

线性阵列针头近场直写有序纤维的沉积特性

王志锋, 陈新度, 张嘉荣, 林雅茹, 彭伟超, 林泽钦, 王 晗

(广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006)

摘 要: 线性阵列针头近场直写是一种高效制备大面积微纳结构的电流体动力喷印技术, 如何控制带电多射流在多物理场耦合情况下准确及高密度沉积是关键。为了有效研究线性阵列针头近场直写有序纤维过程中各参数对纤维沉积间距的影响, 采用正交试验设计法, 发现了针长、针间距、电压及极距对纤维沉积间距的交互作用及敏感度, 并研究了阵列多针下各参数对纤维沉积间距的影响作用。最后提出并验证了旋转阵列针头来提高纤维密度的方法, 实验结果对未来高效准确直写微纳结构具有一定指导作用。

关键词: 近场直写; 多针头; 电流体动力学; 多物理场耦合

DOI: 10.15938/j.jhust.2020.01.025

中图分类号: O442; Q819 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2020)01-0159-06

Study on the Deposition Characters of Linear Multi-nozzle NFES to Direct-write Aligned Nanofibers

WANG Zhi-feng, CHEN Xin-du, ZHANG Jia-rong, LIN Ya-ru,
PENG Wei-chao, LIN Ze-qin, WANG Han

(School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Near-field electrospinning (NFES) direct-writing of linear multi-nozzle is a highly efficient electrohydrodynamic technique for mass-volume fabricating micro-nano structures. To control charged jets to deposit aligned nanofibers accurate and denser with multi-physical coupling during linear multi-nozzle NFES process was crucial concern. In order to study the influence of electrospinning parameters on deposition distance of aligned nanofibers during linear multi-nozzle NFES. With orthogonal experimental design, the influence and sensitivity of needle length, needle spacing and applied voltage on deposition distance is investigated. Moreover, the method of improving density of aligned nanofibers by rotating multi-nozzle setup is proposed and proved. This study can be greatly contributed to guide to direct-write micro/nano structures in high-efficient and accurate way.

Keywords: near-field electrospinning; multi-nozzle; electrohydrodynamic; multi-physics coupling

收稿日期: 2018-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(51305084); 广东省科技计划项目(2017B090911012); 广东省前沿与关键技术创新专项资金(省重大科技专项)(2015B010124001); 广东省自然科学基金(2015A030312008)。

作者简介: 王志锋(1988—), 男, 博士研究生;

陈新度(1967—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 王 晗(1979—), 男, 博士, 教授, E-mail: wonghan0@163.com.

0 前言

有序纳米纤维及其衍生结构具有优越的机械、电气及光学性能,在组织工程支架、表皮电子、柔性显示器等领域展示了巨大潜能^[1-3]。其中,电子束光刻、聚焦离子束等传统机械直写技术能够制备清晰的微纳米图案,但因其复杂的工艺及高成本,限制了其工业应用^[6-9]。如何高效、环保及高适应性地制备有序连续图案成为研究热点。

鉴于电流体动力近场喷印初始射流沿直线喷射特点,孙道恒等^[10]提出近场静电纺丝(NFES)喷印/直写技术,有效克服了传统静电纺丝射流不稳定导致的准确定位困难的问题,利用纺丝射流稳定段实现了微纳结构的连续、可控直写,目前大部分集中在探究近场直写过程中的定位沉积及纤维形貌上^[11]。布宁斌^[12]提出了力控电纺丝直写新工艺,并针对工艺参数规划及工艺可控深入研究。Fuh等^[13]利用近场直写间距为 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 的栅格结构用于细胞排列。Pan等^[14]利用近场电纺出PVDF/PMLG有序纤维,该种纤维具有压电效应可用于制作微发电机。但因单针头近场静电纺丝无法满足批量生产效率要求,很大程度限制了近场直写技术在微纳米制造业中的应用。

