



微流控纺丝技术及多元结构微流控纤维柔性可穿戴应用

张波 胡希丽 曲丽君

Microfluidic spinning technology and flexible wearable application of multi-structure microfluidic fiber

ZHANG Bo, HU Xili, QU Lijun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221019.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

柔性可拉伸硅橡胶@多壁碳纳米管/硅橡胶可穿戴应变传感纤维

Flexible stretchable and highly sensitive silicone rubber@multiwalled carbon nanotubes/silicone rubber wearable strain sensing fibers

复合材料学报. 2020, 37(8): 2045–2054 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200103.002>

用于可穿戴智能纺织品的复合导电纤维研究进展

Research progress of composite conductive fiber in wearable intelligent textiles

复合材料学报. 2021, 38(1): 67–83 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200922.002>

基于微结构的柔性压力传感器设计、制备及性能

Design, fabrication and performance of flexible pressure sensors based on microstructures

复合材料学报. 2021, 38(10): 3133–3150 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210520.004>

含流道微桁架夹层面板隔热性能评估方法

A method of evaluating thermal insulant performance of micro-truss sandwich panel with channels

复合材料学报. 2017, 34(4): 850–858 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170122.001>

基于干混法控制柔性模板上金属薄膜微裂纹形貌

Based on dry blending method to control the micro-cracks morphology of metal film on flexible template

复合材料学报. 2020, 37(12): 3111–3118 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200319.002>

静电纺丝法制备多功能聚乙烯醇微球及其性能和应用

Preparation of multifunctional polyvinyl alcohol microspheres by electrospinning and its properties and application

复合材料学报. 2021, 38(6): 1960–1973 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200928.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20221019.002

微流控纺丝技术及多元结构微流控纤维 柔性可穿戴应用



分享本文

张波, 胡希丽*, 曲丽君*

(青岛大学 纺织服装学院, 青岛 266071)

摘要: 微流控纺丝技术融合了微流控技术和纺丝技术的优点, 可设计制备常规纺丝技术难以实现的复杂结构微纤维。通过对微尺度流体流动的精确调控及利用微通道内流体的层流流动特性, 微流控纺丝技术制备的多元结构功能微纤维在生物医学、柔性电子、分析化学等领域具有广泛应用。本文系统介绍了微流控纺丝技术的纺丝装置及固化机制, 综述了实心/多孔纤维、中空/核壳纤维、Janus/双组分/多组分纤维、纺锤状纤维、螺旋纤维等多元结构纤维的制备方法、结构特点及其在柔性可穿戴中的应用, 最后分析了微流控纺丝技术在制备微纤维中的优势与不足, 并对微流控纺丝技术的应用前景进行展望。

关键词: 微纤维; 芯片; 微流控纺丝; 多元结构纤维; 柔性可穿戴

中图分类号: TB333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)05-2536-14

Microfluidic spinning technology and flexible wearable application of multi-structure microfluidic fiber

ZHANG Bo, HU Xili*, QU Lijun*

(College of Textiles and Clothing, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Microfluidic spinning technology combines the advantages of microfluidic technology and spinning technology, and can design and fabricate complex microfibers that are difficult to be realized by conventional spinning technology. Through the precise regulation of micro-scale fluid flow and the use of laminar flow characteristics of the fluid in the micro-channel, microfluidic spinning technology has a wide range of applications in biomedicine, flexible electronics, analytical chemistry and other fields. In this paper, the spinning device and curing mechanism of microfluidic spinning technology are systematically introduced, and the preparation methods, structural characteristics and applications of multi-structure fibers such as solid/porous fiber, hollow/core-shell fiber, Janus/two-component/multi-component fiber, spindle fiber and spiral fiber are reviewed. Finally, the advantages and disadvantages of microfluidic spinning technology in the preparation of microfibers are analyzed, and the application prospect of microfluidic spinning technology is forecasted.

Keywords: microfiber; chip; microfluidic spinning; multistructural fiber; flexible and wearable

近几年随着柔性可穿戴研究的兴起, 作为最佳柔性载体的微纤维在生物医学^[1-3]、柔性电子^[4]、组织工程^[5-6]、分析化学^[7]等领域由于潜在的广阔

应用前景而备受瞩目。目前微纤维的制备方法主要有静电纺丝^[8]、湿法纺丝^[9]、干法纺丝^[10]、熔融纺丝^[11]等, 虽然这些方法较成熟, 应用广泛, 但

收稿日期: 2022-07-29; 修回日期: 2022-09-24; 录用日期: 2022-10-16; 网络首发时间: 2022-10-19 13:36:06

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221019.002>

基金项目: 国家自然科学基金(52103056); 山东省重点研发计划(重大科技创新项目)(2019 JZZY010340)

National Natural Science Foundation of China (52103056); Shandong Province Key Research and Development Plan (Major Scientific and Technological Innovation Projects) (2019 JZZY010340)

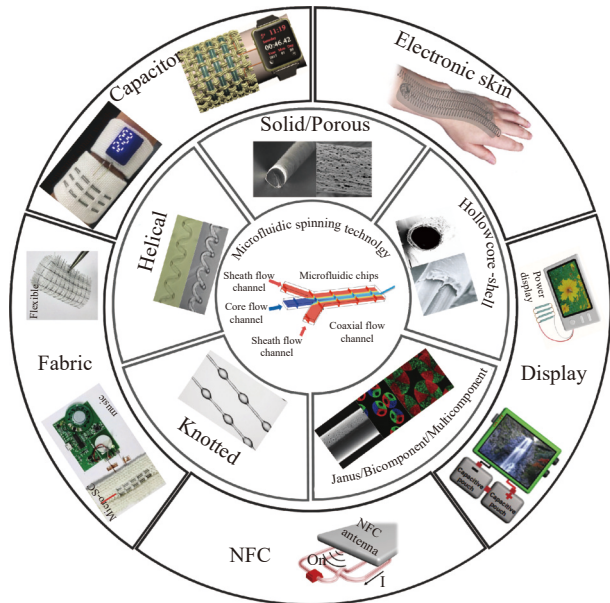
通信作者: 胡希丽, 博士, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为新型功能纤维设计构筑与改性、功能纤维与智能纺织品及柔性智能可穿戴技术与医养健康
E-mail: huxili2011@163.com;

曲丽君, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为柔性智能可穿戴电子器件的集成应用及石墨烯在纤维纺织品中的应用及产业化
E-mail: lijunqu@qdu.edu.cn

引用格式: 张波, 胡希丽, 曲丽君. 微流控纺丝技术及多元结构微流控纤维柔性可穿戴应用 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2536-2549.

ZHANG Bo, HU Xili, QU Lijun. Microfluidic spinning technology and flexible wearable application of multi-structure microfluidic fiber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2536-2549(in Chinese).

仍存在一系列的问题,如能耗大、操作复杂等。此外,在纤维结构的调控方面因受制于喷丝头的结构而难以创新。微流控技术的兴起给科研人员制备微纤维提供了一种新思路,通过利用微流控技术对微流体的精确调控特性、芯片的设计及微通道内流体的层流流动特性,研究者成功制备出实心/多孔、中空/核壳、Janus/双组分/多组分、纺锤状、螺旋等多元结构的微纤维,并研究了其在柔性可穿戴领域的应用,如图1所示。本文首先介绍了微流控纺丝技术的纺丝装置与固化机制,着重介绍了多元结构微流控纤维制备的现状以及在柔性可穿戴方向的应用,最后对微流控纺丝技术的优缺点进行总结,以便为进一步发展微流控纺丝技术提供参考。



NFC—Near field communication; SC—Supercapacitor

图1 多元结构微流控纤维及柔性可穿戴应用

Fig. 1 Multicomponent microfluidic fiber and flexible wearable applications

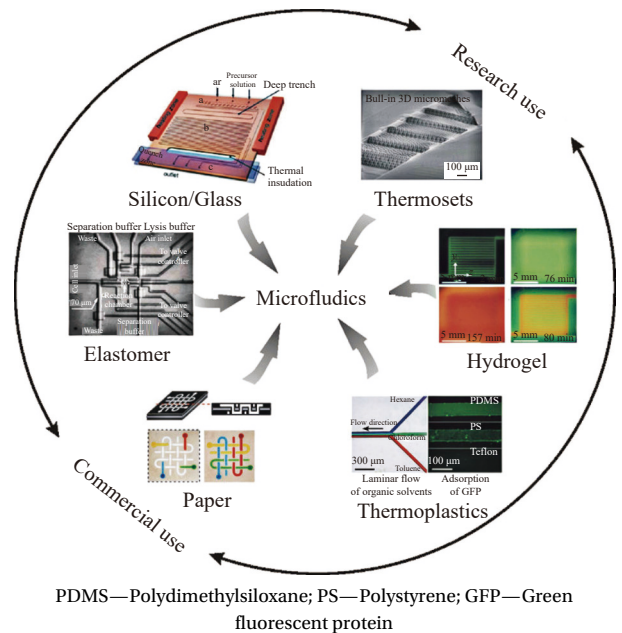
1 微流控纺丝技术

微流控技术是基于微尺度下流体独特的特性,利用特征尺寸为几十或数百微米的微管道对微量流体进行处理或操控的科学技术^[12]。与常规方法相比,微流控技术可以对流体进行精确调控,在微量流体的层面上能更加高效、灵敏的对化学、生物等样品进行分析处理。2004年,Jeong等^[13]首次提出利用微流控技术制备微米级高聚物纤维的概念,采用毛细玻璃管作为纺丝微通道,将其固定于聚二甲基硅烷芯片上构造了微流体纺丝系

统,通过紫外光照射发生光聚合反应固化形成纤维,从此开创了采用微流控技术探索纺丝制备纤维的新思路。

微流控纺丝技术可以理解为纺丝成型过程被微缩集成到微流体芯片微通道中的湿法纺丝技术。与湿法纺丝技术的区别在于,微流控纺丝技术可通过改变纺丝液黏度等溶液参数、芯片中微通道结构尺寸等芯片参数及内外通道中流体流速等工艺参数来调控纤维的结构和尺寸,制备具有多元结构和功能的微纤维。

