

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.012

熔体电纺直写技术的成型工艺精度

雷文龙¹, 张莉彦¹, 李轶¹, 杨卫民^{1,2}, 李好义^{1,2}, 陈明军¹

(1. 北京化工大学机电工程学院, 北京 100029; 2. 北京化工大学有机-无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 有序沉积是许多微纳米纤维实现应用的前提条件, 为了研究电场下纤维单层沉积的误差以及双层沉积的精度, 使用生物可降解材料聚己内酯(PCL), 采用自主设计的微纳三维可控成型设备进行直写电纺实验, 考察了接收距离、纺丝电压对重复路径可控成型精度的影响, 以及纤维间距对熔体电纺并行路径可控成型误差的影响。结果表明, 随着纺丝距离的增大, 纤维的可控性下降, 重复路径的偏移距离增大, 当接收距离为7 mm时, 偏移距离达到1.1 mm; 随着电压的增加, 纤维在重复路径上的偏移距离增加, 电压为30 kV时, 偏移距离为0.6 mm; 此外, 随着并行纤维设定距离的增大, 纤维的沉积误差起初快速减小, 随后下降速度大幅降低, 并最终趋于平稳。

关键词: 电纺直写; 三维平台; 聚己内酯; 精准沉积; 误差

中图分类号: TH3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0058-05

Precision of Molding Process of Melt Electrospinning Direct Writing Technology

Lei Wenlong¹, Zhang Liyan^{1,2}, Li Yi¹, Yang Weimin^{1,2}, Li Haoyi^{1,2}, Chen Mingjun¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. National Key Laboratory of Organic-Inorganic Composite Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ordered deposition is a prerequisite for many micro-nanofiber applications. In order to study the error of fiber monolayer deposition under electric field and the precision of double layer deposition, the biodegradable material polycaprolactone (PCL) and self-designed micro-nano three-dimensional controllable molding equipment controlled molding equipment were used for direct writing electrospun experiment. The effects of receiving distance, spinning voltage on the controllable molding accuracy of repeated path and the effects of fiber spacing on the controllable molding error of the parallel path of melt electrospinning were investigated. The results showed that with the increase of the spinning distance, the controllability of the fiber decreased, and the offset distance of the repeated path increased. When the receiving distance was 7 mm, the offset distance reached 1.1 mm. As the voltage increased, the offset distance of the fiber on the repeating path increased. When the voltage was 30 kV, the offset distance was 0.6 mm. In addition, as the set distance of the parallel fibers increased, the deposition error of the fiber decreased rapidly at first, and then the descending speed was greatly reduced, and eventually stabilized.

Keywords: electrospinning direct write; three-dimensional platform; polycaprolactone; precision deposition; error

微纳制造技术一般指零件尺度达到毫米、微米或纳米量级, 以及由这些零件组成的部件或系统的设计、加工、组装、集成与应用^[1]。适合微纳制造的材料范围较广, 相对于金属材料 and 硅等无机材料, 聚合物来源较广且有较多的优点如生物相容性及电绝缘性等, 使其逐渐成为微纳制造的研究热点^[2]。按照微纳制品的空间结构可将微纳制造分为一维、二

维、三维三大类^[3]。而针对组织工程支架和仿生柔性机器人等应用领域, 二维微纳制造中的纳米纤维成为该领域应用的基础。静电纺丝技术是一种高效制备微纳米纤维的方法, 该方法可使纤维直径达到微/纳米级别, 同时具有高孔隙率和高比表面积等优点。静电纺丝法有溶液电纺和熔体电纺两种, 溶液电纺法突出的优点是纤维直径细, 一般均为纳米

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51603009)

通讯作者: 李好义, 博士, 主要研究方向为高分子材料先进制造 E-mail: lhy@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2018-09-15

引用格式: 雷文龙, 张莉彦, 李轶, 等. 熔体电纺直写技术的成型工艺精度 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):58-62.

Lei Wenlong, Zhang Liyan, Li Yi, et al. Precision of molding process of melt electrospinning direct writing technology [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):58-62.

