

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180900708

多功能纳米纤维微流体纺丝技术及其应用研究进展

崔婷婷^{1,2}, 刘吉东^{1,2}, 解安全^{1,2}, 程恒洋^{1,2}, 杜湘云^{1,2},
胡霞红^{1,2}, 陈 苏^{1,2}

(1. 南京工业大学 化工学院, 江苏 南京 210009;

2. 南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要 为进一步推广微流体纺丝技术, 综述了国内外微流体纺丝技术的制备机制及其在制备荧光杂化微纤维等方面应用的研究进展。将微流体纺丝技术与静电纺丝技术、熔融纺丝技术以及气喷纺丝技术在成形机制与工艺参数、纤维形貌(竹节状纤维、Janus 纤维)与结构特征等方面做了比较, 为微流体纺丝技术的研究提供理论参考。同时, 介绍了用微流体纺丝技术纺制的荧光微纤维在荧光编码、光学传感和多信号分析等材料领域的应用, 并对微流体纺丝技术当前存在的问题以及未来发展前景进行总结与展望。

关键词 微流体纺丝技术; 荧光杂化纤维; 竹节状纤维; Janus 纤维; 光学传感

中图分类号: TS 17 文献标志码: A

Microfluidic spinning technology for multifunctional nanofibers and application and research progress thereof

CUI Tingting^{1,2}, LIU Jidong^{1,2}, XIE Anquan^{1,2}, CHENG Hengyang^{1,2},
DU Xiangyun^{1,2}, HU Xiahong^{1,2}, CHEN Su^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, Jiangsu 210009, China; 2. State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract In order to popularize the microfluidic spinning technology, the preparation mechanism of microfluidic spinning technology and its application in the preparation of fluorescence hybrid microfibers were reviewed. Besides, microfluidic spinning technology was compared with electrostatic spinning technology, melt spinning technology as well as gas jet spinning technology in terms of preparation mechanism, process parameters, fiber morphology (bamboo fibers and Janus fibers) and structure characteristics, providing the theoretical reference for microfluidic spinning technology. Furthermore, the application of microfluidic spinning technology in the fields of fluorescent coding, optical sensing and multi-signal analysis was introduced. Finally, the defects of microfluidic spinning technology and the prospect of future development were summarized and prospected.

Keywords microfluidic spinning technology; fluorescent hybrid fiber; bamboo fiber; Janus fiber; optical sensing

近几年微纳米纤维或纤维微反应器由于其在组织工程^[1]、传感^[2]、过滤^[3]、吸附^[4]、防护材料^[5]以及可穿戴设备^[6]等领域具有潜在的应用价值而受到广泛关注。目前, 制备超细微纳米纤维的方法主

要有静电纺丝^[7]、熔融纺丝^[8]、离心纺丝^[9]、气喷纺丝^[10]、纳米刻蚀技术^[11]和微流体纺丝^[12], 其中, 静电纺丝是制造各种聚合物超细微纳米纤维最通用的方法。其原理是通过高压静电场将聚合物溶液或熔

收稿日期: 2018-09-03 修回日期: 2018-09-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21736006); 国家自然科学基金面上项目(21474052); 科技部重大研发计划项目(2016YFB0401700)

第一作者简介: 崔婷婷(1994—), 女, 博士生。主要研究方向为纳米纤维制备和纤维应用。

通信作者: 陈苏, E-mail: chensu@njtech.edu.cn。

体拉伸成细流,从而得到纳米级纤维^[13]。虽然这些传统的纺丝方法都可以制备超细微纳米纤维,但这些方法都很难实现有序微纤维的制备。作为一种新型的制备有序微纤维的方法,微流体纺丝技术近几年受到研究者的广泛关注,它是在传统湿法纺丝快速成型的基础上,结合微流体技术的层流效应,制备出微米级纤维的技术,具有无高压电流、节能、安全且操作简便的特点^[14]。本文系统综述了微流体纺丝技术的基础研究及其有序纤维在编码、传感、生物和超级电容器等方面应用研究进展。并对微流体纺丝技术的未来发展前景进行了展望,以期微流体纺丝技术的进一步研究提供理论和实践参考。

