

# 广东工业大学硕士学位论文

(工学硕士)

## 微流控技术制备相变微胶囊的研究

李 俊

二〇一六年五月

分类号:

学校代号: 11845

UDC:

密级:

学 号: 2111302041

## 广东工业大学硕士学位论文

(工学硕士)

# 微流控技术制备相变微胶囊的研究

李 俊

指导教师姓名、职称

陈颖 教授

学科(专业)或领域名称:

动力工程及工程热物理

学生所属学院:

材料与能源学院

论文答辩日期:

二零一六年五月

A Dissertation Submitted to Guangdong University of  
Technology for the Degree of Master  
(Master of Engineering Science)

Study on Fabrication of Phase Change  
Microcapsules Using Microfluidic Technology

Candidate: Jun Li

Supervisor: Ying Chen

May 2016

School of Materials and Energy  
Guangdong University of Technology  
Guangzhou, Guangdong, P. R. China, 51000

## 摘要

能源是影响人类社会发展的的重要因素之一。相变储能技术的运用对于解决能源供求在时间和空间上不匹配这一矛盾具有重要的意义。在相变材料的应用中，相变微胶囊是其中重要的一部分。相变微胶囊可以克服相变材料容易泄漏、相分离、过冷等缺点，大大的扩展相变储能材料的应用范围。目前制备相变微胶囊的方法很多，但是这些方法制备出的胶囊存在粒径不可控，大小不均，形貌不规则，包覆率低等缺点，这些问题的存在不仅给相变微胶囊带来了科研上的困难，也使得实际生产应用中出现很多弊端。为了解决这些问题，本文将液滴微流控技术与相变微胶囊的制备技术结合起来，首先根据胶囊包裹材料的亲疏水性设计制作了专用的微流控芯片；然后分别研究了本文制备的PDMS(聚二甲基硅氧烷)微流控芯片、玻璃微流控芯片和三通微流控装置控制液滴生成的机理及其控制方法；最后使用PDMS芯片和玻璃芯片成功制备出了包裹水性和油性相变材料的相变微胶囊。使用视频接触角测量仪、光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、差示热扫描仪等对微流控芯片和相变微胶囊进行观察和表征，总结出微流控技术制备相变微胶囊的基本原理与制备方法，并研究了微流控制备的相变微胶囊的形貌和物性特点。

**芯片的设计制作：**根据使用的流体和芯片材质的表面特性，芯片制作工艺水平和微流控中的流体流动理论计算出通道尺寸，使用软光刻法和塑模法可以按照设计要求精确制作出聚焦流型PDMS微流控芯片；将玻璃毛细管通过简单拉丝和组装，制备出同轴流型玻璃微流控芯片；使用peek材质的三通，可以组装成3D结构微流控装置。这三种芯片被用于后续的研究。

**液滴的制作与表征：**研究微流控芯片乳化油性和水性流体的作用机理和控制方法。使用三种芯片对硅油和水进行了乳化实验，通过改变进口液体的流速，制备出30 $\mu\text{m}$ -300 $\mu\text{m}$ 大小范围的多种液滴。使用光学显微镜对使用微流控芯片制备出的液滴都具有大小均一，形貌规整呈球形，粒径可控这些特点。

**相变微胶囊的制作与表征：**以玻璃芯片为实验平台，十九烷为相变材料囊芯，聚脲为囊壁成功制备出了十九烷-聚脲相变微胶囊。平均粒径为200 $\mu\text{m}$ ，熔点为31.6 $^{\circ}\text{C}$ ，相变潜热为180J/g。胶囊球形度高、包覆完整、囊壁柔韧性好，囊壁上自然形成的褶皱结构

有利于在反复的相变过程中保持胶囊的稳定性。以 PDMS 微流控芯片为实验平台，水为囊芯，聚脲为囊壁成功制备出了水-聚脲相变微胶囊，平均粒径为  $80\mu\text{m}$ 。水胶囊在油相中可以较长时间保存，呈规则的球形结构，外壳包覆完整。在空气中放置时，水胶囊会缓慢的发生失水现象，通过电镜观察，发现水胶囊囊壁成海绵状结构，部分区域致密度低，这是导致胶囊内部水分散失的主要原因。

**关键词：** 微流控技术；相变微胶囊；液滴制备；粒径控制；胶囊表征

## ABSTRACT

Energy is one of the main factors influencing the development of human society. The application of phase change energy-storing technology helped to solve the incoherent energy supply in both time and space. In applying the phase change material, MEPCM can solve the disadvantages of the leak, the phase separation and the supercooling of PCM so that the usage of PCM will greatly expanded. However, these methods are disable in controlling the particle size, the different size and shape of MEPCM, the low coating rate and so on. Such problems not only bring troubles in MEPCM research, but also weaken the practical applications. In this article, we combines the microfluidics and MEPCMs together to solve these issues. First, according to the hydrophilic-hydrophobic property of the PCMS, we design a special microfluidic chip; then we separately study the droplet-generating mechanism of the three kinds of microfluidic devices (including PDMS chip, glass chip and three-way microfluidic device) and do research on how to control the size of the droplets; last, we managed to prepare MEPCMs by using PDMS chips and glass chips. By using video contact angle measuring instrument, optical microscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, differential thermal scanning and so on, we summarize the basic principles and generating methods of the Phase change microcapsule and investigate the shapes and features of it.

**Chip's design:** We use soft lithography and compression moulding method to create a PDMS microfluidic chip depending on the surface characters of the liquid and materials; We use glass capillary tubes to adopted a simple glass microfluidic chip; We use a three-way which made by peek. These will be prepared to made the 3-D device and applied in further study.

**The production and manifestations of the droplets:** In order to study the emulsification process mechanism and control method of the microfluidic chips producing MEPCMS, we use the three chips on silicone and water emulsification, only to find that PDMS chip can well prepare W/O droplets; glass chip can easily prepare O/W droplets; the three-way chip can make both W/O and O/W droplets. By changing the flow rate of import liquid, we can prepare different size of micro-emulsion. The droplets made by microfluidic chips all have

characteristics like uniform size, shape regular spherical, high controllable particle size and so on.

The production and manifestations of the Phase change microcapsule: Using glass chip as the test platform, nonadecyl as the core material, polyurea as the shell material, we have made nonadecyl-polyurea MePCMs successfully. The average particle diameter is  $200\mu\text{m}$ . MP is  $31.6^{\circ}\text{C}$ . Latent heat is  $180\text{J/G}$ . The MEPCMS have a good spherical shape, and high cladding rate. The shell has good flexibility. The drape on the surface of the shell will be more stable during the melt and solidification of the PCM core. Using PDMS chip as the test platform, water as the core material, polyurea as the shell material, we have made water-polyurea MEPCMs successfully. The average particle size is  $80\mu\text{m}$ . The water capsules can be stored in oil for a long time. However, the water capsules will slowly lose water when they are exposed to air. By using the SEM and TEM to study the shell, it has a sponge-like structure, some parts of which are not dense leading to the lose of water. We will polish the structure of the capsule shell in the subsequent experiments to improve its water-retention capacity.

**Keywords:** microfluidic techniques; phase change microcapsule; preparation of droplets; control particle Size; Capsule characterization

## 目 录

摘 要 .....	I
ABSTRACT .....	III
目 录 .....	V
CONTENTS .....	VIII
<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 相变材料 .....	2
1.1.1 相变材料的分类 .....	2
1.1.2 相变材料的应用 .....	3
1.2 相变微胶囊概述 .....	6
1.2.1 微胶囊化技术 .....	6
1.2.2 相变微胶囊的制备方法 .....	7
1.2.3 相变微胶囊的应用 .....	9
1.3 微流控技术简介 .....	11
1.3.1 微流控技术及其发展历史 .....	11
1.3.2 微流控技术的理论基础 .....	12
1.3.3 微流控芯片结构与功能的特点 .....	12
1.3.4 微流控技术的研究领域 .....	13
1.4 本文研究背景 .....	13
1.5 课题来源与研究内容 .....	14
<b>第二章 液滴微流控芯片的制作</b> .....	15
2.1 PDMS 聚焦流型微流控芯片的制作 .....	15
2.1.1 芯片制作条件 .....	15
2.1.2 阳模的制作 .....	17
2.1.3 模塑法制作 PDMS 微流控芯片 .....	19
2.2 玻璃微流控芯片的制作 .....	20

2.3 3D 微流控装置的制作 .....	22
2.4 本章小结 .....	23
<b>第三章 微流控芯片制备单分散液滴的实验研究 .....</b>	<b>24</b>
3.1 PDMS 微流控芯片制备 W/O 型液滴 .....	24
3.1.1 实验仪器及试剂 .....	24
3.1.2 微通道的设计 .....	25
3.1.3 PDMS 芯片的结构特性表征 .....	28
3.1.4 制备 W/O 型液滴的实验步骤 .....	31
3.1.5 PDMS 制备 W/O 型液滴的分析与讨论 .....	32
3.2 毛细管型微流控芯片制备 O/W 型液滴 .....	33
3.2.1 实验方法 .....	34
3.2.2 实验结果与讨论 .....	34
3.3 3D 式三通装置制备 W/O 和 O/W 型液滴 .....	36
3.3.1 三通装置制备液滴的实验 .....	36
3.3.2 实验结果与讨论 .....	37
3.4 本章小结 .....	38
<b>第四章 微流控技术制备十九烷相变微胶囊的研究 .....</b>	<b>39</b>
4.1 十九烷相变微胶囊制备方法 .....	39
4.1.1 化学试剂及实验仪器 .....	39
4.1.2 正十九烷的乳化 .....	41
4.1.3 聚脲囊壁的生成原理 .....	41
4.1.4 正十九烷-聚脲相变微胶囊的制备 .....	41
4.1.5 相变微胶囊的表征 .....	42
4.2 十九烷相变微胶囊表征的结果与讨论 .....	42
4.2.1 微流控制备十九烷相变微液滴的形貌特点 .....	42
4.2.2 相变微胶囊的微观形貌观察与分析 .....	43
4.2.3 对胶囊膜层的微观观察与分析 .....	44
4.2.4 胶囊囊壁微观观察 .....	45
4.2.5 外壳破损原因的分析 .....	46
4.2.6 相变微胶囊的差示扫描量热法分析 .....	47

---

4.3 本章小结.....	48
<b>第五章 微流控技术制备水相变微胶囊的研究.....</b>	<b>49</b>
5.1 实验条件.....	49
5.1.1 实验材料与仪器.....	49
5.2 水胶囊的制备方法.....	50
5.2.1 PDMS 微流控芯片制备水胶囊.....	50
5.2.2 水胶囊的表征.....	51
5.3 水胶囊表征的结果与讨论.....	52
5.3.1 水胶囊形貌特征及其产生原因分析.....	52
5.3.2 水胶囊密封性能的实验观察.....	53
5.3.3 水胶囊囊壁材料的形貌表征.....	54
5.4 本章小结.....	55
<b>结    论.....</b>	<b>56</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>57</b>
<b>攻读硕士学位期间取得的研究成果.....</b>	<b>61</b>
<b>学位论文独创性声明.....</b>	<b>62</b>
<b>学位论文版权使用授权声明.....</b>	<b>62</b>
<b>致    谢.....</b>	<b>63</b>

## CONTENTS

<b>ABSTRACT (Chinese)</b> .....	I
<b>ABSTRACT (English)</b> .....	III
<b>CONTENTS (Chinese)</b> .....	V
<b>CONTENTS (English)</b> .....	VIII
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
1.1 Phase change material .....	2
1.1.1 Classification of PCM .....	2
1.1.2 Application of PCM .....	3
1.2 Overview of phase change microcapsule .....	6
1.2.1 Microencapsulation .....	6
1.2.2 Methods of preparing MEPCMS .....	7
1.2.3 Application of MEPCMS .....	9
1.3 Overview of microfluidic .....	11
1.3.1 Microfluidic technology and its history .....	11
1.3.2 Theory of microfluidic .....	12
1.3.3 Structure and function of microfluidic chips .....	12
1.3.4 Research areas of microfluidic .....	13
1.4 Research background .....	13
1.5 The origin and content of the investigation .....	14
<b>Chapter 2 Production of droplet microfluidic chips</b> .....	15
2.1 Production of PDMS Focus-flowing chip .....	15
2.1.1 Production conditions .....	15
2.1.2 male mold production .....	17
2.1.3 Cast molding for PDMS chip .....	19
2.2 Glass microfluidic chip production .....	20
2.3 3D microfluidic devices .....	22

2.4 Summary .....	23
<b>Chapter 3 Study on making droplets using microfluidic chip. ....</b>	<b>24</b>
3.1 PDMS microfluidic chip making W/O droplets.....	24
3.1.1 Experiment instruments and reagents.....	24
3.1.2 Design microfluidic chip.....	25
3.1.3 Characteristic the surface of chip .....	28
3.1.4 Steps of making W/O droplets .....	31
3.1.5 Analysis and discussion.....	32
3.2 Glass microfluidic chip prepares O/W droplets .....	33
3.2.1 Experimental method .....	34
3.2.2 Analysis and discussion.....	34
3.3 Three-way cock prepares W/O&O/W droplets.....	36
3.3.1 Experiment of preparing droplets.....	36
3.3.2 Analysis and discussion.....	37
3.4 Summary .....	38
<b>Chapter 4 Study on preparing nonadecane MEPCM using microfluidic chip .....</b>	<b>39</b>
4.1 Experiments .....	39
4.1.1 Experiment instruments and reagents.....	39
4.1.2 nonadecane emulsification .....	41
4.1.3 The generation of polyurea shell .....	41
4.1.4 Preparing the nonadecane-polyurea capsules .....	41
4.1.5 Characterization of MEPCMS .....	42
4.2 Results and discussion.....	42
4.2.1 Morphology characteristics of the droplets .....	42
4.2.2 Observation and analysis of MEPCMS .....	43
4.2.3 Observation and analysis of the capsule membrane layer.....	44
4.2.4 Observation of capsule shell.....	45
4.2.5 Discussion of the shell damage .....	46
4.2.6 DSC analysis of the MEPCMS .....	47
4.3 Summary .....	48

<b>Chapter 5 Study on making water capsule using PDMS chip</b> .....	49
5.1 Experiment condition .....	49
5.1.1 Experiment instruments and reagents.....	49
5.2 Experimental method .....	50
5.2.1 PDMS chip prepares water capsules .....	50
5.2.2 Characterization of water capsules .....	51
5.3 Results and discussion.....	52
5.3.1 Morphology characteristics of the water capsules .....	52
5.3.2 Sealing performance of the capsules .....	53
5.3.3 Characterization of water capsule shell .....	54
5.4 Summary .....	55
<b>Conclusions</b> .....	56
<b>References</b> .....	57
<b>Publications during study period</b> .....	61
<b>Originality declaration</b> .....	62
<b>Thesis statement copyright license</b> .....	62
<b>Acknowledgements</b> .....	63

## 第一章 绪论

能源在人类的发展历史中一直起着举足轻重的作用。从最初的钻木取火开始，能源就成为人类赖以生存和发展的最重要的物质基础。近代社会之所以能够飞速发展也是因为有了更多的能源作为保障<sup>[1,2]</sup>。现如今，不论是在日常生活还是在工业生产中，人们对各种能源的依赖程度越来越深，如果没有能源的支持，现代科技文明将不复存在。但是经过数个世纪的高速发展之后，能源这一人类发展的核心动力却出现了种种问题：煤、石油、天然气等不可再生能源逼近枯竭，目前在整个世界的能源消费结构中一次能源如煤，石油，天然气这类不可再生资源仍然是最主要的能源来源，其中石油为 37.4%，排在第一位；其次是煤，占 25.5%；然后是天然气占 24.3%<sup>[3]</sup>。目前关于新能源的开发利用越来越受到重视，虽然各种新能源的研究得到了极大的发展，如风能、太阳能、核能等在世界能源体系中占有了一席之地<sup>[4]</sup>，但是在短期内，传统能源的主导性地位仍旧无法被取代，随着社会进步与经济发展，全球性的能源短缺问题日益严重。同时目前的各种粗放式的能源利用形式也带来了各种环境污染问题，如温室效应，水污染和 PM2.5 等。因此，如何提高能源使用效率，节能减排和减少环境污染是当前人类亟待解决的重大课题之一<sup>[4]</sup>。

能源在使用的时候通常以各种各样的形式出现在人们的日常生活和工业生产当中。绝大多数时候，能源的利用形式是利用燃料的燃烧释放出热能来直接使用，或者把热能转化为其它形式的能量使用。目前围绕热能开发的新能源有太阳能、核能、地热能等<sup>[5]</sup>。由此可以看出，如何提高热能的使用效率和如何优化热能的储存方式是提高能源使用效率的最关键问题之一。

通常储存热能的形式有以下三种：（1）显热储能，显热储能是利用储热介质（如液体或者固体）本身的升温和降温来吸收热量或者冷量，这种储能方式由于介质本身的低比热容会导致蓄热装置体积过大，降低了显热储能的实际应用价值；（2）潜热储能，潜热储能又叫相变储能，利用相变材料在发生相变时吸收或者发出大量的热量来对能量进行储存，这种储能方式可以在发生相变过程中保持温度基本不变，同时这种储能方式使用的介质一般都具有比热容大，储能效率高的特点，这些显著的优点使得相变储能越来越受到广泛的关注<sup>[5-7]</sup>；（3）化学储能，化学储能具有储热量大的特点，但是化学储能本身技术及工艺相对复杂，目前并不成熟。