级别^[4],但是由于有毒溶剂的存在^[5],限制了其在许多领域的应用;而熔体电纺技术经过多年的改进完善,也同样可以获得直径为 400 nm 的纤维^[6],并且通过工艺的改进,电纺纤维产量得到了很大的提高^[7-8]。不过两种方法获得的纤维大多是散乱无序,应用领域主要集中在水过滤、油过滤等过滤领域的应用^[9-10]。无序的纤维排布方式限制了静电纺丝技术在组织工程支架、柔性机器人等需要有序结构领域的应用。

近年来电纺直写技术因可制备有序纤维而逐渐被大家所重视。而熔体电纺直写技术避免了溶剂在挥发过程中的不稳定和溶剂的污染,逐渐成为静电纺丝纳米纤维领域的研究热点。其主要原理是将高压静电场引入特殊 3D 打印设备,利用纺丝射流的直线部分,使纤维随着平台的稳定移动而实现有序沉积^[11],从而获得有序排列的微纳纤维结构。然而在直写过程中由于高压静电的引入,无论熔体电纺还是溶液电纺,电场对纤维的下落状态以及沉积过程有一定的影响,对纤维有序沉积的影响尤为明显。D. H. Reneker 等^[12]利用数学建模的方法分析了射流下落过程的不稳定性成因,得出射流刚离开喷头时在外电场力以及纤维内部纵向应力的作用下会保持一定的直线段,但是射流所携带电荷之间的静电排斥作用会导致后续射流下落过程的鞭动。赵扬等^[13]发现这种射流内电荷的排斥作用造成的鞭动对纤维的有序沉积有很大影响,会造成一定的沉积定位误差。T. D. Dalton 等^[14]在进行熔体直写电纺时发现纤维中所带静电作用会在纤维有序沉积过程中造成一定的不可控性。J. N. Haigh 等^[15]在进行近场直写时对此现象也有过描述,纤维沉积过程中在静电力的作用下倾向于向最高点吸附。

笔者针对熔体电纺直写工艺过程参数,通过改变接收距离、纺丝电压,研究熔体直写电纺过程中纤维双层沉积的精度。通过改变并行纤维的设定距离,研究纤维单层下落过程的误差。

1 实验部分

1.1 原材料

PCL : CAPA 6500,分子量 50 000,密度 1.1 g/cm³,美国 Perstorp 公司。

1.2 仪器及装置

台式干燥箱: 202-00S 型,北京市永光明医疗仪器有限公司;

温度记录仪: T10R 型,深圳市华汉科技有限公

司;

单反相机: DS126311 型, Canon 公司;

数码显微镜: 503+ 型,深圳市高索数码有限公司;

微纳三维可控成型设备: 北京化工大学英蓝实验室自主研发,结构如图 1 所示,主要包括熔体微流进给系统、熔体塑化系统、毛细管模块、高压静电加载系统、平面二维运动的接收装置,挤出流量、纺丝温度、纺丝电压、纺丝距离、接收平台移动速度等可动态调整。

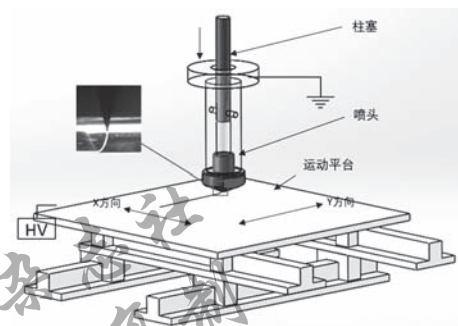


图1 微纳三维可控成型设备

1.3 实验步骤

先将 PCL 颗粒在 40℃ 干燥箱内烘干 6 h。将微纳三维可控成型设备喷头温度设定为 180℃,加热完成后在柱塞进料口加入 PCL 粒料,使粒料在料筒中熔融 5 min 以保证完全熔融;随后打开柱塞进料装置, PCL 熔体在柱塞的作用下稳定从单针喷头流出;打开高压静电发生器, PCL 熔体在高压静电的作用下形成射流并拉伸细化,在库仑力和弯曲内应力作用下射流以圈状沉积在接收板上^[16];对设备运动控制系统进行编程,控制接收板以及单针喷头的运动,使纤维能按照预定轨迹沉积在接收板上。