因此,许多研究者通过增加针头数量来获得多射流,从而提高静电纺丝的产量。然而,由于相邻针头及射流间的互斥作用,会影响纺丝过程稳定性及均匀性,严重会导致形成的纤维不能被收集或针孔堵塞等问题,在稳定性、一致性和可控性上存在一定技术难度^[15]。Tran等^[16]研究线性多针头的排布及材质对电纺过程的影响,发现空心针头能够有效减少End-effect效应。田龙^[17]建立评估阵列针头水浴纺丝过程中针头电场干扰大小的指标,结合辅助电极减弱电场干扰作用,选取最优工艺参数稳定制备纤维束。Pan等^[18]基于光刻法自制双针头用于直写有序纤维,并通过旋转针头来获取更密集纤维,但无法实现准确沉积。因NFES是一个多因素多场耦合过程,鲜有量化NFES沉积特征的研究,而多针头近场电纺过程更为复杂,更鲜有人研究。课题组其他成员从工作距离、电压、针距、流量来研究双针头沉积间距,并建立了其理论模型。但该模型忽略了电场对针垂直方向的影响存在一定局限性^[19-20]。另外,利用类比获得多针头的理论模型,然而,将矩阵阵列针头各射流间的相互作用都假定为一样,无法准确描述边缘射流的沉积过程^[21]。

在前期研究基础上,为了提高生产效率及准确

定位微纳米图案,本文采用线性阵列针头近场直写有序纤维,探究线性阵列针头几何参数(针头数量(N)、针长(L)及针间距(D))及工艺参数(工作电压(U)、极距(H))对有序纤维沉积间距的影响。另外,提出了旋转阵列针头来提高纤维密度的方法并验证实验结果,对未来高效准确直写微纳结构具有一定指导作用。

1 实验方案

1.1 材料

聚氧化乙烯(PEO, $M_w = 2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)粉末作为溶质,阿拉丁试剂有限公司,去离子水作为溶剂。将PEO粉末溶解到蒸馏水中,在室温下通过磁力搅拌器搅拌溶解12 h,配制成5wt%的PEO溶液用于试验。

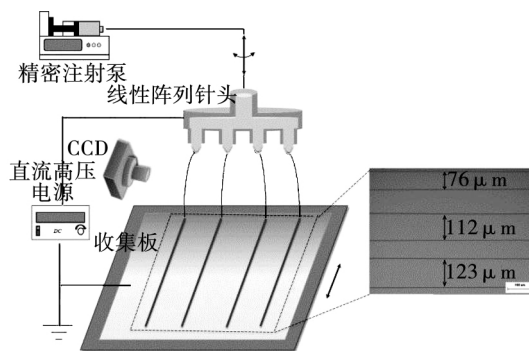


图1 阵列针头近场直写装置及原理简图

Fig. 1 The device and schematic of array multi-nozzle NFES direct-writing process

1.2 线性阵列针头近场直写装置

采用课题组自主设计的静电纺丝近场直写装置制备有序纳米纤维,静电纺丝近场直写装置如下图1(a)所示,阵列针头接高压电源,收集板接地。通过精密注射泵将PEO溶液以稳定供液速度($V_f = 0.2 \mu\text{m}/\text{min}$)输送到线性阵列针头上,在高压电源的作用下沉积在收集板上,并在收集板(导电玻璃, $V_c = 20 \text{ mm/s}$)牵引下形成阵列有序纳米纤维。

1.3 表征与测试

采用电子显微镜对不同参数下制备的有序阵列纳米纤维进行表面结构分析,使用Image-Pro Plus 6.0软件测量有序纤维的沉积间距,选取5张图片测量后计算有序纤维沉积间距的平均值。利用COMSOL Multiphysics软件进行有限元分析,通过模拟比较不同参数下的电场强度云图分布及数值变化规律。以线性阵列针头位于各针尖 $200 \mu\text{m}$ 以下位置,沿着针头径向的电场分量作为电场的干扰分量

E_{mn} ,并以线性阵列针头各针头的电场干扰分量的离散系数(ECV_{mn})作为评估均匀性的指标,则有

$$ECV_{mn} = \frac{\sigma(E_{mn})}{\mu(E_{mn})} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 线性阵列针头近场直写有序纤维沉积过程

