



连续螺旋微纳纤维材料的研究进展与应用探索

刘新龙[†], 张佳豪[†], 孙国华, 张信, 马劲松, 侯连龙^{*}, 李鹏鹏^{*}

河北科技大学材料科学与工程学院, 河北省柔性功能材料重点实验室, 石家庄 050018

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: llhou@hebust.edu.cn; pengpengli@hebust.edu.cn

收稿日期: 2025-01-20; 接受日期: 2025-02-19; 网络版发表日期: 2025-03-18

河北省高等学校科学研究项目(QN2025127)、河北省自然科学基金资助项目(E2024208003)和河北省重点研发计划项目(21314401D, 21371201D, 21374901D, 23311201D)资助

摘要 近年来, 连续螺旋微纳纤维因其独特的几何特征和物理化学性质, 在智能材料、仿生设计和精准医疗等领域引发了广泛关注. 其可控的形变机制和动态响应特性, 为开发新一代功能柔性材料和技术提供了全新的研究视角. 静电纺丝和微流控技术为制备连续螺旋纤维提供了创新途径. 静电纺丝通过电场力实现了螺旋纤维的高长径比和有序排列, 而微流控技术则通过精细的流体控制展现了螺旋几何特征的高度可控性. 这两种技术共同推动了微纳米螺旋连续纤维的功能化和应用多样化. 本文系统地综述了两种技术在制备螺旋纤维方面的关键机理和影响因素, 并介绍了螺旋纤维在生物医学、环境治理和智能传感等领域的应用. 最后, 探讨了该领域的当前挑战和未来发展前景.

关键词 螺旋结构, 微纳米纤维, 静电纺丝, 微流控, 柔性功能纤维膜

1 引言

仿生学是一门从自然界中汲取灵感, 模仿生物体结构和功能, 以解决工程、医学和材料科学等领域问题的学科^[1~3]. 通过研究生物体的形态、行为和机制, 仿生学开发出具有优异性能的新材料和技术. 自然界的生物结构复杂而精妙, 展示了众多有效的设计和优化策略^[4,5]; 其中螺旋结构普遍存在于各种生物体和生物材料中, 从DNA的双螺旋结构到蜗牛的螺旋壳, 再到植物的卷须, 螺旋结构因其独特的力学性能和功能特性受到广泛关注^[6~8]. 这种仿生结构不仅在生命体中至关重要, 也在人工材料的设计和制造中发挥着重要

作用. 受自然界螺旋结构的启发, 研究人员致力于开发具有螺旋形态的人工材料. 螺旋纤维作为一种仿生材料, 结合了螺旋结构的优势和纤维材料的特性, 已在生物医学、能源存储、传感和环境治理等领域实现了创新应用^[9~12]. 螺旋微纳纤维材料的制备策略包括自组装、化学沉积法、模板法、溶胶-凝胶法、静电纺丝、微流控等^[13,14]. 截至目前, 大多数螺旋微纳纤维由自组装制备, 然而该方法的实验条件严苛、制备过程繁琐, 而且由自组装制备的纤维常呈现不连续结构, 而宏观连续性对螺旋纤维的实际应用效果有很大影响. 目前, 连续螺旋纤维的制备工艺和力学性能是亟需解决的一大难题.

引用格式: Liu X, Zhang J, Sun G, Zhang X, Ma J, Hou L, Li P. Progress and exploration of applications in continuous helical micro/nanofiber materials. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 1901–1916, doi: 10.1360/SSC-2025-0011

静电纺丝技术作为一种高效、低成本的连续纳米纤维制备方法,具有操作简便、可控性强、适用材料广泛等优势,能够制备出直径从几十纳米到几微米的连续纤维,并已广泛应用于各类功能纤维材料的制备^[15]。该技术通过施加高压静电场,将聚合物溶液或熔体拉伸成超细纤维,并沉积在收集器上形成纤维膜。值得一提的是,近年来,研究人员通过改进纺丝装置和调控纺丝参数,成功实现了连续螺旋纤维的制备,为静电纺丝技术在仿生材料领域的应用开辟了新的方向。另外,微流控技术同样是制备连续螺旋纤维的一种常用手段,通过在微米级流道中精确控制流体的流动和混合,能够制备出具有复杂结构和功能的纤维材料^[16]。微流控技术具有高精度、高可控性和多功能性等特点,能够实现对纤维形态、组成和性能的精确调控。微流控技术还能够结合磁场等外部刺激诱导纤维的螺旋化,从而实现对纤维形态的动态调控。两种技术均依赖于流体的拉伸和变形机制,通过控制流体的流动路径和外部条件,诱导纤维的螺旋化。此外,两种技术均能够实现对螺旋参数(如螺距、扭曲程度等)的调控,从而满足不同的应用需求。

相比于化学沉积、自组装等其他制备螺旋纤维的技术而言^[17,18],静电纺丝和微流控技术具有简便和可控性的天然优势,因此对静电纺丝和微流控技术制备宏观微纳米螺旋纤维的综述十分必要。本文综述了静电纺丝技术和微流控技术制备螺旋纤维的方法,特别是单组分和多组分螺旋纤维的制备工艺、关键影响因

素以及不同螺旋结构的形成机制。文章详细探讨了纺丝参数、材料特性、溶液浓度、电压等因素对螺旋纤维形态的影响。另外,我们还汇总了不同类型螺旋纤维在纳米纤维材料中的应用潜力,包括在生物医学、环境治理、智能用品等领域的应用。最后展望该研究领域相关的挑战和前景。

2 静电纺丝技术制备连续螺旋纤维

在各类静电纺丝技术中,不同类型的针头在螺旋形态纤维制备过程中发挥着独特的作用。单组分针头通过单一流道将聚合物溶液或熔体喷出,适用于制备均匀的单组分螺旋纤维。双组分针头则分为并排和同轴两种类型,能够制备具有特殊结构的多组分纤维。并排双组分针头通过两个平行的流道同时喷出两种不同的材料,形成并排排列的复合纤维。同轴双组分针头则通过内外两层流道,将一种材料包覆在另一种材料内部,形成核心-鞘层结构的纤维。因此,根据其所用纺丝针头中不同的聚合物种类,可以划分为单组分和多组分微纳米螺旋纤维^[19,20],表1总结了通过这些方法制备的详细信息。

2.1 单组分螺旋纤维

单组分纤维的螺旋形成主要依赖于纺丝参数的优化和溶液特性的控制。目前,单组分螺旋纤维通常通过使用非导电聚合物、改变纺丝液浓度、调节电压等方

表 1 利用静电纺丝技术制备生产螺旋纤维的主要材料和收集方法

Table 1 The main material and collecting method for producing helical fibers are prepared by electrospinning technology

收集方法	材料	溶剂	参考文献
平板收集器	PEO	去离子水, 无水乙醇	[26]
平板收集器	PVP, Cu(NO ₃) ₂	无水乙醇	[28]
平板收集器	TPEE, PBT	DMF	[37]
平板收集器	Nomex, TPU	DMAc、DMF、THF	[41]
平板收集器	PVP, CA, TPU	DMAc、DMF、丙酮、去离子水	[43]
滚筒收集器	TPU, PAN	DMF	[39]
滚筒收集器	TPU, CA	DMAc、DMF、丙酮	[45]
两个平行铝盘	PEO	去离子水	[25]
倾斜玻璃载玻片	PCL	DMF、THF	[29]
圆形收集极覆盖载玻片	PVA	去离子水	[24]
旋转的垂直铜针作为收集器	PVP	无水乙醇	[27]
玻璃基板	PEO, PASA	去离子水、甲醇	[42]

法制备^[21~23]. 龙云泽等^[24]讨论了静电纺丝技术制备聚乙烯醇(PVA)螺旋结构微纳米纤维. 静电纺丝架主要由储液泵、发射极和接收极组成, 接收极必须可靠接地, 实验选用一元硬币作为接收极. 研究中通过施加25~30 kV的电压, 并将载玻片置于电场内, 直接触发纤维生成. 通过观察扫描电子显微镜(SEM)成像下的电纺纤维, 结果成功制备出直径小于1 μm 的螺旋纤维(图1a). 形成螺旋结构的关键机制是静电排斥力, 这种力源于纤维上的静电荷, 推动了螺旋形态的生成. 他们认为静电力在制备电纺螺旋结构过程中起到了决定性作用.

在另一项研究中, Rutledge等^[25]通过静电纺丝技术使用聚乙烯氧化物(PEO)成功制备了螺旋结构纤维. 这项工作中使用的设备在两个铝盘(直径为100 mm)之间产生的均匀电场中运行. 两个圆盘彼此平行放置, 从而形成的磁力线具有平行的几何形状(图1b). 这种“平行板”几何形状将当前研究与以前的研究区分开来. 在以前的研究中, 电场施加在高电位的毛细管尖端或针与大型接地集电极之间. 而现在他们将固定顶板连接

到高压电源, 流体以恒定的体积流速输送到顶板中心的不锈钢喷嘴. 底板作为收集装置, 与顶板垂直对齐. 底板的高度可根据需要手动调节, 以调整喷丝头与集电极之间的距离. 使用该设备采用2 wt%的PEO水溶液在0.3 kV的外加电场下进行静电纺丝, 最终得到了螺旋纤维.

