

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102409462 A

(43) 申请公布日 2012.04.11

(21) 申请号 201110255577.3

(22) 申请日 2011.08.31

(71) 申请人 青岛大学

地址 266061 山东省青岛市崂山区香港东路
7号青岛大学物理学院

(72) 发明人 龙云泽 郑杰 孙彬 张志华

(74) 专利代理机构 青岛高晓专利事务所 37104

代理人 张世功

(51) Int. Cl.

D02J 1/14 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种将无序微纳米纤维打印成有序排列纤维阵列的方法

(57) 摘要

本发明属于静电纺丝技术领域,涉及一种采用滑移打印技术将静电纺丝制备的无序微纳米纤维打印成有序排列纤维阵列的方法,选用常规的静电纺丝装置,在先制得无序排列微纳米纤维的基础上,将载有无序纤维的收集衬底旋转 180° 后,反压在目标衬底上,使无序排列的微纳米纤维恰好夹在收集衬底和目标衬底之间;再对带有无序排列微纳米纤维的收集衬底施加一个竖直压力使上面的收集衬底和下面的目标衬底之间形成挤压力,并按压住上面的收集衬底且保持目标衬底不动,然而平行滑移收集衬底,使两衬底逐渐分离;最后在目标衬底上得到有序排列的微纳米纤维;其总体操作工艺简便,适用条件宽松,目标衬底范围广,节省能源,打印效果好。

1. 一种将无序微纳米纤维打印成有序排列纤维阵列的方法,其特征在于制备和打印有序排列微纳米纤维时选用常规的静电纺丝装置,在先制得无序排列微纳米纤维的基础上,再用机械压力代替滚筒和框架收集方式对微纳米纤维进行有序化排列,实现微纳米纤维从收集衬底到目标衬底的转移;先将载有无序纤维的收集衬底旋转 180° 后,反压在另一块目标衬底上,使无序排列的微纳米纤维恰好夹在收集衬底和目标衬底之间;再对带有无序排列微纳米纤维的收集衬底施加一个竖直压力使上面的收集衬底和下面的目标衬底之间形成挤压力,并按压住上面的收集衬底且保持目标衬底不动,然而平行滑移收集衬底,使收集衬底和目标衬底逐渐错开至分离;最后在目标衬底上得到有序排列的微纳米纤维。

一种将无序微纳米纤维打印成有序排列纤维阵列的方法

技术领域：

[0001] 本发明属于静电纺丝和微纳米电子器件技术领域，涉及一种用于纳米电子器件和光电器件的有序排列微纳米纤维制备方法，特别是一种采用滑移打印技术将静电纺丝制备的无序微纳米纤维打印成有序排列纤维阵列的方法。

背景技术：

[0002] 制备和组装有序排列的纳米线 / 纤维是目前纳米技术和纳米器件的重要研究方向之一。因为有序排列的微纳米纤维阵列取向性好，与单根纳米线 / 纤维器件相比，更容易实现纳米器件的大规模组装、集成化和实用化；与无序排列的纤维薄膜相比，有序纳米线 / 纤维阵列在力学、电学、光学等方面表现出更优异的性能，在高频场效应晶体管 (ACS Nano 2010 ;4 :5855)、气体传感器 (Sensors and Actuators B2010 ;145 :232)、人工皮肤 (Nature Materials 2010 ;9 :821)、纳米发电机 (Nano Letters 2010 ;10 :3151)、太阳能电池 (Applied Physics Letters2008 ;92 :183107)、光学偏振器件 (中国专利申请号：200810018826.5) 等方面都有广阔的应用前景。目前报道的纳米线 / 纤维组装方法主要有微流体组装 (Science 2001 ;291 :630)、电场 / 磁场辅助组装 (Applied Physics Letters 2000 ;77 :1399、Chemistry of Materials 2005 ;17 :1320)、LB 膜技术 (Nano Letters 2003 ;3 :1255)、气泡膨胀技术 (Nature Nanotechnology 2007 ;2 :372)、滚动 / 接触打印 (Applied Physics Letters2007 ;91 :203104、Nano Letters 2008 ;8 :20) 等。此外，中国专利 (申请号：200910025626.7) 还公开了一种利用静电纺丝纤维作为模板从溶剂中组装一维纳米线阵列的方法。