在阵列针头近场静电纺丝过程中,随着溶液及针头不断累积电荷,当电场力突破表面张力时,连续带电射流从泰勒锥中破裂而出,在电场力及库仑力作用下以不同出射角作类抛物线运动,最终,在收集板的牵引运动下,在收集板上形成不同间距的平行纤维。

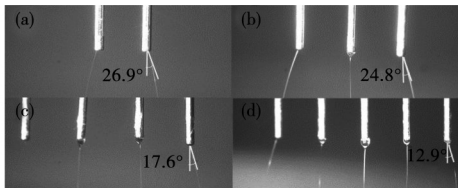


图 2 阵列针头近场直写沉积过程

Fig. 2 The deposition process of jets during array multi-nozzle NFES direct-writing

在不同针头数量情况下,阵列针头近场直写沉积过程如图 2 所示,以泰勒锥大小及射流偏角来研究阵列针头近场直写的沉积特性一致性。同一阵列针头越靠外的射流具有越大偏角,这是因为周围针头会对中间形成屏蔽作用并减少中间干扰电场大小,具体如图 3 所示,随着针头数量的增加,同一位置针头的干扰电场大小变小,对应的射流偏角也变小。另外,可以明显看出,当针头数量超过 4 针时,中间射流接近垂直下落,在 5 针的情况下更为明显。而且在周围针头的静电屏蔽作用下,中间针头在相同电压情况下难以消耗等流量的溶液,故中间会形成较大的泰勒锥。

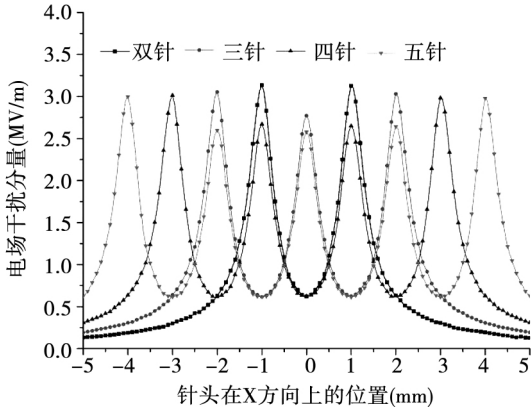


图 3 阵列针头电场干扰量

Fig. 3 The electrostatic field interference

在针长为 5/16 inch,针间距为 2.0 mm,极距为 4.0 mm,工作电压为 2.5 kV 时,研究阵列针头近场电纺的沉积间距一致性,从表 1 可以看出,随着针头数量增加,各沉积间距减少。因为射流间的互斥是由于阵列针头产生的电场互相干扰导致的,故沉积距离的离散系数和各针头间的离散系数一致。沉积间距的离散系数随着针头数量的增加而变大,另外,沉积间距的平均值随着针头数量增加而变小。

表 1 阵列针头近场电纺的沉积间距平均值及离散系数

Tab. 1 The average value and coefficient of deposition distance

名称	线性阵列针头数量			
	双针	三针	四针	五针
沉积间距/mm	2.722 4	2.594 2	2.300 2	2.290 1
	—	—	2.111 4	1.993 5
沉积间距平均值/mm	2.722 4	2.594 2	2.205 8	2.141 8
沉积间距离散系数/%	—	1.59	6.05	9.79
电场干扰量离散系数/%	1.88	5.92	8.00	9.05
沉积间距一致性排序	Two-nozzle > Three-nozzle > Four-nozzle > Five-nozzle			

2.2 各因素对线性阵列针头近场直写有序纤维沉积间距的影响

阵列针头近场静电纺丝是一个多物理场耦合的电流体动力学过程,受到针与收集板间的电场力,带电射流间的库仑力,外部空气阻力及重力等的作用,阵列针头近场静电纺丝沉积特性的影响因素众多,如何有效控制阵列针头近场直写的定位沉积至关重要。根据前人实践经验及自己的探索性实验知道,影响纤维沉积间距的因素主要有阵列针头的几何参数(针头数量(N)、针长(L)及针间距(D))及工艺参数(工作电压(U)、极距(H))。