1 微流体纺丝机制及技术

微流体纺丝技术在传统湿法纺丝的基础上,结合微流体的层流效应^[14],使具有一定黏度的聚合物溶液在重力和自身黏性剪切力的共同作用下,通过控制微流体芯片微通道内高黏度聚合物溶液的流速和接收装置的转速,借助转轴所带动的牵引力将微通道内流出的纺丝液拉伸成丝。拉伸过程中溶液细流变得越来越细,可达到微纳米尺度,并随着溶剂的挥发,制备出尺寸和形貌可控的微纤维,其原理如图 1^[15] 所示。

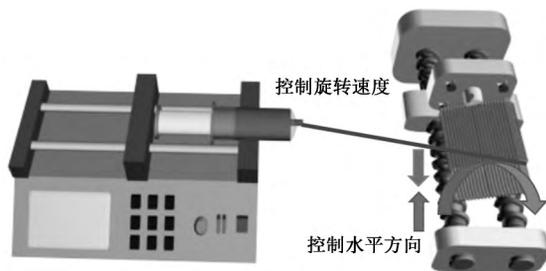


图 1 微流体纺丝过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of microfluidic spinning process

Chen 等^[16-17] 利用自主研发的高性能微流体纺丝机在微流体纺丝技术和工艺方面做了大量的研究。根据微流体纺丝技术制备微纤维定向可控的特点,制备出一维有序荧光微纤维。又将瑞利不稳定性原则应用在微流体纺丝技术中,成功制备出一维竹节杂化纤维和一维竹节杂化荧光纤维。微流体纺丝技术制备微纤维的直径和表面形貌可通过聚合物的分子量、聚合物溶液的浓度和黏度、溶剂的挥发速率以及外部温湿度进行精确调控,纤维直径范围从几百纳米到几十微米。图 2 示出微流体纺丝设备照片。整个微流体纺丝机的核心构件包括 3 个主要部分:一是注射器,其用作前驱体的存储器并装载在注射泵上;二是移动平台,其带动纺丝针头左右移动进

行多次循环,使纤维进行连续化生产,通过改变步进电动机和旋转电动机的转速,可实现多种结构纤维形貌的制备;三是收集器,其通常是旋转基板,提供牵引力将针头处的纺丝液滴拉扯成纤维。Chen 等^[18] 制备出图案化、珠节状、异质结构的微纤维,大幅拓宽了微纤维的应用领域。纺丝过程中可通过注射泵控制原料供给调节微流泵出液速率。对于收集器,可使用二维板、圆柱形辊或其他任何形状的物体为拉伸纺丝器提供支撑,如图 3 所示。



图 2 微流体纺丝设备

Fig. 2 Microfluidic spinning device

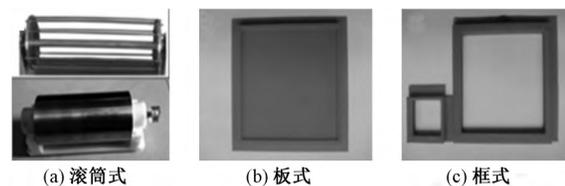
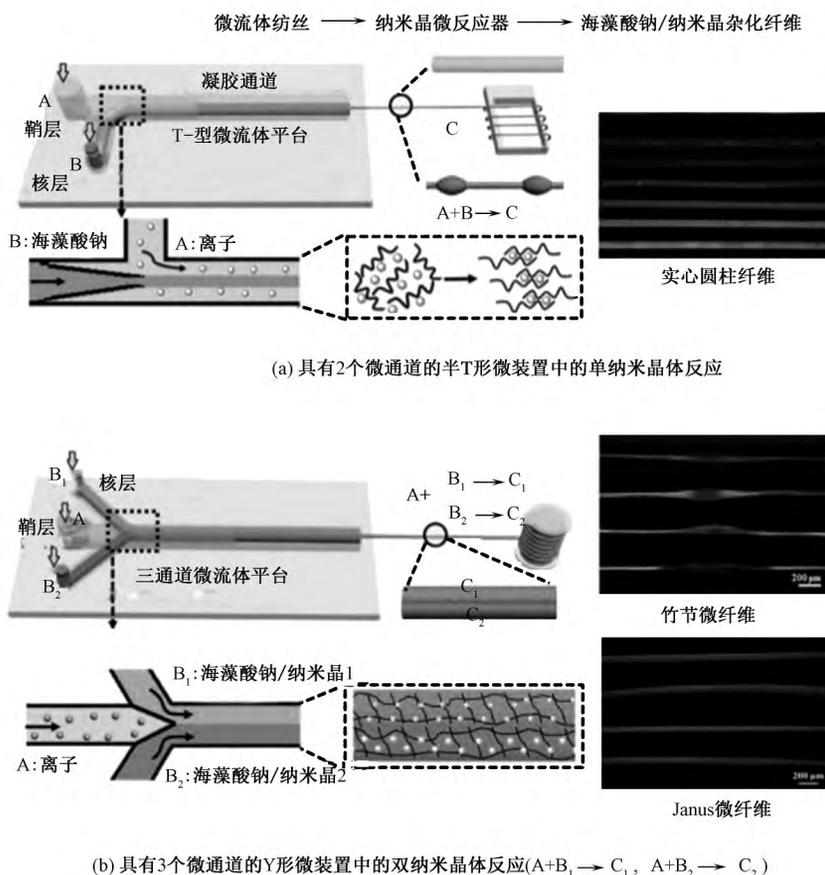