微流控芯片是微流控纺丝中最重要的组成部分,由于芯片微通道的尺寸限制,纺丝液在微通道内呈现层流特性,其流动时黏性张力占主导地位,不同相流体彼此之间只通过界面间的离子或分子的扩散行为进行物质交换^[14-15]。借助微流控通道内的微流体层流特性,可实现常规纺丝方法难以实现的多相纺丝液快速交联、在线组装、在线接枝、在线结构调控等反应或流体行为。因此,选择合适的芯片材质来设计和构建能够制备出相应材料结构和功能的微流控芯片是至关重要的,现阶段制备芯片的材料通常为聚二甲基硅氧烷、晶体硅、水凝胶、塑料、玻璃、纸等^[7,16-20],如图2所示。



PDMS—Polydimethylsiloxane; PS—Polystyrene; GFP—Green fluorescent protein

图2 微流控芯片制备材料^[21]

Fig. 2 Preparation materials of microfluidic chip^[21]

由于微通道中流体受到来自于各方面的影响比宏观尺度流体受到的要大很多,因此微通道的构成和表面的物理化学性质都会对整个芯片运行

过程产生显著的影响。尤其是在材料微结构的控制上,微通道的组成方式在很大程度上影响了制备所得材料的内部结构,目前微通道的构建可以采用机械加工、激光直写、热压法、模塑法、3D打印等^[22-24]。

晶体硅和玻璃作为基板制备的微流控芯片常结合机械加工方法来构建通道^[21, 25]。这类芯片具有耐腐蚀、散热好和强度高优点,但由于键合过程对环境要求严苛及材料的不透气性,在生物分析等应用中受到限制。模塑法是通过一系列技术将模具上的图案或者结构复制到柔软的弹性材料上的制备过程^[26],其中最常见弹性材料是聚二甲基硅氧烷。这种制备微流控芯片的方法较基于晶体硅和玻璃的刻蚀来说制备过程较简单,成本也相对较低且无需高温高压环境。随着科技的发展,一些新兴的微流控芯片制备方法随之而出,3D打印法^[23]借助于计算机技术将多层材料按照程序堆叠可以一步实现3D结构的直接生成。这种方法在微流控芯片制备上,不仅能够实现任意通道结构的设计,还可以快速且大量生成高分辨率的微流控芯片。此外以纸作为基底,通过毛细作用润湿、光刻和压印的方法开发出基于纸的微流控芯片,制备过程不涉及到相关反应,也无需借助于泵,工艺简单^[7, 27]。

2 微流控纺丝装置及固化机制

微流控湿法纺丝技术融合了微流控技术和湿法纺丝技术的优势特点,采用微流控芯片代替了传统的喷丝头,所以从纺丝装置来看,与湿法纺丝在纺丝装置上也有所不同。目前制备微纤维的微流控湿法纺丝装置主要由两部分构成。第一部分是发生装置,由推进器、注射器、微流控芯片(毛细管)等构成,流体从不同通道进入装置后,互不相容的流体在通道中相互作用得到喷射流体。推进器控制纺丝液的流速、时间等参数,注射器根据纺丝要求可以选择不同的数量和容量。不同的微通道结构会影响流体在其中的行为,从而决定纤维的结构形态。芯片通道的结构组成可以分为三大类,分别是共轴式、流体汇聚式和T型连接式^[28]。在共轴式和T型连接式中由于进液通道和公共通道设计方向为直角,因此芯层和鞘层两相流体流动方向完全垂直,导致两相流体汇合时流体间剪切压力过大,主要适用于两相流体剪切形成微液滴,不利于对纺丝液的牵伸取向^[29]。流

体汇聚式常见的有Y型,两侧的V型通道与芯层通道方向的连接角小,两相溶液汇合时有较小的剪切压力,所以鞘通道的流体对芯通道流体的牵伸作用更显著。因此,Y型通道结构更适合纤维聚合物纺丝液在微通道中进行流体牵伸取向,且通过调控进液速度可以更灵活地对纺丝液进行调控,从而调控纤维的结构。

第二部分是固化装置,由凝固浴槽、牵伸卷取、烘干等装置构成。将发生装置得到的喷射流体快速固化得到纤维,目前纤维的固化方法主要分为化学固化(如光聚合反应、化学交联反应)和物理固化过程(如离子交联反应、溶剂交换、非溶剂诱导相分离、溶剂蒸发)^[30-32],如图3所示。

光聚合反应是微流控纺丝技术中的一种常规固化方法,用于借助紫外线(UV)照射将单体溶液快速转变为聚合物微纤维,如图3(a)所示。通常4-羟基丁基丙烯酸酯^[13]、N-异丙基丙烯酰胺^[33]、聚乙二醇二丙烯酸酯^[34]等被用作光聚合反应材料或引发剂材料。Jeong等^[13]等开发了一种能够制造连续微尺度圆柱形聚合物结构的微流控装置。该系统能够通过使用三维多流层流和“动态”的原位光聚合来产生微纤维应用于柔性编织传感织物。光聚合固化主要优点是简单、稳定和快速可控的制备纤维,可以通过调整紫外线强度和固化时间灵活调节纤维的几何结构。然而,用于光聚合的纤维材料非常有限,且紫外线辐射会对敏感的纺丝柔性材料产生负面影响,限制了其在柔性电子方面的应用。化学交联是将聚合物前体溶液和交联剂溶液分别作为中心流体和鞘流体注入微通道,如图3(b)所示。一旦两种流体彼此接触,鞘液中的交联剂单体扩散到中心相中,导致聚合物立即凝胶化。微流控纺丝中最常见的化学交联反应是席夫碱反应与亲核交联反应,Wu等^[35]利用微流控纺丝,在温和的凝胶条件下制备马来酰亚胺(PEG-4 Mal)微纤维。以小分子量的二硫聚糖醇为交联剂,三乙胺为亲核试剂,成功实现了微通道亲核加成反应中PEG-4 Mal预聚物的快速交联过程。然而,只有少数材料被成功地用于制备化学交联的微纤维,而且所获得的纤维材料通常性能较差,无法满足柔性穿戴应用的基本要求。

除化学反应外,物理固化方法也常用于微流控纺丝技术制备微纤维。其中,离子交联反应是应用最广泛的方法,如图3(c)所示。离子交联反应的纤维固化过程类似于化学交联反应。最常用

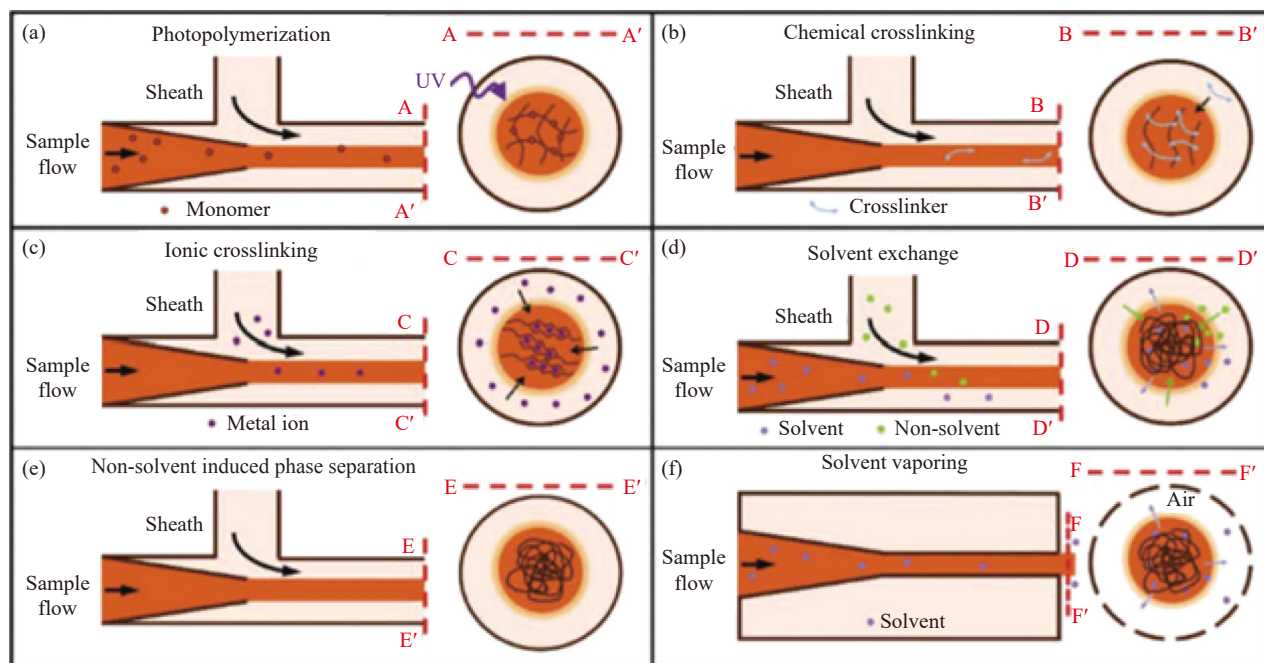


图3 微流控制备纤维固化原理示意图^[30]: (a) 光聚合; (b) 化学交联; (c) 离子交联; (d) 溶剂交换; (e) 非溶剂诱导的相分离; (f) 溶剂蒸发

Fig. 3 Schematic diagram of curing principle of microfluidic controlled standby fiber^[30]: (a) Photopolymerization; (b) Chemical crosslinking; (c) Ionic crosslinking; (d) Solvent exchange; (e) Non-solvent induced phase separation; (f) Solvent vaporizing

