

本科毕业设计(论文)

题 目	非平接收装置对微纳米纤维打印的影响及其路径
	自动规划
学 院	服装学院
专业班级	18 服装设计与工程(2)
姓 名	<u>祝晶晶</u> 学 号 <u>2018328420062</u>
指导老师	杜磊
,,	
系主任	顾冰菲 学院院长 崔荣荣

2022年 5 月 8 日

浙江理工大学

毕业论文(设计)诚信声明

我谨在此保证:本人所写的毕业论文(设计),凡引用他人的研究成果均已在参考文献或注释中列出。论文(设计)主体均由本人独立完成,没有抄袭、剽窃他人已经发表或未发表的研究成果行为。如出现以上违反知识产权的情况,本人愿意承担相应的责任。

声明人(签名):

年 月 日

摘要

微纳米纤维由于其比表面积大、易于修饰等独特性能,在组织工程支架、药物载体等生物医学领域有着广泛的关注与应用。

在制备微纳米纤维的技术中,静电纺丝技术是有效且应用较为广泛的一种。 静电纺丝,指的是聚合物溶液或熔体在强电场中进行喷射纺丝。在电场作用下, 针头处的聚合物液滴克服表面张力,形成泰勒锥,并从锥尖延展得到纤维细丝, 最终将纤维收集至接收装置。

随着增材制造技术的发展,有科研小组将静电纺丝技术与 3D 打印技术相结合发展了近场直写技术(简称 MEW),该技术借助计算机程序实现接收装置的可控运动,从而绘制出预设计的路径图案。相比聚合物溶液,熔体在纺丝过程中拥有带电量少,射流稳定的特点,更加有利于制备过程中结构的精准调控,因此被认为在微纳米级尺度的场景下拥有良好的应用前景。

尽管,目前若欲实现在平面接收装置上实现高精度的三维结构的微纳米纤维的可控沉积,其技术已相对成熟,但考虑到微纳米纤维的应用领域,即组织工程和生物医学,显然还不够。由于人体原始组织排列成三维结构,通常非平面且具有各向异性的机械性能。生物材料支架与组织之间的机械相似性(结构和性质)能够更有效地促进组织再生。因此,如果能够在非平面表面上实现微纳米纤维的精准可控沉积,就可以使生物组织相关支架的三维微加工成为可能,这既延展了该技术的功能范围,又使微纳米纤维的制备更贴近实际应用场景。

本文旨在探索非平面接收装置的自动路径规划有效方法。首先,为了确保微纳米纤维的稳定可控沉积,设计实验探究熔融近场直写技术制备的微纳米纤维的稳定参数。其次,通过计算机辅助,编写算法实现了非平面接收装置下微纳米纤维打印路径的自动规划。最后,通过分析实验过程和结果,阐明了非平面接收装置对微纳米纤维打印的影响。

关键词:熔体近场直写;微纳米纤维:非平面:自动路径规划

Abstract

Micro and nano fibers, owing to their distinctive characteristics including vast specific surface area and manageable modification, have found numerous applications across biomedical domains, including tissue engineering scaffold and drug delivery systems.

Electrospinning is a highly effective and widely utilized technique for preparing micro and nano fibers. This technique involves the extrusion of either a polymer solution or melt through a strong electric field, leading to the formation of Taylor cones at the tip of a fine needle. The polymer droplets overcome surface tension, resulting in the production of fiber filaments which are subsequently collected by a receiving device.

Additive manufacturing technology has paved the way for melt-electro writing technology (for short MEW) by combining electrospinning and 3D printing techniques. Unlike the polymer solution, the melt presents fewer charges and a stable jet, facilitating accurate structure regulation during preparation. The technology at hand facilitates the orchestrated movement of the receiving device, thereby enabling the creation of pre-designed path patterns. This innovative development shows considerable potential in the field of micro and nano scopes.

The technology for creating high-resolution micro and nano structures on planar surfaces has reached a degree of maturity. However, its application in micro and nano fibers for tissue engineering and biomedicine is limited. Since primary human tissues are three-dimensional structures, they exhibit non-planar geometry and anisotropic mechanical properties. The mechanical similarity between biomaterial scaffolds and tissues can effectively promote tissue regeneration. The implementation of this technology on non-planar surfaces can enable the three-dimensional micromachining of biological tissue-related scaffolds. This will not only enhance the functionality of the technology but also make the preparation of micro and nano fibers more appropriate for practical application scenarios.

The purpose of this thesis is to investigate an effective method for automatic path planning for non-flat receiving devices. The first phase involves designing experiments to explore stable parameters of micro and nano fibers prepared via melt-electro writing technology. The goal is to ensure stable and controllable deposition of the fibers. In the second phase, a computer-aided algorithm is developed

to enable automatic planning of the printing path of micro and nano fibers under a non-flat receiving device. The final phase involves analyzing the experimental process and results to clarify the influence of non-flat receiving devices on micro and nano fiber printing.

Key words: melt-electro writing; micro nano fiber; non-planar; automatic path planning

目录

摘 要

Abstract

第 1	章	绪论	1
	1.1	研究背景	1
	1.2	研究现状	1
		1.2.1 微纳米纤维制备技术的研究现状	2
		1.2.2 熔体近场直写路径规划的研究现状	4
	1.3	研究意义	6
	1.4	研究思路	7
第 2	2章	探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数	8
	2.1	实验方案	8
		2.1.1 接收装置移动速度微纳米纤维打印影响研究	8
		2.1.2 电压和气压对微纳米纤维打印影响研究	8
		2.1.3 实验参照指标	9
	2.2	实验设备	9
	2.3	实验过程	10
	2.4	实验结果及数据分析	11
		2.4.1 接收板移动速度对微纳米纤维沉积影响实验结果	11
		2.4.2 电压及气压对微纳米纤维沉积形貌影响研究	13
	2.5	本章小结	16
第3	章	非平面接收装置下微纳米纤维打印路径自动规划	18
	3.1	研究思路简述	18
	3.2	算法设计	19
		3.2.1 路径模式的选定	19
		3.2.2 打印路径的要求及实现	20
	3.3	本章小结	22
第4	章	基于假设检验法的路径有效性分析	23
	4.1	研究思路概述	23
	4.2	研究过程与研究方法	23
		4.2.1 研究样品获取及样本数据提取	23
		4.2.2 假设检验实验简述	30
	43	研究结果	33

	4.4 本章小结	33
第 5	5章 总结与展望	35
	5.1 总结	29
	5.2 不足与展望	29
参考	ទ 文献	37
致	谢	39

第1章 绪论

1.1 研究背景

微纳米纤维由于其比表面积大、易于修饰等独特性能,在组织工程支架、药物载体等生物医学领域有着广泛的关注与应用。[1]。

静电纺丝是一种可以简便有效制备微米级至纳米级纤维的技术,在静电纺丝过程中,聚合物溶液或熔体在强电场中进行喷射纺丝。

随着增材制造技术(Additive Manufacturing, AM)的发展,有科研小组将静电纺丝技术与 3D 打印技术相结合发展了近场直写技术。近场直写技术最先应用在溶液静电纺丝上,对比溶液近场直写技术,由熔体静电纺丝发展的熔体近场直写技术(Melt-Electro-writing, MEW)^[2]制备过程不使用溶剂,解决了溶剂残留的细胞毒性问题,同时熔体作为纺丝液,带电量少,射流稳定,更加有利于制备纤维的微纳米尺度和结构精准调控。相比聚合物溶液,熔体作为纺丝液,带电量少,射流稳定,更加有利于制备过程中结构的精准调控。该技术借助计算机程序实现接收装置的可控运动,从而绘制出预设计的路径图案。

不同于传统的 3D 生物打印(如熔融沉积建模 FDM),MEW 是连续制备的一个过程,不能快速的开启或关闭喷丝头进出料,否则会破坏泰勒锥的稳态,从而影响纤维成形稳定性。因此,使用传统 3D 打印技术的建模、切片方法输出的 G 代码,对于 MEW 是不合适的。同时,随着打印层数的增高,喷丝头与收集器的距离减小,加之打印材料的低导电率,使得材料表面捕获大量电荷,射流区域发生自发性介电击穿,从而破坏射流稳定,最后影响高分辨率微纳米纤维三维结构的打印。

尽管在平面接收装置上,制备高分辨有序的微纳米三维结构的技术已经较为成熟,但是,考虑到微纳米纤维的应用领域,即组织工程和生物医学,这显然是不够的。由于人体原生组织呈三维结构排列,一般是非扁平的,具有各向异性的力学特性,而生物材料支架和组织之间的机械相似性(结构和性能)能够更有效地促进组织再生。因此,倘若实现在非平面表面上 MEW,可以使生物组织相关支架的三维微加工成为可能,不仅增加了这项技术的功能,而且使得微纳米纤维结构更为贴合生物组织的需求。

1.2 研究现状

近年来,熔体近场直写微纳米支架多用于生物医学领域,特别是组织工程和再生医学,但制备高度有序微纳米支架仍然是一个主要挑战。

结合了 3D 打印原理的熔体近场直写技术可以实现对三维结构的可控沉积,但区别于传统的 3D 打印,MEW 为了稳定泰勒锥状态,不能实现 3D 打印的快速式开关挤出料,它的纺丝过程是个持续性挤出的过程。其次,随着打印层数的增高,喷丝头和打印材料的距离会减小,射流区域将发生自发性介电击穿,从而出现高层结构性缺陷;此外,在非平面收集基质上的打印需要考虑到射流区域电场强度的稳定性问题。

1.2.1 微纳米纤维制备技术的研究现状

1.2.1.1 熔体近场直写技术及其研究进展

微纳米纤维由于其比表面积大、长径比较高、孔隙率高、易与纳米尺寸的活性物质结合以及良好的电学、化学、生物相容性等系列优异性能,使得其在过滤、军用防护服、纳米传感器、伤口敷料、组织工程支架和药物递送等领域得到了广泛的研究和应用。静电纺丝技术是一项简便有效制备微纳米纤维的技术。1934年,Formhals 发明了一种能够利用静电斥力生产高聚物纤维的装置,这是静电纺丝技术制备纤维的开端^[3]。

由于溶液静电纺丝存在有机溶剂毒性、纤维结构无法精准调控、溶剂挥发的环境问题及溶剂回收的成本等问题,阻碍了其进一步的应用和发展。与溶液静电纺丝相比,熔融静电纺丝在纺丝过程不使用溶剂,克服了溶液静电纺丝过程中因溶剂挥发而造成的污染,解决了溶剂回收问题的后顾之忧;对于在室温下无法溶解的聚合物如聚丙烯、聚乙烯等,在合适的温度下熔融后能够纺丝,拓宽了可纺材料的范围;此外,可用于溶液静电纺丝的热塑性聚合物如聚己内酯、聚乳酸等,也能用于熔融后纺丝,提高了纺丝效率及保证了纤维生产过程的绿色环保。

20世纪80年代,熔体静电纺丝技术引起了科研人员的广泛关注。2006年,Dalton等人提出利用聚合物熔体设计和制造的生物相容性支架应用于组织工程和再生医学领域^[4],这在体内和体外研究中都有很大的潜力。从那时起,Hutmacher 团队就广泛地将其转化为实践^[6-8]。与此同时,通常被称为3D打印的AM原理已经进入多个行业领域,包括生物医学领域。2011年,Hutmacher 团队首次使用熔体近场直写进行最简单的方格轨迹纵横堆叠,制备了具有宏观厚度的聚已内酯(PCL)三维支架(如图 1.1),由此可见,熔体近场直写技术是具有

着巨大潜力的增材制造技术[9]。

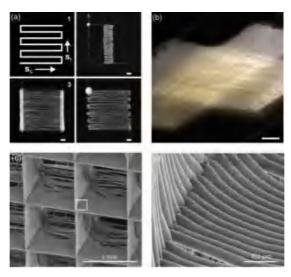


图 1.1 具有宏观厚度的聚己内酯三维支架[9]

2014 年,Brown 等人以连续的方式精确沉积微米尺度的纤维,形成具有可控形态特性的高多孔支架,这不仅定义了静电纺丝研究的一个新领域,还将 MES(Melt Electrospinning)的 3D 打印技术发展了熔体近场直写技术(Melt Electro-writing,简称 MEW)^[10]。MEW 是指通过控制纤维的沉积,将复杂的结构直接沉积在收集板上制造支架的方法。它是通过收集板的移动,使收集板相对于固定的喷丝头移动,从而绘制出由计算机辅助系统发出的所定义图案的指令。一般来说,熔体近场直写装置的构成包括:加热系统、进料系统、高压静电发生系统、纺丝喷头。如图 1.3。因此,MEW 不仅可以实现熔体静电纺丝的优点,还可以通过简单地叠加多层结构来制作具有有序结构的 3D 结构,从而形成更厚的结构。此外,利用芯棒替代平面收集器实现,通过芯棒的旋转、轴线的平移而获得管状结构^[10]。

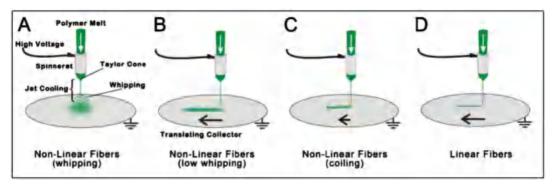


图 1.2 收集器不同移动速度下射流的状态及纤维沉积的形态[10]

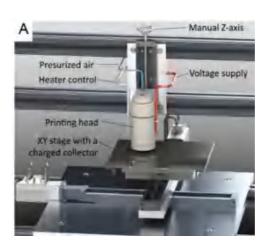


图 1.3 熔体近场直写装置示意图[11]

1.2.1.2 熔体近场直写微纳米纤维的制备工艺

影响熔体近场直写制备微纳米纤维的工艺参数包括环境参数、机械参数、材料参数,环境参数包括作业的室内温湿度,机械参数包括针头大小、加热温度、施加电压的强度、给料的气压大小、收集速度,材料参数包括聚合物材料、聚合物材料的分子量。这些参数的相互作用,将影响沉积的微纳米纤维的丝径及形貌。

Hochleitner等人研究了电压和进料气压对纤维均匀性的影响,观察到不稳定射流所打印的纤维形貌,如短暂的纤维脉冲、较长的纤维脉冲以及较长的珠状缺陷,通过降低进料压力或增加电场强度的方式调整,实现均匀纤维的稳定打印 [12]。Hrynevich等人探讨了喷头的质量流量和收集器速度的变化对于纤维直径的影响,通过改变气压和收集速度获取一个具有不同纤维直径的多模态支架[13]。 贺永等人研究了聚己内酯加热温度、进料压力和收集速度影响纤维直径大小的关系,控制收集器的速度打印能够诱导细胞生长的梯度结构支架[14]。

1.2.2 熔体近场直写路径规划的研究现状

1.2.2.1 3D 打印概述

3D 打印,又名增材制造技术,出现于二十世纪八十年代到九十年代初期的美国,是一种新兴的加工技术。它是通过逐层累积的方法,将材料层层堆积,从无到有制造所需要的实体,因此已经广泛应用于诸多实体产业的设计与制造之中。由于有着制造速度快、消耗材料少等诸多优点,3D 打印技术被不断应用于不同的领域,通过结合诸多其他学科从而形成诸多全新的加工技术。

3D 打印技术的基本原理为: 首先使用三维建模软件制作出目标形状的三维模型,将三维模型储存到 STL 格式的数据文件;然后使用数据处理软件对数据文件进行切片处理,得到若干模型切片层的二维截面轮廓数据;最后根据每一层

切片的截面轮廓数据进行填充,使用填充算法获得扫描路径并生成打印路径的代码[15]。其中路径打印的代码通常是 G 代码, G 代码是传统数控机床广泛使用的一种数控编程代码,其一般格式关键字和参数组成,其中的格式规定根据数控系统制造厂商不同而不同。对于传统 3D 打印,其最核心的环节是数据处理,该环节读取三维模型数据,将三维实体切片分层转换为二维轮廓数据,填充后获得每一层的路径,为后期的增材制造过程提供数据支撑。切片的层数越薄,其最后的模型越接近原始模型,切片层的路径填充算法也有所不同,以满足不同的需求,成型件的精度、表面质量与性能与扫描路径息息相关。

1.2.2.2 3D 打印路径优化研究现状

路径规划是 3D 打印过程中的一个重要环节,在规划路径时要考虑到构成打印路径的各种元素对打印制品产生的影响。首先要考虑到间断点和空程路径对打印结果的影响:在路径间断点位置,由于中断挤出的打印材料会被喷嘴压缩回去,因此下一次挤出时会出现局部填充不均匀的现象;在空程路径位置,打印机的喷嘴要经历抬起、快速定位、下降等过程,这些过程在增加打印时间的同时也降低了打印的质量。其次,应该尽量避免急转弯。喷嘴在急转弯位置需要降低速度,因此过多的急转弯会造成时间浪费与材料的沉积。最后,打印路径应该尽可能的保证填充质量。过填充会在增加材料成本的同时影响打印质量;而欠填充则会获得精度较低的成品,不符合生产要求。

为了提高 3D 打印的打印效率、让 3D 打印更加的适用其他领域等,近年来许多科研小组对 3D 打印技术进行分层算法优化、路径填充优化、打印模式优化等。杨云博提出基于模型边界信息的水凝胶 3D 打印路径优化方法,提出的 POB 算法对比传统路径算法减少了路径阶断点数目,提高了路径整体的连续性,所打印的水凝胶 3D 打印制品质量和精度有所提高。

1.2.2.3 熔体近场直写路径规划研究现状

熔体近场直写技术结合静电纺丝技术与增材制造原理,通过 3D 打印的数控系统来控制 X-Y-Z 轴向,移动平台完成微纳米纤维三维结构的可控沉积。为了使射流保持一个稳定纺丝状态,熔体纺丝的过程中,大多数情况下不允许间断打印,否则需要花费几分钟时间重新稳定一个新的纺丝状态(如图 1.4)[17]。因此,熔体近场直写是个聚合物材料持续性挤出过程。不同于 3D 打印,3D 打印可以通过成熟的 3D 打印切片软件处理三维模型,生成所需要打印路径的 G-代码,为

3D 打印机提供了直接的打印数据。但这些切片软件所生成的打印路径仅仅适用于传统的 3D 打印,并不适用于 MEW 打印的路径,且 MEW 只需要获取三维模型的坐标数据、速度数值即可,不需要其余进料挤出等辅助功能指令。为此,有许多科研小组做了适用于 MEW 打印的路径规划研究。

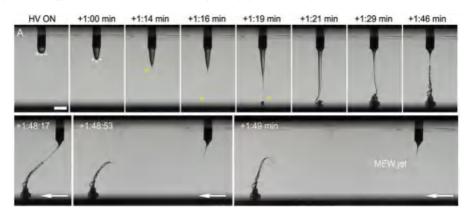


图 1.4 MEW 打印初始射流启动的过程[17]

Paxton 等人利用 MATLAB 设计了接受多用户定义输入值(包括孔径大小、层数、速度等)的纤维铺设路径生成工具,该工具能生成适用于 MEW 的高度受控几何形状路径,生成的路径 G-code 以 TXT 文件形式保存^[18]。McColl 等人探讨了适用 MEW 的管状支架连续直写方法,并开发了基于 Web 的管状支架路径生成程序^[19]。

近年来,熔体近场直写微纳米支架多用于生物医学领域,特别是组织工程和再生医学,但制备高度有序微纳米支架仍然是一个主要挑战。因为在打印高层,材料沉积积累了过量的电荷积累产生排斥现象,从而破坏了支架结构。对此,Wunner等人通过动态调整 Z 轴高度以及加压的方式打印了厚度达至 7 mm 的支架^[20]。众所周知,生物材料支架和组织之间的机械结构和性能的相似性有助于组织再生,由于天然生物组织的结构通常是不平滑的,有关节及曲面等,为了更加贴合组织结构的需要,有人实现了非平面收集基质上进行生物支架打印。Peiffer等人通过建立模型,分析收集器基底导电性和几何形状对电场强度分布的影响,采取随基底表面曲率变化而校正 Z 轴高度的方法,在 45° 楔形结构和接近人体股骨髁表面形状的收集基质上获得了直径均匀的有序三维纤维微结构^[21]。Saha 等人通过电场模拟获取合适的收集器距离及电场强度,对打印路径进行规划,成功地在聚乳酸半球形非平面收集器实现了网格支架打印^[22]。

1.3 研究意义

微纳米纤维由于其比表面积大、易于修饰等独特性能,在组织工程支架、药物载体等生物医学领域有着广泛的关注与应用。

尽管在平面接收装置上,制备高分辨有序的微纳米三维结构的技术已经较为成熟,但是,考虑到微纳米纤维的应用领域,即组织工程和生物医学,这显然是不够的。由于人体原生组织呈三维结构排列,一般是非扁平的,具有各向异性的力学特性,而生物材料支架和组织之间的机械相似性能够更有效地促进组织再生。

因此,倘若在非平面上实现可控的 MEW 过程,可以使生物组织相关支架的 三维微加工成为可能,不仅增加了这项技术的功能,而且使得微纳米纤维结构更 加贴合生物组织结构的需要,从而更好地应用于生物工程和医学领域。

1.4 研究思路

本文以熔体近场直写技术为研究背景,选取熔体近场直写的微纳米纤维打印 技术作为研究方向,探索一种适用于熔体近场直写的自动路径规划方法,实现微 纳米纤维在非平面接收装置上的打印。研究内容主要包括:

- (1) 获取熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数。
- (2) 在非平面接收装置上,对目标三维结构进行路径规划研究。首先,通过电子计算机断层扫描获取收集器表面的 Z 轴位置信息; 其次,通过 Python 将所需打印的二维路径(仅含 X-Y 轴的位置信息)与 Z 轴位置信息相匹配,完整输出包含 X-Y-Z 轴位置信息的代码,并生成相应的路径; 最后,通过实验实现三维结构的打印。
 - (3) 基于(1)(2),明晰非平接收装置对微纳米纤维打印的影响。

第2章 探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数 2.1 实验方案

本章旨在探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数,据此选取变量以及设计实验过程。通过查阅相关文献和预实验可知,在熔体近场直写打印过程中,打印纤维的直径可能受到气压、电压、接收板移动速度等几个参数的影响,并且气压、电压与接收板移动速度将以不同形式影响纤维沉积形貌。

电压和气压主要影响纤维粗细和均匀程度,以直径和多次测量实验中直径的标准差来描述。而接受板移动速度主要影响纤维沉积时的卷曲程度。据此,在实验设计阶段,确定对不同电压和气压下的微纳米纤维以定量研究其直径为主要分析手段,以均值和标准差为主要参照量,分别对纤维粗细和均匀程度进行分析和描述,辅以定性分析。对于接收板移动速度对微纳米纤维制备影响的研究,以定性研究(在显微镜下观测其沉积形态)为主要内容,这是较为合理的。以下将分别具体阐述实验组设置。

2.1.1 接收装置移动速度微纳米纤维打印影响研究

为了保证实验的严谨性,在设置实验组时,设置多个实验组;此外,射流在实验过程中呈现的形态,也可以为判断打印时是否处于稳态提供参考。然而,射流的运动是一个动态的过程,不容易被静态的图片记录。考虑到这一点,计划在实验过程中用摄像机进行录像,以确保收集到泰勒锥以及射流的形态,方便实验结束后进行复看和分析。实验组设置如下:

接收板移动速度对纤维沉积形貌的实验设计 组别 2 7 8 1 5 6 接收板移动速度 100 150 200 250 300 350 400 450 500

表 2.1 接收板移动速度对纤维沉积形貌的实验设计

2.1.2 电压和气压对微纳米纤维打印影响研究

为了减少无效工作量,提高实验效率,实验设计遵循以下思路:第一,在试验设备上进行预实验,通过摄像头观察射流形态,初步确定稳定参数的大致范围。第二,控制变量。通过实验确定某一个影响因子的稳定参数后,不再对其进行变动,直接使用稳定参数进行实验。最终设计实验组见下表:

 电压和气压对纤维直径的影响实验设计

 1.
 组别 1

 2
 组别 2
 组别 3
 组别 4

 2.5
 组别 5

表 2.2 电压和气压对纤维直径的影响实验设计

2.1.3 实验参照指标

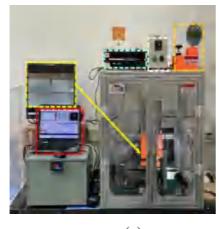
为了有效判断纤维在打印过程中是否处于稳定挤出状态,从而获得制备微纳 米纤维的稳定参数,设置以下参考指标:

- (1) 打印过程中射流的形态。包括泰勒锥是否稳定,给料是否持续均匀等。
- (2) 纤维形态。是否存在明显的纤维脉冲。
- (3) 纤维直径。在打印样品中央划定取样区域。取样区域尽量选取在样品中央部分的目的是:减少起始和结束阶段射流不稳定对实验结果的干扰。在取样区域内,确定 10 个测量点。测量点确定的原则是:均匀分布,随机取样,并保证横向排布和纵向排布的纤维具有一致的取样点数目。测量纤维的直径,取平均值并计算标准差。多次测量,计算平均值的目的是减小实验误差。计算标准差的目的是判断纤维直径是否均匀,从而定量比较其状态稳定程度。

2.2 实验设备

(1) MEW 设备

MEW 设备(图 2.1)。具有程序可控的三轴运动系统,还具有兼具本控和外控的高压电源,可实现不同时间段下不同电压大小的施加。





(a) (b)

