

# 静电纺有序纳米纤维的方法与装置

王广耀, 刘桂阳\*, 周 媛

(江苏工程职业技术学院, 江苏 南通 226006)

**摘要:**静电纺丝时, 因高聚物射流在静电场运动过程中的瑞利不稳定鞭动, 使得高聚物射流充分拉伸成纳米纤维的同时, 造成了纳米纤维沉积排列的不确定性, 所以想要获得有序排列的纳米纤维需要更高的可控技术和装置。介绍静电纺有序纳米纤维的方法与装置, 并依据其特点把它们归类, 分析比较每种方法和装置的优势和不足, 从而对未来静电纺有序纳米纤维技术的进一步开发和设计提供借鉴和改良方向。

**关键词:** 纳米纤维; 静电纺丝; 取向排列; 纺丝装置

**中图分类号:** TQ 340.64

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-0356(2022)08-0001-06

静电纺丝技术原理是带电荷的高聚物液滴在高压电场内从溶液端喷出射流, 在电场力作用下射流被牵引、沉积到另一个接收面上, 开始的射流经电场力拉伸和溶剂挥发而固化被加工成纳米纤维。有序纳米纤维的应用范围十分广泛, 如应用在医学上的人体内生物膜过滤、细胞修复培养、药物缓释等领域, 工业上可用于各种环境、装置内的过滤, 如电池隔膜等, 也因为其本身的纳米效应, 应用前景十分光明。静电纺丝装置的基本组成部分包括: 高压电源、喷头(内径 0.5~1 mm)、送液装置、接收装置。要想通过静电纺丝获得有序纳米纤维, 需要在此基础上对收集装置做一些改良。

## 1 高速旋转引导法收集有序纳米纤维

使用滚筒收集有序纳米纤维是最常见的静电纺丝接收装置, Wang 等<sup>[1]</sup>用高速转动滚筒收集有序 PVDF 纳米纤维(图 1(a)), 当纤维喷射速度和滚筒转速一致时, 收集到的纳米纤维高度有序。Nguyen 等<sup>[2]</sup>同样将旋转滚筒作为收集装置, 也是通过将滚筒的旋转速度和纤维的喷射速度设定得相接近, 并且在滚筒上放 2 片沿滚筒弧度弯曲的聚酰亚胺薄膜(图 1(b)), 这 2 片薄膜有助于重新定向由收集器旋转产生的气流, 并减少空气运动对射流路径的干扰, 由介电材料制成的 2 片膜将电场聚焦在它们之间的间隙上, 使射流搭在 2

个薄片之间, 可收集到高度有序的纳米纤维。与前者不同, Li 等<sup>[3]</sup>采用的是边缘尖锐的金属圆盘作为收集装置(图 1(c)), 当圆盘的旋转速度与射流的喷射速度相近时, 利用圆盘边缘窄, 收集的有序纤维排列更加紧密, 取向度进一步提高。

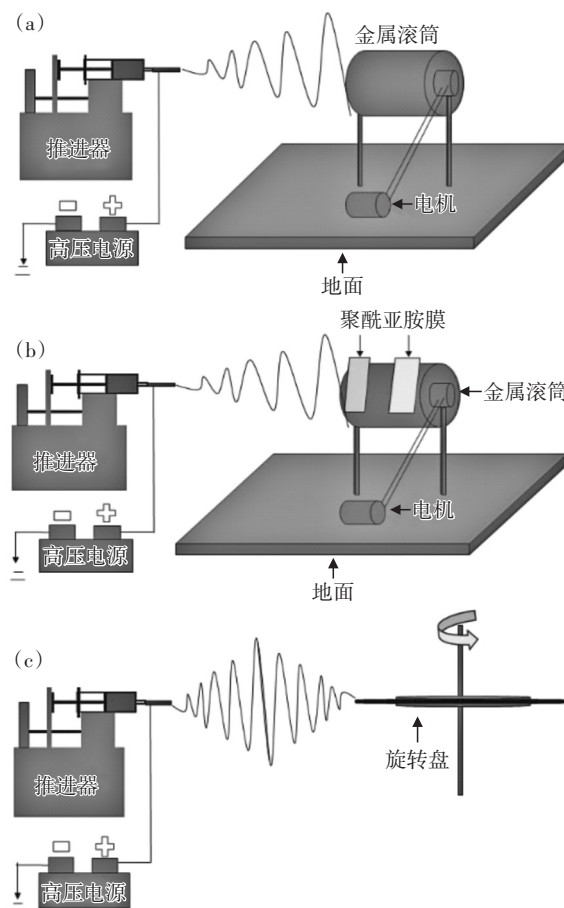


图 1 高速旋转收集装置

收稿日期: 2022-03-23; 修回日期: 2022-03-29

基金项目: 中国纺织工业联合会科技指导性项目(2018013, 2020012); 江苏省大学生创新训练计划项目(202110958006Y, 202110958051H); 江苏工院自然科学研究基金项目(GYKY/2019/2)

第一作者: 王广耀(1997—), 男, 本科在读, 主要研究方向为纺织新材料。

\* 通信作者: 刘桂阳, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物医用纺织材料, E-mail: liuguiyang@jcet.edu.cn.

