

微流控技术中双重乳粒尺寸调控规律的研究

陈强 漆小波 陈素芬 刘梅芳 潘大伟 李波 张占文

Controlled production of double emulsion by microfluid technique

Chen Qiang Qi Xiao-Bo Chen Su-Fen Liu Mei-Fang Pan Da-Wei Li Bo Zhang Zhan-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 046801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.046801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.046801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

仿生多尺度超浸润界面材料

Bioinspired multiscale interfacial materials with superwettability

物理学报.2016, 65(18): 186801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.186801>

纳观接触角的确定方法

The method for determining nano-contact angle

物理学报.2015, 64(11): 116802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.116802>

微流控技术中双重乳粒尺寸调控规律的研究*

陈强 漆小波[†] 陈素芬 刘梅芳 潘大伟 李波 张占文

(中国工程物理研究院, 激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

(2016年9月7日收到; 2016年11月29日收到修改稿)

在采用乳液微封装技术制备惯性聚变用聚- α -甲基苯乙烯 (PAMS) 靶丸芯轴过程中, 以氟苯为油相溶剂, 水溶性聚合物水溶液为外水相制备水包油包水 (W1/O/W2) 双重复合乳粒, 对复合乳粒进行固化干燥得到 PAMS 靶丸芯轴. 本文设计搭建了一套双重同轴乳粒发生器, 用微流控技术产生 PAMS 靶丸复合乳粒, 该乳粒发生器采用两种不同结构: “两步法”通道与“一步法”通道. 研究了利用此乳粒发生器制备复合乳粒过程中, 乳粒形成机理及三相流速对乳粒尺寸调控规律. 实验结果显示, 乳粒发生器结构上的细小差异会极大地影响乳粒形成机理以及尺寸变化规律. 在“两步法”通道结构中, 内水相流速对复合乳粒的形成及外径无明显影响, 而外径随外水相流速的变化规律与单乳粒实心液滴 (O/W2) 尺寸变化规律相同; 在固定体系中, 乳粒尺寸取决于内水相与油相流速之和及外水相流速, 而与内水相和油相流速之比无关. 然而在“一步法”通道中, 由于 W1-O 界面的存在, 内水相流速对复合乳粒外径的影响非常大; 复合乳粒外径不仅与内层相界面的界面张力大小有关, 还与内水相与油相流速之比有关. 最后, 将实验中的双重复合乳粒置于水溶性聚合物水溶液中进行固化, 得到毫米级空心聚合物微球.

关键词: 双重同轴三孔发生器, 两步法, 一步法, 复合乳粒

PACS: 68.03.Cd, 68.05.-n, 52.57.Bc

DOI: 10.7498/aps.66.046801

1 引言

微尺度聚合物空心微球具有密度低、比表面积大、热膨胀系数低等优点, 在传感器、药物载体、色素、食品工业领域具有广泛的应用^[1-3]. 对相应的制备方法也有大量的研究, 其中乳液聚合法、模板法和自组合法等已经十分成熟. 然而上述应用领域以及制备方法通常局限于纳米或者微米级尺寸的微球, 少有对毫米级尺寸微球的研究. 随着惯性约束聚变 (inertial confinement fusion, ICF) 的发展, 毫米级聚合物空心微球越来越多地被用于靶丸的制备过程, 对聚合物空心微球的要求也逐渐提高: 大直径、薄壁、低表面粗糙度、壁厚均匀性以及高球形度^[4]. 1995年, Letts等^[5]提出了降解芯轴技术制备高性能的 ICF 靶丸, 其中聚- α -甲基苯乙烯 (PAMS) 可降解芯轴的制备是降解芯轴技术的关

键. 图 1 为降解芯轴技术过程示意图: 首先制备一定尺寸的 PAMS 空心微球, 将其作为模板, 用等离子体气相淀积的方法在 PAMS 微球表面形成碳氢涂层 (glow discharge polymer-CH, GDP), 最后通过加热使内层 PAMS 聚合物模板降解. 在模板聚合物空心微球制备过程中, Cook等^[6]采用液滴塔法技术, Takagi等采用相界面反应技术^[7]以及溶剂蒸发法的乳液微封装技术^[8]. 相比于落塔法和界面聚合法, 乳液微封装技术更加直观可控, 然而其最大不足在于油相中溶解的微量水在固化过程中会产生相分离, 导致所制备的聚合物空心微球球壁易产生微小的气泡. 但是在降解芯轴技术领域, PAMS 模板芯轴最终被降解, 因此球壁内部的气泡并不影响最终 GDP 涂层的几何对称性和内表面光洁度, 从而弥补了乳液微封装技术的不足. 因此, 乳液微封装技术自诞生以来便在 ICF 靶丸芯轴制备领域备受青睐, 与此同时, 降解芯轴技术成为

* NSAF 基金 (批准号: U1530260) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xbqi@caep.cn

发展最快、应用最为广泛的靶丸制备方法. 1997年开始, 乳液微封装技术成为美国利弗莫尔实验室制备ICF靶丸用聚合物空心微球的主导方法^[9]. Hamilton等^[10]设计了汇聚式双重乳粒发生器, 利用微流控乳液微封装技术, 制备了单分散的PAMS微球. 与大尺度通道内的液-液相分离相比, 基于微流控技术的乳液微封装法更加直观可控, 与此同时, 微尺度下的两相流体界面张力、黏性力等表面力成为乳粒产生的主要控制因素, 使乳粒产生的复杂性增加^[11]. 随着微流控乳粒发生器的不断发展, 毫米级单乳粒实心液滴^[12,13]和双重复合乳粒^[14]的尺寸调控规律及理论研究也在不断发展.

在我国, 利用乳液微封装技术制备ICF用聚合物空心微球的研究主要集中在工程物理研究院核物理与化学研究所以及激光聚变研究中心. 在起步十余年间, 基础研究相对较少, 因此相应的文章发表较少, 较为集中的文献近五年才开始出现.