的聚合物是海藻酸钠, 由于它具有良好的生物相容性、生物可降解性和快速的凝胶过程。但是, 藻酸盐材料在力学性能、化学稳定性等方面有一定的不足。在海藻酸盐和壳聚糖的组合体系中, 海藻酸盐的负电荷基团和带正电荷的壳聚糖基团之间存在聚电解质络合, 产生了更复杂的纤维组成和结构, 并提高了性能。Lee 等^[36]通过微流控湿法纺丝制备壳聚糖-海藻酸盐纤维比海藻酸钙纤维强力得到提高。溶剂交换也是一种常用的物理固化方法, 用于在沉淀剂存在下将聚合物溶液快速固化成微纤维, 如图 3(d) 所示。将一对聚合物溶液和沉淀剂溶液分别作为中心流和鞘流引入微通道, 基于扩散的溶剂交换发生在两相界面, 从而实现固化纤维。与其他方法相比, 基于溶剂交换的微流控纺丝具有更广泛的材料范围, 所选材料的力学性能、导电性能等直接决定了所制备微纤的性能, 进而可在柔性可穿戴领域得到广泛应用。非溶剂相分离法是通过聚合物溶液中高挥发性溶剂和低挥发性非溶剂的相继蒸发, 使非溶剂/溶剂的比例相应的增加, 从而促进非溶剂诱导的相分离发生, 如图 3(e) 所示。溶剂蒸发固化法通过在微流控器件中配备特定的滚动收集器, 在制备高度有序的微/纳米聚合物纤维阵列方面具有很大的优势。在纺丝过程中, 如图 3(f) 所示, 聚合

物溶液在低静水压力下直接挤出到空气中, 无论是否升高温度, 都可通过溶剂蒸发快速凝固, 但是需要配制一种黏稠且有弹性的聚合物溶液作为纺丝原液, 如聚乳酸、聚丙烯酸钠等, 然而, 一些有害的挥发性物质可能会对人体和环境造成不良影响。

3 多元结构微流控纤维在柔性可穿戴中的应用

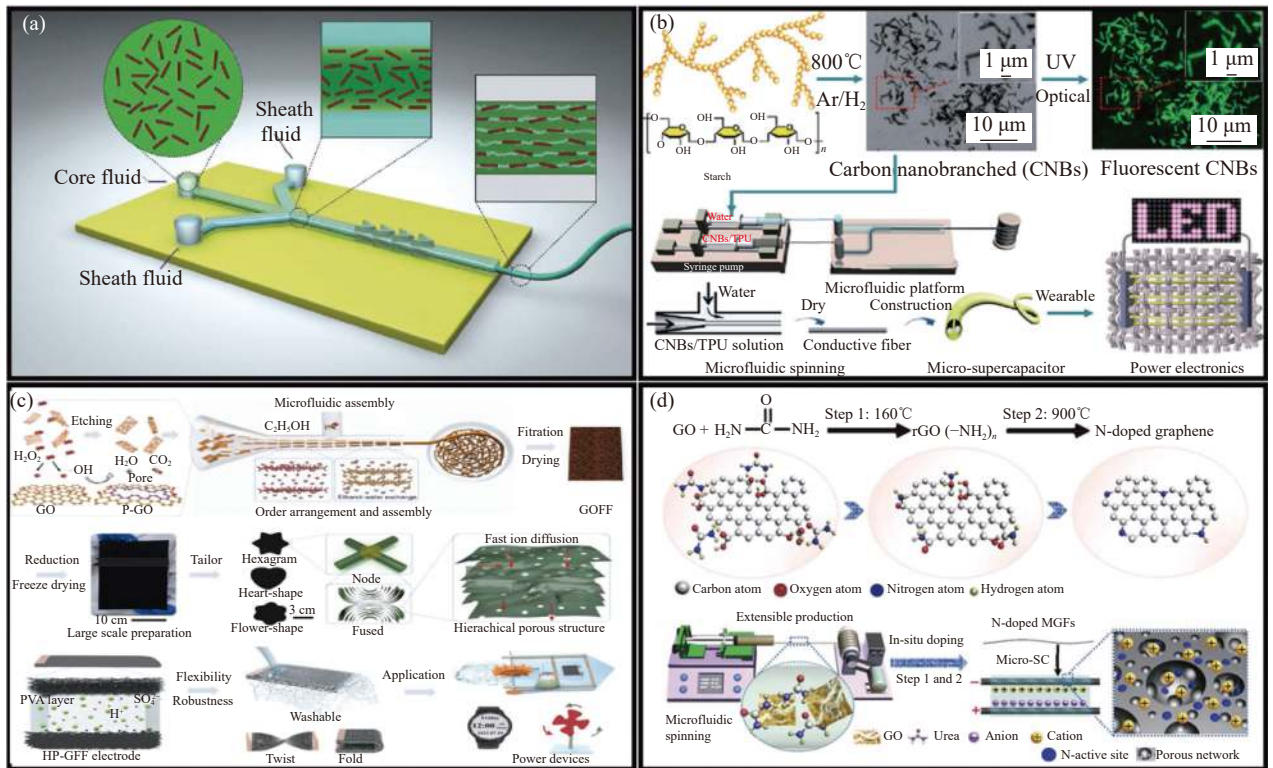
3.1 实心/多孔纤维及其柔性可穿戴应用

圆柱截面结构是纤维常见的结构之一, 单组分圆柱结构纤维多为实心结构或多孔结构。实心/多孔结构纤维在制备过程中可以通过添加功能材料或进行掺杂赋予纤维功能性。另外, 在制备纤维的过程中, 通过微流控纺丝技术可操控流体对纺丝高聚物或功能材料进行微牵伸和取向排列, 从而调控纤维的内部结构, 进一步增强纤维高导电、高比表面积、高力学强度等特性, 提高其在柔性可穿戴中的应用价值。目前, 实心/多孔纤维在柔性电子中的应用方向多为超级电容器、柔性织物等。

通过与新型导体材料碳纳米管、石墨烯、导电聚合物等结合, 纤维材料能够被赋予导电、高力学强度等特性, 作为超级电容、可穿戴、柔性传感等的组成材料。2017年, Lu 等^[37]首次使用

微流控方法制造了导电复合纤维，在聚己内酯基质中添加碳纳米纤维 (CNFs) 能够显著增加纤维的导电性，如图 4(a) 所示。在 CNFs 含量为 3wt% 时，复合纤维的电导率达到 $1.11 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。此外，他们发现在微流控纺丝过程中，CNFs 可以通过剪切力沿纤维纵向排列，CNFs 的排列对提高纤维电导率起到了重要作用。Chen 等^[38]通过绿色前体(淀粉)的直接热解来制造一种名为碳纳米枝 (CNBs) 的新型一维碳纳米材料，通过微流体纺丝技术制备了高导电复合 CNBs/聚氨酯 (TPU) 纤维，构建了基于纤维的微型超级电容器，并成功集成编织到织物中，19 个发光二极管 (LED) 灯被点亮，如图 4(b) 所示。氧化石墨烯 (GO) 表面具有丰富的含氧官能团，更容易进行修饰与纤维材料结合，通过还原 GO 可以使纤维拥有良好的导电性能。Guan 等^[39]开发了一种用于高性能超级电容器的分层多孔石墨烯纤维组装织物 (HP-GFF)。GO 多孔结构主要

通过 H_2O_2 蚀刻工艺进行，在 GO 上环氧基团和羟基的有效化学氧化的基础上，产生了大量多孔网络。通过精确控制微流控组装和化学蚀刻工艺，HP-GFF 具有互连多孔骨架、高比表面积、强力学柔韧性的特点，有助于促进电解质离子的迁移和进入。他们所构建的固态柔性超级电容器成功为玩具船、电风扇和智能手表提供动力，如图 4(c) 所示。Pan 等^[40]开发了一种仿生方法，设计并制造了一种微流控芯片，用于制备柔性和微型超级电容器用石墨烯基复合微纤维。通过芯片的液晶纺丝产生高取向的超细纤维，纤维的导电性得到显著增加。同时，为了提高能量密度，纤维中加入了纳米碳或二硫化钼。此外，Wu 等^[41]通过微流控方法来合成均匀的氮掺杂多孔石墨烯纤维，从而制备一种多孔纤维状微型超级电容器，将这些微型电容器连接起来，集成到编织物和柔性基板中，可以为各种电子设备供电，如图 4(d) 所示。



UV—Ultraviolet; GO—Graphite oxide; P-GO—Porous-graphite oxide; GOFF—Graphite oxide fiber-assembled fabric; PVA—Polyvinyl alcohol; rGO—Reduced-graphite oxide; MGFs—Microfluidic-directed graphene fibers

图 4 (a) 碳纳米枝/聚氨酯 (CNBs/TPU) 纤维制造的示意图^[37]; (b) 具有荧光和储能能力的 CNBs 的制造示意图^[38]; (c) 分层多孔石墨烯纤维组装织物 (HP-GFF) 的微流控组装及基于织物的超级电容器的构建及其应用^[39]; (d) 石墨烯中氮掺杂机制及制备 N 掺杂的多孔石墨烯纤维的示意图^[41]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of carbon nanobranched/thermoplastic polyurethane (CNBs/TPU) fiber manufacturing^[37]; (b) Schematic diagram of manufacturing CNBs with fluorescent and energy storage capabilities^[38]; (c) Microfluidic assembly of hierarchical porous graphene fibers-assembled fabric (HP-GFF) and construction and application of fabric-based supercapacitors^[39]; (d) Schematic diagram of nitrogen doping mechanisms in graphene and preparation of N-doped porous graphene fibers^[41]

微流控纺丝技术制备的实心/多孔纤维通过添加导电及其他功能性材料，如 CNFs、GO、石墨烯等使其具有优良的导电、高强、高弹性可在显示穿戴及电热织物等方向有一定的应用前景。虽然实心/多孔结构的纤维涉及的应用领域非常广泛，但是这些纤维仍然由于其自身的结构偏向单一，在需要多功能材料柔性可穿戴应用方面受到了限制。

