近場電紡織技術應用於多個泰勒錐生成與選擇性奈 米纖維沉積

 1,2 2 傅尹坤,連禮智
1. 國立中央大學機械工程工程研究所,臺灣 32001
2. 國立中央大學能源工程研究所,臺灣 32001

摘要: 傳統電紡織與近場電紡織技術中,所應用的電場應同等於或大於液滴的表面張力,將液滴的表面變形和拉伸進而產生 射流液滴表面變形的形狀則稱為泰勒錐(Taylor cone)。本文以近場電紡織技術(Near-Field electrospinning)進行實驗,可以穩定 引發並製備1-3個泰勒錐,泰勒錐半錐角之角度皆介於 68° 到 72° 間,相似於一條射流的近場電紡織的泰勒錐角度。另本文以 有限元素(FEM)進行(COMSOL 4.0)模擬,分析幾何尺寸對電場和纖維沉積的影響。模擬其主要條件為在收集器與針頭間固定 0.5 mm的距離下以針頭加入不同電壓(0.5 KV, 0.8 KV, 1.2 KV)。並以微機電制程之微結構、針頭(直徑400 μm)及針頭與微 結構相對位置的分佈來探討電場與電位的分佈模擬結果。模擬的結果可以用來尋找不同位置的電場,並嘗試了三種做法(1)正 向微結構擺放(2)將微結構180度轉向(3)調整微結構角度(3°),模擬研究其纖維的沉積效應。 模擬結果與實際近場電紡織技術 製作奈米纖維之集中電場效應吻合。

關鍵字:泰勒錐(Taylor cone);近場電紡織(Near-Field electrospinning); 奈米纖維(nanofiber); 微機電(MEMS); 微結構(microstructure)

Analysis of Multiple Taylor Cones and Selective Nanofiber Deposition via Near-Field Electrospinning Technique

Yiin-Kuen Fuh^{1, 2}, Li-Chih Lien^{2*16}

 Department of Mechanical Engineering, National Central University, Jhongli, Taiwan, China, 32001
Graduate Institute of Energy Engineering, National Central University, Jhongli, Taiwan, China, 32001 Email: rock761125@yahoo.com.tw

Abstract: In both conventional electrospinning and NFES (Near-Field Electrospinning) processes, the applied electrical field should be capable of generating forces with equivalent-or-greater-than local surface tension in order to deform and elongate the polymer droplet into a conical shape called a Taylor cone. Experimental results on controlled formation of multiple Taylor cones demonstrate consistent semi-cone angles between 68° to 72°, which are comparable to the original NFES process and irrespective to the number of Taylor cones. In addition, we also report a new method for selectively depositing nanofibers by taking advantage of field enhancement in MEMS (Micro-Electrical Mechanical System) structures and NFES technique. MEMS structure with pyramidal cross-section and hexagonal shapes is used to deposit nanofibers in micron meter range.

Keywords: Taylor Cone; Near-Field Electrospinning; Nanofiber; MEMS; Micro-Structure

引言

電紡織奈米纖維在研究界受到相當大的關注^[1, 2],因為簡單和多功能性的電紡織過程使得奈米纖維有著不同的應用領域,如組織工程、感測器及先進複合材料^[3-5]。本文選用近場電紡織技術 (near-field electrospinning) 做 為模擬的依據,而近場電紡織技術相對于傳統的電紡織技術而言,能應用於較困難實現的情況,相信近場電紡 織技術在特定位置沉積高分子材料的能力,能更符合經濟效益^[6-8]。 到目前為止,聚合物,複合材料,陶瓷纖維已成功應用於電紡織並展示出獨特的化學、電氣和光學性能^[9-11]。一個典型的靜電紡織程式是由注射器泵(Syringe pump)或使用適當之機械壓力使聚合物溶液通過針頭噴絲。 並將高電壓(500-1200V)接於金屬的尖端而收集器則為接地,讓針頭與收集器之間有電場的效應,而收集器其主 要目的是用於收集奈米纖維。高電壓會在針頭形成一個泰勒錐(Taylor cone)和帶電流體噴射的結果。經過朝著 負電極拉伸後會造成不穩定噴射和甩動(whipping)。伴隨著逐步溶劑蒸發,形成聚合物奈米纖維^[12-13]。

