

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 18220051403038

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

无尖端喷头多射流纳米纤维宏量电纺与图案化沉积的研究

Study on the Tip-less Electrospinning of Nanofibers with High Throughput and Their Patterned Deposition

吴 德 志

指导教师姓名: 孙道恒教授

专业名称: 测试计量技术及仪器

论文提交日期: 2009年11月

论文答辩时间: 2009年12月

学位授予日期: 2009年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009年11月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

电纺纳米纤维由于其优异的电学、力学、化学、光学特性和超高比表面积，在过滤、高性能传感器、生物骨架、药物传输与缓释和微纳米器件等领域有非常巨大的应用潜力和广阔市场前景，实现纳米纤维的批量制造是其产业化应用的关键。针对传统静电纺丝产量低下和组合式多针喷头阵列无法高效电纺问题，论文对无尖端喷头多射流纳米纤维宏量电纺技术进行详细的探索研究；针对电纺纳米纤维的无序性，采用两种方法改变收集板附近电场分布来实现纳米纤维图案化沉积（定向或定区域沉积），扩大纤维应用范围。

分析了组合式多针喷头阵列批量电纺纳米纤维的有效性，结果表明，由于针尖电场相互影响，中间针尖难以产生射流，而且电纺纤维直径差异大，无法高效率电纺直径均匀的纤维。

设计加工了无尖端喷头多射流纳米纤维宏量电纺装置并进行了试验研究。以金属滚筒为喷头，滚筒表面薄膜溶液在高压电场下产生大量射流，在收集板上得到纳米纤维，产量 5.2g/h，是传统电纺的 260 倍。研究了泰勒锥（Taylor Cone）运动行为特征，分析了溶液浓度、溶液厚度、电极间距、电压和滚筒直径等参数对纤维产量和质量的影响，优化了宏量电纺过程参数，确定了参数间的依存关系。

基于电液动力学理论，对宏量电纺中溶液波动进行了建模，研究了绝缘介质和漏电介质的波数、特征生长率和稳定条件的影响因素，结果表明增加溶液厚度、降低表面张力系数或增大电压可以提高滚筒表面泰勒锥数量密度，提高纤维产量；漏电介质表面电荷使溶液更易产生波动。利用微电极间距薄膜波动试验验证了分析的正确性。

研究了辅助电压下对称对尖三角形导电收集板改变电场实现纳米纤维的图案化沉积；利用上下两层不同材料（如 PET、硅和铜等）组合而成的收集板自发改变收集板附近电场诱导纳米纤维图案化沉积，并讨论了材料、狭缝宽度和高度等对纳米纤维沉积效果的影响。将该自发改变电场的纳米纤维图案化技术应用于宏量电纺，可以实现宏量电纺纳米纤维的图案化沉积。

关键词：纳米纤维；批量制造；图案化沉积；电液动力学；无尖端电纺

Abstract

Due to their remarkable characteristics of unique properties (optic, chemical and mechanical etc) and high surface surface to volume ratio, electrospun nanofibers will play important roles in future applications in filtering, high-performance sensor, bioscaffold, drug delivery, micro/nano devices and so on. Therefore, massive production of nanofibers is one of the key problems in their industrialization. According to low throughput of traditional electrospinning and inefficiency of multiple spinnerets array, a tip-less electrospinning (TLES) with high throughput is discussed in detail in this dissertation. On the other hand, to the chaotic deposition, two patterned techniques are put forward to change the electric field around collector to expand their application scope.

The high output validity of multiple spinnerets array is analysed. The results show that, due to ineteraction of electric field, the needle tips at the middle array are hard to eject jets and the diameters of nanofibers diverse greatly. Thus, it can not be applied to spin nanofibers with even diameter with high efficiencies.

The setup of tip-less electrospinning of nanofibers is designed and manufactured and experiments are carried out on it. With metallic circular cylinder as emitting electrode, the thin polymer solution on the can issue jets under high electric field intensity. The nanofibers can be obtained on the collector and its throughput is 5.2g/h, which is about 260 times than that from traditional electrospinning. The behaviour characteristics of Taylor cones are explored. The impact of solution concentration, thickness, electrode-to-collector distance, voltage and cylinder diameter on the output and the qualities of nanofibers is discussed in detail and the process parameters are optimized. The relationships between parameters are also determined.