图 2.1 程序可控的 MEW 设备

(2) Mach 3 软件

Mach 3 软件。该软件作为 MEW 机器的数控软件,支持一切国际标准 G 代码,具有良好的兼容性和可扩展性。

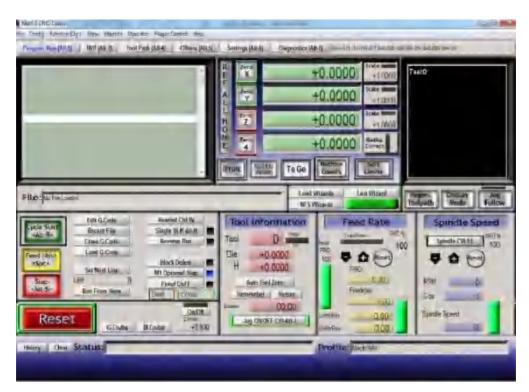


图 2.2 兼容性良好的 Mach 3 软件

2.3 实验过程

(1) 实验准备:

a.将物料装入针筒内,确保针筒气密性性能良好。将物料加热至预设温度, 形成合适的可制备 微纳米纤维的熔融聚合物。

- b.打开并加载 Mach3 软件。
- c.加载实验所需的 G 代码。在正式开始实验前,首先加载一段预设代码,以 便泰勒锥形成稳定的纺丝状态,随后再进行相关实验。
 - (2) 实验操作:
 - a.剪好实验所需的锡纸,将其平整放置在接收板上。
 - b.连接并打开摄像设备,检查设备,保证其运行正常。
- c.对 X-Y-Z 轴数据进行调零。确定路径的原点,将此时的 X-Y-Z 轴数值清零。
- d.按顺序开启气压装置和高压电源,将气压和电压分别调至事先确定的数值。注意气压一旦超过预设气压值,需要关闭阀门,放气后重新开启,不能回调。
- e.点击 Mach3 软件中的"循环开始",同时进行录像。实验过程中随时注意 设备运行情况,如有较严重的漏液或尖端放电情况,应该立即点击"Reset"按 钮停止程序运行,并尽快关闭电源以及气压设备,避免造成安全事故。
- f.实验过程中,每进行一次参数调整,都需重新加载稳定代码,以形成一个稳定的纺丝状态。
 - g.实验结束后,应当及时关闭气压及电源再行取样。
 - h.取得试样使用光学显微镜观测,并使用 eye2 软件观测记录。
 - f.通过 Photoshop 和 Digimezer 软件进行数据测量、记录以及图片绘制。

2.4 实验结果及数据分析

2.4.1 接收板移动速度对微纳米纤维沉积影响实验结果

实验结果显示,当接收板移动速度较低时,(v<350mm/min),纤维呈现出较为严重的卷曲,会以卷曲状的形式沉积在接收板上;随着接收板移动速度增大(v=350min/min),纤维的卷曲程度减小;进一步增大速度,部分纤维的卷曲现象已经消失,以平直的形式沉积在接收板上(v=400mm/min);继续增加接收板的移动速度(v=500mm/min),纤维卷曲的现象完全消失,纤维全部以平直的形式沉积,实现了有序排布。

该现象可以解释为: 当接收板移动速度较慢时,射流撞击到接收板上会受压发生弯曲,进而引起射流不稳定,造成射流旋转或摇摆,沉积在接收板上就会形成卷曲的纤维。 随着移动速度的增大,接收板对射流产生一定的牵引作用,射流的不稳定性会逐渐被抑制,纤维的卷曲现象也会随着消失,随着移动速度的增

大,接收板对射流的牵引作用也会不断增大,因此当射流的不稳定性完全被接收板的牵引作用抑制时,纤维就会以直线的形式沉积在接收板上。

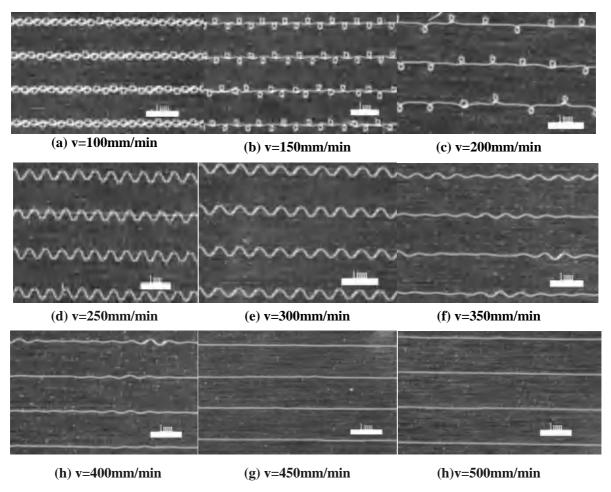


图 2.4.1.1 不同接收板移动速度下纤维在接收板上的沉积形态

实验过程中观察到,接收板的移动速度不仅仅会影响纤维的形貌,还会影响纤维的沉积位置。图 2.4.1.2 显示了不同移动速度时纤维在接收板上的沉积点位置。可以看出,纤维在接收板上的沉积点始终不在针头的正下方,总是会发生一定的偏离。如图 2.4.2 当接收板移动速度为 100mm/min 时,纤维的沉积点偏离针头正下方的距离最小,随着移动速度增大至 500mm/min,纤维在接收板上的沉积点偏离针头正下方的距离最大。由图可知:来自接收板的牵引力和接收板的移动速度有关,移动速度越大,牵引力就越大,纤维在接收板上的沉积点偏离针头正下方的位置就越远。因此,接收装置的移动速度对纤维的沉积位置产生影响。







(i) v=100mm/min

(j) v=300mm/min

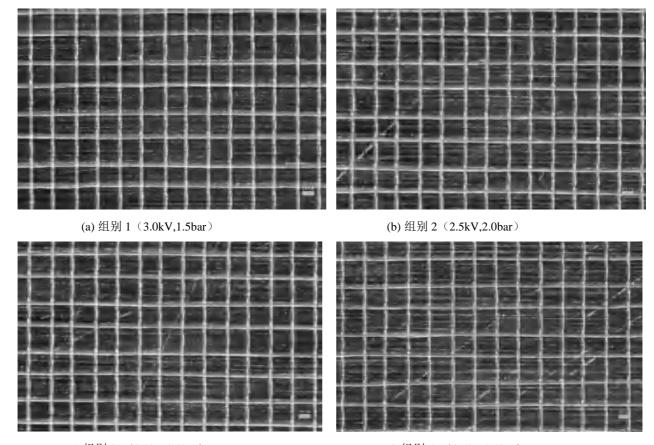
(k) v=500mm/min

图 2.4.1.2 不同速度下纤维在接收板上的沉积点

2.4.2 电压及气压对微纳米纤维沉积形貌影响研究

(1) 实验结果

本研究获取了光学显微镜下,不同参数时的微纳米纤维打印形貌,如下图 2.1.2 (a) - (e) 所示。



(c) 组别 3 (3.0kV,2.0bar)

(d) 组别 4 (3.5kV,2.0bar)

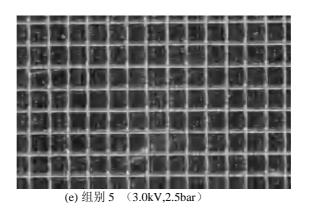


图 2.4.2 不同气压和电压下微纳米纤维的沉积形貌(光学显微镜视野)

(2) 原始实验数据及数据处理

表 2.4.2(A) 工艺参数为 3.0kV,1.5bar 时的纤维直径、均值及标准差

	组别 1 (3.0kV,1.5bar)				
	$d(\mu m)$	SD	min	max	n
1	28.05755396				
2	28.77697842				
3	31.65467626				
4	31.65467626				
5	34.5323741				
6	33.10134409				
7	23.02158273				
8	30.21582734				
9	28.05755396				
10	25.89928058				
Average	29.4972	3.4595	23.022	34.532	10

表 2.4.2(B) 工艺参数为 2.5kV,2.0bar 时的纤维直径、均值及标准差

		组别 2 (2.5kV,2			
	$d(\mu m)$	SD	min	max	n
1	30.14923116				
2	34.16912864				
3	34.67161583				
4	28.6417696				
5	28.13928241				
6	34.67161583				
7	28.14376855				
8	28.64617704				
9	29.14858825				
10	32.1591799				
Average	30.854	2.7835	28.139	34.672	10

表 2.4.2(C) 工艺参数为 3.0kV,2.0bar 时的纤维直径、均值及标准差

组别 3 (3.0kV,2.0bar)

1	d(μm) 35.1508696	SD	min	max	n
2	32.74911028				
3	34.55013593				
4	34.55013593				
5	30.30247379				
6	29.69642431				
7	26.06012746				
8	24.84802851				
9	27.87827589				
10	28.49077197				
Average	30.4276	3.6923	24.848	35.151	10

表 2.4.2(E) 工艺参数为 3.5kV,2.0bar 时的纤维直径、均值及标准差

	组织	别 4 (3.5kV,2.0	Obar)		
	$d(\mu m)$	SD	min	max	n
1	27.58809925				
2	25.53528945				
3	27.97382951				
4	27.36599323				
5	24.92730637				
6	23.71134021				
7	25.54252632				
8	24.92730637				
9	25.53528945				
10	26.15034115				
Average	25.9257	1.3512	23.711	27.974	10

表 2.4.2(F) 工艺参数为 3.0kV,2.5bar 时的纤维直径、均值及标准差

	组别 5 (3.0kV,2.5bar)					
	$d(\mu m)$	SD	min	max	n	
1	31.2766669					
2	33.36625592					
3	33.4356544					
4	33.4356544					
5	31.08589257					
6	33.43051005					
7	32.84400988					
8	26.98060182					
9	29.03323975					
10	31.67236713					
Average	31.6561	2.1865	26.981	33.436	10	

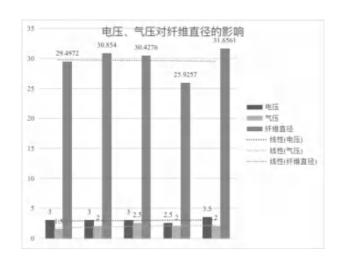


图 2.4.2(g) 五组实验结果下的电压、气压与纤维直径的关系

(3) 实验结论

实验数据显示,当电压维持在 3.0kV 不变,气压分别为 1.5bar,2.0bar,2.5bar 时对应的纤维直径分别是分别是 29.4972 (± 3.4595) μ m,30.4276 (± 3.6923) μ m 和 31.6561 (± 2.1865) μ m;气压维持在 2.0bar 不变,电压分别为 2.5kV,3.0kV 和 3.5kV 时的纤维直径分别是 30.854 (± 2.7835) μ m,30.4276 (± 3.6923) μ m 和 25.9257 (± 1.3512) μ m。

结合纤维形态和实验数据分析,不难得出以下结论:第一,在保证其他参数不变的情况下,改变气压,气压越大,纤维直径越大。第二,保证其他参数不变的情况下,改变电压,电压越大,纤维直径越小。第三,在气压和电压分别为3.5kV,2.0bar 时,从图像上看,纤维排布规整,粗细均匀;从数据上看,此时的标准差最小,可以认为是相对稳定的状态。

结合背景知识和有关文献,对实验结论作如下原因解释:静电场力主要克服的是熔融聚合物的表面张力。只有当静电场力足够大时,熔融聚合物才能够从Taylor 锥中喷出形成射流。随着电压的增大,熔融聚合物表面具有更高的电荷密度,在更高的电场强度下,拉伸越充分。因此,在其他条件不变的情况下,纤维直径随着电压增大而减小。气压的主要作用效果是,将熔融聚合物从针头"挤出",更大的气压意味着挤出量的增加。因此,纤维直径随着气压的增加而增大。

2.5 本章小结

本章的主要内容有:

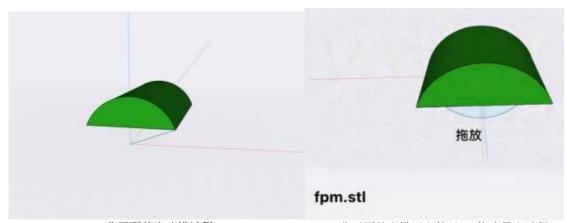
- (1)确定拟探究的影响熔体近场直写制备微纳米纤维参数为气压、电压和 接收板移动速度。
- (2)设计实验,根据各变量影响纤维沉积形貌的不同形式,设计两个实验,研究气压、电压和接收板移动速度对熔体近场直写微纳米纤维沉积的影响。
 - (3) 介绍了实验所需设备,并且简述了实验过程。
- (4)得出实验结论:第一,不改变其他条件的情况下,微纳米纤维沉积的 卷曲程度随接收板移动速度增加而减小,v=500mm/min 时,卷曲现象完全消失。第二,在保证其他参数不变的情况下,改变气压,气压越大,纤维直径越大;保证其他参数不变的情况下,改变电压,电压越大,纤维直径越小;在气压和电压分别为 3.5kV,2.0bar 时相对稳定。
 - (5) 针对实验结论给出了相对合理的分析。

第3章 非平面接收装置下微纳米纤维打印路径自动规划

3.1 研究思路简述

(1) 非平面基底的构建

在确定非平面基质的几何形态后,使用 3D Max 软件建模,生成 stl 格式文件,并通过传统 3D 打印技术打印出所需非平面基质。图 3.1.1(a)-(c)描述了基底建模和渲染的过程。



(a) 非平面基底建模过程

(b) 非平面基底模型文件以 stl 格式导出过程



(c) 非平面基底在 3D Max 软件中呈现

图 3.1.1 非平面基底的构建流程

(2) 非平面基底位置信息的确定与匹配

本研究采用电子计算机断层扫描(CT)(或其他类似软件)获取非平面接收器表面的 Z 轴位置信息,通过 Python 程序设计,将所需打印的二维路径(仅含 X-Y 轴的位置信息)与 Z 轴位置信息相匹配,完整输出包含 X-Y-Z 轴位置信息。

(3) 路径规划的实现

本研究采用 Python 进行路径规划,以交叉阴影模式为路径执行方式,设计路径长度(即样品总长)、横向纤维间距、纵向纤维间距、打印层数、直线速度以及拐角速度,将该算法以函数形式定义,并进行封装,让参数的修改实现对函数的直接调用,即用户不需要知道函数内部如何运作,只需要在外部直接修改相应的函数变量便可实现不同层数、不同纤维间距、不同样品大小的 G 代码路径,生成的 G 代码以 txt 文件形式保存,该文件可直接输入 MEW 的数控软件系统,实现所需要的支架打印。

(4) 路径预览的实现

路径规划初步成型后,通过 Repetier-Hos3D 软件进行路径预览。该软件还可实现 G 代码文本的修改与增添。预览的路径如图 3.1.2(c)-(d)。

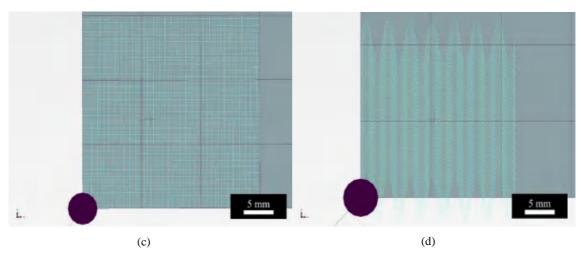


图 3.1.2 通过 Repetier-Hos3D 软件实现的路径预览

3.2 算法设计

3.2.1 路径模式的选定

对于熔体近场直写而言,传统的 3D 打印路径规划算法并不可行。熔体近场直写制备纤维是一个连续的过程,不允许快速开启或关闭喷丝头进出料,否则会破坏泰勒锥的稳态,从而影响纤维成形稳定性。而传统 3D 打印路径规划方法现存最大的弊病之一就是频繁开关喷丝头实现原料的挤出或停止挤出,由此衍生的问题是,影响了打印实体的质量和打印效率。这对于熔体近场直写,尤其是微纳米尺度的熔体近场直写而言,更是致命的缺陷。

综上所述, 若要实现非平平面上微纳米纤维稳定可控沉积, 需要规划一种新

的算法。本研究举例典型的交叉阴影模式为路径规划算法,采用 Python 进行路径规划,以交叉阴影模式为路径执行方式,设计路径长度(即样品总长)、横向纤维间距、纵向纤维间距、打印层数、直线速度以及拐角速度,将该算法以函数形式定义,并进行封装,让参数的修改实现对函数的直接调用,即用户不需要知道函数内部如何运作,只需要在外部直接修改相应的函数变量便可实现不同层数、不同纤维间距、不同样品大小的 G 代码路径,生成的 G 代码以 txt 文件形式保存,该文件可直接输入 MEW 的数控软件系统,实现所需要的支架打印(如图3.2)。

3.2.2 打印路径的要求及实现

受非平面基底自身几何结构的影响。对于单层纤维的沉积,在平面接收装置上,固定的打印间隔很容易实现。只要对 x-y 轴轴向长度进行均等分割,就能够实现微纳米纤维的均匀排布。在非平面接收装置上,以本研究所用的类半圆柱体为例,轴向间距等分并不能保证弧长等分,从而无法实现纤维的均匀排布。若要实现曲面上的弧长等分,需要将平面直角坐标系中收集到的点坐标数据转化成极坐标形式,通过对圆心角的等分实现弧长的均匀分割。若以拟定间隔均分弦长,实际纤维间的距离将大于原定值。故交叉阴影模式的路径对算法提出以下两点要求:第一,在路径交叠点作曲面的切平面,将相互交叠的两条路径沿法向投影至切平面上,则它们的投影必然正交。第二,相邻且互不相交的两条路径之间,沿曲面表面计算间隔,其间隔必然等于欲实现的打印间距。本研究设置的间距为500μm。

据此,通过以下思路实现路径规划。

首先,建立笛卡尔坐标系。以异形接收器的剖面为 xoy 平面,以圆弧所在的横截面为 yoz 平面,建立空间直角坐标系。找出圆弧所在的圆的圆心 O,则它到圆弧上任意点的距离都相等。公式章 1 节 1 在 $y=y_0$ 处取截平面,如图所示,其中 O 为坐标原点:

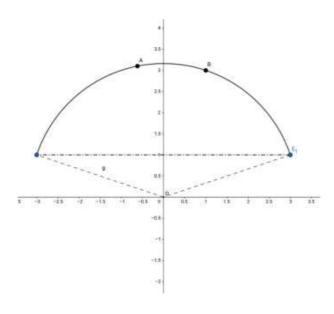


图3.2.2.1 路径在xoz平面坐标系下的示意图

AOB是半径为R的圆上的一段弧,它的参平面方程为:

$$\begin{cases} x = R\cos\theta \\ z = R\sin\theta \end{cases}$$
 (3.2.2.2)

放电现象对实验产生干扰,最终确定的范围是 $\theta' \in \left(\frac{\pi}{2} - \frac{n_0}{4}, \frac{\pi}{2} + \frac{n_0}{4}\right)$

又根据弧长公式

$$l = \alpha R \tag{3.2.2.3}$$

计算得 θ' 对应的弧长

$$l_0 = \frac{n_0 R}{2} \tag{3.2.2.4}$$

在间隔 $500 \mu m$ 的情况下有分割份数 c, c 可以通过 3.2.2.4 式计算得到:

分割份数 =
$$\frac{$$
 弧长 $}{$ 針錐间隔 $}=\frac{I_{0}}{500}$ (3.2.2.5)

联立 3.2.2.3 和 3.2.2.4,有 $c = \frac{n_0 R}{1000}$, 当分割至 i 份时,对应的角度:

$$\theta_i = \frac{2\pi - n_0}{4} + \frac{n_0 i}{2c}, (i = 1, 2, 3, ..., c - 1)$$
(3.2.2.6)

联立 3.2.2.4 和 3.2.2.5, 有:

$$\theta_i = \frac{2\pi - n_0}{4} + \frac{500i}{R}, (i = 1, 2, 3, ..., c - 1)$$
 (3.2.2.7)

根据 3.2.2.1 式,可以得到所有分割点的坐标

$$(R\cos(\frac{2\pi-n_0}{4}+\frac{500i}{R}), y_0, R\sin(\frac{2\pi-n_0}{4}+\frac{500i}{R}))$$
, $\sharp = 1, 2, 3, ..., c-1$

图 3.2.2.8(a)是对坐标平面的补充说明,图 3.2.2.8(b)是对本过程效果的模拟。

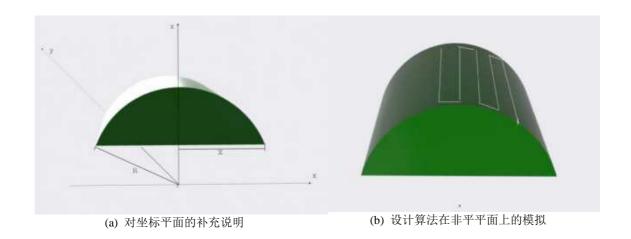


图 3.2.2.8 非平接收装置下路径设计的原理及实现

3.3 本章小结

本章主要内容有:

- (1) 在确定非平面基质的几何形态后,使用 3D Max 软件建模,生成 stl 格式文件,对非平面接收装置进行构建。
- (2)对微纳米纤维打印路径规划的研究思路的简述,包括非平面基底位置信息的确定与匹配,如何进行路径的预览和规划等。
- (3) 对路径规划的具体步骤进行说明,阐释了交叉阴影算法下路径规划的要求。
 - (4)简要解释了非平接收装置的路径规划和平面接收装置的规划有何不同。

第4章基于假设检验法的路径有效性分析

4.1 研究思路概述

本研究的目的是,通过检验打印精度,从而对算法的有效性进行分析。首先,将规划的路径通过熔体近场直写实现,获取打印后的实物样本。

对于传统 3D 打印,其最核心的环节是数据处理,该环节读取三维模型数据,将三维实体切片分层转换为二维轮廓数据,填充后获得每一层的路径,为后期的增材制造过程提供数据支撑;与传统算法不同,本算法编写的是连续的针头移动路径,核心是解决纤维间距离不均等分割的问题;并且,纤维间隔的理论值是确定的,这能给检验工作提供极大的便利。因此,本研究选择纤维实际间隔为样本,并将其分为横向和纵向两类进行统计,并对统计结果进行分析。统计分析采用的主要方法是假设检验法。本章将对检验方法的选择、检验过程以及检验结果给出阐释。

4.2 研究过程与研究方法

4.2.1 研究样品获取及样本数据提取

在第二章,通过实验,获得了微纳米纤维稳定沉积时的工艺参数,本章将直接使用探究得到的参数进行实验。

本实验控制打印速度 800mm/min,控制接收距离为 4cm,设置打印间隔为 500 微米,打印层数为单层,实现规划路径的打印。打印过程如图 4.2.1.1 (a),4.2.1.1 (b) 是打印结果实物图,4.2.1.1 (c)和 (d)是在光学显微镜视野下的样品纤维排布图。

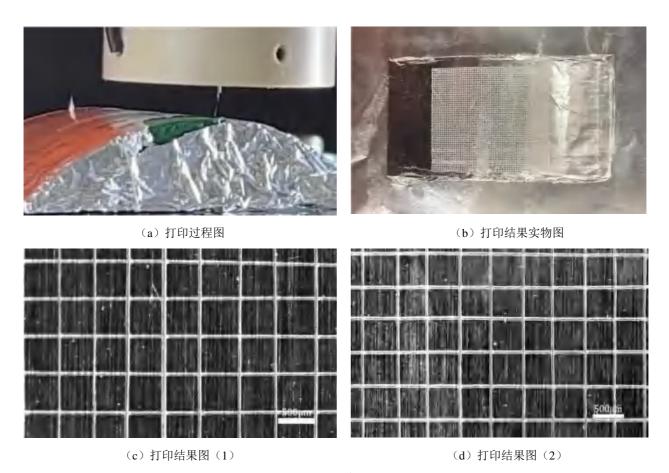


图 4.2.1.1 研究样品的获取

实验后得到图 4.2.1.2 (a)。为了提高数据采集效率,本研究基于计算机视觉技术编写一套自适应算法对所得样品图像进行处理。以图像 (a) 为例,使用算法对图片进行处理为研究工作提供了极大便利,并且能够在短时间内取得多组数据,提高实验效率,增加实验可信度。

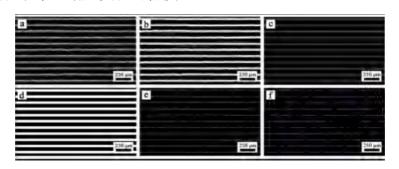


图 4.2.1.2 对所得样品图像进行处理的流程

4.2.1.1 纤维与背景分离的实现

处理的第一步是,通过阈值分割算法,将纤维从背景中进行分离。分离效果参见图 b。阈值分割法,又称大津法或 Otsu 算法,由大津展之于 20 世纪 70

年代提出,目的是确定将图像分成黑白两个部分的阈值。

它的原理如下:

