

http://pmse.scu.edu.cn

无针式静电纺丝技术宏量制备微纳米纤维研究进展

魏亮^{1,2}, 程雪^{1,2}, 杨金平^{1,2}, 曹雪华^{1,2}, 孙润军^{1,2}, 董洁^{1,2}

(1. 西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048; 2. 西安工程大学 功能性纺织材料及制品教育部重点实验室, 陕西 西安 710048)

摘要: 随着纺织工业技术的进步与发展, 传统纺织纤维原料已不能满足功能性纺织品生成加工的基本要求。超细纤维研究开发成为纺织纤维原材料的研究热点之一。静电纺丝技术是制备纳米纤维方便快捷和行之有效的办法, 受到众多研究人员的广泛关注。然而, 目前传统单针头静电纺丝由于产量低、针头易堵塞和不易清理的缺点而严重限制了纳米纤维的规模化生成与应用。基于此, 文中从实现静电纺丝纳米纤维规模化制备角度系统综述了无针式静电纺丝喷头及纺丝技术的研究进展。首先介绍了无针式静电纺丝技术发展历程和基本原理, 其次, 对现有无针式静电纺丝喷头的喷头结构、纺丝原理和纺丝效率进行了总结和分析。最后, 对目前纳米纤维规模化制备发展现状进行了评述, 同时提出了无针式静电纺丝技术规模化制备纳米纤维的发展方向和建议。

关键词: 静电纺丝; 无针式; 喷头; 微纳米纤维; 宏量

中图分类号: TQ340.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2024)12-0157-10

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。静电纺丝作为一种制备纳米纤维的简单通用技术受到国内外学者的广泛关注。静电纺丝所制备的纳米纤维具有纤维直径细、比表面积大和孔隙率高等特点, 可广泛应用于空气过滤^[1-3]、水处理^[4-6]、组织工程支架材料^[7-9]、伤口敷料^[10,11]、防水透湿材料^[12,13]、柔性传感器^[14,15]、储能器件^[16-18]等领域。静电纺丝装置通常包括针头、高压电源、微量推进泵和收集板。其基本的原理是利用微量推进泵将聚合物纺丝液挤入针头, 在高压电场作用下, 针头尖端的液滴形成泰勒锥, 当外加电压达到临界值时, 溶液静电力克服其表面张力从泰勒锥尖端抽拔出来形成多股射流, 经过直线段和不稳定的快速鞭动阶段, 溶剂快速挥发, 纳米纤维最终沉积到接收装置上。

当前, 采用静电纺丝技术制备纳米纤维还存在许多尚未解决的问题。第一, 传统静电纺丝装置采用的是单针头, 生产效率很低, 仅满足实验室研究需

要, 单针头静电纺丝装置极大限制了纳米纤维的规模化生产制备。国内外研究人员先后提出了多针头、无针式静电纺丝装置, 虽使生产效率有了一定程度的提高, 但仍存在很大的不足。第二, 无针式纳米纤维静电纺丝法主要是引起自由液面的波动从而激发射流, 但对于纺丝液面的波动还不能有效的控制, 制备的纳米纤维直径分布不可控。因此设计不同结构的纺丝喷头, 探究最佳的纺丝电压、纺丝液浓度、接收距离及纺丝温湿度, 对实现无针式静电纺纳米纤维直径窄分布的有效调控至关重要。第三, 纺丝过程中所用到的聚合物纺丝液大多包含有机溶剂, 而溶剂的少量残留可能会对其后续的应用产生影响。随着纺织科技的持续创新突破, 绿色发展成为产业化的刚性要求, 开发绿色溶剂成为未来发展的重要方向。

一旦上述问题得到解决, 静电纺丝技术将成为制备纳米纤维最为有效和最为主要的方法。要实现纳米纤维的广泛应用, 生产效率的提升是首要解决

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0237

收稿日期: 2024-02-28

基金项目: 国家科技部重点研发计划项目(2018YFC2000900); 陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2022JQ-016)

通讯联系人: 魏亮, 主要从事微纳米纤维的批量化制备与应用研究, E-mail: liangwei@xpu.edu.cn

的问题。从目前的静电纺丝规模化发展状况来看,无针式静电纺丝技术无疑是实现纳米纤维产业化生产制备最具潜力和优势的技术方法。因此,本文就近年来无针式静电纺丝装置的研究进展及应用进行综述。

1 国内外无针式纺丝喷头研究现状

近年来,国内外研究人员在单针头静电纺丝装置的研究基础上设计出了能够提升纳米纤维产量的多针头静电纺丝装置和无针式静电纺丝装置。

多针式静电纺丝装置通过增加针头数来增加泰勒锥的数量,可根据产量来增加针头的数量从而实现工业化生产纳米纤维。Kim等^[19]开发了一种安装120个针头的新型圆柱型静电纺丝系统,制备出光滑无串珠、平均直径在230 nm的聚氨酯纳米纤维,虽然纺丝效率显著提高,但由于多针头之间的电场干扰,纤维形态难以精确控制。Akampumuza^[20]等将6根针以三角形、正方形和六边形布局进行排列,证明等边三角形图案是稳定静电纺丝的最佳设置,此布局有效地改善了多射流间的电场均匀性,通过减少电荷斥力提高了射流的稳定性,然而针头的堵塞与清洁问题仍比较严重。因此,研究发现增加针头数量在实现静电纺丝技术的产业化过程中仍旧存在不足。