相關的兩個主要挑戰於電紡織是: (1)生產奈米纖維具有獨特的幾何特徵(例如,統一口徑,管狀結構 等),(2)允許一定程度的控制奈米纖維選擇性沉積(selective deposition)在基板上。前者已經嘗試用共同旋轉 軸(co-electrospinning)來制出複合管狀(core-and shell tube)結構^[14-15]。至於後者,研究了若干不同的方法在選擇 性沉積上面。例如,修改微結構的形狀和排列,利用一個旋轉軸收集棒,利用電場的集中效應使纖維達到一致 性^[16-18]。電場的方法缺乏通用性,因為它要求的收集圖案基板和應用的選擇線路,須達到一致性。選擇性沉積 奈米纖維嘗試利用帶電環作為一個靜電透鏡(electrostatic lens)^[19]。最後利用距離基板幾公分帶電環圈,纖維將 會達到比原先預期還小的區域(micro-scale spot)。

1 結果與討論

1.1 多根奈米纖維生成技術

傳統電紡織與近場電紡織技術中,所應用的電場應同等於或大於液滴的表面張力,將液滴的表面變形和拉 伸進而產生射流,液滴表面變形的形狀則稱為泰勒維^[6]。在此篇研究中,透過顯微鏡觀察到一到三條的泰勒錐 於連續近場電紡織過程,如圖 3-2(a) – 2-2(c) 所示。此圖的實驗架構為:注射針頭直徑為 400 μm,應用的電 壓為 1.2 kV,針頭到收集器的距離為 1 mm,相對應的電場為 1.2 × 10⁶ V/m。在 Chang 等人^[6]研究中,連 續近場電紡織過程中的泰勒錐半錐角角度為 75°,應用的電壓為 600 V,針頭到收集器的距離為 500 μm,相對 應的電場為 1.2 × 10⁶ V/m,注射針頭直徑為 200 μm。而此篇研究中,單根射流的泰勒錐半錐角角度為 68°, 與文獻[6]比較後,發現泰勒錐半堆角度有些微差異,原因可能為針頭直徑的不同 (400 μm 和 200 μm)所影響。 不過,此些細微的差異與整個近場電紡織制程原理相比是微不足道的。此研究同時展示了兩條與三條的多射流 的泰勒錐和泰勒錐半錐角角度,如圖 3-2(b) 和 3-2(c) 所示。在這兩張圖中,實驗設置條件同一條泰勒錐的實 驗設置,觀察到的泰勒錐半錐角分別為 68° 和 72°。根據實驗顯示,不論泰勒錐有幾個,半錐角角度介於 68° 到 72°間,皆相似於一條射流的近場電紡織的泰勒錐角度。圖 3-2(d)顯示了 3-2(c) 的泰勒錐放大圖。 圖 3-2(e)顯示了沉積於收集器上的單根奈米纖維,直徑約 60 nm,應用的電壓為 800 V,針頭到收集器的距離 為 500 μm,相對應的電場為 1.6 × 10⁶ V/m,與平均直徑 74 ± 9 nm,與 Chang 等人的研究有一致的結果^[6].

1.2 有限元素分析與模擬

1.2.1 2-D模擬

分析微結構對電場和纖維沉積的影響,以有限元素(Finite Element Method)進行(COMSOL 4.0) 2-D模擬。吾 人先以2-D進行模擬,其主要是可以縮短模擬時計算的時間及減少繪圖之設定等。吾人將針頭接於800 V高壓源 並與微結構維持0.5 mm的距離如圖1,而圖2則為微結構電子顯微鏡照,而d1=80 μm,d2=15 μm,d3=3 μm,d4=70 μm. 圖4所示的為針頭與微結構電場與電位分佈的模擬結果。圖4流線所表示的為電場,且流線對應的方向和強 度(流線密度)即是奈米纖維隨電場強度沉積的軌跡。圖4還明確的在微結構上孔周圍附近的標示了電位等位線 (Equial-Potential),可以清楚知道微結構周圍的電位及電場分佈情況。圖5與圖6則是分別將微結構反向與傾斜3° 進行模擬,在針頭加入800 V並與微結構維持0.5 mm的距離的狀況下,其圖5微結構單一孔周圍之電場分佈情況 較為集中,而圖4電場則是平均分佈。



圖1靜電紡織實驗裝置,高壓源、針頭與微結構為實驗主要器材



圖 2 六角錐形微結構正反面 SEM 尺寸圖

(a) 微結構正面圖(插圖為光學顯微鏡影像圖)

(b) 微結構反面圖 (插圖為正反面截面尺寸圖)(d1 = 80, d2 = 15, d3 = 3, d4 = 70 μm) 比例尺為 100 μm



(e) SEM 影像圖顯示了單根的奈米纖維, 直徑約 60 nm (比例尺為 100 nm)



