

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180806106

# 气泡纺技术及其纳米纤维的工业化生产

何吉欢<sup>1,2</sup>, 李晓霞<sup>1,2</sup>, 田丹<sup>1,2</sup>

(1. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215123;

2. 苏州大学 现代丝绸国家工程实验室, 江苏 苏州 215123)

**摘要** 为开发快速、高效、稳定且简单的纳米纤维制备装置,介绍了气泡静电纺丝技术及其发展现状,综述了气泡纺丝技术的研究成果以及各种气泡纺丝装置的纺丝原理和优缺点。通过深入分析气泡纺的过程及原理,提出不同的改善方法得到了不同的气泡纺丝装置;针对节约资源和环保要求提出的气流气泡纺丝技术用气流代替高压静电更安全便捷;针对工业化生产研发的新型气泡静电纺丝装置,其产量为单针头静电纺丝产量的 10 倍,实现了气泡纺纳米纤维的工业化生产;临界气泡静电纺丝技术可避免气泡在破裂瞬间失去大部分能量,减少资源浪费,进一步提高了纺丝效率。实践表明,气泡纺丝技术是一种设备制作简单、操作方便、成本低廉、生产效率高、适用性广、适合工业化生产纳米纤维的纺丝方法。

**关键词** 气泡静电纺; 气流气泡纺; 纳米纤维; 临界气泡纺

中图分类号: TQ 340.5; TQ 340.6 文献标志码: A

## Bubble electrospinning and industrial production of nanofiber

HE Jihuan<sup>1,2</sup>, LI Xiaoxia<sup>1,2</sup>, TIAN Dan<sup>1,2</sup>

(1. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China;

2. National Engineering Laboratory for Modern Silk, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

**Abstract** In order to meet the requirements of rapid, efficient, stable and simple preparation of nanofibers, bubble spinning and the development of the bubble spinning were introduced in this paper, the research achievements of bubble spinning technology and various bubble spinning equipment's principle were reviewed, and the advantages and disadvantages of these bubble spinning was also discussed. Through in-depth analysis of the process and principle of bubble spinning, various improvement methods were put forward and a variety of different bubble spinning devices were obtained. Aiming at resources saving and environmental protection requirements, the blown bubble spinning was developed, which is safer and more convenient to use air flow instead of high voltage. Due to meet industrial production, a novel bubble electrospinning equipment was developed, its output was ten times that of single needle electrospinning, the industrial production of bubble spinning nanofibers was realized. Soon the critical bubble electrospinning was put forwarded. The novelty method not only avoids the waste of resources but also greatly reduces the loss of energy when bubbles burst. It also further improves the efficiency of spinning. The practices show that the bubble spinning technology is a kind of spinning method with simple equipment, convenient operation, low cost, high production efficiency, wide applicability, and suitable for industrial production of nanofibers.

**Keywords** bubble electrospinning; blown bubble spinning; nanofiber; critical bubble electrospinning

纳米纤维是指直径为纳米尺度而长度较大的具有一定长径比的线状材料,普通纤维中填充纳米纤维进行改性后的纤维也称为纳米纤维。一般来讲,纳米纤维直径介于 1~100 nm 之间,但从广义上讲,

收稿日期: 2018-08-27 修回日期: 2018-09-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(11372205)

第一作者简介: 何吉欢(1965—),男,教授,博士。主要研究方向为气泡纺、纺织数学与纺织力学。E-mail: hejihuan@suda.edu.cn。

直径小于 1 000 nm 的纤维均称为纳米纤维。纳米纤维具有很多其他材料不具备的优异性能,如很高的比表面积、纳米级的微小尺寸、良好的纤维连续性、稳定的力学性能等。同时,由纳米纤维聚集形成的具有三维立体多孔结构的纳米纤维膜材料也具有很多优点,如很小的孔径、较高的孔隙率、良好的连通性、堆积密度可控等,可作为纳米科学和纳米技术的基本构筑单元<sup>[1-3]</sup>。