Basing on electrohydrodynamics (EHD), the solution undulation in tip-less electrospinning process is modeled and studied. The factors, which affect wavenumber, characteristic growth rate and stability conditions for perfect dielectrics and leaky dielectrics, is investigated. The analysis results indicate that (I) increasing solution thickness and voltage or decreasing surface tension coefficient can increase the quantity density of Taylor cone on the cylinder surface, and the surface charges in leaky dielectrics make solution easiear to fluctuate. Finally, the experiments of thin

solution between micron-scale electrode is conducted to prove theoretical analysis.

Symmetric triangle shape of conductive collector with the aided potential were used to change electric field to pattern nanofibers. The collector composed of top and down layers with two different materials, which actively change the electric field to induce to pattern nanofibers, is also researched. The influence experiments of materials, gap width and height of top layer on patterned effect is carried out. The latter pattern technique is introduced to TLES process and experimental results indicate that patterned nanofibers can be successfully fabricated with massive production.

Keywords: Massive production; Patterned deposition; Electrohydrodynamics; Nanofiber; Tip-less electrospinning.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

| | |
|--------------------------------------|----|
| 摘 要..... | I |
| Abstract | II |
| 第一章 绪 论 | 1 |
| 1.1 电纺纳米纤维的应用与批量制造技术 | 1 |
| 1.1.1 纳米科技 | 1 |
| 1.1.2 静电纺丝技术 | 2 |
| 1.1.3 电纺纳米纤维的应用 | 3 |
| 1.1.4 国内外批量电纺纳米纤维研究现状 | 8 |
| 1.2 问题的提出与课题来源 | 12 |
| 1.3 本文的研究目标与主要研究内容 | 14 |
| 第二章 无尖端喷头多射流纳米纤维宏量电纺技术 | 16 |
| 2.1 多针阵列批量制造技术 | 16 |
| 2.1.1 试验装置与材料 | 16 |
| 2.1.2 试验结果与讨论 | 17 |
| 2.2 无尖端喷头多射流纳米纤维宏量电纺技术 | 20 |
| 2.2.1 试验方案、设备与材料 | 21 |
| 2.2.2 宏量喷射射流与分析 | 23 |
| 2.2.3 纳米纤维宏量电纺主要影响因素 | 26 |
| 2.3 小结 | 37 |
| 第三章 宏量电纺电液动力学建模、分析与试验研究 | 38 |
| 3.1 模型的建立 | 38 |
| 3.1.1 模型假设 | 38 |
| 3.1.2 电液动力学理论与无量纲化 | 40 |
| 3.2 绝缘介质溶液电液动力学分析 | 45 |
| 3.3 漏电介质溶液电液动力学分析 | 53 |
| 3.4 微间距薄膜溶液波动试验 | 59 |
| 3.4.1 试验方案 | 59 |
| 3.4.2 结果与讨论 | 60 |
| 3.5 小结 | 63 |
| 第四章 纳米纤维图案化沉积 | 64 |
| 4.1 国内外纳米纤维图形化沉积技术 | 64 |
| 4.1.1 高速旋转滚筒收集器 | 64 |
| 4.1.2 带尖边沿的导电圆盘 | 65 |