- (1) 假设一副灰度图有 L个灰度级,即 [1,2,3,...L],灰度级为 i 的像素点有 n_i 个,那么总的像素点个数 $N=n_1+n_2+...+n_l$ 。那么一个像素点灰度级为 i 的概率为: $p_i=\frac{n_i}{N}\bigg(p_i>0,\sum_{i=1}^Lp_i=1\bigg)$ 。
- (2)现在假设通过一个灰度级 k 将这些像素点划分为两类 C_0 和 C_1 , [1,2,...k] 是 C_0 ,二值化为 0。 [k+1,k+2,...L] 是 C_1 ,二值化为 255。 Otsu 算法就是自动的找到这个算法认为的最优的阈值 k 。
- (3) 和 C_1 两类,每一类出现的概率以及各类的平均灰度级分别由下面的式子给出:

$$\begin{split} & \omega_0 = P_r(C_0) = C_0 \\ & \sharp \text{出现的概率} = \sum_{i=1}^k p_i = \omega(k) \\ & \omega_1 = P_r(C_1) = C_1 \\ & \sharp \text{出现的概率} = \sum_{i=k+1}^L p_i = 1 - \omega(k) \\ & \mu_0 = \sum_{i=1}^k i^* P_r(i \mid C_0) = \sum_{i=1}^K i^* \frac{p_i}{\omega_0} = C_0 \\ & \sharp \text{的平均灰度级} = \frac{\mu(k)}{\omega(k)} \\ & \mu_1 = \sum_{i=k+1}^L i^* P_r(i \mid C_1) = \sum_{i=k+1}^L i^* \frac{p_i}{\omega_1} = C_1 \\ & \sharp \text{的平均灰度级} = \frac{\mu_T - \mu(k)}{1 - \omega(k)} \end{split}$$

其中:

$$\mu(k) = \sum_{i=1}^{k} i^* p_i$$
, 是 1 到 k 的平均灰度级。

$$\mu_T = \sum_{i=1}^{L} i * p_i$$
,是整幅图的平均灰度级。

(4) 容易验证:

$$\omega_0 \mu_0 + \omega_1 \mu_1 = \mu_T, \omega_0 + \omega_1 = 1$$

(5) C_0 和 C_1 各自的类内方差如下:

$$\sigma_0^2 = \sum_{i=1}^k (i - \mu_0)^2 P_r(i \mid C_0) = \sum_{i=1}^k (i - \mu_0)^2 \frac{p_i}{\omega_0}$$

$$\sigma_1^2 = \sum_{i=k+1}^{L} (i - \mu_1)^2 P_r(i \mid C_1) = \sum_{i=k+1}^{L} (i - \mu_1)^2 \frac{p_i}{\omega_1}$$

(6) 所以整幅图片的类内方差,两个类的类间方差,图片的总方差,分别如下:

$$\sigma_W^2 =$$
整幅图片的类内方差 = $\omega_0 \sigma_0^2 + \omega_1 \sigma_1^2$

$$\sigma_B^2 =$$
 两个类的类间方差 = $\omega_0 (\mu_0 - \mu_T)^2 + \omega_1 (\mu_1 - \mu_T)^2$

根据(4)中两个等式,可以将 σ_R^2 化简为 $\omega_0\omega_1(\mu_1-\mu_0)^2$

$$\sigma_T^2 =$$
图片的总方差 = $\sum_{i=k+1}^k (i - \mu_T)^2 p_i$

因为 σ_T^2 与k 无关, σ_W^2 是二阶统计(类方差),而 σ_B^2 是一阶统计(类均值),所以 σ_B^2 ,即类间方差是最简单的判断k 选取好坏的评判标准。所以阈值分割法遍历k,最后选取使 σ_B^2 最大的k 作为阈值。

作为常用的图像二值化处理算法,阈值分割法的使用的是聚类的思想。对于 双峰图像,把图像的灰度像素按灰度级分成两类,使得两类之间的灰度值差异最 大,也就是类间方差最大。实现最大化类间方差同时就实现了类内方差最小化。

阈值分割法具有计算简单,不受图像亮度和对比度的影响等优点。算法的类间方差最大化思想,意味着二值化时的错分概率最小,因此也被认为是图像分割中阈值选取的最佳算法。

4.2.1.2 纤维边缘线提取

第二步是提取纤维的边缘线(参见图 c)利用阈值分割将图像二值化后,纤维边缘在图像上呈离散分布,而纤维边缘线则是连续的。因此,需要通过一种算法,从离散的点中找出分离出直线。

霍夫变换是是一种常用的从图像中分离出几何形状的算法。它通过在一个参数空间中计算累计结果的局部最大值得到具有某种特征的几何形状。最基本的霍夫变换就是从二值化图像中检测直线,也是本研究采用的手法。

霍夫变换的原理如下:

在图像x-y坐标空间中,经过点 (x_i,y_i) 的直线表示为:

$$y_i = ax_i + b (4.2.1.2.1)$$

其中,参数 a 为斜率, b 为截矩。

通过点 (x_i, y_i) 的直线有无数条,且对应于不同的a和b值。

如果将 x_i 和 y_i 视为常数,而将原本的参数a和b看作变量,则式子(4.2.1.1)可以表示为:

$$b = -x_i a + y_i (4.2.1.2.2)$$

这样就变换到了参数平面 a-b。这个变换就是直角坐标中对于 (x_i,y_i) 点的霍夫变换。该直线是图像坐标空间中的点 (x_i,y_i) 在参数空间的唯一方程。考虑到图像坐标空间中的另一个点 (x_j,y_j) ,它在参数空间中也有相应的一条直线,表示为:

$$b = -x_i a + y_i (4.2.1.2.3)$$

这条直线与点 (x_i, y_i) 在参数空间的直线相交于一点 (a_0, b_0) ,如图 4.2.1.2.4 所示:

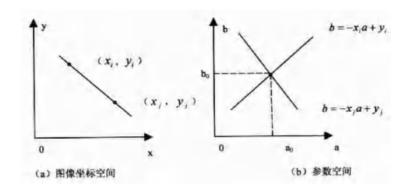


图 4.2.1.2.4 霍夫变换示意图

图像坐标空间中,点 (x_i,y_i) 和点 (x_j,y_j) 确定了一条直线。某个点在这条直线上的充要条件是,它由在参数空间上对应的直线 11 与点 (x_i,y_i) 和点 (x_j,y_j) 对应的直线 12、13 相交于公共点点 (a_0,b_0) ,而 a_0 、 b_0 就是图像坐标空间中点 (x_i,y_i) 和点 (x_j,y_j) 所确定的直线的参数。

因此,在参数空间相交于同一点的所有直线,在图像坐标空间都有共线的点

与之对应。根据这个特性,给定图像坐标空间的一些边缘点,就可以通过霍夫变换确定连接这些点的直线方程。

霍夫变换通过坐标系间的空间变换,从而实现了把检测形状的问题转化为可量化的统计学问题,具有抗干扰能力强的优点。但是,霍夫变换的时空复杂度高,并且在变换过程中只保留了方向信息而丢失了线段长度的信息,因此也具有一定的局限性,实际运用过程中需要结合研究条件和研究目的统筹考虑。

4.2.1.3 获得纤维中心线

在对纤维间距进行测量时,应当测量的是一根纤维中心线到下一根纤维中心 线之间的距离。在找到纤维边缘线之后,需要通过一些手段获取纤维的中心线, 这样才能进行后续测量工作。

获取纤维中心线的基本思路是,首先,通过膨胀算法,将纤维的两根边缘线连通成一个区域(图 d)。膨胀算法表达式如下:

设 $F = \{f_{ij}\}$ 为输入图像, $G = \{g_{ij}\}$ 为输出图像,对所有的i, j,当 f_{ij} 为 0 像素时, g_{ii} 由下式确定:

$$g_{ij} = \begin{cases} 1, & f_{ij}$$
的8邻域全部为0-像素 0, 其他 (4.2.1.3.1)

其次,通过细化算法获得骨架,最终得到的"骨架"即为纤维中心线。此过程也称为骨架抽取。

图像的细化,也称为腐蚀。它的原理是,在保持原图像拓扑结构的情况下, 尽可能快地抽出一个单像素宽的骨架。对所有的 i,j ,当 $^{f_{ij}}$ 为 1-像素时, $^{g_{ij}}$ 由下式确定:

$$g_{ij} = \begin{cases} 1, & f_{ij}$$
的8邻域全部为1-像素 0, 其他 (4.2.1.3.2)

以细化或腐蚀为例,说明算法的具体流程。假设区域内有一点 p1=1,为黑点。

如果同时满足以下条件,则删除 P1,即令 p1=0:

- (1) P1 周围的 8 个点中, 白点个数介于 2 至 6 间, 即 2≤N (P1)≤6:
- (2) N (P1)=P2+P3+P4+P5+P6+P7+P8+P9;这一步是为了排除孤立点和内部

点:

- (3) P1 是以 P2,P3,…, P9 为序时这些点的值从 0 到 1 变化的次数;
- (4) 对所有边界点都进行检验,将所有标记了的点除去:继续向下删除,即满足 P2* P4* P8=0 或者 Z(P2)!=1;继续向右删除,即满足 P2* P4* P6=0 或者 Z(P4)!=1;继续向左删除,即满足 P6* P8* P2=0 或者 Z(P8)!=1;继续向上删除,即满足 P6* P4* P8=0 或者 Z(P6)!=1。
 - (5) 对图像中的每个点重复此步骤,直到所有的点都不可删除为止。

膨胀和细化算法实现了:通过物体和结构元素相互作用的运算,得到物体更本质的形态。它利用形态学的基本运算,对图象进行观察和处理,从而达到改善图象质量的目的,具有良好的应用前景。

4.2.1.4 测量

在获取纤维中心线后,每隔 50px 依次计算两根相邻中心线之间的垂线段长度(参见图 f),即可获得若干组实际纤维间隔的数据组。数据记录如下:

		数据的统计值		
			个案号	值
		1	3	556.48
		2	10	549.10
	最大值	3	8	517.78
		4	2	498.09
横向间隔		5	6	497.94
供刊刊幣		1	15	450.81
		2	11	450.81
	最小值	3	5	463.73
		4	13	466.91
		5	18	468.93
		1	3	551.77
		2	16	544.08
	最大值	3	13	526.23
		4	10	525.69
纵向间隔		5	19	511.68
3八 [4] [4] [4]		1	18	459.57
		2	11	459.95
	最小值	3	5	473.13
		4	9	475.47
		5	1	482.09

表 4.2.1.4 数据的统计值

4.2.2 假设检验实验简述

由于各种因素影响,抽样实验存在误差,误差可能会对结果产生扰动,从而使得研究者无法辨别样本之间、样本与总体的差异到底是由于抽样引起的,还是由于本质差别造成的,从而可能将抽样引起的随机误差误判为系统性差别,进而做出错误的判断,得出错误的结论。本研究中,对有效性进行检验的基本思想是,将实测值与理论值进行比较,通过二者间的关系来判断。因此,误差扰动将极大影响实验结论。为了解决这一问题,本研究采用假设检验的办法。

假设检验,又称统计假设检验,是用来判断差异是由抽样误差引起还是其他 因素造成的一种统计推断方法。显著性检验是假设检验中常用的方法,也是一种 基本的统计推断形式。它的原理是,先对总体的特征做出预判,然后通过抽样研 究,推断此假设应该被拒绝还是被接受。

假设检验的主要步骤有:

第一,提出检验假设。检验假设,又称无效假设,记 H0; 另外,还有备择假设,即拒绝零假设后应当接受的假设,符号是 H1。其中,H0 假设代表样本与总体或样本与样本间的差异是由抽样误差引起的(它们不存在统计学意义上的显著差异),H1 假设代表样本与总体或样本与样本间存在本质差异。预先设定的检验水准为 0.05; 该值表示假设成立但被错误地拒绝的概率,也就是说,通常给定百分之九十五的置信区间,这个区间大约等于平均值上下各两个标准差的范围之内。

第二,选定统计方法。通常需要根据实验的目的、统计量的类型和特点选择检验方法。本研究的目的是,检验数据均值与期望值之间是否存在显著差异,由此,本研究将采用单变量 t 检验。t 检验需要满足的前提有:第一,样本含量较小;第二,总体标准差未知;第三,服从或近似于服从正态分布。如果数据不满足正态分布,将采用秩和检验。

以下给出数据的特征和正态性检验结果。通过对数据的正态性检验,所取数据正态性显著,符合 t 检验的条件,并在后文给出两组数据的似然函数。接着,对数据进行单样本 t 检验,获得数据。

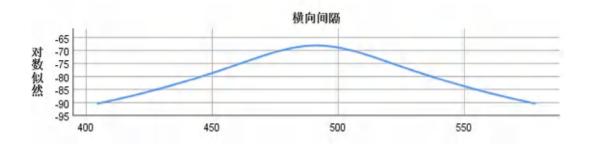


图 4.2.2.1 横向间隔的对数似然函数

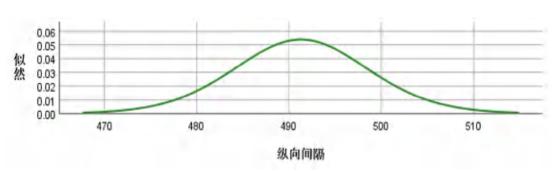


图 4.2.2.2 纵向间隔的似然函数

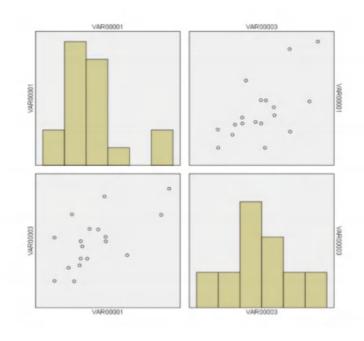


图 4.2.2.3 两组数据的散点分布矩阵 其中 VAR00001 代表横向间隔数据组, VAR00003 代表纵向间隔数据组

表 4.2.2.4 数据的正态性检验

	正态性检验	验		
			统计	标准误差
	平均值		487.3780	6.88483
	95%置信区间范围	下限	472.8523	
	93% 11百区间沿地	上限	501.9038	
	5%剪除后平均值		485.5705	
	中位数		478.6455	
	方差		853.216	
横向间隔	标准偏差		29.20986	
	最小值		450.81	
	最大值		556.48	
	范围		105.67	
	四分位距		29.55	
	偏度		1.229	0.536
	峰度		1.279	1.038
	平均值		499.3708	6.18118
	050/ 黑层区间英国	下限	486.3297	
	95%置信区间范围	上限	512.4120	
	5%剪除后平均值		498.6710	
	中位数		499.3947	
	方差		687.725	
纵向间隔	标准偏差		26.22452	
	最小值		459.57	
	最大值		551.77	
	范围		92.21	
	四分位距		34.75	
	偏度		0.387	0.536
	峰度		-0.330	1.038

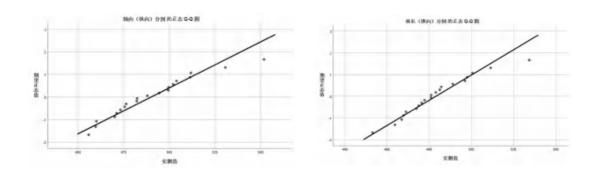
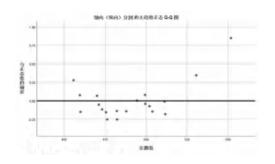


图 4.2.2.5 两组数据的正态 Q-Q 图



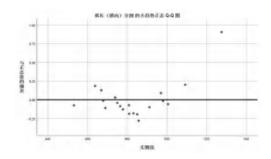


图 4.2.2.6 两组数据的去势正态 Q-Q 图

表 4.2.2.7 单样本统计

	单样本统计							
	个案数	平均值	标准偏差	标准误差平均值				
横向间隔	20	491.2953	30.89660	6.90869				
纵向间隔	20	499.3708	26.22452	6.18118				

表 4.2.2.8 单样本 T 检验

	单样本 T 检验								
	检验值=500								
	t 自由度 Sig. (双尾)		平均值差值	下限	上限				
横向间隔	-1.260	19	0.223	-8.70465	-23.164 7	5.7554			
纵向间隔	-0.102	19	0.920	-0.62916	-13.670 3	12.4120			

表 4.2.2.9 单样本平均值的后验分布特征

单样本平均值的后验分布特征									
	95%置	95%置信区间							
	N	众数	平均值	方差	下限	上限			
横向间隔	20	491.2953	491.2953	60.458	475.8857	506.7050			
纵向间隔	20	499.3708	499.3708	49.963	485.3451	513.3966			

4.3 研究结果

本研究将根据双尾模型的正态分布下检验得出的显著性数值大小判断结果。如果显著性大于 0.05,则给出结论差异性不显著,不拒绝 H0,即承认差异为随机误差,很可能来源于随机抽样,这种差异无统计学意义;如果显著性小于等于 0.05,则视为差异性显著。此时,拒绝原假设,接受备择选项,即:认为此差异很可能不仅仅是抽样误差所致,而是由于其他因素共同作用造,故差异具有统计

学意义。

本研究所测显著值分别为 0.223 和 0.920,均大于 0.05。据此得出结论:实测纤维间隔值与理论期望值差异不显著,承认差异为随机误差,很可能来源于随机抽样,这种差异无统计学意义,也即规划算法有效。

4.4 本章小结

本章主要内容有:

- (1) 明确了研究的总体思路和研究的目的,即通过检验打印精度,从而对算法的有效性进行分析。
 - (2) 通过实验,实现了研究样品获取及样本数据的提取。
- (3)为了辨别样本之间、样本与总体的差异到底是由于抽样引起的,还是由于本质差别造成,采用假设检验的办法进行统计检验。
 - (4) 根据统计分析结果,给出最终结论。

第5章总结与展望

5.1 实验总结

本文以熔体近场直写技术为研究背景,选取熔体近场直写的微纳米纤维打印 技术作为研究方向,探索了一种适用于熔体近场直写的自动路径规划方法,实现 微纳米纤维在非平面接收装置上的打印。

本文的第一章,介绍了课题研究的背景以及研究现状,本文的第二章,设计了两组实验,以获取熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数。第三章,通过计算机辅助,在非平面接收装置上,对目标三维结构进行了路径规划研究。第四章节,设计实验,通过实验检验算法可行性。

5.2 实验不足与展望

本研究在单层路径规划成功实现后,拟进一步对高层支架进行路径规划,实现高层支架的可控打印。然而,在进行多层支架打印时,z轴校准精度将直接影响其可控沉积。若设备校准精度不够高,将导致打印过程中误差项累积,影响z轴抬高的高度,从而影响打印精度。

在实验实施过程中,遇到以下述障碍:现存两台 MEW 仪器设备,其中精度较高的无法将点坐标顺滑成预设路径,在打印时出现卡顿,这导致实际速度与规划速度出现偏差,不能达到预设速度。减小打印速度,卡顿现象减轻,但是由于接收板移动速度小于 CTS,出现了严重的纤维卷曲现象。因此,该设备能够实现单层结构的堆积,且在堆积过程中无明显尖端放电现象。然而对于各单层而言,打印效果并不理想。

能够实现单层纤维可控沉积的设备,随着打印层数增加,未能按规划抬高 z 轴的高度,在打印时出现了尖端放电现象。静电斥力严重影响纤维的可控沉积,因此也未能达到预期实验效果。在本文的第四部分,将对该现象的成因做出分析。

相对平面接收装置而言,非平面接收装置下实现高分辨有序的微纳米三维结构的制备更为困难。究其原因,结合实验过程,本文给出以下观点:

首先,受非平面基底自身几何结构的影响。对于单层纤维的沉积,在平面接收装置上,固定的打印间隔很容易实现。只要对 x-y 轴轴向长度进行均等分割,就能够实现微纳米纤维的均匀排布。在非平面接收装置上,以本研究所用的半圆柱体为例,轴向间距等分并不能保证弧长等分,从而无法实现纤维的均匀排布。

若要实现曲面上的弧长等分,需要将平面直角坐标系中收集到的点坐标数据转化成极坐标形式,通过对圆心角的等分实现弧长的均匀分割。对于多层三维结构制备而言,非平面基底将增加纤维堆叠的难度。由于沉积面与水平面存在一个夹角,当熔体由于自身黏性和表面张力产生的作用力不足以克服纤维自身重力在水平方向上分力时,纤维可能会发生位移。这种产生结构缺陷的位移的可能性随着打印层数的增加而增加。

其次,若保持 Z 轴位置恒定,非平面几何结构将导致接收距离改变,从而导致电场强度变化,从而间接地影响了微纳米纤维的沉积。

这表明,在保持电源电压恒定的情况下,接收距离会影响静电场电场力的大小,从而影响纤维的可控沉积。因此,在非平面接收器上,要想保持保持恒定的静电力水平,必须保证接收距离恒定,从而必须实时调整 Z 轴。正是这样,相对于平面基底而言,在非平面基底上进行微纳米纤维的打印,调整 Z 轴的次数显著增加,这就对实验设备的精度提出了较高要求。若实验设备精度无法达到要求,多次调整 Z 轴将导致误差项累积;累积达到一定程度,实际接收距离不再是恒定的,最终将导致规划路径下高层支架的精准沉积无法实现。

综合考量,既定研究任务基本完成,然而研究过程受主观和客观等诸多因素制约,仍存在诸多不足之处。例如,针对误差项累计造成的不稳定状态,可再做调整,通过调整源代码尝试进行解决等。

参考文献

- [1] Kim J, Bakirci E, O'Neill K L, et al. Fiber Bridging during Melt Electrowriting of Poly(\varepsilon-caprolactone) and the Influence of Fiber Diameter and Wall Height [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(3): 2000685.
- [2] Brown T D, Dalton P D, Hutmacher D W. Direct Writing by Way of Melt Electrospinning [J]. Advanced Materials, 2011, 23(47): 5651-5657.
- [3] Formhals A. Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads: US, 1975504 [P]. 1934-10-02.
- [4] Guignard C. Process for the Manufacture of a Plurality of Filaments: U.S. Patent 4, 230, 650 [P]. 1980-10-28.
- [5] Dalton P D, Klinkhammer K, Salber J, *et al.* Direct in Vitro Electrospinning with Polymer Melts [J]. Biomacromolecules, 2006, 7(3): 686-690.
- [6] Thibaudeau L, Taubenberger A V, Holzapfel B M, *et al.* A Tissue-engineered Humanized Xenograft Model of Human Breast Cancer Metastasis to Bone [J]. Disease Models and Mechanisms, 2014, 7(2): 299-309.
- [7] Brown T D, Upton Z, *et al.* Dermal Fibroblast Infiltration of Poly(ε-caprolactone) Scaffolds Fabricated by Melt Electrospinning in a Direct Writing Mode [J]. Biofabrication, 2013, 5(2): 025001.
- [8] Hutmacher D W. The Return of a Forgotten Polymer—polycaprolactone in the 21st Century [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(10): 1217-1256.
- [9] Brown T D. B, Edin F, Detta N, *et al.* Melt Electrospinning of Poly(ε-Caprolactone) Scaffolds: Phenomenological Observations Associated with Collection and Direct Writing [J]. Materials Science and Engineering: C, 2014, 45: 698-708.
- [10] Brown T D, Slotosch A, Thibaudeau L, *et al.* Design and Fabrication of Tubular Scaffolds via Direct Writing in a Melt Electrospinning Mode [J]. Biointerphases, 2012, 7(1): 13.
- [11] Hochleitner G, Youssef A, Hrynevich A, *et al.* Fibre Pulsing During Melt Electrospinning Writing [J]. Bionanomaterials, 2016, 17(3-4): 159-171.
- [12] Hrynevich A, Elçi Bilge Ş, Haigh Jodie N, *et al.* Dimension-Based Design of Melt Electrowritten Scaffolds [J]. Small, 2018, 14(22): 1800232.

- [13] Xie C Q, Gao Q, Wang P, *et al.* Structure-induced Cell Growth by 3d Printing of Heterogeneous Scaffolds with Ultrafine Fibers [J]. Materials & Design, 2019, 181: 108092.
- [14] 张学军, 唐思熠, 肇恒跃, 等. 3D 打印技术研究现状和关键技术 [J]. 材料工程, 2016, 44(2): 122-128.
- [15] Zhai X Y, Chen F L. Path Planning of a Type of Porous Structures for Additive Manufacturing [J]. Computer-Aided Design, 2019, 115: 218-230.
- [16] Kade, J. C., Dalton, P. D.. Polymers for Melt Electrowriting [J]. Advanced Healthcare Materials, 2020, 10: 2001232.
- [17] Paxton N C, Lanaro M, Bo A, *et al.* Design Tools for Patient Specific and Highly Controlled Melt Electrowritten Scaffolds [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020, 105(1): 103695.
- [18] McColl E, Groll J, Jungst T, et al. Design and Fabrication of Melt Electrowritten Tubes Using Intuitive Software [J]. Materials & Design, 2018, 155: 46-58.
- [19] Wunner F M, Wille M-L, Noonan T G, et al. Melt Electrospinning Writing of Highly Ordered Large Volume Scaffold Architectures [J]. Advanced materials, 2018, 30(20): 1706570
- [20] Q. C. Peiffffer, M. De Ruijter, J. Van Duijn, D. Crottet, E. Dominic, J. Malda, M. Castilho, Mater. Des. 2020, 195, 109025.
- [21] Saha U, Nairn R, Keenan O, et al. A Deeper Insight into the Influence of the Electric Field Strength When Melt-Electrowriting on Non-Planar Surfaces [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 2100496.

致 谢

本学位论文是在导师杜磊的亲切关怀和悉心指导下完成的。杜老师严肃的科学态度,严谨的治学精神,精益求精的工作作风,深深地感染和激励着我。感谢侯珏老师提供的指导,尤其是在技术上的引领和帮助,让我体验到了写代码、**跑项目的乐趣。**

同时,感谢聂隆萍学姐以及实验室的其他学长学姐在本论文写作过程中悉心指导、无私帮助,无论是对选题的熟悉、实验的设计还是实验的具体过程,都耐心答疑,并给予相应建议。

此外,还要感谢热心友善**的**室友们,我们一起度过了美好的四年,并得益于 她们的陪伴与开解,我最终完成本文写作;感谢辅导员和班长在本文成文期间提 供的无微不至的关怀,感谢王同学在外文翻译和文献综述时提供的帮助。

最后,最想要感谢的是此次论文写作的经历本身。它教会我如何面对陌生的课题,如何着手实施研究;它教会我面对困境时需保持平和,进展不顺时又应及时**休整;它教会我何为**"困于心,衡于虑,而后作;征于色,发于声,而后喻",正是有阻滞,才有成果,有困境,才有作为。这段**苦乐交织的经历,**构筑起大学最后一年**坚实**的回忆。

再次致谢!