可见，在三种储能方式中，相变储能是一种很有发展前途的储能方式。为了保

护环境，提高能源利用效率，解决能源供需不平衡等问题，很多企业和科研单位正在进行相变材料的各种开发利用，目前在工业废热重复利用、电网电力资源的“易峰填谷”以及建筑节能和提高空调能效等方面，相变材料的相关应用已经取得了一些比较大的成就<sup>[8]</sup>。

## 1.1 相变材料

相变材料 (phase change material, PCM) 可以在一个特定的温度范围内发生融化和凝固，同时在此过程中储存和释放出大量的能量<sup>[9-15]</sup>。相变过程一般是一个等温过程或者是一个类似等温的过程，在这个过程中物质本身因为吸热或者放热发生相变，但是物质本身的温度基本不发生改变或者改变及其微小，这个温度就叫做相变材料的相变温度。而在相变过程中伴随状态发生改变都会产生的吸热或者放热，这部分能量一般被称为相变潜热 (latent heat)。如纯水在凝固或者汽化时的潜热为 334.4 J/(g·K)，而其显热仅为 4 J/(g·K)。可见相变潜热一般都远大于物质本身的显热。相变过程中发生的大量的能量吸收和释放，以及本身温度不会发生明显改变这些特点，使得相变储能材料在工业生活等领域得到了广泛的应用。

### 1.1.1 相变材料的分类

按照相变材料在储能过程中状态的变化可以把它们分为固-固、固-液、液-气或者固-气型相变材料，如图 1-1 所示。但是由于液-气和固-气型相变材料他们在相变过程中体积和压力会发生巨大的变化，一般并不被用于实际应用中。固-固、固-液型相变材料的使用最为广泛。



图 1-1 PCMs 分类

Fig.1-1 Classification of PCMs

固-固相变材料通过改变晶格来改变本身的比热容，而且这类材料一般没有过冷度，不会发生明显变化，也不会出现泄露问题。常见的固-固相变材料主要包括金属、直链烷烃、糖醇和聚合物或者有机复合物等。如铅、正二十三烷、聚氨酯。固-固相变材料由于自身优良的相变特性，是非常理想的相变储能材料，但是这类材料种类很少，并且相变温度也集中在中高温，这使得他们的应用受到较大限制。

固-液型相变材料的种类非常多，相变温度分布从低温到高温都有，具有各种不同的相变潜热而且大部分价格便宜，使用安全，所以这类相变材料在实际应用中得到了广泛的关注。常见的固-液型相变材料有结晶水合盐、水、多种有机物、醇和烷烃类等。

### 1.1.2 相变材料的应用

用于储能的相变材料，必须符合以下几点要求：

- (1) 热物性：必须能够用于在系统所处环境温度之下，满足使用环境所要求的相变温度。如用于纺织的相变材料的相变温度要接近人体的最适宜温度，一般冬季为 18-22℃，夏季为 22-26℃。还需要有较大的相变潜热和优良的导热性能。
- (2) 化学性能：在使用过程中不能够出现熔析现象，避免相变材料发生成分改变；吸热和放热过程能轻易发生，不能有太高的过冷度；稳定性好，具有较长的使用

寿命；使用安全，避免有毒、易燃易爆材料的使用，不会对环境和生物产生危害。

(3) 物理性质方面：低蒸汽压；相变前后体积变化小，比热容大。

(4) 经济性方面：材料容易生产，价格低廉。

大量的实验研究证明，使用相变材料不仅可以移峰填谷减少能量的浪费，还可以提高能量系统的效率和可靠性，相变储能材料得到了广泛的应用，如图 1-2 所示。目前在建筑节能领域，相变材料正在被大量使用用于空调和建筑内环境恒温<sup>[16]</sup>以及吸收式制冷。其它一些使用了相变储能材料能量系统有 PCM 特隆布墙、PCM 墙板、PCM 百叶窗、PCM 混凝土、PCM 地板温控系统、PCM 天花板<sup>[17-19]</sup>，热水供水系统和废水处理系统中也都使用到了 PCM<sup>[20-22]</sup>。例如，Oro 等<sup>[21]</sup>和 Li 等<sup>[22]</sup>研究了熔点低于 20℃的 PCM 在蓄冷和储热中的应用。Agyenim 等<sup>[23]</sup>研究发现熔点在 0-65℃的 PCM 在普通家庭的恒温应用中非常适用。他们同时也指出熔点在 80-120℃的 PCM 在吸收式制冷系统中使用效果较好。而那些融化温度高于 150℃的相变材料可以应用在配有直接获取蒸汽的太阳能系统中。另外，Cabeza 等人<sup>[24]</sup>认为熔点在 21℃的 PCM 适合用来冷却电子设备，熔点在 22-28℃的 PCM 适合用来提高人体舒适度，29-60℃的 PCM 适用于热水供应，高于 120℃的 PCM 一般适用于收集废热。

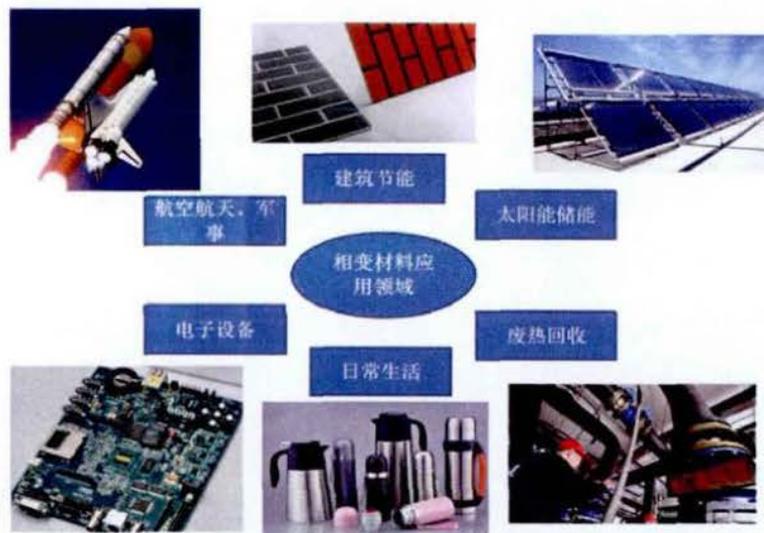


图 1-2 相变储能材料的应用领域

Fig.1-2 Applications of PCMs

在所有的相变材料中固-液型相变材料被认为是最有发展前途的 PCM，特别是占大多数的有机物类相变材料，因其种类多样，相变温度和相变潜热分布广，较好的安全性和较低的价格而得到最多的关注。但是大多数的有机相变材料也具有一些缺点：较低的导热率，较差的热响应速度，同时他们还属于易燃物容易导致火灾的发生，而且大部分

的有机相变材料都具有腐蚀性，可能对储存装置产生严重的损坏<sup>[25]</sup>。

如何解决上述这些相变材料存在的问题是当前相变材料研究的热点问题之一。比如制备复合相变材料。针对单一相变材料存在这样或者那样的不足问题，科研工作者试图使用同类或者不同类的多种相变材料进行一定比例的混合、共熔或者使用化学手段对相变材料进行改性，以此来得到复合型的相变材料，这类材料利用多种相变材料的长处进行互补，既可以有效克服单一相变材料使用过程中存在的问题，又可以得到一些有针对性的新特性，拓展了相变材料的使用范围，成为近年来一个研究重点<sup>[26]</sup>。

随着近年来微纳技术的发展，在小尺度下制备微米甚至纳米级的复合材料<sup>[27]</sup>越来越受到重视。目前，有以下几种途径进行复合纳米材料的研究：

### (1) 微胶囊技术

针对传统的相变材料存在过冷度较大，材料稳定性差和容易发生相分离等问题，科研工作者提出将相变材料包裹在一个固定空间内的想法。通常包裹层使用高聚物，无机物甚至金属作为壁材。把所需包裹的 PCM 材料用多种方式包裹成一个个的微小颗粒，即合成相变微胶囊。经过胶囊化，相变材料可以在一个由外壳封闭的独立空间中存在，其本身的各项物性不会受到影响，从而提高了使用的稳定性。同时胶囊化后的相变材料，大大提高了比表面积，相变于传统的相变材料的使用，相变微胶囊的热传递性能和使用效率都得到了极大的提高。而使用改性后的囊壁，不仅可以起到包裹相变材料的目的，还可以有效的将相变材料密封住，消除了泄露和氧化的危险，使用防火囊壁材料更可以有效阻燃，提高相变材料的使用安全性能。

相变微胶囊不论是从提高能源利用效率还是保护环境来讲，都具有重要意义。但是微胶囊化还存在很多亟待解决的问题，需要科研工作者进一步的深入研究和改进。

### (2) 高分子定形相变材料

一般的相变材料在吸热和放热过程中会发生较大的物态变化，从固态变为液态，在使用过程中极易发生泄露，造成危险。近年来，有科研工作者针对这一问题提出使用高分子材料与有机相变材料进行复合，利用高分子材料来固定住相变材料，即以高分子材料为框架，将有机相变材料填充在高分子材料中用以构成一个独立的相变控温单元。如此一来，在使用这一复合材料时即使发生固液变化，从外形上看相变材料依然保持着固态外形，使得固液相变材料拥有固固相变材料的使用优点。

目前，制备高分子定型相变材料的方法有以下三种：第一种是使用可以互相融合的高分子材料和相变材料，将熔融后的相变材料均匀吸附在高分子材料中形成一个均匀的

整体。第二种方法是将基底制成三维网状或者多孔结构，将熔融后的相变材料灌注其中；第三种方法先将相变材料和基底材料使用球磨机磨成直径只有十几微米的粉末状，然后使用高温烧结就可以得到稳定的相变储能材料，这种方法适用于制备相变温度较高的相变材料。

### (3) 有机/无机纳米粒子杂化复合相变材料

有机/无机纳米粒子杂化是一种在分子水平上进行复合的新型工艺，由于纳米级的颗粒本省就具有了尺度效应，大的比表面积导致界面作用非常明显，可以很好的将有机相变材料和无机物纳米颗粒结合起来，从而改善相变材料的性能。

## 1.2 相变微胶囊概述

### 1.2.1 微胶囊化技术

胶囊 (capsule) 是一种密闭的微型容器，容器内可以填充各种不同的物质，如染料，药物，香料甚至是固态物质<sup>[28]</sup>。胶囊的形状一般可以分为球形、块形等，如图 1-3 所示。微胶囊是指将分散的直径只有微米级别大小的颗粒或者液滴包裹在一个密封的空间内<sup>[29]</sup>。胶囊化之后一般具有以下几个优点：

- (1) 保持芯材与外界环境处于隔绝状态，以此来减少外界氧气和光照的影响，尤其是对于那些对外界环境敏感的物质，如厌氧的活性细菌，维生素 E、维生素 A、维生素 C 等易于氧化物质。
- (2) 使得原本难以共存的物质相互混合、共存。
- (3) 包裹易挥发物质时可以减少挥发产生的影响，也可以减少芯材向外界散发的气味。
- (4) 如果芯材是液体，通过胶囊化，可以使液体保持固态，便于保存和运输。
- (5) 在医药领域，胶囊化的药物可以在人体内达到缓释的目的。如果改进囊壁的材料特性，还可以控制胶囊到达指定部位，实现药物的的可控释放。
- (6) 调节材料整体的密度。

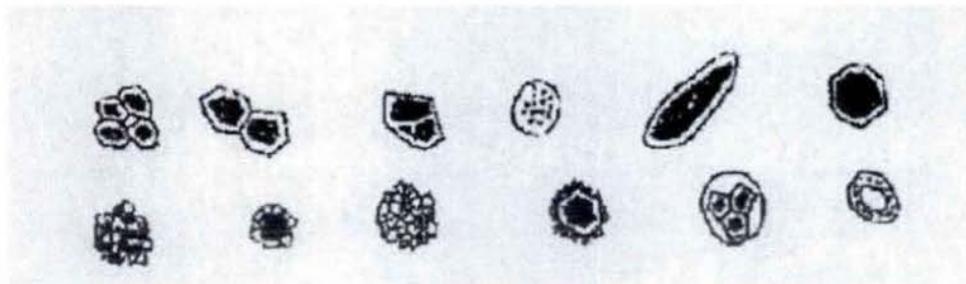


图 1-3 微胶囊的各种形态

Fig.1-3 Diagram of common microcapsule shape

微胶囊化技术是 D. E Wurster 和 B. K. Green 等人在传统的胶囊制作技术的基础上发展而来的,微胶囊化技术最早是开始于 20 世纪 30 年代,并在 50 年代取得重大研究进展。

20 世纪 40 年代在药物研发领域,人们使用空气悬浮法制作微胶囊。

20 世纪 50 年代,美国 NCR 公司的 Green 第一个使用相分离凝聚法在实验室中完成了含有明胶的微胶囊,这也是无碳复写纸的研发基础,这一发明取得了巨大的商业成功,同时开创了使用相分离技术制备微胶囊的先河。

20 世纪 60 年代,相分离制备微胶囊技术得到了进一步发展,当时的科研工作者使用高分子囊壁材料包裹了药物,达到了药物的可控释放。

20 世纪 70 年代以来,微胶囊化在各个领域中蓬勃发展,取得了举世瞩目的成就,从最早的无碳复写纸和药物包裹发展到如今微胶囊技术在食品,化妆品,化学品,农业,信息技术等行业中都得到了极大的应用。当今生物技术发展迅速,胶囊化技术同样在生物医学领域得到推广使用,被用于药物精准释放,生物细胞的大规模培养,基因工程,抗癌药物的研发等<sup>[30-33]</sup>。

### 1.2.2 相变微胶囊的制备方法

一般微胶囊的制备方法有以下几种:

- (1) 化学法:原位聚合法、界面聚合法、锐孔-凝固浴法和化学镀法等;
- (2) 物理化学法:水相分离法、油相分离法、干燥浴法、熔化分散冷凝法、粉末床法和囊芯交换法等;
- (3) 物理方法:空气悬浮法、喷雾干燥法、喷雾冷冻法、喷雾冷却法、真空蒸发沉积法、超临界流体法和静电结合法等。

虽然目前制备微胶囊的方法众多,但是主要用来制备相变微胶囊的方法有原位聚合法、界面聚合法、复凝聚法和喷雾干燥法。

- A. 原位聚合法 (in situ polymerization): 将反应单体和催化剂同时混合并加入到分散介质(或者连续相)中<sup>[34]</sup>,囊芯材料为分散相。使用原位聚合法制备相变微胶囊的要求:反应单体必须是可以溶解在分散介质中的,而囊芯材料是不溶的,聚合反应在分散相外表层发生。反应开始之后,单体首先会发生预聚,然后随着预聚体

增多，预聚体之间又会开始聚合，当预聚体的尺寸达到一定的水平之后，便会沉积在芯材分散相的表面。随着交联和聚合的不断进行，最终在分散相外面形成外壳将相变芯材包裹密封组成一个完整的相变微胶囊。

王春莹等使用甲醛水溶液和尿素混合<sup>[35]</sup>，加入三乙醇胺调节 pH 值，然后加入石蜡，使用高速剪切机乳化，经过反应最终得到了脲醛树脂为囊壁材料的石蜡微胶囊。X.X.Zhang<sup>[36]</sup>等将尿素，三聚氰胺和甲醛水溶液混合后，分别使用正十八烷，正十九烷等为芯材，运用原位聚合法制备出了对应的相变微胶囊，制作的相变微胶囊中 PCM 的质量分数均在 70%以上。

B. 界面聚合法 (interfacial polymerization)：界面聚合的主要工艺是将芯材在连续相中首先进行乳化分散<sup>[37]</sup>，然后壁材单体在乳化后的芯材表面发生聚合反应最后得到微胶囊。主要的反应形式有界面加成聚合和界面缩合聚合。这种方式可以制备水溶性芯材的微胶囊也可以制备油溶性芯材的微胶囊。制作水溶性芯材时，分散相为水溶性芯材；制作油溶性芯材时，分散相为油溶性芯材。

界面聚合的具体操作步骤为：

- 1) 反应前，将反应单体 a (形成壁材的单体) 溶解在芯材溶液中，然后将该溶液分散到连续相中，同时添加足量的分散剂，得到 W/O 或 O/W 型乳液。
- 2) 在连续相中添加反应单体 b，单体 b 是形成壁材的另一种单体，添加完成后，将整个乳液放在适当的反应条件之下
- 3) 两种单体 a 和 b 分别从各自存在的两相中，向两相界面处移动。当 a 和 b 发生接触时，就会迅速的在相界面上发生聚合反应，形成聚合物，并将芯材包裹住，最终形成微胶囊，并在溶液中发生相分离。
- 4) 过滤，洗涤便可以得到所要的相变微胶囊。

J.K.Cho<sup>[38]</sup>使用正十八烷，环己烷和 TDI 的混合溶液作为分散相，水和 NP-10 的蒸馏水溶液作为连续相，经过高速剪切乳化，形成均匀的 O/W 型乳液，然后添加二乙基三胺 (DETA) 和水，引发了 TDI 和 DETA 之间的界面聚合反应，经过过滤、洗涤、干燥，得到聚脲为囊壁的微胶囊。