图 3 纺丝收集装置

Fig. 3 Spinning collection device. (a) Roller type receiving device; (b) Plate receiving device; (c) Frame receiving device

微流体纺丝技术与熔融纺丝技术相比:生产纤维能耗更低,不需要额外的高热能,而熔融纺丝需要足够的热能将聚合物变为熔融态,这个过程中会消耗很多能量,且纺丝过程中工艺比较复杂,很难实现产业化^[19];其次,熔融纺丝对聚合物物理性质有严格的要求,熔点需要很低,加热软化时不会发生降解,这就大大限制了聚合物的种类^[20]。与静电纺丝技术相比:静电纺丝技术制备的纤维结构单一,纤维具有无序性且纺丝过程需要很高的电压,能耗高且安全性低,因为纤维的形貌结构单一且有序性差,这就使得纤维的应用受到限制^[21-23];微流体纺丝技术可利用微流体的扩散和层流效应来控制纺丝液的组成,从而制备出结构可调有序排列的微纤维阵列。文献[18]介绍了一种基于微流控纺丝技术的新型微纤维反应器,用于原位制备纳米晶体负载的各向异性荧光杂化微纤维,如图 4 所示。通过设计微流控芯片通道和调节聚合物溶液黏度,制备出常规的、竹节状和 Janus 等各种纳米晶体负载的各向异性杂

化微纤维。所得到的各向异性荧光杂化微纤维呈现 多个光学信号 ,在光学传感方面有巨大应用前景。



注: 其中 A 为某种离子; B、B₁、B₂ 为负载有纳米晶体的海藻酸盐; C、C₁、C₂ 为海藻酸钠/纳米晶体。

图 4 负载纳米晶体的海藻酸盐荧光杂化微纳纤维同轴微流体纺丝装置示意图

Fig. 4 Schematic illustrations of coaxial microfluidic spinning devices used for continuously generating nano-crystal loaded alginate fluorescent hybrid microfibers. (a) Single nanocrystalline reaction in a semi-T microdevice containing two microchannels ($A + B \rightarrow C$); (b) Double nanocrystalline reactions in Y-shaped microdevices containing three microchannels ($A + B_1 \rightarrow C_1$, $A + B_2 \rightarrow C_2$)

随着微流体纺丝技术的不断发展,其纺丝机制和纺丝技术以及纺丝设备的研究也逐渐完善。目前用来制备有序纤维阵列的方法主要有附加磁场法^[24]、辅助电场法^[25]、平行电极板收集法^[26]、高速转盘接收法^[27]、模板法^[28]等。其中高压静电纺丝技术可高效制备出连续一维纳米纤维材料,该技术是目前制备直径在几纳米连续纤维的最有效方法,可应用于合成高聚物、天然高聚物、聚合物合金。同时在聚合物中可负载发色基团、纳米粒子、活性试剂等,但由于纺丝过程中射流不稳定,再加上收集装置采用平板接收器,使得收集到的纤维是杂乱无序的,从而使纤维膜的力学、光学等性能达不到要求。文献[29]报道了以金属滚筒作为收集装置,批量化制备大面积有序纤维的技术,其最大优势在于可大量收集高度取向性的纤维阵列,但这种接收方式不能消除纤维上的残留电荷,使得纤维的有序性随着纤维厚度和纺丝时间的增加而降低,且旋转速度太快还会导