1.4 测试与表征

采用单反相机对实验过程射流下落状态及纤维沉积状态取样拍照,得到纤维沉积状态的特征;

采用数码显微镜对收集的纤维间距及整体形态进行表征;

使用 ImageJ 2X 软件对获得的纤维偏移距离进行测量,得到偏移距离数据。

2 结果与分析

2.1 纺丝电压对纤维偏移距离的影响

在研究纺丝电压对纤维偏移距离的影响时,通过对三维运动平台进行编程,使纤维在重复路径上沉积两次,实验保持接收距离为 3 mm 不变,温度设定在 160℃,柱塞下落速度为 200 μm/s,仅改变

纺丝电压作为变量。因为纤维下落的最终速度受电压的影响,为了实现纤维的直写效果达到有序接收,需改变接收板的移动速度达到不同电压下的临界移动速度^[14]。

通过系统编程使纤维在重复路径上沉积,得到纤维偏移情况,并采用 Image J 对偏移距离进行测量,并用 Origin 对所得数据进行分析处理,结果如图2所示。从图2可以看出,当纺丝电压为15 kV时,重复路径的两根纤维沉积时互相重合,没有发生偏移;随着电压的逐渐增加,纤维沉积时开始发生偏移,并且偏移距离也随纺丝电压的增加而逐渐增加,当电压为30 kV时偏移距离为0.6 mm。

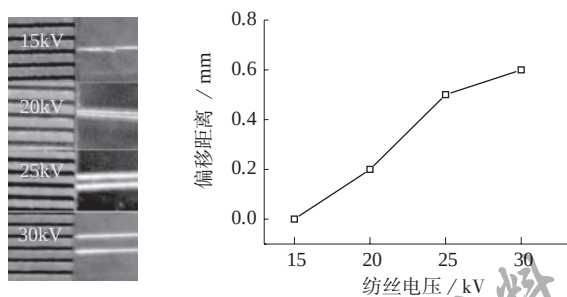


图2 不同纺丝电压下的纤维偏移图以及偏移距离趋势图

在纤维下落过程中,由于接收板连接静电发生器形成正电场,所以金属喷头针尖处会集聚自由电子并可能进入纤维^[16]。除此之外,纤维在高压静电场的作用下,束缚电荷的局部移动导致宏观上显示出电性,产生电介质极化。这两个原因都会对纤维的下落沉积产生影响。

当纺丝电压为15 kV时,两根纤维互相重合,没有发生偏移。这一方面由于电压较小,纤维所带电荷量少,静电排斥作用小。另一方面由于电介质极化现象,第一层的纤维上表面跟第二层的纤维下表面所带电荷相异,所以宏观上会产生吸附作用^[16],纤维会落在上一根纤维上,从而实现了两根纤维的重复堆叠。但随着电压的增加,喷头进入纤维自由电子数量的增加,纤维表面电荷密度增加,两根纤维之间的静电排斥力相应增加,从而导致了纤维的偏移距离增加。

2.2 接收距离对纤维偏移距离的影响

熔体直写电纺需要一定的接收距离,以保证射流在下落过程中在电场力的作用下能得到充分拉伸,从而起到进一步的细化作用。但是接收距离不能无节制增大,因为其增加会引入射流的颤动^[17],造成纤维在下落过程中的不稳定性,不利于纤维的

精确沉积。

通过对三维运动平台进行编程,为避免纤维吸附作用的影响,整个纺丝过程保持纺丝电压25 kV不变,温度设定在160℃,柱塞下落速度为200 $\mu\text{m/s}$,在不同的距离下通过调整接收板的移动速度达到临界移动速度使纤维实现在重复路径上的有序沉积,探究接收距离为1,3,5,7 mm重复路径纤维的偏移距离,结果见图3。结果表明随着接收距离的增加,纤维的偏移距离逐渐增大,在接收距离为1 mm时纤维的偏移量较小,为0.3 mm;当接收距离增加到7 mm时,偏移距离增加到了1.1 mm,精度极差。