C. 悬浮聚合法 (suspension polymerization) 是目前比较新的一种方法，使用这种方法制备相变微胶囊需要首先将聚合物单体溶解在有机相当中，随着聚合反应的进行，聚合物不断在有机物液滴的表面聚集，最终形成微胶囊。P. Chaiyasat<sup>[39]</sup>等将二乙烯苯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯等单体与正十九烷已经引发剂 AIBN 一起分散在水中，使用 SPG

膜分散成液滴，在氮气气氛下反应，最终得到微胶囊。L.Y.Wang<sup>[40]</sup>等使用正硅酸四乙酯（TEOS）制备了正十五烷微胶囊。首先将分散剂溶解在水中，然后加入盐酸。保持分散剂浓度不变，然后边搅拌边加入正十五烷和正硅酸四乙酯，继续搅拌之后过滤、洗涤得到微胶囊粉末。

D. 复凝聚法<sup>[41]</sup>（complex coacervation）：这种方法是使用两种或者多种带有相反电荷的高分子材料用作囊壁的反应材料，将囊芯材料分散在壁材的溶液当中，在一定的反应条件之下，带有相反电荷的聚合物之间产生了静电吸引作用。随着反应的进行带有相反电荷的高分子材料会不断的相互之间发生聚合，溶解度随之下降，发生相分离，凝聚形成微胶囊。这种制作微胶囊的方式最重要的一个条件就是两种聚合物必须带有相反的电荷，并且离子的带电量也要相同，同时这种反应对温度和盐度都有严格的要求。

复凝聚的过程为：

- 1) 芯材物质在溶液中分散
- 2) 加入带有相反电荷物质的溶液，调节 pH 值使得他们带电，同时要求离子数也要相同，达到电化学平衡
- 3) 凝聚反应开始，凝聚层的凝聚和固化。

复凝聚法最常用的反应单体为明胶和阿拉伯胶。M.N.A.Hawladar<sup>[42]</sup>等将石蜡和明胶的水溶液混合，在适当的温度条件下分散成乳液，然后添加醋酸调节溶液的 PH 值，电荷发生中和在油相表面生成凝聚层。反应完成后改变 PH 值和温度使得到的固态胶囊硬化，然后过滤、洗涤、干燥，得到相变微胶囊。

### 1.2.3 相变微胶囊的应用

相变微胶囊（encapsulate phase change materials, MEPCMS）指的是内部包有相变材料的微米大小的胶囊。相变微胶囊一般分为两个部分：一个相变材料组成的囊芯和一个高分子或者无机物外壳称为囊壁。胶囊一般都具有统一的规则或不规则的外形那个，胶囊的外形一般取决于囊芯的形状和外壳的形成过程。囊芯由一种或者多种物质组成。囊壁通常使用的高分子材料或者无机物等形成，并且囊壁有单层和多层之分。相变材料的胶囊化使得原本应用过程中会不断发生固液变化的 PCM 实现了永久固态化，不仅保留了 PCM 原本的物理性质，同时克服了传统的相变材料具有的不稳定。另外通过使用特殊的壁材和进行改性工艺，相变微胶囊还能克服导热能力差，易燃易爆挥发等传统相变材料具有的缺点。

相变微胶囊的研究起始于 20 世纪 70 年代：最早由德国、韩国、日本等国的科学家开始研究，中国的相变微胶囊技术起步较晚，大概是从 20 世纪 90 年代中国科学家加入了相变微胶囊的研究行列并取得了一定的成果。目前，在美国、日本、德国等国，相变微胶囊技术实现了初步的产业化，德国的巴斯夫公司是目前最为成功的制备和销售相变微胶囊的公司。国内很多实验室也在相变微胶囊的制备方面进行着研究，但是由于胶囊包裹存在种种问题，国内目前没有实现这一领域的产业化。

相变微胶囊的应用主要集中于以下两个方面：

### (1) 功能热流体

利用相变微胶囊的密封性和相变材料的储能特点，将相变微胶囊与传统的导热流体混合，主要应用在传热和制冷剂等领域

- a. 废热吸收：日本等国在热电厂和核电厂等产生大量废热的工业企业的生产过程中使用相变微胶囊，用于低品位热能的回收再利用，提高了能源的利用效率，节约了燃料。使用这种功能热流体的回热设备比使用传统的纯水的设备体积得到了大幅度的缩减。而换热效率却大幅度的提高了。
- b. 制冷剂：将相变微胶囊添加在传统的制冷剂中可以大大提高制冷剂的吸热能力，如在机电加工中，使用带有相变微胶囊的制冷剂后，铣床，磨床等的刀具磨损减少了 25%-27%，冷却效率也有所提高<sup>[43]</sup>。在汽车空调中使用添加了相变微胶囊的制冷剂，可以大大减小汽车空调系统的体积，提高空调的换热能力，降低能耗，保护环境。

(2) 利用其在相变过程中温度保持不变的特性用来控温或者调节温度，一般在建筑节能，纺织，微电子散热，军事等领域得到应用。

- a. 建筑节能：建筑能耗问题日益成为热门关注的问题，将相变微胶囊应用在建筑材料当中，如混凝土，天花板，墙壁，地板等，可以保持建筑物恒温，减少供暖和供能，节约能源。德国的 BASF 公司将直径 20 $\mu\text{m}$  的石蜡微胶囊与灰泥混合，开发出灰泥石蜡砂浆，相变微胶囊的含量为 10%-25%。研究发现这种砂浆涂抹的墙面具有很好的恒温储热性能，每 2cm 厚度的墙面其储热能力相当于 20cm 厚的砖木结构<sup>[44]</sup>。
- b. 电子设备恒温散热：电子设备，特别是微电子设备一般都具有很高的热流密度，长期使用情况下，热量不易散出会导致设备温度过高，影响使用效率甚至损坏设备，有欧美公司将相变微胶囊置于电子设备中，在夏天通过

吸收热量可以保持设备处于安全的工作温度下，冬天相变微胶囊放出热量，可以将设备内的温度保持在正常工作水平。

- c. 空调织物: ACORDIS 公司开发出一种新型纺织纤维，将密封好的相变微胶囊与普通的纺织纤维结合，制成了一种可以自动调节温度的新型纺织纤维材料。1995 年，在 NSFC 的资助下，TRDC 进行了一项 SBIR 项目的研究，将含有相变微胶囊材料的织布应用在潜水服中，提高了传统保温服的保温效果<sup>[45]</sup>。2008 年，NSFC 资助了天津工业大学的研究团体，研究开发出一种含有相变微胶囊的熔融纺丝共聚物储热调温纤维<sup>[46]</sup>。
- d. 军事方面: 相变微胶囊广泛应用在军事目标的热保护和武器设备的热管理上。1994 年，Frisby 技术公司与麦道公司共同进行了一项由美国国防部资助的项目，将相变微胶囊应用在战斗机上，研究了飞机表面涂层应用、电子器件散热应用、特别是相变微胶囊在隐身战机上的热保护层上的应用。

## 1.3 微流控技术简介

### 1.3.1 微流控技术及其发展历史

微流控芯片又叫做芯片实验室 (lab on a chip) 或者微流控芯片实验室，是指把化学和生物等学科中所涉及到的一系列流程如样品制备、化学反应、分离、检测集中到一块只有几个平方厘米甚至更小的芯片上完成。由于微流控芯片是利用微尺度下流体的流动性质来进行各项操作，并使用各种主动或者被动的操作技术控制流体在芯片内部的流动，由微通道形成的网络，使得样品在芯片内部流动时处于层流和低雷诺数的情况，所以可以达到精确操控样品的目的。相比于其他分析和反应工具，微流控芯片显著的优势是消耗的试剂量极小，这样可以大大的降低实验成本。分析反应都是在皮升甚至纳升水平上完成，因此可以使得实验效率大大提升，许多实验操作只需要数秒钟即可完成。微流控芯片实验室最大的优势和特征就是可以在小小的芯片平台上集成大量的和种类多样的微小单元。在此基础上人们可以根据需要开发出带有完整功能的小型化、便携式的实验或者检测仪器。

1995 年 Caliper 公司成立，这是从事微流控芯片技术研究的第一家商业公司；1999 年 Agilent 和 Caliper 共同研发出第一台商业化的微流控仪器。90 年代中后期，微流控的研究在世界范围内引起一股热潮，其中也有大批的中国单位。2002 年 Quake 等在科学杂志上发表了题为“微流控大规模集成芯片”的文章，文中介绍了一个集成有上千个阀和

数百个反应器的微芯片<sup>[47]</sup>，这一成果是微流控芯片开发的里程碑，标志着大规模集成式微流控实验室的实现。随着科技的发展，人们越来越认识到微流控技术的巨大潜力，微流控技术已经被列为 21 世纪最为重要的前沿科技之一。2003 年美国 Forbes 杂志在纪念其创刊 85 年的特别一期上列出了影响人类未来发展的 15 件发明创造中，微流控芯片便是其中之一。2004 年 9 月出版的 *Business 2.0* 杂志的封面文章也说芯片实验室将是“改变未来的七种技术之一”。2006 年，自然杂志发表了一起“芯片实验室”的专辑，从多个角度阐述了微流控芯片技术的发展历史，现状和未来发展前景，在最后的点评中指出，微流控芯片技术是这一世纪的技术。我国科学工作者从 90 年代中后期开始进入微流控芯片的研究当中，数十年的发展中国的科研工作者取得了巨大的进步，2010 年，国际著名微流控领域的标志性刊物 *LAB ON A CHIP* 在创刊十周年的时候特别出版了一期，主题为聚焦中国（FOCUS ON CHINA）。特别介绍了中国科研工作者在微流控研究领域的研究进展。

### 1.3.2 微流控技术的理论基础

微流控技术作为新兴的一本重要的技术，其理论研究在巨大应用需求的驱动下，也在不断的向前发展，但是仍然处于初始的研究阶段。现有的微流控芯片一般只有几个平方厘米大小，其使用的通道和操作单元也大多在微米量级，所以在微米尺度下的流体行为和常规尺寸下非常相似。一般的连续介质定理都依然成立，连续性方程也都适用。但是也要注意，由于尺寸比较小，内部的比表面积会变大，雷诺数变小，在常规尺寸下可以部分忽略的表面张力、黏性力、换热、边缘效应等表面作用，在微芯片中变得不可忽略，甚至会影响到整个芯片的使用。随着加工工艺的不断进步，微流体芯片正在向着更小的尺寸发展，通过进一步的减小通道尺寸，在达到亚微米甚至纳米级别的时候，微芯片甚至会影响到分子的行为。目前关于微流控理论方面的研究还在摸索阶段，希望在将来的发展中，这方面能有一个系统的研究。

### 1.3.3 微流控芯片结构与功能的特点

微流控芯片最显著的特点是组成微流控芯片最重要的部分——微通道（包括流动部分，反应部分和其它附属功能组成部分）至少达到微米尺寸。与常用的流体实验装置相变，微流控芯片这一显著特征使得在其中流动的流体与在常规尺寸流动的流体便现出极大的不同。微小尺寸带来的极大比表面积使得试验中微流控系统的一切注意问题都与物体的表面特性有关，最重要的表面特性有：层流效应、表面张力和毛细力、快速热传导

效应、扩散效应。

这些效应的存在使得微流控作为分析和反应的平台具有了与宏观尺寸完全不同的特点：

- 1) 极大的降低了平台体积
- 2) 大规模集成化，自动化实验的进行
- 3) 提高了反应效率
- 4) 实验试剂消耗量的大幅度降低

这些特点带来了实验分析技术的革命，大大降低了实验成本，同时减少了实验带来的污染，无疑可以称之为“绿色实验室”。但是以上这些优点在带来便利的同时也存在一些需要改进的地方。如实验操作的时候需要特别注意微流控芯片表面特性带来的影响，吸附特性，电渗特性及表面张力这些重要因素的变化都会对微芯片的使用带来巨大的影响。微小尺寸的反应空间也对试剂和环境有了更高的要求，些许的灰尘都可能会阻塞流道，导致实验的失败。

### 1.3.4 微流控技术的研究领域

微流控芯片可以实现多种用途，主要与其可以控制微通道内流体的流动有关。不同的微流体控制单元的集成带来不同的功能单元，如微泵、微分离器、微混合器、微反应器。这些功能性单元按照一定的要求集成在一块芯片上组成一个功能完整的微流控芯片，目前微流控芯片的研究应用主要在在航空航天、医学、农业、生物工程、材料加工与合成等领域。

## 1.4 本文研究背景

随着微电子技术的高速发展,微处理器、微芯片、电池和各种各样的体积小却功率大的器件的集成度越来越高,导致单位容积上的功耗急剧增加,有些表面热流密度已达数百瓦每平方厘米,从而产生了致命的高热流密度问题。用于电子器件的传统散热方法主要有冷却液单相冷却和沸腾蒸发冷却、翅片风冷散热、热管散热等方式,但是冷却液沸腾蒸发冷却和翅片风冷散热由于热流密度散热量小、所需体积巨大,已不能适应当今微器件发展的需求;热管散热由于存在较大的扩散热阻,且热管内蒸汽和液体在同一通道内流动,限制了热管传热能力的提高,随着微电子芯片热流密度的进一步提高,热管的单位散热能力也会达到极限。冷却液单相冷却散热能力仅为 50-100 瓦每平方厘米,早已不能满足微电子器件的散热需求。

在传热工质中添加相变材料可有效提升工质的比热,提升传热的热流密度,可以进

一步缩小散热系统的体积,且使得相变微胶囊悬浮液在吸放热过程中维持温度基本不变,使其应用前景被看好。目前的相变微胶囊大多采用化学乳化方式制备,多分散系数高,包覆率低,囊壁的渗透性强。用于开展传热研究,实验数据参差不齐。

微流控作为新兴的研究课题,经过数年的快速发展,已经在很多科研领域得到了应用。其中液滴微流控目前被广泛用于生物工程、材料加工、医学检测等。液滴微流控是利用微流控芯片来进行流体的分割、分离、分散的技术,通过芯片中不溶的两相流之间的流动剪切力和表面张力的作用可以得到各种类型的大小均一的微液滴。使用液滴微流控可以进行各种反应,如:化学合成、微萃取、蛋白质结晶、液滴 PCR 等。

## 1.5 课题来源与研究内容

本课题来源于国家自然科学基金面上项目:项目名称分别为:水基纳米流体凝固成核中的表面机理;磁场驱动的双核水基纳米流体的自组装凝固。项目编号分别为:51106031; 51376050。

本文针对目前相变微胶囊制作过程中存在的粒径不可控,粒径不均匀,包覆率低等缺点,提出使用液滴微流控技术来制备相变微胶囊。具体研究内容如下:

1. 根据囊芯材料的亲疏水特性,选择 PDMS、玻璃、和 PEEK 作为制作微流控芯片的材料。介绍了三种芯片的制作流程,制作出聚焦流型,同轴流型和 3D 结构的微流控芯片,并对制作出的芯片尺寸和表面特性进行了表征和研究。
2. 分别以水和硅油作为水相和油相,使用制备出来的微流控芯片进行 W/O 和 O/W 型液滴的制备,使用光学显微镜,高速摄像机对芯片中液滴生产过程进行了观察和研究,总结出三种芯片中生产液滴的大小的控制方法。
3. 以微流控芯片为实验平台,制备出十九烷相变微胶囊和水相变微胶囊,利用光学显微镜、SEM、TEM、DSC 等设备对胶囊的形貌和热物性进行表征。分析实验结果,得到微流控技术制备相变微胶囊的制备方法和改进方向。

## 第二章 液滴微流控芯片的制作

从 2014 年开始本课题组进行微流控技术的研究，初步建立起了一个微流控实验室。目前实验室已经具备了制备各种 PDMS 芯片的实验条件，同时本文还开发出其它类型的微流控芯片的制作方法，如玻璃毛细管芯片，3D 结构的 peek 微流控装置等。

在微流控芯片的制备过程中，芯片材质的选择是非常重要的问题。芯片材料的选取原则有以下几点：一、芯片材料与所使用的实验试剂之间要有较好的相容性，不可以发生反应；二、芯片材料需要很好的光学性能，方便后续的可视化监控；三、芯片材料要有良好的可修饰性，以适应后续进行表面改性应对各种条件下进行实验的要求；四、材料要易于制备芯片，工艺简单，成本低廉。

一般用于制备微流控芯片的材料有单晶硅片、石英、玻璃、有机聚合物（聚甲基丙烯酸甲酯（polymethylmethacrylate, PMMA）、聚二甲基硅氧（polydimethylsiloxane, PDMS）、聚碳酸酯（polycarbonate, PC）和水凝胶。硅片和石英、玻璃可以使用光刻和湿法刻蚀技术进行微流控芯片的制作。有机聚合物则一般使用的制作工艺有热压法（hotembossing and imprinting）、模塑法（replica molding）、注塑法（injection molding）、激光烧蚀法（laser ablation）、软刻蚀法（soft lithography）等。