## 2 辅助外电场的高速旋转法收集有序纳米纤维

旋转的收集方法给了后期研究有序静电纺丝科研人员启发,他们通过外加辅助电场的方式结合旋转收集方法,收集有序纳米纤维。其中,博纳特(Bornat)<sup>[4]</sup>用旋转的聚四氟乙烯管作为接收装置(图2(a)),在聚四氟乙烯管后30 cm放置一个铝格栅,在聚四氟乙烯管后方8 cm放置一个-8 kV的铝条辅助电极,结果辅助电场在很大程度上影响了纳米纤维的有序和取向,在调整好辅助电极后制得由高取向度纤维组成的纤维膜。Liu<sup>[5]</sup>采用了类似刀片的辅助电极(图2(b)),通过放置辅助电极的方位来控制纤维的取向方向,制得的纤维用旋转的收集辊收集,设定收集辊的转速和射流喷射速度相近,收集到的纤维取向度较高,且纤维沿着与圆周平行方向或与长轴方向呈一定角度排列。吴(Wu)<sup>[6]</sup>采用了刀片辅助电极的设计(图2(c)),通过让相邻刀片电极极性相反,产生聚焦电场影响纤维取向,结果显示与普通静电纺丝相比纤维有序度更高,收集到的纤维的排列平行于收集辊,且分布密度增大。

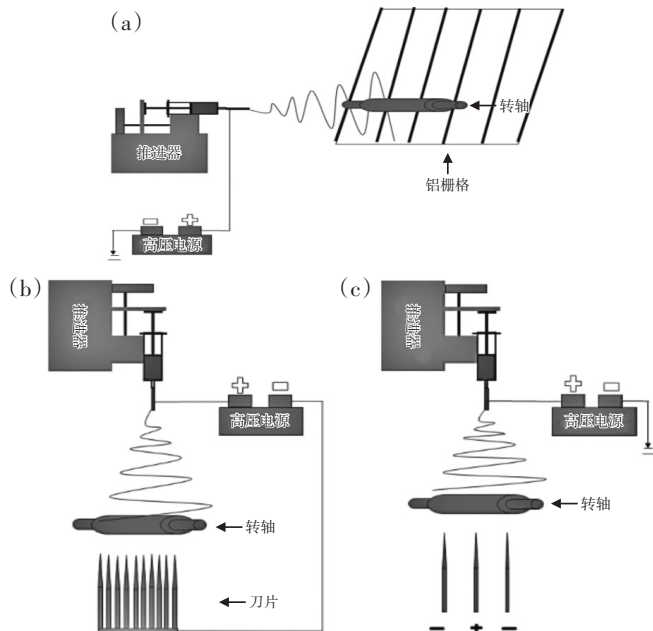


图2 有辅助外电场的高速旋转收集装置

## 3 气流引导法收集有序纳米纤维

Li等<sup>[7]</sup>将收集装置制作成接地的漏斗中空状(图3),同时使用真空泵从漏斗里抽气,电纺时,由于漏斗的截面逐渐收缩,漏斗内的气流速度变大,射流从喷丝头喷出后进入漏斗收集装置,沿气流方向形成定向纤