陈素芬, 刘梅芳等^[15-17]利用乳液微封装技术制备了微米级PAMS以及聚苯乙烯(PS)塑料微球; 曹洪等^[18]、侯堃等^[19]利用气相沉积聚合法(VDP)制备聚酰亚胺微球并对聚酰亚胺薄膜进行了结构及性能表征. 然而, 对利用乳液微封装技术制备毫米级高对称性聚合物空心微球还有必要开展更为系统的研究工作, 以更好地理解这一制备方法, 为优化微球制备工艺提供指导.

利用乳液微封装技术制备聚合物空心微球包括三个步骤(如图2所示): 1) 将内水相注入油相, 形成油包水(W1/O, 分散相)体系, 利用外水相(连续相)将W1/O液滴从毛细管口处剥落, 形成水包油包水(W1/O/W2)复合乳粒; 2) 对复合乳粒进行水浴固化, 去除油相溶剂; 3) 将固化所得微球放入真空烘箱中干燥, 去除内水相得到空心微球. 乳液微封装技术中, 第一步决定了最终空心微球的尺寸及壁厚.

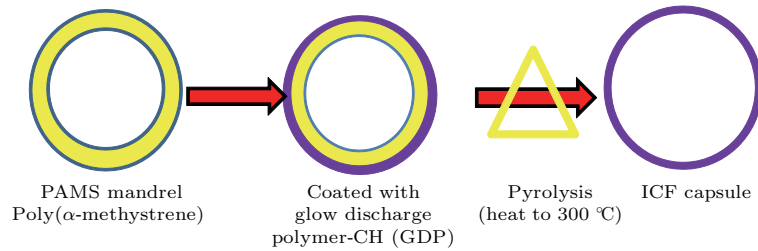


图1 (网刊彩色) 降解芯轴技术制备 GDP 涂层示意图

Fig. 1. (color online) Schematic of the GDP coating produced by depolymerizable mandrel technique.

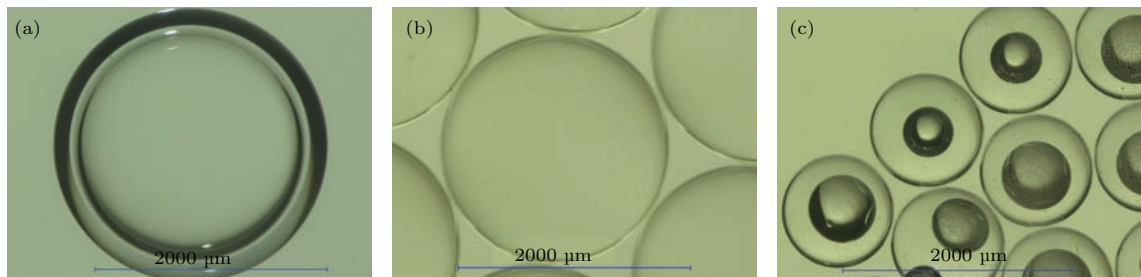


图2 (网刊彩色) 乳液微封装过程 (a) 初始复合乳粒; (b) 固化得到封装内水相的PAMS微球; (c) 干燥去除内水相

Fig. 2. (color online) Microencapsulation process: (a) Initial double emulsions; (b) PAMS shells encapsulated with inner phase after curing process; (c) removal of the inner phase through drying process.

2 实验

2.1 实验装置

如图3(a)所示, 双重同轴乳粒发生器由两部分组成, 一部分为基体, 由聚四氟乙烯加工而成, 起到固定三相管道的作用; 另一部分别以内径为

0.5 mm的不锈钢针, 内径为1.6 mm的聚四氟塑料管和外径为2.6 mm的玻璃管作为内水相、油相以及外水相管道, 分别对应图中部件. 其中, 油相管道需预先用十八烷基三甲氧基硅烷($M_w = 374.67$; 阿拉丁, 上海晶纯试剂有限公司)进行疏水处理, 而外水相玻璃管则用Tech-90试剂进行亲水处理. 在复合乳粒的产生过程中, 根据内水相毛细管通道

与中间油相管道相对位置不同可分为“两步法”和“一步法”通道,如图3(b)所示.在“两步法”通道中,内水相管道末端稍高于油相管道末端,在复合乳粒产生过程中,核层液滴与壳层液滴分步产生.在“一步法”通道中,两管道末端齐平,复合乳粒产生时,核层液滴与壳层液滴同时产生.

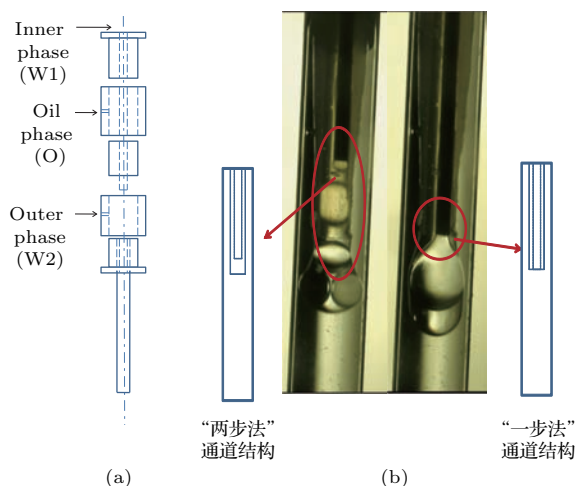


图3 (网刊彩色) (a) 三孔同轴乳粒发生器结构示意图; (b) “一步法”和“两步法”通道结构

Fig. 3. (color online) (a) Schematic of the dual co-axial capillaries devices; (b) one-step sub-type and two-step sub-type of this device.