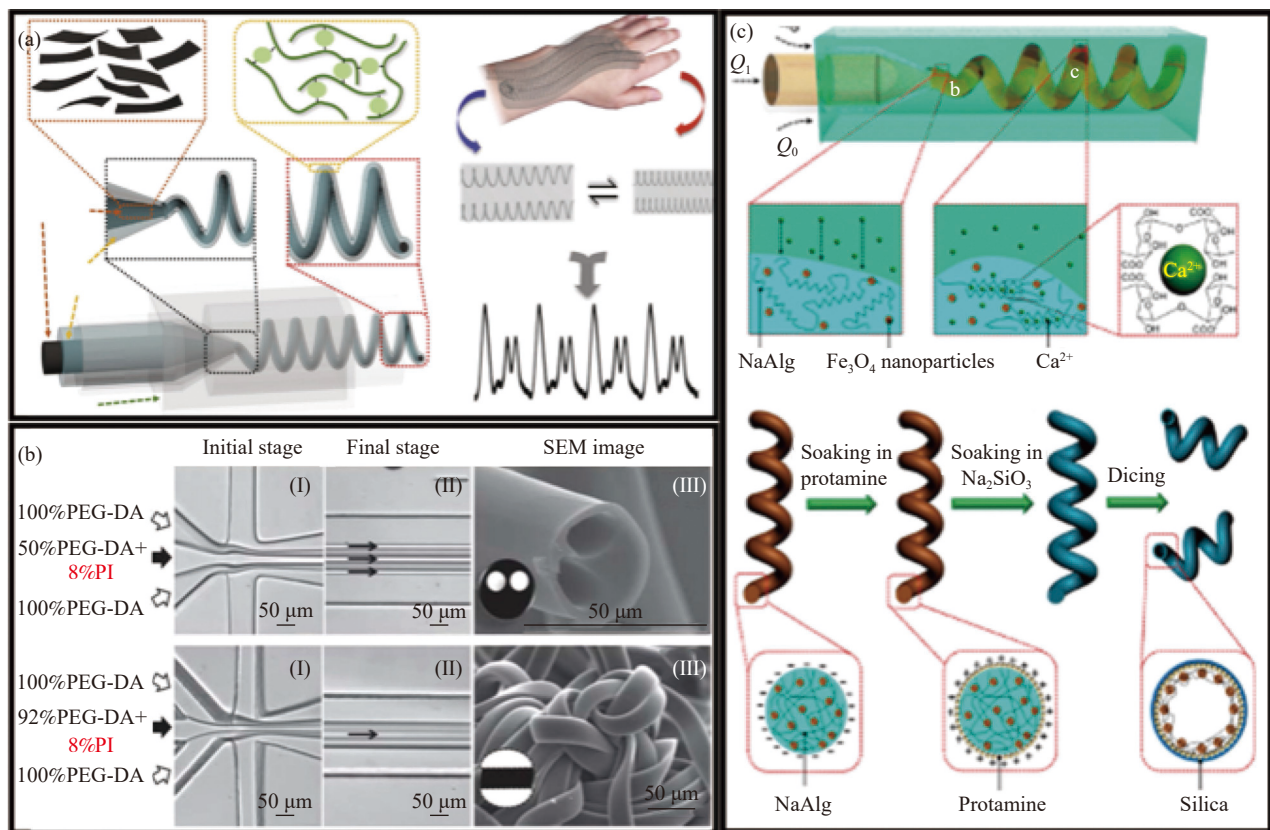
3.2 核壳/中空纤维及其柔性可穿戴应用

中空纤维具有质量轻和高比表面积，因而能增加电极/电解质界面接触，促进电子传输并提高比电容，常用来制备电容器和高导电材料，同时具有中空结构特征的纤维可以在存储、吸附和其他领域中发挥重要作用。根据中空纤维核层是否存在另外一相而拓展出核壳纤维，核壳纤维材料指由两种或者两种以上化学、物理性质不同的物质构成的一种多相的纤维材料，其融合了各组分材料本身的优点，制备出优于各组分优异性能的材料。核壳纤维由于其组成、结构和尺寸的不同

而具备特殊的电、光、磁、催化、化学和生物反应等特性受到科学家的关注。

MXene 是 2011 年发现的一类新型前过渡族金属碳化物或氮化物二维材料，只有几个原子层的厚度，与石墨烯具有类似的结构。MXene 具有丰富的物理性能，如电子、磁性、光学、热学、力学性能等，并且具有大的比表面积和良好的导电性，使之成为制备柔性可穿戴的理想材料。Guo 等^[42]通过同轴微流体纺丝方法制备了具有 MXene 封装的新型中空螺旋形态导电水凝胶微纤维，如图 5(a) 所示。微通道的轴向对称排列及海藻酸盐和钙离子之间的快速凝胶化，形成螺旋结构的同时也形成了空心结构，保证了 MXene 的原位封装。与实心长直纤维相比，中空螺旋纤维具有三维可拉伸性和形状回复性能，赋予纤维材料良好的应变传感功能。中空螺旋 MXene 水凝胶微纤维对运动和光热刺激高度敏感响应，将在智能柔性电子产品尤其是电子皮肤中得到重要应用。

除了制备具有单中空纤维外，Choi 等^[43]提出



Q—Quantity of flow; NaAlg—Sodium alginate; PEG-DA—Poly(ethylene glycol) diacrylate; PI—Photoinitiator

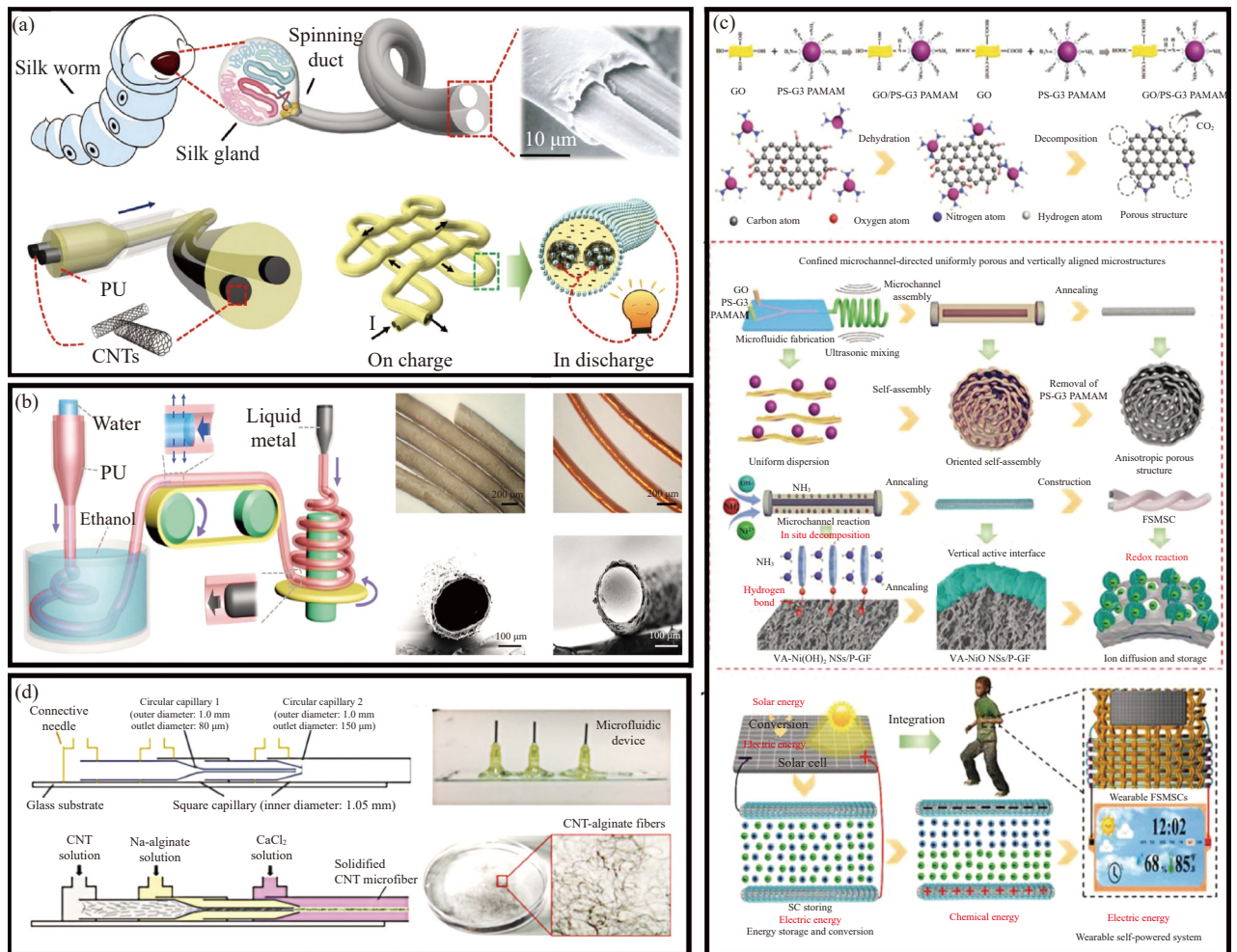
图5 (a) 用于电子皮肤的具有 MXene 封装的形态水凝胶超细纤维的示意图^[42]；(b) 双中空与薄带状纤维的制备^[43]；

(c) 具有中空螺旋结构的磁性混合微型游泳器的微流体制造示意图^[44]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of morphologic hydrogel microfiber with MXene encapsulation for electronic skin^[42]; (b) Preparation of double hollow and thin ribbon fibers^[43]; (c) Schematic diagram of microfluidics manufacturing of magnetic hybrid micro-swimmer with hollow spiral structure^[44]

了一种基于射流自发形成的简单微流体方法，用于快速制造各种复杂形状的微纤维：单空心 and 双空心微纤维，可用于中空电缆和电线，如图 5(b) 所示。Tang 等^[44] 通过基于微流体模板合成和生物硅化的简便方法制造了具有中空螺旋结构的可控磁性运动混合微型游泳器，以实现基于旋转的货物运输，如图 5(c) 所示。纤维形超级电容器因其质量轻、高灵活性和耐磨性而被认为是柔性电子产品中最有前途的电源候选者之一。Guo 等^[45] 采用具有多个注射通道的多流毛细管微流体装置，用于连续制造具有海藻酸盐壳和聚 3, 4-乙炔二氧噻吩: 聚 4-苯乙烯磺酸盐 (PEDOT : PSS) 芯的导电水凝胶微纤维。海藻酸盐水凝胶壳是由海藻酸钠