维,制备的纳米纤维束高度有序。

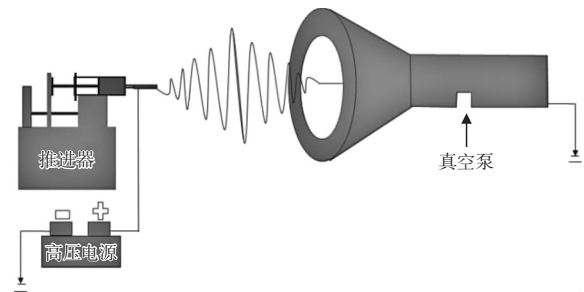


图3 气流引导式收集装置

## 4 水流引导法收集有序纳米纤维

水浴法收集纳米纤维又为静态水浴法与动态水浴法,其中静态水浴法装置典型——斯梅特(Smit)<sup>[8]</sup>,用静态水作为收集装置(图4(a)),设备有高压电源、喷丝针头、推进器、放满水的原型玻璃槽、金属圆盘、牵拉辊。纺丝时先把装满水的玻璃槽放到金属圆盘上,用高压电源与金属圆盘产生的静电场将纤维直接喷到玻璃槽的水里,用玻璃棒把纤维剥离、牵伸到玻璃槽边缘,同时取向纳米纤维。动态水浴法——Wang<sup>[9]</sup>等在介绍制备高强度纳米纤维长丝的新方法中使用了动态水浴接收装置(图4(b)),与静态水浴法相比其他部分不变,纤维接收装置变成了上下2个水池,在上水池底开一个小洞,水流裹挟着纤维从小洞流出,由离心力将纤维拉伸取向,水流的牵引使得纳米纤维排列高度有序,用牵伸辊收集流下来的纤维,再用水泵实现上下水池的水循环。

## 5 旋转漏斗法收集有序纳米纤维

Afifi等<sup>[10]</sup>介绍了一种用漏斗作为收集装置的静电纺丝方法(图5(a)),当带电射流喷出后,纳米纤维首先沉积在漏斗口的平面成膜,漏斗通过旋转,纤维膜成圆锥型,然后纤维膜被向上拉并引导到卷绕机通过缠绕收集成纳米纤维纱线。上拉纳米纤维膜的同时对纳米纱线进行了很好的取向。该漏斗式静电纺丝采用单针头模式,在产量方面受到了限制,因此不少研究者采用多针头静电纺,其中Levitt等<sup>[11]</sup>结合共轭静电纺丝法和漏斗收集纳米纤维法,制成了共轭纺丝漏斗收集法静电纺装置(图5(b))。纺丝时,与直流电源正负极相连2个针嘴分别向漏斗喷射射流纳米纤维沉积到旋转漏斗上,在漏斗边缘形成一个锥形中空纤维,通过拉伸和加捻纳米纤维形成连续纱线,上拉纳米纤维膜的

同时对纳米纱线进行了很好的取向。漏斗法收集有序纳米纤维可以将纳米纤维直接加工成纱线,但纳米纤维的有序程度不如其他制备有序纳米纤维的方法好,虽然结合共轭纺丝法可以有限提高有序纳米纤维的制备效率,但改善该装置的手段并不多。

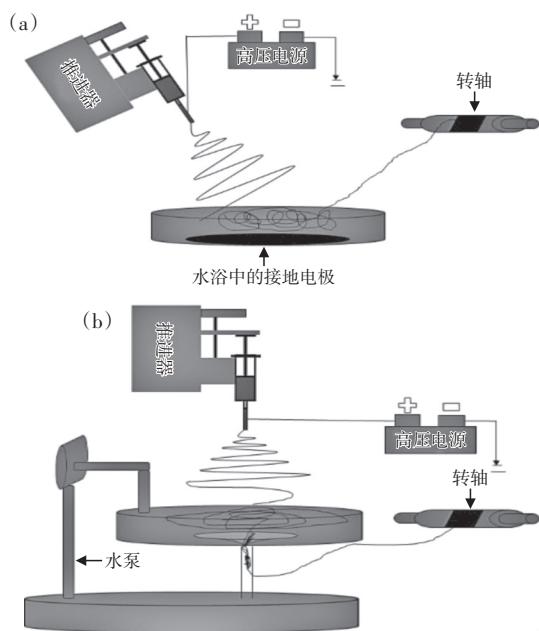


图4 水流引导式收集装置

## 6 近场静电纺丝法制备有序纳米纤维

吴(Wu)<sup>[12]</sup>等用铝制三角形尖端做喷丝头,一块接地的竖直放置的铁板做接收装置(图6(a)),尖端距离铁板3 cm,用20 kV 高电压静电纺丝,由于在射流鞭动不剧烈的时候使射流沉积在铁板上,所以纤维的有序度较高。

Sun<sup>[13]</sup>等发明了一种制备高取向度有序纳米纤维的方法(图6(b)),即:将针尖到收集板的距离由传统的几厘米缩短为0.5~3 mm,并且纺丝电压也缩小为几百伏。喷丝针头采用针尖直径为0.025 mm的实芯钨探针和类似蘸水笔蘸水的方式进行供液。收集装置采用二维的移动平面进行收集,由于静电纺丝过程中射流喷射的距离极短,没有来得及鞭动牵伸,所以获得的纳米纤维的取向度高。