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| 4.1.3 带绝缘图案的导电收集板 | 65 |
| 4.1.4 导电模板法 | 66 |
| 4.1.5 近场静电纺丝 | 67 |
| 4.2 辅助电压下对称对尖导电收集板图案化沉积纳米纤维 | 67 |
| 4.2.1 试验方案、装置与材料 | 67 |
| 4.2.2 结果与讨论 | 68 |
| 4.3 上下层不同材料组合收集板图案化沉积纳米纤维 | 73 |
| 4.3.1 TP 和 BP 材料对图案化效果的影响 | 74 |
| 4.3.2 狭缝宽度对图案化沉积效果的影响 | 80 |
| 4.3.3 高度对图案化沉积效果的影响 | 81 |
| 4.4 纳米颗粒图案化沉积 | 83 |
| 4.5 纳米纤维图案化沉积仿真 | 86 |
| 4.6 小结 | 89 |
| 第五章 宏量电纺纳米纤维图案化沉积 | 91 |
| 5.1 实验方案 | 91 |
| 5.2 试验结果与讨论 | 92 |
| 5.3 小结 | 95 |
| 第六章 总结与展望 | 97 |
| 6.1 结论 | 97 |
| 6.2 未来工作展望 | 98 |
| 参考文献 | 99 |
| 攻读博士学位期间取得的科研成果 | 105 |
| 致 谢 | 106 |

第一章 绪论

1.1 电纺纳米纤维的应用与批量制造技术

1.1.1 纳米科技

纳米科技是指在1-100nm尺度上研究物质的特性和相互作用以及利用这种特性开发新产品的一门科学技术，是现代科学（混沌物理、量子力学、介观物理、分子学）和现代技术（计算机技术、微电子和扫描隧道显微镜技术）结合的产物。1959年诺贝尔物理学奖获得者Richard P. Feynman在美国物理年会上做了极富预见性的报告^[1]，展示了若从原子和分子水平上操纵和控制小尺寸物质将带来极其巨大潜在应用进而推动经济发展的奇特世界，并预言化学将发展成为根据人们意愿逐个准确放置原子的技术，这是最早关于纳米概念的设想。从二十世纪九十年代开始，纳米科技得到了迅猛的发展，包括美国、日本、英国、俄罗斯和中国等世界主要国家都投入了大量的人力和物力，以期自身在纳米科技领域占有一席之地，成为国家未来经济的主要新生动力。经过20年的发展，纳米技术正在完成从实验室到市场的转化，其商业化应用在全球范围内迅速展开。据世界著名的美国技术研究公司Lux报告分析，2006年，全球纳米技术产品的销售额超过500亿美元，2007年业已达到1464亿美元^[2]。去年Lux还预测，未来几年全球纳米技术市场将持续快速增长，2015年将达到3.1万亿美元^[3]。

纳米科技涵盖三个研究领域：纳米材料、纳米器件、纳米尺度的检测与表征，其中纳米材料的制备和研究是纳米科技的基础^[4]。导致纳米材料产生奇异性能的主要限域效应有比表面效应、小尺寸效应、量子效应、界面效应和宏观量子隧道效应等，这些效应使纳米体系的光、电、热、力和磁等物理性质与常规材料不同，出现许多新奇特性。

纳米材料（纳米团簇和纳米纤维）是功能纳米器件层级组装的理想组成单元，他们克服了传统光刻制造的原理和成本上的限制^[5]。零维的纳米团簇已经取得了巨大的进步，包括从纳米到微米级的排列组装。一维纳米结构（如纳米纤维和纳米管）可以高效传输电子和空穴的最小尺寸，是功能纳米电子和光学结构等

多层组装的理想结构单元（building blocks）。而对于一维纳米结构尽管在未来的纳米电子，纳米光学组成单元以及其他应用领域上有巨大的潜力，但相对进展较为缓慢，近几年才较快发展。本论文将详细讨论一维结构纳米纤维的制造及其操纵。