### 2.1 PDMS 聚焦流型微流控芯片的制作

本节制作的微流控芯片主要使用的材料为 PDMS，这是一种弹性材料，又被成为硅橡胶。它可以透过波长在 250nm 以上的紫外光和所有波段的可见光，具有优良的光学特性；而且本身具有较好的化学惰性，一般不会与常用的化学试剂反应，耐用可靠；这种材料来源广泛，价格低廉，安全无毒，不会对人体造成任何损害；本身具有较好的弹性，可重复进行拉伸和收缩，不会发生永久性变形；使用光刻法制作的模具，可以高保真的复制模具上的通道结构；材料表面可以进行多种改性，如亲疏水性；可以进行 PDMS 的结合，通过使用一定的技术手段还可以与玻璃、硅等氧化型多聚物可逆结合。

#### 2.1.1 芯片制作条件

##### (1) 芯片制作的实验室条件

由于微流控芯片本身的结构都是微米量级，部分结构还可能达到亚微米尺寸，即使

一粒灰尘落到通道表面也可能导致整个芯片的报废，所以对芯片的制作环境具有十分严格的要求。通常对制作微流控芯片的实验室要求有以下几点：空气温度、空气湿度、空气及室内空气中颗粒物的大小和浓度，光线要求为黄光灯。本实验室基本具有了制作微流控芯片的条件，实验室主要由黄光室，超净台，通风橱组成，配有专门的空气净化器。这些实验条件保证了微流控芯片制作的高成功率，提高了实验效率。

## (2) 制作芯片的材料与仪器

本章制作微流控芯片的试剂和仪器如表 2-1 和表 2-2 所示

表 2-1 制作芯片的材料

Table 2-1 Production material of the chip

名称	缩写	生产厂家	备注
SU-8 光刻胶	SU-8	Gersteltec Sarl	瑞士进口
聚二甲基硅氧烷	PDMS	SYLGARD	DC184
固化剂	-	SYLGARD	分析纯
硅片	-	Dansk Farmaceutisk Industri	-
丙酮	-	天津大茂	分析纯
显影液	-	百得信	分析纯
乙醇	-	天津大茂	分析纯
环氧树脂 ab 胶水	-	蓝田胶水	-
毛细管	-	郑州英诺	-
Peek 三通	-	IDEX Health & Science	-

表 2-2 制作芯片的仪器

Table 2-2 Instrument for making chips

名称	厂家	型号
紫外曝	中国科学院光电技术研究所	URE-2000/35
等离子	铭恒	PDC-MG
匀胶机	Best Tools	SC100-SE
数控加	Torrey Pines Scientific	HS40
实验室	兰格	LSP04-1A
倒置显	奥特	BDS300
电子天	日本岛津仪器有限公司	AUY220
磁力搅	上海司乐仪器有限公司	S22-2型
超声波	昆山市超声仪器有限公司	KQ3200DE
电热鼓	上海博迅实业有限公司	GZX-9030

## 2.1.2 阳模的制作

### (1) 设计掩膜

使用 CAD 等平面画图工具按照所要制作的通道实际尺寸制作成矢量图，实验中使用的 SU-8 光刻胶是一种负性胶，所以在绘制设计图的时候将通道部分画为白色，其它区域全部绘制成黑色，在所有的进出口都绘制一个 2mm 圆形区域，这是留作后续打孔使用的区域。图纸绘制完成之后，需要使用专门的打印机将掩膜打印出来，打印出来的效果是白色的通道部分全部透明，其它区域为不透光的黑色。在设计通道尺寸的时候需要特别注意打印掩膜的设备的精度和光刻所能达到的极限最小尺寸。本实验使用的微芯片最大宽度为 100 $\mu\text{m}$ ，最小宽度为 50 $\mu\text{m}$ ，在软光刻法的有效制作范围之内。

### (2) 匀胶

匀胶是制作阳模重要的一步，匀胶的好坏将直接影响到制作芯片通道的高度。这一步实验需要在专门的黄光灯条件下完成（防止紫外光照射到 SU-8 胶上造成提前曝光硬化）。匀胶步骤如下：对将要用来作为基底的硅片进行必要的清洗：如使用丙酮和水反复

清洗或者使用等离子清洗机在 800v 的电压下清洗 10 分钟，然后放在加热平板上干燥。取适量的 SU-8 胶倒在事先清洗干燥好的硅片之上；将硅片放置于匀胶机的托盘中央，打开真空泵，在硅片与托盘之间形成负压，将硅片牢牢吸附在托盘之上，防止在旋转的时候被甩飞；本实验制作的微流控芯片通道高度为 50 $\mu\text{m}$ ，依据匀胶机手册设置好匀胶时间和转速，设置初始转速为 500r/min，时间为 30s；二段旋转速度为 1400r/min，旋转时间为 58s；可以得到高度为 50 $\mu\text{m}$  的光刻胶层。

### (3) 前烘

匀胶之后得到一个覆盖有一层厚度均匀的 SU-8 胶的硅片，此时需要去除光刻胶中的有机溶剂，让光刻胶初步凝固，保持其高度，同时让光刻胶与硅片能紧密结合在一起，防止其固化后脱落。在前烘过程中，防止胶层的热对流过于激烈导致胶层变形是一个重要的问题，为了避免出现胶层变形影响后续的实验需要谨慎控制加热平板的升温过程。本实验使用智能可编程的加热平板来进行前烘过程：设定前烘温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保持 10 分钟，然后进行第二段升温，二段升温温度为 95 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保持 10 分钟，然后自然冷却至室温即可。

### (4) 曝光

曝光过程是完成阳模制作的最重要步骤。通过紫外光的照射，使得匀好的光刻胶内部发生交联反应，进而硬化得到想要的模具。曝光的步骤如下：将前烘好的硅片放在托盘之上，让有胶的一面向上；然后将之前制作好的掩膜轻轻覆盖在硅片之上，使用一块紫外透射增强玻璃板压在掩膜上面，轻轻按压保证三者之间没有间隙；调整光刻机的曝光时间为 10s，打开紫外灯光源，时间到了之后，光源自动关闭，曝光完成。

### (5) 后烘

曝光之后的光刻胶基本完全硬化，但是内部交联反应还未进行完全，使用加热平板对光刻胶进行进一步的烘烤，可以促进光刻胶的交联反应进行完全。将硅片水平放置在加热平板上，设置烘烤流程。第一步，以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  将温度升至 60 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 2 分钟；第二步，再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到 90 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 10min；第三步，关闭电源，让平板自然冷却至室温，完成后烘。

### (6) 显影

光刻胶曝光部分在经过上述过程之后，变成棕黄色玻璃状固体完全硬化并结合在硅片表面，其它未曝光部分则依然处于半凝固状态可以使用专用的显影液洗去。显影的具体步骤为：将硅片放在装有显影液的烧杯中，让光刻胶层完全浸没在显影液中。将烧杯

放在超声波清洗器中，超声清洗 1 分钟。此时硅片表面的光刻胶除被曝光部分依然保留，其它区域变为白色沉淀物进入显影液中，更换显影液重复上述过程一次。用平头镊子取出硅片，放入装有异丙醇的烧杯之中，轻轻震荡，让残留在硅片表面的显影液溶解在异丙醇中。当硅片表面不再有白色沉淀物痕迹之后，将硅片转入装有去离子水的烧杯之中，再次轻轻震荡，清洗数次之后，观察硅片表面，除通道模型区域外其它区域光洁干净即可。否则，重复以上步骤一次。

### (7) 硬烘

经过以上六步之后，硅片表面的通道模型已经基本完成，不需要再使用黄光灯环境。硬烘是为了使通道模型与硅片结合的更加牢固，增加其耐用性能。将显影完成的硅片直接放置在 150℃ 的加热平板上烘烤 1h 然后自然冷却至室温即可。

经过上述 7 个步骤就可以得到一个完整的阳模。一个制作优良的阳模是后续制作微流控芯片的必备之物。下一步，即可使用制备好的阳模进行微流控芯片的浇注成型。

## 2.1.3 模塑法制作 PDMS 微流控芯片

通过将还是流体状态的 PDMS 浇注在阳模之上，然后固化成形，就可以得到与阳模上微通道结构相同的芯片，这种制作微流控芯片的方法称之为模塑法。模塑法除了可以使用 PDMS 进行浇注外，还可以使用 PFPEs(perfluoropolyethers)、COC(cyclicolefin copolymer)、TPE (thermoset polyester)、PMMA(polymethylmethacrylate)等。使用模塑法制作微流控芯片的流程如下：

### (1) 浇注

将 PDMS 与固化剂按照 10:1 的质量比充分混合搅拌均匀。使用真空泵抽取 PDMS 中因搅拌而产生的大量气泡直至整个液体呈现完全透明的状态。将阳模放在洁净的大小合适的培养皿中，然后倒入 PDMS 淹没阳模，控制高度为 0.5cm，。将培养皿放入真空罩内，抽去 PDMS 中的气泡，之后把培养皿放入烘干箱中，调节温度为 65℃ 烘烤 30 分钟，取出培养皿放置于室温下冷却。冷却好之后，PDMS 转变成有弹性的固体，小心地将 PDMS 从硅片上揭下来，即可得到复制有微流道的 PDMS 盖板。使用上述方法在光洁硅片上制作出另外一块大小相同的平整 PDMS 基板。

### (2) 键合

键合过程是将两片分开的 PDMS 单片结合成一个整体从而完成微流控芯片组装的过

程。使用等离子清洗器活化芯片表面化学键，然后将两片活化的芯片单片粘合在一起就可以实现芯片的永久不可逆封装。通常进行键合的材料有 PDMS-PDMS、PDMS-glass 等。键合步骤如下：

首先将从硅片上揭下来的 PDMS 盖片按照设计打孔，然后将两片 PDMS 放入酒精中清洗，洗去表面的化学物质和灰尘，然后放入去离子水中再次清洗，去除酒精。反复进行清洗多次之后，将芯片封闭在培养皿中放入干燥箱中进行干燥去除水分。待芯片完全干燥之后，取出芯片放入等离子清洗器的清洗仓之中，调节清洗器电压为 800V，清洗时间 3min，进行氧等离子清洗。时间到了之后取出芯片，置于超净台之中。将盖片有通道的一面和基地平面一侧缓慢结合，防止残留气泡。基地和盖片由于接触面之间的键位吸引实现永久结合，最后为了进一步使的键合更为牢固，需要将做好的芯片放入 120℃ 烘干箱中，并在芯片上层放上重物，保持 2 个小时。

### (3) 后处理

键合完成之后，可以根据需要使用刀具切割成任意形状，再使用导管连接事先打好的孔上，至此微流控芯片即可投入使用。图 2-1 为 PDMS 微流控芯片制作的流程图。

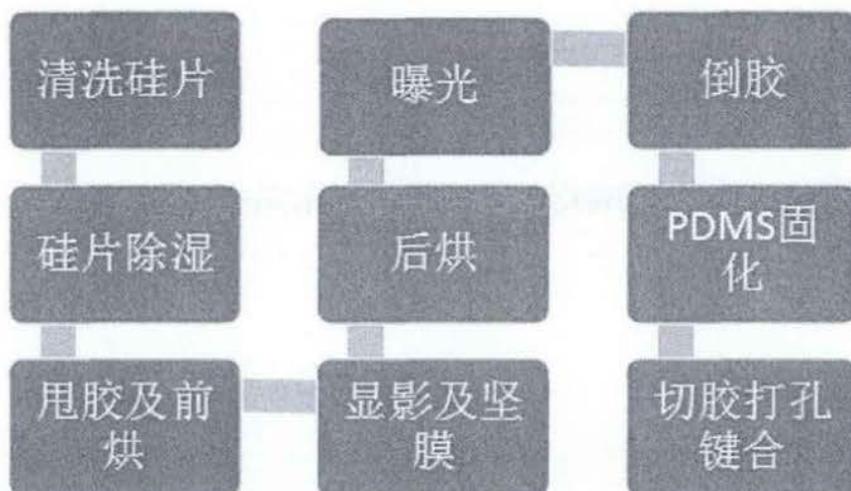


图 2-1 制作 PDMS 芯片流程图

Fig.2-1 Production flow chart of PDMS chip

## 2.2 玻璃微流控芯片的制作

微流控芯片本身根据用途的不同可以使用多种材料和结构，上一节使用塑模法制作的 PDMS 微流控芯片是一种非常常用的芯片，由于 PDMS 材料本身具有的疏水特性，在制备 W/O 型液滴的时候 PDMS 芯片非常方便；但是当使用 PDMS 微流控芯片制作 O/W 型液滴

的时候，受到 PDMS 疏水特性的影响，如果不对 PDMS 通道内表面进行亲水性改性，实验将无法进行。常用的疏水改性方法有使用紫外灯照射或使用氧等离子体活化表面、使用改性剂在通道内表面镀上极薄的一层亲水层等。这些方法要么操作复杂，要么改性时间短且不稳定。所以如果想要方便的制备出 W/O 型液滴的话，最好的方法是使用其它亲水性材料制作微流控芯片，本文选择了亲水的石英和玻璃毛细管作为材料制作出专适用于制作 O/W 型液滴的玻璃微流控芯片。

制作方法：

- (1) 圆形毛细管的拉丝。原本的圆形毛细管内部直径过大，不容易产生较小的液滴，所以需要将圆形毛细管的一端进行拉丝处理，尽量减小其出口直径。此处使用了一种简易拉丝方法，将圆形玻璃毛细管套入一个内径稍大的圆形石英毛细管，将套住玻璃毛细管的石英管放在酒精灯上快速加热，然后拉住圆形玻璃毛细管两端沿着水平方向轻轻进行拉丝，即得两节一端变为细丝状的圆形毛细管。此方法可以得到最小内径为  $20\mu\text{m}$  的锥尖，使用玻璃切割工具和显微镜可以切割得到任意内径的超细毛细管。
- (2) 毛细管的组装。将拉丝完成的毛细管的锥形头一端插入方形毛细管中，由于两者尺寸差不多，所以圆形毛细管可以刚好卡在方形毛细管内部，同时可以留出四个角落的空隙使另外一相液体流入通道；从方形毛细管另外一侧也插入一根一端拉丝的圆形毛细管作为出口端，出口段的毛细管的锥形头需要略大于进口端的尖头直径，方便进口端产生的液滴能进入出口端毛细管而不会发生堵塞。组装的时候将进口端和出口端的锥形部分插入方形毛细管中，由于方形毛细管内部边长略大于圆形毛细管外径，所以可以使得圆形毛细管刚好卡在内部，不会发生移动，这样就可以保证使进口端和出口端的锥形头处于同一轴线上。将组装好的毛细管通道平稳放置在一块透明载玻片的中央位置。然后在进口毛细管与方形毛细管的接口空隙处，倒置一个离心管，离心管粗口一端要完全包覆住方形毛细管进口，防止后续封口时胶水堵塞入口。使用环氧树脂胶水密封离心管与载玻片基地之间的空隙，同样使用环氧树脂密封住出口毛细管与方形毛细管的接口处。最后在离心管尖头打孔，在进出口毛细管的另一端和离心管打孔处插入合适的导管，使用胶水密封。待胶水完全凝固之后，即可使用。图 2-2 为制作好的同轴流型玻璃微流控芯片。

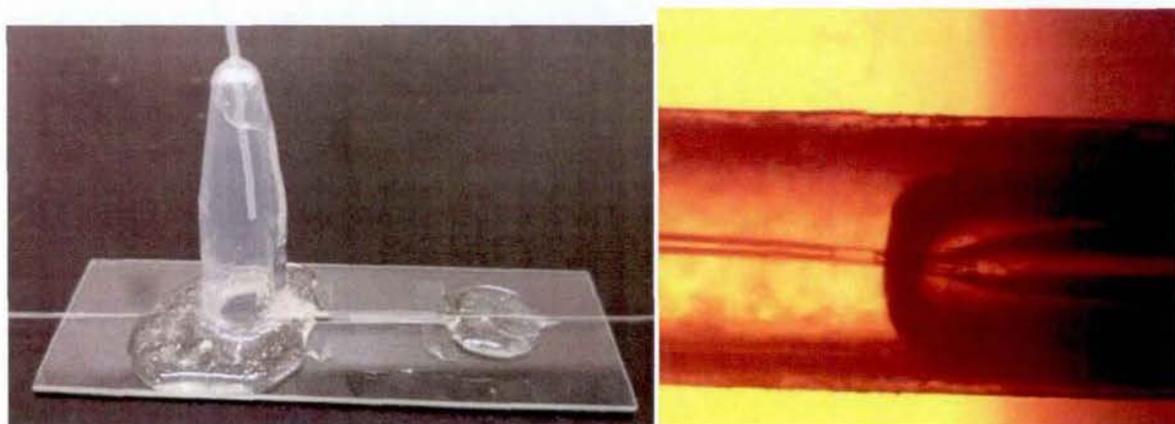


图 2-2 玻璃微流控芯片及液滴形成段放大图

Fig.2-2 Glass microfluidic chip and droplet formation period of enlarge figure

### 2.3 3D 微流控装置的制作

以上两种微流控芯片是目前本实验室最常用的两种芯片，在使用过程中，根据需要的不同选择使用不同的芯片，PDMS 芯片主要用在连续相为油的场合，而玻璃芯片则主要用在连续相为水的场合。当然，在使用一定的改性手段的情况下，同一块芯片甚至既可以用来制备 W/O 型液滴，也可以用来制备 O/W 型液滴。但是，这种改性手段不仅过程繁琐，而且改性效果不稳定，改性持续时间也较短。例如对 PDMS 芯片进行氧等离子改性可以使得 PDMS 芯片从表面疏水变成表面亲水，但是随着时间的推移，在改性之后的数小时之内 PDMS 表面亲水性逐渐减弱，最后又恢复到疏水表面。因此，本文探索使用一款新装置，可以不用任何改性就可以既生成 W/O 型液滴也可以生成 O/W 型液滴。