表 2 因素水平表

Tab. 2 Table of factor levels

水平	因素			
	A	B	C	D
	针长 L /inch	针间距 D /mm	工作电压 U /kV	极距 H /mm
1	1/4	2.0	2.0	3.0
2	5/16	2.5	2.5	3.5
3	1/2	3.0	3.0	4.0

为了更准确研究各参数对阵列针头的纤维沉积

究针长、针间距、电压及极距对纤维沉积间距的交互作用及敏感度,具体如表2所示。通过实验结果分析,电压在双针头近场电纺过程中对纤维沉积间距影响不显著,而针间距的影响最为明显,针长和针间距交互作用显著,针长与电压及极距的交互作用影响不大,具体如图4所示,单因素对沉积距离的影响敏感度强弱排序由强到弱依次为针间距、电极接收距离、针长度、工作电压,该实验结果对准确定位各因素对阵列针头近场电纺沉积距离影响具有一定的指导作用。

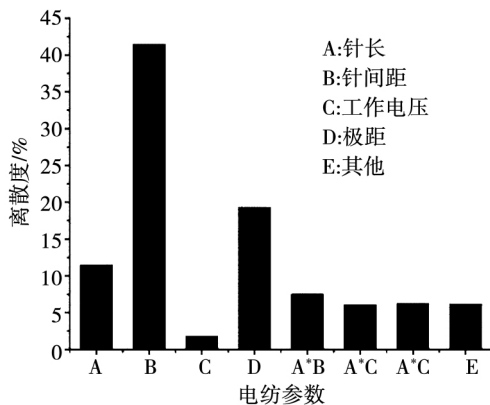


图4 各因素对双针头近场静电纺丝沉积间距的影响敏感度

Fig. 4 The sensitivity coefficient of electrospinning parameter on deposition distance in dual-nozzle NFES process

2.2.1 不同工作电压对线性阵列针头近场直写有序纤维沉积间距的影响

为了探索工作电压对线性阵列针头近场直写有序纤维沉积距离的影响程度:在实验中,固定不同针头数量阵列针头的针长为5/16 inch,针间距为2.0 mm,而针头与收集板的极距为4.0 mm。分别以不同的电压开展实验,其实验结果如图5所示。同一个阵列针头产生的多射流最终沉积在收集板上形成不同沉积间距的有序纤维($m-n$),其中, m 表示阵列针头的针头数量, n 表示有序纤维的沉积间距的序号, $m-n$ 表示 m 针头线性阵列针头直写有序纤维的第 n 个沉积间距。而 $m-0$ 表示有序纤维沉积间距的平均值。

如图5所示,线性阵列针头近场直写有序纤维的各沉积间距随电压呈增大趋势,但如前节提到的影响作用不显著,这是因为随着阵列针头与收集板间的电压增大,水平方向的电场干扰分量增大,从而沉积距离增大。在溶液以稳定流速供应时,随着针与射流的电荷量累积逐渐趋近于饱和值,沉积间距

也渐趋稳定。另外,因周围针头对中间针头产生电场屏蔽作用,中间射流产生的沉积间距比外围产生的小。随着阵列针头的针头数量增加,当针头数量超过4针,特别是工作电压超过2.6 kV时,中间沉积间距接近于2.0 mm,即带电射流呈垂直沉积。

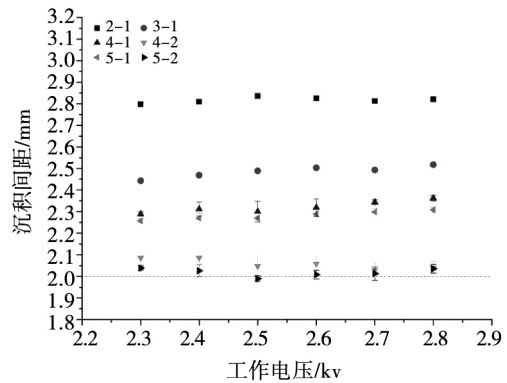


图5 电压对线性阵列针头近场静电纺丝沉积间距的影响

Fig. 5 The deposition distance influenced by applied voltage with various number of multi-nozzle system during multi-nozzle NFES system