和微流体的鞘层氯化钙流之间的快速凝胶反应快速形成的，而当它们的前体溶液被注入鞘流的中心时，两种核心流体的混合有助于将 PEDOT 浓缩在空心海藻酸盐水凝胶壳微反应器中。因此，通过原位封装 PEDOT : PSS 得到的超细纤维被赋予了高导电的功能。在此基础上，Guo 等^[46] 受天然蚕纺丝及其分层纤维结构的启发，提出了一种多通道共流微流体策略，用于一步纺丝法制备多组分碳纳米管微纤维超级电容器。通过将聚氨酯 (PU) 和 CNTs 分散溶液分别注入微流体通道，可以连续生成具有单或双 CNTs 芯和 PU 壳的微纤维，这些微纤维还具有高度可控的结构、形状和尺寸，如图 6(a) 所示。所得的碳纳米管微纤维在储能容



PU—Polyurethane; CNTs—Carbon nanotubes; PS-G3 PAMAM—Polystyrene-generation 3 polyamidoamine; FMSMC—Fiber-shaped micro-supercapacitor; VA-Ni(OH)₂ NSs—Vertically aligned Ni(OH)₂ nanosheets; VA-NiO NSs—Vertically aligned NiO nanosheets; P-GF—Porous graphene fiber

图 6 (a) 用于超级电容器的仿生多组分碳纳米管微纤维的示意图^[46]; (b) 液态金属 (LM) 集成微纤维的制备装置和过程及所产生的中空和 LM 集成微纤维图^[47]; (c) 氧化镍/石墨烯多孔核壳纤维的制备机制及应用^[48]; (d) 碳纳米管-海藻酸盐纤维的制造与微流控纺丝装置^[49]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of biomimetic multi-component carbon nanotube microfibers for supercapacitors^[46]; (b) Liquid metal (LM)-integrated microfiber preparation device and process and diagrams of hollow and LM-integrated microfibers generated^[47]; (c) Preparation mechanism and application of nickel oxide/graphene porous core-shell fibers^[48]; (d) Fabrication of carbon nanotube-alginate fibers and microfluidic spinning devices^[49]

量方面表现出良好的柔韧性、稳定性和循环寿命性能。同时,他们将碳纳米管纤维成功应用到LED灯供电中,可用于舞台表演服装的装饰。液态金属(LM)是一种金属或合金,在室温附近具有低熔点,同时具有液体和金属的特性。最近,纤维状LM及其复合材料因其独特的优点而引起了广泛的兴趣,例如优异的导电性、固有的拉伸性、容易的相变及能够编织或编织成智能织物的能力。Yu等^[47]制备一种全新的LM集成超弹性微纤维,具有可穿戴电子产品的独特功能,如图6(b)所示。这种纤维具有聚氨酯壳和LM芯,通过使用顺序微流体纺丝和注射方法连续生成的。由于微流体的精确流体操纵,由此产生的微纤维具有可调形态和良好的响应电导率。当微纤维嵌入弹性薄膜时,它可以充当动态力传感器和运动指示器。此外,LM超弹性微纤维在电磁或电热等能量转换方面的价值也得到实现。这些特征表明LM集成超细纤维将开辟LM集成材料和可穿戴电子的新领域。

为了使纤维具有更大比表面积和高导电性,研究人员在制备核壳纤维的基础上增加了多孔结构。Meng等^[48]提出了一种创新的微流控方案来设计基于氧化镍阵列/石墨烯纳米材料的有序多孔和各向异性核壳纤维。为了在内部和外部区域设计纤维的均匀多孔结构,首先使用具有两个通道的Y型微芯片设备,其中一个通道为氧化石墨烯,另一个通道为第3代聚酰胺-胺型树枝状高分子涂层聚苯乙烯(PS-G3 PAMAM)。PS-G3 PAMAM可以通过脱水缩合与氧化石墨烯相互作用,高温退火后,PS-G3 PAMAM发生热分解就获得了均匀的多孔石墨烯纤维(P-GF)。为了使纤维具有高电化学活性,将NiO纳米材料原位沉积在P-GF上,通过微通道反应形成核-壳结构的混合纤维。通过将两片制成的混合纤维电极与聚合物支持的凝胶型电解质集成,构建了柔性固态纤维状微型电容器(FMSC),如图6(c)所示。由于纤维的有序多孔结构、电化学活性和高力学性能,通过将商用太阳能电池和FMSCs编织到纺织品中,实现了可穿戴自供电系统的概念验证。这种自供电设备不仅可以收集太阳能并将其转换为电能,还可以存储电能为显示器供电。Zhao等^[49]基于微流体制造核壳CNT-藻酸盐微纤维,将0.05 g/L CNT的表面活性剂水溶液作为内流注入装置中,0.5wt%海藻酸钠水溶液和2.0wt%氯化钙水溶液分别为中流和外流,如图6(d)所示。基于CNT-藻酸盐微纤维的柔

性器件显示出优异的传感性能,在柔性电子和可穿戴方面具有潜在应用。

性能优越的柔性可穿戴系统通常需要坚韧的材料来保证其耐用性和稳定性,利用微流控纺丝技术制备核壳/中空纤维有利于封装且材料组成多元,从而更易于集成到可穿戴设备中,具有优良的结构灵活性,成为柔性可穿戴系统中必不可少的基本组件。然而,制备兼具较高力学强度和优异拉伸性能的纤维材料仍然极具挑战。目前相比于各种实心纤维,中空/核壳结构纤维的研究仍然较少,其主要受制于更加复杂的制备手段和条件及生成这种结构的合适材料体系较有限等。

3.3 Janus/双组分/多组分纤维及其柔性可穿戴应用

自然界中从植物的叶片到细胞壁的磷脂双分子层都具有Janus结构,由于独特的不对称结构和性能在电子、传感、药物控释等诸多领域具有应用价值。Janus结构是一种特殊的双组分结构,其他的双组分结构还包括并列结构、偏心结构、海岛结构等。双组分/多组分纤维弥补了单一组分材料性能的不足,集合了多种材料的优点,从截面组成来看同样具备实心的结构,每个组分性质和功能上都与其他组分有所区分,这些组分可以各自发挥作用或者相互配合成为一个整体,该结构在柔性可穿戴的发展中具有难以取代的优势。

2019年,Zhou等^[50]采用微流控纺丝法制备了连续Janus双层水凝胶纤维,一层为海藻酸钙水凝胶,另一层为线型聚N-异丙基丙烯酰胺/海藻酸钙/氧化石墨烯水凝胶,如图7(a)所示。双层水凝胶纤维可以弯曲响应温度和近红外光,随着氧化石墨烯含量的增加,近红外光响应性能和力学性能随之增加。结构不均匀的水凝胶微纤维可以实现弯曲、折叠和扭曲等复杂运动,因此可应用于软执行器、软机器人和微型泵。Li等^[51]在微流体纺丝系统中提出了一种流动辅助动态双交联策略,以使用再生纤维素制造具有多孔外层和致密内层的全纤维素分级海绵气凝胶纤维(CGF),如图7(b)所示。CGF织物在-20~80℃的广泛温度范围内都表现出稳定的隔热性能,展示了由生物质纤维制成的轻质和高绝缘织物的潜力。Peng等^[52]通过微流体纺丝和自由基聚合制备了氧化石墨烯/聚丙烯酰胺/海藻酸钠水凝胶纤维,与水凝胶棒相比,微米级直径的水凝胶纤维表现出更快的溶胀速度和电响应速度。水凝胶纤维越细,电