无针式静电纺丝技术的出现为静电纺丝纳米纤维产业化制备提供了新思路和新途径。无针静电纺丝的基本原理是利用不同的喷头结构生产大量聚合物液滴。当施加的高压电超过临界值时,聚合物液滴会在自由液体表面形成稳定的表面波,射流将会从波峰射出,射流在喷射过程中固化,最终沉积在接收板上形成纳米纤维。无针式静电纺丝喷头根据射流激发状态不同可以分为旋转式、固定式、直线涂刷式和气泡纺丝式。下面对每种类型对应的无针式喷头的喷头结构、纺丝原理和纺丝效率进行综述。

1.1 旋转式

近年来无针静电纺丝技术的发展克服了传统针基静电纺丝的限制性。研究人员设计出各种形状的喷丝头用以提高纳米纤维的生产率。Niu等^[21]利用圆边圆筒、圆盘和球作为喷丝头,对聚乙烯醇和聚丙烯腈溶液进行电纺,其装置如图1(a~c)所示。圆柱

体边缘半径或是圆盘厚度的大小,会直接影响纺丝的效率和质量,控制好边缘半径和圆盘厚度,将有利于窄直径纳米纤维的批量生产;而球形喷丝器在表面产生均匀分布的电场,但与圆柱形喷丝头相比,产生的纳米纤维较粗,生产率较低;与柱状喷丝头相比,圆盘喷丝头的纺丝电压相对较低,纤维主要在顶部圆盘上形成,产生的纳米纤维直径较柱状喷丝头更细。Ali等^[22]采用链轮圆盘作为喷丝头来制备纳米纤维,其装置如图1(d)所示。该链轮喷丝头能够在相对较低的施加电压下开始静电纺丝,产生比盘式喷丝器细得多的纳米纤维,有望用于工业规模的纳米纤维生产。

上述几种方法都是通过将纺丝喷头浸渍于纺丝溶液中,然后通过喷头自身的旋转将纺丝液涂覆在纺丝喷头表面。除此之外,还有通过结合纺丝液自身重力与喷丝头旋转的涂覆纺丝液纺丝。Lu等^[23]设计了圆锥体式的纺丝喷头,其装置如图1(e)所示。该装置在纺丝过程中,通过玻璃导管将纺丝溶液引入到圆锥体喷丝头表面,纺丝液自身重力会使得纺丝液沿着圆锥体表面向下流动,从而较均匀地分布在纺丝喷头表面。当施加静电压且圆锥体的转速达到50 r/min以上时,便会有多股射流从圆锥体喷头的下边缘产生,并形成稳定的静电纺丝过程。通过该设备制备的纳米纤维直径非常均匀,且电压越高所获得的纳米纤维直径越小。该设备制备纳米纤维的产量是传统静电纺丝的1000倍以上。

在这些研究中,大多数研究集中在喷丝头的设计上,少数研究简单分析了电场分布,但很少有人研究辅助电极对无针静电纺丝电场的影响。因此,Ning等^[24]设计了玻璃材料的飞轮喷嘴,其装置如图1(f)所示。该装置增加了环形电极和等压电容器,辅助电极的应用抑制了射流的弯曲不稳定性。影响静电纺丝过程中喷射出的纳米纤维质量的一个重要因素是电压的大小,环形电极的加入增强了电场强度,且未影响电场的均匀性,同时提高了生产率,为静电纺丝电场的优化提供了参考。其局限性在于添加辅助电极虽然可以使飞轮最高点处的电场分布均匀,但会影响接收装置的电场分布。

针对于空气过滤等应用场景所需纳米纤维的直径要求更窄,Wang等^[25]发现螺旋线圈制备的纳米纤

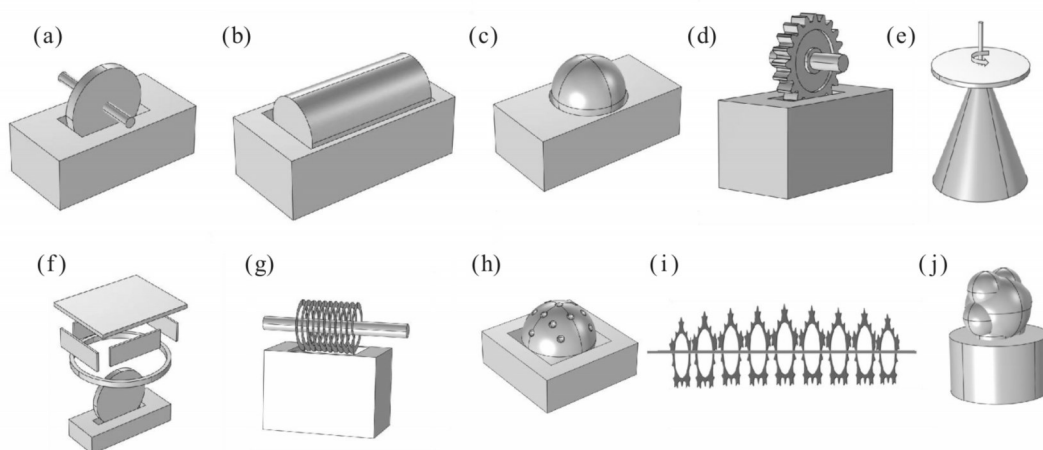


Fig. 1 (a) Disc-shaped, (b) cylindrical, (c) spherical spinneret, (d) sprocket-disc spinneret, (e) conical spinneret, (f) flywheel spinneret with auxiliary electrodes, (g) spiral spinneret, (h) porous curved spinneret, (i) Koch curved spinneret and (j) curved spinneret

维直径分布更窄,其装置如Fig.1(g)所示。该装置中聚合物溶液通过线圈的缓慢旋转被加载到线圈表面。聚合物溶液的黏弹性有助于其在每个螺旋上形成均匀分布的溶液层。当施加电压高于40 kV时,线圈表面产生了许多射流。但由于聚合物溶液长时间暴露在空气中会导致溶剂挥发,进而聚合物溶液浓度会随之改变,因此,需要在聚合物溶液的供给方面加以改进。