附件清单

编号	附件内容	页 数
0	查重报告	1
1	选题申报与任务书	1
2	文献综述	10
3	外文翻译	24
4	开题报告成绩和答辩意见	1
5	指导记录卡	1
6	进程安排与考核表	1
7-1	开题答辩答辩记录表	1
7-2	毕业答辩记录表	1
8-1	指导教师评语表	1
8-2	评阅教师评语表	1
9-1	答辩小组评语表	1
9-2	最终成绩评定表	1

附件 0:查重报告



简洁报告-大学生版

基础信息

论文标题: 2018328420062 祝晶晶 非平接收对微纳米纤维打印的影响及其路径自动规划

作者姓名: 祝品品

所属单位: 浙江理工大学

报告编号: 43881e44698cc157

检测时间: 2022-05-22 16:56:13

检测字符数: 24399

检测结果

全文总相似比: 12.83% (全文总相似比= 复写率 + 他引率 + 自引率 + 专业术语)

复写率: 11.41%

他引率: 1.42%

自引率: 0.0%

专业术语: 0.0%

自写率: 87.17%

相似片段

总相似片段数: 71

期刊: 11

博硕: 56

综合: 1

外文: 0

自建库: 0

互联网: 3

检测范围

中文科技期刊论文全文数据库

中文主要报纸全文数据库

中国专利特色数据库

博士/硕士学位论文全文数据库

中国主要会议论文特色数据库

港澳台文献资源

外文特色文献数据全库

维普优先出版论文全文数据库

互联网数据资源/互联网文档资源

高校自建资源库 个人自建资源库

图书资源 年鉴资源 古籍文献资源 IPUB原创作品

时间范围: 1989-01-01至 2022-05-22

指标说明

复写率:相似或疑似重复内容占全文的比重

他引率, 引用他人的部分占全文的比重, 请正确标注引用 自引率, 引用自己已发表部分占全文的比重, 请正确标注引用 专业术语, 公式定理、法律条文、行业用语等占全文的比重



附件 1:浙江理工大学本科毕业设计(论文)选题申报与任务书

题目	非平接收装置对微纳米纤维打印的影响及 其路径自动规划	专	7 /	服装设计与工程	
指导教师	杜磊	职	称	副教授	
课题性质		软件设计□ 创作设计□ 论题研究和调查统计□			
课题来源	纵向课题□ 横向课题□教师自立课题☑ 学生自立课题□	类 类	型	设计□ 论文☑	
课题简介(石	开究意义,研究现状,拟解决的问题)	•			
微纳米纽	F维由于其比表面积大、易于修饰等独特性能,	使其成为	为当前纤	F维材料领域研究的	
重点和前沿。	结构与排列可控的微纳米纤维可用于智能可	穿戴传感	器,但精	指控制微纳米纤维	
沉积一直是瓶	፤ 颈问题。熔体近场直写将传统静电纺丝技术与	热沉积 3	D 打印村	目结合,实现了微纳	
米纤维的高分	辨打印。利用熔体近场直写技术在打印过程中	,区别与(专统的热	沉积 3D 打印技术,	
静电射流需要	民保持在一个稳定纺丝状态,否则需要花费几分	分钟时间重	新稳定·	一个新的纺丝状态。	
那么传统 3D	打印的路径自动规划就不适用于熔体近场直写	。此外, [:]	非平接收	文装置常用来接收微	
 纳米纤维以便	更加适用于微纳米纤维传感器。因此,非平接收	欠装置对 征	溦纳米 纤	维打印的影响及其	
路径自动规划	<u> </u> 亟待解决。				
学生需完成的主要任务 及检验指标	 探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的 明晰非平接收装置对微纳米纤维打印的影 实现非平接收装置下,微纳米纤维打印路 	响。	••		

- 1. Farrugia B L, Brown T D, Upton Z, *et al*. Dermal Fibroblast Infiltration of Poly(ε-caprolactone) Scaffolds Fabricated by Melt Electrospinning in a Direct Writing Mode [J]. Biofabrication, 2013, 5(2): 025001.
- 2. Kade J C., Dalton P D. Polymers for Melt Electrowriting [J]. Advanced Healthcare Materials, 2020, 10(1): 2001232.
- 3. Saha U, Nairn R, Keenan O, *et al.* A Deeper Insight into the Influence of the Electric Field Strength When Melt-Electrowriting on Non-Planar Surfaces [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, Doi.org/10.1002/mame.202100496.
- 4. Wunner F M, Wille M-L, Noonan T G, *et al.* Melt Electrospinning Writing of Highly Ordered Large Volume Scaffold Architectures [J]. Advanced Materials, 2018, 30(20): 1706570.

中英文 参考文献 阅读任务

- 5. McColl E, Groll J, Jungst T, *et al.* Design and Fabrication of Melt Electrowritten Tubes Using Intuitive Software [J]. Materials & Design, 2018, 155: 46-58.
- 6. Kim J, Bakirci E, O'Neill K L, *et al.* Fiber Bridging during Melt Electrowriting of Poly(ε-caprolactone) and the Influence of Fiber Diameter and Wall Height [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(3): 2000685.
- 7. Hrynevich A, Elçi Bilge Ş, Haigh Jodie N, *et al.* Dimension-Based Design of Melt Electrowritten Scaffolds [J]. Small, 2018, 14(22): 1800232.
- 8. Brown T D, Dalton P D, Hutmacher D W. Direct Writing by Way of Melt Electrospinning [J]. Advanced Materials, 2011, 23(47): 5651-5657.
- 9. Xie C Q, Gao Q, Wang P, *et al.* Structure-induced Cell Growth by 3D Printing of Heterogeneous Scaffolds with Ultrafine Fibers [J]. Materials & Design, 2019, 181: 108092.
- 10. 姜化凯, 于文强. 基于 FDM 成型工艺的适应性分层方法研究 [J]. 制造技术与机床, 2016(10): 38-43.

	1 0	aha II Ni '	. P	IZ -		4 -1 A D - I		in4 = 41 T	£1	۰	
	1. Saha U, Nairn R, Keenan O, et al. A Deeper Insight into the Influence of										
	the	ne Electric Field Strength When Melt-Electrowriting on Non-Planar									
61 \ T71\F7	Surf	faces [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021,									
外文翻译 任务	Doi.	oi.org/10.1002/mame.202100496.									
1275	2. V	Vunner F M, Wille M-L, Noonan T G, et al. Melt Electrospinning									
	Wri	iting of Highly Ordered Large Volume Scaffold Architectures [J].									
	Adv	anced Materials, 2018, 30(20): 1706570.									
学生姓名	祝晶	晶		学号		2018328420062		专业	服装与コ		
起止时间 年月日—年月						课题实施计划					
2021.11.12-202	1.11.					明确课题内容					
2021.11.21-202	2.01.					说净 明晰研究	:m\ \\				
20		文献阅读、明晰研究现状 									
2022.01.21-202	开题报告撰写										
2022.02.21-202		探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数									
2022.03.11-2022.03. 31				明晰非	平接收	装置对微纳米纤维	维打印	的影响			
2022.04.01-202	2.04.		实现非平接收装置下,微纳米纤维打印路径自动规划								
2022.04.21-202	2.05.		毕业论文撰写								
2022.05.11-202	2.05.		毕业论文打磨与答辩 PPT 制作								
17											
 学生签名						指导教师签名					
		年	Ξ	月	日			年	月	日	
系意见											
		ダナバダク	, .			学院盖章	<u> </u>	1012550			
		系主任签名 	1.				土居() 	院长签名:			
		年	Ξ	月	日			年	月	日	

附件 2:

非平接收装置对微纳米纤维打印的影响及其路径自动 规划

服装设计与工程 18 (2) 班 祝晶晶 2018328420062

1.前言

微纳米纤维除具有一般静电纺纤维的优点外,还具有可控的表面形态和丰富的孔隙结构,更高的比表面积和孔体积等优点,这使得微纳米在可穿戴智能设备的领域具有广泛的应用前景。但如何精确有效的控制微纳米纤维的沉积问题,一直以来都是攻关和研究的瓶颈问题。近年来,熔体近场直写技术作为一种区别于传统的静电纺丝的新兴技术,以其更低压、更安全、更环保的特性逐渐受到关注,并为解决微纳米纤维沉积的精准控制提供了新的方案。

熔体近场直写技术采用熔体作为静电纺丝丝液。熔体近场静电纺丝的过程过程和原理和溶液近场静电纺类似,但与前者相比,熔体纺丝液具有更高的粘度、更高的产量和较低的电导率;在纺丝进程中,纺丝射流受到的环境湿度和温度影响更小,因此熔体静电纺在纺丝过程中,处于直线段的稳定纺丝区域更长。长度可以达到 3cm 左右,对纺出的纤维沉积情况也能精准调控,因此能够生产结构与排列可控的微纳米纤维,最终可用于智能可穿戴传感器等新兴设备。利用熔体近场直写技术制备的支架的纤维具有可控沉积的特点,并且制备过程中不需要溶剂,制得的材料无毒,极大的促进了该技术在微纳加工、组织工程、临床医学等领域的应用,同时此技术还提高了聚合物的利用效率。

熔体近场直写技术克服了纤维不可控制的缺点,消除了关于去除溶剂的问题,提高了聚合物的利用效率,但是还有很多地方需要完善,近场静电纺丝技术理论依据不够完善。关于熔体近场直写技术的研究主要依赖科研人员的实验经验,还没有一套完整、精准的理论模型来解释纺丝过程中射流不稳定的原因和射流的运动轨迹,难以实现对射流运动轨迹的准确控制,而对纺丝纤维的控制性也普遍不高,制约了三维结构的支架在微纳米技术领域的应用。

2.微纳米纤维制备研究现状

1

2.1 熔体静电纺丝技术及其研究进展

熔体静电纺丝的原理及过程与溶液静电纺丝相似,不同的是熔体静电纺丝所纺的聚合物是通过加热的方式将聚合物加热至熔点以上,形成具有一定粘度的熔体,再将熔体输送至高压静电场中电纺,其电纺的过程及原理和传统静电纺丝是一样的,即首先将聚合物熔体输送至针头处形成小液滴,在外加电压的作用下,将针头处的聚合物熔体液滴拉伸形成泰勒锥,当工作电压超过临界电压时,带电射流从泰勒锥尖端喷射出来,在高压静电场的作用下,带电射流先经过一小段稳定的直线运动后,开始进入不稳定阶段,同时射流快速细化、固化,最终形成聚合物纤维,熔体静电纺丝的固化方式主要依赖于纤维冷却。

由于熔体静电纺丝是通过加热的方式将聚合物变成具有一定粘度的熔体进行静电纺丝的,其过程不使用有机溶剂,因此,避免了静电纺丝过程中溶剂挥发造成的环境污染问题;此外,一些在室温下没有合适溶剂来溶解的聚合物可在合适的温度下电纺,大大提高了静电纺丝纤维的应用范围。

熔体静电纺丝虽然具有上述独特的优势,但熔体静电纺丝的发展仍然远远落后于溶液静电纺丝。这是由于熔体静电纺丝所需要的装置相对复杂,额外的加热装置可能会对高压电场产生干扰作用;其次,聚合物熔体通常情况下,粘度较高而导电性较差,故而需要更高的电压才能电纺,容易发生静电击穿效应;此外,还会存在聚合物熔体加热不均匀等问题,最后,熔体纺丝的原料限于一些热塑性聚合物。目前,用于静电纺丝的装置大多数都是由各个实验室自主研制而成的,已经商业化的静电纺丝设备数量较少且没有得到广泛的认可,此外,对于静电纺丝装置的最佳设计尚未达成共识。熔体静电纺丝设备除了必需的高压电源,推注泵以及接收板以外,还需要辅助加热控温装置,以满足聚合物处于均匀稳定的熔融态的要求。

用于熔体静电纺丝的加热装置主要有四种形式,包括循环流体加热式,电加热式,热气流加热式和激光加热式。

循环流体加热方式可用于熔体静电纺丝装置中,通过控制循环介质的温度来控制聚合物的加热温度。Kim 等人^[1]将装有聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)颗粒的玻璃注射器放在不锈钢套筒内,在两者之间添加油作为循环介质,可将玻璃注射器加热至 210°C,使 PLGA 变为熔融态。Brown 等人^[2]使用水作为循环介质

来加热聚合物 PCL 进行熔体静电纺丝。循环流体加热方式具有升/降温缓慢以及 受热均匀的特点,但在使用过程中,应特别注意防止介质泄露或溢出而引起危险。 电加热式是熔体静电纺丝装置中最为常用的加热方式,即通过加热电阻丝、 继 电器以及热电偶等组成的加热电路,其加热电路可以将聚合物颗粒加热至熔点 以上并在某一合适的温度保持恒定, 使得聚合物熔体具有合适的粘度, 进而可以 被电纺。Wei 等人^[3]以及 Deng 等人^[4]均使用电加热式的加热装置分别将聚己内酯 (PCL) 和聚乙烯 (PE) 加热至熔融状态并顺利纺丝。使用该加热方式时, 通 常 要注意避免加热电路对高压场的干扰作用。热气流加热方式是一种简单的加热方 式,即将具有一定热量的空气引导至喷头处,使喷头处的聚合物加热为熔融态, 从而可以进行静电纺丝。Dalton 等人^[5]提出使用热风枪将热气流传输至喷头处加 热聚合物进行熔体静电纺丝,但是该加热方式难以精确的控制聚合物的加热温 度,且对于不同熔点的聚合物,需要配置不同类型的加热枪。激光加热也可作为 熔体静电纺丝的一种加热方式。将特定的功率的激光聚焦在针头处, 可使针头处 的聚合物快速融化为熔体进行静电纺丝。Ogata 等人间采用激光加热的方式将对 苯二甲酸乙二酯 (PET) 和聚乳酸 (PLA) 加热至熔融 态并进行静电纺丝。采用 激光加热的方式进行静电纺丝时,还需要辅助进料器来控制聚合物的传输,另外, 使用激光加热装置需要激光发生器以及精密的光路系统,大大增加了装置的成 本。

除了上述四种较为常见的加热方式之外,还有一些多种加热方式相结合的组合式加热方式,例如,Zhmayev等人们提出了一种结合电加热和热气流加热的混合加热系统,热气流用于防止带电射流快速冷却,该混合加热系统可有效地减小熔体静电纺丝纤维的直径;Zhou等人图设计了一种多元加热装置进行熔体静电纺丝,该加热装置由聚合物熔体存储器加热炉、喷嘴加热器、加热引导室以及温度可控的接收器四部分组成。该加热电路使得射流从喷出至接收板有一个较小的温度变化,延长了射流的拉伸时间,达到减小熔体静电纺丝纤维直径的目的。对于熔体静电纺丝装置,目前还不够完善,还存在着一些问题,例如,精确的控制熔体的推注速率;防止加热电路对高压静电场的干扰;分别控制不同纺丝 部位的温度等。上述问题是今后熔体静电纺丝装置在设计和制造过程中需要考虑和解决的问题。

2.2 溶液静电直写技术及其研究进展

溶液静电直写技术起源于静电纺丝,通过浸渍的方式使导电探针尖端形成聚合物液滴后,减小接收距离和工作电压,以快速旋转圆盘接收静电纺丝纤维,制备静电直写纤维。但由于聚合物液滴的体积有限,扫描探针静电纺丝不得不由于聚合物液滴耗尽而终止,因此,扫描探针静电纺丝所制备的纤维的总长度是有限的。另外,在扫描探针静电纺丝过程中,聚合物液滴的消耗速度也是不均匀的,进而导致所制备的纤维直径也存在不均匀的情况。

随后,又有众多研究者对溶液静电直写技术进行改进,例如采用多喷头和多 孔喷头等, 以达到提高溶液静电直写技术制备效率的目的; 采用同轴喷头和交流 脉冲电源等,以实现直写纤维多样化(如同轴直写纤维、波浪线纤维等)和拓宽 溶液静电直写纤维应用领域的目的。通过对静电直写过程的实验统计以及理论模 拟发现,获得线性直写纤维的前提使得接收板的移动速率和静电纺丝射流的速率 相匹配;若接收板的移动速率低于射流速率,射流便会出现卷曲现象,纤维便会 以弯曲或卷曲的形式沉积在接收板上四。溶液静电直写技术成功地实现了控制纤 维沉积位置的目的, 可顺利制备各种二维平面的纤维结构, 但对于三维纤维结构 的制备还存在着残余溶剂挥发和电荷累积的问题,因此,采用溶液静电直写技术 制备三维纤维结构受到了限制。Demir 等人[10]通过多次重复接收板的运动轨迹, 使静电直写纤维重复沉积得到三维环状纤维结构,该三维环状结构可重复沉积 3-50 层, 其环状结构的直径范围为 4-60um。并发现适当的降低接收板的移动速率 可有效地延长带电射流的弛豫时间,进而可增加三维环状结构的重复次数。此后, Luo 等人III将打印纸放在接地的导电接收板上作为直写纤维的沉积基底,一方 面、打印纸可以快速地吸走多余的溶剂、有利用直写纤维的固化;另一方面、渗 透至打印纸的溶剂促进沉积纤维和接地的导电接收板之间的电荷转移,减小对后 续纤维的电荷排斥作用,提高其沉积精度。该技术可实现重复沉积800层以制备 三维中空管状结构。

2.3 熔体近场直写技术及其研究进展

增材制造技术,也称为三维(3D)打印技术,是以一种"自下而上"的方式将 材料逐层堆积起来而制备出实体物品的技术。 2011年, Hutmacher 和 Dalton 等人!!!提出了将熔体静电纺丝技术和增材制造技 术相结合,发展出一种新型三维结构制备技术。Hutmacher 和 Brown 等人[12]发现, 熔体近场直写过程中纤维的沉积形貌与接收板的移动速率和射流形成速率有关. 当接收板处于静止时, 由于射流自身重力的原因, 会导致射流在接近接收板的地 方会出现一个压缩的弯曲弧度,导致纤维在接收板上的沉积点远离了针头的正下 方,纤维会发生卷曲;随着接收板移动速率的增大,来自移动接收板的机械牵引 力不断增大, 使得射流的弯曲弧度逐渐地减小, 当移动接收板的速率等于射流的 速率时,来自移动接收板的牵引力和来自射流自身重力的压缩力达到一种平衡。 态,使得纤维的沉积点正好在针头的正下方;继续增大接收板的移动速率,机械 的牵引作用会大于重力的压缩作用,使得射流的沉积点会滞后于针头正下方;随 着接收板的速率越大,滞后效果越显著。通过总结纤维在移动接收板上的沉积规 律, Brown 等人[12]成功地匹配接收板的移动速率和纤维的形成速率, 实现了按预 设位置沉积纤维的目的,通过多次逐层堆积的方式,成功制得三维预设结构。因 此、提出将熔体近场直写技术作为一种新型增材制造技术、拓展其在生物医学领 域、组织工程等领域的应用。2012年, Brown 等人[13]选用移动旋转的滚筒接收器 代替了移动接收平板,制备了形状、结构、空隙可控的纤维管状结构,该结构可 以为三种细胞的黏附提供物理支撑,并能满足细胞浸入结构内部生长,有望作为 组织工程血管支架应用于组织工程领域。

Kessick 等人^[14]采用交流电源来减小残余电荷的累积,交替变化的静电场可有效地中和带电射流所携带的电荷,从而可以减小沉积纤维的残余电荷。在接收板端施加负电压可加快残余电荷的转移,减弱射流的弯曲不稳定性;其二,调整工作电压,研究表明较低的电压可减小射流的弯曲不稳定性,进而可以提高纤维的沉积精度^[15]。在静电直写过程中,及时调整工作距离和工作电压,修正已沉积纤维对周围电场的影响,维持纤维表面的电场强度恒定,也可有效地提高纤维的沉积精度^[16];其三,调整接收板移动速率,静电直写过程中,接收板移动速率是影响纤维形貌以及沉积精度的一个重要影响因素,当接收板移动速率与射流速率相匹配时,射流可稳定的直线运动,且沉积位置的可控性最高,当接收板静止或其移动速率明显低于或高于临界速度时,沉积纤维易发生卷曲或劈裂,且沉积位置可控性极差^[17]。

2.4 熔体近场直写路径规划研究现状

熔体近场直写技术结合静电纺丝技术与增材制造原理,通过 3D 打印的数控系统来控制 X-Y-Z 移动平台完成微纳米纤维三维结构的高分辨收集。为了维持泰勒锥的稳定,使射流保持一个稳定纺丝状态,熔体纺丝的过程中,大多数情况下不允许间断打印,否则,需要花费几分钟时间重新稳定一个新的纺丝状态(如图 2.1)[18]。因此,熔体近场直写是个聚合物材料持续性挤出过程。不同于 3D 打印,3D 打印可以通过成熟的 3D 打印切片软件处理三维模型,生成所需要打印路径的 G-代码,为 3D 打印机提供了直接的打印数据。但这些切片软件所生成的打印路径仅仅适用于传统的 3D 打印,并不适用于 MEW 打印的路径。为生成适用于 MEW 打印的路径代码,有相关科研小组做了适用于 MEW 打印的路径规划研究。

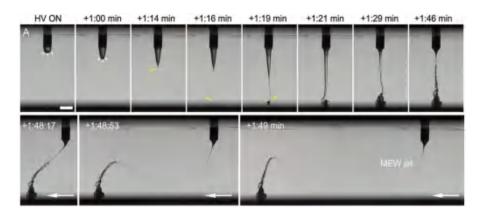


图 2.1 MEW 打印初始射流启动的过程[18]

Paxton 等人[19]利用 MATLAB 设计了接受多用户定义输入值 (包括孔径大小、层数、速度等) 的纤维铺设路径生成工具,该工具能生成适用于 MEW 的高度受控几何形状路径,生成的路径 G-code 以 TXT 文件形式保存。McColl 等人[20]从数学角度探讨了适用 MEW 的管状支架连续直写方法,并开发了基于 Web 的管状支架路径生成程序。

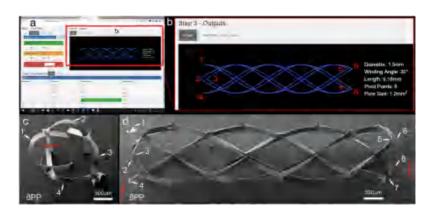


图 2.2 基于 Web 的管状支架生成程序及打印效果[31]

近年来,熔体近场直写微纳米支架多用于生物医学领域,特别是组织工程和再生医学,但制备高度有序微纳米支架仍然是一个主要挑战。因为在打印高层,材料沉积积累了过量的电荷积累产生排斥现象,从而破坏了支架结构。对此,Wunner等人[21]通过动态调整 Z 轴高度以及加压的方式打印了厚度达至 7 mm的支架。众所周知,生物材料支架和组织之间的机械结构和性能的相似性有助于组织再生,由于天然生物组织的结构通常是不平滑的,有关节及曲面等,为了更加贴合组织结构的需要,有人实现了非平面收集基质上进行生物支架打印。Peiffer等人[22]通过建立模型,分析收集器基底导电性和几何形状对电场强度分布的影响,采取随基底表面曲率变化而校正 Z 轴高度的方法,在 45°楔形结构和接近人体股骨髁表面形状的收集基质上获得了直径均匀的有序三维纤维微结构。Saha等人[23]通过电场模拟获取合适的收集器距离及电场强度,对打印路径进行规划,成功地在聚乳酸半球形非平面收集器实现了网格支架打印。

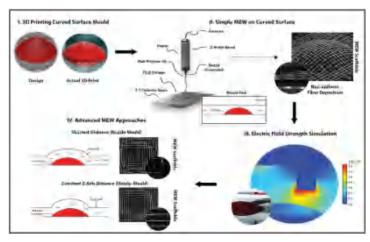


图 2.3 半球形非平面收集器的支架打印[23]

3.总结

静电纺丝是一种可以简便有效制备微米级至纳米级纤维的技术,在静电纺丝过程中,聚合物溶液或熔体在强电场中进行喷射纺丝。在电场作用下,针头处的聚合物液滴克服表面张力,形成泰勒锥,并从锥尖延展得到纤维细丝,最终将纤维收集至接收装置。但静电纺丝具有较大的鞭动效应,其收集的纤维排列无序,不利于细胞的渗透生长。多个研究小组为了改善纤维的收集问题,开发了许多接收装置,包括滚筒式纤维收集器、圆盘式纤维收集器、分离电极的纤维收集器、磁力静电纺丝等,但是这些方法仍然无法实现纤维沉积的精确控制,也不能纺出要求的三维结构。

随着增材制造技术的发展,静电纺丝技术与 3D 打印技术相结合发展了近场直写技术。近场直写技术最先应用在溶液静电纺丝上,对比溶液近场直写技术,由熔体静电纺丝发展的熔体近场直写技术制备过程不使用溶剂,解决了溶剂残留的细胞毒性问题,同时熔体作为纺丝液,带电量少,射流稳定,更加有利于制备纤维的微纳米尺度和结构精准调控。该技术其借助计算机辅助,控制收集板相对于喷丝头移动,从而绘制出预期设计的路径图案,通过纤维的逐层沉积制备可控的多层有序三维结构,可用于组织工程和生物医学。由于天然生物组织的结构通常是不平滑的,有关节及曲面等,为了更加贴合组织结构的需要,需要实现非平面收集基质上进行生物支架打印。在非平面收集基质上的打印需要考虑到射流区域电场强度的稳定性问题,而目前鲜有文献报道非平接收装置对微纳米纤维打印的影响。

结合了 3D 打印原理的熔体近场直写技术可以实现对三维结构的可控沉积,但区别于传统的 3D 打印,MEW 为了稳定泰勒锥状态,不能实现 3D 打印的快速式开关挤出料,它的纺丝过程是个持续性挤出的过程。其次,随着打印层数的增高,喷丝头和打印材料的距离会减小,射流区域将发生自发性介电击穿,从而出现高层结构性缺陷。为制备高分辨有序的微纳米三维结构,相关科研小组做了适用于MEW 打印的路径规划研究。

4.参考文献

- [1] Kim J, Bakirci E, O'Neill K L, et al. Fiber Bridging during Melt Electrowriting of Poly(\varepsilon-caprolactone) and the Influence of Fiber Diameter and Wall Height [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306(3): 2000685.
- [2] Brown TD, Slotosch A, Thibaudeau L, et al. Design and Fabrication of Tubular Scaffolds via Direct Writing in a Melt Electrospinning Mode[J]. Biointerphases, 2012,7(1-4):13.
- [3] Wei C, Dong J. Direct Fabrication of High-resolution Three-dimensional Polymeric Scaffolds Using Electrohydrodynamic Hot Jet Plotting[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2013,23(2):025017.
- [4] Deng R, Liu Y, Ding Y, et al. Melt Electrospinning of Low-Density Polyethylene Having a Low-Melt Flow Index[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009,114(1):166-175.
- [5] Dalton PD, Vaquette C, Farrugia BL, et al. Electrospinning and Additive Manufacturing: Converging Technologies[J]. Biomaterials Science, 2013, 1(2):171-185.
- [6] Ogata N, Shimada N, Yamaguchi S, et al. Melt-Electrospinning of Poly(Ethylene Terephthalate) and Polyalirate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007,105(3):1127-1132.
- [7] Zhmayev E, Cho D, Joo YL. Electrohydrodynamic Quenching in Polymer Melt Electrospinning[J]. Physics of Fluids, 2011,23(7): 073102.
- [8] Zhou H, Green TB, Joo YL. The Thermal Effects on Electrospinning of Polylactic Acid Melts[J]. Polymer, 2006,47(21):7497-7505.
- [9] Katti DS, Robinson KW, Ko FK, et al. Bioresorbable Nanofiber-Based Systems for Wound Healing and Drug Delivery: Optimization of Fabrication Parameters[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2004,70B(2):286-296.
- [10] Demir MM, Yilgor I, Yilgor E, et al. Electrospinning of Polyurethane Fibers[J]. Polymer, 2002,43(11):3303-330.
- [11] Luo G, Teh KS, Liu Y, et al. Direct-Write, Self-Aligned Electrospinning on Paper for Controllable Fabrication of Three-Dimensional Structures[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015,7(50):27765-27770.
- [12] Brown TD, Dalton PD, Hutmacher DW. Direct Writing by Way of Melt Electrospinning[J]. Advanced Materials, 2011,23(47):5651-5657.