短距离静电纺丝法纺纳米纤维,对接收装置的要求不高,但纺出的纤维没有得到充分的拉伸,所以纤维比较粗,其次要想获得有序程度高的纳米纤维,对喷丝针头的孔径和材质要求很高,不能轻易得到,而且短距离静电纺丝操作难度相对较大,制备效率低下。

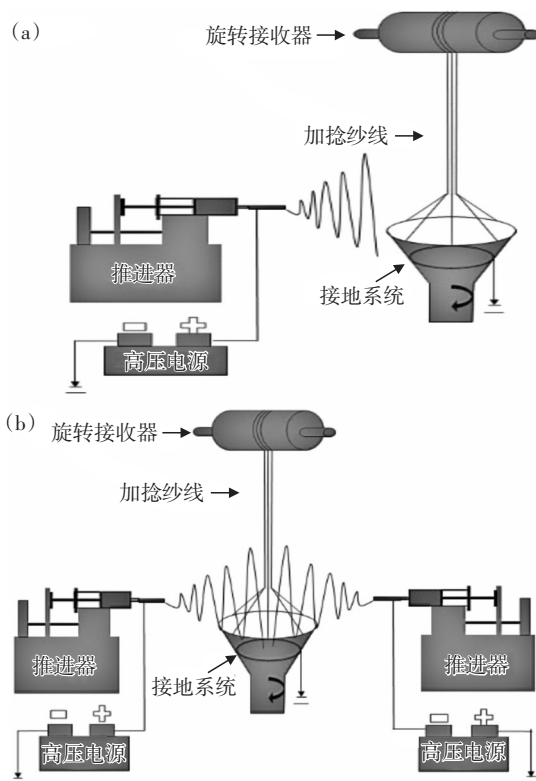


图5 旋转漏斗收集装置

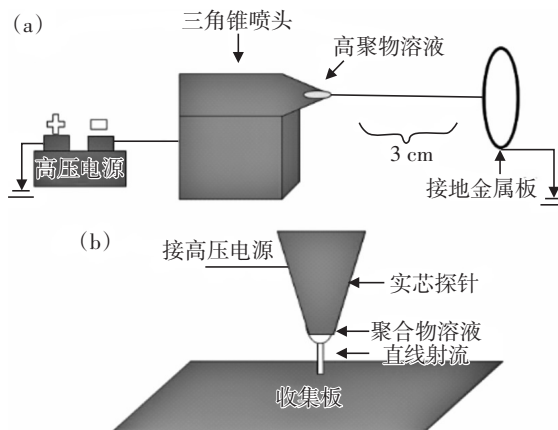


图6 近场静电纺丝装置

## 7 分离式收集法收集有序纳米纤维

分离式收集法就是把接收装置做成平行接收电极形式,Teo<sup>[14]</sup>等将2块间隔一定距离的金属板作为反相电极,金属板上端面是尖锐面,下部被绝缘胶带包住以遮蔽金属板缩小纤维的沉积区域(图7(a)),由此装置收集到的纳米纤维膜中的纳米纤维高度有序,而且由于纤维束两端金属板的位置固定,可以自行调整位置。将收集到的纤维束浸入水中进行扭捻,可以得到麻花状或辫子状纳米纱线。

黄(Huang)等<sup>[15]</sup>发明了简单获得高度取向纳米纤

维的装置,把一个木头框架放在针头射流可以覆盖区域的下面,金属片和木框都作为收集装置(图 7(b)),纳米纤维膜形成后,金属片上的纳米纤维无序排列,木框上的纳米纤维高度取向,最后只取木框上的纤维膜,通过此装置来比较不同材质框架收集有序纳米纤维有序度的高低。

Zhao 等<sup>[16]</sup>采用了类似的装置(图 7(c)),用 2 条悬空的水平放置的平行电极做接收装置,在喷丝头与收集装置之间放置了一个带正电的铜环做辅助电场,通过控制辅助电场的大小和离收集装置的距离,可以直接控制接收装置上纳米纤维的有序性和粗细,最终在 2 条金属棍上形成了高度取向的纳米纤维膜。

李(Li)等<sup>[17]</sup>提出了一种制备大面积单轴取向纳米纤维的方法,即:基本静电纺丝装置不变,接收装置是空隙隔开的 2 块平行的导电基底片(图 7(d)),电纺时,2 块底片上覆盖了由高度取向的纳米纤维组成的纳米膜。

道尔顿(Dalton)等<sup>[18]</sup>用 2 个平行排列的铜环做收集器(图 7(e)),静电纺丝纤维悬浮在两环之中,若用机械旋转两环中任意一环,则可对纤维进行加捻成纱线。