三通式微流控装置就是这样一个可以用来产生液滴的理想装置，装置采购自 Upchurch Scientific, IDEX Health & Science。如图 2-3 所示，本装置的主体部分为一个十字形圆管，四个锥形头和四个螺纹帽。这些组成可以自由拆解和组装，通过购买内径和结构不同的三通零件可以用来制备粒径不同的微液滴。四个进出口可以和常用的导管无缝连接，不需要使用任何额外的密封手段，连接导管后四个口即可作为实验流体的进出口使用，根据产品说明，这样的无缝连接可以承受 4000psi 的压力。由于使用了 PEEK 作为制作材料，使得通道内表面具有了双疏特性，而通道本身的 3D 结构自然形成了聚焦流型微流控结构，这种结构使得连续相可以将分散相完全的包裹在内部，避免分散相接触到通道内壁，如此就可以使得产生的液滴在通道内部稳定存在，不会发生融合。这种三通式微流控芯片结构简单，可直接购买，使用也很方便耐用，制作的液滴也可以媲

美 PDMS 微流控芯片，但是它的缺点也很明显，PEEK 材料的不透明性，使得液滴生成过程的不可见，因此也就无法进行需要可视化的实验。



图 2-3 三通微流控装置

Fig.2-3 Tee microfluidic device

## 2.4 本章小结

本章主要介绍了微流控芯片的制备方法。使用软光刻法制作阳模，然后使用塑模法将阳模上的通道结构复制到 PDMS 表面，制备出与设计尺寸高度一致的 PDMS 微流控芯片。使用市面上可以购买到的毛细管，通过拉丝制作出毛细管微通道结构，在显微镜下进行组装，制作出同轴流型的玻璃微流控芯片。介绍了一种三通装置，由于其材质使用的是具有双疏性质的 PEEK，结构上具有 3D 结构的聚焦流型十字结构，所以使用三通组装为一种简易的微流控装置。

### 第三章 微流控芯片制作单分散液滴的实验研究

当一种液体以液滴的形式分散在另外一种互不相溶的液体中形成稳定的分散体系，这种分散体系称为乳状液。液滴存在的相称为分散相也叫做内相，包裹住液滴的另外一种液体称为连续相或者外相。单层乳状液一般分为两种类型，油为分散相，水为连续相这种体系称为水包油型 (O/W)，水为分散相，油作为连续相的分散体系称为油包水型 (W/O)。本章将介绍一种新的乳化方法—基于液滴微流控技术的单分散液滴制备技术。利用上一章所制作的微流控芯片，本文将制备出大小均一，形貌规整的各种乳液，包括 W/O 和 O/W 型微乳液，同时分析研究了影响液滴生成大小的主要因素及其作用机理。希望通过这些研究找到如何控制相变相变微胶囊生成大小的方法。

#### 3.1 PDMS 微流控芯片制备 W/O 型液滴

##### 3.1.1 实验仪器及试剂

本章实验所要用到的实验材料和仪器详见表 3-1 和表 3-2

表 3-1 实验材料

Table 3-1 experimental material

名称	缩写	生产厂家	规格
乙醇	-	天津大茂	AR
环氧树脂 AB 胶水	-	蓝田胶水	-
毛细管	-	郑州英诺	-
EM90	EM90	阿拉丁	AR
十二烷基硫酸钠	SDS	阿拉丁	AR
硅油	-	阿拉丁	AR
正十九烷	-	阿拉丁	AR
SU-8 光刻胶	SU-8	Gersteltec Sarl	-
聚二甲基硅氧烷	PDMS	Sylgard	
固化剂	-	Sylgard	
硅片	-	Dansk Farmaceutisk	
丙酮	-	天津大茂	AR

显影液

百得信

AR

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 experimental apparatus

名称	厂家	型号
紫外曝光机	中国科学院光电技术研究所	URE-2000/35
等离子清洗机	铭恒	PDC-MG
匀胶机	Best Tools	SC100-SE
数控加热平板	Torrey Pines Scientific	HS40
电热鼓风干燥箱	上海博迅实业有限公司	GZX-9030
超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司	KQ3200DE
磁力搅拌器	上海司乐仪器有限公司	S22-2 型
电子天平	日本岛津仪器有限公司	AUY220
倒置显微镜	奥特	BDS300
实验室注射泵	兰格	LSP04-1A

### 3.1.2 微通道的设计

制作 PDMS 微流控芯片先是用软光刻法制作模具，然后使用塑模法浇注得到想要的微流控通道，这种方法一般得到的都是二维通道结构。用于本实验中生成液滴的微流控结构一般有 T 型通道和 Y 型通道。在 T 型通道中，液滴生成过程如图所示，这种方法在生成液滴时会由于两股流体流动方向完全垂直，而导致出口压力过大，生成的液滴频率较低，不适合用于大批量的生产液滴。Y 型通道属于聚焦流型微通道 (flow-focusing)，其分散相和连续相的来流方向基本相同，所以两股连续相对分散相的施加的剪切力更大，可以更快的产生液滴，并且这种聚焦流在生成液滴的时候从侧面流入的连续相会将中间分散相与通道内壁分隔开来，更有利于液滴的产生，其生成的频率可以达到 4000 个液滴每分钟。另外为了进一步减小生成液滴的尺寸在十字交叉处设计了一段缩口。

微通道中的流体与常规尺寸下的流体有很多相似之处，但是也有很有的不同，在考虑微通道中的液滴生成机理的时候，需要考虑通道中两相流之间，流体与壁面之间的多种作用力，这些力主要包括黏性力、界面张力、剪切应力等。对于这么多的力的综合作用，主要通过几个无量纲参数来进行分析：

## (1) 雷诺数

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu} \quad (1)$$

式中  $\rho$  ——流体平均密度

$u$  ——流体进口平均流速

$d$  ——通道当量直径

$\mu$  ——流体动力粘性系数

雷诺数表示的是惯性力和黏性力之比，但是芯片尺寸一般为微米级，由于在这个尺寸下雷诺数一般都小于  $10^2$ ，黏性力相变，惯性力一般都直接忽略不计，一般都保持为层流流动。

## (2) 韦伯数

$$We = ReCa = \frac{\rho u^2}{\sigma} \quad (2)$$

式中  $\sigma$  为两相界面张力。We 代表惯性力与界面张力之比，We 越小说明界面张力越重要。相变宏观大尺度流动，微尺度流动通常属于小 We 情形，界面效应对流动影响明显。

从上面的分析可以得到一个结论，微流控芯片的微通道中液滴的生成行为主要受到黏性力和界面张力的作用影响，这两个力之间的相对重要性一般通过毛细系数 Ca 表示。

$$Ca = \frac{\mu u}{\sigma} \quad (3)$$

除了 Ca 数之外，通过上面的实验发现连续相合分散相之间的质量流量比

$$\Phi = \frac{Q_d}{Q_c} \quad (4)$$

也是描述液滴液滴生成大小情况的重要无量纲数。通常液滴的尺寸会随着  $\Phi$  的减小而增大，这是因为随着  $\Phi$  的减小，连续相的流速相对于分散相来说会变大，因此，界面之间的剪切力也会相应变大，从而使得产生液滴的的剪切力克服分散相的表面张力使得液滴脱落。而随着  $\Phi$  的增大，分散相的流速变大，此时拉扯液滴从分散相的液柱脱落的剪切力减小，液滴变得不易脱落，但是由于分散相还在继续注入液体，交叉交叉处会有更多的分散液体聚集，此时可能产生与低  $\Phi$  值不同的流形。根据不同  $\Phi$  值下流形的不同，大致观察到 3 种模式，如表 3-1 所示：挤压断裂 (squeezing)，垂滴模式 (dripping)，射

流模式 (jetting)。当处于挤压模式时, 分散相在缩口处占据了大部分区域, 几乎与芯片内壁接触, 此时的连续相在缩口处被完全挤压在边界层附近流动, 这种情况般是在 $\phi$  值较大的情况下产生, 连续相相对于分散相流速降低。第二种滴流模式的特点是分散相液柱的顶部会被挤压变成一个圆锥状, 液滴的断裂发生点也在圆锥尖端, 这种流形一般认为是最稳定, 形成液滴尺寸最小的流形, 并且其液滴发生频率也非常高。有时候分散相液柱会穿过小孔到后端通道处产生圆锥状尖端, 这就是射流模式, 在使用聚焦流芯片制作液滴的时候, 可以根据需要制备的液滴大小和频率自由改变流态。

表 3-3 聚焦流的三种流态

Table 3-3 Focus on the flow of three kinds of flow pattern

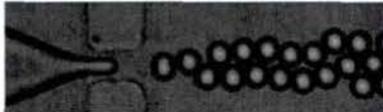
	流动聚焦
挤压断裂	
垂滴模式	
射流模式	

图 3-1 为本文设计的用于制备水性胶囊的微流控芯片图纸, a 为分散相进口, b1b2 为连续相进口, 在 b1b2 入口端设计了 3 个 u 型结构, 这是一种为混合结构, 为了让分散相中的试剂溶液的更充分均匀, 通道尺寸如图所示, 主通道宽度全部为 100 $\mu\text{m}$ , 缩口宽度为 50 $\mu\text{m}$ , 缩口长度也为 50 $\mu\text{m}$ 。为了后续添加囊壁材料设计了二段连续相进口处 c1、c2, 这一结构的主要作用是在液滴生成之后在连续相中添加囊壁反应物单体, 最终在液滴表面发生反应形成囊壁。

芯片设计好之后, 按照第二章中所说的 PDMS 微流控芯片的制作流程制作出微流控芯片进行下一步实验。

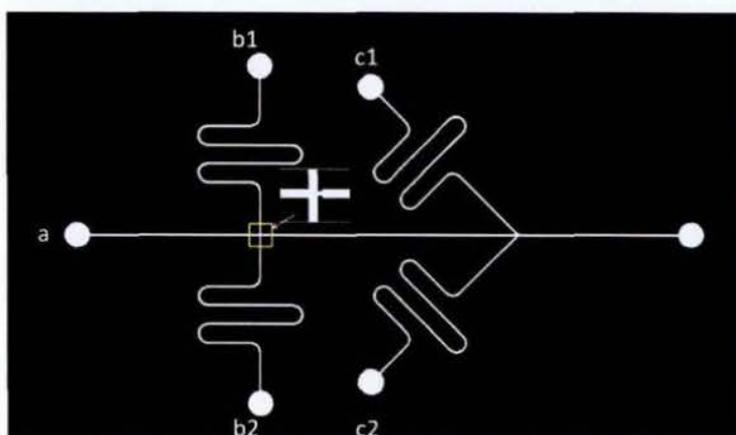


图 3-1 芯片设计图

Fig.3-1 Chip design

### 3.1.3 PDMS 芯片的结构特性表征

PDMS 微流控芯片的制作过程较多，在制作的时候会受到多种条件的的影响（阳模制作尺寸偏差，塑模的过程中通道变形，键合不牢固，沾染灰尘等）导致最终得到的通道尺寸与原有设计不符，甚至造成整片芯片的不可用，所以有必要对做好的 PDMS 芯片做各项性能测试。

#### (1) 通道尺寸测量

成型后的芯片已经实现两片芯片的永久性不可逆结合，所以无法直接对通道内部进行宽度测量，本文采用光学显微镜对芯片中的微通道进行尺寸分析，利用外加 CCD 首先通过拍照得到微流控通道结构的放大照片，然后使用光学显微镜进行通道尺寸的测量和标注，得到的结果如图 3-1 所示：

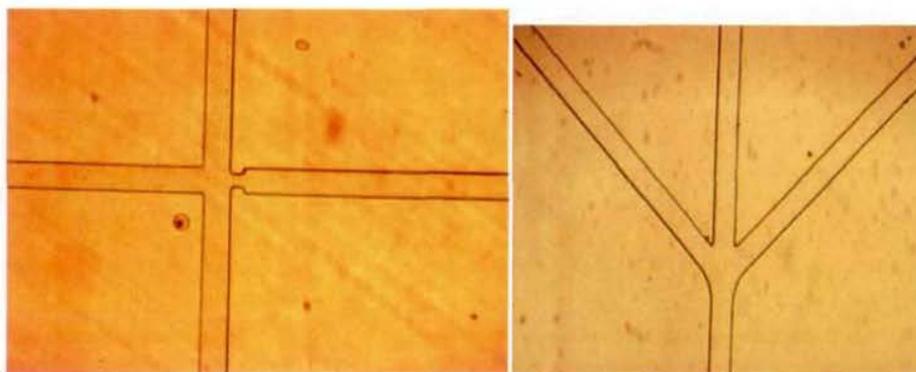


图 3-2 微流控芯片通道放大图

Fig.3-2 Enlarge figure microfluidic chip channels

从图中可以看出，通道内表面光滑平整，无任何不规则突起，主通道尺寸，尺寸宽度  $100\mu\text{m}$ ，缩口宽度  $50\mu\text{m}$ ，误差不超过  $1\mu\text{m}$ ，通道整体形状完整，无灰尘杂质掉落，完美的复制了原本的芯片设计图案。

## (2) 芯片表面特性表征

PDMS 的分子式如图 3-3 所示

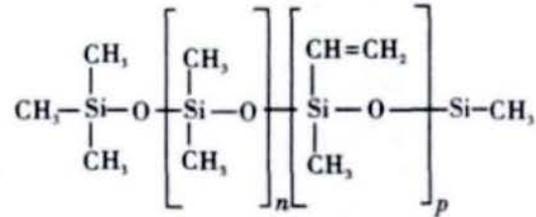


图 3-3 PDMS 化学结构式

Fig.3-3 PDMS chemical structural formula

PDMS 具有天然的疏水特性，在制作 W/O 型液滴的时候，通道的疏水性至关重要，既可以防止液滴吸附在避免上造成融合，也可以保证壁面被连续相浸润提高液滴的生成效率。表征 PDMS 材料疏水性能的参数为材料的接触角大小，一般将接触角大于  $90^\circ$  的材料称为疏水性材料，小于  $90^\circ$  的材料称为亲水性材料。测量接触角的仪器为视屏接触角测量仪。

图 3-4 为接触角测量仪对 PDMS 芯片表面接触角的测量图

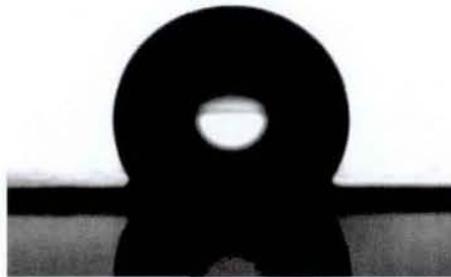


图 3-4 微流控芯片的表面接触角

Fig.3-4 The surface contact Angle of microfluidic chip

可以知道在通常情况下 PDMS 表面的接触角为  $110^\circ$ ，属于疏水性材料。但是在键合过程中本文使用了氧气等离子气体对 PDMS 芯片进行表面改性，这种改性也会对 PDMS 表面的亲疏水性产生影响如图 3-5 所示。所以本文对在  $800\text{v}$  电压下，不同清洗时间后 PDMS 表面的接触角进行了测量，以研究清洗时间长短对 PDMS 表面特性的影响规

律，分别设置清洗时间为 0s、60s、90s、120s、150s、180s、210s、240s、270s、300s，然后使用接触角测量仪对芯片进行接触角的测量，所得到的数据如图 3-6 所示

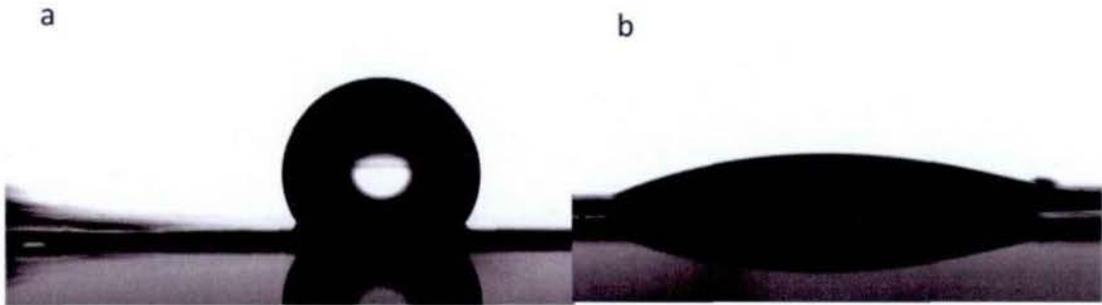


图 3-5 接触角变化 (a:未改性, b:改性后)

Fig.3-5 Contact Angle change(a : before surface modification; b:after surface modification)