致纤维断裂。

微流体纺丝技术具有灵活可控、高比面积和高效的传质传热特性,在赋予纤维高性能化和纤维产业化方面有很大的优势。Chen等^[30]利用微流控纺丝技术大面积制备以纤维为导向的石墨烯纤维超级电容器,通过介质在微反应系统中液-液界面自组装及分子功能化掺杂成孔作为研究手段,构筑具有大能量密度输出、规模化编织和柔性可穿戴应用前景的氮掺杂多孔石墨烯纤维超级电容器。该微型超级电容器表现出超高的比电容(1132 mF/cm^2)和能量密度($95.7 \text{ } \mu\text{Wh/cm}^2$),成功实现了为LEDs、音响、背光源、单色和彩色显示器等视听电子器件的供能应用。这种方法大大促进了纤维电容器在可穿戴电子领域的发展,有望取代微电池并广泛应用于能量存储领域。

微流体具有通量高、比表面积大和反应速度快的特点,所以微流体纺丝技术在制备异质结构微纳

米纤维上有很大的应用。雷鸣等^[31]利用微流体纺丝技术制备了丝素纳米银/聚乙烯醇共混纤维,通过调整丝素纳米银和聚乙烯醇(PVA)共混溶液的质量比以及纺丝过程中的外部参数,制备出直径在13~14 μm、整齐均一且连续性很好的纤维。纳米银的直径在30~50 nm,且分散均匀。微流体芯片能够在微通道中控制和检测复杂流体,具有尺寸小、效率高、集成度高、响应时间短、样品需求量少等优点,所以微流体芯片在微流体纺丝纤维成形方面也有很大的应用潜力。黄燕等^[32]发现自然界中的蜘蛛和蚕可通过自身体内细长的腺体动态调控流动态纺丝液的组成、剪切和拉伸条件,并纺制出力学性能优异的天然动物丝。他们利用同步辐射X射线衍射技术研究了蚕的腺体内丝素蛋白的结构,然后模仿蜘蛛和蚕腺体内纺丝器的功能和形状,设计制备出相同构造的微流控芯片,利用微流体的层流及扩散实现了再生丝素蛋白溶液pH值的动态调控,通过微芯片内微通道的形状实现了再生丝素蛋白溶液的剪切和拉伸,为微流体纺丝奠定了基础,制备出力学性能优异的纤维。Lee等^[33-34]应用了一个由数字和可控制组成的微流体系统,模拟了蜘蛛丝纺制过程,制造了具有高度有序结构的海藻酸纤维。Gu等^[35]采用微流体纺丝法制备出具有形态、结构和化学特征可调的海藻酸微纤维。文献[36]报道了一种借助微流体纺丝方法制备出具有非凡力学性能的胶原纤维。Wang等^[37]使用一种简单的气-液微流体方法来制备空腔-纤维,用于大规模的水收集。

2 微流体纺丝纤维形貌与结构调控

微流体纺丝技术与静电纺丝、气喷纺丝相比最显著的特点是其纤维的有序性,对比结果^[38-40]如图5所示。一方面,微流体纺丝技术所制备的纤维结构、直径均可通过调节聚合物溶液的分子量、浓度、黏度、微流体纺丝机前进速度、旋转速度等参数进行控制。同时,所制备的纤维直径大小与静电纺丝、气喷纺丝、熔融纺丝纤维相比其分布范围更广,小至纳米,大至几百微米。另一方面,微流控系统是生产各向异性纤维的理想微反应器平台,具有操作简便、效率高、可控性强和环境友好等特点。其纤维形貌可通过控制多相微通道之间的流速,调节两相之间的表面张力和剪切力作用进行变化。

陈苏等^[18]设计了一种基于微流体纺丝技术的新型微纤维反应器,用于原位制备纳米晶体负载的各向异性荧光混合微纤维。采用海藻酸盐和CaCl₂体系,在具有不同几何特征的共流聚焦结构微流控

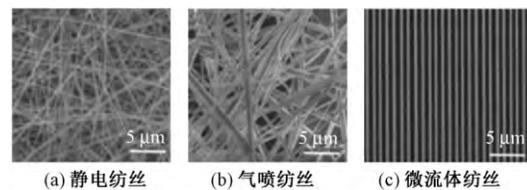


图5 不同纺丝方法的PVP纳米纤维对比图

Fig. 5 Comparison of microfluidic spinning (a) with electrospinning (b) and air-jet spinning (c)