为满足当代社会对纳米纤维的大量需求,以及纳米纤维的高性能、应用广泛性以及不可替代性,各种制备生产纳米纤维的方法相继出现,如熔喷法、化学气相沉积法(CVD)、模板法、双组分复合法、原纤化法、静电纺丝法等<sup>[4-6]</sup>。开发简单方便、效率高、速度较快且稳定性好的纳米纤维制备方法成为该领域的研究重点。2006年,何吉欢<sup>[7]</sup>提出了一种新颖的纳米纤维制备技术——气泡纺丝技术。该技术受蜘蛛纺丝原理启发,通过仿生蜘蛛纺丝、结合气泡动力学原理,开发了气泡纺丝装置,在一定程度上实现了纳米纤维的小批量生产制备<sup>[8]</sup>。本文简要介绍气泡纺的起源、开发,以及气泡纺近几年的发展,通过气泡纺装置的逐步改进以满足纳米纤维的工业化生产需求。

## 1 气泡纺丝技术的提出及发展

### 1.1 气泡纺丝技术

众所周知,蜘蛛具有天然的纺丝机构,气泡纺丝技术是受蜘蛛纺丝的启发而提出的。图 1 示出蜘蛛腹部后部放大的图片<sup>[9]</sup>。可以看出,蜘蛛的腹部后部分布着数万根圆管和圆孔,称之为纺丝管和喷丝孔,纺丝管为纳米级,同时,喷丝孔的顶端可看到纳米级气泡。气泡主要受表面张力的作用,由气泡动力学可知,气泡的大小和气泡内外压差决定其表面张力大小,气泡的半径越小,受到的表面张力就越小<sup>[10]</sup>。而蜘蛛纺丝器顶端的气泡半径只有 10 nm,根据气泡动力学可知,很小的力就可以纺丝。基于这种自然现象,提出了气泡纺丝技术,使“蜘蛛纺丝”技术成为现实。

气泡纺丝的基本原理<sup>[8,11]</sup>为:利用气泵向纺丝溶液中通入气体,在气流的作用下,自由液面上出现连续均匀的气泡,并呈现出一定的规律,溶液表面的气泡就相当于传统静电纺丝方法中的泰勒锥。溶液连接高压静电装置的正极,接收板连接负极,此时电荷会均匀地分布在纺丝液表面,液面上的气泡表面也将均匀地分布电荷。在电场力的作用下,气泡变得很不稳定。电场力不断增加,达到一定值(等于



图 1 蜘蛛纺丝

Fig. 1 Spider spinning

或大于气泡的表面张力)时,气泡表面变得很剧烈不稳定,气泡易分裂破碎,从而产生无数根带电射流。射流在静电力的作用下飞向带负电的接收板,溶剂快速挥发固化成纳米纤维,最终沉积在接收极板上。图 2 示出典型的气泡静电纺丝示意图。

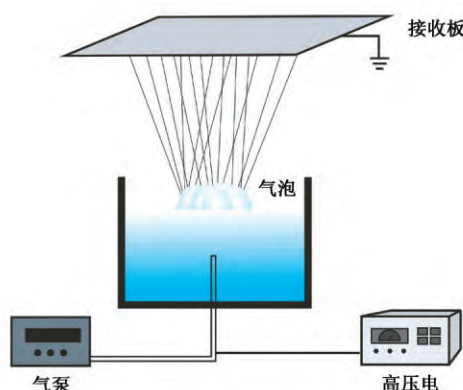


图 2 气泡静电纺丝

Fig. 2 Bubble electrospinning

气泡纺丝技术简单、高效,可应用于工业化制备纳米纤维,其主要原因有:1) 气泡相当于传统静电纺丝中的泰勒锥,不需要静电力产生泰勒锥,纺丝所需要的电压减小,纺丝过程可在较低电压下完成,并且效率很高;2) 与传统静电纺丝中的泰勒锥相比,气泡纺丝形成的气泡表面积和体积更大,气泡破裂产生无数的碎片瞬间形成射流,纳米纤维的产量远远大于传统静电纺丝的产量;3) 气泡纺丝中气泡的数量可通过气流或其他方式进行调节,不需要依赖电场力来调节,因此,在相同的电压下,气泡纺形成的射流更多,纺丝的产量远远大于传统静电纺丝的产量。