该装置的优点是易于安装和拆卸,便于清洗,可重复多次利用,可根据实际需求更换不同材质的管路作为通道.相比于其他制备方法,利用同轴乳粒发生器制备的PAMS芯轴微球尺寸分布更为集中,实现了对微球尺寸和壁厚的控制.

2.2 实验药品

在乳粒产生的实验中,使用的外水相为0.05 wt% 聚丙烯酸(PAA, $M_w = 1000000$)水溶液,以及质量浓度2 wt% 聚乙烯醇(PVA, $M_w = 75000$, 醇解度88%) (阿拉丁,上海晶纯试剂有限公司)水溶液;中间油相为质量浓度8%, 12%, 15% 的PAMS ($M_w = 280000$) (西南科技大学合成)的氟苯溶液(FB, 阿拉丁,上海晶纯试剂有限公司),内水相为无任何添加剂的去离子水.

2.3 实验方法

双重同轴乳粒发生器搭载完成之后,用铁架台垂直固定,将装有三相流体的注射器固定在注射泵(LSP01-1 A, 保定兰格恒流泵有限公司)上,调节

三相流速,得到单/复合乳粒.不同流速下,收集20个乳粒置于Keyence显微镜下测其尺寸,统计20个乳粒的平均直径,并进行分析.将得到的PAMS复合乳粒用装有外水相溶液的固化烧瓶收集,置于旋转蒸发仪上进行水浴旋转固化,油相溶剂FB逐渐扩散至外水相并挥发到空气中,复合乳粒硬化得到内部封装去离子水的PAMS球壳,用蒸馏水不断洗涤,再用乙醇冲洗,将冲洗完成的微球转移到45 °C的真空烘箱中干燥,去除内部封装的去离子水,得到PAMS空心微球.

3 液滴尺寸的计算

对于得到的单乳粒和复合乳粒,其外径均可通过显微镜直接测量,但由于显微镜下复合乳粒内水相与油相界面出现过渡层(如图4),复合乳粒的真实内径难以直接测量.本实验中,在测量初始乳粒外径 $2R$ 后,将乳粒用细针头刺破,释放内水相,中间油相迅速聚并而形成油相实心乳粒,测量此实心乳粒的直径 $2R_0$.利用复合乳粒和实心液滴中油相体积相同,得到初始复合乳粒的内径 r 为

$$r = \sqrt[3]{R^3 - R_0^3}. \quad (1)$$

液滴在乳粒发生器中形成并脱落时的受力情况以及液滴脱落时周围流场分布情况如图5所示.图中 R_1 , R_2 , R_3 分别为外水相玻璃管通道的内径、中间油相管道内径和外径;液滴开始脱落时,在管道底部和液滴之间会形成“颈部”, R_4 表示“颈部”半径.液滴脱落时受力有向上的界面张力、浮力,向下的重力、曳力以及Laplace力^[20].当W1/O液滴产生并到达管道边缘时,在界面张力的作用下形成球形液滴.界面张力会导致液滴内外产生压强差,即Laplace力^[21].与此同时,连续相通过外玻璃管道注入,并冲刷分散相液滴,此时分散相液滴受到连续相向下的曳力 F_d . F_d 与乳粒尺寸及外水相流速相关,且流速越大、乳粒尺寸越大, F_d 越大. F_d 由液滴中心横截面上游所产生的曳力和下游所产生的曳力两部分组成,而界面张力只与连续相、分散相体系有关.在固定体系中,界面张力为一定值.在上述受力中,界面张力阻碍了液滴的脱落,而曳力则促进了液滴的脱落过程;在这些力的共同作用下,促进了液滴的产生.在此模型中,假设液滴为球形^[22].

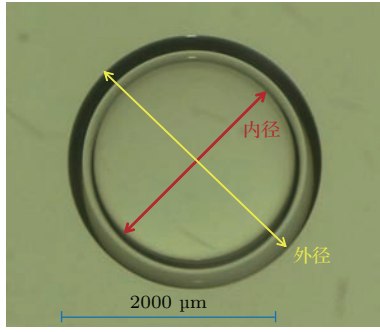


图4 (网刊彩色) 复合乳粒内/外径的定义

Fig. 4. (color online) Definition of the inner and outer diameter of the double emulsions.

图5中, 液滴悬挂并即将脱落时, 此时界面张力可以表示为

$$F_s = 2\pi R_4 \gamma \approx 2\pi R_2 \gamma. \quad (2)$$

形成最大液滴时, “颈部”尺寸稍小于分散相管道内径, 在此忽略此差异, 分散相管道内径 R_3 稍小于外径 R_2 , 忽略管道厚度, γ 为界面张力系数.

乳粒在管道中受向上的浮力作用以及自身重力, 可分别表示为

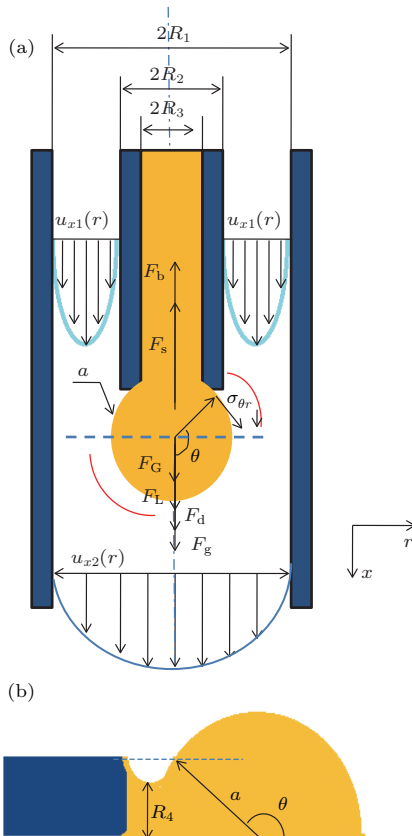


图5 (网刊彩色) (左) 双重同轴毛细管通道中液滴的受力及液滴周围的流场分布情况; (右) 液滴颈部放大图

Fig. 5. (color online) Schematic view of droplet forming area.

$$F_b = \rho_{\text{外}} g V, \quad (3)$$

$$F_g = \rho_{\text{乳粒}} g V, \quad (4)$$

$\rho_{\text{外}}$ 为外水相密度, V 为乳粒体积, $\rho_{\text{乳粒}}$ 为乳粒的密度. 由于在制备乳粒时需满足密度匹配原则^[23], 外水相密度与乳粒密度相近, 因此在产生乳粒的过程中, 乳粒所受浮力与自身重力相等.