- [13] Brown TD, Slotosch A, Thibaudeau L, et al. Design and Fabrication of Tubular Scaffolds via Direct Writing in a Melt Electrospinning Mode[J]. Biointerphases, 2012,7(1-4):13.
- [14] Kessick R, Fenn J, Tepper G. The Use of AC Potentials in Electrospraying and Electrospinning Processes[J]. Polymer, 2004,45(9):2981-2984.
- [15] Dai HQ, Gong J, Kim H, et al. A Novel Method for Preparing Ultra-Fine Alumina-Borate Oxide Fibres via an Electrospinning Technique[J]. Nanotechnology, 2002,13(5):674-677.
- [16] Kameoka J, Orth R, Yang YN, et al. A Scanning Tip Electrospinning Source for Deposition of Oriented Nanofibres[J]. Nanotechnology, 2003,14(10):1124-1129.
- [17] Bhardwaj N, Kundu SC. Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique[J]. Biotechnology Advances, 2010,28(3):325-347.
- [18] Demir MM, Yilgor I, Yilgor E, et al. Electrospinning of Polyurethane Fibers[J]. Polymer, 2002,43(11):3303-330.
- [19] Paxton N C, Lanaro M, Bo A, et al. Design Tools for Patient Specific and Highly Controlled Melt Electrowritten Scaffolds [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2020, 105(1): 103695.
- [20] McColl E, Groll J, Jungst T, et al. Design and Fabrication of Melt Electrowritten Tubes Using Intuitive Software [J]. Materials & Design, 2018, 155: 46-58.
- [21] Wunner F M, Wille M-L, Noonan T G, et al. Melt Electrospinning Writing of Highly Ordered Large Volume Scaffold Architectures [J]. Advanced materials, 2018, 30(20): 1706570
- [22] Peiffer Q C, Ruijter M D, Duijn J V, et al. Melt Electrowriting onto Anatomically Relevant Biodegradable Substrates: Resurfacing a Diarthrodial Joint [J]. Materials & design, 2020, 195: 109025.
- [23] Saha U, Nairn R, Keenan O, et al. A Deeper Insight into the Influence of the Electric Field Strength When Melt-Electrowriting on Non-Planar Surfaces [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 2100496

附件 3:

非平接收装置对微纳米纤维打印的影响及其路径自动 规划

服装设计与工程 18 (2) 班 祝晶晶 2018328420062

外文翻译1

译文:非平平面接收装置对熔体近场直写中电场强度的影响

原文: A Deeper Insight into the Influence of the Electric Field Strength

When Melt-Electro writing on Non-Planar Surfaces

作者: Uttariyo Saha, Rory Nairn, Orla Keenan, and Michael G.

Monaghan

出处: Macromolecular Materials and Engineering

外文翻译 2

译文:基于熔体近场直写技术的高度精度大体积支架结构构筑

原文: Melt Electrospinning Writing of Highly Ordered Large Volume

Scaffold Architectures

作者: Felix M. Wunner, Marie-Luise Wille, Thomas G. Noonan, Onur

Bas, Paul D. Dalton, Elena M. De-Juan-Pardo, and Dietmar W.

Hutmacher

出处: Advanced Materials

外文翻译1:

译文:

对电场强度影响非平平面表面熔体近场直写的 进一步探究

摘要

可定义的组织工程结构可以通过多种技术实现,其中之一包括熔体近场直写 (MEW),这是一种在电场中沉积熔融聚合物的空间定义的微纤维的技术。在这项 研究中,作者研究了如何利用 MEW 对非平面表面进行微操作,制备生物材料网格,以使其更适合于解剖结构。通过模拟与 MEW 相关的电场强度,发现在导电集电板上引入非导电的 3D 打印模具可以成功地在非平面表面精确打印图案。重要的是,在新工艺中,如果在针头或接受装置板上施加的电压保持不变,沉积聚合物的静电以及接受装置和针头之间的电场强度(在针头处最大)对纤维图案化和堆叠的精度影响将达到最大。

因此,只要在针头和模具之间保持恒定的电压和恒定的垂直距离,就可以实现受控的纤维沉积。总的来说,这项研究为支持新技术的进一步发展奠定了基础,能够在再生医学和生物加工领域,应用到从平面到与解剖学相关的三维结构中。

1.引言

熔体近场直写(简称 MEW)是一种先进的制造工艺,可生产预先设定好的 微结构支架,并在组织工程和生物材料应用中显示出广泛的应用前景[1]。在标准 MEW 系统中,熔融聚合物通过高压针头在气压下沉积到接地的集电板上,同时 沿着 X-Y 方向的预定模式移动(图 1)[2]。当施加电场时,电荷聚集在靠近电场 的小液滴中。计算机控制的接受装置速度高于临界平移速度(CTS)。当工作在 此 CTS 以上时, 纤维可以被拉伸以获得亚微米尺寸的直径, 然而当工作在此 CTS

以下时离电场最近的液滴的段的电荷浓度不足以克服液滴的表面张力,但是,当在泰勒锥中加入额外的熔融聚合物时,熔体的重量开始从初始液滴收缩,产生一个薄柱,在重力和电力的作用下沉积到收集板上。利用针头或收集板带电的各种配置,建立一个静电力,以稳定流体柱并防止聚合静电力经历瑞利高原不稳定性^[3]。因此,电场使我们能够以具有目标纤维直径的受控预定义层压模式沉积熔融聚合物。^[4]电场分布及其后续电场受收集器形状^[5]、材料性能、^[6]仪器结构和工艺参数的影响。^[7,8]线性纤维的直写建立在聚合物的能力取决于其分子量、熔体流动指数和热机械性能等特性。^[10]毫无疑问,用于 MEW 的标准聚合物是聚己内酯(PCL),因为它易于制造、可获得(包括医用级标准)低熔点范围。^[11]这种相对较软的聚合物还提供了一种柔性支架,其机械性能接近柔软的生物组织,并且在体内降解速率对人体无损伤^[12]。

前人研究了 CTS、[13]接受装置速度、接受装置距离和压力、[14]聚合熔体黏度、[10]和针头出口通道形状[11]对图案和收集纤维的影响。

熔融电写支架通常是在扁平或圆柱形芯棒接受装置上制造的。[15,16]它的制备主要是由 MEW 的工作原理决定的,该原理依赖于使用恒定的电压来沉积组织良好的三维图案的纤维。[4]由于许多熔融聚合物的半导体性质,来自针头的多余电荷被捕获在每层沉积的聚合物纤维的表面上,随后随着每层电斥力的增加,抵消了连续纤维的精确排列。因此,当印刷超过初始感应电荷阈值时,保持静电力是至关重要的。[9]新结构大量沉积在平面接收装置上,以避免电场强度的不稳定性。在各种参数之间建立平衡已经实现了进步,例如生产大体积和高度有序的结构。这些支架可以通过调节高度来实现打印头和样品顶部之间的恒定距离。[17]另外,通过调整光纤直径,可以在一步内制备多相 MEW 结构印刷。[4]

人体原生组织由于其三维结构排列,一般是非平面的,具有各向异性的力学特性。众所周知,生物材料支架和组织之间的机械相似性(结构和性能)促进了更有效的组织再生。因此,在非平面表面上 MEW 的可能性可以使解剖相关支架的三维微加工成为可能,增加了这项技术的功能和多功能性。关于这类应用的研究虽然很少,但呈现出逐渐增加的势头。[18,19]考虑了新型 PCL 支架的现状;将平坦的新贴片构造成 3D 构型需要 PCL 材料的变形、应变和(或)塑性变形,这会影响支架孔隙率的精度和机械性能。

在本研究中,我们试图在打印到弯曲结构上时,更深入地了解支持 MEW 的电场强度以及接收装置材料、形貌和针头位置之间的相互作用(图 1)。这些信息将有助于更准确地制作纤维生物材料支架,从平面到解剖学上更相关的基底。通过数值模拟,研究了接收装置电性和几何形状对电场强度的影响。

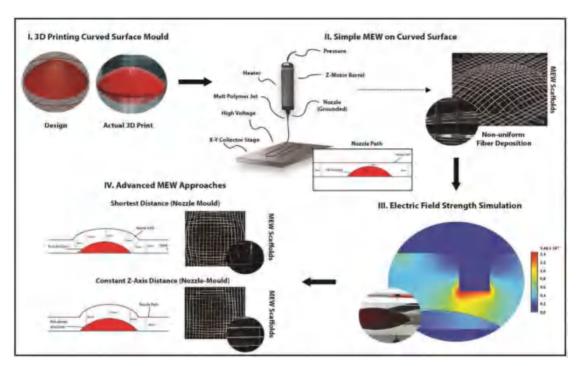


图 1.总体研究设计了曲面上的新型纤维支架,通过电场强度模拟,强调说明了支架内电场强度的畸变和不精确的纤维沉积,需要不断调整收集器距离以实现精确的纤维沉积。

2.结果和讨论

2.1.针头高度对电场强度有因果关系

在研究接收装置几何形状对印刷质量的影响之前,我们试图通过计算模型(图 2)来理解新接受装置距离对接受装置和针头之间电场强度的影响。必须通过在距离上达到一个很好的平衡,以达到最佳的电场强度,才能保持在 MEW 期间稳定的聚合物射流和重复印刷。[17]由三维几何形状赋予的接受装置距离的变化会引起电场变化和流体柱的不稳定,这导致了印刷缺陷。针头尖端的静电力不足会导致熔融聚合物材料在泰勒锥中不必要地聚集,然后以珠状形式分散在聚合物射流中。[17]印花过程中针头处产生的放电在 MEW 中也可以发生,在熔体静电纺丝中也有报道。^[20,21]这种放电发生在电场强度超过周围介质的介电击穿强度时,在水声的情况下,空气。空气的击穿强度为≈3×10°Vm⁻¹,其击穿强度随湿度、压

力和电极几何形状的变化而波动。[22]电晕放电在多种电流体力学过程中也有报道,由此高压导体(如 MEW 中的带电针头)周围的空气经历介电击穿而变得导电。[23]对于在针头[24]处维持来自泰勒锥的稳定聚合物射流所必需的外加电压(阈值电压)也有一个最小值,而没有纤维脉冲。

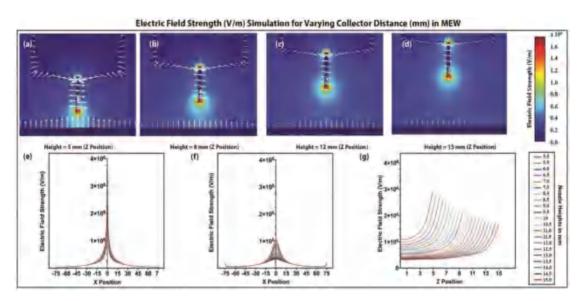


图 2.MEW 中不同接收装置距离(mm)的电场强度(Vm⁻¹)模拟。a)模拟结果的二维表面图,描述了恒压为 7.5kV 时的电场强度,接收装置距离为 a)5mm,b)8mm,c)12mm 和 d)15mm。e)当针头位于原点 x=0 时,在沿集电器长度的不同水平 x 轴位置计算的针头电场强度曲线,距离从 5 增加到 15mm(增量为 0.5mm),电压恒定在 7.5kV。f)当针头位于 x=0 时,沿接收装置长度的不同 x 轴位置的电场强度曲线,距离从 5 增加到 15mm(增量为 0.5mm),电压恒定在 7.5kV。g)针头与接收装置间不同距离时在 7.5kV 电压下的电场强度趋势(Vm⁻¹)。

电场的最高浓度总是位于针头尖端。因此,电场线从针头尖端延伸到接地的接受装置板。因此,接受装置距离对总的电场强度有明显的影响。对于非均匀电场,电压与电场强度的关系可用公式(1)表示:^[23]

$$E \propto -\Delta V \setminus \Delta s \tag{1}$$

其中 E=电场强度(V m⁻¹),V=电压(V)和 Δ s=发生电位变化的距离(Δ V)(这里是针头和接受装置之间的距离,或接受装置距离)。随着间距 Δ s 的增大,电场强度(E)相应减小。虽然电力电子的最佳外加电压在很大程度上取决于接受装置的距离,但在前人研究的基础上,PCL 印刷的平均电压为 7-7.5kV 在 7.5kV 的恒定外加电压下,方程中的关系在我们的 COMSOL 模型中得到了清楚的说明,其中针头接受装置距离为 5 mm 时,针头尖端边缘的电场强度为 3.67×10 6 Vm⁻¹,

而对于针头距离为 15 mm 时,电场强度下降到 2.01×10°V m⁻¹。更高的电压产生了针头尖端周围经历更高电场强度的区域的膨胀。

当外加电压保持在 7.5kV 不变时,接受装置距离以 0.5 的增量从 5 毫米增加到 15 毫米。打印多层支架时,有效的支架高度会随着连续层的打印而增加。考虑到恒定的电压和增大的接受装置距离,电场强度将减小。这种接受装置间距与电场强度的关系与 Wang 等人观察到的类似。对于无针静电纺丝,随着接受装置距离的增加,电场强度会下降。[26]在图 2 中可以看出,在 7.5kV 的外加电压下,针头中心的电场强度与接受装置距离呈指数关系。

通过曲线拟合得到方程(2):

$$E = 3937163e^{-0.2007\Delta v} + 1466131 \tag{2}$$

其中 E=电场强度 (Vm^{-1}) 和 Δs =接受装置距离 (mm)。接受装置间距对 Taylor 锥的形成和射流的起爆也起着重要的作用。这可以从库仑定律的基本原理来理解:[13,23]

$$F = K_{\perp} \frac{q_1 q_2}{r^2} \tag{3}$$

其中 ke=库仑常数($\approx 8.988 \times 10^9 nm^2 C^{-2}$),q1 和 q2 是两个点电荷的大小,r 是它们之间的距离。当这些静电力减小时,它们可能不足以克服针头尖端聚合物液滴中存在的表面张力。

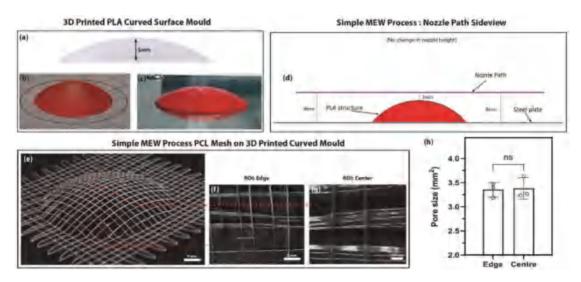


图 3.在特定曲率的接收装置上进行 MEW 印刷的初始方法。a-c)从半径为 35mm 的球体中获得的高度为 5mm 的穹顶结构。d)针头穿过弯曲 PLA 结构时的轨迹,接收距离从接收器上方的 8mm 到弯曲 PLA 中心的 3mm。e)得到的 MEW 贴片显示 PLA 轮廓所赋予的曲面,放大的显微照片f)显示贴片的边缘,g)贴片的中心有明显的纤维弯曲和堆叠不一致的纤维。h)从

显微图中定量分析边缘和中心的孔径,显示的数据为平均±标准差(SD)。中心与边缘的孔隙大小没有显著差异(学生 t 检验, n=30[每个样本的平均±SD 的三个实验值,每个实验值随机选择 10 个孔隙],p<0.05)

在接收装置距离 4毫米或更小的地方施加 7.5kV 的电压,由于电场强度超过空气的介电击穿强度,很可能会在针头尖端发生放电。对于这种特殊型号,外加电压为 7.5kV,建议针头高度保持在 4毫米以上,以避免系统中的放电。

根据我们到目前为止的模拟,在非平面基底上印刷会进一步影响电场强度,并有可能导致不准确的光纤沉积。这在最近发表的一份报告中得到了证明,研究人员在半球形接受装置上研究了 MEW。在现代,通常用平面金属基底如铜、不锈钢或铝来精确地制造有序的纤维状和轮廓状微结构。[9,18]缺乏可靠、快速、低能量和可扩展的金属基底作为解剖表面和模具的生产,阻碍了旨在创建、定制患者特定设计的现实可行性。

2.2.非平面基板对电场强度和熔体近场直写精度的影响

聚乳酸 (PLA) 是一种相对便宜和容易获得的材料,可以很容易地用于以一种高效的方式产生复杂的解剖相关形状,并容易应用于最传统的 3D 打印机设置。为了开发 MEW 作为一种技术来生产适用于解剖学形状的纤维支架,了解收集材料的电性能及其各自的几何形状对精确纤维沉积的影响是基本的。基于 70 毫米直径的模型球体设计,制造了一个概念验证的三维基底"帽",结果是球体的帽为5毫米(结果是一个底径≈26厘米(25.98)的圆顶结构(图 3 A-C)。将其作为 PCL纤维沉积的三维基底。虽然与复杂的器官或骨骼几何结构相比,这种几何结构相对简单,但它的曲率高于人体中发现的许多器官。[28]然而,可能存在一个极限曲率,对此精确的纤维放置是可能的。

在这个基底上的最初的新尝试中,当针头从圆顶中心向圆顶周边穿过时(图 3D),由于 PCL 纤维弯曲,纤维沉积的不准确性增加(图 3e-f 和 4f、g)。PCL 纤维弯曲最初是由于 PLA 基板引起 PCL 电场强度的改变,导致 PCL 纤维以最小电阻的路径到达地面,并对 PLA 产生更大的吸引力。以前也有类似的观察报道,当半球形接受装置用于 MEW 时,聚合物射流的偏转被量化。[27]

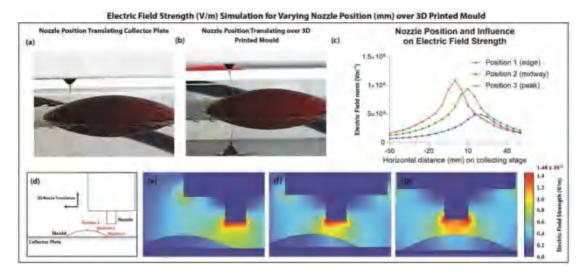


图 4.基底高度和接收距离对纤维沉积的影响。a)不锈钢接收板正上方时纤维沉积。b)穿过 PLA 基板时纤维沉积和弯曲。c)当针头从(e)边缘位置 1、(f)中间位置 2 和中心位置 3 移动时,根据针头位置远离中心的电场强度与空间分布图用(d)表示。

为了进一步理解这一点,我们再次使用 COMSOL Multiphysics 软件对接受装置板上的穹顶接收装置进行了新工艺的电场模拟。通过对 PLA 模具上不同位置的电场强度进行定量研究,以了解在固定接受装置距离印刷时,电场强度的变化是否会影响针头尖端与接受装置之间的纤维沉积路径。(图 4a-d)。最靠近针头的点(位置 3,即模具中心位于针头正下方)表现出最强的电场强度(1.08×10°Vm¹)。位置 1(针头位于穹顶边缘的正上方)显示出最弱的电场强度(4.91×10°Vm¹)。电场在聚合物射流中起着重要的作用,并控制着聚合物射流的飞行路径和纤维直径等重要特性。[29]模拟结果表明,针头与接受装置之间的距离对电场强度有重要影响。这与以前的报告有很大的一致性,因此接收装置距离一直在不断地调整,以保持恒定的电场强度。[30-32]在此之前,Peiffer 等人研究了保持到收集表面的恒定距离,以实现在具有单向弯曲方面的三维解剖形状的收集表面上成功沉积微米尺寸的纤维。[19]Saidy等人研究了使用混合接收装置代替传统的金属接收装置形成稳定的射流。[18]然而,虽然其获得了稳定聚合物射流的三维几何支架,但是 PCL 纤维在三维几何结构中的准确位置没有得到调整,印刷高度也没有得到调整。

2.3.在曲线轮廓上打印需要调整针头高度

在此基础上,我们初步认为 PCL 纤维从针头到 PLA 基底穹顶的距离最短或

阻力最小的路径是耗散聚合物表面电荷的最直接的轨迹。如果 PCL 纤维确实优先通过最短距离路径沉积,则针头位置可能被考虑并相应地为每一层调整。因此,我们寻求应用最短距离的轨迹,为精确的纤维沉积而设计(图 5a)。生成一个MATLAB 代码来映射针头位置,该位置是根据纤维将被拉向 PLA 圆顶基底的最短距离计算的。该代码简化了固定距离(6毫米),然后输出对应于所有单个针头位置的值表。使用这种最短距离方法,虽然与以前的方法相比,在接受装置距离保持不变的情况下,制造质量和精度略有改善(图 2),但在圆顶边缘仍然观察到纤维桥接和弯曲。还进行了针头位置分析,以确定从最短距离打印时将发生的水平方向的变化。这一分析确定了对于本研究中使用的三维穹顶基底,距离穹顶中心越远,绝对水平方向的变化越大。这可能解释了为什么纤维经历了更大的模具边缘的弯曲现象,以准确地将纤维沉积在所需的图案或位置上。我们的解释也与最近发表的报告一致,他们的结论是水平静电偏转更多地受非平面接收装置的尺寸和形状的影响。[27]

在以前的一项新研究中报道,由三维金属接受装置施加的接受装置距离的快速变化会导致电场变化和随之而来的流体柱断裂,从而导致印刷缺陷。[18]在所提到的报告中,电压施加到针头上,接收装置接地;然而,在我们的研究中,当针头接地和高压施加到接收装置时,情况正好相反。然而,先前的研究也使用了一种材料的组合来产生一种混合接受装置[18],这可能是制造缺陷的一个更大的促成因素。理想情况下,接收装置应该由一种材料组成,以防止多种材料中不同导电性能的干扰。我们还对针头的轨迹进行编程,使其持续保持在穹顶接收装置面正上方6毫米的高度(图 5h-m)。同样,这是由一个定制的 MATLAB 代码来绘制针头轨迹。在这种情况下,在圆顶的中心,尤其是外围,纤维的位置更精准。