### 1.2 气泡纺丝技术的发展

图 3 示出气泡静电纺丝装置及原理图。

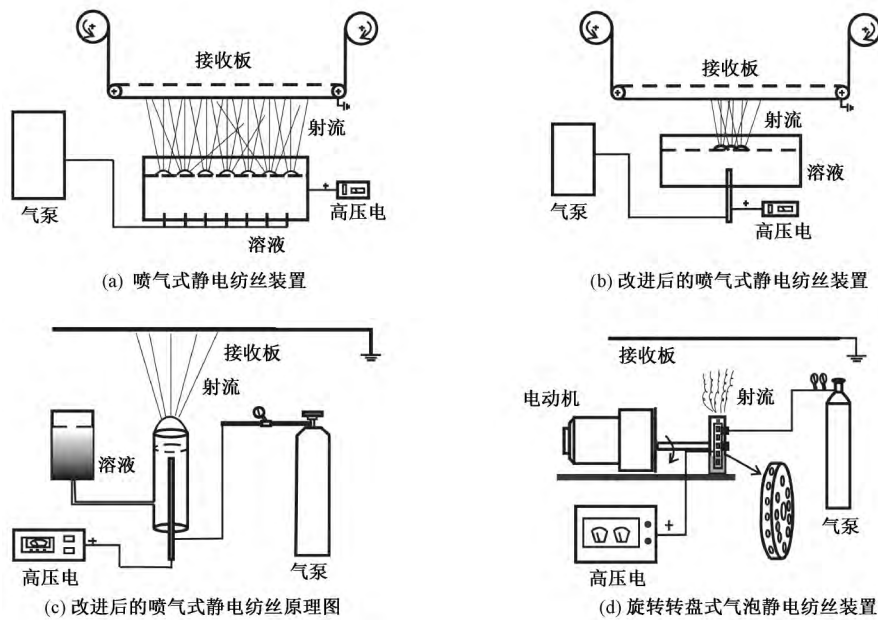


图 3 气泡静电纺丝装置及原理图

Fig. 3 Bubble electrospinning. (a) Jet electrospinning device; (b) Jet electrospinning device after modification; (c) Jet electrospinning principle after modification; (d) Rotating disc type bubble electrospinning device

刘雍等申请了关于气泡纺的首个专利<sup>[12]</sup>: 一种可用于大批量生产纳米纤维的喷气式静电纺丝装置, 其结构原理如图 3 (a) 所示。溶液池的底部设置多个通气口, 可同时产生大量的气泡, 高压电正极连接纺丝液, 接收装置为辊筒式的连续传输装置并且接地。为更好地控制纺丝过程中的气流、气泡形成的数量和产生的数量, 又对该装置进行了改善, 改为单个通气孔, 取消多气孔<sup>[13]</sup>。图 3 (b) 为改进后的设备原理图, 该设备适用于实验室小规模生产制备纳米纤维。此后, 课题组人员又提出了单气泡纺丝装置<sup>[14]</sup>, 纺丝原理如图 3 (c) 所示。该设备可精确地调节气泡纺丝过程中气泡产生的速度、大小以及数量, 而且比较稳定。还可通过调节纺丝电压、气流、接收距离等相关参数, 优化产生的纳米纤维, 改善纤维形貌。气泡是纺丝过程中的重要参数, 通过该装置可很好地研究单个气泡的运动规律, 分析气泡的产生、分裂、破碎、射流形成和运动等过程, 来研究不同形貌的纤维成形机制。