曳力由连续相施加, 连续相流速在液滴上方和下方位置会发生变化, 因此用积分形式表示曳力:

$$F_d = \int_0^{\theta_0} 2\pi(a \sin \theta)(a d\theta) \times (-p \cos \theta + \sigma_{rr} \cos \theta - \sigma_{\theta r} \sin \theta), \quad (5)$$

a 为液滴半径, θ_0 表示图5中 θ 的最大值,

$$\theta_0 = \pi - \arcsin \frac{R_2}{a}, \quad (\theta_0 > \pi/2). \quad (6)$$

Laplace 力相对于曳力和界面张力很小, 可忽略. 曳力 F_d 随着液滴尺寸的增大而增大, 当液滴达到最大并开始脱落时, 液滴达到受力平衡状态, 此时满足 $F_d = F_s$, 利用(6)式, 便可求得液滴直径 a .

4 结果与讨论

4.1 乳粒产生

图6为用 Keyence 显微镜连续拍摄的液滴产生过程. 液滴的形成分为三个阶段: 第一阶段为液滴生长, 液滴不断长大; 第二阶段是液滴伸长, 此过程中液滴出现“颈部”, 并不断拉长; 第三阶段为“颈部”断裂, 形成独立分散的乳粒.

4.2 单乳粒实心液滴的尺寸调控规律

由于 O/W2 单乳粒实心液滴只存在外水相和油相一个界面, 液滴尺寸的影响因素较少, 因此在对复合乳粒进行尺寸调控规律研究之前, 我们先对单乳粒实心液滴进行尺寸调控规律研究. 在此过程中, 我们对外水相流速、油相黏度以及两相界面张力等影响因素加以考虑.

图7所示为单乳粒实心液滴尺寸随外水相流速的变化情况. 从图中可以看出, 油相流速恒定时, 液滴尺寸随着外水相流速的增大而逐渐减小, 但液滴尺寸随着外水相流量的增大呈非线性减小; 当外水相流速增加到一定程度时, 液滴尺寸趋于稳定, 不再随外水相流速的增加而变化.

由图5可知, 当乳粒受力平衡时恰好脱落, 此时乳粒受力为 $F_b + F_s = F_G + F_d$, 由于在乳粒

产生过程中满足 $F_G = F_b$, 因此乳粒脱落时满足 $F_s = F_d$. 由上述可知, 体系一定时, 界面张力 F_s 为定值, 为方便讨论, 将曳力 F_d 分为与乳粒尺寸相关的 F_{d1} 及与外水相流速相关的 F_{d2} , 并得到 $F_d = F_{d1} + F_{d2}$. 当流速较低时, F_{d2} 较小, 此时 $F_s > F_{d1} + F_{d2}$, 乳粒需不断长大使得 F_{d1} 增大便可满足 $F_s = F_{d1} + F_{d2}$, 从而使乳粒发生脱落. 随着流速的增大, F_{d2} 逐渐增大, 为满足 $F_s = F_{d1} + F_{d2}$, F_{d1} 逐渐减小, 因此乳粒尺寸也随之减小. 当外水相流速增大到一定程度时, 可满足 $F_s \leq F_{d2}$, 此时

乳粒尺寸不再随着外水相流速的增大而减小, 乳粒最终尺寸与中间相管道尺寸相关.

中间相黏度对单乳粒尺寸的影响见图 8, 从图中可见, 相同流速下, 不同黏度的油相对乳粒最终尺寸基本没有影响, 但油相黏度在乳粒形成过程中起重要作用. 因此, 在生产制备 PAMS 芯轴微球实验中, 在制备复合乳粒时所需的中间油相黏度范围内, 我们认为中间油相黏度对乳粒尺寸基本无影响.

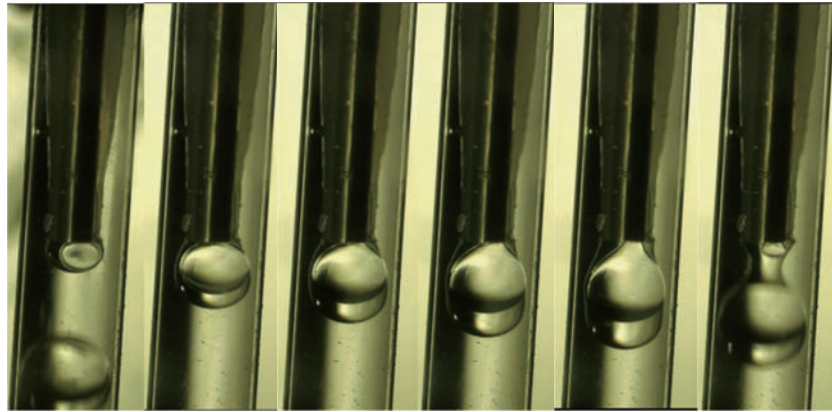


图 6 液滴产生过程

Fig. 6. Generation of droplets in the one-step device.