Reneker等^[26]采用同样的原料通过静电纺丝工艺制备了螺旋结构纤维(图2a). 所有实验均在室温下进行, 温度约为20℃. 分子量为400000的PEO, 以6 wt%的质量浓度溶解在60:40 (体积比)的水-乙醇混合物中. 悬垂的液滴上产生聚合物溶液的带电射流, 静电纺制备聚合物纳米纤维. 当射流近乎直线地离开液滴后, 弯曲成一条复杂的路径, 并经历形状变化. 原本笔直或轻微弯曲的光滑射流部分突然出现一系列弯曲. 随着每个弯道中的射流段被拉长, 弯道阵列逐渐演变为一列直径越来越大的螺旋环. 随着环形周长的增加, 形成环形的射流截面直径变小. 这种不稳定性在更小

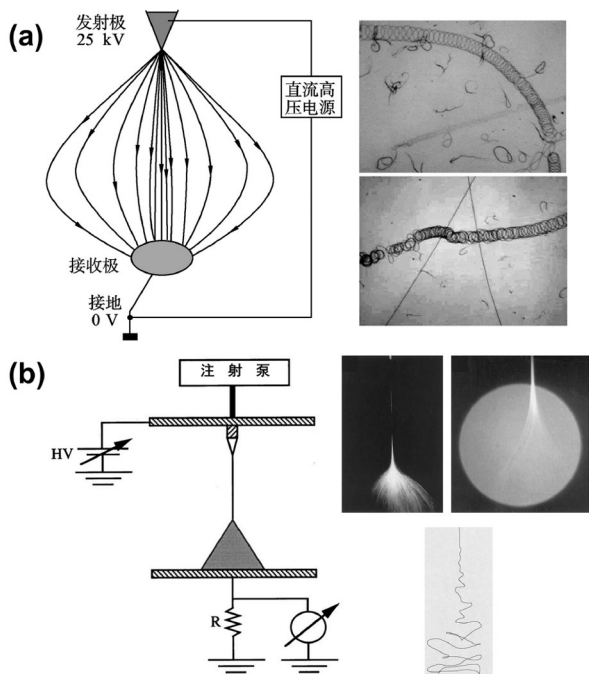


图1 (a) 静电纺丝装置空间电场线分布及螺旋纤维的光学显微镜示意图^[24]; (b) 平行板光纤纺纱器的示意图^[25]

Figure 1 (a) Electrostatic field line distribution in the electrospinning setup and optical microscope schematic of helical fibers [24]; (b) diagram of a parallel plate fiber spinner [25].

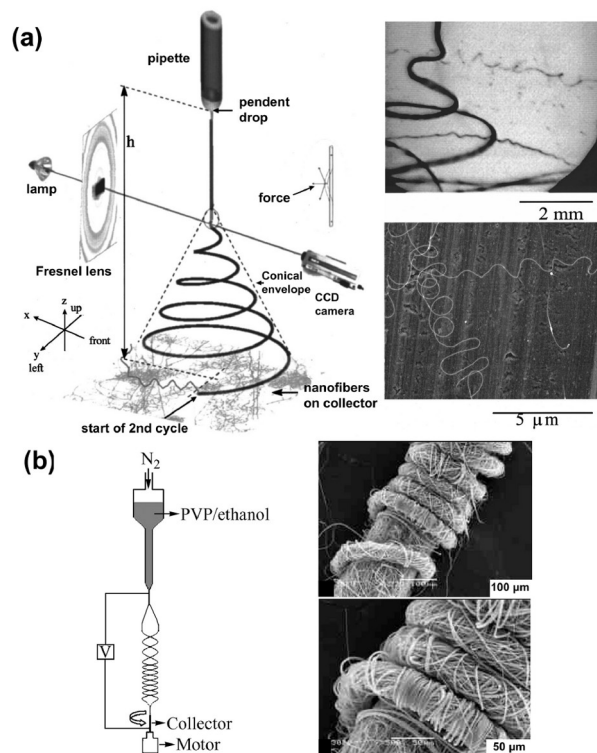


图2 (a) 静电纺丝装置示意图及得到的螺旋纤维^[26]; (b) 改进的静电纺丝工艺及螺旋纤维示意图^[27]

Figure 2 (a) Diagram of the electrospinning setup and the resulting helical fibers [26]; (b) diagram of the improved electrospinning process and schematic of helical fibers [27].

的尺度上重复出现. 他们通过数学模型分析和解释了这种不稳定的成因. 该模型考虑了聚合物溶液的流变复杂性, 包括黏弹性等. 结果表明, 外加电场作用于射流携带的电荷产生的纵向应力使直射流稳定了一段时间. 然而, 随着射流携带的相邻电荷元素之间的排斥力增加, 横向扰动也随之增大. 这种电力驱动的弯曲不稳定性迅速发展, 导致了射流的运动变化. 射流在拉伸过程中发生了更多的循环, 并进一步减小了射流直径, 最终形成了具有螺旋结构的纳米纤维.

常国庆等^[27]通过静电纺丝技术制备聚乙烯吡咯烷酮(PVP)螺旋型纤维绳, 采用旋转的垂直铜针作为收集器. 首先, 他们将PVP溶解在无水乙醇中, 并在室温下用磁力搅拌12 h, 直至溶液变得均匀透明. 接下来, 他们将配制好的PVP乙醇溶液加入带有喷丝针头的输液管中, 并设置纺丝电压为25 kV. 通过调整喷丝针头与垂直单针的位置, 使两者在同一直线上, 并固定阴阳两极之间的距离为10 cm, 使用高速旋转的垂直细铜丝作为阴极接收装置. 旋转的细铜针收集从喷丝口射出的纤维, 这些纤维随后用于SEM分析. 采用快速旋转的垂直细铜丝作为接收器, 能够有效编织出螺旋状的PVP纤维(图2b). 与传统铝板接收装置上无序落下的连续纤维不同, 这种接收器设计使得纤维形态更易于控制. 纤维螺旋结构的关键在于设定与喷丝速度相匹

配的接收器转速. 如果接收器转速过慢, 喷丝将随机附着在铜丝表面, 导致形态难以控制. 通过保持喷丝速度恒定, 并调整接收器的转速, 可以获得不同形态的PVP纤维. 例如, 当接收铜针固定不动时, 制得的纤维不具有螺旋结构, 整体呈现有序定向排列; 当转速为600 r/min时, 纤维的有序性有所提高, 但螺旋结构较为松散; 而当转速为1200 r/min时, 螺旋纤维缠绕紧密, 形成纤维绳.

常国庆等^[28]使用了PVP与硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)的溶液, 在电纺丝过程中产生了微螺旋结构. 通过在收集器上施加高压, 研究人员能够控制纤维的形态从而形成螺旋纤维和自由悬浮的中空圆柱结构(图3a). 这些螺旋结构的直径在20~30 μm . 该研究讨论了螺旋结构的形成机制, 主要归因于电纺丝过程中电荷转移和纤维的弯曲不稳定性. 通过控制电场可以在微米尺度上成功制造螺旋形态的纤维. 研究表明, 这些具有微螺旋结构的纳米纤维表现出广泛的应用潜力, 涵盖在微型平面传感器和纳米通道等多个领域.

于杰教授团队^[29]设计了一个独特的静电纺丝装置, 该装置能够大规模生产高度排列的螺旋纤维(图3b). 与传统的静电纺丝装置不同, 这里的接地集电极是一根直径仅为2 mm的金属线, 固定在以木板为中心的孔中. 由于体积小, 这种集电极被称为“尖端集电极”. 位

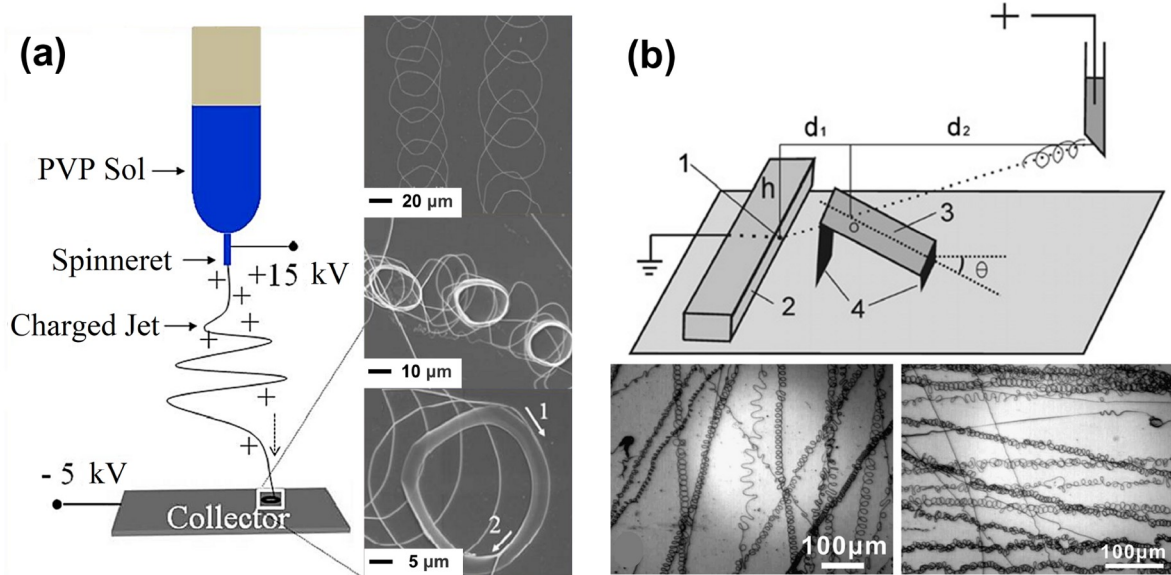


图3 (网络版彩图) (a) 喷丝板、接地集电极及电纺丝纤维的SEM图像^[28]; (b) 不同溶液浓度下制备的PCL纤维光学图像^[29]

Figure 3 (Color online) (a) Diagram of the spinneret plate, grounded collector, and SEM images of the electrospun fibers ^[28]; (b) optical images of PCL fibers prepared under different solution concentrations ^[29].

于接地电极和注射器针头之间的倾斜玻璃载玻片用于收集螺旋纤维. 利用这种独特的设置, 在倾斜的载玻片上制备了取向螺旋聚己内酯(PCL)纳米纤维. 螺旋结构是在射流撞击集电极表面时形成的, 其形成机制主要取决于倾斜玻璃载玻片的位置和倾角. 具体而言, 当聚合物射流在高压电场作用下飞向集电极时, 倾斜的集电极表面会改变局部电场的分布, 导致射流在撞击过程中受到不对称的电场力作用, 从而发生弯曲和旋转. 在3.5 wt%的低溶液浓度下, 收集的纤维形态呈蜿蜒折叠状, 随着溶液浓度的进一步增加, 纤维呈螺旋状. 螺旋结构的环直径在6.9~14.9 μm 范围内, 具体的直径取决于溶液浓度的大小, 在浓度为5.8 wt%时可以得到最大的螺旋直径. 在10 wt%的高溶液浓度下获得了三维螺旋结构. 通过这种方法可以轻松制备出对齐的螺旋PCL纳米纤维.