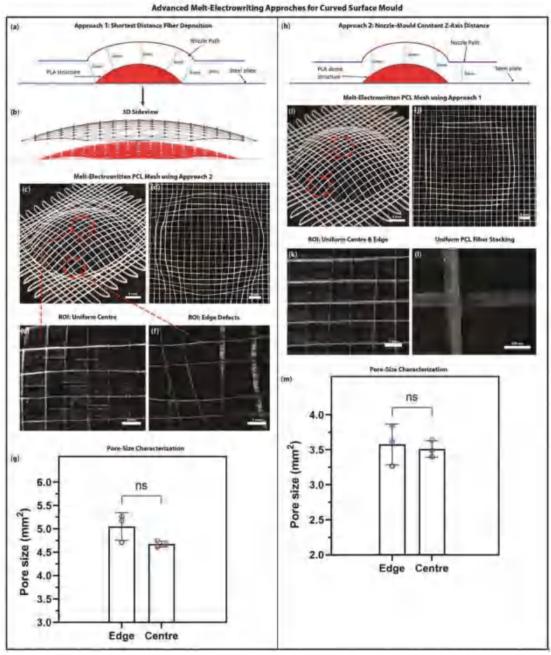


图 5.我们还对针头的轨迹进行编程,使其持续保持在穹顶接收装置面正上方 6 毫米的高度 (图 5h-m)。同样,这是由一个定制的 MATLAB 代码来绘制针头轨迹。在这种情况下,在 圆顶的中心,尤其是外围,纤维的位置更精准。

2.4.接收装置材料对纤维沉积的影响

在导电和非导电接收装置上印刷的支架分别具有负电荷和正电荷。^[20]沉积在非导电接收装置上的 PCL 纤维表面的残余(正电荷)比沉积在导电接收装置上的 PCL 纤维表面的残余(正电荷)要多,这是由非导电接收装置上纤维间的排斥现象和导电接收装置上的吸引现象所证明的。因此,我们研究中的 PCL 纤维

弯曲构型与文献一致,但可能不仅仅是由于基底施加的电场改变引起的。在最近的一项研究中,研究人员使用三种类似的半球形接受装置,分别由金属、水凝胶和聚合物制成。[27]然而,他们的结论也指出,非平面三维基底的材料对聚合物射流偏转的作用较小。我们认为 PCL 纤维在带有残余电荷的情况下,由于电荷没有转移到 PLA 材料上,会发生排斥现象。这可能是为什么当应用最短距离方法时,我们看不到新纤维的垂直堆叠(图 5a-g)。虽然所有的实验结果都使用了 10%填充 PLA 穹顶接收装置,但我们认为 3D 打印 PLA 接收装置的填充率可能会影响垂直光纤堆叠的精度。

这项研究中有许多重要的观察结果值得评论。我们必须认识到,尽管 COMSOL 模型有些简单,而且是完全有序的,但它证明了外加电压和接受装置 距离对控制可控光纤沉积的电场强度的影响。从这项研究中可以考虑到其他几个 因素,以实现其潜力。接受装置最小化剩余电荷的能力将影响光纤沉积,仔细考虑可能意味着复杂的 z 轴轨迹的消除,这对于更先进的非平面接收装置尤其重要。

总体而言,对孔径的分析发现,与圆顶周边相比,圆顶中心的偏差较小。这 表明纤维可以沉积的曲率程度可能有一个限制。无论如何,仍然有许多生物医学 应用具有有利的几何形状,将受益于三维新贴片。

3.结论

本研究的目的是在弯曲的非平面基底上制作新型支架,同时保持熔融聚合物纤维的可控沉积。在 COMSOL Multiphysics 软件中对电场模型进行了模拟。当针头在聚乳酸模具上移动时,电场强度显著增加,而在平板上移动时,电场强度保持不变。研究了聚乳酸模具上不同位置的电场强度。聚乳酸模具上最靠近点表现出最强的电场,说明针头与接收器之间的距离对电场强度有主要影响。

只有当通过调整接受距离来保持恒定的静电力时,精确的纤维沉积到曲面 PLA 圆顶上才是成功的。新纤维的沉积受到印刷材料的强烈影响。接受装置材料 的电学性质表明,导电性越小,聚合物纤维中的电荷量越大,导致排斥现象。通过 PCL 纤维层的不均匀堆积观察到 PCL 纤维的排斥现象。

在最新的一项类似的研究中, 研究人员研究并量化了使用半球形三维基底时 沉积的新型纳米纤维的静电偏转。然而, 上述研究的重点是基于位于三维接收装

置外部(或附近)的新型纳米纤维的静电偏转。[27]我们的工作使我们能够理解在非平面穹顶接收装置上制作时电场强度对 MEW 的影响。这两项研究显示的观察结果并不矛盾、它们是互补的、对推动 MEW 的应用发展是必不可少的。

总的来说,这项研究为新技术和生物打印的进一步融合奠定了基础,包括解剖学领域相关的三维结构,再生医学和生物制造领域的重建。随着三维医学成像和建模领域的巨大技术进步,本工作将为利用 MEW 在特定患者解剖模型上直接制作支架奠定基础。

4.实验

电场模拟:在 COMSOL Multiphysics 软件(美国 COMSOL 公司 5.4 版)中模拟了电场模型。根据 COMSOL 中已经建立的材料物理特性(不锈钢集热板和针头: 4.032 e⁶ S m⁻¹,空气: 5e⁻¹⁵ S m⁻¹,铝 3.774e⁷ S m⁻¹,而 3D 打印 PLA 的介电常数取自以前发表的论文(介电常数: 3.471)[33]通过定义接收装置距离 10 mm 处的针头位置来模拟新工艺过程中的电场强度。在针头接地时,收集板被分配到 7.5kV的电压。

将 PCL 装入装有 24g 不锈钢针头的不锈钢贮液器中。所有 PCL 支架都是在 $T=85^{\circ}$ C 的恒定熔融温度下制备的。在印刷之前,该设备在该温度下至少保持 30 分钟,以消除聚合物熔体中的任何气泡。所有 PCL 支架的电压和压力分别为 7.5 $\pm 0.001 kV$ 和 $0.150\pm 0.03 bar$ 。

使用 SEL 程序生成器(IAI America,Inc.)软件绘制支架。该软件允许用户通过定义针头在任意给定点的 x-、y-和 z-位置来生成针头的路径。软件然后自动生成 SEL 程序和位置表文件,然后将其导入 XSEL PC 软件(IAI America,Inc.)。然后将 SEL 程序和位置文件上传到台接受装置(x-和 y-方向)和针头马达(z-方向)的轴定位控制器。

设计了 48 mm×48 mm 网格,纤维间距为 2 mm(图 3)。网格边缘的环是为了防止印刷变得锯齿状,因为印刷变得锯齿状将导致纤维不能完美地堆叠,并可能导致结构缺陷。层数被设置为十层。支架是在恒定收集速度为 40 mm s⁻¹的条件下制备的。针头高度在整个打印过程中保持在 8 毫米不变。

三维方网格设计(非调整 Z 轴):使用上述新参数的支架。针头路径(图 3)在整个印刷过程中保持在钢板上方 8毫米的恒定距离。在印刷前用 70%的乙醇喷洒 PLA 穹顶结构,以防止 PCL 粘附在 PLA 结构上。

三维正方形网格的最短距离法: 用与控制网格相同的新参数制作了最短距离法印刷的支架。针头路径(图 5)在整个打印过程中与 PLA 结构保持 6毫米的恒定距离。支架在打印完成后用 70%的乙醇喷洒,以方便取出。

该方法求解针头位置的计算不同于垂直距离法。为了计算针头在距 PLA 圆顶最短距离处的位置,必须从圆顶表面到空间中的一点画出一条垂直线。对于本研究中使用的几何形状,垂直(最短距离)线导致 PLA 穹顶原始半径的延长(图5)。因此,通过将原始半径延长 6 毫米,可以确定针头路径的最短距离。编制MATLAB 程序计算针头位置坐标。MATLAB 代码生成了一个针头坐标列表,然后手动输入到 SEL 生成器软件中,以定义整个打印过程中的针头位置。

采用自适应距离:的三维正方形网格用与控制网格相同的新参数制作了垂直 距离法印刷的支架。层数被设置为十层。针头路径(图 5)将在整个打印过程中 保持在 PLA 穹顶结构上方 6毫米的恒定垂直距离。在印刷前用 70%的乙醇喷洒 PLA 穹顶结构,以防止 PCL 粘附在 PLA 结构上。

针头在给定点的位置是用球体方程计算的:

$$x^2+y^2+z^2=r^2$$

由于穹顶结构是由半径 35 毫米的球体构成的,这个值可以代替 r。通过在方程的 z-部分加上 30,可以看到球体在 y-轴上方有 5 毫米的高度,这代表了 PLA 穹顶在不锈钢板上方的高度。如果 x-和 y-坐标在空间的一个给定点是预先确定的,那么方程的最终变量(z-参数)就可以找到。通过在 x-和 y-中插入子值,可以计算出任意给定点的穹顶高度。

一旦 PLA 穹顶的 z-位置被计算出来,一个 6 毫米的垂直距离(z-轴)被添加来定义针头的位置。这使得针头的位置始终保持在距离穹顶 6 毫米的垂直距离上。支架是在恒定收集速度为 $40~\mathrm{mm~s^{-1}}$ 的条件下制备的。

5.参考文献

- [1] M. Castilho, D. Feyen, M. Flandes-Iparraguirre, G. Hochleitner, J. Groll, P. A. F. Doevendans,
- T. Vermonden, K. Ito, J. P. G. Sluijter, J. Malda, Adv. Healthcare Mater. 2017, 6, 1700311.
- [2] F. Afghah, C. Dikyol, M. Altunbek, B. Koc, App. Sci. 2019, 9, 3540.
- [3] U. Stachewicz, J. F. Dijksman, C. Soudani, L. B. Tunnicliffe, J. J. C. Busfield, A. H. Barber, Eur. Polym. J. 2017, 91, 368.
- [4] A. Hrynevich, B. S. Elçi, J. N. Haigh, R. Mcmaster, A. Youssef, C. Blum, T. Blunk, G. Hochleitner, J. Groll, P. D. Dalton, Small 2018, 14, 1800232.
- [5] B. Wang, W. Zhou, M. Chang, Z. Ahmad, J. Li, J. Appl. Polym. Sci. 2017, https://doi.org/10.1002/app.44823.
- [6] H. Yan, L. Liu, Z. Zhang, Appl. Phys. Lett. 2009, 95, 143114.
- [7] F. M. Wunner, P. Mieszczanek, O. Bas, S. Eggert, J. Maartens, P. D. Dalton, E. M. De-Juan-Pardo, D. W. Hutmacher, Biofabrication 2019, 11, 025004.
- [8] T. D. Brown, F. Edin, N. Detta, A. D. Skelton, D. W. Hutmacher, P. D. Dalton, Mater. Sci. Eng., C 2014, 45, 698.
- [9] T. M. Robinson, D. W. Hutmacher, P. D. Dalton, Adv. Funct. Mater. 2019, 29, 1904664.
- [10] J. Ko, S. Jun, J. K. Lee, P. C. Lee, M. B. G. Jun, J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng. 2015,24, 160.
- [11] A. Esmaeilirad, J. Ko, M. V. Rukosuyev, J. K. Lee, P. C. Lee, M. B. G. Jun, Mater. Res. Express 2017, 4, 015302.
- [12] M. Bartnikowski, T. R. Dargaville, S. Ivanovski, D. W. Hutmacher, Prog. Polym. Sci. 2019, 96,1.
- [13] F. Tourlomousis, H. Ding, D. M. Kalyon, R. C. Chang, J. Manuf. Sci. Eng. 2017, https://doi.org/10.1115/1.4036348.
- [14] C. B. Dayan, F. Afghah, B. S. Okan, M. Yıldız, Y. Menceloglu, M. Culha, B. Koc, Mater. Des. 2018, 148, 87.
- [15] G. Tadayyon, D. J. Kelly, M. G. Monaghan, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, New York 2021.

- [16] T. D. Brown, A. Slotosch, L. Thibaudeau, A. Taubenberger, D. Loessner, C. Vaquette, P. D. Dalton, D. W. Hutmacher, Biointerphases 2012, 7, 13
- [17] F. M. Wunner, M. -. L. Wille, T. G. Noonan, O. Bas, P. D. Dalton, E. M. De-Juan-Pardo, D. W. Hutmacher, Adv. Mater. 2018, 30, 1706570.
- [18] N. T. Saidy, T. Shabab, O. Bas, D. M. Rojas-González, M. Menne, T. Henry, D. W. Hutmacher, P. Mela, E. M. De-Juan-Pardo, Front. Bioeng. Biotechnol. 2020, 8, 793.
- [19] Q. C. Peiffffer, M. De Ruijter, J. Van Duijn, D. Crottet, E. Dominic, J. Malda, M. Castilho, Mater. Des. 2020, 195, 109025.
- [20] H. Ding, K. Cao, F. Zhang, W. Boettcher, R. C. Chang, Mater. Des. 2019, 178, 107857.
- [21] D. H. Reneker, A. L. Yarin, Polymer 2008, 49, 2387.
- [22] J. S. Rigden, B. Pippard, Phys. Today 1997, 50, 65.
- [23] P. Urone, R. Hinrichs, College Physics, OpenStax, Rice University, 6100 Main Street, MS-375 Houston, Texas 77005 2012.
- [24] P. D. Dalton, Curr. Opin. Biomed. Eng. 2017, 2, 49.
- [25] J. C. Kade, P. D. Dalton, Adv. Healthcare Mater. 2021, 10, 2001232.
- [26] X. Wang, X. Wang, T. Lin, J. Ind. Text. 2014, 44, 463.
- [27] C. D. O'Connell, O. Bridges, C. Everett, N. Antill-O'Brien, C. Onofrillo, C. Di Bella, Adv. Mat. Tech. 2021, 2100345.
- [28] S. Y. Yeo, L. Zhong, Y. Su, R. S. Tan, D. N. Ghista, Med. Biol. Eng. Comput. 2009, 47, 313.
- [29] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, J. Appl. Phys. 2000, 87, 4531.
- [30] T. D. Brown, P. D. Dalton, D. W. Hutmacher, Adv. Mater. 2011, 23, 5651.
- [31] T. D. Brown, P. D. Dalton, D. W. Hutmacher, Prog. Polym. Sci. 2016, 56, 116.
- [32] D. Olvera, M. S. Molina, G. Hendy, M. G. Monaghan, Adv. Funct. Mater. 2020, 30, 1909880.
- [33] E. Huber, M. Mirzaee, J. Bjorgaard, M. Hoyack, S. Noghanian, I. Chang in 2016 IEEE Int. Conf. on Electro Information Technology

原文:

A Deeper Insight into the Influence of the Electric Field Strength When Melt-Electrowriting on Non-Planar Surfaces

Uttariyo Saha, Rory Nairn, Orla Keenan, and Michael G. Monaghan*

Defined structures for tissue engineering can be achieved by a variety of techniques, one of which includes melt-electrowriting (MEW), a technology that deposits spatially defined microfibers of a molten polymer across an electric field. In this study, the authors investigate how to microfabricate biomaterial-meshes using MEW to non-planar surfaces that will have more applicability to anatomical structures. By modeling the electric field strength associated with MEW, it is found that incorporation of a non-conductive 3D printed mould on the conductive collector plate offers the ability to accurately print patterns on non-planar surfaces successfully. Importantly, if the applied voltage at the nozzle or collector plate is kept constant in the MEW process, the electrostatic behavior of the deposited polymer, and the electric field strength between the collector and nozzle (which is greatest at the nozzle) has the greatest impact on the accuracy of fiber patterning and stacking. Consequently, controlled fiber deposition is exhibited, provided that a constant voltage and a constant vertical distance between the nozzle and the mould are maintained. Overall, this study establishes the groundwork to support further developments in MEW technologies, from flat to anatomically relevant 3D structures in the fields of regenerative medicine and biofabrication.

1. Introduction

Melt electrospinning writing (or multi-electrowriting, MEW), is an advanced manufacturing process that produces predefined microstructural scuffolds and has shown promise in tissue emgineering, and biomaterial applications.¹¹¹ In a standard MEW system, molten polymer is deposited through a nozzle at high voltage under air pressure onto a grounded collector plate, while moving along a predefined pattern in the x- γ direction (Figure 1).¹²¹ When the electric field is applied, charges collect in the

U. Saha, R. Naim, O. Keenan, M. C. Monaghan Trinity Centre for Biomedical Engineering Trinity Biomedical Sciences Institute Trinity College Dublin 152–160 Pearse Street, 202 RS90 Dublin 2, Ireland E-mail: monaghm@tcd.ie

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this artists can be found under https://doi.org/10.3002/mami. 202100496

(g) 2021 The Authors, Madiemolecular Materials and Engineering published by Wiley-VCH Gribin. This is an open access, or in the under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the anything work is properly cited.

DOI: 10.1002/mame.202100496

section of the droplet nearest to the electric field. This charge concentration is insufficient to oversome the droplet surface tension, however, as additional me fied polymer is added to the Taylor core, the weight of the melt begins to neck from the initial droplet. producing a thin column, which deposits onto the collector plate under gravitational and electric force. Various configurations exist whereby the nozzle or the collector plate is charged, all aiming to establish a net electric force that stabilizes the floid colsummand prevents the polymer jet from undergoing Rayleigh Plateau instabilities. Hence, the electric field enables us to deposit the molten polymer in a controlled predefined laydown pattern with a target fiber diameter. H The electric field imparted, and its subsequent electric force is impacted by the collector shape, morphology, matenal properties.[9] instrument configuration. and process parameters. The direct writing of linear fibers is established when the computer-controlled collector speed is above the critical translation speed

(CTS). When operating well above this CTS, the fiber can be stretched to obtain diameters down to submicrometer size, however, when processing below this CTS value, nordinear fluid patterns due to jet buckling are observed.³⁷

Stoce 2015 there has been a substantial increase in publications documenting MEW due to the attractiveness of solventfree approaches in creating microfibrous scalfolds. The ability to MEW candidate polymers is dictated by characteristics such as its molecular weight, melt flow index, and thermomechanical properties. [10] Without question, the gold standard polymer for MEW is poly(a caprolactione (PCL) due to its ease of labrication, availability (including medical grade standard), and low range of melting temperatures. [11] This relatively soft polymer also renders a flexible scaffold with mechanical properties close to soft biological tissues and a non-hazardous in vivo degradation rate. [2]

MEW process parameters have been extensively investigated with CTS. [12] collector speed, collector distance and pressure. [22] polymer melt yiscosity. [22] and nozzle-exit-channel shape. [13] all individually having a significant influence on printing and the resultant fibers being collected.

Melt-electrowritten scaffolds are sypically fabricated on that or cylindrical mandrel collectors. (*** Fabrication is primarily distated by the electro-hydrodynamic working principle of MEW which relies on the use of a constant voltage to deposit fibers

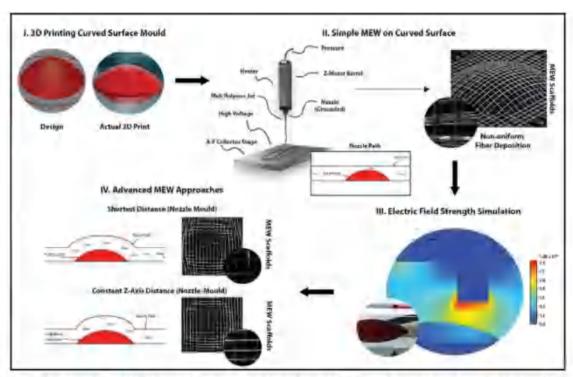


Figure 1. Overall study design to MEW foreus scaffolds on curved surfaces whereby electric field strength simulation highlights the distortion of electric field strength within setup and discordant fiber deposition requiring the continuing adjustment of collector distance to achieve accurate fiber deposition.

in well-organized 3D patterns | Due to the semiconductive nature of many molten polymers, the excess charge from the nozzle is trapped on the surface of each deposited polymer fiber and subsequently counteracts the accurate arrangement of successive fibers with increasing electric repulsion force per layer. Therefore, when printing above the initial induced charge threshold. it is vital to at least maintain electrostatic forces.[9] MEW structures are largely deposited onto flat substrates to avoid instabilities in the electric field strength. Establishing a balance between the various parameters has enabled advancement, such as the production of large voluminous and highly ordered structures.[17] Such scaffolds can be fabricated by adjusting the height to achieve a constant distance between the print head and the top of the sample.[17] Additionally, multiphasic MEW structures can be fabricated in a single step by adjusting the fiber diameter during printing |=|

Native human tissues are generally non-flat with anisotropic mechanical properties due to their 3D structural arrangement. It is a well-known fact that mechanical similarities (structure and properties) between biomaterial scaffolds and tissues facilitate more efficient tissue regeneration. Therefore, the possibility of MEW on non-planar surfaces could enable microfabrication of anatomically relevant scaffolds in 3D, adding functionality and versatility to this technique. The reports of such applications are sparse but are gradually gaming momentum.^(19,19) Considering the current status-quo of MEW PCL scaffolds; the conformation of a flat MEW patch to a 3D configuration requires deformation.

straining, and/or plastic deformation of the PCL material which can impact the precision of scaffold porosity and mechanical performance thereafter.

In this study, we seek to gain a more informed understanding of the electric field strength underpinning MEW and the interplay between substrate material, topography, and nozzle positioning when looking to print onto curved structures (Figure 1). This information will facilitate more accurate fabrication of fibrous biomaterial scaffolds from flat to more anatomically relevant substrates. Through computational modeling, the effect of substrate electrical property and geometry on the electric field strength is investigated.

2. Results and Discussion

2.1. Nozzle Height Has a Causal Effect on the Electric Field Strength

Before investigating the effect of substrate geometry on print quality, we sought to understand the impact of MEW collector distance on the electric field strength between the collector and the nozzle using computational modeling (Figure 2). A fine balance must be reached to achieve the optimal electric field strength to maintain a stable polymer jet and reproducible printing during MEW.^[17] Changes in the collector distance imparted by 3D geometries can induce electric field variabilities and destabilization of the fluid column which introduces

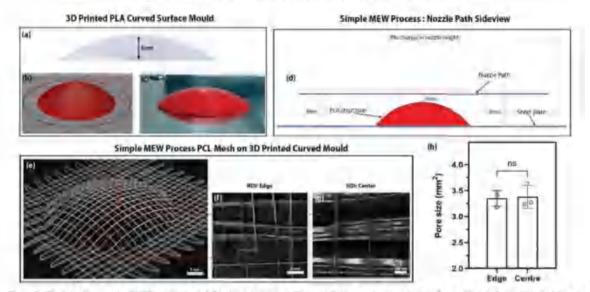


Figure 3. The initial approach of MEW printing on defined curvature, a=c) The overall design, shape, and printed cup of height 3 mm obtained from a sphere of radius 35 mm d) Trajectory of the nozzie as it traverses across the curved PLA structure with collector distance ranging from 5 mm above the steel collector to 3 mm at the center peak of the curved PLA of Resultant MEW patch showing the curved surface imparted by the PLA continue with maignified micrographs () showing the edge of the patch and g) center of the patch with noticeable fiber bending and discordant fiber stacking, h) Quantification of pore size at the edge and center from micrographs, data displayed to the mean ± standard deviation (5D). No significant difference was detected between the page are at the center versus the edge of the patch (students riest, n = 10 three experimental values of mean ± 5D for each sample, ten randomly selected pores measured for each experimental value), p < 0.05)

where E = electric field strength (Vm^{-1}) and $\Delta s =$ collector distance (mm).

The collector distance also plays an important role in the formation of the Taylor cone and jet initiation. This can be understood from the basic principle of Coulomb's law: (1833)

$$F = k_x \frac{q_x q_z}{r^2}$$
(3)

where $k_r = \text{Coulomb's constant}$ ($\approx 8.988 \times 10^{\circ} \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$), q_i and q_j are the magnitudes of two point charges, and r is the distance between them. As these electrostatic forces decrease, they may become insufficient to overcome the surface tension present in the polymer droplet at the nozzle tip.

Applying a voltage of 7.5 kV at a collector distance of 4 mor or less, it is likely that electrical discharge would occur at the nozzle tup due to electric field strengths exceeding the dielectric break-down strength of air. For this particular model, with an applied voltage of 7.5 kV, it is recommended that the nozzle height is kept above 4 mm to avoid electrical discharge in the system.

Based on our simulations up to now, printing on non-planar substrates would impact the electric field strength further with the risk of inaccurate fiber deposition. This has been shown in a recently published report where researchers studied MEW on hemispherical collectors. (C) Quite often in MEW, accurate fabrication of ordered fibrous and contoured microstructures is yielded from planar metallic substrates such as copper, stainless steel, or aluminum, (1918) While reliable, quick, low energy, and scalable production of metallic substrates to serve as anatomical surfaces and moulds is lacking and hampers practicality when aiming to create, bespoke patient-specific designs.

2.2. Non-Planar Substrates Impact Electric Field Strength and Melt-Electrowriting Accuracy

Polylactic acid (PLA) is a relatively cheap and accessible material that can be easily used to produce complex anatomical relevant shapes in a time-efficient manner and easily applied in the most conventional of 3D printer setups. To exploit MEW as a technique to produce fibrous scaffolds applicable to anatomically shaped configurations, it is fundamental to understand the effects of the electrical properties of the collecting material and its respective geometry on accurate fiber deposition. A proof-ofconcept 3D substrate "cap" was fabricated based on a 70 mm diameter model sphere design, resulting in a 5 mm cap of the sphere (resulting in a dome structure with a base diameter of ≥26 cm (25.98) (Figure 3a-c). It was used as the 3D substrate on which the PCI. fibers could be deposited. Although this geometry is relatively simple compared to the complex organ or bone geometries, its curvature is higher than many organs found in the human body. One example application could be the surface of the heart where a set of procedures for evaluating regional left ventricle surface shape from anatomically accurate models reconstructed from cardiac magnetic resonance images is possible. [28] However, there is likely a limiting curvature for which accurate fiber placement is possible.