静电纺丝技术要想实现不同的直径分布,需不同的供给通道供液,且无法同时制备,导致了生产效率的降低。因此,王亦涵^[26]研制了一种批量化制备双峰纤维的静电纺丝喷头,其装置如Fig.1(h)所示。该装置采用旋转球体作为喷头主体,表面设计带有倒角的小孔。利用同一纺丝液面形成2种不同厚度液体层的特点,有效改变了喷头上端的场强分布,使形成射流受到不同大小的电场力,控制了微纳米纤维的直径分布。在维持纤维高产率的基础上,生产出粗细直径分布、高质量、无串珠的微纳米纤维,获得了具有高滤效、低滤阻、高品质因数的双峰分布纤维膜材料。

均匀的电场强度对微纳米纤维的质量和产量有着明显影响,Yang等^[27, 28]研制了一种基于分形定理的无针静电纺丝设备,其装置如Fig.1(i)所示。研究人员采用有限元分析软件Comsol Multiphysics对新型静电纺丝过程中的电场强度和分布进行模拟分析

发现,圆形分形喷丝板比螺旋形喷丝板具有更好的场强和场分布。因此该装置利用9根圆形二级科赫曲线来设计喷丝板,每个喷丝板由5个基本纺丝单元组成,且喷丝板直径设计为由中心向两端递减,这一设计显著改善了电场强度的均匀性,与现有的针式和无针式静电纺丝工艺相比,实现了更均匀的电场分布和更低的成本。

溶剂挥发导致聚合物溶液浓度改变,使得纺丝过程不稳定。因此,权震震等^[29]研究出了多曲面喷头静电纺丝装置。采用一个空心不锈钢结构作为喷头,在主球体表面设计了6个底面,其装置如Fig.1(j)所示。该装置在纺丝过程中,曲面顶部均匀地覆盖一层薄薄的纺丝液,当电压逐渐增大,自由液面发生微小波动激发出多股射流。多曲面喷头缓慢稳定旋转,纺丝液薄膜不断地重新覆盖在喷头表面,因而其纺丝过程是动态且稳定的。由于该喷头结构具有对称的电场、相同的初始流体曲率和连续交替纺丝系统,从而保证了纤维直径在各膜层中的窄分布。该喷头操作简便,成本低廉,由于聚合物溶液长时间暴露导致溶剂挥发的问题也得到改善,有望应用于工业化生产。

1.2 固定式

固定式无针静电纺丝喷头由于几何结构设计简单,操作方便引起研究人员的广泛关注。Thoppey等^[30]提出了一种十分简单的几何结构,其装置如

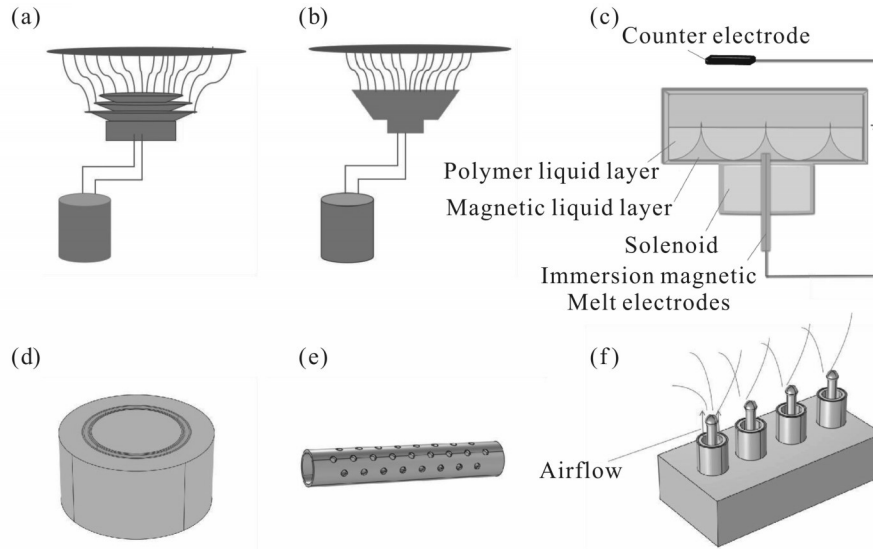


Fig. 2 (a) Bowl, (b) dish, (c) spinneret with permanent magnet, (d) annular spinneret, (e) hollow wire electrode spinneret and (f) airflow synergistic electrospinning spinneret

Fig.2(a)所示。该装置利用一个充满聚合物溶液的容器从“碗边”进行高通量静电纺丝。目前用碗状静电纺丝生产的纳米纤维在质量上与传统的针状静电纺丝生产的纳米纤维相同,单批溶液的生产率提高了约40倍。只是纺丝过程要补充溶液来维持聚合物溶液水平或者需要重新填充碗。Wei等^[31]介绍了一种碟形金属盘无针静电纺丝喷头,其装置如图2(b)所示。该装置溶液储存在金属盘中,直到溶液边缘达到一定的弧度,金属盘式纺丝头纺出的纳米纤维平均直径小于240 nm,且呈窄化分布趋势,实现生产高通量纳米纤维的同时实现纳米纤维的窄直径分布,但聚合物溶液需要在一定弧度范围内才能激发射流,难以实现快速高效连续化生产。