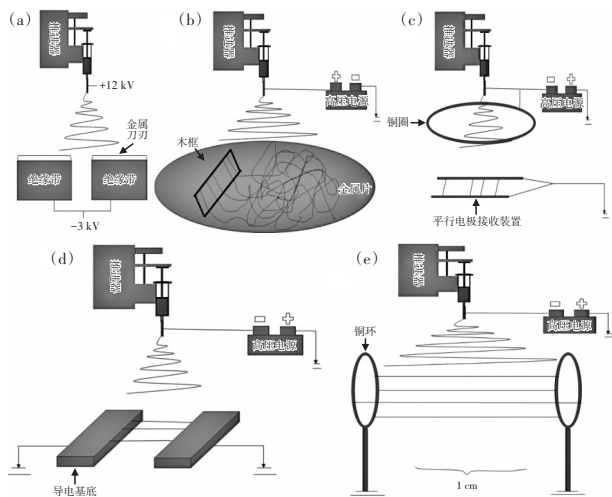


图 7 分离式收集装置

这种基本的分离式收集装置,简单易得,可操作性强,但是制备效率低下。由分离式收集法和其他收集组合成的收集方法现在是分离式收集法的主流。例如卡特(Katta)等<sup>[19]</sup>就将滚筒收集方法和分离式收集法结合,设计了铜线框转轮收集装置(图 8(a)),静电纺纤维既可以绕轮转动,又可以让铜框相邻两条铜杆做平行电极诱导纤维排列,电纺时,整个铜线框上覆盖了由高度取向的纳米纤维组成的纳米膜。而 Lei 等<sup>[20]</sup>采用

了与卡特相似的接收装置,制作了内置栅筒状电极的绝缘空心圆筒,以筒的内部为接收装置(图 8(b)),通过改变圆筒直径以及电极间隙来调节有序程度,静电纺过程中,整个内部栅栏框上会覆盖由高度取向的纳米纤维组成的纳米膜。

这种圆筒和分离式收集法组合的方式收集到的有序纤维明显比一般的分离式收集装置收集有序纤维的效率要高,但是圆筒设计既是优点也是缺点,圆筒上收集到的有序纤维必须及时取下,因为之前沉积的纤维自身带电电荷不能及时散去,会对以后沉积的纤维的有序度产生较大影响。

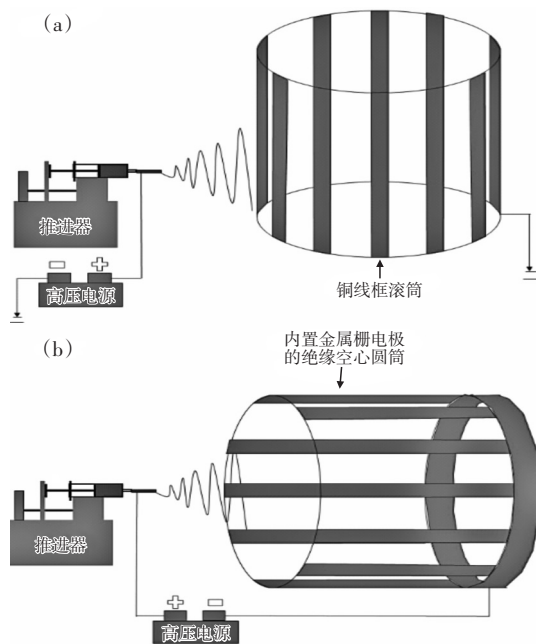


图 8 金属线框滚筒形式的分离式收集装置

### 8 辅助磁场的分离式收集法收集有序纳米纤维

近些年通过磁场控制静电纺丝纳米纤维有序程度也是一个研究热点,其基本前提是要往高聚物溶液里添加一些纳米级的磁性粒子,在静电纺丝时通过添加一个磁场来控制纳米纤维的有序程度。Badieyan 等<sup>[21]</sup>在聚合物溶液中加入磁性粒子,接收装置的铝箔两侧平行放置 2 块磁铁,电纺过程中带有微小磁性粒子的纤维,在磁场的作用下,被横向拉伸而悬挂于两磁铁之间(图 9),收集到高度取向纤维。

利用辅助磁场收集有序纳米纤维的技术和装置一般是已有的技术和装置,虽然制备的纳米纤维在有序程度上有一定的增加,但制造纳米纤维的成本也增加了,此种方法依然在探索阶段。