2.2 多组分螺旋纤维

多组分螺旋纤维是一种具有特殊结构的复合材料^[20], 它由两种或两种以上的不同聚合物组成, 这些组分在纤维中相互补充, 使得复合纤维的性能通常优于常规的合成纤维. 这一方法通常涉及两种聚合物溶液通过多种针对性的喷嘴或毛细管喷射, 形成具有螺旋^[30]、层状^[31]、同轴^[32]或偏心结构^[33]的复合纤维. 在电场作用下, 由于聚合物的弹性模量、收缩率^[34]或导电性差异^[35], 纤维经历不均匀的回缩力, 自然形成螺旋形态.

李从举等^[36]采用平行电纺丝技术成功合成了一种新型自卷曲纳米纤维. 他们选择了热塑性聚酯弹性体(TPEE)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)这两种断裂伸长率差异显著的聚合物, 并对喷丝头进行了创新改进以简化操作过程. 并列型纺丝喷头由两个流道组成, 能够同时控制纺丝溶液的同步喷射, 从而高效生成具有双面特性的Janus结构纳米纤维. 由于喷头内部有隔板, 两种聚合物溶液分别沿各自的流道在喷头内行进, 直到在喷头顶端相遇. 这两种溶液在短时间内无法形成均相溶液, 同时高压直流电源使两种溶液形成带电流体. 因此, 非均相溶液在喷头顶端形成泰勒锥, 在电场力作用下以并列型方式被拉伸. 部分溶剂快速挥发后, 复合纤维沉积在接收板上, 失去电荷, 并因断裂伸长率不同而产生不同程度的收缩. 这种收缩行为在纤维内部产生不均匀的应力分布, 导致纤维发生扭曲和

旋转, 最终形成三维扭曲螺旋结构. 此外, 纤维的几何形状、聚合物溶液的流变特性以及环境条件也会显著影响螺旋结构的形成过程和最终形貌. 同时该团队^[37]利用双组分电纺丝技术, 成功制备了基于TPEE的扭曲螺旋纳米纤维. 他们首先配制了不同浓度的TPEE溶液, 并选择了PBT和聚左旋乳酸(PLLA)作为第二组分. 通过实验室自制的双喷头静电纺丝装置, 他们优化了电纺丝状态, 使得带相反电荷的TPEE和PBT或PLLA溶液射流在飞行中相遇并结合, 形成了具有扭曲螺旋结构的复合纳米纤维. 这种结构的形成归因于两种聚合物的物理化学性质差异, 如收缩率和溶剂挥发速率的不同, 导致结合后的纤维在干燥过程中发生扭曲变形. 具体而言, 由于两种聚合物的收缩率差异, 纤维在干燥过程中内部产生不均匀的应力分布, 从而引发弯曲和旋转. 此外, 溶剂挥发速率的差异会进一步加剧这种应力不平衡, 促使纤维形成稳定的三维螺旋结构.

在探索纳米纤维领域的创新应用中, 吴慧慧等^[38]利用偏心共静电纺丝技术制备了具有扭曲螺旋结构的聚氨酯/聚丙烯腈(PAN)纳米纤维. 他们通过调整聚氨酯在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中的浓度(4~16 wt%), 优化了纤维的可纺性. 研究发现, 聚氨酯质量分数为13 wt%且电压为20 kV时, 所得纤维形貌最为理想. 在这一最佳条件下, 由于聚氨酯和PAN在电场力作用下拉伸时产生的内应力不同, 当静电力消失后, 两种聚合物的不同回弹性导致纤维发生不同的回缩, 进而形成扭曲螺旋结构. 聚氨酯的高回弹性使其在静电力消失后迅速收缩, 而PAN的低回弹性则使其收缩较慢, 这种收缩行为的差异在纤维内部产生不均匀的应力分布, 从而引发弯曲和旋转^[39]. 通过调节两种聚合物溶液的质量浓度比, 可以控制螺旋纤维的螺距和螺旋环直径, 实现对纤维形态的精确调控. 承袭这一研究思路, Agarwal等^[40]通过共轴电纺丝技术成功制备了螺旋结构的纳米弹簧. 他们选用了刚性聚合物(如聚间苯二甲酰间苯二胺(Nomex)、聚乳酸(PLA)和聚磺酰胺(PSA))和柔性聚合物(如热塑性聚氨酯(TPU))作为原料, 将刚性聚合物溶解在含有氯化锂的 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)溶液中, 以及将TPU溶解在DMF/四氢呋喃(THF)混合溶液中, 以增强溶液的导电性. 在电纺丝过程中, 刚性和柔性聚合物溶液被同时挤出形成具有核壳结构的纤维. 两种聚合物在电纺后的收缩率不同, 这种差异导致纤维在电场力作用下发生弯曲和螺旋

化, 形成纳米螺旋纤维(图4a). 溶液的导电性对螺旋结构的形成有显著影响, 另外, 通过调整聚合物溶液的比例、黏度和纺丝工艺参数, 可以控制螺旋片段的形态和尺寸.

在另一项研究中, Tepper团队^[41]通过电纺丝技术成功制造了一种由PEO和聚苯胺磺酸(PASA)组成的微米级螺旋结构纤维. 他们首先配制了含有PEO和PASA的混合溶液, 其中PEO作为非导电聚合物, 而PASA作为导电聚合物. 在电纺丝过程中, 溶液被置于高电压下, 导致溶液表面形成泰勒锥并喷射出带电的流体射流. 这些射流在飞行中由于电场作用和自身的黏弹性特性, 发生了复杂的动力学行为, 最终在导电基底上形成了螺旋结构. 螺旋结构的形成机制被认为与纤维在部分电荷中和后发生的黏弹性收缩有关. 当带电纤维接触到导电基底时, 纤维上的电荷部分转移到基底, 导致纤维上的库仑排斥力减弱, 而黏弹性恢复力则促使纤维发生结构重排, 形成螺旋. 电荷转移降低了纤维内部的静电排斥力, 使得聚合物链段的弹性恢复力占据主导地位, 从而引发纤维的弯曲和旋转. 通过改变PEO溶液的浓度, 团队观察到螺旋结构的直径会随之变化, 表明PEO和PASA的比例对螺旋结构的形态有显著影响. 此外, 实验还发现螺旋结构仅在导电基底上形成, 而在绝缘基底上则没有观察到螺旋, 这进一步证实了电荷转移在螺旋形成中的重要性.

在赵铁楠等^[42]的研究中, 通过三流体静电纺丝技术成功制备了具有螺旋槽/中空结构的纳米纤维. 该团队选用了Nomex、纤维素乙酸酯(CA)和TPU作为主要聚合物材料, 利用它们的物理和化学特性差异, 在电场

中展现出不同的机械行为, 从而在电纺丝过程中形成复合射流. PVP作为内芯材料, 因其易于在后续处理中移除, 有助于形成中空或槽结构. 通过精心设计的三通道喷丝头, 包括偏心和同心配置, 团队引导不同的聚合物流体进入电场, 形成具有复杂纳米结构的复合纤维(图4b). 在电场作用下, 外层和中层流体(TPU和CA)形成复合泰勒锥并拉伸成纤维, 而内层流体(PVP)则被拉伸成细丝并包裹在中间, 形成中空或槽结构. 在电场力的作用下, 由于TPU和CA的黏弹性差异, 纤维在干燥过程中发生弯曲和螺旋化, 形成螺旋结构. PVP的移除留下了中空或槽结构, 增加了纤维的复杂性和功能性.

曾永春等^[43]通过共轴电纺丝技术, 巧妙地利用三种不同喷丝头配置, 即在线混合喷丝头、偏心喷丝头和双喷丝头系统, 制备出了具有螺旋形态的纳米纤维(图5). 他们选择Nomex和TPU作为共电纺丝的两种聚合物材料, 形成了具有特定浓度的电纺丝溶液. 在电纺丝过程中, 通过精细调节电压和距离等参数, 利用偏心喷丝头系统产生的螺旋纳米纤维展现出了更大的曲率和优异的力学性能. 这种螺旋结构的形成机制是Nomex和TPU在电场力作用下黏弹性存在差异, 导致在射流过程中产生应力差异, 进而使得纤维发生弯曲并形成螺旋结构. 利用SEM和透射电子显微镜(TEM)对所制备的螺旋纳米纤维的形态和结构进行了详细表征, 并分析了两种聚合物在纤维中的相容性和界面相互作用. 研究表明, 适当的聚合物相容性有助于形成具有较大螺旋曲率的纤维. 这项研究不仅展示了通过调整喷丝头配置来精确控制纤维形态的可能性, 还为开发新型高效的油吸附材料提供了新的思路. 在

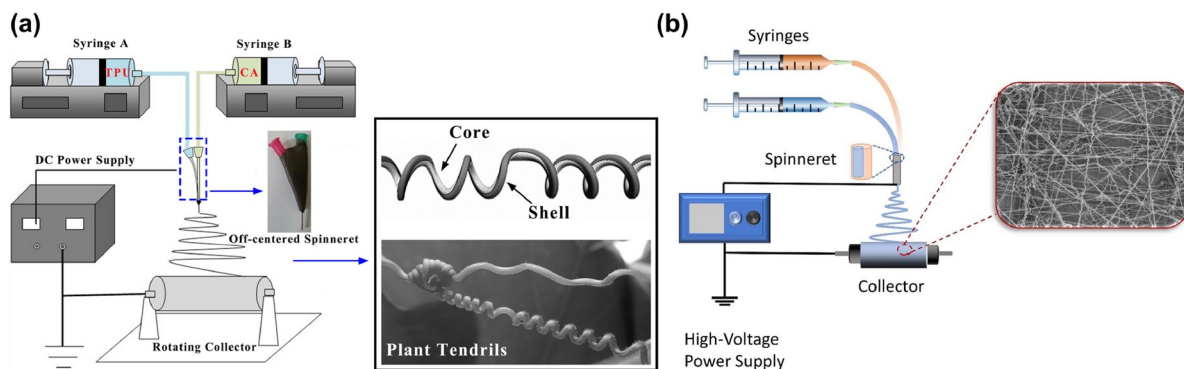


图4 (网络版彩图) (a) 偏心共静电纺丝系统示意图^[40]; (b) 共静电纺丝体系及TPU/CA螺旋纤维示意图^[42]

Figure 4 (Color online) (a) Schematic diagram of an eccentric co-electrospinning system^[40]; (b) schematic diagram of a co-electrospinning system and TPU/CA helical fibers^[42].