During an initial MEW attempt on this substrate, as the nozzle traversed away from the dome center toward the dome periphery

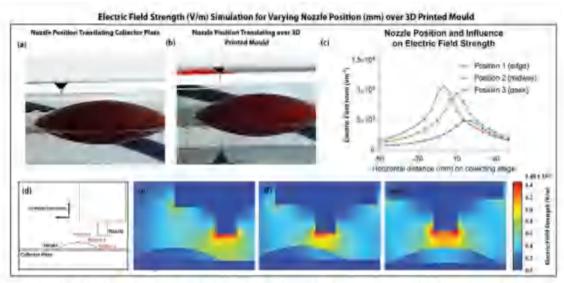


Figure 4. Impact of substrate height and collector distance on fiber deposition a). Fiber deposition when directly above stainless steel collecting plate venus b) fiber deposition and bending when inversing across PLA substrate, c). The plot of electric field strength versus spatial distribution of electric field strength d-g) according to nozzle position away from center zero is illustrated in (d) as the nozzle moves from edge position 7 in (e), middle position 2 in (f) and center position 3 in (g).

(Figure 3d), an increased inaccuracy in fiber deposition occurred due to PCL fiber bending (Figures 3e-hand 4f,g). PCL fiber bending was initially attributed to an altered electric field strength on the PCL fiber due to the PLA substrate and caused the PCL fiber to take the least resistive route to the ground and become more attracted to the PLA. Similar observations has been reported earlier, where polymer jet deflections were quantified when a hemispherical collector was used for MEW.^[17]

To understand this further, we again employed COMSOL Mulaphysics software to perform electric field sumulations of the MEW process with the dome substrate present on the collector plate. The electric field strength at different positions upon this PLA mould was quantified to understand if variations in the electric field strength influenced the fiber deposition path between the nozzle tip and the collector, when printing at a constant collector distance. (Figure 4a-d). The point closest to the nozzle (position 3, where the center of the mould was directly under the nozzle) exhibited the strongest electric field strength. (1.08 × 106 V m-4). Position I (where the pozzle was directly above the dome edge) califbited the weakest electric field strength [4.91 × 10] V m 1. The electric field plays a major role in MEW and governs important properties such as the flight path of the polymeric jet and fiber diameter. The simulation conclusively demonstrates that the distance between the nozzle and the collector has a major effect on the electric field strength. This is in strong agreement with previous reports whereby the collector distance has been continuously adjusted to keep a constant electric field swength.[80-17] Previously, Peiffer et al. maintained a constant distance to the collecting surface to achieve successful deposition of micron-sized fibers on a 3D anatomically shaped collector surface with a unidirectional curved aspect. [79] Saidy et al. reported a stable jet formation by using a hybrid collector instead of a conventionally employed metallic one.[18] However, while a

3D geometric scaffold with a stable polymer jet was achieved, accurate placement of the PCL fibers in a 3D geometry was not, nor was printing beight adjusted.

2.3. Printing on Curved Contours Requires Adjustment of Nozzle Height

Based on these observations, we initially considered that the PCL fiber was taking the shortest distance path, or the path of least resistance, from the nozzle to the PLA substrate dome, as the most direct trajectory to dissipate the charge on the polymer surface. If indeed the PCL fiber is preferentially deposited via the shortest distance path, the nozzle position could potentially be accounted for and adjusted accordingly for each layer. Therefore, we sought to apply a shortes)-distance trajectory, designed for accurate fiber placement (Figure 5a). A MATLAB code was generated to map the nozzle position, calculated based on the shortest distance on which the fiber would be drawn toward the PLA done substrate (see Section \$2, Supporting Information). This code facilitated a fixed distance (6 mm) which then outputted a table of values corresponding to all of the individual nozzle positions. Using this shortest distance approach, while there was a slight improvement in fabrication quality and accuracy in comparison to the previous method, where the collector distance was kept constant (Figure 2), fiber bridging and bending was still observed at the edges of the dome. Nozzle position analysis was also performed to determine the change in the horizontal direction that would occur when printing from the shortest distance. This analysis determined that for the 3D dome substrate used in this study, the further the distance from the center of the dome, the larger the change in the absolute horizontal direction. This could potentially explain why fibers experience a much greater

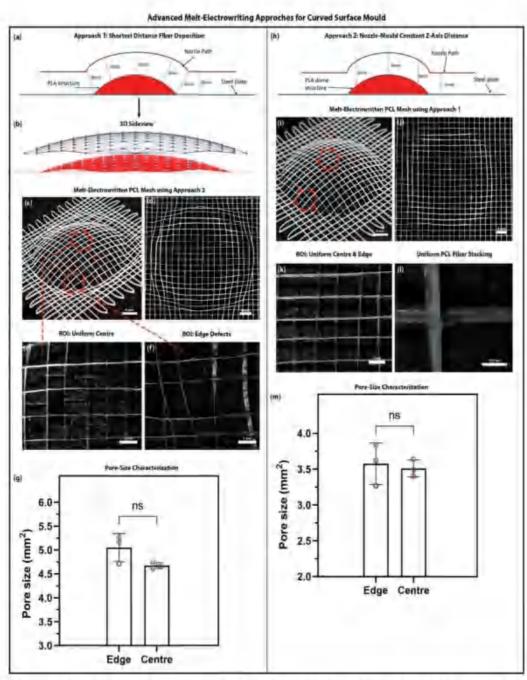


Figure 5. Approaches for more accurate fiber deposition on curved surface PLA mould, a) Schematic of collector distance adjustment in order to facilitate accurate fiber deposition via the shortest distance between the nozzle tip and curved surface with b) illustration of a map of coordinates generated via MATHLAB code in the Supporting information, c.d). Micrographs of generated patches with a close up of e) center and f) edge regions indicating attraction between fiber layers and inaccurate deposition, g) Quantification of pore size at the edge and center from micrographs; data displayed is the mean \pm standard deviation. No significant difference was detected between the pore size at the center versus the edge of the patch (students t-test, n=30). (three experimental values of mean \pm SD for each sample, ten randomly selected pores measured (or each experimental value), p<0.05). h) Schematic of vertical height adjustment in order to facilitate accurate fiber deposition by maintaining a distance of 6 mm vertically directly between the nozele lip and curved surface with i,i) micrographs of generated patches with close up of k) center and l) edge regions indicating good stacking between fiber layers, and accurate deposition, m) quantification of pore size at the edge and center from micrographs, data displayed is the mean \pm standard deviation. No significant difference was detected between the pore size at the edge of the patch (students t-test, n=30 [three experimental values of mean \pm SD for each sample, ten randomly selected pores measured for each experimental value), p<0.05.

bending phenomenon at the edges of the nouth to accurately deposit fibers on the desired pattern or position. Our explanations are also in agreement with the recently published report where they conclude that horizontal electrostatic deflections are monaffected by the size and shape of the non-planar collector. (1)

It is reported in one previous MEW study that rapid changes in the collector distance imparted by 3D metallic collectors causes electric held variabilities and consequent breakage of the fluid colorin leading to printing defects. [18] In the mentioned report, the voltage was specifically applied to the nozzle and the collector plate was grounded, whereas in our study, the appears is true as the nozzle is grounded and a high voltage is applied to the collector plate. However, the previous study also used a combination of materials to create a hybrid collector, [18] which could be a larger contributing factor to fabrication defects. Ideally, an anatomical shaped collector should be composed of one material preventing the effect of different conductivity properties in multiple materials.

We also programmed the trajectory of the nozzle to continuously maintain a height of 6 mm directly above the surface of the dome substrate (Figure 5h-m). Again, this was facilitated by a custom MATLAB code to map the nozzle trajectory. In this instance, more accurate placement of fibers was noted at both the center and in particular at the periphery of the dome.

2.4. Substrate Material Impacts on Fiber Deposition

Scaffolds MEW printed on conductive and non-conductive substrates have been shown to possess a negative and positive residual charge respectively. ²⁰ More residual (positive) charges remain on the surface of PCL Bhers deposited on the nonconductive substrate than those on the conductive substrate; as evidenced by the repulsion phenomenon between fibers on a nuncombetive stabilitate and attraction on a combetive substrate: Therefore, the PCL fiber bending configuration in our study appears consistent with the literature, but may not be samed only doe in the altered electric field imparted by the solistrates. In a recent study, MEW was investigated by researchers using three similar hemispherical collectors made of metal, hydrogel, and polymer. However, their conclusion also pointed to the fact that material of the non-planar 3D substrate played a lesser role in polymer set deflections. We think that the PCI fibers being built up with a residual charge, are experiencing a repulsion phenomenon as the charge was not being transferred to the PLA material. This could be why we do not see vertical stackmy of MEW fibers when applying the shortest distance method (Figure 5a-g). Though all-experimental results represented here utilized a 10% infill PLA diane substrate, we consider the percentage infill of the 3D printed ILA substrate might influence the accuracy of vertical fiber stacking.

There are many important observations in this study that warrant commenting upon. One must acknowledge that while it is somewhat simplistic and perfectly ordered, the COMSOL modeling demonstrates the impact of applied voltage and collector distance on the electric field strength which governs controlled fiber deposition. Several other considerations can be taken from this study to realize its potential. The ability of the collector in minimize residual charges will impact fiber deposition and caveful consideration study imply complex obviation of a-axis to jectory.

Which is especially important for more advanced non-planar subatrates.

Overall, analysis of pore size funds a lower deviation at the center when compared to the periphery of the dome. This suggests that there may be a limit on the degree of curvature on which fibers can be deposited. Regardless, there are still numerous biomedical applications with a favorable geometry that would benefit from a 3D MEW patch.

3. Conclusion

The objective of this study was to fabricate MEW scatfiolds ome curved non-planar substrates while maintaining the controlled deposition of the molten polymer fiber. The in silico electric field model was simulated in COMSOL Multiphysics software. The electric field strength increased significantly when the nearle moved over the PLA mould while the electric field strength remains constant moving over the flat collector plate. The electric field strength at different positions on the PLA mould was also investigated. The point on the PLA mould closest to the nearle exhibited the strongest electric field continuing that the distance between the nearle and collector has a major effect on the electric field strength.

Accurate fiber deposition on a mixed PLA dome was successful, yet only when maintaining a constant electrostatic force by adjusting for a uniform collector distance. MFW fiber deposition is strongly effected by the materials they are pointed on. The circuitical properties of the collector materials revealed that the less conductive it is, the greater the amount of charge remains in the polymer fibers resulting in a repulsion phenomenon. The repulsion phenomenon of the PCL fibers was observed by the uneven stacking of PCL fiber layers.

A similar study was conducted and published recently where the electrostatic deflections of deposited MEW fibres were studied and quantified when using a hemispherical 3D substrate. However, the focus of the abovementioned study was issued on the electrostatic deflections of MEW fibers lying maside (in in the vicinity) of the 3D substrate. One work here allows us to ondepotent the influence of electric field strength when fabricating meths non-planar dome substrate during MEW. The two studies show promising and non-contradictory observations which are complimentary and executal to each other for pushing the limit of MEW.

Overall, this study establishes the groundwork for the firether translation of the inerging of MEW and bioprinting, from flat to anatomical relevant 3D structures, that the regionarities medicine and isofabrication fields aim to recrease. With the salvent of great extinological advancement in the field of 4D medical imaging and modeling, this work will by the foundation of direct scaffold fabrication using MEW on patient-specific anatomical models.

4. Experimental Section

Name Field-Simulation: The in siles alocate field proper will simulated in COMSOL Multiphysics software (version 5.4, DOMSOL Inc. USA). The MEW betup was modeled as a 2D configuration and the electrical fundactivity of the materials was defined according to the physical

properties of materials established in the COMSOL Metaphysics (Stainless steel collector plate and nozzle 4 032e6 S m-1, Air, Se 15 S m minum 3.774e75 m⁻¹) while the dielectric constant of 3D printed PLA was taken from previously published papers (dielectric constant: 3,471).[11] The electric field strength during the MEW process was modeled by defining the nozzle position at a collector distance of 10 mm from the collector plate. The collector plate was assigned a voltage of 7.5 kV while the nozale was grounded. A detailed guide on the COMSOL setup is provided in Section \$1, Supporting Information.

Malt-Electrownling Fabrication of Scaffolds Fibers of PCL IMW = 74 kDa. LACTEL Absorbable Polymers) were fabricated via MEW using a commercially available instrument (MELT A-1204-0001-01D, Spraybase, Dublin, Ireland, Figure 1). MEW was performed at ambient conditions (not controlled), temperature of 23-27 °C (accuracy = ±0.5 °C) and relative humidity of 31-37% (accuracy = ± 3% RH). Printed scaffolds were lifted from the collector by using forceps

PEL was loaded into the stainless steel reservoir fitted with a 24G stainless size nazzle. All patches were fabricated at a constant melting terrperature of T = 85 °C. The device remained at this temperature for at least 30 min before printing to remove any air bubbles from the polymer melt. The voltage and pressure were set as 7.5 ± 0.001 kV and 0.150 ± 0.03 bas, respectively, for all PCL staffolds.

Scaffold designs were drawn using the SEL Program Generator [IA] America, Inc.) software. This software allows the user to generate the path of the nozzle by defining the s-, y-, and a position of the nozzle at any given point. The software then automatically generated an SEL program and a table of positions file which were then imported into the XSEL PC software (IAI America, Inc.). The SEL program and position file were then uploaded to the axis-positioning controller of the stage collector (x- and y-direction) and the nozzle motor (z-direction).

Melt-electrospun PCL square-mesh scuffolds were fabrical ed based on the design of a 48 mm x 48 mm grid with fiber spacing of 2 mm (Figure 3). The loops at the edge of the mesh were to prevent the print from becoming jagged as this would result in the fibers not stacking perfectly and could potentially cause structural weaknesses. The number of layers was set to ten. The scaffolds were fabricated with a constant collector speed of 40 mm s⁻¹. The nozzle height was kept constant at 8 mm throughout the print.

Three-Dimensional Square-Mesh Design (Non-Adjusting 2-Asis): Scal-folds using the MEW parameters described above. The riozzle path (Fig. ure 3) was kept at a constant distance of 8 mm above the steel place throughout the print. The PLA dome structures were sprayed with Ethanol 70% before the printing process to prevent the sticking of the PCL to the

PLA structures.

Three Dimensional Square Mesh Using Shortest Distance Method: The scalfolds printed for the shortest distance method were fabricated with the same MEW parameters as the control mesh. The nozzle path (Figure 5) would be kept at a constant distance of 6 mm from the PLA structure throughout the print. Scaffolds were sprayed with Ethanol 70% following the completion of the print to ease removal.

The calculation to find the position of the nozzle for this method differed from the vertical distance method. To calculate the position of the nazzle at a defined shortest distance from the PLA dome, a perpendicufar line must be drawn from the dome's surface to a point in space. For the geometry used in this study the perpendicular (shortest distance) line resulted in being an extension of the original radius of the PLA dome IF igure 5). Therefore, by extending the original radius by a defined 6 mm, the nozzle path could be identified for the shortest distance. A MATLAB code was created to calculate the coordinates of the nazzle position. The MAT-LAB code produced a list of nozzle coordinates which were then manually imputted into the SEL Generator software to define the nozzle position throughout the print.

Three-Dimensional Square-Meth Living Adopting Distance: The scalfolds printed for the vertical distance method were fabricated with the same MEW parameters as the control mesh. The number of layers was set to ten. The nozzle path [Figure 5] would be kept at a constant vertical distance of 6 mm above the PLA dome structure throughout the print. The [17] F. M. Wunner, M. - L. Wille, T. G. Noonan, O. Bas, P. D. Dalton, E.

PLA dome structures were sprayed with Ethanol 70% before the printing process to prevent the sticking of the PCL to the PLA structures

The position of the nozele at a given point was calculated using the equation of a sphere:

$$x^{2} + y^{2} + z^{3} = r^{2}$$
(4)

As the dome structure was constructed from a sphere of radius 35 mm. this value could be substituted for r. By adding 30 to the z-part of the view lion, the sphere could be seen to have a height of 5 mm above the years. which represents the height of the PLA dome above the stainless-steel plate of the MEW. If the x- and y-coordinates were predetermined at a given point in space, then the final variable of the equation (z-parameter) could be found. By subbing in the x- and y-values, the height of the dome at any given point could be calculated

Once the a-positions of the PLA dome were calculated, a vertical distunce (e-wis) of 6 mm was added to define the position of the nuzzle. This allowed the position of the nozzle to constantly be in a vertical distance of 6 mm away from the PLA dome. The scaffolds were fabricated with a constant collector speed of 40 mm s 1

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library of free the author.

Acknowledgements

This work was supported by the Department of Mechanical, Manufacturing and Biomedical Engineering at Trioity College Dublin and through the Advanced Materials and Bigengineering Research (AMBER) Centre (SFI/12/RC/2278_P2 partly supported by the European Regional Development Fund). The authors would like to Ihank Prof. John Kennedy, Prof. Seamus D'Shaughnessy, Dr. Michael Gibbons, and the general Monaghan-Lab at Trinity Centre for Biomedical Engineering for their input and advice

Open access funding provided by IReL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest

Data Availability Statement

Research data are not strated

Keywords

additive manufacturing, curved surface scaffolds, electric field modeling, melt-electroupmang writing melt-alict/ownting

> Received July 5, 2071 Revised: September 6, 2021 Published online: September 24, 2021

^[1] M. Castilho, D. Feyen, M. Flandes-Iparraguirre, G. Hochleitner, J. Groif, P. A. F. Doevendans, T. Vermonden, K. Ho, J. P. G. Slugter, J. Malda, Adv. Highthore Mater. 2017, 5, 1700111.

^[2] F. Afghah, C. Dikyol, M. Altunbek, B. Koc, App. 5c. 2019, 9, 3540.

外文翻译2:

译文:

基于熔体近场直写技术的高度精度大体积支架结构构筑

摘要

高度有序、微米级支架的增材制造是组织工程和再生医学研究的前沿课题。尤其是用于大体积组织再生的支架的制作仍然是一个主要的挑战。在增材制造和静电纺丝融合的技术——熔体近场直写(MEW)之中,由于沉积材料的斥力并因此扭曲支架结构而积累过量电荷,使得支架的厚度和体积受到限制。我们研究了限制支架厚度和体积的物理原理。通过计算建模,分别设定了可变工作距离的数值,使印刷过程中的静电力保持在一个恒定的水平。在计算模拟的基础上,应用三种电压分布来确定高度精度的大体积支架的最大高度(超过7mm)。这些大体积的支架具有通孔,因此允许细胞迁移和增殖。据作者了解,这是首次有文献记载的研究通过调整 z 轴和在新工艺中增加电压以制备出具有均匀形貌和纤维直径的大体积支架。

原文:

Melt Electrospinning Writing of Highly Ordered Large Volume Scaffold Architectures

Felix M. Wunner, Marie-Luise Wille, Thomas G. Noonan, Onur Bas, Paul D. Dalton, Elena M. De-Juan-Pardo, and Dietmar W. Hutmacher*

The additive manufacturing of highly ordered, micrometer-scale scaffolds is at the forefront of tissue engineering and regenerative medicine research. The fabrication of scaffolds for the regeneration of larger tissue volumes, in particular, remains a major challenge. A technology at the convergence of additive manufacturing and electrospinning-melt electrospinning writing (MEW)-is also limited in thickness/volume due to the accumulation of excess charge from the deposited material repelling and hence, distorting scaffold architectures. The underlying physical principles are studied that constrain MEW of thick, large volume scaffolds. Through computational modeling, numerical values variable working distances are established respectively, which maintain the electrostatic force at a constant level during the printing process. Based on the computational simulations, three voltage profiles are applied to determine the maximum height (exceeding 7 mm) of a highly ordered large volume scaffold. These thick MEW scaffolds have fully interconnected pores and allow cells to migrate and proliferate. To the best of the authors knowledge, this is the first study to report that z-axis adjustment and increasing the voltage during the MEW process allows for the fabrication of high-volume scaffolds with uniform morphologies and fiber diameters.

Polymer scaffolds manufactured via melt electrospinning writing (MEW) exhibit highly defined designs with controllable 3D architectures in the lower micrometer to submicrometer range. If Their high surface-to-volume ratio makes such scaffolds amenable to tissue engineering and regenerative

medicine by promoting cell attachment and proliferation.[3] Tradmonally in siectrospinning, polymers are dissolved in a solvent, which combine with the induced electrostatic forces to produce fibers with submicrometer diameters. Solvents, however increase the instability of the electrified jet during its flight phase. This so called "whipping" leads to an unpredictable deposition of the polymer and results in scalfolds with randomized structures. 19 Using a highly viscous melt instead of a polymer solution of lower viscosity sigmiticantly improves the directional stability of the fiber during its flight phase toward the grounded collector" in two aspects: first, the surface tension of the melt is higher due to an increased level of viscosity than seen at polyniers with added solvents. Second. a higher amount of charge is stored within the solvent and contributes to the electrically provoked whipping phenomena. Hence, the flight path of a molten electrified jet is more

stable⁵⁰ and allows for targeted material deposition by using additive manufacturing principles to fabricate 3D objects.⁵⁰ Compared to conventional additive manufacturing techniques, however, the ability for MEW to accurately print scaffolds with thicknesses beyond 2–3 omi¹⁷ is a significant limitation of the technology. It is known that due to the semiconductive nature of the melt, a considerable amount of excess charge is trapped within the deposited polymer and subsequently counteracts accurate placement of successive fibers because of the electrical repulsion.⁵⁰ Therefore, it is important to consider charge accumulation within deposited them for exploiting the full targe of technological capabilities of MEW Hence; this study provides an approach to mitigate the ansing repellent forces and fabricate multilayered scaffolds of much greater thicknesses than the current state of the art.

The application of pressure to a molten polymer within a syringe results in the extrasion through the spinnerel (Figure 1a). The establishment of an electrical field between the spinnerel and the oppositely charged or grounded collector transforms the extraded material into a Taylor cone. Health, the molten fluid column is stabilized by the voltage, which travels from the spinnerel toward the collector without undergoing Raleigh-Plateau instabilities. He applied voltage electrohydrodynamically sustains the continuous flow of the

F. M. Wunner, Dr. M.-L. Wille, T. G. Noorsin, Dr. O. Bas, Dr. E. M. De Juan-Pardo, Prof. D. W. Hutmacher Institute of Health and Biomedical Innovation (IHBI) Queensland University of Technology (QUT) 60 Must Avenue, Kelvin Grove, QLD 4059, Australia E-mail: dietmanhutmacher@quLedu au Prof. P. D. Dalton Department for Functional Materials in Medicine and Dephytry and the Savarian Polymer Institute University of Warzbury Pleicherwall 2, 97070 Wurzburg, Germany Prof. D. W. Hutmachen ARC Centre in Additive Biomanufacturing Queens and University of Technology (QUT) 60 Music Avenue, Kelvin Grove, QLO 4059, Australia The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article

can be found under https://doi.org/10.1002/adma.201706570.