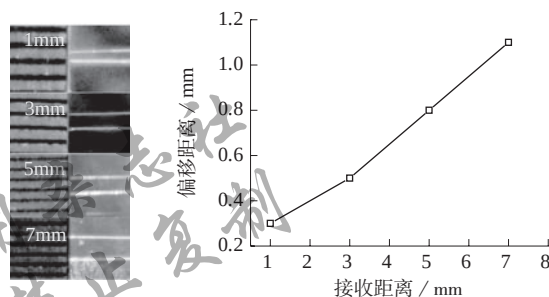


图3 不同接收距离下的纤维偏移距离图以及偏移距离趋势图

出现此现象主要原因是随着距离的增大,射流颤动效应更加明显,纤维下落的不稳定性增加,所以第二根纤维在下落过程中有更多的偏移行为。第二个原因是由于喷头到接收板距离增加,导致纤维在空中存在的长度增加。在接收板处所受排斥应力相同的情况下,由于纤维长度的增加而放大了纤维的应变导致偏移距离增大。

通过上述对熔体电纺直写纺丝电压和纺丝距离参数的探索,最终确定工艺参数温度160℃,柱塞下落速度200 $\mu\text{m/s}$,设定电压为15 kV,纺丝距离为3 mm,制备多层纤维重复沉积,最终实现18层纤维完整沉积精度较好,并通过显微镜得到其形貌,如图4所示。

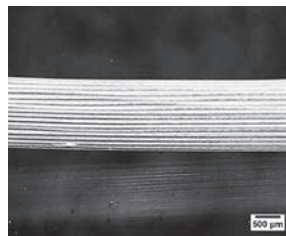


图4 纤维多层沉积形貌

2.3 设定间距对并行纤维沉积误差的影响

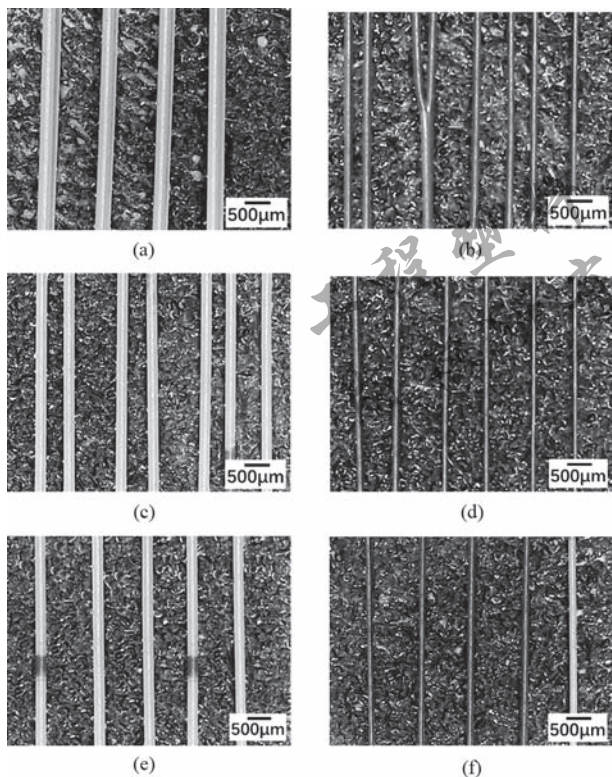
熔体直写电纺过程是一个连续进料连续直写

的过程,进料中断或运动中断对直写样品的形貌都有较大影响,为了提高实验效率实现平行线路径,实验用方波形沉积方式来得到多组设定间距的并行纤维,如图5所示。



图5 方波形沉积路径示意图

设定方波间距分别为0.5,0.6,0.7,0.8,0.9,1.0 mm,并编写代码。整个纺丝过程保持纺丝电压15 kV,接收距离为3 mm不变。电纺直写纤维沉积形貌如图6所示。



设定间距: a—0.5 mm; b—0.6 mm; c—0.7 mm;
d—0.8 mm; e—0.9 mm; f—1.0 mm

图6 电纺直写纤维沉积形貌

由图6可知,当设定距离0.5 mm时两根纤维发生了重合,结合在此工艺参数下的纤维沉积现象,纤维在沉积中,已沉积的纤维对与其相隔0.5 mm的纤维产生了吸引作用^[16],形成一条纤维。此时已沉积的纤维之间距离由0.5 mm变成了1 mm,沉积精度最差。当设定距离为0.6 mm时,部分纤维能够按设定路径沉积,但是沉积过程不稳定,仍有少