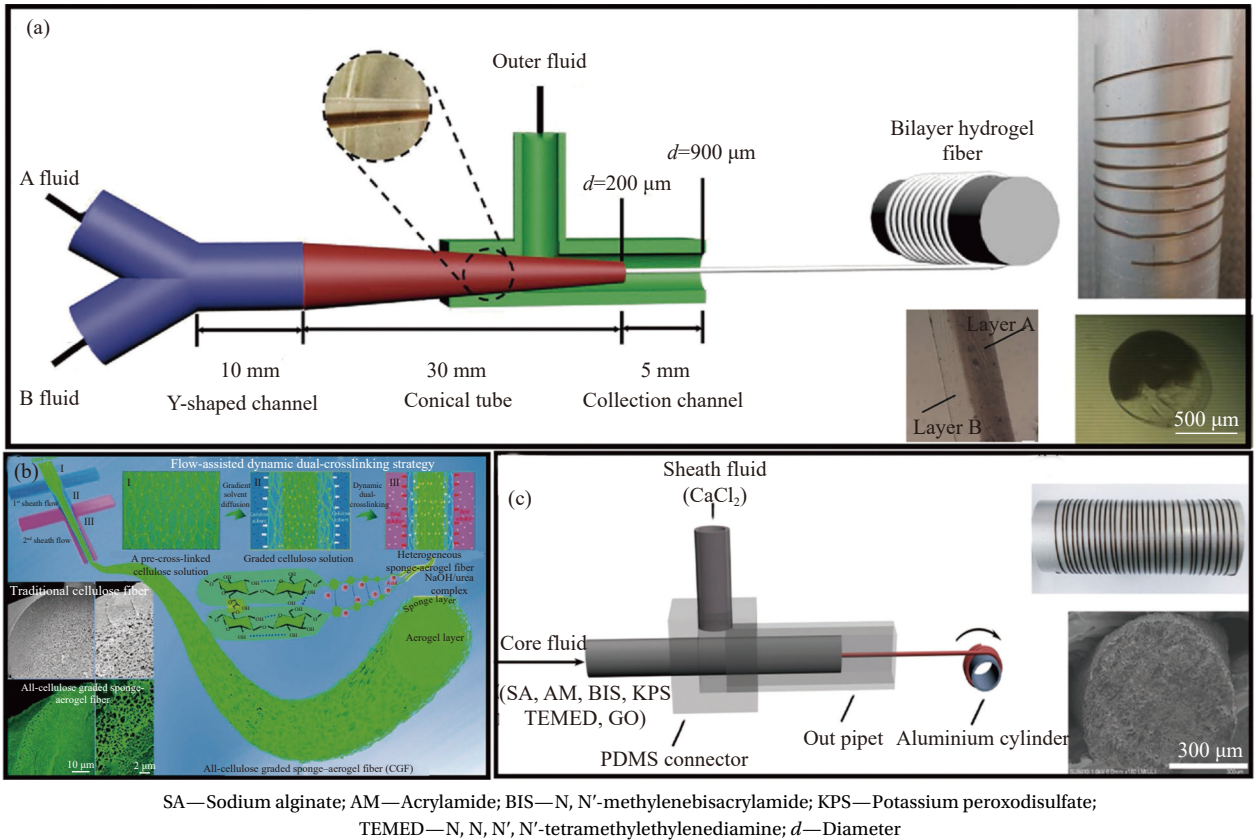


图7 (a) Janus 双层水凝胶纤维制备及 SEM 图像^[50]; (b) 通过流动辅助动态双重交联策略制备全纤维素分级海绵气凝胶纤维 (CGFs)^[51]; (c) 同轴层流微流控纺丝装置示意图及水凝胶纤维横截面的 SEM 图像^[52]

Fig. 7 (a) Preparation and SEM images of Janus double-layer hydrogel fiber^[50]; (b) Customization of all-cellulose graded sponge-aerogel fibers (CGFs) through a flow-assisted dynamic dual-crosslinking strategy^[51]; (c) Schematic of the coaxial laminar flow microfluidic spinning device and SEM image of the cross-section of the hydrogel fiber^[52]

响应速度越快, 这表明高度可拉伸和快速电响应的水凝胶纤维将来可用于柔性可穿戴系统, 如图 7(c) 所示。

机械适应性强、便携、质轻且可缝制、耐久使用、可水洗和穿戴舒适的纤维电子产品, 特别是柔性、可形变、持久耐用、透气和易制备的纤维织物产品, 近年来一直是可穿戴电子织物和电子皮肤领域的研究热点。微流控纺丝技术利用对微尺度流体流动的精确调控及利用微通道内流体的层流流动特性为制备柔性可穿戴纤维提供了新方案。Janus 纤维以其独特的结构特点, 可制备导电/绝缘、湿热响应等多种性能集于一体的纤维。多组分纤维便于集成各组分的优点, 这些组分可独立或协作配合发挥作用, 在柔性可穿戴领域发挥出巨大优势。

3.4 纺锤状纤维及其柔性可穿戴应用

植物细胞中的纺锤体因其独特的结构受到研究人员的关注, 人工合成纺锤结构的尺寸、间距

等难以控制, 但纺锤状纤维对于自然雾采集、热触发的水汇聚等有着良好的应用前景, 微流控纺丝技术的兴起为解决这些问题提供了新的思路与方法。

2015 年, Ji 等^[53] 利用微流控纺丝技术制造一种带有梭形结的海藻酸钙微纤维。海藻酸钠溶液作为连续相, 液体石蜡作为分散相, 液体石蜡微滴与海藻酸钠溶液在直微通道中流动, 微滴和海藻酸钠溶液在微量移液管出口处收缩, 收缩的海藻酸钠溶液快速凝胶化, 收缩的微液滴从微量移液管中流出后会同时恢复, 并因脱水而收缩, 从而形成梭形结的海藻酸钙微纤维, 如图 8(a) 所示。通过改变两相流速比和微量移液管直径可以方便地调节纺锤结的高度、宽度、间隔和纤维的直径。所得到的带有纺锤结的纤维在生物传感器领域具有潜在应用。Tian 等^[54] 通过简单的微流控制造出带有纺锤空腔结的微纤维, 模拟蜘蛛丝的结构和表面粗糙度, 用于组装网络和大规模集水。由于

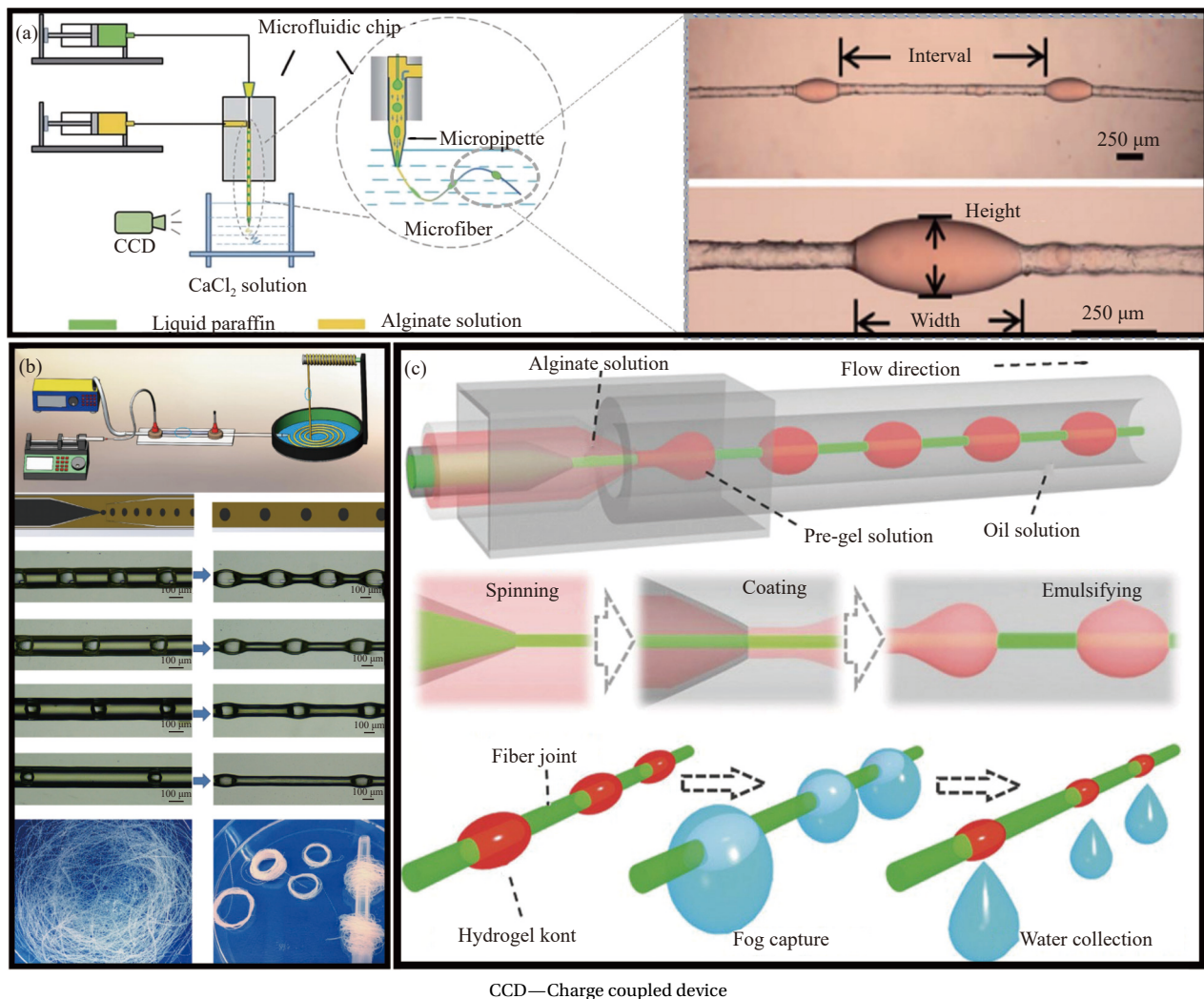


图 8 (a) 制备海藻酸钙纺锤结纤维的示意图^[53]; (b) 水包气微流控方法制造的具有仿生纺锤结微纤维^[54]; (c) 制造纺锤结微纤维的毛细管微流控系统的示意图及捕雾和热触发水收集性能^[55]

Fig. 8 (a) Schematic of preparation of calcium alginate fusion-bonded fibers^[53]; (b) Bionic spindle junction microfibers manufactured by water vapor microfluidic method^[54]; (c) Schematic drawings of capillary microfluidic systems for the manufacture of fusion-junction microfibers and their fog-trapping and heat-triggered water collection properties^[55]

空腔设计, 打结部分的表面比纤维其他部分粗糙的多, 因此增强了定向输水的驱动力, 如图 8(b) 所示。Shang 等^[55] 构建了一种由内、中、外三部分组成的同轴毛细管微流控装置, 海藻酸钠水溶液和 CaCl₂ 标记的可光固化预凝胶溶液分别以相同的方向泵入内部和中间毛细管形成凝胶纤维。随后进入外部油相, 纤维表面预凝胶溶液被乳化并破碎成液滴排列在纤维上, 当外部油流体的剪切力与纤维表面溶液张力达到平衡时, 液滴变成纺锤形, 最后经过紫外光的照射可形成稳定的纺锤体纤维。实验人员通过更换预凝胶溶液可以实现对自然雾的捕捉、热触发的水收集等功能, 如图 8(c) 所示。在此基础上, Shang 等^[56] 制备出具