DOI: 10.1002/adma.201706570

附件 4: 浙江理工大学本科毕业设计(论文)开题报告

班级	18 服装设计与工程(2)班	姓	名	祝晶晶		
课题名称	非平接收装置对微纳米纤维打印的影响及其路	径自动热	见划			
开题报告						
	目录					
1. 选	题意义与可行性分析					
2. 研	究的基本内容与拟解决的主要问题					
3. 总	体研究思路及预期研究成果					
4. 研	究工作计划					
5. 参	考文献					
成绩:						
开题答辩 意见			答辩组士	ś	月	日
指导教师知情确认	签名: 年 月 日	系主任审核意见		签名 年	; : 月	日

开题报告

非平接收装置对微纳米纤维打印的影响及其路径自动 规划

服装设计与工程 18 (2) 班 祝晶晶 2018328420062

1. 选题意义与可行性分析

1.1 选题意义

微纳米纤维由于其比表面积大、易于修饰等独特性能,使其成为当前纤维材料领域研究的重点和前沿。结构与排列可控的微纳米纤维可用于智能可穿戴传感器,但精准控制微纳米纤维沉积一直是瓶颈问题。熔体近场直写将传统静电纺丝技术与热沉积 3D 打印相结合,实现了微纳米纤维的高分辨打印。利用熔体近场直写技术在打印过程中,区别与传统的热沉积 3D 打印技术,静电射流需要保持在一个稳定纺丝状态,否则需要花费几分钟时间重新稳定一个新的纺丝状态。那么传统 3D 打印的路径自动规划就不适用于熔体近场直写。

此外,人体原生组织由于其三维结构排列,一般是非扁平的,具有各向异性的力学特性。众所周知,生物材料支架和组织之间的机械相似性(结构和性能)促进了更有效的组织再生。因此,在非平面表面上 MEW 的可能性可以使解剖相关支架的三维微加工成为可能,增加了这项技术的功能和多功能性。因此,非平接收装置对微纳米纤维打印的影响及其路径自动规划亟待解决。

1.2 可行性分析

1.2.1 研究基础

前人研究了 CTS^[1]、接受装置速度、接受装置距离和压力、^[2]聚合熔体黏度、^[3]和针头形状^[4]对图案和收集纤维的影响。

Peiffer 等人^[10]研究了保持到收集表面的恒定距离,以实现在具有单向弯曲方面的三维解剖形状的收集表面上成功沉积微米尺寸的纤维。Saidy 等人^[9]研究了使用混合接收装置代替传统的金属接收装置形成稳定的射流。

1

1.2.2 程序化电压控制系统

本实验室搭建的 MEW 设备 (图 1.2.2(a)) 不仅具有程序可控的三轴运动系统,还具有兼具本控和外控的高压电源,可实现不同时间段下不同电压大小的施加。本控模式下高压电源的程序控制界面如图 1.2.2(b)。

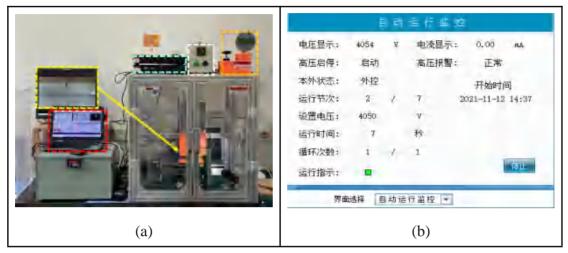


图 1.2.2 (a)实验室自主搭建的 MEW 设备; (b)本控模式下高压电源的程序控制界面

1.2.3 创新点

- (1) 通过理解在非平面穹顶接收装置上制作时电场强度对 MEW 的影响, 为熔体近场直写探索新的合适的路径规划策略。
- (2) 通过编制 python 程序计算针头位置坐标,生成一个针头坐标列表,对针头的轨迹进行控制,使其持续保持在穹顶接收装置面正上方恒定的高度。将针头坐标列表其手动输入到 SEL 生成器软件中,输出一条完整的路径,以定义整个打印过程中的针头位置,最终实现路径自动规划。

1.2.4 工作条件

课题组长期从事功能性纤维和功能性织物的研发研究,针对静电纺丝纳米纤维的工作已取得了一系列的研究成果,积累了大量的实践经验。相关研究成果也已在国内外期刊上发表,这为本项目的研究打下了扎实的工作基础。

本项目依托单位浙江理工大学是一所以服装、纺织为特色的浙江省重点建设高校,校内相关科研机构较多,相关研究基础扎实,主要依托服装数字化技术浙江省工程实验室、数字计算与纺织品设计研究所、计算机应用技术研究所等科研机构。目前实验室有自主搭建的熔体近场直写设备3台,其中2台的三轴可被计

算机控制,并且有1台高压电压可实现程序自动控制,为本文的顺利展开和完成 提供了很好的工作平台。

2. 研究的基本内容与拟解决的主要问题

2.1 研究的基本内容

- (1) 探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数。
- (2) 明晰非平接收装置对微纳米纤维打印的影响。
- (3) 实现非平接收装置下, 微纳米纤维打印路径自动规划。

2.2 拟解决的主要问题

本文解决的主要问题主要包括以下几个方面:

- (1) 非平接收装置对微纳米纤维打印的影响及其路径自动规划。
- (2) 为熔体近场直写探索新的合适的路径规划策略。

3. 总体研究思路及预期研究成果

3.1 熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定工艺参数探究

以控制单一变量为基本,以收集速度大于临界平移速度为前提,以在扫描电镜下获取的纤维直径均匀、纤维间无间断为目标,通过大量的实验,获取稳定纺丝状态下的电压、气压相匹配的参数数据。图 3.1.1 为稳定参数下利用 MEW 技术打印的微纳米纤维扫描电镜图。通过对气压、电压以及收集速度参数的调整,可以获取直径低达 5 //m 的微纳米纤维。

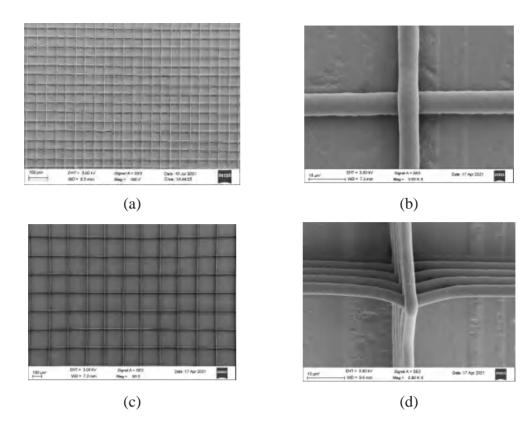


图 3.1.1 稳定参数下利用 MEW 技术打印的微纳米纤维 SEM 图(预实验)

通过查阅相关文献和预实验可知,在熔体近场直写打印过程中,打印纤维的直径可以在相应的尺度范围内进行调节,并受到气压、温度、打印速度等几个参数的影响。如图 3.1.2A 所示。这些参数对粗纤维和细纤维直径的影响如图 3.1.2 B(I)和 3.1.2 C(I)所示。结果表明,纤维直径随气压或温度的增加而增大,随印刷速度的增加而减小。这是因为较高的气压直接增加了挤出量,而较高的温度降低了聚合物粘度,间接增加了挤出量,导致纤维直径增大。此外,随着印刷速度的提高,纤维被拉伸变薄。纤维直径可以通过印刷速度来调节。

在保证其他参数不变的情况下,改变气压,气压越大,纤维直径越大,但一旦打破了平衡状态,纤维中则会出现珠串似的纤维脉冲现象^[3]。保证其他参数不变的情况下,改变电压,电压越大,射流拉伸的越细,纤维直径越小。如果电压不够大,则静电力不足会使得针头出现阶段性液滴现象,纤维中长条珠串似的纤维脉冲现象^[4]。当收集器速度小于针头挤出聚合物的质量流量时,其收集的纤维是非线性的,只有当收集器速度等于针头挤出聚合物的质量流量,收集的纤维呈直线形状,此时收集器速度称为临界平移速度(CTS),当收集器速度远远大于CTS 时,射流将产生较大的滞后现象(如图 3.1.3 D-G)^[5]。

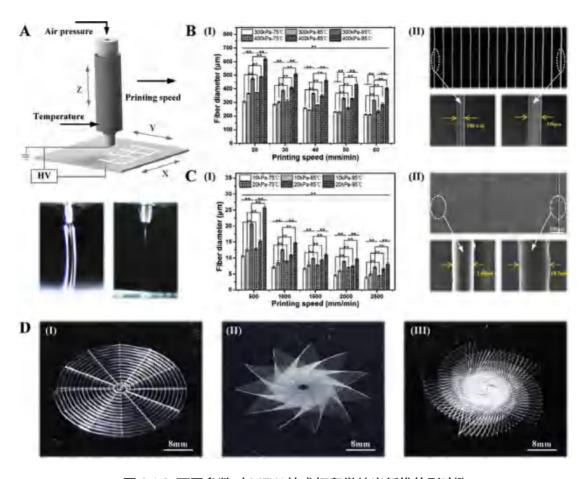


图 3.1.2 不同参数对 MEW 技术打印微纳米纤维的影响[2]

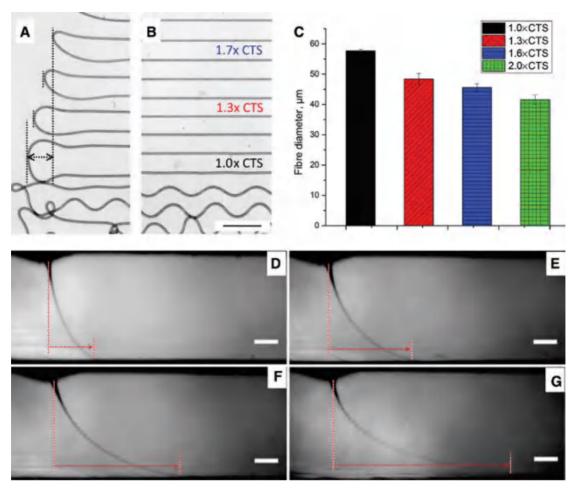


图 3.1.3 收集器速度对 MEW 技术打印微纳米纤维的影响^[5]

3.2 非平接收装置对微纳米纤维打印的影响

聚乳酸 (PLA) 是一种相对便宜和容易获得的材料,可以很容易地用于以一种高效的方式产生复杂的结构,并容易应用于最传统的 3D 打印机设置。因此,以 PLA 为材料构造非平面基底。非平面基底是一个底径≈26 厘米 (25.98) 的穹顶结构 (图 3.2.1 A-C),将其作为 PCL 纤维沉积的三维基底。

相关研究表明^[8],当针头从圆顶中心向圆顶周边穿过时(图 3.2.1 d),由于PCL 纤维弯曲,纤维沉积的不准确性增加(图 3.2.1 e-f 和 3.2.2 f、g)。由于PLA基板引起电场强度的改变,导致PCL 纤维以最小电阻的路径到达地面,并对PLA产生更大的吸引力,因此造成了PCL 纤维弯曲,由此影响了沉积精度。

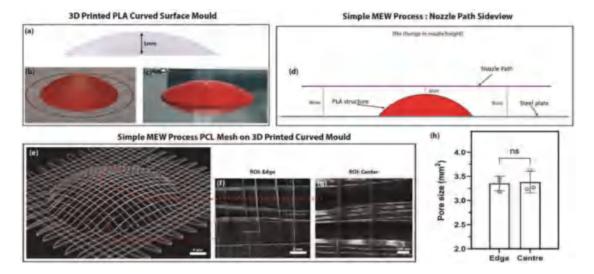


图 3.2.1 在特定曲率的接收装置上进行 MEW 印刷的初始方法

a-c)从半径为 35mm 的球体中获得的高度为 5mm 的穹顶结构。d)针头穿过弯曲 PLA 结构时的轨迹,接收距离从接收器上方的 8mm 到弯曲 PLA 中心的 3mm。e)得到的 MEW 贴片显示 PLA 轮廓所赋予的曲面,放大的显微照片 f)显示贴片的边缘,g)贴片的中心有明显的纤维弯曲和堆叠不一致的纤维。h)从显微图中定量分析边缘和中心的孔径,显示的数据为平均 ±标准差(SD)^[8]。

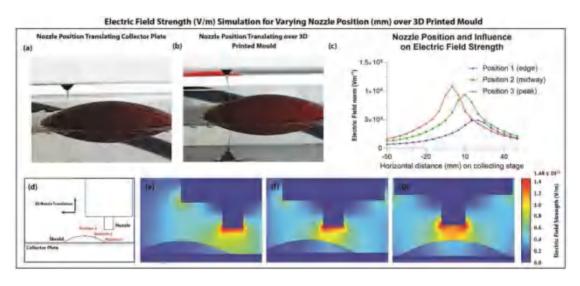


图 3.3.2.基底高度和接收距离对纤维沉积的影响

a) 不锈钢接收板正上方时纤维沉积与 b) 穿过 PLA 基板时纤维沉积和弯曲。c) 当针头从(e) 边缘位置 1、(f)中间位置 2 和中心位置 3 移动时,根据针头位置远离中心的电场强度与空间分布图用(d)表示⁽⁸⁾。

已有研究结果表明^[8],针头与接收装置之间的距离对电场强度有重要影响。由于电场在聚合物射流中起着重要的作用,并控制着聚合物射流的飞行路径和纤维直径等重要特性,因此,为了保持恒定的电场强度,接收装置距离需要一直不断地进行调整。

3.3 非平接收装置下的路径自动规划

在先前的研究中,曾有实验小组使用了一种材料的组合来产生一种混合接受装置[7],然而这可能是制造缺陷的一个更大的促成因素。理想情况下,接收装置应该由一种材料组成,以防止多种材料中不同导电性能的干扰。因此,本实验将选用单一材料 PLA 作为基底的制造材料。

本实验拟采用 python 软件实现非平接收装置下的路径自动规划。该软件允许用户通过定义针头在任意给定点的 x-、y-和 z-位置来生成针头的路径,然后上传到台接受装置(x-和 y-方向)和针头马达(z-方向)的轴定位控制器,以控制针头路径。

如前文所述,要实现在非平面上的精确打印,需要保持针头与 PLA 基底之间的恒定距离,这需要不断调整针头与接收装置之间的距离。有以下两种方式实现:

第一,通过不断调整 z 轴,以保证针头在整个打印过程中与 PLA 结构保持恒定距离,并以此生成路径。(参见图 3.3.1)

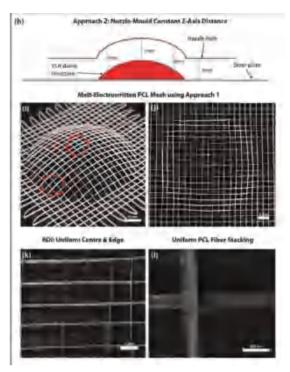


图 3.3.1

第二,通过将 PLA 穹顶原始半径延长一定距离,以确定针头路径。(参见图 3.3.2)

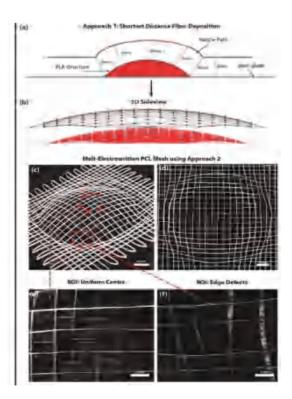


图 3.3.2

然后,通过编制 Python 程序对针头的轨迹进行控制,使其持续保持在穹顶接收装置面正上方恒定的高度,以定义整个打印过程中的针头位置。

4.研究工作进度安排

计划进度:	
起止时间	内容
2021.11.12-2021.11.20	明确课题内容
2021.11.21-2022.12.31	文献阅读、明晰研究现状
2022.01.01-2022.01.10	开题报告撰写
2022.01.11-2022.03.10	探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数
2022.03.11-2022.03.31	明晰非平接收装置对微纳米纤维打印的影响
2022.04.01-2022.04.20	实现非平接收装置下, 微纳米纤维打印路径自动规划
2022.04.21-2022.05.19	论文撰写与答辩

5.参考文献

- [1] Brown T D . Melt electrospinning writing. Queensland University of Technology, 2015.
- [2] Hutmacher D W , Dalton P D . Melt Electrospinning[J]. Chemistry An Asian Journal, 2011, 6(1):44-56.
- [3] D. H. Reneker, A. L. Yarin, Polymer 2008, 49, 2387.
- [4] Haigh J N , Chuang Y M , Farrugia B , et al. Controlling Macro-porosity in Hydrogels with Sacrificial Fibres Prepared from Melt Electrospinning Writing[C]// 27th European Conference on Biomaterials, 2015.
- [5] P. Urone, R. Hinrichs, College Physics, OpenStax, Rice University, 6100 Main Street, MS-375 Houston, Texas 77005 2012.
- [6] P. D. Dalton, Curr. Opin. Biomed. Eng. 2017, 2, 49.
- [7] N. T. Saidy, T. Shabab, O. Bas, D. M. Rojas-González, M. Menne, T. Henry, D. W. Hutmacher, P. Mela, E. M. De-Juan-Pardo, Front. Bioeng. Biotechnol. 2020, 8, 793.
- [8] Saha U, Nairn R, Keenan O, et al. A Deeper Insight into the Influence of the Electric Field Strength When Melt-Electrowriting on Non-Planar Surfaces [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 2100496.
- [9] N. T. Saidy, T. Shabab, O. Bas, D. M. Rojas-González, M. Menne, T. Henry, D. W. Hutmacher, P. Mela, E. M. De-Juan-Pardo, Front. Bioeng. Biotechnol. 2020, 8, 793.
- [10] Q. C. Peiffffer, M. De Ruijter, J. Van Duijn, D. Crottet, E. Dominic, J. Malda, M. Castilho, Mater. Des. 2020, 195, 109025.

附件 5: 浙江理工大学本科毕业设计(论文)指导记录卡

班级	,,,,,,			学生姓名	祝晶晶	总进程		月—2022年5月 计16周
27.21/20		· 	(2)		壮 写 5 十 沙 龙 市	レイ <i>レ</i> 計+〒ごロも	· <u>-</u>	
设计(论文)题目						10京岬及共路位	2日对规划	
日期				<u> </u>	具体指导内容			学生签名
2021.10.20	0	文献:	综述指导	异				
2021.11.13	3	文献:	综述文本	本指导				
2022.01.10	0	开题	报告、外	小文文献翻译	全文本修改指导	}		
2022.02.10	0	总体	实验方题	案指导				
2022.02.12	2	制备	微纳米约	千维的稳定参	参数预实验指导	₹		
2022.02.24	4	微纳	米纤维的	内稳定参数 正	式实验指导			
2022 02 0		探究	熔体近均	多直写技术 制	备微纳米纤维	的稳定参	数文本修改	
2022.03.00	b	指导						
2022.03.20	0	微纳	米纤维技	丁印路径自动	加划预实验、	实验指导		
2022.03.2	7	微纳:	米纤维技	丁印路径自动	加划实验文本	x修改指导	:	
2022.04.03	5	非平:	接收装置	置影响因素拐	究的实验指导			
2022.04.10	6	微纳	米纤维技	丁印路径自动	加规划有效性验	企证指导		
2022.04.22	2	微纳:	米纤维技	丁印路径自动	加规划有效性验	企证实验优	化指导	
2022.05.0	1	实验	数据汇总	总、处理与分	分析指导			
2022.05.08	8	毕业	论文总位	本思路指导				
2022.05.14	4	毕业	论文正义	文整体修改、	摘要修改指导			
2022.05.10	6	毕业	论文答辩	详指导				

指导老师签名:

附件 6: 服装设计与工程专业 2022 届本科毕业设计(论文)进程安排与考核表

班 级 服装设计与 工程 18 (2)	学生姓名	祝晶晶	总进程	2021 年 10 月—2 总计 16			
设计(论文)题目	非平接山	收装置对微约	纳米纤维打印	[]的影响及其路径自	自动规划		
	安	非 与	考核				
起止时间	阶段任务	要点	完成情况(指出存在的问题)	检查时间		
2021.10.14-2021.12.30	查找国内外文 文献综		按时完成,	部分格式需调整	2021.12.30		
2021.12.30-2022.01.10	撰写开题报告 文文献		按	时完成	2022.01.10		
2022.01.11-2022.01.14	准备开题报告 成开题		按时完成,ī 文字,	2022.01.14			
2022.01.15-2022.03.24	完成制备微约的稳定参数		接	时完成	2022.03.24		
2022.03.25-2022.03.31	完成期中	·检查	按时完成,	可加快实验进度	2022.03.25		
2022.04.01-2022.05.10	完成微纳米约路径自动规划		挼	时完成	2022.04.20		
2022.04.20-2022.05.01	完成微纳米约路径自动规划 检验	刻有效性 		可尝试变换多种方深索其背后规律	2022.05.01		
2022.05.01-2022.05.15	完成论文撰写	写、定稿	按时完成,注 观性以及	2022.05.15			
2022.05.16-2022.05.17	准备论文答判 成汇报 PPT						
2022.05.18-2022.05.18	完成毕业论	文答辩					

附件 7-1: 浙江理工大学毕业设计(论文)开题答辩记录表

学院		专业 / 学号	学 生	指导教师		
服装学院	服装设计	十与工程/2018328420062	祝晶晶	杜磊		
毕业设计(论文	.)题目	非平接收装置对微纳米纤维打印的影响及其路径自动规划				
答辩时间 (年月日/时刻)		2022.1.12	答辩地点	19号楼6楼		
古ナルキリ゙ 円(牛)	<u> Пүнлхл)</u>	12:30-16:30				

答辩记录(可另附页):

问 1: 代码你自己写吗?

答 1: 是的,不过会有老师和学姐指导我。

问 2: 代码用什么软件写?

答 2: 用 python 或者 Matlab。

问3: 你有编程基础吗?

答 3: 能看懂一些基本语言, 其他可以学。

问 4: 整个文本还是比较规范,格式上有一些小问题,比如脚注,应该放在标点前面。

答 4: 好的, 我会去修改。

年 月 日

答辩组成员签名:

附件 7-2: 浙江理工大学毕业设计(论文)答辩记录表

学院		专业 / 学号	学 生	指导教师	
服装学院	服装设计	与工程/2018328420062	祝晶晶	杜磊	
毕业设计(论文)	题目	非平接收装置对微纳	米纤维打印的影	响及其路径自动规划	
答辩时间(年月	口/时女小	2022年5月18日 答辩地点 19#624			
合班的问(4-1)	(הצהח /	13: 50-14:05	合 班 地 点	19#024	

答辩记录(可另附页):

问 1: 你都做了什么工作, 能不能用通俗的语言解释一下?

答 1: 从工艺方面对熔体近场直写技术展开了研究,为了保证微纳米纤维的稳定可控沉积,设计实验,探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定的工艺参数。通过计算机辅助,编写算法,实现非平接收装置下微纳米纤维打印路径自动规划。

问 2: 用我们能听懂的话解释一下。

答 2: 不好意思老师, 我也不知道怎么解释。

问 3: 论文第三章和第四章内容不够丰富,特别是第四章。

答 3: 好的老师, 我会去修改。

问 4: 你的结论是什么?

答 4: 我的结论是, 算法有效。

问 5: 怎么个有效法?

答 5: 好的, 老师, 我会做出相应修改。

答辩记录人:

年 月 日

答辩	ᄓ	_{ }	므	グク	•
177 FIF 4	٤Н	DX.	灱	10 T	•

附件 8-1:

浙江理工大学毕业设计(论文)指导教师评语表

毕业设计((论文)是	四目	非平排	接收装置对微纳米纤	维打印	的影	响及其	其路径	自动规划	j]
姓名	祝	晶晶	学 号	学号 2018328420062 专业 服装设计与工				计与工程	捆	
				指导教师评分						
文献综述 开题报告 (15%)	10	毕业论文 质量 (50%)	35	外文翻译 撰写能力(外语专业) (15%)	10	工作 (20	表现 %)	10	合计 分数	65

指导教师评语(研究概述、学生完成工作情况、论文格式和质量,是否同意进入答辩环节, 200 字以上):

课题主要聚焦于解决熔体近场直写中曲面接收的问题,利用算法来实现打印路径的自动规划,该研究的开展,为柔性可穿戴器件的精准打印提供了研究基础。该生在课题前期该生能够积极主动完成任务,而且完成质量相对较高,后期整个进度比较拖沓。外文翻译和开题完成得较好,论文结构虽然较为完整,第三和第四章内容较少,留有遗憾,层次递进不够清晰,导致一辩未通过。二辩前学生还是对论文进行了认真的修改,论文质量有了一定的提高,同意参加二辩。

指导教师 (签章)

附件 8-2:

浙江理工大学毕业设计(论文)评阅老师评语表

毕业设计(论文)题		非平接	收装置对微	纳米 纤	维打印的影	响及	其路径自	自动规划	
姓 名	祝晶	晶	学号 2018328420062 专业 服装设计					†与工程		
	评阅教师评分									
选 题 (10%)	7	文献综) (10%)	1 '	外文翻译 撰写能力 (外语专业) (10%)	7	毕业论5 质量 (70%)	ζ	42	合计 分数	63

评阅教师评语(研究意义、论文格式和质量、创新点体现,是否同意进入答辩环节,200字以上):

微纳米纤维由于其比表面积大、易于修饰等独特性能,在组织工程支架等生物医学领域有着广泛应用。目前,在非平平面上制备微纳米纤维的技术很不成熟。本文旨在探索实现非平接收装置路径自动规划的有效途径。首先,为了保证微纳米纤维的稳定可控沉积,设计实验,探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数。其次,通过计算机辅助,编写算法,实现非平接收装置下微纳米纤维打印路径自动规划。最后,通过分析实验过程及结果,明晰非平接收装置对微纳米纤维打印的影响。本文的选题具有实用意义和理论价值,但是论文写作存在较多的格式问题。

同意进入答辩环节。

评阅教师 (签章)

附件 9-1:

浙江理工大学毕业设计(论文)答辩小组评语表

毕业设计(论	伦文)题目	非平接山	收装置对微纳米	纤维	打印的影响加	及其路径自动规划	
姓名 祝晶晶 学号 2018328420062 专业 服装设计与工程							
毕业论文质量 (40%) 24 答辩情况 (60%) 36 合计 分数					60		

答辩小组评语(研究意义、答辩现场表现、论文格式和质量、创新点体现,200字以上):

论文旨在探索实现非平接收装置路径自动规划的有效途径。首先,为了保证微纳米纤维的稳定可控沉积,设计实验,探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数。其次,通过计算机辅助,编写算法,实现非平接收装置下微纳米纤维打印路径自动规划。最后,通过分析实验过程及结果,明晰非平接收装置对微纳米纤维打印的影响。工作量较为充足。论文思路较为清晰,内容比较充实,分析合理。论文写作格式较为规范,答辩过程中讲述比较清晰。综合论文质量和答辩情况,评定等级为及格。

答辩小组组长 (签章)

附件 9-2:

浙江理工大学毕业设计(论文)最终成绩评定表

毕业设计(论:	文)题目	非平接收	文装置对微 组	内米纤维	封印的影	影响及其	其路径自z	动规划
姓名	祝晶晶	学 号	学 号 2018328420062 专 业 服装设计与工程					与工程
		学生毕业	∠设计(论文	て) 成绩	评定			
指导教师评分(30%)	19.5	评阅教师评分 (30%)	18.9		\组评分 0%)	24	合计	62

学院答辩委员会评语:

论文旨在探索实现非平接收装置路径自动规划的有效途径。首先,为了保证微纳米纤维的稳定可控沉积,设计实验,探究熔体近场直写技术制备微纳米纤维的稳定参数。其次,通过计算机辅助,编写算法,实现非平接收装置下微纳米纤维打印路径自动规划。最后,通过分析实验过程及结果,明晰非平接收装置对微纳米纤维打印的影响。工作量较为充足。论文思路较为清晰,内容比较充实,分析合理。论文写作格式较为规范,答辩过程中讲述比较清晰、重点较为突出,回答问题正确。

答辩委员会一致认为:该同学的学位论文达到本科论文的要求,同意通过论文答辩,建议授予工学学士学位。

成绩等级: 及格

答辩委员会主任签字 (学院盖章):