反应器中进行多个纳米晶体反应,并获得具有竹节和Janus拓扑图的各种纳米晶体负载微纤维。此外,所得各向异性荧光混合微纤维呈现多种光学信号。该策略为各向异性荧光混合微纤维制备提供了一种简便且环保的途径,并可为研发多重光学传感材料开辟一条有前途的途径。为进一步研究纤维形貌,陈苏等^[17]基于瑞利不稳定原则,以碳量子点、胶体微球的水溶液为滚动相,以有机聚合物纤维为固定相载体,通过两相间的物理渗透以及自组装作用,制备具有荧光及光子晶体结构的竹节状杂化微纤维。通过使大液滴沿微纤维滑动,然后连续分解成有序液滴,形成具有交替竹节的微纤维。例如,当含有硫离子的大液滴滑到含有Cd²⁺的聚乙烯吡咯酮(PVP)微纤维时,会沿着微纤维原位形成具有高荧光的碳量子点(CDs)微珠。或者当含有单分散聚苯乙烯(PS)胶体微粒或CDs的大液滴滑动到聚乳酸(PLA)微纤维时,可立即将PS或荧光CQD微珠获得到微纤维上。

梁琼麟等^[41]在纤维形貌调控方面也做了大量研究,他们首次设计出了一种具有可变节点和可灌注通道的竹节纤维,通过改变流体流速调节竹节间距和纤维直径。此外,使用不同的针头,可在竹节纤维内部制造通道,灌注Janus纤维和螺旋纤维。微纤维是通过具有细胞相容性的完全无油工艺生产的,可在这些微纤维中直接进行细胞包封和培养。此外,其独特的竹节状可产生扩散梯度,模拟肝腺泡中的营养供应。

赵远锦等^[42]用一种共流聚焦微流体系统,可制备生成Janus、三相、核-壳结构的螺旋微纤维,甚至双螺旋结构。当内部海藻酸钠液体流入CaCl₂溶液时首先发生旋转,CaCl₂溶液在注射毛细管的孔口处形成半凝胶化微纤维。然后,基于微纤维与其周围流体之间的不平衡流体摩擦,微纤维被螺旋化和固化。这些过程可通过调节流速来精确控制,因此,螺旋微纤维的长度、直径和螺距是高度可控的。另外,快速凝胶化可使所得的螺旋微纤维保持与注射流相同的横截面结构,因此,可产生Janus、三相、核-壳,甚至双螺旋结构。他们还探讨了这些螺旋微

纤维在磁力和热力学触发的微弹簧上的潜在用途,以及心肌细胞收缩力的指示。这些表明微流体螺旋微纤维对于不同的应用是高度通用的。此外,还设计了一种新型流动光刻集成微流体纺丝系统,用于连续制备螺旋微电动机^[43]。通过调节流速和紫外光照频率可精确调节生产过程,从而实现螺旋微电动机的长度、直径和螺距高度可控。该系统由于快速凝胶化和聚合,也可生产横截面为 Janus、三相、核-壳结构的螺旋纤维。在螺旋微电动机中封装纳米粒子,可使其通过磁力或化学反应驱动。

3 微流体纤维的应用

微纳米纤维因其直径小、比表面积大、孔隙率高及表面活性高等优点,在生物医学、过滤及防护材料、传感器件、催化材料等领域具有重要的应用价值。微纳米纤维的一些应用往往需要很好的力学性能和光学性能,例如:制备光电器件方面需要具有良好取向且高度有序性;纤维复合增强材料所用纤维

则需高度有序性提高其力学性能;在组织工程领域需要各式各样的有序纤维排布结构;药物输送、超级电容器等领域均需要高度定向有序的纤维来做良好的铺垫。为此,已有很多研究者在各个领域内做出重大突破。

3.1 可穿戴纤维能源器件

纤维状的微电容器由于其高度的灵活性和可使用性而引起了人们对可穿戴电子产品的巨大兴趣,然而,由于不均匀性和较少的气孔,通常呈现出低能量密度。Wu 等^[44]采用微流体纺丝技术为纤维生产创造了均匀的环境,氮掺杂的石墨烯纤维呈现均匀的多孔网络、大的比表面积、高电导率和最佳的氮活性位点,其所制备的超级电容器如图 6 所示。正是由于这些突出的性能,微电容器显示出更高的电化学性能,包括超大比电容、优异的循环稳定性和高能量密度,甚至显示出比最佳报道的基于碳材料的微电容器高几倍。将微电容器集成到柔性织物基板上,可为音频视觉电子提供动力,促进可穿戴电子设备的发展,其结构如图 7 所示。