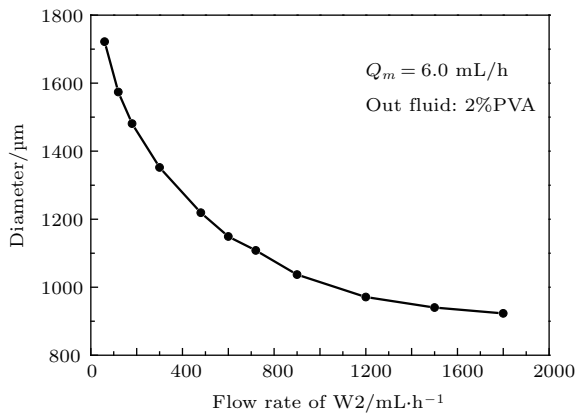


图 7 外水相流速对单乳粒实心液滴尺寸的影响

Fig. 7. Size of the single droplets as a function of the flow rate of the external phase.

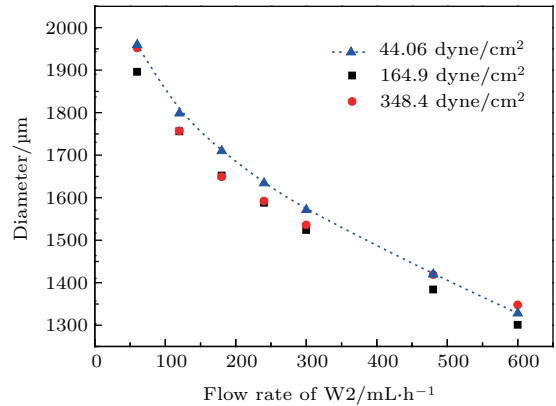


图 8 (网刊彩色) 中间相黏度对乳粒尺寸的影响

Fig. 8. (color online) Size of the single droplets as a function of continuous fluid flow rate.

4.3 双重乳粒的尺寸调控规律

4.3.1 “两步法”通道制备双重乳粒的尺寸调控规律

在“两步法”通道中, 内水相核层液滴和壳层液滴是分步产生的, 如图 9 所示. 内水相液滴从内水相管道注入中间油相, 随着油相液滴不断长大,

内水相液滴不断进入, 形成包有多个内水相小液滴的复合乳粒, 并随着外水相而剥落, 形成内包多个小液滴的 W1/O/W2 型复合乳粒. 乳粒中内水相小液滴数目可通过调节三相流速来控制实现. 内包多个小液滴的复合乳粒静置不久, 内水相小液滴会发生聚并(图 10), 成为只包有一个内水相液滴的复合乳粒, 此时, 再对其进行尺寸测量.

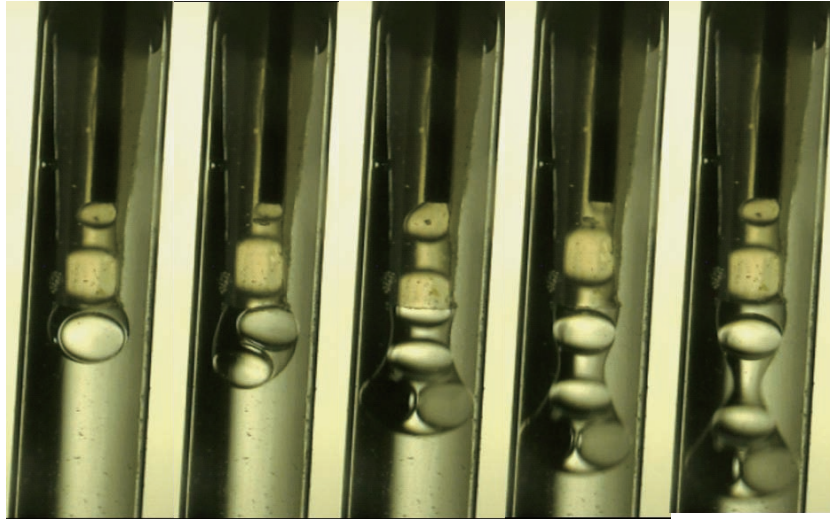


图9 (网刊彩色) “两步法”通道复合乳粒产生过程

Fig. 9. (color online) Generation of double emulsions in the two-step device.

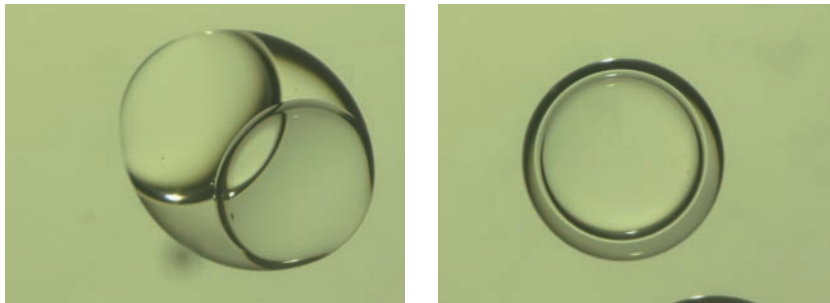


图10 (网刊彩色) 内水相液滴发生聚并现象

Fig. 10. (color online) Aggregation occurred in the inner phase droplets.

在“两步法”制备双重复合乳粒的过程中, 由于内水相管道与油相管道并不齐平, 且位于油相上方, 在进入中间油相之前, 内水相已先形成小液滴再分散于中间油相中. 这种情况下, 内水相的加入并未使油层产生新的界面, 油相液滴只在油相外水相(O-W2)界面受力, 受力情况与实心液滴的产生过程类似. 在保持分散相两相流速总和不变($Q_i + Q_m = Q_d$)的条件下, 改变分散相内部的两相流速, 当外水相流速相同时, “两步法”制备的复合乳粒外径与实心液滴外径变化规律相同, 如图11所示. 由此可说明, 在“两步法”中, 内水相液滴的加入并未改变油层的受力情况, 进而也不影响复合液滴的形成与脱落过程.

