

<http://pmse.scu.edu.cn>

## 具有油相隔离层的微流控法可控制备中空微纤维<sup>1</sup>

谭昕玥<sup>1</sup>, 巨晓洁<sup>1,2</sup>, 谢锐<sup>1,2</sup>, 汪伟<sup>1,2</sup>, 刘壮<sup>1,2</sup>, 褚良银<sup>1,2</sup>

(1.四川大学 化学工程学院; 2.四川大学 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:** 利用具有油相隔离层的微流控法连续可控制备了海藻酸钙 (CaAlg) 中空微纤维。内外相流体通过微流控装置出口挤出, 通过调整装置出口与凝固浴液面距离、外相流速和收集速度在油相隔离层中形成同轴射流, 射流突破油水相界面进入凝固浴后交联形成 CaAlg 中空纤维。实验中, 微流控装置出口与凝固浴液面的最优距离为 2 mm, 外相流速越大, 收集速度越小, 射流越稳定。在形成稳定射流的条件范围内, 制备得到了结构均一的 CaAlg 中空纤维, 通过调整内外相流速和收集速度可以精确调控中空纤维的直径。根据流动连续性方程建立了简单的分析模型用于中空纤维直径的预测, 该模型给出了内相流速、外相流速、收集速度与纤维直径的显式关系, 并根据实验数据验证了模型预测的准确性。

**关键词:** 微流控; 油相隔离层; 海藻酸钙; 中空纤维

中空微纤维是一种具有连续环形空腔的微纤维, 具有质量轻、内径均匀、比表面积大等优点, 在催化反应<sup>[1]</sup>、气体分离<sup>[2]</sup>、药物递送<sup>[3]</sup>、细胞培养<sup>[4]</sup>、传感器<sup>[5]</sup>等工业和生物医学领域具有重要应用价值。

常见的中空微纤维的制备方法有模板法<sup>[6]</sup>、湿法纺丝<sup>[7]</sup>、静电纺丝<sup>[8]</sup>和微流控法等, 其中微流控法通过调控装置结构, 流体黏度、流速和表面张力等参数可以精确调控流体在微通道内的流动状态, 在连续制备具有可控结构的中空微纤维上具有显著优势。目前, 采用微流控法制备微纤维有 2 种方法, 一种是控制聚物流体在微流控装置通道内交联固化形成纤维<sup>[9]</sup>; 另一种是将微流控与湿法纺丝相结合, 通过将微流控装置出口没入凝固浴中, 使聚物流体在出口处发生交联固化<sup>[10]</sup>。以上 2 种方法, 纤维交联固化的过程与微流控装置均有直接接触。当交联速度过快时, 容易在通道中或者出口处形成固体杂质堵塞通道, 中断生产, 严重时甚至会导致装置报废。因此, 研究者们一般通过在制备过程开始和结束时引入惰性流体代替含有交联成分的流体, 用于稳定流形, 避免流动混合引起交联堵塞<sup>[11]</sup>; 或者通过在聚合物相与交联剂相之间引入缓冲溶液来减缓扩散交联速度, 减小通道堵塞几率<sup>[12]</sup>。然而, 以上方法均无法完全避免交联固化引起的装置堵塞。因此, 开发能够有效避免交联堵塞通道、实现中空微纤维连续可控生产的方法很有必要。

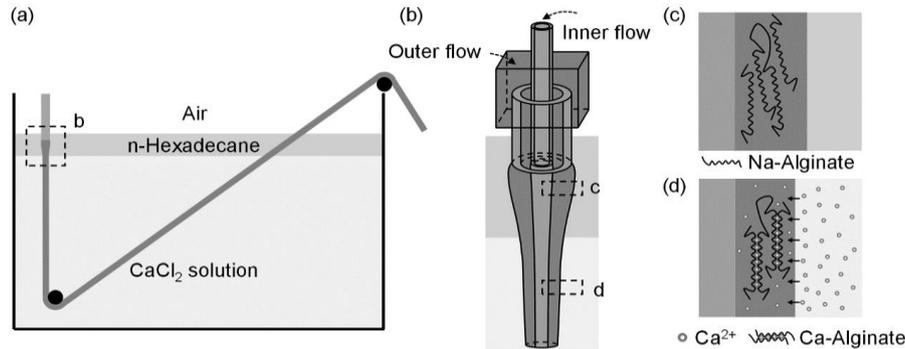
本文基于将微流控法调控纤维结构过程与纤维交联过程分离的理念, 提出了具有油相隔离层的微流控法用于中空微纤维的连续制备。利用微流控装置对通道内溶液的流动状态进行调控, 然后使射流经过油相隔离层进入凝固浴进行交联, 制备结构可控的中空纤维, 过程如图 1 所示。系统地研究了海藻酸钙 (CaAlg) 中空微纤维的制备条件, 并探索了各项参数对纤维形貌结构的影响。该方法既实现了微流控法对纤维结构的精确调控, 又将纺丝过程与交联过程分离开来, 有效避免了交联堵塞通道, 为纤维的稳定连续制备提供了新思路。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0051

