过天然蚕丝。开发了电纺丝几丁糖复合纳米纤维、膜、

管和可注射温敏性羟丁基几丁糖,研制了仿生组织工程支架 材料和可注射的组织工程支架材料,实现了几丁糖医用制品 的产业化。

4 实验室学术成果

近5年来,实验室实现了24h预约开放,共承担"973" 计划项目和课题、"863"计划重大重点项目、国家科技支撑 计划、国家自然基金重大重点研究项目、国家杰出青年基 金、省市部级和国际合作及企业合作项目等900余项。自 2008年以来,共获得国家、省部级科技进步和技术发明项 36项,其中国家科技进步二等奖6项、省(部)级技术发明



蚕丝纤维的双光子荧光显影特性

和科技进步一等奖 11 项(其中省市级一等奖 5 项)、二等奖 16 项等;发表学术研究论文 2 000 余篇,其中 SCI 论文 900 余篇。授权中国专利 600 余件;专利实施和转让 50 余件;出版著作 20 余部。

链接:

"蒙泰"课题组专注纤维材料成型研究,由纤维材料专家陈彦模教授(美国麻省大学访问学者、上海市科技精英)于1991年创立。朱美芳1989年硕士毕业后,协助陈彦模、张瑜老师开展了聚丙烯(PP)纤维的细旦化、高速化、有色化和可染化制备的物理机制以及加工新方法新技术研究,成功实施了细旦聚丙烯纤维(取名"蒙泰丝")的产业化。为此,课题组定名为"蒙泰"课题组。目前主要研究方向包括:成纤用新型高分子材料的分子设计、凝聚态结构调控及其纤维成型;纳米纤维和低维纳米材料的结构可控制备以及功能化复合;有机/无机杂化纳米复合智能水凝胶的设计及应答机制等。

1997年~1999年,受教育部和纤维材料改性国家重点实验室选派,朱美芳赴德国德累斯顿工业大学攻读博士 学位(联合培养),专攻有机纳米材料的制备、有机/无机纳米复合材料的结构设计与合成。2001年始,通过选送多 名青年骨干赴美国阿克隆大学、德国德累斯顿工业大学、日本京都纤维工业大学等国外知名高校进修;引进香港科 技大学、纽约州立大学石溪分校、美国明尼苏达大学和新加坡国立大学等多名博士后,进一步提升了团队在高分子 基础科学和聚合物纤维成型理论方面的研究水平,形成了以朱美芳教授为学术带头人的学科背景交叉、集基础研究 和应用开发为一体的研究团队,入选2012年"教育部创新团队"和2010年"上海市首批高校知识服务试点团队"。 主要学术与创新成果有:①纳米无机相的设计构筑与通用纤维功能化 提出了高聚物/功能无机纳米材料复合体系 结构控制及其纤维成型新理论、突破了纳米复合树脂及功能纤维成型专有技术、实现了其短流程、低成本、高效能 工程化生产, 共开发了3大类12个系列的纳米复合功能纤维及制品。②聚丙烯(PP)纤维细旦、可染、功能一体化 建立了成纤高聚物/高聚物复合体系中刚性分散相一维纳米尺度结构控制和细旦化纤维成型新理论,攻克了细旦 PP 纤维不易染色、且难以功能化的技术"瓶颈", 开发了 2 大类 6 个系列产品。③高分子纳米纤维结构设计与性能 调控 揭示了"串珠"结构演变规律与纳米纤维静电成型机制,实现了生物聚酯(PHBV)从亲水到超疏水表面的直接 构筑;首次采用针尖法"自集束"获得高度规则化排列的连续纳米纤维束,为静电纺纳米纤维的高性能化、高度规则 化制备提供了一个简便的新方法;通过湿法纺丝和溶剂刻蚀方法,实现了静电纺纤维表面形态的多尺度调控,获得 了超高比表面的功能纳米纤维亲和膜,有望在水和空气处理以及生物医学方面得到应用。④智能纤维用纳米复合水 凝胶(NC gel)的结构设计和性能调控新机制 阐明了纳米复合水凝胶(NC gel)的形成机制和增强机理,通过对凝胶 网络结构的设计及调控,制备了高力学性能及可控溶胀行为的 NC gel;发现并阐明了纳米复合水凝胶网络中高分子 链与无机粘土片间非共价键的键联机制:实现了新型有机微球纳米复合水凝胶的可控快速制备和功能性构筑:提出 了凝胶网络中的多重交联作用,为进一步构筑具有优异力学性能的功能性水凝胶提供了简单而有效的方法。

课题组先后承担国家技术创新项目、"十五"国家科技攻关项目等 60 余项。已培养毕业博士研究生 40 余人、硕士研究生 150 余人,目前在读研究生 70 余人。在《Advanced Materials》、《Macromolecules》等国内外期刊发表 SCI 论文 200 余篇,授权国家发明专利 110 余项(其中实施转让 20 余项)。获得国家科技进步二等奖 1 项,上海市科技进步一等奖、教育部技术发明一等奖、中国纺织工业联合会科学技术一等奖、中国材料研究学会科学技术一等奖、上海教学成果一等奖等省部级奖励 10 余项。

(纤维材料改性国家重点实验室 毛宇辰)