基于上述研究, 纺丝过程的稳定性、纤维形貌以及纤维膜的特性主要由气泡决定: 气泡产生的数量和频率影响纤维的产量; 气泡体积的大小影响射流的数量和初始加速度; 气泡的厚度影响纳米纤维的粗细。为更精确地控制调节气泡的数量、大小以及产生速率, 何吉欢等<sup>[15]</sup>研发出一种新型的气泡纺丝装置——旋转转盘式气泡纺丝装置, 其结构如图 3 (d) 所示。改进了气泡发生装置, 用多孔圆盘作为气泡发生器, 圆盘的顶端和侧面有一一对应、尺

寸固定的孔, 且彼此连通。当圆盘在纺丝液中旋转时, 圆盘顶端的孔内将浸入纺丝液从而形成液膜。转盘侧面有气流进入, 孔内的纺丝液膜在气流作用下形成气泡, 气泡在电场力作用下不断被拉伸变形, 最后破裂形成无数根射流。通过改变转盘上孔的参数以及转盘的旋转速度, 可很好地控制气泡的大小和产生速率。

## 2 几种改进的气泡纺丝方法

### 2.1 气流气泡纺丝方法

环保和成本问题是工业化生产主要考虑的因素, 从环保和成本角度出发, 气流气泡纺丝方法被提出<sup>[16-17]</sup>, 这是在传统气泡纺丝的基础上, 用气流作用来代替电场力作用的纺丝技术。利用具有一定速度、温度的气流来克服气泡的表面张力, 通过气流的作用使气泡快速破裂, 破裂的碎片在气流作用下被拉伸细化形成微/纳米纤维。

图 4 示出气流气泡纺丝示意图。

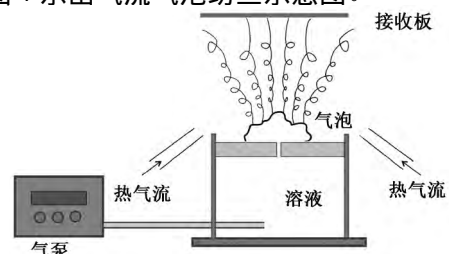


图 4 气流气泡纺丝

Fig. 4 Blown bubble spinning

由图 4 可以看出,首先向纺丝液的容器中通入气体,纺丝液的表面会形成稳定的气泡。此时,借助外部高速高温气流的作用力来克服气泡的表面张力,当气泡受到外加热气流作用时,气泡会被拉伸,最后破裂并形成无数根射流。射流在拉伸过程中溶剂迅速挥发,最终固化形成纳米纤维或者超细纤维沉积在接收板上<sup>[18]</sup>。

### 2.2 高产量气泡纺丝技术

考虑到纳米纤维的工业化生产,结合无针静电纺丝和传统气泡纺丝的原理提出了一种新型气泡纺丝技术<sup>[19]</sup>。图 5 示出该纺丝方法的原理图。可以看出,气泡装置包含气泡发生器和纺丝头,二者设计为一体成旋转结构,当气泡发生器在纺丝液中旋转时,其表面和小孔处会形成纺丝液膜,然后通过气流的作用使液膜膨胀形成纺丝气泡,受气流作用不断被拉伸,体积膨胀,膜壁逐渐变薄,最后破裂形成射流。气泡发生器在溶液中不断旋转,其上始终被涂覆纺丝液,带电的纺丝液连续不断地形成独立的气泡膜,从而进行连续纺丝。