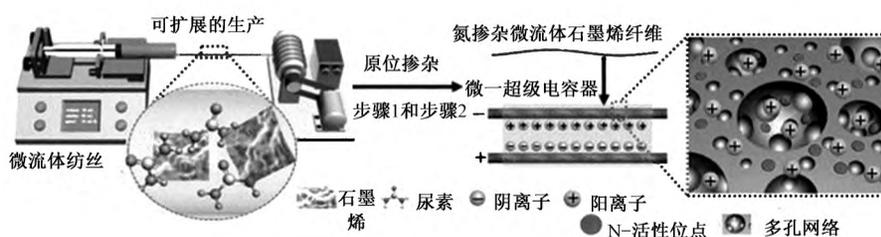


图 6 微流体纺丝机制备氮掺杂石墨烯纤维并应用于超级电容器示意图

Fig. 6 Preparation of nitrogen-doped graphene fiber by microfluidic spinning machine and application to supercapacitor



图 7 氮掺杂石墨烯纤维超级电容器应用于柔性可穿戴供能器件示意图

Fig. 7 Schematic diagram of nitrogen-doped graphene fiber supercapacitor applied to flexible wearable energizing device

Li 等^[45]从设计多孔结构材料入手,利用微流体纺丝机制备纤维技术,以纳米碳量子点等材料掺杂和限域微通道内自组装成孔为手段,构筑了高力学强度、高能量密度输出、具有柔性可穿戴应用前景的碳量子点/石墨烯(CDs/Graphene)纤维超级电容器。

3.2 微反应器

Xu 等^[15]基于微流体纺丝法构筑微反应器制备荧光聚合物杂化纤维材料。首先以微流体纺丝技术成功编织出微阵列和网格,其中一维聚合物纤维为反应器基底,承载零维液滴、一维固态纤维、二维薄膜进行界面接触,通过其阵列交汇处提供离子扩散的通道,制成 1-D-0-D, 1-D-1-D 和 1-D-2-D 多维度微反应器以便驱使无极纳米粒子形成。该类微反应器可在室温条件下成功制备出高质量的量子点及其阵列。其创新点在于采用微流体纺丝技术可方便制备出多维度反应器,为固-固、固-液界面反应提供了一个很好的微反应器平台。

3.3 生物医学材料

利用生物相容性和生物可降解材料构筑微纳纤维,借助这些微纳米纤维可模拟体内生物生存环境,因此在生物医学领域和组织工程等方面均具有广泛的应用。Cheng 等^[46]将细胞分散于藻酸盐溶液,

通过细胞负载的藻酸盐凝胶化,设计出具有可调节的形态和多结构微纤维,如图 8 所示。

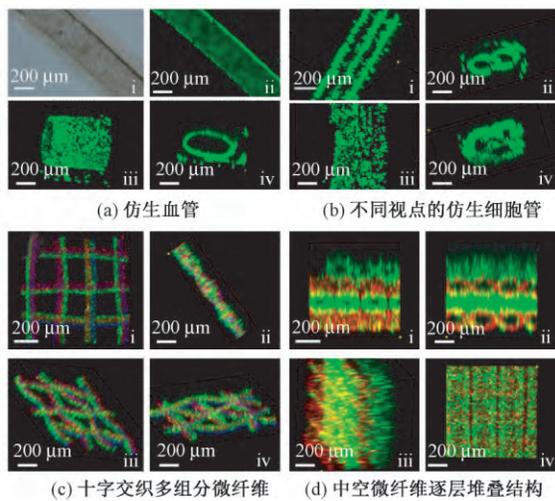


图 8 形态和结构可控微纳米纤维

Fig. 8 Micro-nano fibers with controllable morphology and structure. (a) Bionic blood vessels; (b) Bionic blood vessels with different numbers of cell tubes in different viewpoints; (c) Grid structure interweaves multicomponent microfibers by cross; (d) Layer-by-layer structure by stacking hollow microfibers

微纤维的性能在细胞培养中可通过掺入生物活性聚合物而得到改善,如:细胞外基质(ECM)或甲基丙烯酸化明胶(GelMA)藻酸盐。这些微纤维可作为仿生血管支架应用于医学领域。