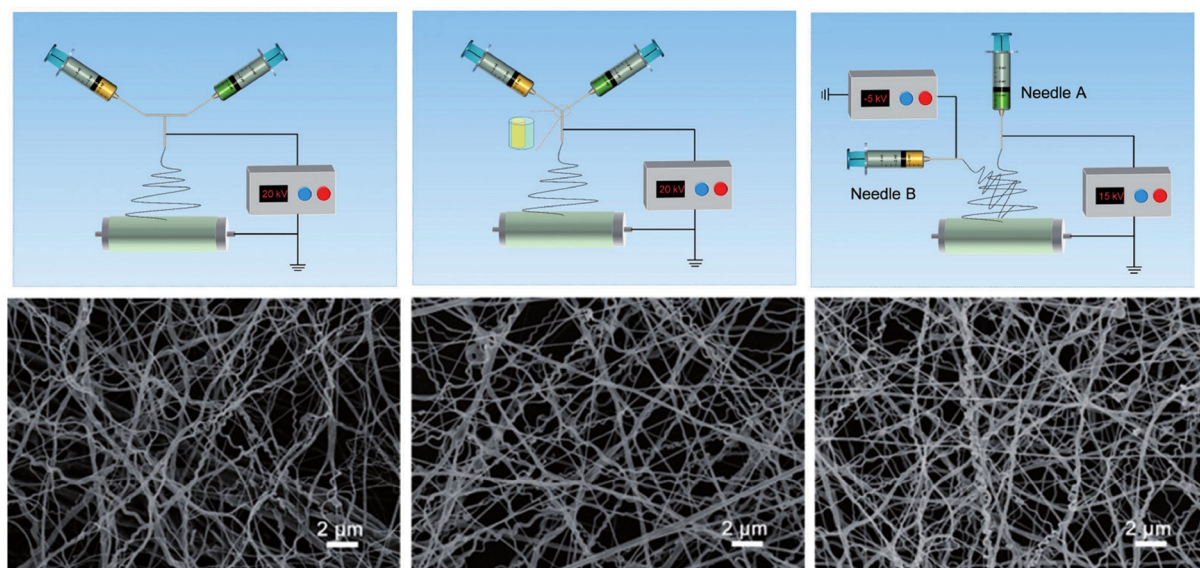


图 5 (网络版彩图)不同喷丝器结构的共静电纺丝系统及对应螺旋纤维的示意图^[43]

Figure 5 (Color online) Schematic diagram of a co-electrospinning system with different spinneret structures and the corresponding helical fibers [43].

后续的工作中, 曾永春团队^[44]进一步通过共轴电纺丝技术成功制备了具有螺旋形态的纳米纤维, 这次选用了TPU作为柔性组分和CA作为刚性组分. TPU和CA的物理性质存在差异, 特别是它们的热收缩率不同, 导致在电场力作用下喷射流发生弯曲不稳定性, 进而在飞行中形成螺旋结构. 随着溶剂的蒸发, 纤维固化并保留了螺旋形态. 这一系列的实验不仅证实了通过电纺丝工艺参数的精细调控能够实现对纳米纤维形态的精确控制, 而且进一步拓宽了螺旋结构纳米纤维在高性能应用中的潜力, 如油水分离和油品回收等领域.

综上所述, 螺旋微纳纤维的结构参数(如螺距、直径、长度等)是决定其功能化应用的关键. 螺距受纺丝溶液黏度、表面张力及电场力的调控, 可通过调节溶液浓度、溶剂挥发速率、纺丝电压和流速等参数实现精确控制. 纤维直径主要由溶液浓度、黏度和针头尺寸决定, 通过优化聚合物浓度、溶剂类型和纺丝条件可实现调控. 纤维长度则取决于纺丝时间和收集装置设计, 通过调整纺丝时间或采用旋转收集器、平行电极等装置可获得不同长度. 这些机理的深入理解为优化制备工艺和设计新型螺旋纤维提供了理论指导.

3 电纺螺旋结构的形成机理

螺旋结构提供了不可或缺的功能性, 通过之前对

电纺螺旋纤维制备过程的讨论, 我们已经了解到纤维形成螺旋结构的可能机制, 包括外部力的作用、溶液的流变性质以及收集装置的设计等. 螺旋结构的形成机理与第2节中提到的制备工艺密不可分. 这些机理的深入理解不仅能够解释实验现象, 还为螺旋纤维的精确调控提供了理论依据, 从而实现从实验观察到机理阐释的自然过渡. 因此, 深入探讨这些因素如何相互作用以形成螺旋结构, 不仅有助于我们更好地理解纤维的形成过程, 还能为优化电纺工艺和设计新型功能材料提供理论依据. 本小节将从三个方面详细描述静电纺丝技术制备的螺旋纤维的螺旋成形机理.

3.1 不对称收缩作用

随着静电纺丝技术的不断发展和工艺的逐步完善, 电纺针头的多样化设计为实现纤维的功能性提供了更多可能性. 其中, 并排和同轴针头的广泛应用, 归功于其能够制备出具有独特结构的纤维, 如Janus结构和壳核结构. 当两种纺丝溶液在针头短暂汇聚时, 不同的材料相互接触会在界面处形成一层复合的中间相. 由于两种聚合物分子链的刚柔性差异, 中间相在纵向收缩过程中会产生黏弹性的不对称收缩力. 这种不对称收缩力在纤维形成过程中起着关键作用, 特别是在实现纳米弹簧的有效形成时, 需要通过调节纵向压缩力和刚性组件的刚性之间的平衡来优化螺旋结构的生

成^[40,45]。

螺旋结构的形成主要依赖于拉伸层和松弛层之间的相互作用。最终, 双分子层材料在平衡状态下自发形成螺旋-卷曲结构。通常情况下, 两种选用的聚合物材料的刚柔性差异越大, 两相之间产生的收缩力越强, 纤维中观察到的螺旋结构越明显, 且螺旋结构的曲率也越大。此外, 混合中间相的厚度对螺旋结构的形成同样至关重要。为了确保螺旋结构的稳定生成, 聚合物共混物之间需要一定的氢键或其他分子间作用力来增加复合射流界面处的黏性阻力^[38]。通过合理引入附加相增强界面相互作用, 是实现黏弹性不对称收缩力的有效手段。

在静电纺丝过程中, 溶液黏度和溶剂挥发是影响射流成型的关键因素。实验表明, 电纺纤维的最终形貌均可以通过溶液性质和纺丝参数进行调控。当纤维在电场作用下被拉伸时, 溶剂的挥发导致射流表层逐渐变薄。由于拉伸方向上的收缩, 射流表面会产生不对称应力, 特别是在芯层封装的溶剂分子通过裂缝释放时, 这种不对称应力更为显著。当这些裂缝在纤维壳的某一侧或横截面上对称分布时, 纤维在收缩过程中会自发沿弯曲方向发生旋转卷曲, 最终形成螺旋结构^[46]。螺旋的曲率大小与裂缝的分布和尺寸密切相关。

3.2 射流弯曲失稳作用

王策教授团队提出了一种解释射流弯曲失稳的理论^[47]。在静电纺丝过程中, 初始阶段会形成平滑且直线的纤维片段。随后, 环境中的细微扰动导致纤维发生弯曲, 并引发一系列连续的弯曲不稳定现象。这些弯曲逐渐延伸, 形成直径不断增大的螺旋环。伴随螺旋环周长的增加, 射流的横截面直径减小, 从而在更小的尺度上触发新的弯曲不稳定循环。这一过程最终促使射流演变成螺旋纤维。李路明等^[48]探索了一种通过调控电场分布来精确控制PVP纤维排列的静电纺丝技术。实验结果表明, 电场力对射流的形状和轨迹有显著影响, 从而能够有效地控制纤维的排列方式。此外, 调整电场内的轨迹和电压强度能够增强带电射流的弯曲扰动, 从而促进螺旋结构的生成。唐成春等^[49]采用尖端收集器等方法产生的汇聚电场会显著加剧带电射流的弯曲扰动, 使得一阶及高阶弯曲不稳定现象更易发生, 进而提高卷曲纤维的比例。在高电压条件下收集的纤维中, 大部分卷曲纤维呈现出重复的弯曲和正

弦折叠形态, 且卷曲纤维的均匀性得到明显改善。较高的工作电压明显增加弯曲纤维和螺旋结构的比例。

3.3 撞击屈曲作用

在静电纺丝过程中, 射流在电自旋的同时, 当其撞击收集器表面时, 可以在微观尺度上形成螺旋状的聚合物结构。于杰等采用倾斜角度的收集装置对屈曲状态进行了描述, 他们认为屈曲的主要驱动力是射流冲击基材表面时产生的压应力^[29]。射流需要具备足够的刚度以产生足够的应力来支持屈曲, 这与纺丝液的浓度和黏度密切相关。不同倾斜角度的收集器射流入射角度为螺旋形貌提供了更多可能性。在另一项研究中, Ramanan等使用了类似于湿法纺丝的液体凝固浴接收器, 与传统的铝箔接收器相比, 由于液体表面张力的不同, 接收的纤维可以呈现螺旋形态^[50]。因此, 接收器的类型对纤维的形态有一定的影响。