在整个无针式静电纺丝过程中,实现连续化生产的关键在于自由液面的扰动,若自由液面扰动均匀且幅度合适,则需要的纺丝电压越小,从而在提高效率的同时降低成本。因此,Yarin等^[32]在带有永磁体的纺丝装置的下层放置磁悬液,其装置如图2(c)所示。该装置上层放置聚合物溶液,下层放置磁悬液。磁悬液的垂直尖峰扰动了层间界面以及最上层聚合物层的自由液面。因此,当施加电压高于临界值时会形成多股射流。在磁悬液的作用下,自由液面更容易被扰动,从而更容易激发射流。然而,由于溶剂从表面蒸发,也很难保持一致的溶液黏度,会出现纺丝不稳定的现象。因此,Wei等^[33]提出了一种新

型的环形喷丝器来制备高通量的无针静电纺丝纳米纤维,其装置如图2(d)所示。纺丝液存储在环形狭缝中,可以减少溶剂蒸发,在喷头边缘同时形成多个射流。该方法可以方便地调整工艺参数,从而简化了纳米纤维直径和生产率的优化过程。

尽管上述喷头可以提高静电纺纳米纤维的产量,但在这一过程中仍可能存在射流相互作用的问题。一种中空线电极的静电纺丝装置有效地改善了这一缺点^[34],其装置如图2(e)所示。该中空线电极包括内层中空管和外层金属层;内外层的半圆周侧面上形成通孔。该装置进行纺丝时,飘丝、断丝现象显著降低,且贯通孔的存在消除了射流相互作用的影响。

在无针式静电纺丝过程中,当环境温湿度不理想或接收距离太近会引发溶剂挥发过慢,可能导致纺制的纳米纤维纤维状不明显,甚至出现黏结现象。因此,Yang等^[35]提出了一种气流协同无针静电纺丝的方法,其装置如图2(f)所示。喷丝装置有一个充满纺丝溶液的基底室,以支持4个凸环形狭缝,在高压电场的作用下,聚合物溶液从环形狭缝中抽拔出丝。狭缝内部还有4个气流通道和4个紧靠狭缝喷丝头的电极,形成一个强电场。聚合物射流在电场和气流的协同作用下被进一步拉伸,气流加快了溶剂的蒸发速度,同时减少了射流的过度分散,射流最终沉积在接收板上形成纳米纤维。由于气流和

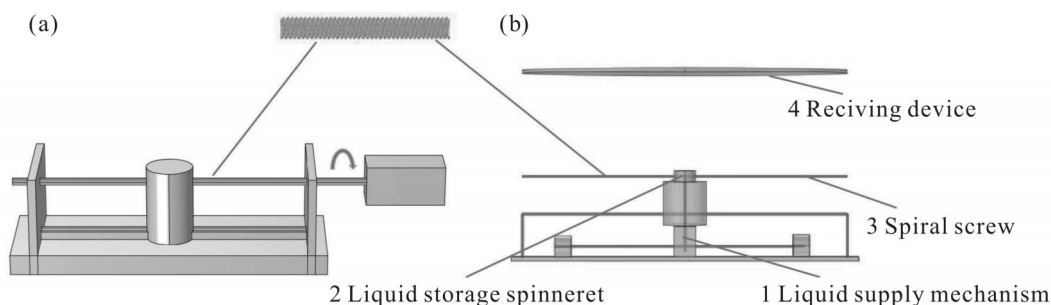


Fig. 3 (a) Self-cleaning threaded rod spinning device; (b) spiral printing electrospinning device

电场的协同作用,纳米纤维在伸长和凝固过程中会呈现出与其他静电纺丝工艺截然不同的卷曲外观。

1.3 直线涂刷式

纳米蜘蛛静电纺丝装置被认为是世界上首台能以工业化规模批量生产纳米纤维的机器。但该装置的缺点是其所需要的纺丝电压较高,且由于溶剂挥发,随着纺丝时间变长,圆辊上会积累一层聚合物薄膜,难以清洁,影响纺丝效果。

为克服这些缺点,Zheng等^[36]提出了一种自清洁螺纹杆喷丝头,其装置如图3(a)所示。聚合物溶液通过滑块内部的通道涂刷至螺纹杆表面,在高压电场的作用下,螺纹上的溶液形成射流。当滑块沿旋转杆移动时,滑块与滑块之间的螺纹接触可以将残留溶液清除,实现其自清洁能力。另外,电极的旋转提供了一个额外的力来促进多个射流的喷射,从而进一步提高微纳米纤维产量。但转速对微纳米纤维膜的产量也有影响,当转速过大时,由于聚合物液滴过量,射流无法拉伸成为超细纳米纤维,会形成收缩的珠状结构。因此不同的聚合物以及不同的纺丝液浓度所需要的最佳转速还需进一步研究。

何建新等^[37]提出了一种螺旋型印刷式静电纺丝装置,其装置如图3(b)所示。该装置无需转动螺旋丝杆,供液机构1将纺丝液注入储液式喷头2内,储液式喷头对螺旋丝杆3进行浸泡式上液,螺旋丝杆置于两侧绝缘箱内,箱内设置有多个小腔室,可根据需求排列多根螺旋丝杆。其中储液式喷头内设置有上下腔套(螺旋丝杆贯穿上下腔套)将储液区完全密封,上下腔套中设置有与螺旋丝杆相对应的刮液挡片,将过多的纺丝液刮落至储液区,保证螺旋丝杆表面涂刷的纺丝液均匀分布,且设置有回流管,多余的纺丝液会回流进进液管中,形成纺丝液的循环利用,

减少资源浪费。

直线涂刷式静电纺丝装置可显著改善由于溶剂挥发导致纺丝不稳定的问题,并且可以实现喷头自清洁,研究人员设计出的纺丝液循环利用装置在提升纺丝过程连续性的同时能降低成本。螺纹的结构更容易激发均匀的射流,因此,直线涂刷式静电纺丝装置在实现纳米纤维的工业化可控制备方面有巨大研究潜力。