有纺锤结和刺激响应特性的氧化石墨烯基纤维, 也可实现上述功能, 极大地拓展了氧化石墨烯纤维应用范围。

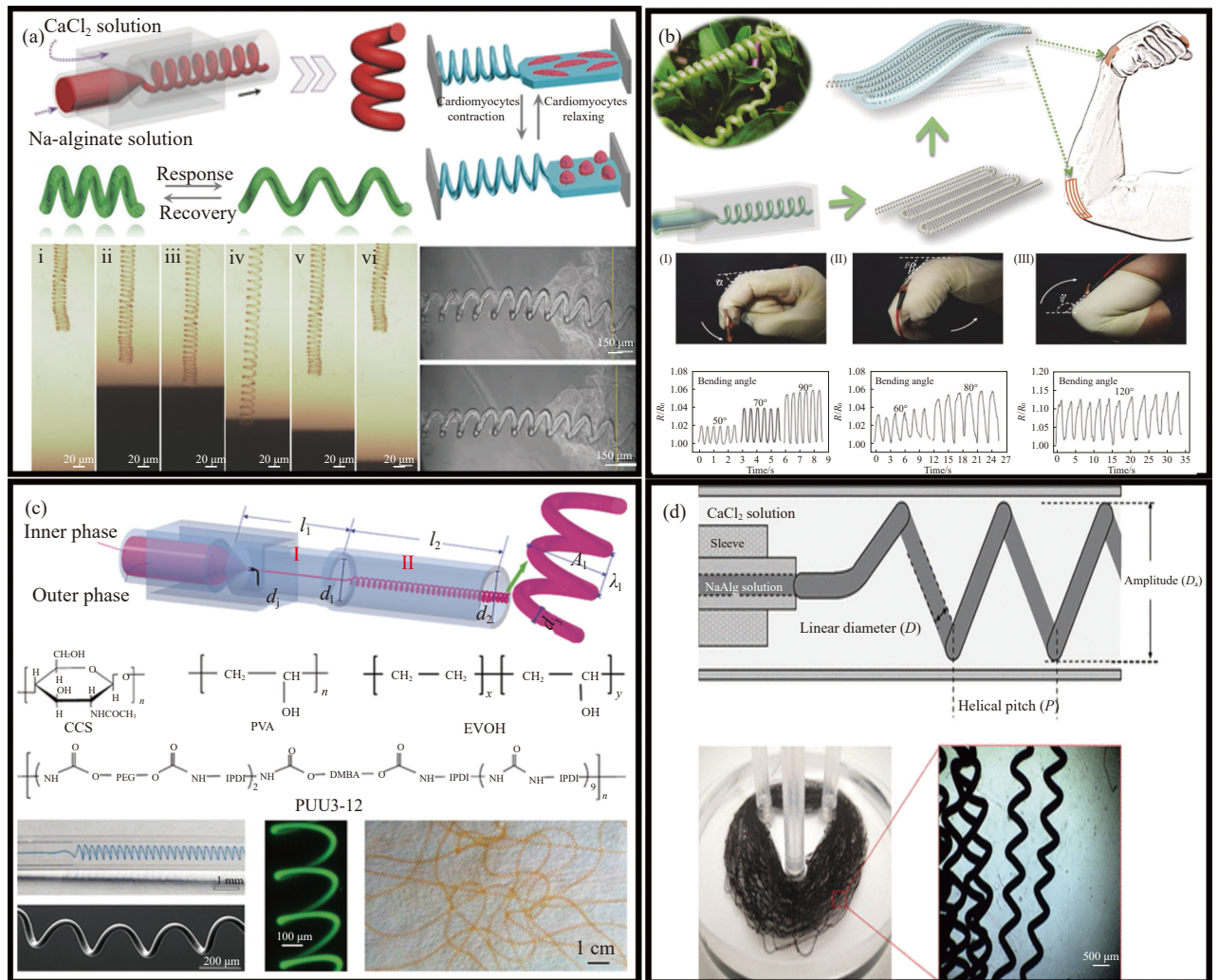
3.5 螺旋纤维及其柔性可穿戴应用

螺旋结构是自然界广泛存在的一种形状, 从宏观的血管组织、植物的藤蔓到微观的 DNA 等, 螺旋结构以其独特的三维构造和特有的性能, 成为最具特色和吸引的异形结构之一。利用螺旋结构的三维可拉伸性和形状回复性能, 使螺旋纤维具有较高的断裂伸长率和较好的弹性, 从而赋予纤维材料良好的应变传感功能, 常被应用于柔性智能可穿戴领域中。另外, 螺旋结构可以模拟自然微生物的运动, 因此通过包封功能性颗粒, 螺

旋纤维可以作为响应型微纤维的微电机和微执行器。然而，在微/纳米尺度上制备这种复杂的螺旋纤维仍然是一个挑战，微流控纺丝技术则是解决此问题的一种方法。

2017年，Yu等^[57]组装一种能够连续纺螺旋功能的同轴毛细管微流控装置，如图9(a)所示。当内部海藻酸钠液流被注入到CaCl₂溶液中时，首先发生旋转，在出口处形成半凝胶化微纤维，基于微纤维与其周围流体之间不平衡的流体摩擦，这种微纤维被螺旋状和固化。由于过程可以通过调节流速来精确调整，因此螺旋微纤维的长度、直径和螺距是高度可控的。他们还探索了螺旋微

纤维在磁力和热力学触发微弹簧中的潜在用途，并成功用于心肌细胞收缩的力指示器。通过之前的研究，Yu等^[58]制备了一种新型的导电螺旋微纤维，如图9(b)所示。选择1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的导电离子液体作为芯流，选择溶解在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的聚偏二氟乙烯(PVDF)作为鞘流。在同轴毛细管微流控芯片中，首先形成螺旋层流，然后流入去离子水收集溶液中，DMF与去离子水发生转相反应，最终固化形成同轴导电螺旋微弹簧。利用快速相转化过程，离子液体可以完美地原位包裹在PVDF鞘中，形成具有核壳结构的超细纤维。由于离子液体具有



d—Diameter; *l*—Length; *A*—Amplitude; λ —Wavelength; CCS—Carboxylated chitosan; PVA—Polyvinyl alcohol; EVOH—Ethylene-vinyl alcohol copolymer; PUU3-12—Amphiphilic linear polyurethane-urea; α, β, γ —Angle; *R*₀—Initial resistance of the sensor; *R*—Resistance during stretching

图9 (a) 制备螺旋纤维的同轴毛细管微流控装置及应用^[57]; (b) 微流控制造的用于柔性电子的仿生微弹簧的示意图及对各种人体运动的电导率响应^[58]; (c) 用于生成聚合物螺旋微纤维的毛细管微流控装置的示意图^[59]; (d) 具有套筒层的微流控装置和螺旋微纤维制造示意图^[60]

Fig. 9 (a) Coaxial capillary microfluidic device for helical fiber preparation and its application^[57]; (b) Schematic diagram of bionic micro-springs for flexible electronics built by microflow control and conductivity response to various human movements^[58]; (c) Schematic diagram of a capillary microfluidic device for generating polymer helical microfibers^[59]; (d) Schematic diagram of microfluidic device with sleeve layer and spiral microfiber manufacturing^[60]

良好的导电性、不挥发和不燃性,螺旋核壳结构的微纤维表现出优异的导电性、力学拉伸性能和物理化学稳定性。此外,螺旋导电微弹簧和柔性基板的结合验证了其在柔性可拉伸电子检测设备中的应用潜力。Yang等^[59]利用亲水性羧化壳聚糖(CCS)和聚乙烯醇(PVA)、疏水性乙烯-乙醇共聚物(EVOH)或两亲性聚合物聚氨酯脲(PUU)生成螺旋状和超螺旋状微纤维,如图9(c)所示,其具有优异的拉伸和弹性特性,在柔性传感器或致动器中存在潜在应用。Ma等^[60]设计了新型的微流控装置,在同轴微流体装置的内芯针外添加套筒层可以有效地促进螺旋微纤维的稳定形成,如图9(d)所示。添加磁性纳米粒子后,可以制备螺旋状微纤维作为微型电机,在外部磁场下进行无线操控,磁性微电机可以实现三维空间中不同方向的运动,同时也能为发热织物进行供电。与传统意义上较坚硬的纤维材料相比,可拉伸形变的螺旋纤维在感知和传导包括拉伸、弯曲、扭转等力学形变应用于柔性可穿戴领域具有明显的优势。

4 结论与展望

本文介绍了近年来利用微流控技术构建的湿法纺丝体系,总结了微流控纺丝技术的纺丝装置与固化机制,着重综述了多元结构微流控纤维的制备及在柔性可穿戴方面的应用进展。目前实心/多孔纤维、中空/核壳纤维、Janus/双组分/多组分纤维、纺锤状纤维、螺旋纤维等一系列多元结构微流控纤维已经得到制备,并成功应用到传感器、柔性穿戴、电容器等领域。由于微流控技术对于微尺度流体流动的精确调控特性及微通道内流体的层流流动特性,使该技术成为制备微纤维的一种有效手段。

微流控纺丝技术在制备多元结构微/纳纤维方面具有独特的优势特点,由于芯片结构的可设计性在特殊复杂结构和功能设计制备方面具有其他方法难以实现的优势,但是,微流控纺丝技术发展至今不足20年,仍然有大量的基础研究和应用转化工作需要深入开展,如目前微流控纺丝技术大部分实现于实验室阶段,无法进行大规模产业化生产,实际应用效果不明显;制备的生物物质高聚物或功能掺杂微纤维存在强力不稳定、均匀性差等缺点;微流控芯片的制作及纺丝过程中频繁的封装也存在一定困难;微流控纺丝技术在实际使用中仍然存在诸多问题。为了进一步推动微流

控纺丝技术的发展,还需要研究者对芯片的选材和封装、通道的结构设计加工及纤维固化机制等方向进行深入研究,以将微流控纺丝技术在纤维结构和功能设计上的巨大优势应用到新型纤维开发中,为多元结构微流控纤维的制备和应用提供新的方法和思路。

参考文献:

- [1] ILLATH K, KAR S, GUPTA P, et al. Microfluidic nano-materials: From synthesis to biomedical applications[J]. *Biomaterials*, 2022, 280: 121247.
- [2] AYKAR S S, ALIMORADI N, TAGHAVIMEHR M, et al. Microfluidic seeding of cells on the inner surface of alginate hollow microfibers[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2022, 11(11): 2102701.
- [3] JIAO J, WANG F, HUANG J J, et al. Microfluidic hollow fiber with improved stiffness repairs peripheral nerve injury through non-invasive electromagnetic induction and controlled release of NGF[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131826.
- [4] GUO J, YU Y, CAI L, et al. Microfluidics for flexible electronics[J]. *Materials Today*, 2021, 44: 105-135.
- [5] FILIPPI M, BUCHNER T, YASA O, et al. Microfluidic tissue engineering and bio-actuation[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(23): 2108427.
- [6] LI Z, ZHANG X, OUYANG J, et al. Ca²⁺-supplying black phosphorus-based scaffolds fabricated with microfluidic technology for osteogenesis[J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(11): 4053-4064.
- [7] NOVIANA E, OZER T, CARRELL C S, et al. Microfluidic paper-based analytical devices: From design to applications[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(19): 11835-11885.
- [8] BOGNITZKI M, CZADO W, FRESE T, et al. Nanostructured fibers via electrospinning[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(1): 70-72.
- [9] YU Y, WEI W, WANG Y, et al. Simple spinning of heterogeneous hollow microfibers on chip[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(31): 6649-6655.
- [10] LYU H, LIU J, QIU S, et al. Carbon composite spun fibers with in situ formed multicomponent nanoparticles for a lithium-ion battery anode with enhanced performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(25): 9881-9889.
- [11] PINTO T V, FERNANDES D M, GUEDES A, et al. Photochromic polypropylene fibers based on UV-responsive silica@phosphomolybdate nanoparticles through melt spinning technology[J]. *Chemical Engineering Journal*,

- 2018, 350: 856-866.
- [12] KIM Y S, LU J, SHIH B, et al. Scalable manufacturing of solderable and stretchable physiologic sensing systems[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(39): 1701312.
- [13] JEONG W, KIM J, KIM S, et al. Hydrodynamic microfabrication via “on the fly” photopolymerization of microscale fibers and tubes[J]. *Lab Chip*, 2004, 4(6): 576-580.
- [14] YU Y, SHANG L, GUO J, et al. Design of capillary microfluidics for spinning cell-laden microfibers[J]. *Nature Protocols*, 2018, 13(11): 2557-2579.
- [15] AMINIAN M, BERNARDI F, CAMASSA R, et al. How boundaries shape chemical delivery in microfluidics[J]. *Science*, 2016, 354(6317): 1252-1256.
- [16] VERA D, GARCÍA-DÍAZ M, TORRAS N, et al. Engineering tissue barrier models on hydrogel microfluidic platforms[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2021, 13(12): 13920-13933.
- [17] SOLLIER E, MURRAY C, MAODDI P, et al. Rapid prototyping polymers for microfluidic devices and high pressure injections[J]. *Lab on a Chip*, 2011, 11(22): 3752-3765.
- [18] WHITESIDES G M. The origins and the future of microfluidics[J]. *Nature*, 2006, 442(7101): 368-373.
- [19] REYES D R, IOSSIFIDIS D, AUROUX P A, et al. Micro total analysis systems. 1. Introduction, theory and technology[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(12): 2623-2636.
- [20] MCDONALD J C, WHITESIDES G M. Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35(7): 491-499.
- [21] REN K, ZHOU J, WU H. Materials for microfluidic chip fabrication[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(11): 2396-2406.
- [22] KARA A, VASSILIADOU A, ONGOREN B, et al. Engineering 3D printed microfluidic chips for the fabrication of nanomedicines[J]. *Pharmaceutics*, 2021, 13(12): 2134.
- [23] ACHILLE C, PARRA-CABRERA C, DOCHY R, et al. Microfluidic devices: 3D printing of monolithic capillarity-driven microfluidic devices for diagnostics[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(25): 2170192.
- [24] SUGIOKA K, CHENG Y. Femtosecond laser processing for optofluidic fabrication[J]. *Lab on a Chip*, 2012, 12(19): 3576-3589.
- [25] ABGRALL P, GUÉ A M. Lab-on-chip technologies: Making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—A review[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007, 17(5): R15-R49.
- [26] MCDONALD J C, DUFFY D C, ANDERSON J R, et al. Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)[J]. *Electrophoresis*, 2000, 21(1): 27-40.
- [27] QIN X, LIU J, ZHANG Z, et al. Microfluidic paper-based chips in rapid detection: Current status, challenges, and perspectives[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 143: 116371.
- [28] NUNES J K, TSAI S S H, WAN J, et al. Dripping and jetting in microfluidic multiphase flows applied to particle and fibre synthesis[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2013, 46(11): 114002.
- [29] CASADEVALL I, SOLVAS X, DEMELLO A. Droplet microfluidics: Recent developments and future applications[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(7): 1936-1942.
- [30] DU X Y, LI Q, WU G, et al. Multifunctional micro/nano-scale fibers based on microfluidic spinning technology[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(52): 1903733.
- [31] JUN Y, KANG E, CHAE S, et al. Microfluidic spinning of micro- and nano-scale fibers for tissue engineering[J]. *Lab Chip*, 2014, 14(13): 2145-2160.
- [32] DANIELE M A, RADOM K, LIGLER F S, et al. Microfluidic fabrication of multiaxial microvessels via hydrodynamic shaping[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(45): 23440-23446.
- [33] HU M, DENG R, SCHUMACHER K M, et al. Hydrodynamic spinning of hydrogel fibers[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(5): 863-869.
- [34] HOU L, JIANG H, LEE D. Bubble-filled silica microfibers from multiphase flows for lightweight composite fabrication[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288: 539-545.
- [35] WU F, JU X J, HE X H, et al. A novel synthetic microfiber with controllable size for cell encapsulation and culture[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4(14): 2455-2465.
- [36] LEE B R, LEE K H, KANG E, et al. Microfluidic wet spinning of chitosan-alginate microfibers and encapsulation of HepG2 cells in fibers[J]. *Biomicrofluidics*, 2011, 5(2): 022208.
- [37] LU M, SHARIFI F, HASHEMI N N, et al. Fluid-induced alignment of carbon nanofibers in polymer fibers[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302(7): 1600544.
- [38] CHEN Q L, WU X, CHENG H, et al. Facile synthesis of carbon nanobranches towards cobalt ion sensing and high-performance micro-supercapacitors[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(9): 3614-3620.
- [39] GUAN T, SHEN S, CHENG Z, et al. Microfluidic-assembled hierarchical macro-microporous graphene fabrics towards high-performance robust supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135878.
- [40] PAN H, WANG D, PENG Q, et al. High-performance

- microsupercapacitors based on bioinspired graphene microfibers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(12): 10157-10164.
- [41] 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.
- [42] GUO J, YU Y, ZHANG D, et al. Morphological hydrogel microfibers with MXene encapsulation for electronic skin[J]. *Research*, 2021, 2021: 7065907.
- [43] CHOI C H, YI H, HWANG S, et al. Microfluidic fabrication of complex-shaped microfibers by liquid template-aided multiphase microflow[J]. *Lab on a Chip*, 2011, 11(8): 1477-1483.
- [44] TANG M J, WANG W, LI Z L, et al. Controllable microfluidic fabrication of magnetic hybrid microswimmers with hollow helical structures[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(29): 9430-9438.
- [45] GUO J, YU Y, WANG H, et al. Conductive polymer hydrogel microfibers from multifold microfluidics[J]. *Small*, 2019, 15(15): 1805162.
- [46] GUO J, YU Y, SUN L, et al. Bio-inspired multicomponent carbon nanotube microfibers from microfluidics for supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125517.
- [47] YU Y, GUO J, MA B, et al. Liquid metal-integrated ultra-elastic conductive microfibers from microfluidics for wearable electronics[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(20): 1752-1759.
- [48] MENG J, WU G, WU X, et al. Microfluidic-architected nanoarrays/porous core-shell fibers toward robust micro-energy-storage[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(1): 1901931.
- [49] ZHAO J, ZHU J, YU N, et al. Fabrication of oriented carbon nanotube-alginate microfibers using a microfluidic device[J]. *Functional Materials Letters*, 2019, 12(6): 1940002.
- [50] ZHOU M, GONG J, MA J. Continuous fabrication of near-infrared light responsive bilayer hydrogel fibers based on microfluidic spinning[J]. *e-Polymers*, 2019, 19(1): 215-224.
- [51] LI Q, YUAN Z, ZHANG C, et al. Tough, highly oriented, super thermal insulating regenerated all-cellulose sponge-aerogel fibers integrating a graded aligned nanostructure[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(9): 3516-3524.
- [52] PENG L, LIU Y, HUANG J, et al. Microfluidic fabrication of highly stretchable and fast electro-responsive graphene oxide/polyacrylamide/alginate hydrogel fibers[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 103: 335-341.
- [53] JI X, GUO S, ZENG C, et al. Continuous generation of alginate microfibers with spindle-knots by using a simple microfluidic device[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(4): 2517-2522.
- [54] TIAN Y, ZHU P, TANG X, et al. Large-scale water collection of bioinspired cavity-microfibers[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1080.
- [55] SHANG L, FU F, CHENG Y, et al. Bioinspired multifunctional spindle-knotted microfibers from microfluidics[J]. *Small*, 2017, 13(4): 1600286.
- [56] SHANG L, WANG Y, YU Y, et al. Bio-inspired stimuli-responsive graphene oxide fibers from microfluidics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 15026-15030.
- [57] YU Y, FU F, SHANG L, et al. Bioinspired helical microfibers from microfluidics[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(18): 1605765.
- [58] YU Y, GUO J, SUN L, et al. Microfluidic generation of microsprings with ionic liquid encapsulation for flexible electronics[J]. *Research*, 2019, 2019: 1-9.
- [59] YANG H, GUO M. Bioinspired polymeric helical and super-helical microfibers via microfluidic spinning[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2019, 40(12): 1900111.
- [60] MA W, LIU D, LING S, et al. High-throughput and controllable fabrication of helical microfibers by hydrodynamically focusing flow[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2021, 13(49): 59392-59399.