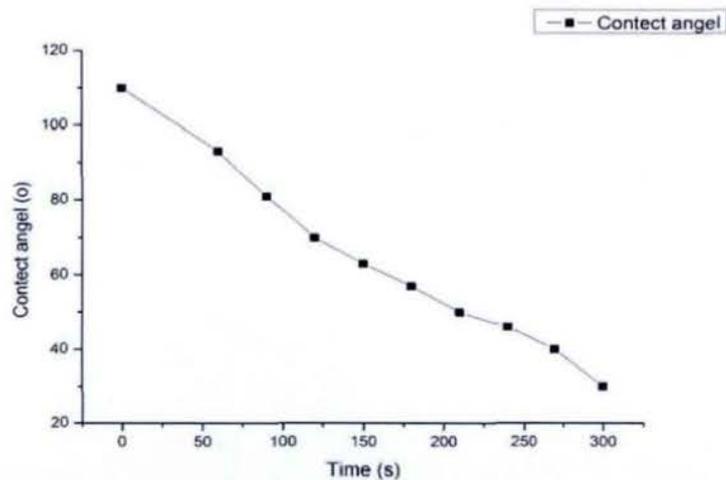


图 3-6 PDMS 接触角随清洗时间变化图

Fig.3-6 PDMS Contact Angle with the cleaning time variation

从图中可以看出，随着清洗时间的增加，PDMS 表面疏水性逐渐减弱，亲水性不断加强，随着清洗时间的增加接触角从  $110^\circ$  下降到  $30^\circ$  左右，也就是说经过过长时间的等离子清洗会导致 PDMS 从疏水表面转变为亲水表面。亲水性对后续的 W/O 型液滴的制备将产生不利影响，但是这种键合方法是制作 PDMS 芯片的必须过程，所以进行等离

子清洗后的芯片接触角随时间的变化实验，选取清洗时间为 3min 的微芯片，在室内静置，每隔一段时间对接触角进行一次测量，得到芯片表面接触角随时间的变化关系图如图 3-7 所示

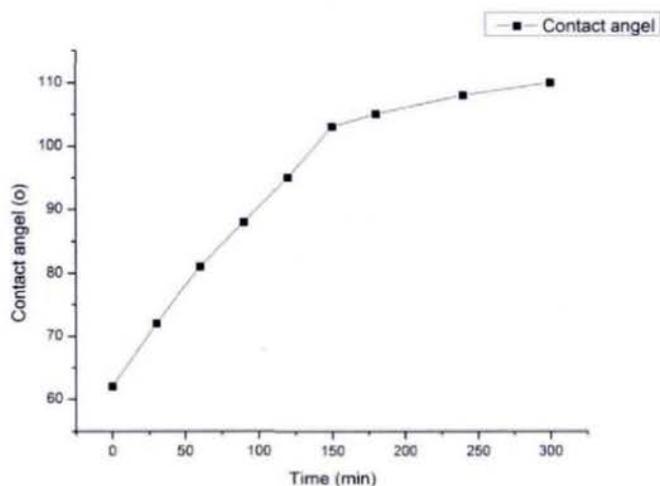


图 3-7 PDMS 表面接触角随时间变化图

Fig.3-7 PDMS surface contact Angle variation over time

通过观察测量发现，氧等离子虽然使得芯片表面变成亲水性表面，但是随着时间的推移，芯片又会从亲水性变回为疏水性并不再变化。这一特性使得可以在使用 PDMS 芯片制备 W/O 型液滴的时候不必担心键合过程的改性所带来的影响。

### 3.1.4 制备 W/O 型液滴的实验步骤

制作 W/O 型液滴的实验台如图 3-8 所示

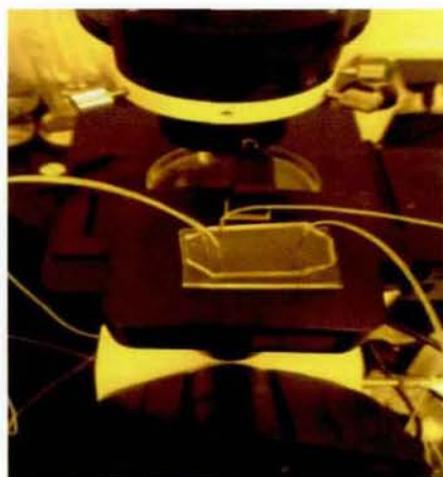


图 3-8 制作 W/O 型液滴的试验台

Fig. 3-8 W/O droplet test rig

首先需要配置分散相和连续相，本实验制作的是 W/O 型微乳液，所以需要将水作为分散相，硅油作为连续相。实验所使用的水为去离子水，连续相为添加了质量分数 2% 的 EM90 和 1% 曲拉通的硅油。分散相和连续相在做实验之前先要搅拌均匀，并尽量避免产生气泡。用 1ml 的医用注射器分别吸取水和油，并连接好各自的导管，然后将注射器安装在注射泵上，调节注射泵的泵送速度，在微流控芯片中产生大小不同的液滴并收集在样品瓶中。

### 3.1.5 PDMS 制备 W/O 型液滴的分析与讨论

图 3-9 显示的是微流控芯片中液滴生成的状态，对于单个液滴的产生其生成原理图如下所示，处于芯片左边的入口流入的是分散相，上下两个通道流入的是连续相。当连续相和分散相在十字交叉处交汇的时候，连续相会对分散相产生一个向中间的力的作用，而一般在产生液滴的时候连续相的流速会大于分散相的流动，所以最终发生了两侧连续相对分散相进行夹流聚焦的效果。这时候分散相的末端形成一个喷嘴状，在受到来自两侧连续相产生的剪切力的情况下，在喷嘴的尖角处原本连续的水柱断裂称为一个个液滴。

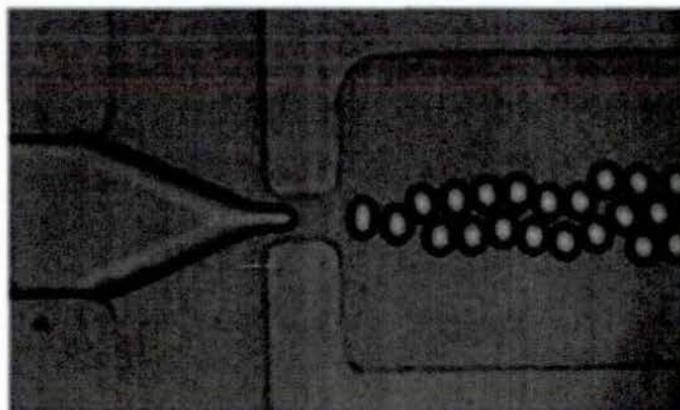


图 3-9 液滴生成过程图

.Fig.3-9 Droplet generation process

在本实验中，通过分别改变连续相或者分散相的进液速度来改变微流控芯片中两相流之间的流动剪切力的大小，从而达到控制生成的液滴大小的目的。如图 3-10 所示，在保持分散相的流速为  $50\mu\text{l/h}$ ，而连续的改变连续相的进液速度的情况下，可以任意的改变生成的液滴的大小，当分散相的进液速度为  $50\mu\text{l/s}$ ，连续相的流速为  $20\mu\text{l/s}$  时产生的液滴直径为  $80\mu\text{m}$ ，当单独改变连续相流速为  $120\mu\text{l/s}$  时，液滴的尺寸变为  $30\mu\text{m}$ 。如图所示，在分散相流速一定时，连续相的流速越大，产生的液滴尺寸越小。

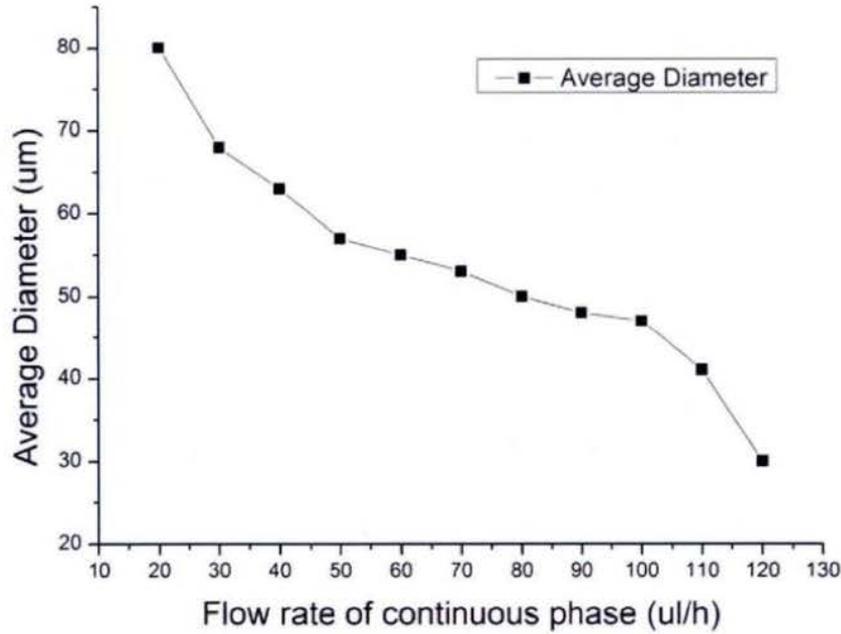


图 3-10 不同流速产生液滴大小图

Fig.3-10 Different velocity of droplet size chart

### 3.2 毛细管型微流控芯片制备 O/W 型液滴

在制作相变微胶囊时，使用的囊芯材料有时候是水性材料如各种水和盐，有时候又属于油性材料如石蜡、烷烃类等。使用 PDMS 芯片可以完美的制备出 W/O 型微乳液，作为最常使用的油性相变材料虽然同样可以通过对 PDMS 芯片进行表面改性来使其可以制备 O/W 型液滴，但是改性的方法既繁琐又不能保持长久稳定性，因此使用玻璃芯片来作为液滴发生装置，如图 3-11，是使用毛细管制作的玻璃芯片，制作方法在第二章中已经提到。玻璃毛细管不需要任何大型加工设备，且组装简单，材料价格低廉。最重要的一点是玻璃毛细管可以利用石英和玻璃本身的亲水特性，非常容易的制备出 PDMS 无法制备的 O/W 型微液滴。本节将研究玻璃毛细管微流控芯片制备 O/W 型液滴的作用机理和影响因素。



图 3-11 玻璃微流控芯片

Fig.3-11 Glass Microfluidic Chip

### 3.2.1 实验方法

图 3-12 为玻璃毛细管芯片的结构图，将 1g 的 SDS 溶解在 100g 的去离子水中配制成溶液，磁力搅拌 15 分钟。同时取 20ml 硅油放在烧杯中。将硅油和去离子水溶液放在真空环境下抽气 5 分钟，排空溶解在液体中的气泡。将硅油作为连续相，去离子水作为分散相，分别抽取适量在注射器中。硅油的注入口为 a，去离子水溶液的注入口为 b。保持 a 入口流速不变改变，连续改变 b 入口进液流速，使用显微镜观察在圆形毛细管尖嘴处的液滴生成情况，同时使用高速摄像机观察液滴断裂，使用 CCD 观察生成的液滴的形貌特征。

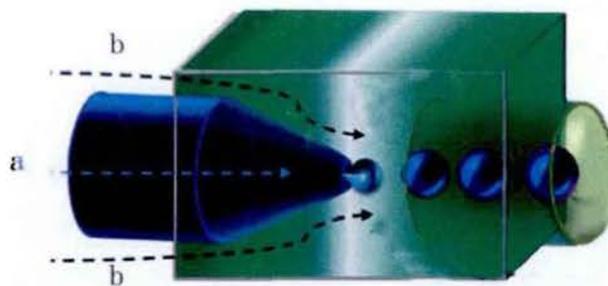


图 3-12 玻璃微流控芯片结构图

Fig.3-12 Glass microfluidic chip structure

### 3.2.2 实验结果与讨论

图 3-13 是使用高速摄像机观察到的液滴的生成过程图，可以看到使用毛细管芯片制

作的液滴的生成过程与 PDMS 的聚焦流具有很大不同，液滴在毛细管尖端处直接生成，没有形成如聚焦流芯片中形成的三种流形，基本上从图中可以看到液滴从生成到脱落主要分为两个步骤：(1) 液滴的成长阶段，这一阶段的液滴在毛细管口逐渐长大，但是并不会脱离管口产生液滴，随着液滴的逐渐生长，液滴与管口之间的粘附力越来越不稳定，在长大到一定程度之后，液滴进入第二阶段；(2) 液滴的断裂阶段，当液滴达到一定程度的时候由于液滴此时受到的两相之间的剪切作用力已经大于液滴和液柱之间的表面张力作用，液滴便会脱离分散相液柱进入连续相之中。图 3-14 显示了不同流速时候，产生的液滴的大小变化曲线，从图中可以看出，随着连续相流速变化的增大，液滴产生的大小在减小，但是当液滴大小减小到一定值得时候，继续增大连续相的流速，液滴的大小几乎不再变化，这个极限值与圆管毛细管的尖端直径  $d$  有关，也就是说在使用毛细管型微流控芯片制作微乳液的时候，不同于聚焦流中依靠连续相夹流分散相形成一个可变尖嘴，在毛细管微芯片中的尖嘴是固定的，即圆形毛细管的拉丝尖端。除此之外，液滴的大小变化规律同样受到了两相流的速度比，界面张力大小的影响，这种毛细管型微流控芯片的结构一般称为同轴流结构。

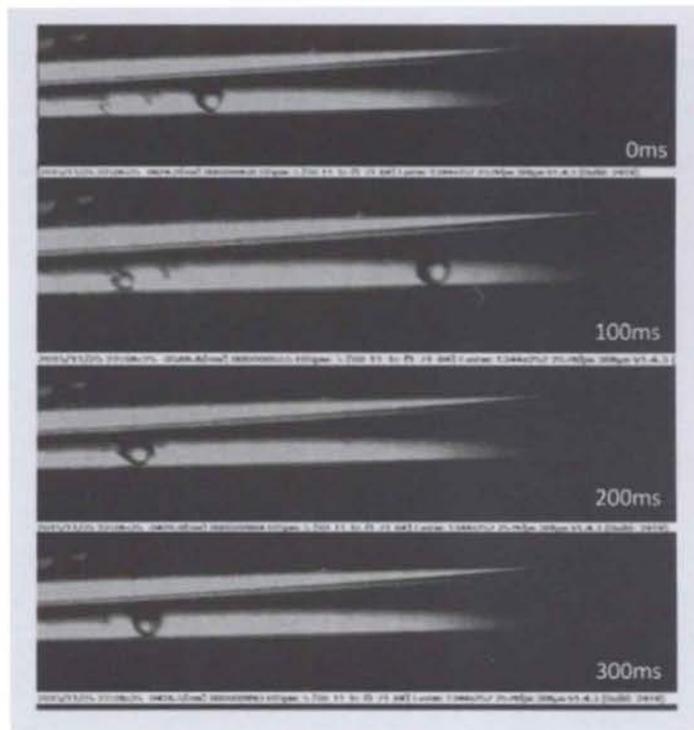


图 3-13 液滴在芯片中形成过程图

Fig.3-13 Droplets in the chip formation process

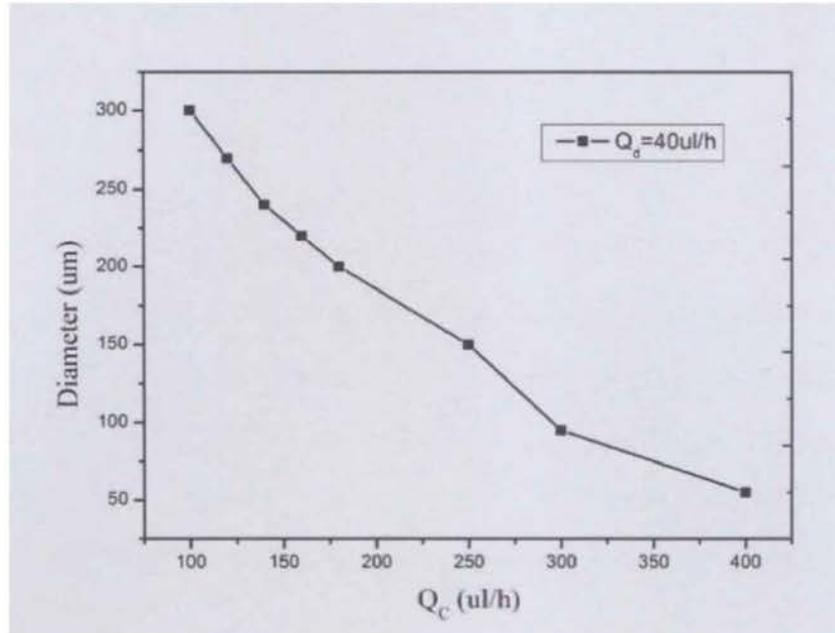


图 3-14 液滴大小变化图

Fig.3-14 The droplet size variation

### 3.3 3D 式三通装置制备 W/O 和 O/W 型液滴

针对如何稳定产生 W/O 和 O/W 型液滴分别设计制作了 PDMS 芯片和玻璃毛细管芯片，并研究了它们在液滴生产过程中的作用机理和影响规律，发现这些装置在特定的要求下都可以很好的制备出大小均一，形貌规则的微乳液滴。本节将使用 3D-毛细接头装置三通来进行 W/O 和 O/W 型微乳液的制备。