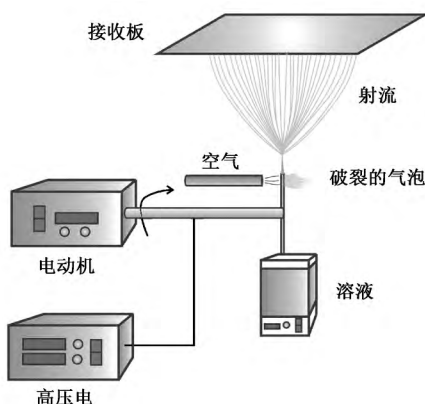


图 5 新型气泡静电纺丝原理图  
Fig. 5 Novel bubble electrospinning

气泡发生器连接高压电的正极,其表面及孔内薄膜的表面分布着带电电荷,在气流的作用下,孔内薄膜发生膨胀形成气泡。随着气流的进一步作用,气泡表面变得非常不稳定,在电场力、气流内外压力、表面张力的综合作用下,气泡开始分裂破碎形成射流,并且释放出大量的能量,从而引起气泡发生器上涂覆的其他纺丝液薄膜振动,因此,不仅小孔处有大量的射流,纺丝喷头顶端边缘处也会出现多股射流。在射流拉伸飞向接收板的过程中,溶剂快速挥发,最终形成纳米纤维沉积在接收板上。

该新型气泡纺丝技术有效提高了纳米纤维的产量,进一步实现了纳米纤维的工业化生产制备。图 6 示出该新型气泡纺丝实验用自动化纺丝设备。为对比分析新型气泡纺丝的产量,分别使用该新型

气泡纺丝设备和传统单针头静电纺丝设备进行纺丝实验对比。实验结果表明,采用该新型气泡静电纺丝技术得到的纤维的平均产量大于传统静电纺丝技术,平均产量约提高了 10 倍。说明新型气泡纺丝技术在产量提高上得到了很大的提升。



图 6 新型气泡静电纺丝设备  
Fig. 6 Novel bubble electrospinning equipment

### 2.3 临界气泡纺丝技术

针对上述新型气泡纺丝装置,纺丝圆盘旋转时受外力搅动以及气流的共同作用,加快了溶剂的挥发,造成了不必要的浪费;同时,气泡受到静电力、气流作用、表面张力和内外气压压力等作用,射流产生的原理仍然很复杂且具有不稳定性;加之纺丝圆盘一直在旋转状态,射流产生的位置也不固定,很难确定;另外,纺丝盘上的孔越小,形成的气泡越易在静电力下破碎纺丝,而纺丝源的气泡膜面积就会变小,导致纺丝产能下降。综上,基于气泡动力学原理,如果能避免气泡在破裂瞬间的能量损失,则有助于提高气泡静电纺丝的产量;另外,通过对针式、无针静电纺丝技术中射流行为的分析可知,提高纳米纤维产量的主要途径是增加电场压力和降低纺丝液的表面张力;又结合传统气泡静电纺丝技术中射流行为规律的分析发现,气泡表面张力大小仅与气泡的大小和内外压差有关,同时考虑到将气泡产生射流的过程简单化,这为气泡纺丝提供了一个有利的解决思路,因此,继续优化独立存在的单气泡纺丝效率时,不仅需要提高纺丝过程中射流产生的稳定性,避免爆破时能量的失去,而且要保证纺丝过程中气泡以独立的单个状态存在且大小相对稳定。在气泡膨胀阶段,气泡膜在外力作用下的非稳定膨胀和膜表面纺丝液的不停流动,共同塑造了该阶段可产生射流的扰动纺丝液膜界面。气流和电场力作用时,临界状态下的稳态的气泡利用非稳定的纺丝液膜界面扰动来实现连续纺丝。图 7 示出临界气泡静电纺

丝方法示意图<sup>[20]</sup>。

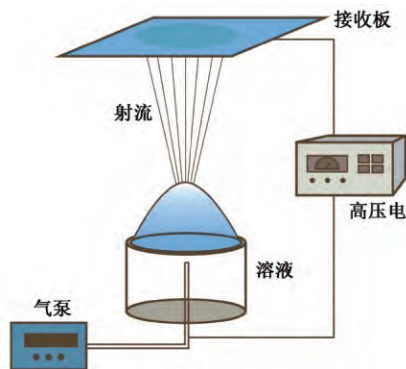


图 7 临界气泡纺丝原理图

Fig.7 Critical bubble electrospinning

### 3 结束语

气泡纺丝技术具有设备制作简单、操作方便、成本低廉、生产效率高、适用性广等优点,并且气泡纺丝克服了传统静电纺丝技术针头易堵塞、相邻针头静电干扰等缺陷。气流气泡纺的提出一方面节约生产成本,另一方面又有助于保护环境;通过对气泡发生器的改进,提出的新型气泡静电纺丝设备满足了工业化生产需求;通过控制气流和电场力作用,利用临界状态下的稳态气泡进行纺丝,节约资源并且可进一步提高产量。