2.2.2 不同极距对线性阵列针头近场直写有序纤维沉积间距的影响

在线性阵列针头针长为5/16 inch,针间距为2.0 mm,电压为2.5 kV的情况下,针对不同的极距开展实验,实验结果如下图6所示。随着阵列针头与收集板间的极距增加,纤维沉积间距增大。因为随着极距的增大,竖直方向上同一位置处的电场分量变小,而水平方向上的电场分量接近不变,从而使得射流的沉积时间增大,沉积间距增大。同时,中间沉积间距呈现与外围沉积间距一样的趋势,但渐趋于平缓,在2.0 mm左右波动。

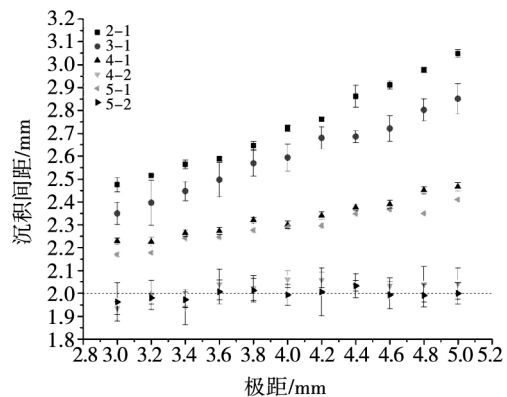


图6 极距对线性阵列针头近场静电纺丝沉积间距的影响

Fig. 6 The deposition distance influenced by electrode-to-collector distance with various number of multi-nozzle system during multi-nozzle NFES system

2.2.3 不同阵列针头几何参数对线性阵列针头近场直写有序纤维沉积间距的影响

线性阵列针头的几何参数主要包括有针长、针间距、针数量及针孔径等参数, 以下我们控制这些参数来研究其对线性阵列针头近场直写有序纤维沉积间距的影响。由于针间距对沉积间距有直接的影响, 故本文不作重复研究验证。实验过程中由于成本条件的限制, 以不锈钢五针线性阵列针头为例, 取针孔径为 28G (内径 0.18 mm, 外径 0.36 mm), 针间距为 2.0 mm, 极距为 4.0 mm。分别配备不同针长 (1/4 inch, 5/16 inch, 1/2 inch) 的线性阵列针头开展实验, 其中, 1/4-1 及 1/4-2 分别代表 1/4 inch 针长时五针线性阵列针头的沉积距离 5-1 和 5-2, 实验结果如图 7 所示。在相同的工艺参数情况下, 增长针长会形成更大表面积而使得体电荷密度降低, 竖直方向上电场分量变小, 射流沉积时间增长, 从而使得沉积距离增大。

由图 5 和图 6 可知, 随着针头数量的增加, 各射流的沉积间距变小, 沉积间距的差值更趋近一致, 中间的沉积距离更趋近于 2.0 mm。

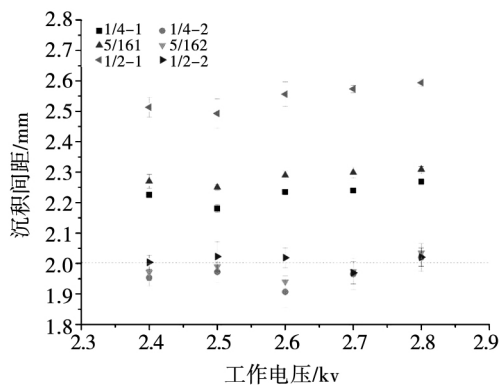


图 7 针长对线性阵列针头近场静电纺丝沉积间距的影响

Fig. 7 Relationship between needle length, applied voltage, number of multi-nozzle system and deposition distance during multi-nozzle NFES system