4 微流控技术制备连续螺旋纤维

微流控技术是一种在微米尺度空间内操控流体的科学, 它涉及在微通道网络中控制流体的流动, 以实现化学反应、混合、输送和分析等多种功能。这种技术通常利用微加工技术在硅片、塑料等材料上制造出微小的通道和腔室, 形成一个微型化的流体控制系统^[51-53]。

在微流控纺丝领域, 研究人员通过创新的方法制备了具有螺旋形态的海藻纤维, 这一技术的发展为材料科学带来了新的视角。殷亚然等^[54]通过微流控纺丝技术制备了具有螺旋形态的海藻纤维(图6a)。首先, 通过向海藻酸钠溶液中添加柠檬酸钠, 降低了海藻酸钠与外相氯化钙(CaCl_2)之间的凝胶反应速率, 从而有利于螺旋结构的形成。其次, 微流控装置中的外相溶液对内相溶液施加了剪切力, 这种剪切力在内相溶液流出针头时促进了螺旋结构的形成。此外, 螺旋纤维在针头出口处的挤出胀大效应, 以及纤维的初始变形距离, 也是影响螺旋形态形成的重要因素。研究人员还发现, 纤维直径与针头内径的比例是区分粗细螺旋的关键, 其中粗螺旋和细螺旋的形成与凝胶反应速率和两相流量的变化密切相关。最后, 凝胶反应速率和剪切力的协同作用是影响螺旋纤维形态的主要因素, 凝胶反应速率的降低使得纤维固化层变薄、刚度减弱,

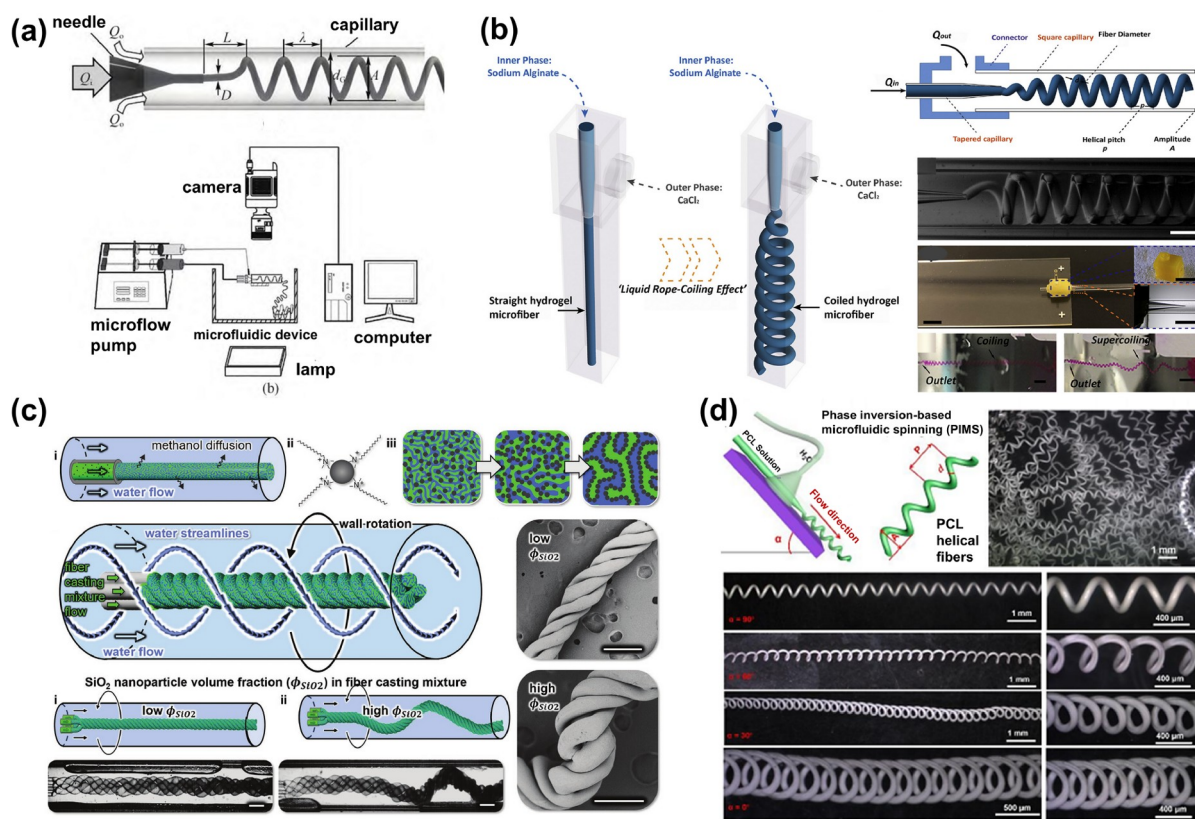


图 6 (网络版彩图) (a) 微流控装置系统示意图^[54]; (b) 微流控装置中的“液绳盘绕效应”和螺旋纤维示意图^[55]; (c) 三流微流控系统精确实现对纤维形态的精确调控示意图^[56]; (d) PIMS法制备PCL螺旋型微纤维示意图^[57]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic diagram of a microfluidic device system ^[54]; (b) diagram of the “liquid jet coiling effect” in a microfluidic device and helical fibers ^[55]; (c) schematic diagram of a three-stream microfluidic system precisely controlling the morphology of fibers ^[56]; (d) schematic illustration of PCL helical microfibers prepared by the PIMS method ^[57].

更容易发生折叠或弯曲, 而剪切力则直接影响纤维的变形和螺旋化。

刘雪平等^[55]将这一技术推向了新的高度, 他们不仅利用了液绳卷曲效应(一种当黏性液体流在重力作用下撞击表面时自然形成的螺旋状结构现象), 还使用了不同G/M (海藻酸钠中甘露糖/古洛糖)比率的钠海藻酸钠溶液作为芯流, CaCl_2 溶液作为壳流, 通过精确控制两相的流速比, 实现了对微纤维直径、螺距和振幅的调控(图6b)。特别是, 研究中探讨了G/M比率对微纤维卷曲现象的影响, 发现富含G区段的海藻酸盐能提供更好的强度和稳定性。通过调整芯流和壳流的流速以及在壳流中添加聚乙二醇(PEG)来改变外相黏度, 进一步精确控制了螺旋结构的形成。此外, 通过在海藻酸钠溶液中加入磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒, 制备了磁性响应的螺旋微纤维, 这些微纤维在磁场作用下能够改变形

状, 展示了其在软执行器、化学传感器和医疗应用中的潜在用途。Haase团队^[56]则是采用微流控纺丝技术成功制备出具有螺旋形态的微纤维。他们利用一种创新的三流微流控系统, 精确控制流体动力学和相分离过程, 实现了对纤维形态的精确调控(图6c)。在这一过程中, 液体前体溶液通过微流控装置的毛细管时, 由于液体绳索的自然卷曲效应, 形成了螺旋结构。当液体前体溶液在毛细管中流动时, 受到表面张力、黏性力和惯性力的共同作用, 液体绳索在流动失稳的情况下发生弯曲和扭转。这种失稳行为与液体的流速、黏度以及毛细管的几何尺寸密切相关。其中, 甲醇不仅促进了正丁酸(*n*-BA)与水的混合, 还维持了硅酸颗粒在纤维前体分散体中的胶体稳定性。在实验中, 通过将混合物流入水中, 甲醇从纤维中扩散出去, 触发了*n*-BA和水的相分离。这种相分离通过自旋分解进行, 因为纤

维前体分散体的组成接近三元相图的临界点。硅酸颗粒在十六烷基三甲基溴化铵($C_{16}TAB$)的强烈吸附下凝胶化, 这种吸附还赋予了硅酸颗粒界面活性, 稳定了 n -BA/水双连续乳液。在微流控装置的操作中, 通过控制外圆柱形毛细管的旋转和水的轴向流动, 生成了复合螺旋流线, 促进了双连续界面凝胶纤维的扭曲成连续的微绳。通过调整旋转速度和轴向流速, 研究人员能够精确控制微绳的紧密度和形态。通过调整纤维前体分散体中硅酸颗粒的初始体积分数, 研究人员能够控制纤维的初始密度, 进而影响纤维在旋转毛细管中的螺旋化行为。

陈苏等^[57]开发了一种基于相变原理的微流控纺丝技术, 用于连续制备具有可控结构的可拉伸高强度PCL螺旋微纤维(图6d)。这一过程涉及使用甲酸作为溶剂, 它渗透进PCL大分子链中, 形成均匀溶液。随后, 水作为凝固剂, 扩散进入PCL溶液并挤出甲酸, 从而触发溶剂相变过程。在微流控芯片中, 通过调节内外相的流速比至临界值, 使得黏性内相流体发生形变来形成螺旋结构。当内外相流速比达到临界值时, 内相流体在剪切力和界面张力的作用下发生失稳, 从而产生周期性弯曲和扭转, 形成螺旋结构。此外, 通过调整微流控芯片的内管直径和倾斜角度, 可以进一步对螺旋纤维的细节进行更精确的控制。内管直径的变化会影响流体的剪切速率和界面张力分布, 而倾斜角度的调整则能够改变流体的流动路径和受力状态, 从而调控螺旋结构的螺距、直径和形貌。

赵元津等^[58]通过微流控技术成功制备了具有螺旋形态的微纤维。他们采用了海藻酸钠溶液作为内相, 以4 wt%的浓度配置, 并与 $CaCl_2$ 溶液作为外相, 以2 wt%的浓度配置, 通过调控这两种溶液的流速来实现纤维的螺旋化处理。在微流控装置中, 海藻酸钠溶液首先与 $CaCl_2$ 溶液接触形成半凝胶化的微纤维, 随后, 由于内相和外相流体之间的不平衡摩擦力, 纤维开始螺旋化并固化。螺旋形态的形成是由于内相海藻酸钠溶液在与外相 $CaCl_2$ 溶液接触时, 不平衡摩擦力导致了微纤维的螺旋化变形。这种螺旋化是由内相流体的弹性能量积累和高速流动引起的, 并且与凝胶化和连续相之间的速度差异有关, 最终形成了螺旋不稳定性。通过调整内相海藻酸钠溶液和外相 $CaCl_2$ 溶液的流速比例, 研究人员能够从直线状态转变到螺旋状态, 制备出具有不同横截面结构的螺旋微纤维(图7), 包括双螺旋结

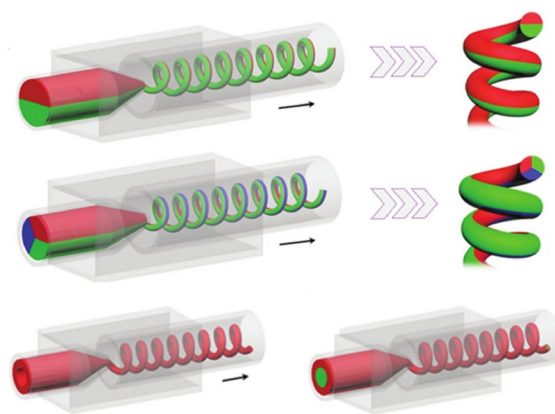


图7 (网络版彩图) 微流控装置生成双面螺旋、三螺旋及核壳结构螺旋微纤维的示意图^[58]

Figure 7 (Color online) Schematic diagram of a microfluidic device generating double-helix, triple-helix, and core-shell structured helical microfibers [58].