FZXB

#### 参考文献:

- [1] YE Guichao, ZHU Xiaoyi, CHEN Shuai, et al. Nanoscale engineering of nitrogen-doped carbon nanofiber aerogels for enhanced lithium ion storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5 (18): 8247 - 8254.
- [2] LUO Hang, ROSCOW James, ZHOU Xuefan, et al. Ultra-high discharged energy density capacitor using high aspect ratio  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  nanofibers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(15): 7091 - 7102.
- [3] WANG Qi, JIAN Muqing, WANG Chunya, et al. Carbonized silk nanofiber membrane for transparent and sensitive electronic skin [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(9): 1605657.
- [4] YAN Tao, PAN Zhijuan. Structures and properties of polyacrylonitrile/graphene composite nanofiber yarns prepared by multi-needle electrospinning device with an auxiliary electrode. [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2018, 13(6): 4255 - 4263.
- [5] 田龙,李杰,潘志娟. 多射流静电纺技术的研究现状[J]. *纺织学报*, 2013, 34(9): 150 - 156.
- TIAN Long, LI Jie, PAN Zhijuan. Research status of

multi-jet electrospinning technology [J]. *Journal of Textile Research*, 2013, 34(9): 150 - 156.

- [6] 王航,庄旭品,董锋,等. 溶液喷射纺纳米纤维制备技术及其应用进展[J]. *纺织学报*, 2018, 39(7): 165 - 173.
- WANG Hang, ZHAUNG Xupin, DONG Feng, et al. Preparation technology and application progress of solution blown nanofibers [J]. *Journal of Textile Research*, 2018, 39(7): 165 - 173.
- [7] HE Jihuan. Nano bubble dynamics in spider spinning system [J]. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 2008, 7(2): 207 - 209.
- [8] HE Jihuan, LIU Yong, XU Lan. Apparatus for preparing electrospun nanofibres: a comparative review [J]. *Materials Science and Technology*, 2010, 26 (11): 1275 - 1287.
- [9] 刘雍. 气泡静电纺丝技术及其机理研究[D]. 上海: 东华大学, 2008: 35 - 50.
- LIU Yong. A new technology, bubble electrospinning, for production nanofibers [D]. Shanghai: Donghua University, 2008: 35 - 50.
- [10] HE Jihuan. The smaller, the better: from the spider-spinning to bubble-electrospinning [J]. *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, 2012, 121 (1): 254 - 256.
- [11] LIU Yong, HE Jihuan. Bubble electrospinning for mass production of nanofibers [J]. *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, 2007, 8(3): 393 - 396.
- [12] 刘雍,何吉欢,俞建勇,等. 一种可用于大批量生产纳米纤维的喷气式静电纺丝装置: 200710036447. 4 [P]. 2007 - 07 - 25.
- LIU Yong, HE Jihuan, YU Jianyong, et al. A jet-propelled electrospinning set-up for mass production of nanofibers: 200710036447. 4 [P]. 2007 - 07 - 25.
- [13] 刘雍,俞建勇,何吉欢,等. 一种纳米纤维的静电纺丝装置: 200710040316. 3 [P]. 2007 - 10 - 10.
- LIU Yong, YU Jianyong, HE Jihuan, et al. An electrospinning set-up for fabrication of nanofibers: 200710040316. 3 [P]. 2007 - 10 - 10.
- [14] 何吉欢,杨瑞瑞,任忠夫. 一种可便携制备纳米纤维的喷气静电纺丝装置: 200910056750. X [P]. 2010 - 01 - 27.
- HE Jihuan, YANG Ruirui, REN Zhongfu. A portable jet-propelled electrospinning set-up for fabrication of nanofibers: 200910056750. X [P]. 2010 - 01 - 27.
- [15] 何吉欢,孔海燕,周丽霞. 气泡纺丝装置: 201210407119. 1 [P]. 2013 - 01 - 09.
- HE Jihuan, KONG Haiyan, ZHOU Lixia. Bubble-electrospinning set-up: 201210407119. 1 [P]. 2013 - 01 - 09.