“两步法”制备双重复合乳粒过程中, 由于内水相是以小液滴的形式进入油相并分散于油相中, 因此在内水相小液滴融合成大液滴的过程中的受力与外水相及油水界面无关, 在融合成内包一个液滴的复合乳粒之后, 复合乳粒内径与外水相流速无关(图12), 而只与内水相与中间油相流速之比

n ($n = Q_i/Q_m$)有关. 随着 n 的增大, 内水相小液滴的数量不断增加, 复合乳粒内径不断增大, 而 n 不断减小时, 内水相小液滴数量不断减少, 油相增大, 乳粒油层壁厚增加, 当 n 减小到一定程度时, 会形成油相实心液滴.

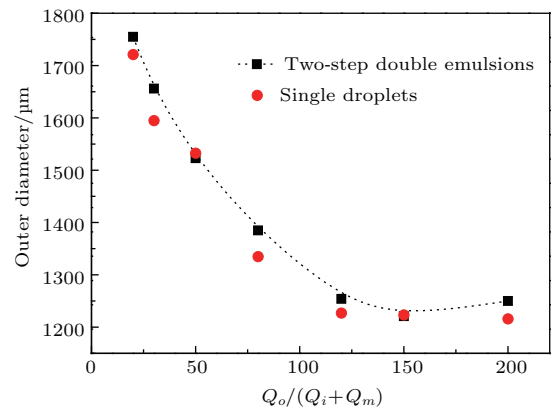


图11 “两步法”产生复合乳粒与实心液滴外径相比较

Fig. 11. The comparison between the outer diameter of the double emulsions generated by two-step device and single droplets.

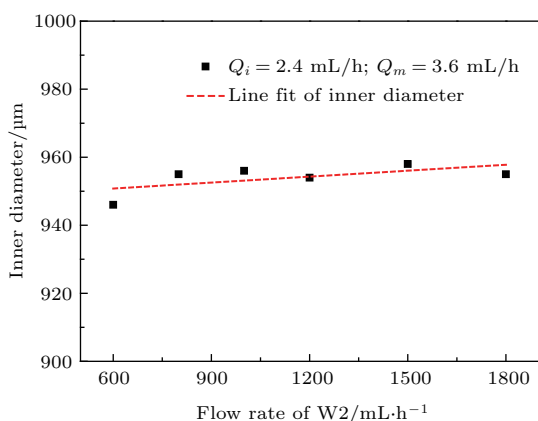


图12 Q_i 与 Q_m 恒定时乳粒内径与外水相流速的关系
Fig. 12. Inner diameter of the double emulsions as a function of flow rate of external phase with $Q_i = 2.4$ mL/h and $Q_m = 3.6$ mL/h.

4.3.2 “一步法”通道制备双重乳粒尺寸的控制规律

“两步法”通道制备双重复合乳粒, 由于核层液滴与壳层液滴并非同时产生, 因此在利用“两步法”通道时, 需要考虑产生内外液滴的频率匹配问题. 为克服此问题, 将内水相管道末端与油相管道末端齐平, 置于同一水平高度, 并保持同轴, 即得到“一步法”通道. 由于两管道末端齐平, 因此内水相液滴与油包水液滴(W1/O)同时产生, 形成的复合乳粒从管道末端脱落, 进入外水相, 形成水包油包水(W1/O/W2). “一步法”通道无需考虑内外相的频率匹配, 可较好地实现复合乳粒尺寸壁厚的均一性.

不同于“两步法”通道中乳粒的产生过程, “一步法”通道中, 由于核层液滴与壳层液滴同时产生, 内水相与油相产生新的界面W1-O, 会影响油层液滴的受力. 在“一步法”通道中, 油层液滴不仅受与外水相O-W2界面的力, 也受内水相与油层W1-O界面的力. 由于“一步法”通道和“两步法”通道在乳粒产生过程中的差异, 制备的复合乳粒尺寸变化规律也存在差异. 对于“一步法”通道产生的W1/O/W2复合乳粒, 外水相W2仍会施加向下的曳力 F_d , 在乳粒形成过程中, 油相液滴受来自内水相与油相界面之间向上的界面张力 F_{sW1-O} 以及由内水相注入而施加的方向向下的曳力 F_{dW1-O} , 以及来自外水相与油相界面之间向上的界面张力 F_{sW2-O} 和外水相施加向下的曳力 F_{dW2-O} , 其中 F_d 与流速及液滴尺寸有关, F_γ 与通道尺寸相关, 在此给定通道中 F_s 恒定^[11]. 因此, 与实心液滴及“两步法”产生的复合乳粒的尺寸调控规律相比,

“一步法”产生的复合乳粒尺寸调控规律更为复杂(图13). 由于乳粒产生过程中, 乳粒自身重力和所受外水相浮力相等, 当满足 $F_{sW2-O} + F_{sW1-O} = F_{dW1-O} + F_{dW2-O}$ 时, 乳粒受力达到平衡状态, 复合乳粒处于悬而未滴状态. 在 n ($n = Q_i/Q_m$)很小时, 形成类似实心液滴的厚壁乳粒; 随着 n 的增大, 内水相流速仍相对较小时, F_{dW1-O} 较小, $F_{sW2-O} + F_{sW1-O} > F_{dW1-O} + F_{dW2-O}$, 此时液滴需不断长大, 进而 F_{dW2-O} 不断增大, 才能达到受力平衡, 从而脱落形成独立分散的复合乳粒, 因此在 n 较小时, 形成外径较大的复合乳粒; 随着 n 值进一步增大, 内水相流速不断增加, 此时 F_{dW1-O} 也随之增加, 此时乳粒无需进一步长大便可克服向上的界面张力, 即可达到平衡状态并脱落. 因此, 随着 n 值不断增大, 乳粒外径不断减小; 当 n 值较大时, $F_{sW2-O} + F_{sW1-O} < F_{dW1-O} + F_{dW2-O}$, 乳粒无需长大即可脱落, 此时乳粒尺寸不再随 n 值变化; 但当 n 增大到一定程度时, 形成的薄壁乳粒不能稳定存在.