构、三重结构、核-壳结构。

微流控技术作为一种新兴的螺旋纤维制备方法, 凭借其高通量、低耗材的优势, 在复杂结构纤维的可控制备中展现出独特价值。该技术尤其适用于如多螺旋等多级复杂结构的精确构筑, 为功能化纤维材料的开发提供了新的技术平台。通过设计微通道的几何形状(蛇形、螺旋形通道)或引入周期性扰动(压电驱动、气动阀), 可精确调节纤维的螺距和螺旋周期, 实现结构参数在微纳米尺度的精准调控。研究表明, 微通道尺寸(通常为数十至数百微米)直接限制纤维的初始直径, 通过调节鞘流与芯流流速比, 可实现直径从数百纳米到数十微米的连续调控。

5 螺旋纤维的应用

近年来复合纳米纤维材料技术飞速发展, 并且在纺织业^[59]、电子计算机^[60]、组织工程^[61]、生物医学^[62]中得到了一定的应用。在本节中, 我们将对螺旋纤维材料的应用从以下几个方面展开。在生物医学领域, 螺旋纤维可用于组织工程和药物输送系统, 模拟自然细胞外基质的三维结构, 为细胞提供优异的附着和生长环境。在环境治理领域, 螺旋纤维的高孔隙率和大的比表面积使其在过滤和防护材料领域具有显著的应用优势, 能有效处理含油废水和空气净化。在智能传感领域, 螺旋纤维的导电性质和光学特性使其在电

磁系统、光学器件和柔性电子学中展现出应用潜力^[63-67]。

5.1 生物医学

螺旋纤维在生物医学领域的应用主要体现在组织工程和药物输送系统。通过静电纺丝技术, 于杰等^[29]制备了PCL的螺旋纳米纤维, 并通过调整溶液浓度和收集器的倾斜角度来控制纤维的形态和结构。这些纤维的环径在6.9~14.9 μm 范围内变化, 为组织修复和再生提供了新的策略。此外, 这些纤维因其特殊形态, 在药物输送系统中也显示出控制释放药物的能力, 有助于提高治疗效果并减少副作用。

在组织工程与生物医学领域, 螺旋纤维的应用还体现在其模拟自然细胞外基质的三维结构, 为细胞提供了优异的附着和生长环境^[56]。Agarwal等^[40]通过共轴电纺技术制备了具有纳米弹簧结构的聚合物纳米纤维, 这些纤维不仅能够承受手术中的操作, 还能提供与被替代组织(如皮肤或肌肉)相关的预定弹性, 从而促进细胞的黏附、增殖和分化。该研究团队使用聚酯弹性体和PCL的共混溶液制备的螺旋纤维, 其表面具有300 nm的刺状突起, 显著提高了细胞的黏附效率, 与平滑表面的纤维相比, 细胞生长密度提高了约50%。这种纤维的高比表面积和多孔性使其在药物释放系统和生物传感器中也显示出巨大的潜力。

陈苏等^[57]通过微流控技术制备的螺旋纤维在人造皮肤应用中展现了显著优势。相比传统直纤维膜, 螺旋纤维膜与内脏的接触面积减少至传统膜的4%, 有效降低了术后组织粘连的风险, 促进了创面愈合。这种螺旋形状的纤维膜具有优异的双向拉伸性和弹性, 其力学性能更接近于人体组织, 使得螺旋纤维膜在承受压力方面表现更佳, 能够更好地“托”住内脏, 减少切口疝的发生概率。采用双溶剂相转移原理的微流控技术突破了传统螺旋纤维原材料的局限, 能够应用多种聚合物如PCL和聚乙烯醇缩丁醛, 并通过精确调控微流控芯片的设计, 调节螺旋纤维的半径和螺距, 制造出具有高强度和良好生物相容性的螺旋微纤维。刘雪平等^[55]开发了一项新技术, 该团队提出了一种新的基于相反转的微流控纺丝技术, 用于制备螺旋微纤维。通过调整PCL的浓度和微流控芯片的几何参数, 可以精确控制螺旋微纤维的结构, 进而调节其性能。该技术通过物理化学相转变过程制造出具有高强度(超过

25 MPa拉伸应力)、可伸展、柔韧且生物相容的螺旋微纤维。这些螺旋微纤维可以织造成强度高、双向可伸展、柔韧且生物相容的人工皮肤网格, 主要应用于防止腹部切口疝的形成, 并促进伤口愈合。

综上所述, 螺旋纤维在生物医学领域展现出广泛的应用潜力, 无论是在组织工程中的细胞附着和生长, 或是在药物输送系统中的控制释放, 还或是在人造皮肤和腹壁修复中的应用, 都因其独特的结构和性能而受到重视。通过不断优化制备技术和材料选择, 螺旋纤维有望在未来的医疗领域发挥更加重要的作用。

5.2 环境治理

在过滤和分离技术领域, 螺旋纤维的应用主要依赖于其特殊的表面结构和增强的吸附性能^[68]。曾永春^[43]的研究中, 通过不同喷丝头配置的共电纺系统制备了具有螺旋形态的纳米纤维。选用Nomex和TPU作为共电纺的两种组分。通过模拟和实验方法, 分析了三种共电纺系统的电场分布和纳米纤维的形态。研究发现, 由偏心喷丝头共电纺系统产生的螺旋纳米纤维具有较大的曲率和更高的拉伸应变。测试数据表明, 这些螺旋纳米纤维的油吸附容量高达79.3 g/g, 油保留率为91%, 显示出优异的油水分离性能。螺旋纤维因其高孔隙率和大的比表面积, 在过滤和防护材料领域具有显著的应用优势。常国庆等^[28]通过电喷技术制备了PVP和铜(II)硝酸盐的纳米级聚合物纤维, 并通过在收集器上施加相反的高电压来形成螺旋结构。SEM分析显示, 螺旋的直径大约为20~30 μm 。这些数据表明, 通过电纺技术可以制备具有特定微结构的表面, 这对于开发高效的过滤和分离材料至关重要。特别是在处理含油废水时, 螺旋纤维能够快速吸附并分离油滴, 为环境保护提供了一种有效的解决方案。李从举团队^[37]做出了进一步研究, 通过调整聚氨酯和聚丙烯腈的质量比制备出了具有不同螺距和螺旋环直径的扭曲螺旋纳米纤维。这些纤维的螺旋结构增强了材料的柔韧性和弹性, 使其在过滤微小颗粒和作为防护装备时表现出色。当聚氨酯质量分数为13 wt%时, 得到的纤维具有最佳的过滤效率, 能够截留超过99%的0.3 μm 颗粒。螺旋纤维可以用于制造高性能的口罩和空气净化器的过滤层, 有效过滤空气中的细菌、病毒和微粒, 保护人们的健康。螺旋纤维的这些特性使其在空气净化、水处理和个人防护装备等领域具有广泛的应用

前景。

除以上方法外, 曾永春等^[42]采用三流体电纺技术制备了具有螺旋和沟槽/中空结构的多级结构纳米纤维。通过改变喷丝头的毛细管配置, 成功制备了具有螺旋沟槽和螺旋中空结构的纤维。这些数据证明了通过电纺技术可以制备具有复杂结构的纤维, 这些结构有助于提高纤维的吸附性能和过滤效率, 对于环境保护和生态修复具有潜在的应用价值。特别是在处理工业废水中的重金属离子和空气中的有害气体时, 螺旋纤维的高效吸附能力可以减少环境污染和生态系统的破坏。随着技术的不断进步和创新, 螺旋纤维有望成为环境保护和生态修复的重要工具, 为减少环境污染和保护生态系统提供强有力的支持。

5.3 智能传感

螺旋纤维在电磁系统中的应用主要体现在其导电性质^[18]。常国庆等^[27]通过旋转竖直铜针作为收集器的静电纺丝技术, 制备了PVP螺旋型纤维绳。实验中观察到, 当铜针的旋转速度增加时, 纤维形态由松散的螺旋缠绕向紧密缠绕的趋势变化。这些数据支持了螺旋纤维在电磁设备中作为导电材料的应用潜力。例如, 作为电磁纳米变压器或纳米开关, 其为微型电磁系统的发展提供了新材料。尹红星等^[24]通过改进的静电纺丝装置制备了PVA的微纳米螺旋结构纤维。实验结果显示, 纤维直径小于1 μm , 螺旋结构的螺距在几个到十几微米。这些数据表明, 通过静电纺丝技术可以制备具有精细结构的光学材料, 这对于高级光学器件的开发具有重要意义。螺旋结构的光学材料可以用于制造光学传感器、光波导以及光通信设备, 其特殊的光学特性有助于提高器件的性能和可靠性。