量射流在沉积时会吸附到已沉积纤维上,影响整体直写成型效果。当设定距离为0.7 mm及0.8 mm时,纤维沉积效果较好,纤维之间没有发生重叠,但是纤维沉积不均匀,沉积纤维间距呈现出“近—远”重复排列的沉积状态,如图7所示,与设定路径形貌相差较远。说明此间隔距离下,已沉积纤维与下落纤维之间的吸附作用仍然存在,即当第一根纤维沉积后,第二根纤维由于电介质极化原因与第一根纤维产生一定的吸附作用力,使第二根纤维在下落过程中向第一根纤维靠近,从而造成第一、二根纤维的间距小于设定间距;但当第三根纤维在沉积时,此时与第二根纤维相距较远,吸附作用较小,所以第三根纤维基本能够按照原路径沉积,由此得到的第二、三根纤维间距大于设定间距,这就形成了直写并行纤维沉积时“近—远”的沉积状态。当设定间距为1 mm时,纤维沉积状态较好,纤维之间的间隔较均匀,由此得出的沉积误差也较小。



图7 “近—远”沉积状态示意图

通过扩大纤维间距区间范围的设定,采用Image J软件对获得的并行纤维间距进行测量,通过式(1)计算得到不同设定间距下的并行纤维沉积误差,最后将数据汇总得到图8沉积误差随设定间距的变化趋势图。

$$\gamma = (S_1 - S_2) / S_2 \quad (1)$$

式中: γ 为纤维沉积误差; S_1 为实际纤维间距; S_2 为设定纤维间距。

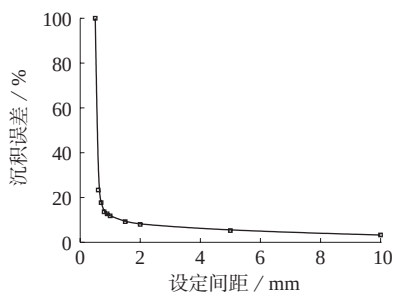


图8 设定间距对沉积误差的影响

由图8可以看出,随着设定距离的增大,纤维的沉积误差减小,并最终趋于平稳。当设定间距在2 mm以内时,沉积误差较大,均在10%以上,且设

定间距在 0.5 mm 时,沉积误差达到 100%,沉积误差随着设定距离的增大呈现出明显减小的趋势。当设定距离为 2 mm 及以上时,随着设定间距的增加,沉积误差减小较为缓慢,最终逐渐趋近平稳,此时可以理解为沉积的系统误差。

3 结论

(1) 保证其他的工艺参数不变,当纺丝电压为 15 kV 时,重复路径的两根纤维沉积时互相重合,没有发生偏移;随着电压的逐渐增加,纤维沉积时开始发生偏移,并且偏移距离也随纺丝电压的增加而逐渐增加,当电压为 30 kV 时偏移距离为 0.6 mm。

(2) 设定纺丝电压为 25 kV,随着接收距离的增加,纤维的偏移距离逐渐增大,在接收距离为 1 mm 时纤维的偏移量较小,为 0.3 mm;当接收距离增加到 7 mm 时,偏移距离增加到了 1.1 mm,精度极差。

(3) 对于二维平面结构,随着并行纤维设定距离的增大,纤维的沉积误差减小,并最终趋于平稳。当设定间距在 2 mm 以内时,沉积误差较大,均在 10% 以上,并且当间距为 0.5 mm 时,沉积误差达到 100%,沉积误差随着设定距离的增大呈现出快速减小的趋势。当设定距离在 2 mm 及以上时,随着设定间距的增加,沉积误差减小较为缓慢,最终逐渐趋近平稳。