1.4 气泡纺丝式

气泡静电纺丝技术是受自然界蜘蛛纺丝启发而提出的。蜘蛛的尾部有上万个喷丝孔,每个喷丝孔喷出的丝直径大约在20 nm左右。蜘蛛纺丝器产生的气泡直径仅为20 nm,而气泡的直径越小,其需要克服的表面张力就越小。基于此,气泡静电纺丝便得以成为现实中的“蜘蛛纺丝”。

He^[38]受蜘蛛纺丝原理启发,应用气泡动力学原理,提出了气泡静电纺丝技术。气泡静电纺丝技术采用气泡作为泰勒锥,破裂时可以分裂成无数根射流,其装置如图4(a)所示。当对纺丝液施加静电电压时,聚合物气泡会发生变形直至破裂。在破裂的瞬间,会产生多股射流,射流飞出时气泡的不稳定性加剧,再加上气泡膜极薄、极易破裂,因此会有接连不断的气泡连续发生破裂。形成的射流固化后沉积在接收板上,从而形成有效纺丝。因而可以极大地提高纳米纤维产量,但该技术最大的缺点是气泡形态不易控制,影响纤维质量。

陈柔羲^[39]将气泡发生器和纺丝喷头设计为一体,其装置如图4(b)所示。气泡发生器在纺丝液中旋转,使纺丝液涂覆在气泡发生器表面和小孔处。再通过气流鼓吹的方式,使得小孔处形成的薄膜膨胀,形成气泡膜,气泡膜到达膨胀极限后发生破

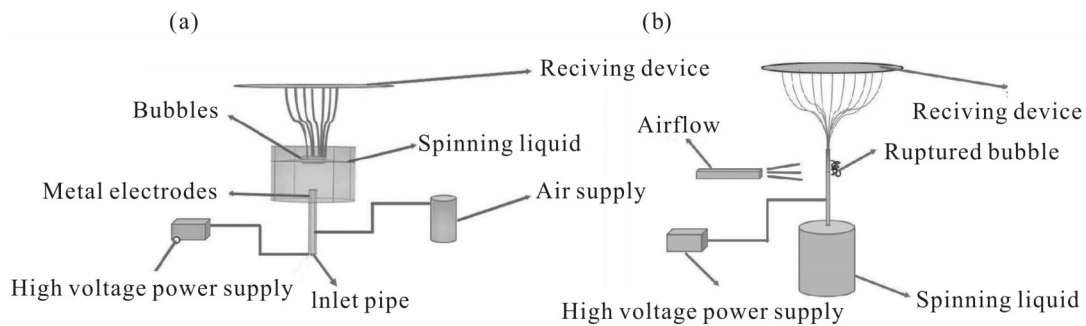


Fig. 4 (a) Bubble electrospinning device; (b) improved bubble electrospinning device

裂。通过控制气泡发生器在溶液中的不断旋转,来确保气泡发生器上始终涂覆聚合物纺丝液以及不断形成独立的气泡膜。由于气泡发生器为带孔的圆盘或者组合的多个金属圈,使得气泡膜的初始大小可控,且每个气泡是独立的,相互之间不干扰。但由于溶剂的挥发问题,还需对于纺丝喷头的形状与纺丝液的贮存形式进行改进,使得每次在纺丝喷头处形成的气泡膜都可以用于高效纺丝。在后续的研究中可以针对孔的大小与纺丝效率和产量的关系进行系统研究。

气泡纺是将气泡作为泰勒锥,可以将产生泰勒锥的这部分静电力用于纺丝,这说明有望在低电压的情况下实现有效纺丝。气泡的大小、产生频率、壁厚等参数对于气泡静电纺丝过程的稳定性和纳米纤维膜质量影响非常大。因此,通过对气泡发生装置结构进行改进,使得气泡的参数和产生频率可控,且每个气泡相互独立,实现连续稳定的纺丝过程。

2 微纳米纤维规模化制备及应用现状

2.1 空气过滤材料

由于大气颗粒物(PM)的不断产生和扩散,空气质量正在恶化。静电纺纳米纤维膜具有孔径小、孔隙率高、表面凝聚能高的特点,在空气过滤方面得到广泛应用。

Yang等^[35]发现方便面由于卷曲结构,撒上面粉后内部几乎没有面粉。因此,利用气流协同无针静电纺丝技术,通过调节气流速度制备了小直径的卷曲型纳米纤维。所制备的卷曲纳米纤维空气过滤膜具有孔隙率大、PM捕获能力强、呼吸阻力小、容尘能力高等优异性能。这种具有卷曲结构的纳米纤维膜

的大规模合成展示出高性能过滤/分离材料的巨大潜力。Yan等^[40]采用由3个线圈喷丝头平行排列的多单元无针静电纺丝装置与热处理装置串联的方法制备了三维防水三聚氰胺-甲醛聚乙烯醇(MF-PVA)纳米纤维膜。三维纳米纤维结构可以通过调节各单元的溶液浓度来控制。PVA纳米纤维膜在热处理装置中与MF树脂交联后形成防水膜。优化后的MF-PVA纳米纤维膜具有优异的空气过滤性能和低空气阻力,为个人防护、设施防护和其他过滤应用提供了理想的空气过滤材料。

2.2 生物医用材料

由于静电纺纤维膜的形貌结构及纳米纤维膜与人体组织细胞外基质膜相似,可极大地促进细胞的黏附、生长及繁殖,在生物医用材料方面得到广泛应用。

Ai-Tang等^[41]使用Nanospider®实验装置制备了醋酸纤维素(CA)和聚氧化乙烯(PEO)纳米纤维用于封装天然种子油(NSO),并从CA和PEO的共混溶液中成功制备了超细纤维,纤维的平均直径为1.5 μm。对所制纤维的抗真菌活性进行了评价,发现其对黄芽孢杆菌和交替芽孢杆菌均有效。因此,所制得的静电纺丝纤维可作为易腐菌的抗真菌材料,并且在抗菌膜方面具有潜在的应用前景。