Kharal等^[56]通过离心微流体技术成功制备了螺旋纤维, 这些纤维是通过在旋转的微通道中流动的螺旋状纤维在离心力作用下进行连续组装的。具体来说, 利用离心力调控纤维的组装和收集过程, 最终制备出柔性且对pH敏感的微绳。这些螺旋纤维在不断增加的纤维密度下, 会随着离心力的变化而发生变化, 从而实现了纤维组装过程的精确控制。制备出的螺旋纤维具有多种应用潜力。首先, 这些纤维可以被加工成对pH敏感的水凝胶, 这些水凝胶能够在不同的pH环境中发生剧烈的膨胀或收缩, 此外, 他们还指出, 微流体技术和离心力的结合不仅能够促进螺旋纤维的制备, 还

能推动柔性电子学、微型机器人、执行器等新型复合材料的开发。这项研究为未来微纤维扭曲及颗粒、乳液滴或生物细胞的组装提供了重要的理论基础和技术支持。刘瑞等^[55]通过使用同轴微流控装置, 成功实现了螺旋状水凝胶微纤维的连续、可控制造。他们研究了不同实验条件对纤维直径、螺距和幅度的影响, 特别关注了不同G/M比的海藻酸盐的使用。通过调节流速和外流体黏度, 纤维的直径和形状得以动态控制。此外, 他们还合成了具有磁响应性的螺旋纤维, 这些纤维在磁力作用下能发生形变。研究结果显示, 改变前驱体组成可调节纤维螺距, 进而制造出功能性微弹簧。这些发现为设计微工程产品如柔性驱动器、化学传感器和医疗设备提供了重要指导。

螺旋纤维在光学和电子器件领域的应用主要得益于其独特的光学性质和电学性能^[69]。李从举等^[36]在其研究中制备了具有扭曲螺旋结构的微/纳米纤维, 并探讨了其在光学器件中的潜在应用。螺旋结构的纤维可以通过改变螺旋的螺距和直径来调控光的传播路径, 从而在光学滤波器和波导中发挥作用。在一项光学波导实验中, 通过改变螺旋纤维的螺距, 成功地将光信号的传播方向进行了精确控制。在电子器件方面, 螺旋纤维的电导率达到了0.1 S/m, 使其在柔性电子和传感器领域具有潜在的应用价值。在一项压力传感器测试中, 这种纤维能够检测到低于10 Pa的压力变化, 显示出高灵敏度的特性。螺旋纤维可以用于制造柔性的光学波导和光通信器件, 实现光信号的有效传输和控制。此外, 螺旋纤维还可以用于制造高性能的柔性传感器和执行器, 为智能机器人、健康监测和人机交互等领域提供关键的技术支撑。螺旋纤维的这些特性使其在柔性显示器、智能穿戴设备和微纳电子器件等领域具有广泛的应用前景。

5.4 其他

在纺织和服装行业中, 螺旋纤维的应用主要体现在其提供的舒适性和功能性上^[70]。杜建时等^[71]的研究探讨了电纺丝PVP螺旋纤维的形成条件, 并研究了其在能源存储与转换领域的应用。实验观察到, 在9 kV电压下, 随着溶液质量分数的增加(12%~24%), 纤维形态从直线变为螺旋、折叠, 最终变为无序状态。这些发现为螺旋纤维在能源存储与转换设备中的应用提供了实验基础, 尤其是在锂离子电池的电极材料中, 其

高比表面积和优异的电化学性能有助于提高电池的充放电性能和循环稳定性。这表明螺旋纤维在能源存储与转换技术中的应用潜力,特别是在提高能源设备性能方面具有重要意义。

6 总结与展望

螺旋纤维独特的结构和性能使其在多个领域展现出广泛的应用潜力^[63~65]。螺旋微纳纤维天然的结构优势在多个方面有所展现:首先,螺旋结构显著增加了纤维的比表面积,相比于普通纤维,螺旋微纳纤维为物质吸附、细胞生长等提供了更多活性位点。其次,螺旋结构赋予材料优异的柔韧性和可拉伸性,其优异的断裂伸长率在组织工程支架等应用中表现出更好的力学适应性,螺旋微纳纤维对外界刺激具有更灵敏的响应特性。最后,三维螺旋空间构型可形成多级孔隙结构,有利于电子传输、离子扩散以及细胞浸润,在组织再生和电池能源领域具有独特优势。本文综述了螺旋纤维的制备技术、影响因素、形成机制及其在多个领域的应用潜力。通过静电纺丝技术和微流控技术,研究人员成功制备了单组分和多组分螺旋纤维。然而,在其发展过程中,也面临着一系列的挑战和机遇,这些因素共同塑造了该技术的未来发展方向。

(1) 将实验室规模的技术转化为工业化生产是螺旋纤维技术面临的主要挑战之一。实验室条件下的成功制备并不总能直接转化为大规模生产,这涉及工艺流程的优化、生产效率的提升以及成本控制等多个方面。在规模化生产过程中,保持纤维的质量和性能一致性是一个技术难题,需要通过技术创新和工艺改进来解决。此外,成本控制也是实现工业化生产的关键。螺旋纤维的制备涉及多种材料和复杂的工艺,如何在保证产品质量的同时降低成本,是推动该技术商业化的重要考虑因素。

(2) 材料选择的多样性和功能性是未来螺旋纤维发展的关键方向。尽管目前已有多种聚合物和纳米材料用于螺旋纤维的制备,但开发更多种类的材料,尤其是具有特定功能的新材料,对于拓展其应用领域仍至关重要。这不仅需要材料科学领域的深入研究,还需要跨学科的合作,以推动材料的创新和优化。与此同时,环境影响也是一个不可忽视的问题。随着环保意识的增强,开发可生物降解的聚合物或从天然资源

中提取的纤维材料,以减少对环境的负面影响,已成为螺旋纤维技术发展的关键方向。

(3) 精确控制纤维的形态和结构是制备高质量螺旋纤维的核心技术。在制备复杂结构的螺旋纤维时,如何实现对纤维形态和结构的精确调控,尤其是在智能化和自动化生产环境中,是一个亟待解决的技术挑战。这需要综合运用人工智能、机器学习等先进技术,构建实时监测和智能反馈系统,从而实现对纺丝过程中关键参数的动态调整,以提升生产效率并确保产品质量的稳定性和一致性^[56,66,67]。

(4) 螺旋作为一种手性拓扑结构,无论是左旋还是右旋都能赋予主体材料固有的手性特性。因此,即使聚合物本身缺乏不对称碳原子或手性中心,形成单一手性螺旋构象的聚合物及其衍生物仍能表现出旋光性^[72]。当手性物质(小手性分子、生物大分子、手性聚合物和手性金属配合物)与螺旋纳米纤维巧妙结合时,有望得到一类具有独特性能的手性螺旋纳米纤维材料,这对于构建具有高旋光性的微纳级螺旋结构特别有意义。尤其是进一步与荧光物质结合,制备出具有圆偏振发光性能的螺旋维纳纤维手性发光材料,有望开辟一条全新的研究方向^[73]。

尽管面临挑战,螺旋纤维技术的发展也带来了巨大的机遇。跨学科合作作为螺旋纤维技术的应用拓展提供了广阔的空间。通过与生物医学、环境科学、能源技术等领域的合作,螺旋纤维可以在组织工程、污染控制^[18]、能源存储等方面展现出更多创新应用。另外,新兴机械制备工艺为螺旋纳米纤维的精准构筑提供了新思路。例如,磁场/电场辅助动态成型通过外场调控纤维前驱体溶液的固化过程,实现螺旋形貌的动态编程;三维(3D)打印协同拉伸技术结合程序化控制打印路径和拉伸速率,可制备多级螺旋结构;流体动力聚焦拉伸则通过高速气流/液流对预拉伸纤维进行二次扭曲,实现螺旋纤维的连续化生产。多工艺联用与智能材料结合将进一步推动螺旋纳米纤维的结构-功能一体化设计与应用拓展。随着人工智能和机器学习技术的进步,智能化控制可以实现对纤维形态和结构的自动调整,提高生产效率和稳定性。绿色和可持续材料的开发是螺旋纤维技术发展的另一个机遇。随着全球对环保的重视,开发绿色和可持续材料已成为趋势。这不仅有助于实现可持续发展,也为螺旋纤维技术开辟了新的市场和应用领域。