2.3 阵列针头近场直写有序纤维密度提高过程研究及验证

阵列针头近场直写有序纳米纤维人们除了重点关注直写效率及定位精度等指标, 有序纤维的密度大小也是决定阵列针头近场高效低成本直写平行纤维图案的重要指标。虽然前文已经明确了线性阵列针头的几何参数和工艺参数对沉积间距的影响作用, 也证实了阵列针头能够批量直写有序纤维, 但如何提高有序纤维密度机理和方法暂未探索。由于阵列针头近场直写过程中, 针间距直接影响沉积纤维

密度, 改变阵列针头的针头密度能够直接提高纤维, 但高密度的阵列针头一来成本高, 二来各针头间存在电场干扰的问题, 各针头的泰勒锥会互相吸引并汇聚, 导致无法准确直写有序纳米纤维。为此, 本文通过旋转阵列针头与收集板运行方向的角度来控制纳米纤维的密度, 具体原理如图 8 所示, 则有

$$d_{mn}(\theta) = d_{mn} \cos \theta \quad (2)$$

以双针阵列针头为例, 通过改变不同的角度来研究在不同工艺参数下的沉积距离, 具体如图 9 所示, 可以明显看出, 该方法可以高效地提高平行纤维密度, 对未来高效直写微纳米平行结构具有一定指导意义。

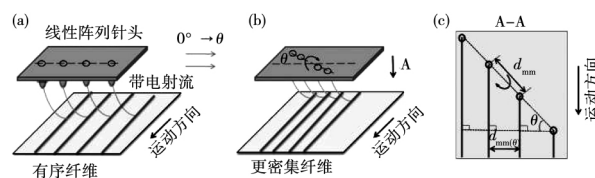


图 8 提高纳米纤维密度的工作原理

Fig. 8 The principle of method to improve nanofibers density

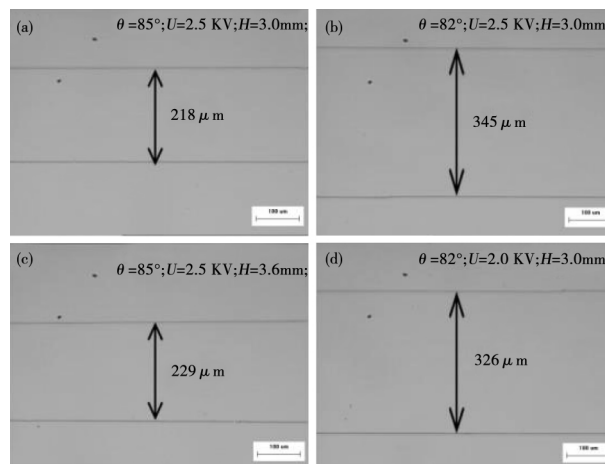


图 9 有序纳米纤维在不同转角及工艺参数下的沉积距离

Fig. 9 Deposition distance of aligned nanofibers in different parameter, including rotational angle, voltage and electrode-to-collector distance

3 结 论

通过研究线性阵列针头近场直写有序纤维过程中各参数对纤维沉积间距的影响, 可以得出以下结论。

1) 通过正交试验设计法研究了各因素在双针头近场直写过程中的交互作用及影响敏感度: 电压对沉积间距影响不显著, 而针间距的影响最为明显,

针长和针间距交互作用显著,针长与电压及极距的交互作用影响不大,其中,单因素对沉积距离的影响敏感度由强至弱排序为针间距、电极接收距离、针长度、工作电压。

2) 通过单因素实验研究表明:随着线性阵列针头的几何参数(针长、针间距)及工艺参数(电压、极距)的增大,纤维沉积间距增大,但电压影响不明显,另外,随着针头数量的增加,纤维沉积间距变小并趋近于一致。

3) 旋转线性阵列针头能够有效提高近场直写有序纤维的密度,对未来高效准确直写微纳图案具有一定指导作用。

参 考 文 献:

- [1] HWANG W, PANG C, CHAE H. Fabrication of Aligned Nanofibers by Electric-field-controlled Electrospinning: Insulating-block Method [J]. Nanotechnology, 2016, 27(43):435301.
- [2] FUN Y K, HO H C, WANG B S, et al. All-fiber Transparent Piezoelectric Harvester with a Cooperatively Enhanced Structure [J]. Nanotechnology, 2016, 27(43):435403.
- [3] ZHANG Z, LV R, JIA Y, et al. All-Carbon Electrodes for Flexible Solar Cells [J]. Applied Sciences-Basel, 2018, 8(2):152.
- [4] LUO S, YANG J, SONG X, et al. Tunable-Sensitivity Flexible Pressure Sensor Based on Graphene Transparent Electrode [J]. Solid • State Electron, 2018, 145: 29.
- [5] 罗国希. 基于近场静电纺丝的聚合物微纳米结构制备及其应用关键技术研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [6] BASS P S, ZHANG L, CHENG Z Y. Time-dependence of the Electro-mechanical Bending Actuation Observed in Ionic-electroactive Polymers [J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2017, 7(2):1720002.
- [7] SALAITA K, WANG Y, MIRKIN C A. Applications of Dip-pen Nanolithography [J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(3):145.
- [8] KANG B, LEE W H, CHO K. Recent Advances in Organic Transistor Printing Processes [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(7):2302.
- [9] PARK S, MOORE S A, SONG I H, et al. Growth of ZnO Nanowires on Multi-layered Polymer Structures fabricated by UV Liquid Transfer Imprint Lithography [J]. Microelectronic Engineering, 2017, 176: 45.
- [10] SUN D, CHANG C, LI S, et al. Near-field Electrospinning [J]. Nano Letters, 2006, 6(4):839.
- [11] 王伟栋, 贺晓晓, 黄家寅, 等. 近场静电纺丝制备纳米纤维及应用的研究进展 [J]. 青岛大学学报(自然科学版), 2016, 29(1):24.
- [12] WANG Weidong, HE Xiaoxiao, HUANG Jiayin, et al. The Research Progress of Nanofiber Prepared by Near Field Electrospinning and Its Potential Applications [J]. Journal of Qingdao University(Natural Science Edition), 2016, 29(1):24.
- [13] 布宁斌. 大面积微纳结构力控电纺丝直写工艺与应用 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- [14] FUH Y K, WU Y C, HE Z Y, et al. The Control of Cell Orientation Using Biodegradable Alginate Fibers Fabricated by Near-field Electrospinning [J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2016, 62:879.
- [15] PAN Y, BU N, HUANG Y A, et al. Fabrication of Si-nozzles for Parallel Mechano-electrospinning Direct Writing [J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2013, 46(25):255301.
- [16] CHOI K H, RAHMAN K, KHAN A, et al. Cross-talk Effect in Electrostatic Based Capillary Array Nozzles [J]. Journal of Mechanical Science & Technology, 2011, 25(12):3053.
- [17] SI Bui QUANG Tran, DOYOUNG Byun, VU Dat Nguyen, et al. Polymer-based Electrospray Device with Multiple Nozzles to Minimize End Effect Phenomenon [J]. Journal of Electrostatics, 2010, 68(2):138.
- [18] 田龙. 多针头水浴静电纺聚酰胺 6 纳米纤维束的形成机理及应用研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2016.
- [19] PAN Y, BU N, HUANG Y A, et al. Fabrication of Si-nozzles for Parallel Mechano-electrospinning Direct Writing [J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2013, 46(25):255301.
- [20] WANG H, LI M, HUANG S, et al. Deposition Characteristics of the Double Nozzles Near-field Electrospinning [J]. Applied Physics A, 2015, 118(2):621.
- [21] 李敏浩. 双喷头近场电纺沉积定位特性研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
- [22] WANG H, HUANG S, LIANG F, et al. Research on Multinozzle Near-field Electrospinning Patterned Deposition [J]. Journal of Nanomaterials, 2015, 16(1):220.

(编辑: 温泽宇)