4 结束语

微流体纺丝技术作为一种可制备新型而高效的纳米纤维微阵列的纺丝技术,在近几年来取得了快速发展。而纤维微阵列是有序微结构材料中的一个重要分支,是最具活力与发展潜力的研究方向。有机一维纳米结构具有独特的可塑性好、比表面积大、光学等化学与物理性质,在纳-微尺度上长程有序,有望在图案化、显示器、防伪标识、分离、传感、光催化、化学分析、化学传感、能源化工、电化学等领域有广阔的应用前景。

基于聚合物溶液浓度、移动平台前进速度、旋转速度和纤维直径大小的基本关系方面,国内外科研工作者做了许多探索研究性工作,不断投身于对纺丝设备以及纺丝工艺的完善和产品的应用性研究。目前,世界各国生产企业和科研单位普遍使用的纺丝装置主要有静电纺丝、熔融纺丝、模板拉丝装置等,而用于定向纺丝的方法主要是依靠接收器磁场和电场控制。虽然,微流体纺丝发展前景有一个较大的飞跃,但相对于上述这些纺丝技术来说还存在

许多缺陷与不足,尤其是在理论研究和材料创新方面仍是一个极大挑战。然而从另一方面来讲,微流体纺丝技术通过微流体的推动力和接收器的拉力,可避免危险的高压技术或熔融纺丝所需的高温条件,且可实现常温常压下纺制均一定向的微纤维,以及实现近乎绝缘的聚合物熔体或溶液的纺丝,摆脱以往对绝缘原料的限制,并且能有效控制单纤维的接收位置和范围,因此,微流体纺丝器件能够促进定向纺丝的要求,并且重复性好,工艺简单,操作方便。在纤维形貌方面,微流体技术所纺纤维与静电纺丝技术所纺纤维具有明显的差异(如有序纤维阵列、Janus 纤维、竹节纤维),借助微流体纤维结构方面的特点,在微反应器、超级电容器以及生物医学材料方面具有显著的应用价值。微流体纺丝技术凭借其结构形貌的多样化,相信在未来可运用在光学器件、可穿戴设备以及能源方面,必将具有广阔的应用前景。

FZXB

参考文献:

- [1] HUANG Q, WANG D, ZHENG Z. Textile-based electrochemical energy storage devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(22): 1600783.
- [2] WANG X, LIU Z, ZHANG T. Flexible sensing electronics for wearable/attachable health monitoring [J]. *Small*, 2017, 13(25): 1602790.
- [3] SHI L, ZHUANG X P, TAO X X, et al. Solution blowing nylon 6 nanofiber mats for air filtration [J]. *Fibers and Polymers*, 2013, 14(9): 1485–1490.
- [4] MERCANTE L A, FACURE M H M, LOCILENTO D A, et al. Solution blow spun PMMA nanofibers wrapped with reduced graphene oxide as an efficient dye adsorbent [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(17): 9087–9094.
- [5] 韩维华, 麻劫, 常清, 等. 低压静电纺丝最新研究进展 [J]. *材料科学与工程学报*, 2014(1): 148–153. HAN Weihua, MA Jie, CHANG Qing, et al. The latest research progress of low-voltage electrostatic spinning [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2014(1): 148–153.
- [6] LI H, LV T, LI N, et al. Ultraflexible and tailorable all-solid-state supercapacitors using polyacrylamide-based hydrogel electrolyte with high ionic conductivity [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(46): 18474–18481.
- [7] YUAN W, ZHANG K Q. Structural evolution of electrospun composite fibers from the blend of polyvinyl alcohol and polymer nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2012, 28(43): 15418–15424.
- [8] PERSSON M, LORITE G S, CHO S W, et al. Melt spinning of poly(lactic acid) and hydroxyapatite composite fibers: influence of the filler content on the