参考文献

- 1 Yu J, Liu X, Rao Z. *J Energy Storage*, 2024, 90: 111725
- 2 Li X, Zhang B, Jakobi T, Yu Z, Ren L, Zhang Z. *Int J Extrem Manuf*, 2024, 6: 042003
- 3 Kong YL, Gupta MK, Johnson BN, McAlpine MC. *Nano Today*, 2016, 11: 330–350
- 4 Yu HB, Zhang R, Yu GL, Wang HT, Wang DC, Tai WH, Huang JL. *Appl Sci*, 2021, 11: 9679
- 5 Ren LQ, Liang YH. *Sci China Tech Sci*, 2014, 57: 520–530
- 6 Marinković S, Stanković P, Štrbac M, Tomić I, Četković M. *Am J Otolaryngol*, 2012, 33: 80–87
- 7 Smyth DR. *Development*, 2016, 143: 3272–3282
- 8 He ZC, Qin CF, Wang YB, Li SH, Li E, Li RQ. *Int J Mech Sci*, 2024, 280: 109521
- 9 Yu Y, Guo J, Wang Y, Shao C, Wang Y, Zhao Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 16097–16103
- 10 Wu S. *Crystals*, 2022, 12: 555
- 11 Zhao Y, Shen J, Liu Q, Zhu C. *Measurement*, 2022, 188: 110400
- 12 Gao W, Feng X, Pei A, Kane CR, Tam R, Hennessy C, Wang J. *Nano Lett*, 2014, 14: 305–310
- 13 Liu H, Pang B, Zhang K. *Cellulose*, 2021, 28: 10939–10951
- 14 Silva PES, Vistulo de Abreu F, Godinho MH. *Soft Matter*, 2017, 13: 6678–6688
- 15 Xu W, Sun K, Hou S, Chen A. *Eur Polym J*, 2025, 222: 113623
- 16 Chen N, Wei W, Ning N, Wu H, Tian M. *Chem Eng J*, 2024, 487: 150741
- 17 Chen J, Shui L, Ding T, Liu Z. *J Mech Phys Solids*, 2024, 189: 105708
- 18 Zhang T, Song B, Li XF, Yang K, Yang J, Ma J. *Polym Testing*, 2023, 127: 108173
- 19 Jafarpour M, Aghdam AS, Koşar A, Cebeci FÇ, Ghorbani M. *Mater Today Commun*, 2021, 29: 102865
- 20 Jose MV, Thomas V, Xu Y, Bellis S, Nyairo E, Dean D. *Macromol Biosci*, 2010, 10: 433–444
- 21 Nie D, Yan Z, Chen J, Zheng Y, Hu X, Ning H, Wu Y, Dai J, Chen W, Zhang W, Liu XY, Lin N. *Chem Eng J*, 2024, 500: 157489
- 22 Zheng QS, Gao M, Zhao QB. *Synth Fibers*, 2022, 51: 1–6 (in Chinese) [郑乾帅, 高敏, 赵庆波. 合成纤维, 2022, 51: 1–6]
- 23 Hekmati AH, Rashidi A, Ghazisaeidi R, Drean JY. *Textile Res J*, 2013, 83: 1452–1466
- 24 Yin HX, Tang CC, Long YZ. *J Qingdao Univer: Nat Sci Ed*, 2009, 22: 45–48 (in Chinese) [尹红星, 唐成春, 龙云泽. 青岛大学学报: 自然科学版, 2009, 22: 45–48]
- 25 Shin YM, Hohman MM, Brenner MP, Rutledge GC. *Polymer*, 2001, 42: 09955–09967
- 26 Reneker DH, Yarin AL, Fong H, Koombhongse S. *J Appl Phys*, 2000, 87: 4531–4547
- 27 Chang GQ, Lu CY, Zheng X. *J Polym Sci*, 2009, 7: 680–683 (in Chinese) [常国庆, 卢才英, 郑曦. 高分子学报, 2009, 7: 680–683]
- 28 Chang G, Zhu X, Warren R, Wang X, He T, Lin L, Shen J. *Mater Res Express*, 2014, 1: 015302
- 29 Yu J, Qiu Y, Zha X, Yu M, Yu J, Rafique J, Yin J. *Eur Polym J*, 2008, 44: 2838–2844
- 30 Putti M, Mes T, Huang J, Bosman AW, Dankers PYW. *BioMater Sci*, 2020, 8: 163–173
- 31 Zhao L, Zhu T, Wei L, Wang Q, Zhao J, Yi S, Wang J. *Mater Res Express*, 2023, 10: 065006
- 32 Han D, Steckl AJ. *ChemPlusChem*, 2019, 84: 1453–1497
- 33 Li X, Deng L, Yu X, Wang M, Wang X, García-Payo C, Khayet M. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 14453–14463
- 34 Jiao W, Cheng W, Fei Y, Zhang X, Liu Y, Ding B. *Nanoscale*, 2024, 16: 12248–12257
- 35 Ding S, Guo Y, Yu H. *Macro Mater & Eng*, 2022, 307: 2200400
- 36 Rao D, Li CJ. *Chem Eng News*, 2011, 39: 39–41 (in Chinese) [饶丹, 李从举. 化工新型材料, 2011, 39: 39–41]
- 37 Jiang CG, Li CJ, Huang L. *Chem Eng News*, 2011, 39: 34–37 (in Chinese) [姜晨光, 李从举, 黄丽. 化工新型材料, 2011, 39: 34–37]
- 38 Wu H, Zhao S, Han L. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13: 1–9
- 39 Chang M, Li CJ, Wang PJ. *Synthetic Fiber China*, 2007, 7: 1–4 (in Chinese) [常敏, 李从举, 王佩杰. 合成纤维, 2007, 7: 1–4]
- 40 Chen S, Hou H, Hu P, Wendorff JH, Greiner A, Agarwal S. *Macro Mater Eng*, 2009, 294: 265–271
- 41 Kessick R, Tepper G. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4807–4809

- 42 Zhao T, Zheng Y, Zhang X, Teng D, Xu Y, Zeng Y. *Mater Des*, 2021, 205: 109705
- 43 Teng D, Zeng Y. *Textile Res J*, 2022, 92: 4244–4259
- 44 Li Y, Zhao T, Xu Y, Zhang X, Chen X, Zeng Y. *Fibers Polym*, 2024, 25: 693–701
- 45 Su Y, Taskin MB, Dong M, Han X, Besenbacher F, Chen M. *Mater Chem Front*, 2020, 4: 2149–2156
- 46 Dong S, Maciejewska BM, Schofield RM, Hawkins N, Siviour CR, Grobert N. *ACS Nano*, 2024, 18: 13538–13550
- 47 Zhao YY, Yang QB, Lu XF, Wang C, Wei Y. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2005, 43: 2190–2195
- 48 Cui X, Li L, Xu F. *Appl Phys A*, 2011, 103: 167–172
- 49 Tang CC, Chen JC, Long YZ, Yin HX, Sun B, Zhang HD. *Chin Phys Lett*, 2011, 28: 056801
- 50 Mohan A, Singhal R, Ramanan SR. *J Appl Polym Sci*, 2023, 140: e53461
- 51 Ward K, Fan ZH. *J Micromech Microeng*, 2015, 25: 094001
- 52 Shi H, Nie K, Dong B, Long M, Xu H, Liu Z. *Chem Eng J*, 2019, 361: 635–650
- 53 Yeo LY, Chang HC, Chan PPY, Friend JR. *Small*, 2011, 7: 12–48
- 54 Wang ZH, Song X, Yin YR. *CIESC J*, 2022, 73: 5158–5166 (in Chinese) [王之豪, 宋欣, 殷亚然. 化工学报, 2022, 73: 5158–5166]
- 55 Liu R, Kong B, Chen Y, Liu X, Mi S. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 304: 127069
- 56 Kharal SP, Haase MF. *Small*, 2022, 18: 2106826
- 57 Liu JD, Du XY, Chen S. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 25089–25096
- 58 Yu Y, Fu F, Shang L, Cheng Y, Gu Z, Zhao Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605765
- 59 Nasrin S, Mandal S, Islam MM, Petrova A, Agnew RJ, Boorady LM. *Textiles*, 2023, 3: 319–338
- 60 Lee KS. *Optics Commun*, 2001, 198: 317–324
- 61 Wang J, Shah A, Yu X. *Mater Sci Eng-C*, 2011, 31: 50–56
- 62 Rask-Andersen H, Tylstedt S, Kinnefors A, Illing RB. *Hear Res*, 2000, 141: 1–11
- 63 Wang J, Valmikinathan CM, Liu W, Laurencin CT, Yu X. *J BioMed Mater Res*, 2010, 93A: 753–762
- 64 Yang G, Li X, He Y, Ma J, Ni G, Zhou S. *Prog Polym Sci*, 2018, 81: 80–113
- 65 Ogunbiyi O, Saththasivam J, Tong Y, Lawler J, Liu Z. *Sep Purif Technol*, 2024, 348: 127711
- 66 Yang Z, Zhai Z, Song Z, Wu Y, Liang J, Shan Y, Zheng J, Liang H, Jiang H. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907495
- 67 Chen J, Zhu J, Wei Z, Chen Z, Zhu C, Gao Q, Gao C. *J Mater Chem C*, 2023, 11: 13358–13369
- 68 Zhang B, Peng X, Mu Z, Niu S, Han Z, Ren L. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2311666
- 69 Cortés R, Khomenko AV, Starodumov AN. *Opt Commun*, 1998, 154: 268–272
- 70 Chen D, Li Y, Gao J, Zhang M, Liang J, Fu T, Wu X, He X, Xia L, Xu W. *Nano Energy*, 2024, 128: 109821
- 71 Du JS, Yang QB, Wang YZ. *Chem J Chinese Univer*, 2006, 27: 1178–1181 (in Chinese) [杜建时, 杨清彪, 王永芝. 高等学校化学学报, 2006, 27: 1178–1181]
- 72 García F, Gómez R, Sánchez L. *Chem Soc Rev*, 2023, 52: 7524–7548
- 73 Liu Q, Liu X, Yu X, Zhang X, Zhu M, Cheng Y. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202403391

Progress and exploration of applications in continuous helical micro/nanofiber materials

Xinlong Liu[†], Jiahao Zhang[†], Guohua Sun, Xin Zhang, Jinsong Ma, Lianlong Hou^{*}, Pengpeng Li^{*}

Hebei Key Laboratory of Flexible Functional Materials, College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China

[†]*Equally contributed to this work.*

^{*}*Corresponding authors (email: llhou@hebust.edu.cn; pengpengli@hebust.edu.cn)*

Abstract: In recent years, continuous helical micro/nanofibers have garnered significant attention in the fields of smart materials, bionic design, and precision medicine due to their unique geometric and physicochemical properties. The controllable deformation mechanisms and dynamic response characteristics of these fibers offer a new research perspective for the development of next-generation functional flexible materials and technologies. Electrospinning and microfluidic techniques have emerged as innovative methods for the preparation of continuous helical fibers. Electrospinning leverages electrostatic forces to achieve high aspect ratios and ordered arrangements, while microfluidic technology ensures precise control over helical geometric features through accurate fluid manipulation. Together, these two technologies have significantly advanced the functionalization and diversification of applications for continuous helical micro/nanofibers. This paper systematically reviews the key mechanisms and influencing factors of both techniques in the preparation of helical fibers, introduces their applications in biomedicine, environmental remediation, and intelligent sensing, and finally discusses the current challenges and future development prospects in the field.

Keywords: helical structure, micro-nanofiber, electrospinning, microfluidic, flexible functional fiber membrane

doi: [10.1360/SSC-2025-0011](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0011)