Lukášová等^[42]利用离心静电纺丝和纳米蜘蛛静电纺丝2种方法制备了聚己内酯(PCL)与血小板结合的纳米纤维支架。采用离心静电纺丝机制备多孔纳米纤维支架,纳米蜘蛛静电纺丝机制备纳米纤维膜,并对制备的支架进行细胞增殖、代谢活性和成骨分化试验。试验表明,离心静电纺丝纳米纤维支架具有较高的细胞增殖能力。血小板支架的功能化及

其在成骨差异培养基中的培养表明,血小板在富含无机磷酸盐和抗坏血酸的环境中改善了骨诱导。研究结果表明静电纺纳米纤维支架在骨组织工程中的潜在应用。

2.3 功能纺织材料

静电纺丝技术制备的纳米纤维膜内部具有三维网状结构,可以保证气体分子顺利通过而水分子无法通过,因此在防水透湿材料方面得到广泛应用。

曹田田^[42]采用直线涂刷式静电纺丝装置实现了防水透湿纳米纤维膜的批量化制备。以聚丙烯腈和聚氨酯为原料,采用氟硅烷对二氧化钛进行疏水改性,通过不同浓度的纺丝液制备出具有梯度结构的防水透湿膜。最后将纺丝时间比为2:1的纳米纤维膜与双组分聚丙烯(PP)/聚乙烯(PE)无纺布采用热风复合工艺进行复合。结果表明,当热风时间为2 min,热风温度为139 °C时,复合织物的剥离强力最大为33.105 cN,孔隙率为74.39%,透气率为23.584 mm/s,透湿率为7759.717 g/(m²·24 h),静水压值达到18.24 kPa,接触角为131.46°,为产业化生产防水透湿产品提供了参考。

2.4 电池隔膜材料

众所周知,锂离子电池中的隔膜在防止阴极与阳极直接接触,避免短路和爆炸发生方面起着至关重要的作用。由于商用聚烯烃基微孔膜,如PE,PP和PP/PE/PP复合膜固有的气孔率低、电解质润湿性不足、熔点低等缺陷严重影响了其电化学性能。而静电纺丝所制备的纳米纤维膜具有超高孔隙率,可充当锂离子电池隔膜材料以改善商用聚烯烃基微孔膜的不足。

Yang^[35]等利用新型科赫曲线型无针电纺丝装置制备了静电纺丝纳米纤维膜。采用2层SiO₂纳米颗粒掺杂聚酰亚胺膜为鞘层,单层乙基纤维素改性PE膜为核心层,设计了一种三明治状复合隔膜,用作高性能锂离子电池的隔膜。该复合纳米纤维隔膜在拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率、界面剥离强度、孔隙度和电解质润湿性等方面均优于传统PP/PE/PP锂离子电池隔膜,在离子电导率、界面稳定性和电化学稳定性等电化学性能方面也优于传统PP/PE/PP锂离子电池隔膜。在180 °C加热30 min后,纳米纤维基复合材料的热收缩率为0。结果表明,3层复合膜作为

电动汽车的锂离子电池隔膜具有很高的潜力。

3 无针式静电纺技术发展趋势

3.1 生产加工环节绿色环保

科技、时尚、绿色已成为新时代纺织工业关注的重要内容。目前,静电纺丝过程中绝大多数使用的是聚合物纺丝溶液,聚合物在溶解成纺丝溶液时要使用大量有毒有害的化学试剂。在射流形成阶段,溶剂大量挥发会对人体产生危害。因此,在无溶剂型静电纺丝技术,以及水系溶解聚合物方面应该深入研究。无溶剂型静电纺丝由于没有任何残留溶剂,也没有溶剂蒸发到空气中,纺丝液能够全部固化成纤维主体,降低了有机溶剂回收的成本与风险。另外,开发配套的纺丝溶剂回收循环利用技术及环保替代技术势在必行,实现溶液静电纺行业的可持续发展。

3.2 静电纺丝工业化设备优化设计

无针静电纺丝技术已初步实现了从实验装置向工业化生产系统的技术跨越,但由于缺少理论基础,要实现工业化制备性能优异的纳米纤维还面临巨大挑战。另外,针对目前无针式静电纺丝的研究,大多数聚焦于喷头结构的优化设计,而在整个纺丝过程中,纺丝液浓度由于溶剂挥发而发生变化,影响纤维直径的分布;由于电极表面积累的聚合物,需要定期清理等缺陷限制了纳米纤维的连续生产。同时供液装置的不适配也影响着纺丝过程的连续性。因此,未来的静电纺丝装置应该从供液装置、喷头设计、清洁装置、接收装置和高压电源系统等方面进行一体化设计,实现各个部件独立工作并协同配合,提升纺丝过程的连续性进而提高纺丝效率。

3.3 微纳米纤维直径及分布可控制备

无针式静电纺丝装置的研究不仅仅要致力于工业化的实现,更重要的是要将纳米纤维的直径窄分布与单针头静电纺丝平齐甚至优于单针头静电纺丝。因此大量的研究着眼于优化无针式喷头表面的电场分布,控制带电射流的形成状态等实现有效调节纳米纤维形貌、直径分布性能。未来可以通过电场仿真模拟,将理论、仿真与实验相结合,在提高静电纺丝产率的同时,保持电场分布、射流状态、纤维性质稳定可控从而有效调控微纳米纤维的直径分