- fiber properties [J]. *ACS Applied Material & Interfaces*, 2013, 5(15): 6864–6872.
- [9] REN L, PANDIT V, ELKIN J, et al. Large-scale and highly efficient synthesis of micro- and nano-fibers with controlled fiber morphology by centrifugal jet spinning for tissue regeneration [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(6): 2337–2345.
- [10] DARISTOTLE J L, BEHRENS A M, SANDLER A D, et al. A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(51): 34951–34963.
- [11] EGUIZÁBAL A, SGROI M, PULLINI D, et al. Nanoporous PBI membranes by track etching for high-temperature PEMs [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454: 243–252.
- [12] BONHOMME O, LENG J, COLIN A. Microfluidic wet-spinning of alginate microfibers: a theoretical analysis of fiber formation [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(41): 10641–10649.
- [13] 李蒙蒙, 朱瑛, 仰大勇, 等. 静电纺丝纳米纤维薄膜的应用进展 [J]. *高分子通报*, 2010(9): 42–50.
LI Mengmeng, ZHU Ying, YANG Dayong, et al. Advances in the application of electrostatic spinning nanofiber films [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2010(9): 42–50.
- [14] 褚良银, 汪伟, 巨晓洁, 等. 微流控法构建微尺度相界面及制备新型功能材料研究进展 [J]. *化工进展*, 2014, 33(9): 2229–2234.
CHU Liangyin, WANG Wei, JU Xiaojie, et al. Progress of construction of micro-scale phase interfaces and preparation of novel functional materials with microfluidics [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(9): 2229–2234.
- [15] XU L L, WANG C F, CHEN S. Microarrays formed by microfluidic spinning as multidimensional micro-reactors [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(15): 3988–3992.
- [16] LIU W, ZHANG Y, WANG C F, et al. Fabrication of highly fluorescent CdSe quantum dots via solvent-free microfluidic spinning microreactors [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(130): 107804–107810.
- [17] ZHANG Y, TIAN Y, XU L L, et al. Facile fabrication of structure-tunable beadshaped hybrid microfibers using a Rayleigh instability guiding strategy [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(99): 17525–17528.
- [18] ZHANG Y, WANG C F, CHEN L, et al. Microfluidic-spinning-directed microreactors toward generation of multiple nanocrystals loaded anisotropic fluorescent microfibers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(47): 7253–7262.
- [19] QIN C C, DUAN X P, WANG L, et al. Melt electrospinning of poly (lactic acid) and polycaprolactone microfibers by using a hand-operated Wimshurst generator [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(40): 16611–16615.
- [20] ZHANG L H, DUAN X P, YAN X, et al. Recent advances in melt electrospinning [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(58): 53400–53414.
- [21] YAN X, YU M, ZHANG L H, et al. A portable electrospinning apparatus based on a small solar cell and a hand generator: design, performance and application [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 209–213.
- [22] HOU L, WANG N, WU J, et al. Bioinspired superwettability electrospun micro/nanofibers and their applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018. DOI: 10.1002/adfm.201801114.
- [23] LUO C J, STOYANOV S D, STRIDE E, et al. Electrospinning versus fibre production methods: from specifics to technological convergence [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(13): 4708–4735.
- [24] FRAGOULI D, BUONSANTI R, BERTONI G, et al. Dynamical formation of spatially localized arrays of aligned nanowires in plastic films with magnetic anisotropy [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(4): 1873–1878.
- [25] DENG J, DAI H, WANG M. The method of overcoming the edge effect of the collection plate in the electrostatic spinning process: auxiliary plate method [J]. *Ferroelectrics*, 2018, 522(1): 98–107.
- [26] LI D, WANG Y, XIA Y. Electrospinning nanofibers as uniaxially aligned arrays and layer-by-layer stacked films [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16: 361–366.
- [27] THERON A, ZUSSMAN E, YARIN A L. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres [J]. *Nanotechnology*, 2001, 12(3): 384–390.
- [28] HUANG Y, DUAN X, CUI Y, et al. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks [J]. *Science*, 2001, 294(5545): 1313–1317.
- [29] 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): 2216–2218.
- [30] WU G, TAN P, WU X, et al. High-performance wearable micro-supercapacitors based on microfluidic-directed nitrogen-doped graphene fiber electrodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(36): 1702493.
- [31] 雷鸣, 张逸, 焦晨璐, 等. 微流体纺丝制备丝素纳米银/PVA 共混纤维的研究 [J]. *丝绸*, 2018(2): 1–7.
LEI Ming, ZHANG Yi, JIAO Chenlu, et al. Preparation of silk fibroin nano-silver/PVA blend fibers by microfluidic spinning [J]. *Journal of Silk*, 2018(2): 1–7.
- [32] 黄燕. 用于再生丝素蛋白水溶液研究的微流体仿生芯片的研制 [D]. 上海: 东华大学, 2010: 1–84.
HUANG Yan. Development of microfluidic biomimetic chips for the study of aqueous solution of regenerated