1.1.2 静电纺丝技术

目前，纳米纤维的主要制造方法有海岛复合纺丝^[6,7]、模板聚合^[8,9]、分子喷丝板纺丝^[10]、原纤化方法^[11,12]及静电纺丝等。海岛复合纺丝工艺工程中需要在碱液或有机溶剂中将岛组分溶才可获得岛组分直径约1 μm 的超细纤维，无法制备一些水溶性或对条件要求非常严格的应用于生物骨架的可降解纤维，而且纤维直径相对较大；1999年日本东京大学Kageyama等^[8]发明模板聚合法制备取向生长直径30-50nm的线性超高分子量聚乙烯纤维，其难点在于如何使溶液或者单体进入并填充纳米孔，产量低，而且由于进孔速率和模板厚度的原因，不能形成连续长纤；分子喷丝板纺丝法可以精确定制所需结构和性能的纤维及纺制超细纤维，但该技术存在分子喷丝板设计制造复杂和制备单根纤维非常困难等缺点；原纤化方法只能得到较短的纤维，而且纤维直径并不均匀。另一方面，连续纳米纤维强度高、刚度好、连贯性好，可以克服了大部分纳米材料（纳米管、纳米棒）由自下而上制备的不连续性导致排列、组装和应用的困难，因此开发连续纳米级纤维引起了科研人员极大的兴趣^[13]。令人欣慰的是，基于电液动力学的静电纺丝技术可以制备连续的聚合物纳米纤维、碳纤维和陶瓷纤维，完全逾越了材料和连续性上的限制，给纳米纤维的应用与制备拓展了新的思路和广阔的发展空间。

静电纺丝技术是1934年Formhals A.发明的^[14]。静电纺丝装置如图1-1所示，包括高压电源、导电收集板、注射泵、带金属针尖的针管和聚合物溶液或熔体。高压电源的正极与针管的金属针头相连接，负极与导电收集板连接并同时接地。针管内有需要电纺的溶液，注射泵推动针管内的溶液连续供液，实现不间断电纺。随着直流电压的不断升高，喷丝头处微滴表面电荷不断增加，使得微滴产生变形，当静电力与微滴的表面张力相等时，微滴形成半角49°的“泰勒锥”^[15]。继续升高电压，电场力克服溶液的表面张力，在泰勒锥的底部拉出一条小射流。带电射流在电场的作用下被拉伸，直径不断变小，在初始的1cm左右射流是直线，为稳定区域，随着溶剂的挥发和电场力的继续拉伸，射流呈现多级螺旋放大的趋势，

出现“鞭动不稳定性”(whipping instability), 甚至有时候出现劈裂(split), 该区域为不稳定区域。最终在导电收集板上得到以无纺布形式存在的直径为微米或者纳米级的无序均匀固态纤维^[16-19]。

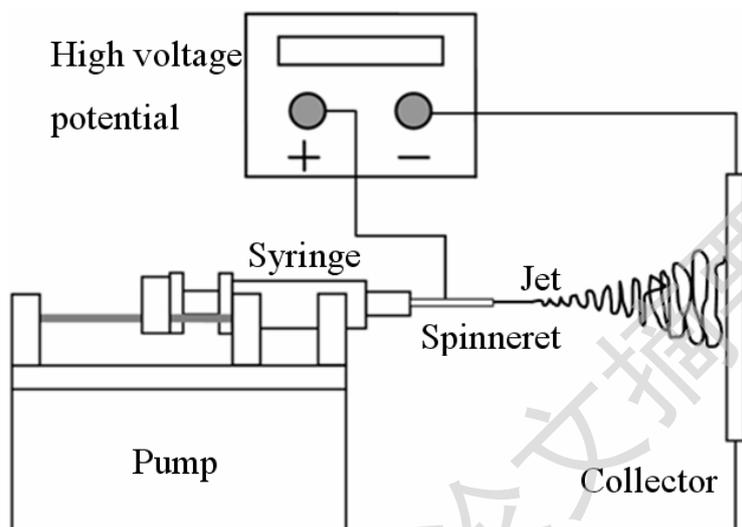


图 1-1 静电纺丝系统示意图

基于电液动力学原理的静电纺丝技术简单直接、成本低、对材料性能无损伤, 所制备的纤维直径可控且连续^[20, 21]等许多优点, 所以当纳米技术踏上历史的舞台时, 静电纺丝技术也开始日益受到世界上包括纺织、医疗、电子、能源、传感器和生物等领域在内的科技人员的重视, 越来越多的研究人员加入到静电纺丝研究的队伍中来, 取得了许多令人可喜的研究成果。从研究角度看, 大多数科研人员主要研究电纺的纳米纤维在生物、过滤、传感器等的应用, 有一些科学家研究纳米纤维的排列与操纵技术、批量制造以及纳米纤维的形成机制与运动行为。从论文的数量上来看, 在短短的十年时间内以静电纺丝为主题检索EI和SCI数据库的研究论文从1999年的寥寥数篇到去年的700多篇(图1-2), 足见其发展之迅猛。电纺纳米纤维应用潜力的不断被挖掘, 市场前景不断拓展, 激励着更多的科研人员继续深入研究静电纺丝技术, 形成良性循环。相信静电纺丝在不久的将来会成为纳米纤维众多工业应用领域的最重要制造技术之一, 推动应用产品性能不断提高与升级。