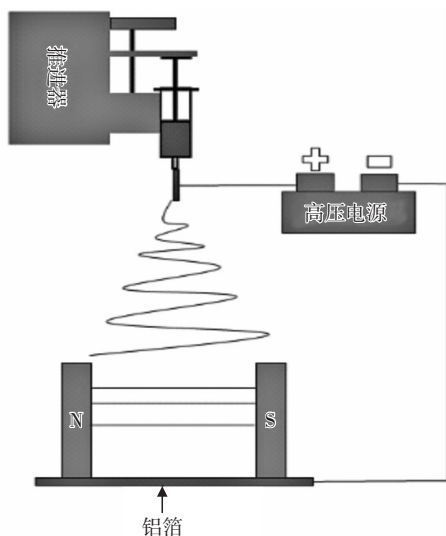


图9 辅助磁场的分离式收集装置

## 9 共轭纺丝法制备有序纳米纤维

共轭纺丝法是通过将2个带异种电荷的喷丝针头平行相对放置,使得射流在空中缠结,想用这种方法让静电纺丝纺出来的纤维有序排列,必须在后续收集时使纤维束有序。

Hosseini Ravandi 课题组<sup>[22]</sup>,采用相反电极点对点纺丝法,又把收集设备加上了加捻装置,制备了PAN 纤维纱线(图 10(a)),结果显示:通过拖拽后,纱线中纤维的取向度明显提高,纱线的毛细管效应显著增强;随后又在装置中添加加热装置,纱线在卷绕过程中能加热处理,结果显示:获得的 PAN 纳米纤维的均匀性显著提高,取向度及机械性能明显改善。

Wu 等<sup>[23]</sup> Hosseini Ravandi 课题组采用相似装置制备了高取向的 PAN 纳米纤维纱线(图 10(b)),将纳米纤维通过通管进行集束,在收集盘的旋转作用下进行加捻成纱线。

共轭纺丝法制取有序纳米纱线的方法可直接把纳米纤维加工成纱线,但此方法操作比较复杂,对纳米纤维的收集装置要求比较高,并且依旧摆脱不了纳米纤维制取效率低下等问题。

## 10 其他方法

Lee 等<sup>[24]</sup>制作了由带正电的针状喷嘴和带有高压直流电源的会聚透镜组成的装置(图 11(a)),螺旋形集电器安装在旋转的绕线机上,并在喷丝头上放置一汇聚线圈,同时在前方 45°上放置一用于会聚透镜的螺旋收集线圈,静电纺丝时,喷头及汇聚线圈接电压正极,

螺旋收集线圈接地,在电场力作用下,射流被拉伸成丝,在螺旋线圈入口处沉积形成纳米纤维束,通过将它们从纳米纤维网中抽出,使用绝缘的铜棒来附着纳米纤维束,然后通过缓慢移动铜棒来取出,从而在转轴上得到定向连续纳米纤维纱线。

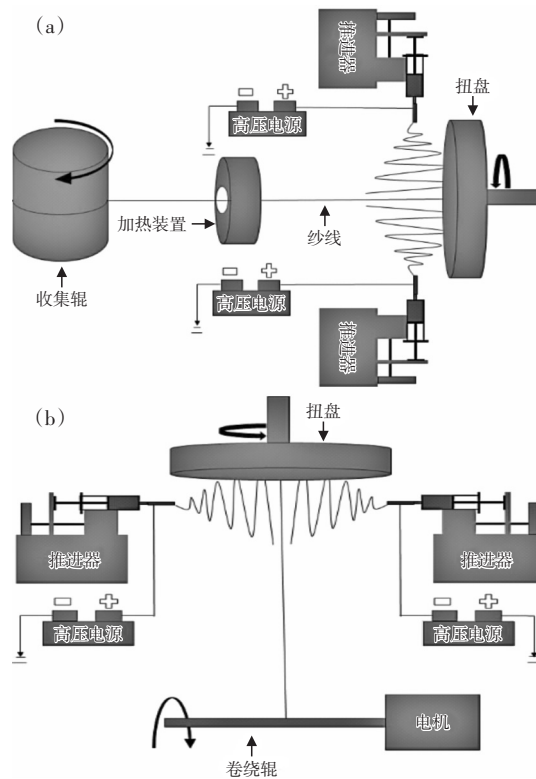


图10 共轭纺丝装置

瑞飞客(Rafique)等<sup>[25]</sup>以针尖作为收集装置,采用侧向喷射的方式(图 11(b)),喷出射流成的纤维后一端接于塔尖收集器,另一端以螺旋状鞭动状态落于托板,同时喷丝口形成新的液滴被喷成纤维,循环往复,纳米纤维不断沉积在托板上,形成高度取向的纤维束。此装置制备纳米纤维效率低下。