参考文献

- [1] 王隆太. 先进制造技术 [M]. 北京:机械工业出版社,2017:106.
Wang Longtai. Advanced manufacturing technology [M]. Beijing:China Machine Press,2017:106.
- [2] Hecke M, Schomburg W K. Review on micro molding of thermoplastic polymers[J]. Journal of Micromechanics & Microengineering,2003,14(3):R1.
- [3] 孙靖尧,吴大鸣,刘颖,等. 聚合物微纳制造技术 [J]. 橡塑技术与装备,2016,42(10):1-9.
Sun Jingyao, Wu Daming, Liu Ying, et al. Polymer micro-nano manufacturing technology[J]. Plastics Technology and Equipment, 2016,42(10):1-9.
- [4] Frenot A, Chronakis I S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science 2003(8):64-75.
- [5] 芦颖,孙薇薇,朱雪彤,等. 静电纺丝二氧化钛过程中防含钛前驱溶液污染的研究 [J]. 佳木斯大学学报:自然科学版,2018,36(1):80-82.
Lu Ying, Sun Weiwei, Zhu Xueting, et al. Research on preventing pollution of titanium compound precursor solution in the process of preparing titania by the electrospinning method[J]. Journal of Jiamusi University:Natural Science Edition,2018,36(1):80-82.
- [6] Ma X, Zhang L, Tan J, et al. Continuous manufacturing of nanofiber yarn with the assistance of suction wind and rotating collection via needleless melt electrospinning[J]. Journal of Applied Polymer Science,2017, doi:10.1002/app.44820.
- [7] Chen H, Li H, Ma X, et al. Large scaled fabrication of microfibers by air-suction assisted needleless melt electrospinning[J]. Fibers and Polymers 2016,17:576-581.
- [8] Li H, Chen H, Zhong X, et al. Interjet distance in needleless melt differential electrospinning with umbellate nozzles[J]. Journal of Applied Polymer Science,2014,131(15):338-347.
- [9] Li H, Li Y, Yang W, et al. Needleless melt-electrospinning of biodegradable poly(lactic acid) ultrafine fibers for the removal of oil from water[J]. Polymers, doi:10.3390/polym9020003.
- [10] 李小虎. 熔体静电纺丝制备高效过滤微纳膜及其水过滤性能研究 [D]. 北京:北京化工大学,2015.
Li Xiaohu. Preparation of micro / nano filtration membranes by needleless melt electrospinning methods and its application on water filtration properties [D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [11] 刘晓凤,张莉彦,谭晶,等. 熔体电纺聚乳酸可控结构成型工艺初探 [J]. 工程塑料应用,2016,44(5):51-54,90.
Liu Xiaofeng, Zhang Liyan, Tan Jing, et al. Study on Forming process of controlled structure about polylactic acid by melt electrospinning[J]. Engineering Plastics Application,2016, 44(5):51-54,90.
- [12] Reneker D H, Yarin A L, Fong H, et al. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning[J]. Journal of Applied Physics,2000, 87:4531-4547.
- [13] 赵扬,姜佳昕,张恺,等. 基于电纺直写的图案化微纳结构喷印技术 [J]. 光学精密工程,2016(24):2224-2231.
Zhao Yang, Jiang Jiaxin, Zhang Kai, et al. Precision deposition of micro / nano pattern printed by electrohydrodynamic direct-write[J]. Optics and Precision Engineering, 2016(24):2224-2231.
- [14] Brown T D, Dalton P D, Hutmacher D W. Direct writing by way of melt electrospinning[J]. Advanced Materials, 2011(23):5651-5657.
- [15] Haigh J N, Dargaville T R, Dalton P D. Additive manufacturing with polypropylene microfibers[J]. Materials Science & Engineering C:Materials for Biological Applications,2017, 77:883-887.
- [16] Jin C, Thygesen K S. Dynamical image-charge effect in molecular tunnel junctions:Beyond energy level alignment[J]. Physical Review B,2014,89(4):1-8.
- [17] 李好义,刘勇,何雪涛,等. 应用于组织工程支架制备的电纺技术 [J]. 生物工程学报,2012,28(1):15-25.
Li Haoyi, Liu Yong, He Xuetao, et al. Electrospinning technology in tissue engineering scaffolds[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2012,28(1):15-25.