[0003] 现有的纳米线和纳米纤维的制备方法有很多，例如化学气相沉积、模板法、化学自组装法、静电纺丝等；静电纺丝技术是一种制备微纳米纤维的简单易行的方法，其主要特点是设备简单、易操作、实验成本低且适用于许多不同种类的材料，静电纺丝制备的微纳米纤维直径范围在几个纳米到几个微米之间，纤维产率较高；但是常规的静电纺丝装置制备的微纳米纤维是以无纺布的形式存在的，纤维排列是无序的，这限制了电纺纤维在纳米电子器件和光学器件等某些方面的应用。近年来，研究人员通过改进传统静电纺丝装置，成功提高了电纺微纳米纤维的有序排列程度，已公开的方法有滚筒收集、平行电极或狭缝收集、框架收集、辅助外电场或磁场收集等。例如，专利申请人课题组报道了一种狭缝和台阶收集的方法 (Chinese Physics Letters2008 ;25 :3067)，还提出了一种低压离心静电纺丝方法 (中国专利申请号：201010184068.1) 以及使用复合框架收集技术 (中国专利申请号：201110137420.0) 来制备有序排列的微纳米纤维。这些方法都是通过对实验装置、特别是对电纺纤维收集装置进行改进来提高纤维的有序性，但是也存在一些问题或限制。例如，这些方法需要对收集屏进行预处理或加工，收集的有序纤维的面积比较小，对收集屏的材料有限制，不能随意地大规模地在非导电的柔性或弹性衬底 (玻璃片、塑料片、橡胶膜、纸片等) 上收集有序纤维。

发明内容：

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术存在的缺点,在不改变常规静电纺丝装置的基础上,设计一种能够将无序排列的微纳米纤维转变成有序排列纤维的打印方法,并且扩展目标衬底的适用范围;所采用的滑移打印方法,可大规模地将常规静电纺丝制备的无序微纳米纤维通过接触打印,有选择性地转移到目标衬底上并转变成有序排列的纤维,目标衬底采用硬质硅片和玻璃片,或采用软质塑料片和纸片,有序纤维在目标衬底上的打印位置,以及目标衬底的面积操作可控,利于促进静电纺丝纤维在纳米电子器件,特别是柔性纳米器件方面的应用。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提出的滑移打印制备有序排列微纳米纤维的方法,制备和打印有序排列微纳米纤维时选用常规的静电纺丝装置,在先制得无序排列微纳米纤维的基础上,再用机械压力代替滚筒和框架收集方式对微纳米纤维进行有序化排列,实现微纳米纤维从收集衬底到目标衬底的转移;先将载有无序纤维的收集衬底旋转 180° 后,反压在另一块目标衬底上,使无序排列的微纳米纤维恰好夹在收集衬底和目标衬底之间;再对带有无序排列微纳米纤维的收集衬底施加一个竖直压力使上面的收集衬底和下面的目标衬底之间形成挤压力,并按压住上面的收集衬底且保持目标衬底不动,然而平行滑移收集衬底,使收集衬底和目标衬底逐渐错开至分离;最后在目标衬底上得到有序排列的微纳米纤维。

[0006] 本发明与现有技术,一是将纤维有序转移到各种硬质、软质、导电或绝缘衬底上,拓展了目标衬底的范围;二是不改变常规静电纺丝装置结构,不需要辅助电场或磁场;三是实验装置简单、易于操作;四是适用范围广,多种材料的无序排列微纳米纤维都可通过滑移打印得到有序纤维;五是对纺丝电压、纺液浓度等条件没有直接限制;其总体操作工艺简便,适用条件宽松,目标衬底范围广,节省能源,打印效果好。

附图说明：

[0007] 图 1 为本发明的工作原理结构示意图。

[0008] 图 2 为本发明制备的聚偏氟乙烯 (PVDF) 微纳米纤维的扫描电镜 (SEM) 照片;其中图 2(a) 为收集衬底上无序 PVDF 微纳米纤维的 SEM 照片;图 2(b) 为目标衬底上有序排列 PVDF 纤维的 SEM 照片。

具体实施方式：

[0009] 下面通过实施例并结合附图做进一步说明。

[0010] 本实施例使用常规的静电纺丝装置,所选的纺丝溶液为质量分数为 20% 的聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 溶液,先将 3.1 克 PVDF 颗粒在磁力搅拌下缓慢加入 12.4 克二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 和丙酮 (acetone) 的混合溶液中 (DMSO 和 acetone 的质量比为 1 : 1,各 6.2 克);将混合溶液加热到 40-60°C 磁力搅拌 1 小时,静置半小时,即得质量分数 20% 的 PVDF 静电纺丝前驱体溶液;再将质量分数 20% 的 PVDF 静电纺丝前驱体溶液注入到针尖接有高压电源正极的注射器中,选取水平放置的硅片作为收集衬底 2,高压电源提供的纺丝电压为 10 千伏左右,注射器针尖与收集极平板之间的工作距离为 7-8 厘米,接通电源在室温下进行常规静电纺丝,静电纺丝得到的无序排列微纳米