## 11 结束语

静电纺丝技术是制备纳米纤维最为简单有效的方法之一,在各大领域的应用潜力巨大。但由于一般的静电纺丝装置纺出的纳米纤维不易控制,使得其织物内部纤维排列混乱,缝隙孔洞等结构不易控制,力学等性能减弱,从而限制了其应用。综述了国内外关于静电纺丝制备有序纳米纤维的方法和装置,分析对比了速度引导、电场辅助、气流辅助、水流引导、电极引导等方法的优缺点。虽然科研工作者通过各种努力,使得静电纺丝纺出的纳米纤维结构足够有序,但依然不能

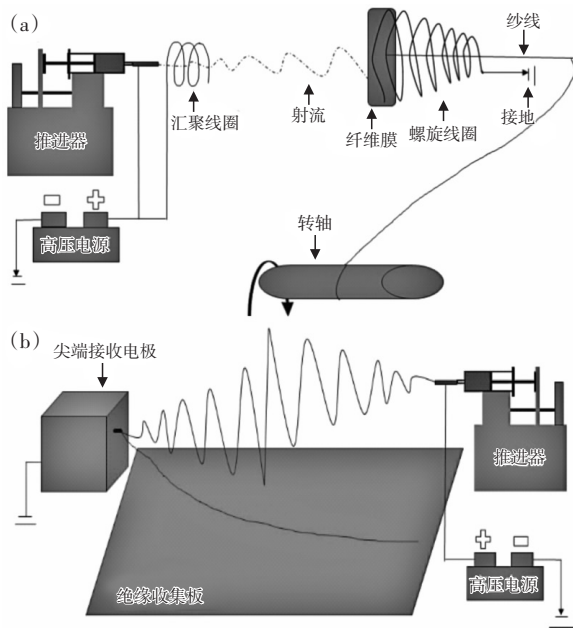


图 11 其他方法制备有序纳米纤维

完全精确控制纤维的排列和分布。通过综述,希望对静电纺有序纳米纤维技术的下一步开发和设计提供借鉴和改良方向。

#### 参考文献:

- [1] WANG L Y, MA S Y, WU D Z. Electrospinning of aligned PVDF nanofibers with piezoelectricity and its application in pressure sensors [J]. *Guangxue Jingmi Gongcheng/Optics and Precision Engineering*, 2016, 24(10):2498-2504.
- [2] NGUYEN D N, HWANG Y, MOON W. Electrospinning of well-aligned fiber bundles using an end-point control assembly method[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 77: 54-64.
- [3] LI D, CHEN W, SUN B, et al. A comparison of nanoscale and multiscale PCL/gelatin scaffolds prepared by disc-electrospinning [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 146:632-641.
- [4] BORNAT A. Production of electrostatically spun products [J]. *Micron & Microscopica Acta*, 1987, 21(3):189-190.
- [5] LIU Y, ZHANG L, SUN X F, et al. Multi-jet electrospinning via auxiliary electrode [J]. *Materials Letters*, 2015, 141:153-156.
- [6] WU Y, CARNELL L A, CLARK R L. Control of electrospun mat width through the use of parallel auxiliary electrodes[J]. *Polymer*, 2007, 48(19):5653-5661.
- [7] LI N, HUI Q, XUE H, et al. Electrospun polyacryloni-

trile nanofiber yarn prepared by funnel-shape collector[J]. *Materials Letters*, 2012, 79: 245-247.

- [8] SMIT E, BUTTNER U, SANDERSON R D. Continuous yarns from electrospun fibers[J]. *Polymer*, 2005, 46(8): 2419-2423.
- [9] WANG Y, ZHANG X, PAN Z. A novel method to fabricate high strength nanofiber filaments; Morphology, crystalline structure, and thermal and mechanical properties[J]. *Fibers & Polymers*, 2018, 19(6):1245-1254.
- [10] AFIFI A M, NAKANO S, YAMANE H, et al. Electrospinning of continuous aligning yarns with a 'funnel' target[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2010, 295(7):660-665.
- [11] LEVITT A S, KNITTEL C E, VALLETT R, et al. Investigation of nanoyarn preparation by modified electrospinning setup[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(19):44813.
- [12] WU H, LIN D, ZHANG R, et al. Oriented nanofibers by a newly modified electrospinning method[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 90(2):632-634.
- [13] SUN D, CHANG C, LI S, et al. Near-field electrospinning[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(4):839-842.
- [14] TEO W E, KOTAKI M, MO X M, et al. Porous tubular structures with controlled fibre orientation using a modified electrospinning method[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(6):918.
- [15] HUANG Z M, ZHANG Y Z, KOTAKI M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. *Composites Science & Technology*, 2003, 63(15):2223-2253.
- [16] ZHAO J, LIU H, XU L, et al. Preparation and formation mechanism of highly aligned electrospun nanofibers using a modified parallel electrode method[J]. *Materials & Design*, 2016, 90:1-6.
- [17] LI D, WANG Y, XIA Y. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(8):1167-1171.
- [18] DALTON P D, KLEE D, MOLLER M. Electrospinning with dual collection rings[J]. *Polymer*, 2005, 46(3):611-614.
- [19] KATTA P, ALESSANDRO M, RAMSIER R D, et al. Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector[J]. *Nano Letters*, 2004, 4(11):2215-2218.