圖 4 2-D 的模擬,將針頭加入 800V 的電壓,模擬針頭與接地之微結構電位及電場分佈的情形



圖 5 2-D 的模擬,將針頭加入 800V 的電壓,模擬針頭與反向微結構的電位及電場分佈之情形



圖 6 2-D 的模擬,將針頭加入 800V 的電壓,模擬針頭與接地傾斜 3 度微結構電位及電場分佈之情形

1.2.2 3-D模擬

分析微結構對電場和纖維沉積的影響,以有限元素(Finite Element Method)進行(COMSOL 4.0)3-D模擬,吾 人進行3-D電場與電位的模擬,主要是表現出微結構多孔陣列對於電場與電位之影響,這也是2-D無法做到的如 圖7。我們將針頭加入800 V並與微結構維持0.5 mm的距離進行模擬,如圖8為針頭與微結構的電場與電位分佈之 模擬結果。上面的流線表示為電場,且流線對應的方向和強度(流線密度)即是奈米纖維隨電場強度沉積的軌 跡。吾人還分別將微結構反向與傾斜3°來進行模擬如圖9與圖10,其圖9電場分佈之情況相較於2-D的結果有明顯 集中之差異;而圖10之模擬比較於2-D的結果大致相同。



圖7 將針頭至微結構的距離h分別在圓心、圓周、以及圓與圓之間分做三條線L1、L2、L3個別進行模擬探討

(a) 整體示意圖 (b) 針對L1、L2、L3x-y平面的示意圖



圖8 3-D針頭與正向微結構的電場流線模擬

(a) y-z方向(b) x-y方向



圖9 3-D針頭與反向之微結構的電場流線模擬

(a) y-z方向 (b) x-y方向



圖10 3-D針頭與傾斜3度之微結構的電場流線模擬

(a)y-z方向(b)x-y方向

1.3 以不同電位進行有限元素分析與模擬

本文將針頭的電壓由500 V升至1200 V分別進行模擬,而L1(微結構孔中心點)上面之電場大小由3.62×10⁵ V/m升為8.67×10⁵ V/m。在L2(微結構孔邊緣)、L3(微結構四孔相鄰之中心點)位置也分別以同樣方式進行 類比,電場大小也分別由1.03×10⁶ V/m升為2.4×10⁶ V/m及6.5×10⁵ V/m升為1.56×10⁶ V/m。由圖12、圖13、圖14分 別代表L1(微結構單一孔中心點)、L2(微結構孔邊緣)、L3(微結構四孔相鄰之中心點)在不同電壓下的比 較,由結果可以發現到不管改變多少電壓其L1、L2、L3的位置在電場的分佈情況下都可以發現到L2有相對其較 高之電場,實驗結果也可以知道在微結構孔邊緣上有較大機會的纖維沉積。



圖 11 針頭加入 500V 電壓與微結構距離 0.5mm



圖 12 針頭加入 800V 電壓與微結構距離 0.5mm



圖 13 為針頭加入 1200V 電壓與微結構距離 0.5mm



圖14為奈米纖維沉積於微結構收集器SEM圖

(a) 通過六角錐形結構增強選擇性沉積,可觀察到奈米纖維沉積集中於六角錐的邊緣
(b) 放大顯示(a) 的邊緣效應
(c) 觀察微結構背面則可觀察出增強選擇性沉積的效應不明顯
(d) 顯示邊緣效應對單根纖維的影響

(e) 放大顯示 (d) 的邊緣效應(比例尺分別為 100, 40, 200, 40 和 40 µm)

2 結論

傳統電紡織與近場電紡織技術中,所應用的電場應同等於或大於液滴的表面張力,將液滴的表面變形和拉 伸進而產生射流,而液滴表面變形的形狀則稱為泰勒錐。根據實驗顯示,不論泰勒錐有幾個半錐角角度都介於 68°到 72°間,皆相似於一條射流的近場電紡織的泰勒錐角度。本文還以有限元素(FEM)進行(COMSOL 4.0)模 擬分析幾何尺寸對電場和纖維沉積的影響,模擬的結果可以用來尋找不同位置的電場。如圖11所示在固定電壓 800 V下圍結構表面的位置L1(微結構孔邊緣),電場: 5.8×10⁵ V/m; L2(微結構孔邊緣),電場: 1.65×10⁶ V/m; L3(微結構四孔相鄰之中心點)電場: 1.04×10⁶ V/m,或以不改變微結構幾何矩形下嘗試了三種方法,(1)正向 微結構擺放,(2)將微結構180度轉向,(3)調整微結構角度(3°)。模擬研究其纖維的沉積效應,比較的結果可知 L2(微結構孔邊緣)的電場較高,故會有較高密度的纖維。