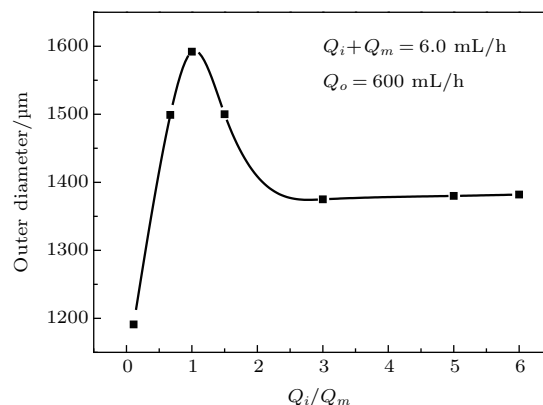


图13 “一步法”制备复合乳粒时外径与 Q_i/Q_m 的变化关系
Fig. 13. Outer diameter of the double emulsions generated by one-step device as a function of Q_i/Q_m .

4.4 双重同轴乳粒发生器制备单分散PAMS空心微球

每批次制备100枚复合乳粒, 收集并对其进行固化处理. 将固化干燥得到的PAMS芯轴微球进行测量, 得到PAMS微球直径分布如图14所示. 在利用双重同轴乳粒发生器制备外径为2000 μm 的单分散性的PAMS空心微球时, 其尺寸分布集中在2000(± 10) μm 范围内的比例约为85%, 此结果证明了该乳粒发生器在制备乳粒时具有较好的稳定性, 进而在很大程度上提高了生产制备PAMS空心微球的效率.

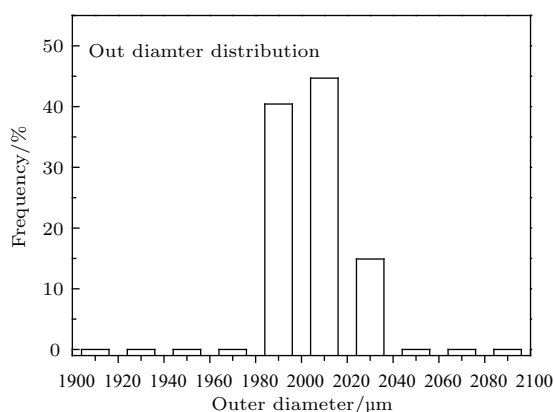


图14 双重同轴乳粒发生器制备PAMS微球尺寸分布
Fig. 14. The size distribution of PAMS shells produced by dual co-axial droplet generator.

5 结 论

本文设计并搭建了双重同轴乳粒发生器,该乳粒发生器具有稳定、易于安装和清洗、可多次重复利用、且可根据制备生产需要更换不同尺寸的管道等优点. 将利用该发生器制备的复合乳粒进行固化,最终得到具有较好单分散性的2 mm外径PAMS芯轴微球,其尺寸集中在2000(± 10) μm 范围内. 本文着重介绍了利用该发生器制备单/复合乳粒时乳粒的产生机理及尺寸调控规律.

在通道尺寸一定时,乳粒尺寸主要受三相流速的控制;通过对PAMS单乳粒实心液滴的尺寸调控规律可得出,在制备PAMS芯轴微球的工艺参数范围内,乳粒尺寸与中间相黏度无关,但与外水相流速有关;随着外水相流速的增大,乳粒尺寸呈非线性减小;当外水相流速增大到一定程度时,乳粒尺寸不再变化,此时乳粒尺寸取决于中间相管道直径.

在复合乳粒的制备过程中,利用“一步法”通道与“两步法”通道产生乳粒时,乳粒的尺寸调控规律存在显著差异.“两步法”通道中内水相的加入并不影响油层的受力情况,复合乳粒尺寸的变化规律与实心液滴相似.在固定体系中,乳粒尺寸取决于分散相流速与外水相流速,而与分散相内部两相的流速比无关.而在“一步法”通道中,内水相与油相界面对乳粒油层受力有很大影响,复合乳粒的尺寸不仅与外水相流速有关,也与中间两相流速相关.

本文通过乳粒产生模型解释了两种通道中乳粒尺寸调控规律的巨大差异,并提出了微流控技术中乳粒产生过程的影响因素.结合实验数据,本文分析了各因素对乳粒产生机理及对尺寸调控规律

的影响,为利用微流控技术制备一定尺寸的复合乳粒和聚合物空心微球提供了可能的指导.在对复合乳粒尺寸调控规律研究的基础上,在未来工作中,应建立复合乳粒的固化模型及经验公式来更好地控制固化后聚合物微球尺寸.