纤维承接在收集衬底 2 上 ; 纺丝结束, 关闭电源。

[0011] 本实施例将收集有无序排列微纳米纤维 1 的硅片作为的收集衬底 2, 再取一块玻璃片固定在实验平台的水平面上作为目标衬底 5 ; 将载有无序排列微纳米纤维 1 的收集衬底 2 翻转 180° 后倒扣在目标衬底 5 上, 无序排列微纳米纤维 1 恰好夹在上边的收集衬底 2 和下边的目标衬底 5 之间, 上边的收集衬底 2 和下边的目标衬底 5 垂直方向对正 ; 对载有无序排列微纳米纤维的收集衬底 2 施加垂直压力 4, 使两衬底间有效挤压但又不会压断无序排列微纳米纤维 1 ; 同时, 对收集衬底 2 施加缓慢的水平推力 3, 使得两衬底由垂直正对逐步分开至分离 ; 在分离后的目标衬底 5 上得到有序排列微纳米纤维 6 ; 图 2(a) 为收集衬底上无序排列的 PVDF 微纳米纤维的扫描电镜 SEM 照片, 图 2(b) 为目标衬底上通过滑移打印方法得到的有序排列 PVDF 微纳米纤维的 SEM 照片。

[0012] 本实施例除了硬质玻璃片外, 无序 PVDF 纤维还可以通过滑移打印技术有序转移到硬质 SiO₂/Si 或 Si 片、或者软质塑料片和纸片上 ; 除了 PVDF 纤维, 其它材料 (例如聚苯乙烯 (polystyrene, PS) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate), PMMA)) 的电纺无序排列微纳米纤维也可通过滑动打印方法在不同目标衬底上打印成有序排列微纳米纤维。

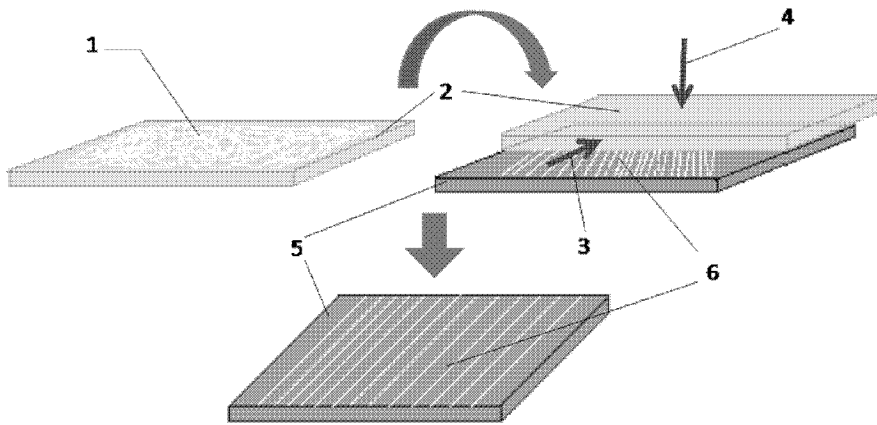


图 1

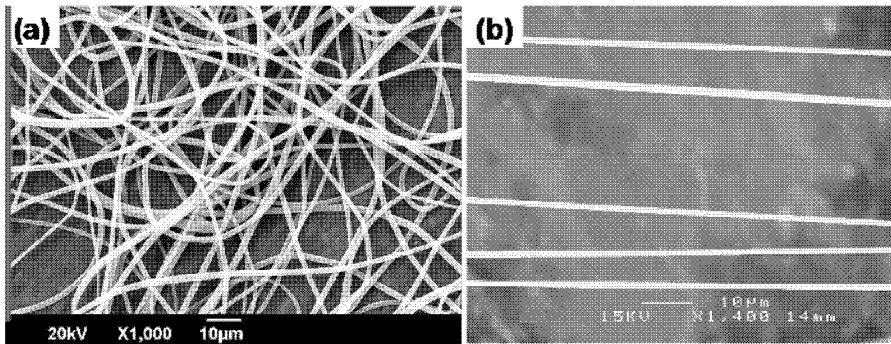


图 2