參考文獻

- Ramakrishma S, Fujihara K, TeoW-E, Lim T-C and Ma Z "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", (Singapore: World Scientific), 2005.
- [2] Li D and Xia Y "Electrospinning of nanofibers:reinventing the wheel", Adv. Mater. 2004, 16, 1151-70.
- [3] Li W, Laurencin C T, Caterson E J, Tuan R S and Ho F K [Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering], J. Biomed. Mater. Res. 2002, 60, 613–21.
- [4] Liu H, Kameoka J, Czaplewski D A and Craighead H G "Polymeric nanowire chemical sensor", Nano Lett. 2004, 4, 671-5.
- [5] BergshoefM M and Vancso J "Transparent nanocomposites with ultrathin electrospun nylon-4, 6 fiber reinforcement", Adv. Mater. 1999, 11, 1362–5.
- [6] Chieh Chang, Kevin Limkrailassiri, and Liwei Lin "Continuous near-field electrospinning for large area deposition of orderly nanofiber patterns", APPLIED PHYSICS LETTERS. 2008, 93, 123111.
- [7] Daoheng Sun, Chieh Chang, Sha Li, and Liwei Lin, "Near-Field Electrospinning", Nanoletters. 2006, 6, 839-842.
- [8] Chieh Chang, Van H. Tran, Junbo Wang, Yiin-Kuen Fuh, and Liwei Lin "Direct-Write Piezoelectric Polymeric Nanogenerator with High Energy Conversion Efficiency", Nano Lett. 2010, 10, 726-731.
- [9] MacDiarmid A G. " Electrostatically-generatednanofibers of electronic polymers", Synth. Met. 2001, 119, 27–30.
- [10] Tomczak N, van Hulst N F and Vancso J. "Beaded electrospun fibers for photonic applications", Macromolecules, 2005, 38, 7863-6.
- [11] Wang X, Drew C, Lee S-H, Senecal K J, Kumar J and SamuelsonL A. "Electrospun nanofibers membranes for highly sensitive optical sensors", Nano Lett. 2002, 2, 1273–5.
- [12] Amani Salim, Chulwoo Son and Babak Ziaie, "Selective Nanofiber deposition via electrodynamic focusing", Nanotechnology, 2008, 19, 375303-375311.
- [13] Zhenwen Ding, Amani Salim, and Babak Ziaie. "Selective Nanofiber Deposition through Field-Enhanced Electrospinning", Langmuir, 2009 25(17) 9648–9652.
- [14] Loscertales I G, Barrero A, Marquez M, Spretz R, Velarde-Ortiz R and Larsen G. "Electrically forced coaxial nanojets for one-step hollow nanofibers design", J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 5376–7.
- [15] Sun Z, Zussman E, Yarin A L, Wendorff J H and Greiner A. "Compound core-shell polymer nanofibers by Co- Electrospinning", Adv. Mater. 2003, 15, 1929–32.
- [16] Katta P, Alessandro M, Ramsier R D and Chase G G. "Continuous electrospinning of aligned polymer nanofibers onto a wire drum collector", Nano Lett. 2004, 4, 2215–8.
- [17] Li D, Wang Y and Xia Y. "Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned Arrays", Nano Lett. 2003, 3,1167–71.
- [18] Fennessey S F and Farris R J. "Fabrication of aligned and oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns", Polymer. 2004, 454217–25.

[19] Deitzel J M, Kleinmeyer J D, Hirvonen J K and Beck Tan N C. "Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide)", fibers Polymer. 2001, 42, 8163–70.

【作者簡介】



傅尹坤(1968-),男,助理教授,博士,研究方向:

1. 近進場電紡織技術 (Near-field electrospinning and applications for nanogenerators and nanofluidics) 2. 適應性光學 (Adaptive Optics),學歷經歷:美國加州柏克萊大學 (UC Berkeley)機械工程博士、電機工程碩士,美國普渡大學 (Purdue)航太碩士。擁有兩件美國專利 (polymeric piezoelectric nanogenerator & plastic waveguide slot antenna)及12件臺灣專利 (主要涵蓋壓電工程及金屬成型)。五張臺灣專業工業技師執照 (機械工程、航空工程、冷凍空調、消防工程及交通工程)及專利代理人證照。Email: mikefuh@cc.ncu.edu.tw