#### 3.3.1 三通装置制备液滴的实验

图 3-15 为三通的结构图，将石英毛细管插入三通的四个接口中，只需要拧紧螺帽就可以完全的密封住接口。使用注射泵从 C1 和 C2 注入连续相，从 D 端注入分散相，液滴从 outlet 流出，使用样品瓶进行收集。

同时利用三通抗压能力强的特点对三通装置的液滴生成速度进行了测试。使用压力泵送流体，观察不同压力下液滴生成速率。由于三通装置的材料的不透明特点，无法直接观察液滴的产生，因此使用高速摄像机在液滴的出口段进行定时拍摄，记录单位时间内液滴的生成个数。

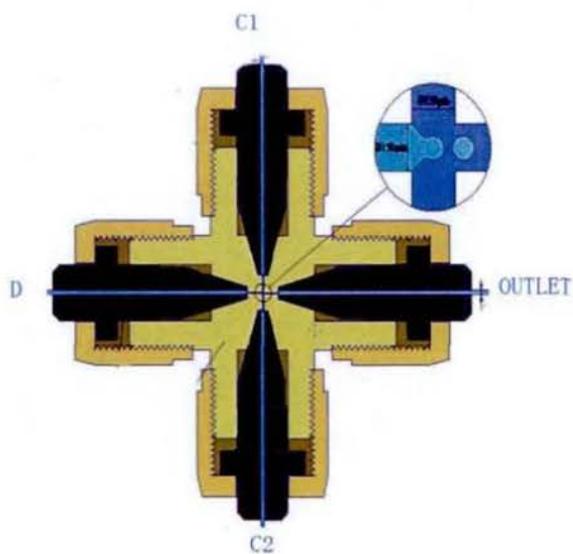


图 3-15 三通结构图

Fig.3-15 Structure chart of three way

### 3.3.2 实验结果与讨论

图 3-16 为液滴生成情况，从图中可以看到生成的液滴虽然发生了堆积但是并没有出现融合，由于表面活性剂的存在，液滴不会轻易发生融合。液滴在样品瓶中的显微镜拍照图可以看到直径几乎完全相同，形貌一致的液滴稳定的存在于油相之中，统计结果显示，水液滴的粒径为  $30\mu\text{m}$  左右，偏差值为  $2\mu\text{m}$ 。

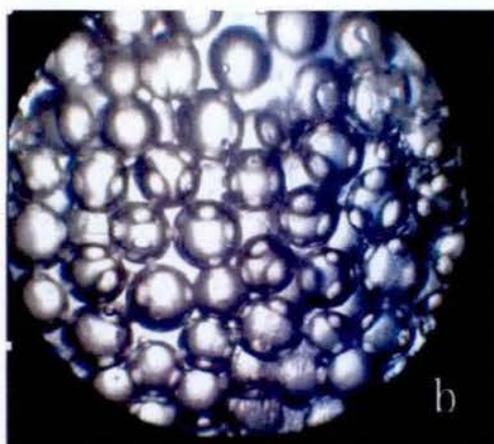


图 3-16 显微镜下液滴图片

Fig.3-16 droplets images

图 3-17 显示了三通装置内液滴的尺寸大小与流速之间的关系曲线，在不同的流速比

下,液滴的大小也各不相同,基本上与其他微流控芯片的变化规律相同,连续相和分散相的流速比越大,所得的液滴尺寸越小。使用三通装置制备的 W/O 型液滴最小尺寸可以达到  $25\mu\text{m}$ , 最大尺寸可以达到  $280\mu\text{m}$ ; O/W 型液滴最小尺寸为  $50\mu\text{m}$  最大为  $250\mu\text{m}$ 。

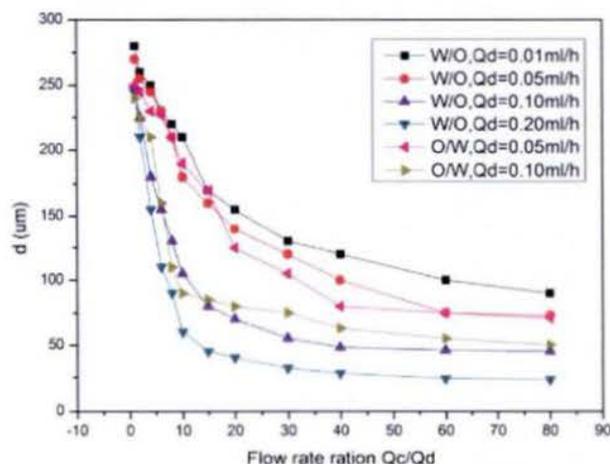


图 3-17 不同流速比下液滴大小分布曲线

Fig.3-17 The droplet size distribution curve under different velocity ratio

### 3.4 本章小结

1. 研究如何使用 PDMS 微流控芯片制备 W/O 型液滴;研究了 PDMS 芯片的结构参数和表面特性的测量方法,探究了 PDMS 芯片制作工艺中的键合过程对芯片表面亲疏水性的影响,并使用 PDMS 制备了 W/O 型液滴,着重研究两相流的流量比 $\phi$ 对液滴大小的影响规律。发现 PDMS 可以很方便的实现水性材料的乳化,并且通过改变 $\phi$ 值,可以得到尺寸连续分布的水滴,并且得到的微乳液粒径均匀,分散度低,制作过程完全可控。

2. 研究了如何使用玻璃毛细管芯片制备 O/W 型液滴,通过实验观察液滴在芯片中的生成过程和改变 $\phi$ 值观察生成液滴的尺寸大小,发现玻璃毛细管芯片生成液滴的大小不仅与 $\phi$ 值有关,还与惯性毛细管尖端的直径有关。

3. 研究使用三通进行 W/O 和 O/W 型液滴的制备,收集液滴后在显微镜下进行观察发现,使用三通装置虽然无法对芯片进行可视化观察,但是生成的液滴大小均匀,形貌规整,分散度低。

## 第四章 微流控技术制备十九烷相变微胶囊的研究

微胶囊技术是将需要封装保存的物质分散为微米级别大小，然后在外层包裹一层有机或者无机材料层的技术。目前在能源材料领域微胶囊的研究也十分的引人注目，将相变材料与微胶囊技术结合开发出来的相变微胶囊是一种新型的储能传热物质，目前被广泛应用在建筑节能、军事研发、航空航天和微电子领域，展现出巨大的应用前景。

高分子外壳的相变微胶囊目前已经有多种合成方式如化学法，物理法和机械法等，这其中尤其以界面聚合法、原位聚合法和复凝聚法用的最多。这些传统的合成方法由于生产过程中主要使用的乳化方法时候机械搅拌法和喷雾法，导致胶囊的粒径都做不到可控导致生产出来的胶囊大小不一，而且包覆率低，造成了原材料的大量浪费。从上一章的内容了解到了液滴微流控技术也可以用来进行乳化操作，而且作为一种特别的乳化技术液滴微流控技术具有很多优点：高精度的控制乳化液滴的尺寸、液滴的乳化大小分布广（从数个微米到数百微米的液滴都可以精确制备）、芯片的可集成化和自动化程度高，可以让复杂的胶囊生产过程集中在一块小小的芯片上面一步完成。

本章将介绍一种将界面聚合法和微流控芯片相结合制备相变微胶囊的方法。选用正十九烷为囊芯，聚脲为壳层材料，在微流控芯片中制备相变微胶囊，并对使用微流控芯片制备的相变微胶囊的形貌特征，热物性等进行了研究讨论。

### 4.1 十九烷相变微胶囊制备方法

本实验通过使用玻璃微流控芯片代替传统的机械搅拌等方式实现正十九烷的乳化分散，同时在各相流体中添加适量的反应单体，利用界面聚合法在每一个液滴表面形成囊壁，最终得到聚脲为外壳材料，正十九烷为囊芯的相变微胶囊。

#### 4.1.1 化学试剂及实验仪器

本章使用的主要化学试剂和实验仪器如表 4-1 和表 4-2 所示

表 4-1 实验材料

Table 4-1 experimental material

名称	缩写	生产厂家	规格
乙醇	-	天津大茂	AR
环氧树脂 AB 胶水	-	蓝田胶水	-
毛细管	-	郑州英诺	-
EM90	EM90	阿拉丁	AR
十二烷基硫酸钠	SDS	阿拉丁	AR
硅油	-	阿拉丁	AR
甲苯二异氰酸酯	TDI	阿拉丁	AR
四乙烯五胺	TEPA	阿拉丁	AR
正十九烷	-	阿拉丁	AR

表 4-2 实验仪器

Table 4-2 experimental apparatus

仪器名称	生产厂家	仪器型号
紫外曝光机	中科院光电技术研究所	URE-2000/35
等离子清洗机	铭恒	PDC-MG
匀胶机	Best Tools	SC100-SE
数控加热平板	Torrey Pines Scientific	HS-40
精密注射泵	兰格	LSP04-1A
倒置显微镜	奥特	BDS300
精密电子天平	日本岛津仪器有限公司	AUY220
磁力搅拌器	上海司乐仪器有限公司	S22-2
超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司	KQ3200DE
电热鼓风干燥箱	上海博迅实业有限公司	GZX-9030

### 4.1.2 正十九烷的乳化

在第三章中研究了使用玻璃微芯片制备 O/W 型液滴的制备方法及其影响因素,这里将利用第三章得到的结论和控制机理来对正十九烷进行乳化并控制其乳化液滴的大小。正十九烷(化学式为  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ )熔点为  $31.9^\circ\text{C}$ ,沸点为  $330.6^\circ\text{C}$ ,密度为  $0.7855\text{g}/\text{cm}^3$ 。易溶于乙醚,微溶于热乙醇,不溶于水。在乳化的时候使用水和表面活性剂 EM90 的混合溶液作为连续相,由于十九烷在低于  $32^\circ\text{C}$  的条件下为固态,所以需要在实验时使用红外灯对芯片整体进行加热用来保证十九烷在乳化过程中保持液态。

### 4.1.3 聚脲囊壁的生成原理

本文使用甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI)和四乙基五胺(TEPA)作为合成聚脲的单体反应物,聚脲(PU)是分子主链中含有  $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$  链节的聚合物。聚脲是一种可以使用界面聚合法轻易制备出来的高分子材料,具有优良的热稳定性、弹性模量和强度等物理化学特性。它本身的耐水解性能也非常优秀,甲苯二异氰酸酯(TDI)只是在水中自然反应生成的聚脲如果要分解 50%至少需要 110000 年,这些特性使得聚脲具有非常广泛的应用空间。使用聚脲材料作为囊壁材料制备相变微胶囊的研究屡见报道:异氰酸酯同端羟基聚醚的反应是合成半预聚物最基本的化学反应,反应最终得到以氨基甲酸酯为特征结构的-NCO 封端的聚氨酯半预聚物。聚脲反应实际上就是半预聚物与氨基聚醚及胺类扩链剂的反应。

### 4.1.4 正十九烷-聚脲相变微胶囊的制备

以水为连续相,以加热融化后的正十九烷为分散性。微流控芯片有 3 个导管接口:1 个分散相入口 D,1 个连续相入口 C,和一个出口 O。这个玻璃毛细管微流控芯片如第二章所介绍的主要用来制备 O/W 型液滴。从 D 流入的是十九烷的液体,在正十九烷中溶解有质量分数为 2.5%的 TDI;从 C 口流入的是溶解有质量分数为 5%的 TEPA 的水溶液。TDI 和 TEPA 用于发生界面聚合反应生成聚脲囊壁将十九烷微乳液包裹起来形成相变微胶囊。同时在流入 C 中的水溶液中添加质量分数为 5%的 EM90,在这里表面活性剂 EM90 的作用主要有两点:利用表面活性剂吸附在生成的液滴表面,降低液滴表面自由能,防止发生液滴融合现象;液滴表面的表面活性剂分子可以减缓 TDI 和 TEPA 的反应速率,防止过快的发生聚脲反应造成芯片内部产生大量聚脲产物堵塞通道。胶囊最后

通过 O 出口流经特氟龙导管进入样品瓶中。样品瓶中装有和连续相相同组成的去离子水和表面活性剂的混合液。将收集好胶囊的样品瓶密封放置在 30℃ 的保温箱中让囊壁的外壳充分反应，14 个小时之后就可以得到最终产物相变微胶囊。

为了除去样品中残余的 TDI 和表面活性剂，需要对样品进行清洗和过滤。将样品转入装有正己烷的离心管中，在振荡机上轻轻震荡 5 分钟，然后放入离心机里，使用 1600r/min 的低转速进行离心分离，反复进行 3 次之后，取出样品进行真空抽滤，然后放入冷冻干燥机中进行冷冻干燥就可以得到干燥的十九烷-聚脲相变微胶囊。

#### 4.1.5 相变微胶囊的表征

使用光学显微镜来进行液滴和胶囊的外貌观察、扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 对相变微胶囊的微观表面进行仔细观察用来测量相变微胶囊的粒径。差示扫描量热仪 (Differential Scanning calorimeter, DSC) 用来测量胶囊内部相变材料的结晶和融化行为，同时测量其相变潜热。

### 4.2 十九烷相变微胶囊表征的结果与讨论

#### 4.2.1 微流控制备十九烷相变微液滴的形貌特点

使用光学显微镜来进行液滴和胶囊的形貌观察，如图 4-1 所示，是刚刚从微流控芯片流出收集起来的相变微胶囊拍摄的光学显微镜照片，从图中可以看到胶囊整齐地分散在水相之中，粒径大小分布为 200 $\mu\text{m}$  左右，在第二章中已经研究了使用玻璃芯片制备油相液滴的方法和步骤，并且讨论了使用这种方法制备出的液滴的特点和大小控制方法。十九烷作为一种油性相变材料，使用同样的原理也可以精确控制其大小并得到粒径统一，低分散性的十九烷液滴。

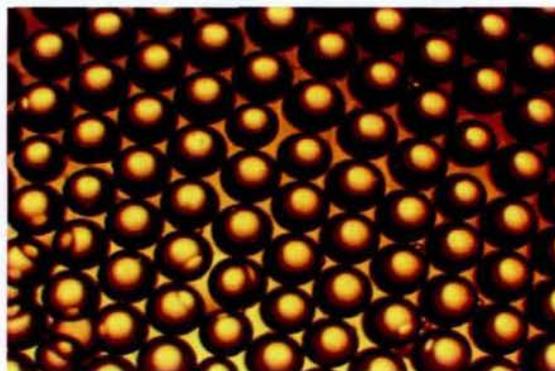


图 4-1 显微镜下液滴图片

Fig.4-1 droplets images

对单个液滴使用高倍率的光学显微镜进行观察，如图 4-2 所示，图中显示的是液滴刚刚收集完 5 分钟的光学显微照片，从图片中可以看到在液滴表面有一层膜，这层膜是液滴在微流控通道中流动时油相中的 TDI 与水相中的 TEPA 发生了反应生成了一层聚脲薄层，这个聚脲层的存在对保持液滴的稳定性起到了重要作用，可以防止在后续的保温过程中发生液滴融合的现象，如果发生融合，将极大的降低制备出来的液滴的均匀性。



图 4-2 单个液滴显微镜拍摄图片

Fig.4-2 single droplet microscope pictures

#### 4.2.2 相变微胶囊的微观形貌观察与分析

将干燥后的相变微胶囊使用扫描电子显微镜进行微观观察，电压为 10kv。如图 4-3，图中可以看到使用微流控技术制备出来的十九烷相变微胶囊具有大小均一，形貌规整，分散度高等特点，每一个胶囊都之间都具有高度的相似性，与传统的相变为胶囊制备方法制备出来的相变微胶囊那种大小不一，团聚现象严重形成了鲜明的对比。在图中胶囊之间的黏附物应该是未清洗完全的附着油相。之所以使用微流控制备出来的相变胶囊有这样的特点是因为这种制备方法完全是在微流控芯片中完成了相变材料的乳化和包裹过程。液滴微流控是利用两相流之间的剪切力来使得分散相尖端的液滴发生断裂产生液滴的，由于使用的微流控芯片的尺寸与大小一般只有几十个微米大小，在微芯片的通道中流体的流动形式主要以层流存在，所以，微芯片中的流体环境可以保持较高的稳定性，每一个液滴的产生环境和产生条件都是一样的，所以得到的乳化液滴都好像来自一个模板。而且本实验中的微流控芯片集成了液滴乳化和胶囊初步包裹的过程，在芯片中，液滴只要产生就立刻会在液滴的表面产生一层聚脲层薄膜将相变材料液滴进行包裹，这样就防止了发生两个或者多个液滴在后续得分反应中发生融合产生大液滴，或者发生破裂产生小液滴的情况。这也是本实验产生的液滴都具有高度均一性的可能原因。