- [16] DOU Hao, HE Jihuan, LIU Hongyan. Wave-like beads on nanofibers by blown bubble spinning [J]. Thermal science, 2014, 18(5): 1477 - 1479.
- [17] DOU Hao, LIU Hongyan. Fabrication of micro yarn composed of nanofibers by blown bubble spinning [J]. Advanced Materials Research, 2014, 843: 74 - 77.
- [18] 窦皓. 气流气泡纺制备微/纳米纤维及其机理研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2015: 41 - 60.
- DOU Hao. Fabrication of micro/nanofibres by blown bubble spinning and its mechanism [D]. Suzhou: Soochow University, 2015: 41 - 60.
- [19] 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: 39 - 48.
- CHEN Rouxi. Novel bubble electrospinning and the fabrication of selfcleaning nanofibers membrane [D]. Suzhou: Soochow University, 2016: 39 - 48.
- [20] 李雅. 纳米纤维对电池隔膜的影响及临界气泡静电纺方法的开发[D]. 苏州: 苏州大学, 2018: 100 - 103.
- LI Ya. Effect of nanofibers on battery separator and innovation of critical bubble electrospinning [D]. Suzhou: Soochow University, 2018: 100 - 103.

## 祝贺《纺织学报》 在学术引领和国际化道路上又迈新步伐

《纺织学报》是由中国科学技术协会主管,中国纺织工程学会主办的中文纺织学术期刊,始终坚持“学术性、权威性、前瞻性、国际性”办刊宗旨。目前为 Ei 收录期刊、全国中文核心期刊、中国科技核心期刊和中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊。在主办单位和编委会的大力支持下,其学术影响力和质量稳步提升,近期更是喜报频传。

《纺织学报》入选中国科协“中文科技期刊精品建设计划”2018年度项目。12月6日,中国科学技术协会公布了关于中文科技期刊精品建设计划2018年度入选项目的通知。经自主申报、资格审查、现场答辩与专家评审,确定入选项目共95项,由中国纺织工程学会主办的《纺织学报》位列其中。

中文科技期刊精品建设计划以打造高质量中文科技期刊、提升学会办刊水平和服务能力为目标,坚持择优遴选,重点培育,打造精品。项目采取自主申报,对不同类型期刊进行分类扶持,共包含学术创新引领项目、产业发展服务项目、科学素质培育项目3类。《纺织学报》此次入选其中的“学术创新引领项目”。

我刊将围绕项目目标,制定详细的实施计划,明确重点突破方向,切实推动期刊的专业化、高质量发展,更好地为纺织科技工作者服务,为创新驱动发展服务!

《纺织学报》被 Scopus 数据库收录。11月24日,收到 Scopus 评估机构的通知,《纺织学报》通过了美国 Content Selection & Advisory Board (CSAB) 的审核,正式被 Scopus 数据库收录。

Scopus 数据库是由国际知名出版商 Elsevier 出版公司于2004年11月推出,涵盖4大门类27个学科领域,是目前全球规模最大的文摘和引文数据库。相对于其他单一的文摘索引数据库,Scopus 数据库的内容更全面、学科更广泛。Scopus 数据库对于期刊的遴选和评审非常严格,此次收录是对《纺织学报》质量和影响力的充分认可,对进一步提升《纺织学报》的国际影响力具有非常重要的意义。