参考文献

- [1] Cheng X, Li J, Li X, Zhang D, Zhang H, Zhang A, Huang H, Lian J 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 24102
- [2] Lou X W, Archer L A, Yang Z 2009 *Chem. Inform.* **40** 3987
- [3] Yang X, Chen L, Bo H, Bai F, Yang X 2009 *Polymer* **50** 355
- [4] Chen S F, Liu Y Y, Wei S, Su L, Li B, Xi X B, Zhang Z W, Huang Y 2012 *High Power Laser and Particle Beams* **24** 2647 (in Chinese) [陈素芬, 刘一杨, 魏胜, 苏琳, 李波, 漆小波, 张占文, 黄勇 2012 强激光与粒子束 **24** 2647]
- [5] Letts S A, Fearson E M, Buckley S R, Cook R 1995 *Fusion Technol.* **28** 1797
- [6] Eklund Jesper E, Shkel A M 2010 *US Patent* 7694531
- [7] Takagi M, Ishihara M, Norimatsu T, Yamanaka M 1993 *J. Vacuum Sci. Technol.: A Vacuum Surfaces & Films* **11** 2837
- [8] Takagi M, Norimatsu T, Yamanaka T, Nakai S 1991 *J. Vacuum Sci. Technol.: A Vacuum Surfaces & Films* **9** 2145
- [9] Buckley S, Cook B, Hassel A, Takagi M 1999 *Office Sci. Tech. Inform. Tech. Reports* **1** 98
- [10] Hamilton K E, Letts S A, Buckley S R, Fearon E M, Wilemski G, Cook R, Schroen-Carey D 1997 *Office Sci. Tech. Inform. Tech. Reports* **31** 391
- [11] Chen G W, Zhao Y C, Yuan Q 2010 *J. Chem. Industry and Engineer.* **1** 1627 (in Chinese) [陈光文, 赵玉潮, 袁权 2010 化工学报 **1** 1627]
- [12] Guillot P, Colin A, Utada A S, Ajdari A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 104502
- [13] Umbanhowar P B, Prasad V, Weitz D A 2000 *Langmuir* **16** 347
- [14] Park J M, Anderson P D 2012 *Lab on A Chip* **12** 2672
- [15] Chen S F, Liu Y Y, Su L, Xi X B, Shi R T, Liu M F, Zhang Z W, Li B 2013 *J. Chem. Industry Engineer.* **64** 2446 (in Chinese) [陈素芬, 刘一杨, 苏琳, 漆小波, 史瑞廷, 刘梅芳, 张占文, 李波 2013 化工学报 **64** 2446]
- [16] Wang G X, Li B, Wei J J 2013 *Chin. J. Colloid & Polymer* **1** 3 (in Chinese) [汪国秀, 李波, 韦建军 2013 胶体与聚合物 **1** 3]
- [17] Zhang L, Cui B S 1995 *High Power Laser and Particle Beams* **1** 151 (in Chinese) [张林, 崔保顺 1995 强激光与粒子束 **1** 151]
- [18] Cao H, Huang Y, Chen S F, Zhang Z W, Wei J J 2013 *Acta Phys. Sin.* **19** 395 (in Chinese) [曹洪, 黄勇, 陈素芬, 张占文, 韦建军 2013 物理学报 **19** 395]
- [19] Hou K, Zhang Z W, Huang Y, Wei J J 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 185 (in Chinese) [侯堃, 张占文, 黄勇, 韦建军 2016 物理学报 **65** 185]

- [20] Wang L F, Liu L, Xu H C, Rong W B, Sun L N 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 97
- [21] Xu J H, Luo G S, Chen G G, Wang J D 2005 *J. Membrane Sci.* **266** 121
- [22] Ye G, Kojima H, Miki N 2011 *Sensors & Actuators: A Physical* **169** 326
- [23] Chen S F, Su L, Liu Y Y, Li B, Xi X B, Zhang Z W, Liu M F 2012 *High Power Laser and Particle Beams* **24** 1561 (in Chinese) [陈素芬, 苏琳, 刘一杨, 李波, 漆小波, 张占文, 刘梅芳 2012 *强激光与粒子束* **24** 1561]

Controlled production of double emulsion by microfluidic technique*

Chen Qiang Qi Xiao-Bo[†] Chen Su-Fen Liu Mei-Fang Pan Da-Wei
Li Bo Zhang Zhan-Wen

(Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621900, China)

(Received 7 September 2016; revised manuscript received 29 November 2016)

Abstract

All planned inertial confinement fusion (ICF) capsule targets except machined beryllium require plastic mandrels with tight requirements on which the ablator is built. In this paper, the fabrication of poly(α -methylstyrene) (PAMS) mandrel is studied. PAMS mandrels are produced by using microencapsulation technique. This technique involves producing a water droplet (W1) encapsulated by a fluorobenzene (FB) solution of PAMS (O) with a droplet generator, and this droplet is then flushed off by external phase (W2), forming a water-in-oil-in-water (W1/O/W2) compound-emulsion droplet, which is suspended in a stirred flask filled with external phase to cure. The encapsulation process is based on a microfluidic technique, which can achieve the controlled production of millimeter-scale PAMS mandrels. In this work, capillaries-based co-flowing microfluidic triple orifice generator is designed and built to fabricate W1/O/W2 droplets. Two configurations of the droplet generator: one-step device and two-step device, are employed in this experiment. In one-step device, the end of oil phase capillary is located at the same position as the end of inner water phase capillary. So the core droplet and the shell droplet break off from their capillaries ends at the same time, forming a W1/O/W2 droplet. While in the two-step device, the W1 phase capillary tip is located upstream to the W2 phase capillary tip. As a result, the core droplet and the shell droplet depart from the ends of their capillaries respectively, forming a W1/O/W2 droplet as well. Differently, the shell droplet contains only one core droplet in one-step generator, while several core droplets are contained in the shell droplet in two-step generator. In this paper, the mechanism of the droplet formation and the effect of the flow rate on the size of the droplet are studied with these two configurations. Results show that tiny difference between the two generators will lead to great differences in droplet formation mechanism and size control. In the two-step generator, the inner phase flow rate has little influence in the outer diameter of the compound-emulsion droplet. The diameters of the compound-emulsion droplets have a similar change to the diameters of the single droplets (O/W2). In one-step device, the inner phase flow rate has a significant influence on the outer diameter of the double-emulsion droplet because of the existence of W1-O interface. Finally, the compound-emulsion droplets fabricated in this experiment are cured in external phase, after which PAMS mandrels are fabricated. The diameters of the final PAMS mandrels are measured with optical microscope. The distribution of the diameters well concentrates in an area of $(2000 \pm 10) \mu\text{m}$, which is favorable for producing the PAMS mandrels with a diameter of $2000 \mu\text{m}$.

Keywords: dual co-axial triple orifice generator, two-step device, one-step device, double-emulsion droplet

PACS: 68.03.Cd, 68.05.-n, 52.57.Bc

DOI: 10.7498/aps.66.046801

* Project supported by the Foundation of NSAF (Grant No. U1530260).

[†] Corresponding author. E-mail: xbqi@caep.cn