(下转第 11 页)

- [3] 李梦颖, 赵涛. 尼龙织物的表面改性及其吸湿发热性能[J]. 印染, 2019, 45(23): 6-10, 25.
- [4] 葛露露, 崔沂, 张瑞云, 等. 基于吸湿发热纤维的毛型面料开发[J]. 毛纺科技, 2020, 48(7): 1-7.
- [5] 杜凯, 刘正芹. 吸湿发热纤维的研究进展[J]. 上海毛麻科技, 2014(2): 3.
- [6] 葛露露. 基于吸湿发热纤维的毛型面料开发[D]. 上海: 东华大学, 2019.
- [7] 李东昇, 刘雷良, 吴建兵, 等. 相变微胶囊在调温纺织品中的应用研究进展[J]. 棉纺织技术, 2021, 49(8): 79-84.
- [8] 陈云博, 朱翔宇, 李祥, 等. 相变调温纺织品制备方法的研究进展[J]. 纺织学报, 2021, 42(1): 167-174.
- [9] 孙洁, 孙娜, 周建安, 等. 相变微胶囊及其功能纺织品研究进展[J]. 服装学报, 2019, 4(3): 189-200.
- [10] 贺润音, 吴雨曦, 王朝晖, 等. 相变材料调温服装调温性能研究进展[J]. 国际纺织导报, 2020, 48(11): 47-54.
- [11] 吴波伟, 黄顺伟. 远红外纺织品的制备与应用[J]. 产业用纺织品, 2018, 36(1): 35-39.

## Performance Evaluation and Application of Heating Materials for Textiles

BAI Jie

(China Textile Engineering Society, Beijing 100000, China)

**Abstract:** Three kinds of heating materials widely used in the field of textile and clothing were introduced, such as hygroscopic heating materials, phase transition heating materials and far infrared heating materials. The basic principles, implementation methods, performance evaluation and application of above three materials were summarized. The development trend of heating materials was briefly predicted, aiming to provide a theoretical basis for the research development and testing of heating materials.

**Key words:** heating material; hygroscopicity; phase transition; far infrared

(上接第6页)

- [20] LEI T, PENG Q, CHEN Q, et al. Alignment of electrospun fibers using the whipping instability[J]. Materials Letters, 2017, 193:248-250.
- [21] BADIEYAN S S, JANMALEKI M. Nanofiber formation in the presence of an external magnetic field in electrospinning[J]. Journal of Polymer Engineering, 2015, 35(6): 587-596.
- [22] DABIRIAN F, RAVANDI S A, SANATGAR R H, et al. Manufacturing of twisted continuous PAN nanofiber yarn by electrospinning process[J]. Fibers and Polymers, 2011, 12(5):610-615.
- [23] WU S H, QIN X H. Uniaxially aligned polyacrylonitrile nanofiber yarns prepared by a novel modified electrospinning method[J]. Materials Letters, 2013, 106:204-207.
- [24] LEE J H, SHIN D W, NAM K B, et al. Continuous bundles of aligned electrospun PAN nano-fiber using electrostatic spiral collector and converging coil[J]. Polymer, 2016, 84:52-58.
- [25] RAFIQUE J, YU J, YU J, et al. Electrospinning highly aligned long polymer nanofibers on large scale by using a tip collector[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(6): 063126.

## Methods and Devices for Electrospinning Ordered Arrangement Nano-fibers

WANG Guangyao, LIU Guiyang\*, ZHOU Yuan

(Jiangsu College of Engineering and Technology, Nantong 226006, China)

**Abstract:** In electrospinning, the polymer jet was fully stretched into nanofibers due to Rayleigh's unstable whipping in the process of electrostatic field movement, resulting in the uncertainty of nanofiber deposition and arrangement. Therefore, special methods and devices were required to obtain ordered nanofibers. The methods and devices of electrospinning ordered nanofibers were introduced, and the advantages and disadvantages of each method and device were analyzed and compared, so as to provide reference and improvement direction for the next development and design of electrospinning ordered nanofibers technology in the future.

**Key words:** nanofiber; electrospinning; ordered arrangement; electrospinning device