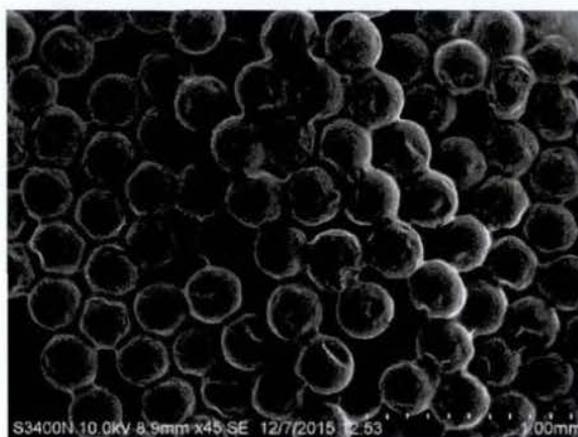


图 4-3 相变微胶囊 SEM 图

Fig.4-3 Phase change microcapsule SEM figure

#### 4.2.3 对胶囊膜层的微观观察与分析

图 4-4 是去除胶囊内部的相变材料后所留下来的外壳的 SEM 图。去除囊芯方法：将做好的相变微胶囊取出 0.1g，放入正己烷溶液中，将正己烷加热到 30℃，然后使用细胞破碎仪对胶囊的悬浮液进行超声震荡 10 分钟。然后对相变微胶囊的正己烷悬浮液进行多次过滤，取样品放于真空干燥箱中干燥，就可以得到相变微胶囊的外壳样本。使用扫描电子显微镜对胶囊外壳样本进行微观观察。通过观察发现相变微胶囊的外壳在 SEM 图中出现了塌缩和褶皱，这是因为内部的相变材料由于加热发生固液相变，在细胞破碎仪的高频率震荡的作用下，发生了破裂，内部的相变材料流出，从而导致外壳失去支撑发生塌缩。从胶囊外壳塌缩可以发现，聚脲形成的相变微胶囊外壳是一层透明柔软状物质，具有较好的形变能力，即使发生较大的形变也不会大面积的断裂破碎，这种特性在相变微胶囊的实际应用中具有十分重要的使用价值，多数情况下相变微胶囊都需要在使用过程中不断的发生相变，固-液相变的反复发生下，内部相变材料的体积也会不断的变化，一般在固态的时候相变材料的体积比在液态的时候要大，而且在相变微胶囊在使用中也会由于受到外力的作用发生形变，所以聚脲材料外壳的这种可任意弯曲而不会损坏的特性在实际应用中将会有很大意义。



图 4-4 囊壁扫描电镜图

Fig.4-4 SEM of Capsule wall

#### 4.2.4 胶囊囊壁微观观察

图 4-5 (a) 是放大 180 倍下多个相变微胶囊的扫描电子显微镜的图片, 从图中可以清晰的看到每个相变微胶囊都与其他相变微胶囊具有高度的相似性, 这与之前看到的整体图是一致的。图 4-5(b)是单个相变微胶囊放大 320 倍的 SEM 图, 从图中可以看到相变微胶囊的整体外形成规则的球形, 直径大概为  $200\mu\text{m}$  在微球表面以聚脲层的外壳, 内部包裹了固态的十九烷。从图中发现, 相变微胶囊都表现出规则的球形外观, 这是因为, 使用的微流控芯片的制备方法整个乳化过程是使用油水两相之间的剪切力实现的, 通道尺寸为微米级, 所以在通道中两相的流动基本都为层流, 相对于使用高速剪切机或者超声震荡, 这种方法是一种更为温和的方法, 而且胶囊外壳的形成也是在通道中初步完成了, 后续的反应只需要在静止的条件下自然完成, 属于微流控中聚脲反应的延伸。整体温和的反应过程使得最终形成的相变微胶囊具有了十分规则的球形结构。

同时发现, 在胶囊外壳上有一些细微的褶皱存在, 这些褶皱是胶囊外壳聚脲层向内收缩时产生的, 产生这种褶皱的原因是所制备的胶囊过程中, 需要全程保持内部的十九烷相变材料处于液态, 以利于溶于十九烷中的 TDI 能够与溶于水相中的 TEPA 发生界面聚合反应。由于十九烷在液态的时候体积比在固态的时候稍大所以当十九烷凝固之后, 胶囊整体尺寸会发生收缩, 从上一节中发现聚脲外壳具有良好的柔韧性, 所以并不会发生破损, 而是在胶囊外层产生一层褶皱层减小外壳包裹的体积以适应内部相变材料的变化, 这一特点如上一节中所提到的提高了相变微胶囊使用的稳定性, 防止其在反复收缩膨胀的过程中发生外壳破损, 导致内部的相变材料发生泄漏。

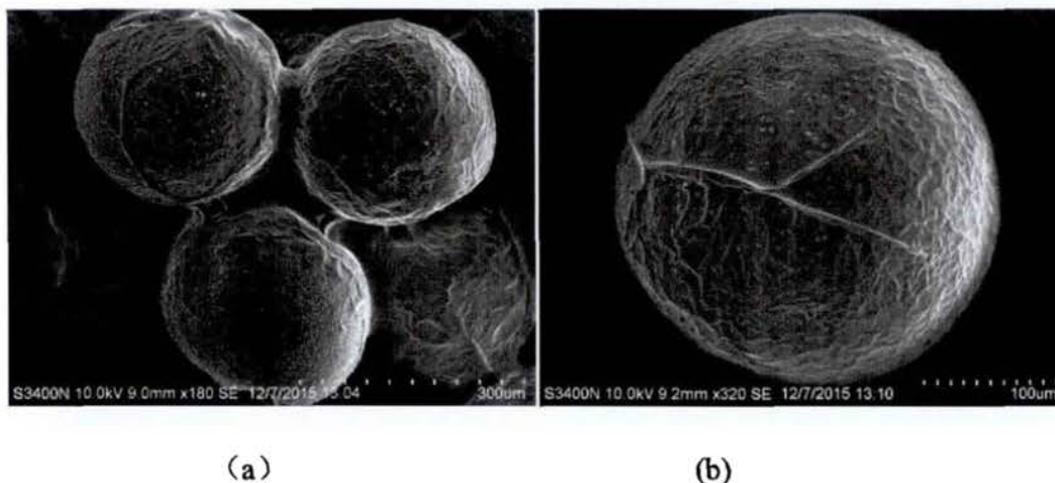


图 4-5 相变微胶囊微观形貌图

Fig.4-5 Phase change microcapsule microstructure figure

#### 4.2.5 外壳破损原因的分析

在制备的相变微胶囊中发现有个别相变微胶囊存在外壳局部破损的情况,如图 4-6(a)所示,图中可以看到该胶囊其他区域形成的囊壁非常完整,但是在局部区域存在一个较大面积的空洞,且边缘光滑。可以看到在空洞内部部分相变材料也不存在了,但是破损区域之外的其他外壳层下方的相变材料还依然存在。对破损外壳做了进一步更细致的拍照如图 4-6 (b) 所示。可以看到即使在破损区域边缘只要下层存在相变材料的区域上方都还会形成正常的外壳层结构,由此可以推断出,这个胶囊的破损区域不是在形成过程中产生的,而是在后期的离心,干燥过程中由于某种原因发生了破损,并在温度的变化过程中发生了内部固相的液化并外流从而产生了所看到的胶囊破损情况。并且可以发现在可视范围内只有一个胶囊外表面出现了破损情况,所以这种破损情况与制备过程应该没有关系。因此需要在胶囊的保存和使用过程中多加注意,防止过度的挤压造成胶囊的损坏。

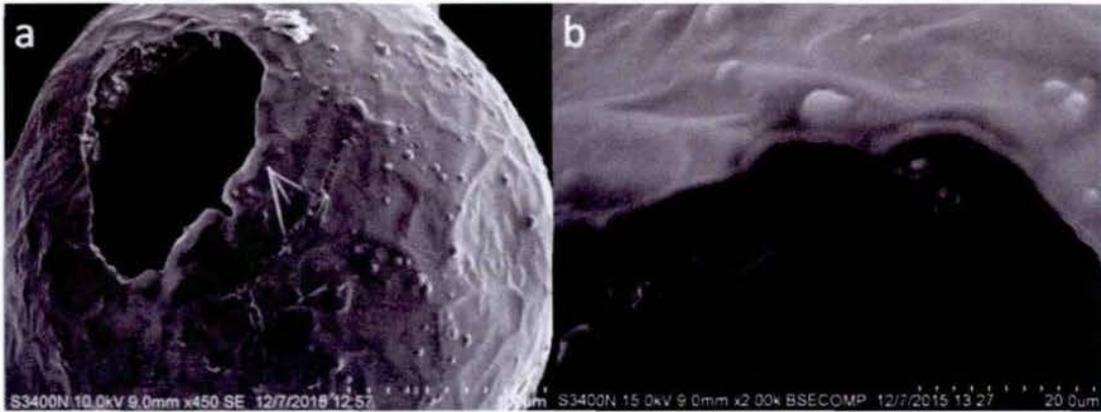


图 4-6 扫描电镜下破损囊壁图

Fig.4-6 SEM of Broken capsule wall chart

#### 4.2.6 相变微胶囊的差示扫描量热法分析

图 4-7 为十九烷-聚脲相变微胶囊的 DSC 图，图 4-8 为相变微胶囊的 DSC 曲线图。可以看出，所制备的十九烷聚脲相变微胶囊的 DSC 曲线峰值基本上与十九烷的曲线峰值同。这说明聚脲与十九烷的热相似性能比较相似，具有很好的兼容性。由图 4-8 可以发现，相变微胶囊的相变温度为  $31.6^{\circ}\text{C}$ ，与纯十九烷的相变温度  $31.9^{\circ}\text{C}$  基本相同，胶囊相变潜热为  $180\text{J/g}$ ，这个值要低于纯十九烷的相变潜热值，这是因为胶囊外壳的存在降低了相变微胶囊中十九烷的质量百分比，而聚脲在储能时候只表现出显热，储存的热量极少，因此降低了相变微胶囊的单位质量的储能能量。

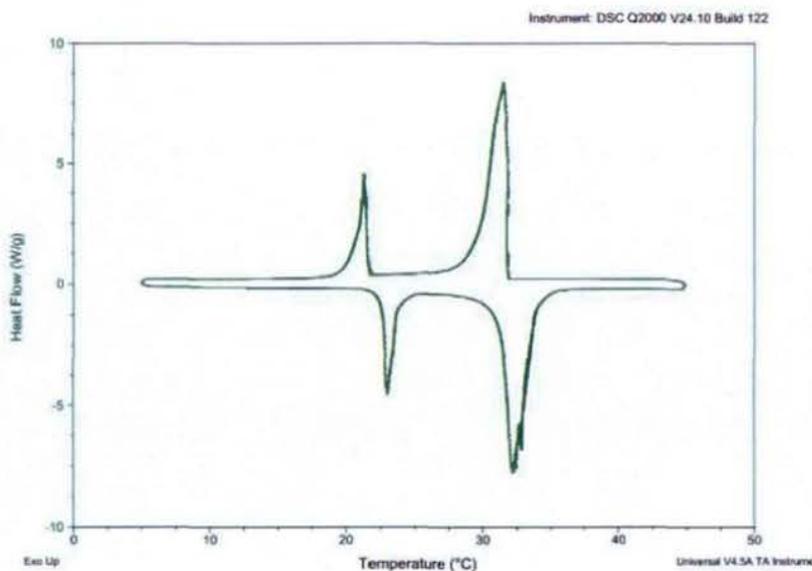


图 4-7 十九烷 DSC 曲线

Fig.4-7 DSC of nonadecane

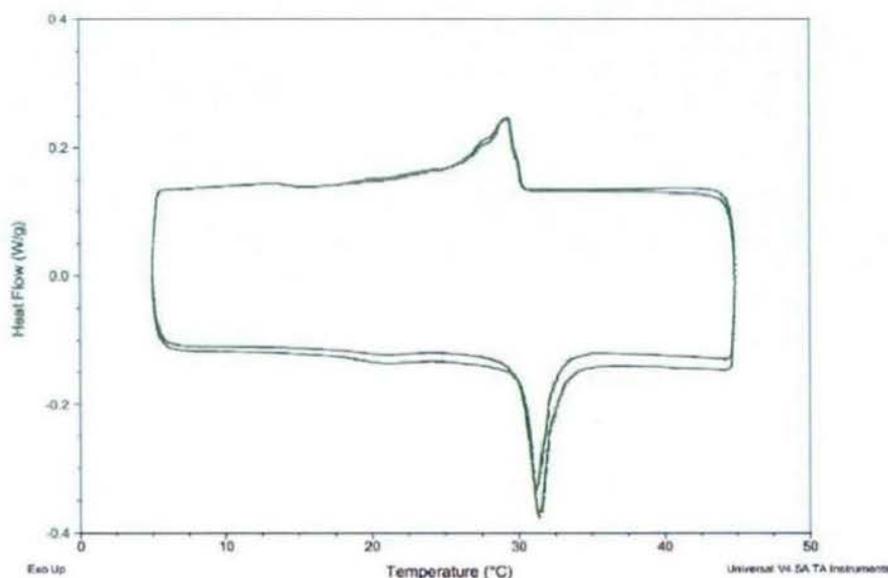


图 4-8 相变微胶囊 DSC 图

Fig.4-8 DSC of MEPCMS

### 4.3 本章小结

1. 使用玻璃微流控芯片对十九烷进行了胶囊化包裹，制备了十九烷为囊芯，聚脲为囊壁的相变微胶囊。研究了微流控制备的相变微胶囊的形貌特点。通过研究发现：使用微流控芯片可以很好的完成相变微胶囊的制备工作，制备出来的相变微胶囊具有完整规则的球形外形，粒径统一，外壳包覆性好等特点。

2. 研究了胶囊外壳的特点，观察其柔韧性及对囊芯材料的包裹特点。发现：聚脲外壳具有极高的柔韧性，可以发生折叠而不损坏，并且在相变材料固化的时候形成了褶皱型结构，为相变材料的反复相变提供了体积变化空间。

3. 利用 DSC 对胶囊的热物性进行了表征。DSC 显示胶囊的熔点为 31.6°C，与纯十九烷相变温度基本相同，相变潜热为 180J/g，略低于纯十九烷。

## 第五章 微流控技术制备水相变微胶囊的研究

上一章中使用玻璃微流控芯片制备了油性相变微胶囊，但是亲水性的相变材料也是制备相变微胶囊的一种重要的材料，例如水合盐等。最典型的水性相变材料就是水，水作为一种廉价易得的相变材料，在很多地方都用来换热储能本章将以水为研究对象，尝试使用 PDMS 微流控芯片制备包裹水的相变微胶囊，依然选用柔韧性好，聚合反应快的聚脲作为囊壁材料。在制备过程中考察了 PDMS 微流控芯片对胶囊大小的控制效果，囊壁的生成过程，胶囊的稳定性和囊壁材料的微观特征以及水胶囊在空气中的稳定性等。

### 5.1 实验条件

#### 5.1.1 实验材料与仪器

本章实验所用的材料和仪器如表 5-1 和表 5-2 所示

表 5-1 实验材料

Table 5-1 experimental material

名称	生产厂家	规格
SU-8 光刻胶	Gersteltec Sarl	-
聚二甲基硅氧烷	Sylgard	-
固化剂	Sylgard	AR
硅片	Dansk farmaceutisk industry	抛光
丙酮	天津大茂	AR
显影液	百得信	AR
乙醇	天津大茂	AR
EM90	阿拉丁	AR
十二烷基硫酸钠	阿拉丁	AR
KMC OIL	阿拉丁	AR

表 5-2 实验仪器

Table 5-2 experimental apparatus

仪器名称	生产厂家	仪器型号
紫外曝光机	中科院光电技术研究所	URE-2000/35
等离子清洗机	铭恒	PDC-MG
匀胶机	Best Tools	SC100-SE
数控加热平板	Torrey Pines Scientific	HS-40
精密注射泵	兰格	LSP04-1A
倒置显微镜	奥特	BDS300
精密电子天平	日本岛津仪器有限公司	AUY220
磁力搅拌器	上海司乐仪器有限公司	S22-2
超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司	KQ3200DE
电热鼓风干燥箱	上海博迅实业有限公司	GZX-9030

## 5.2 水胶囊的制备方法

### 5.2.1 PDMS 微流控芯片制备水胶囊

芯片使用的是第二章中所制备出来的聚焦流型 PDMS 微流控芯片。芯片试验台如图 5-1 所示。分散相的配置方法：通入 D 的分散相为含有质量分数为 5% 的 TEPA 水溶液；由于聚脲反应速度较快，为了尽量减少在芯片中的反应时间，将连续相作两段式注入，CF1 和 CF1' 主要是为了使水分散为一个个的单分散液滴便于后续的包裹，所以此处通入的连续相为添加了表面活性剂的 KMC OIL；后端 CF2 和 CF2' 的 2 个连续相二段入口用来添加聚脲反应所需的化学单体，通入的连续相的配置方法：取 100ml 去离子水在烧杯中，在水中添加 5g 的 NaCl 和 5g 的 TEPA，添加在水中的 NaCl 主要是用来提高胶囊内部的渗透压，防止在外壳未完全形成时水分发生流失，使用保鲜膜封闭烧杯开口，使用磁力搅拌器低速搅拌 5 分钟，让 NaCl 和 TEPA 在去离子水中充分溶解。分散相的配置方法：取 100ml 的 KMC OIL 在烧杯中，添加 0.1ml 的曲拉通和 1ml 的 EM90，再添加 1g 的 TDI，封闭烧杯口之后使用磁力搅拌器在低转速下搅拌 10min，直至反应物和表面活性剂完全溶解。