布,实现微纳米纤维的工业化可控制备。

4 结语

静电纺微纳米纤维具有广泛的应用场景,因此对微纳米纤维高效生产加工水平提出迫切需求。基于此,本文从提升微纳米纤维生产效率角度,从无针式喷头结构设计、纺丝原理、纺丝效率及微纳米纤维直径等方面系统评述了无针式静电纺丝技术宏量制备微纳米纤维的研究现状,同时对无针式静电纺丝技术的发展趋势提出了思考和建议,期望为无针式静电纺丝技术真正实现微纳米纤维的规模化制备提供参考。

静电纺丝技术作为实现微纳米纤维规模化制备最具潜力的技术方法备受关注。在未来的研究中应加强不同学科之间的交流合作,从材料研究、电流体力学、机械设计和系统控制等方面实现高端国产化静电纺丝装置的研制;将高校研究科研成果在企业中实现转化;积极拓展静电纺微纳米纤维的应用领域,努力提升高品质微纳米材料生产加工技术国际竞争力和影响力。

参考文献:

- [1] Wei W, Tao Y, Feng T, *et al.* Self-assembly-dominated hierarchical porous nanofibrous membranes for efficient high-temperature air filtration and unidirectional water penetration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 686: 121996.
- [2] Chen J P, Guo C Y, Zhang Q J, *et al.* Preparation of transparent, amphiphobic and recyclable electrospun window screen air filter for high- efficiency particulate matters capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 675: 121545.
- [3] Lee J H, Oh H J, Park Y K, *et al.* Multi-scale nanofiber membrane functionalized with metal- organic frameworks for efficient filtration of both PM_{2.5} and CH₃CHO with colorimetric NH₃ detection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142725.
- [4] Imbrogo A, Lin H Y, Mnofarl B, *et al.* Nanofiber composite ultrafiltration membrane functionalized with cross- linked β - cyclodextrin for steroid hormone micropollutant removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 691: 122212.
- [5] Zhai Y, Kuang C, Liu H, *et al.* Free- standing dendritic nanostructured Co/CNT/carbon nanofiber composites for efficient water splitting in alkaline media[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6: 8593-8602.
- [6] Xi Z X, He LV, Ming X Z, *et al.* Recent progress in electrospun nanofibers and their applications in heavy metal wastewater treatment[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 2023, 17(3): 249-275.
- [7] Zulkifli M Z A, Nordin D, Shaari N, *et al.* Overview of electrospinning for tissue engineering applications[J]. *Polymers*, 2023, 15: 2418.
- [8] Wang Q, Ma J, Chen S, *et al.* Designing an innovative electrospinning strategy to generate PHBV nanofiber scaffolds with a radially oriented fibrous pattern[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13: 1150.
- [9] Maurmann N, Franca F S, Girón J, *et al.* Cell electrospinning: a review of materials and methodologies for biofabrication[J]. *Advanced Biology*, 2023, 7: 2300058.
- [10] Mouro C, Gouveia I C. Electrospun wound dressings with antibacterial functional critical review of plant extract and essential oil incorporation[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2023: 1-19.
- [11] Zhang X, Wang Y, Gao L, *et al.* Advances in wound dressing based on electrospinning nanofibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141: e54746.
- [12] Zhou W, Yu J, Zang S. Environmentally friendly waterproof and breathable membranes via electrospinning[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2024, 115: 504-526.
- [13] Chang Y, Liu F. Review of waterproof breathable membranes: preparation, performance and applications in the textile field[J]. *Materials*, 2023, 16: 5339.
- [14] Liu Z, Tian B, Liu X, *et al.* Multifunctional nanofiber mat for high temperature flexible sensors based on electrospinning[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 941: 168959.
- [15] Li X, Zhang S, Li K, *et al.* Electrospun micro/nanofiber-based biomechanical sensors[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5: 6720-6746.
- [16] Jiang H, Yao M, Chen J, *et al.* Advances in biomass- based nanofibers prepared by electrospinning for energy storage devices [J]. *Fuel*, 2024, 355: 129534.
- [17] 肖迎波, 何佳城, 袁凯, 等. 基于静电纺丝碳纳米纤维的超级电容器电极材料研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(1): 317-326.
Xiao Y B, He J C, Yuan K, *et al.* Progress of electrode materials for supercapacitors based on electrospinning carbon nanofibers [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021,37(1): 317-326.
- [18] Yang Y, Xu S, Zhu W, *et al.* Electrospinning polyanionic materials for high- rate Na storage[J]. *Batteries & Supercaps*, 2023, 6: e202300271.
- [19] Kim I G, Lee J H, Unnithan A R, *et al.* A comprehensive electric