1.1.3 电纺纳米纤维的应用

由于其具有很高的比表面积, 表面能增大, 极不稳定, 易与其他原子结合,

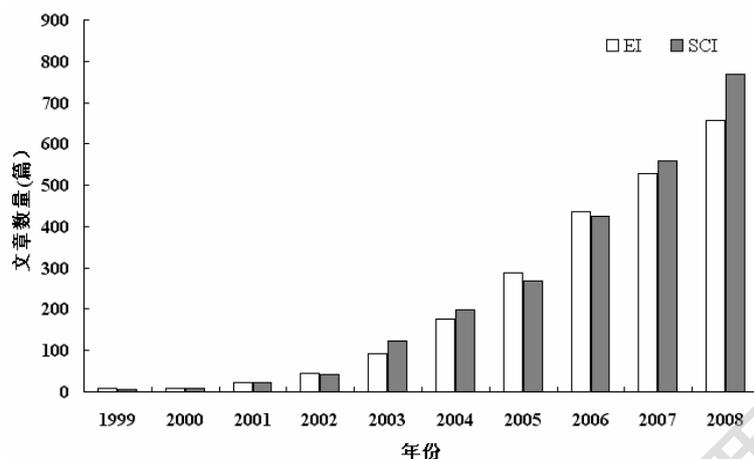


图 1-2 EI 和 SCI 数据库关于静电纺丝论文统计

显出较强的活性，吸附性好，过滤能力强，超强的力学性能、优异的光学、电学和热学性能等^[13]，电纺纳米纤维在过滤^[22]、高性能传感器^[23]、组织骨架^[24, 25]、药物传输与缓释^[26, 27]、创伤敷料^[28]、防护服^[29]、电子^[30]和增强材料等领域有非常广阔的潜在应用价值和巨大的商机。下面针对几个主要的应用做简单的介绍。

(1) 过滤

生物、医药、电子产业的发展要求过滤材料有更高的过滤精度,特别是对微米级颗粒要有很好的过滤效果。过滤材料的三个主要参数是孔隙度、平均孔径和比表面积。过滤材料的孔径必须与颗粒的尺寸相配对。纳米纤维薄膜高效率、捕获能力强、渗透性好、比表面积大、孔隙率高、内部孔隙的连通性好、容易与纳米级的化学物质或功能性物质相结合,很适合用作过滤材料。纤维薄膜的过滤机理主要有拦截效应、惯性作用、扩散沉积和静电沉积^[31]。近年来纳米纤维薄膜在过滤领域的应用引起了研究人员的高度关注^[32-37]。Veleirinho^[34]电纺直径为420nm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纳米纤维毡,其拉伸强度为 2.7 ± 0.2 Mpa,相对伸长率为 $35 \pm 8\%$,无需支撑基体。用于过滤苹果汁,速度比传统的快得多,过滤质量更高,而且经济简单。Aussawasathien^[35]采用电纺直径30~110nm的尼龙6纤维薄膜分离污水中的微米级颗粒。Yun^[36]电纺聚丙烯腈纳米纤维来过滤80nm的氯化钠颗粒。Kim^[37]试验发现,电纺的聚碳酸酯纳米纤维薄膜不但过滤效率高,而且能够消灭99%以上的葡萄球菌和大肠杆菌等,抗菌效果良好。目前市场上已经出现商业化用于石油或者空气过滤的纳米纤维薄膜,如图1-3所示,未来过滤薄膜市场将迅速扩大。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库