- field analysis of cylinder-type multi-nozzle electrospinning system for mass production of nanofibers[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 31: 251-256.
- [20] Akampumuza O, Gao H, Zhang H, *et al.* Raising nanofiber output: the progress, mechanisms, challenges, and reasons for the pursuit[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303.
- [21] Niu H, Wang X, Lin T. Needleless electrospinning: influences of fiber generator geometry[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2012, 103: 787-794.
- [22] Ali U, Niu H, Aslam S, *et al.* Needleless electrospinning using sprocket wheel disk spinneret[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 1-11.
- [23] Lu B, Wang Y, Liu Y, *et al.* Superhigh-throughput needleless electrospinning using a rotary cone as spinneret[J]. *Small*, 2010, 6: 1612-1616.
- [24] Ning P, Shi H, Niu P, *et al.* Electric field analysis of auxiliary electrode in needle-free electrostatic spinning[J]. *Ferroelectrics*, 2019, 548: 60-71.
- [25] Wang X, Niu H, Wang X, *et al.* Needleless electrospinning of uniform nanofibers using spiral coil spinnerets[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012: 1-9.
- [26] 王亦涵. 多孔曲面静电纺丝喷头研制及其直径双峰分布微纳米纤维可控制备[D]. 上海: 东华大学, 2023.
- Wang Y H. Study on the multi-hole curved surface rotary spinneret for output of electrospun fibers with bimodal distribution[D]. Shanghai: Donghua University, 2023.
- [27] Yang W, Liu Y, Zhang L, *et al.* Optimal spinneret layout in Von Koch curves of fractal theory based needleless electrospinning process[J]. *AIP Advances*, 2016, 6: 230.
- [28] Liu J, Liu Y, Yang W, *et al.* Lithium ion battery separator with high performance and high safety enabled by tri-layered $\text{SiO}_2@ \text{PI}/\text{m-PE}/\text{SiO}_2@ \text{PI}$ nanofiber composite membrane[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 265-275.
- [29] 权震震, 王亦涵, 祖遥, 等. 多曲面喷头静电纺射流形成机制与成膜特性[J]. *纺织学报*, 2021, 42(9): 39-45.
- Quan Z Z, Wang Y H, Zu Y, *et al.* Jet formation mechanism and film forming characteristics of multi-curved surface sprayer for electrospinning[J]. *Journal of Textile Research*, 2021, 42(9): 39-45.
- [30] Thoopey N M, Bochinski J R, Clarke L I, *et al.* Edge electrospinning for high throughput production of quality nanofibers[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22: 345301.
- [31] Wei L, Yu H, Jia L, *et al.* High-throughput nanofiber produced by needleless electrospinning using a metal dish as the spinneret[J]. *Textile Research Journal*, 2018, 88: 80-88.
- [32] Yarin A L, Zussman E. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers[J]. *Polymer*, 2004, 45: 2977-2980.
- [33] Wei L, Sun R, Liu C, *et al.* Mass production of nanofibers from needleless electrospinning by a novel annular spinneret[J]. *Materials & Design*, 2019, 179: 107885.
- [34] 施勇鹏, 余明, 高婷婷, 等. 中空线电极、静电纺丝装置及应用、静电纺丝方法: 中国, 202211321383.3[P]. 2023-01-10.
- [35] Yang Z, Zhang X, Qin Z, *et al.* Airflow synergistic needleless electrospinning of instant noodle-like curly nanofibrous membranes for high-efficiency air filtration[J]. *Small*, 2022, 18: e2107250.
- [36] Zheng G, Jiang J, Wang X, *et al.* Self-cleaning threaded rod spinneret for high-efficiency needleless electrospinning[J]. *Applied Physics A*, 2018, 124: 1-8.
- [37] 何建新, 郭皓, 邵伟力, 等. 一种螺旋型印刷式静电纺丝装置及静电纺丝方法: 中国, 202211390503.5[P]. 2023-01-06.
- [38] He J H. Nano bubble dynamics in spider spinning system[J]. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 2008, 7: 207-209.
- [39] 陈柔羲. 新型气泡静电纺丝技术及自清洁纳米纤维膜的制备[D]. 苏州: 苏州大学, 2016.
- Chen R X. Novel Bubble electrospinning and the fabrication of selfcleaning nanofibers membrane[J]. Suzhou: Soochow University, 2016.
- [40] Yan G, Yang Z, Li J, *et al.* Multi-unit needleless electrospinning for one-step construction of 3D waterproof MF-PVA nanofibrous membranes as high-performance air filters[J]. *Small*, 2023, 19: 2206403.
- [41] Ai-Tang R, Uதாக H, Yoovidhya T, *et al.* Fabrication and antifungal activity of cellulose acetate-based fibers encapsulating natural neem seed oil[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 747: 166-169.
- [42] Lukášová V, Buzgo M V, Ocetkova K, *et al.* Needleless electrospun and centrifugal spun poly-epsilon-caprolactone scaffolds as a carrier for platelets in tissue engineering applications: a comparative study with hMSCs[J]. *Materials Science & Engineering: C*, 2019, 97: 567-575.
- [43] 曹田田. PAN/PU复合电纺纤维的宏量制备及其防水透湿应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2024.
- Cao T T. Research on macro preparation of PAN/PU composite electrospun fiber and its application of waterproof and moisture permeability[D]. Shanghai: Donghua University, 2024.

Progress on Research of Macro-Preparation of Nanofibres by Needleless Electrospinning Technology

Liang Wei^{1,2}, Xue Cheng^{1,2}, Jinping Yang^{1,2}, Xuehua Cao^{1,2}, Runjun Sun^{1,2}, Jie Dong^{1,2}

(1. College of Textile Sciences and Engineering, Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. Key Laboratory of Functional Textile Materials and Products, Ministry of Education, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

ABSTRACT: With the technological progress and development of textile industry, traditional textile fiber materials cannot be unable to meet the basic requirements for the generation and processing of functional textiles. The research and development of ultrafine fiber have become one of the hotspots for textile fiber materials. Electrospinning technology is a convenient and effective way to prepare nanofibers, which has received extensive attentions from many researchers. However, the traditional single-needle electrospinning has the disadvantages of easy clogging and cleaning of needles, which seriously limit the large-scale generation and application of nanofibers. Based on this, the research progress of needleless electrospinning spinneret and spinning technology was systematically reviewed from the perspective of achieving the macromass preparation of electrospinning nanofibers. Firstly, the development history and basic principles of needleless electrostatic spinning technology were introduced. Secondly, the spinneret structure, spinning principle and spinning efficiency of existing needleless electrospinning spinnerets were summarized and analyzed. Finally, the current development status of nanofiber macromass preparation was reviewed. Meanwhile, the development direction and suggestions for the macromass preparation of nanofibers by needleless electrospinning technology were also put forward.

Keywords: electrospinning; needleless; spinneret; nanofibers; macromass