收稿日期: 2021-11-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21991101, 92034303)

通讯联系人: 褚良银, 主要从事先进功能材料、微流控、药物载体、膜材料与膜过程研究, E-mail: chuly@scu.edu.cn



**Fig.1** Schematic illustration of CaAlg hollow microfiber preparation by microfluidic with oil phase as isolation layer  
(a): schematic diagram of coagulation bath; (b): schematic illustration of microfluidic device for jet template generation; (c,d): schematic diagram of the formation process of CaAlg hollow microfibers;(c): NaAlg coaxial jet formed in the oil phase isolation layer; (d): diffusion of  $\text{Ca}^{2+}$  to form CaAlg hollow microfibers

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

海藻酸钠(NaAlg)、正十六烷:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;羧甲基纤维素钠(CMC)、氯化钙( $\text{CaCl}_2$ ):分析纯,成都市科龙化工试剂厂;分散红 1:95%,河北百灵威超精细材料有限公司;去离子水:电阻率为  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ,源自 Millopore Elix-10 纯水系统。

注射泵:LSP01-2A型,保定兰格恒流泵有限公司;工业光学显微镜:BX-61型,日本 Olympus 公司;体式显微镜:SZ2-STU2型,日本 Olympus 公司;落地式离心机: Sorvall lynx4000型,赛默飞世尔科技公司;手动位移齿轮齿条型光学 CCD架:LWZ40-L250型,东莞米思机械设备有限公司;低速滚筒收集装置:斯贝宁电纺设备及耗材;纯水系统:TEX-10型, Millipore 公司。

### 1.2 实验过程

**1.2.1 溶液的配制:**配置含有  $0.2\% \text{ g/cm}^3$  分散红的  $1\% \text{ g/cm}^3$  CMC 溶液作为内相溶液,分散红用于标记 CMC 溶液便于后续观察;将 NaAlg 溶解在去离子水中,配制浓度为  $1.5\% \text{ g/cm}^3$  NaAlg 溶液,以  $15000 \text{ r/min}$  速度离心处理  $20 \text{ min}$ ,除去未溶解的杂质,同时排尽溶液中的气泡,作为外相溶液;将  $\text{CaCl}_2$  溶解在去离子水中,配制浓度  $4\% \text{ g/cm}^3$  的  $\text{CaCl}_2$  水溶液作为凝固浴。正十六烷作为微流控装置与凝固浴之间的油相隔离层。

**1.2.2 微流控装置的构建及实验平台的搭建:**采用 32G 和 23G 不锈钢圆管和玻璃方形管构建了用于制备中空微纤维的一级微流控装置。32G 不锈钢圆管内径为  $110 \mu\text{m}$ 、外径为  $230 \mu\text{m}$ ,作为内相溶液通道;23G 不锈钢圆管内径为  $340 \mu\text{m}$ 、外径为  $640 \mu\text{m}$ ,作为外相溶液通道;玻璃方形管外径为  $1.4 \text{ mm}$ ,内径为  $1.0 \text{ mm}$ 。将玻璃方形管和 不锈钢圆管如 Fig.1(b)所示组装,调整其相互位置,使钢管中轴线重合,同时使 2 根不锈钢圆管在出口处对齐。最后使用环氧树脂胶将装置黏合、固定在玻片上,从而构建得到用于制备中空纤维的微流控装置。

实验平台所需的设备有微流控装置、注射泵、显微镜、手动位移滑台、方形玻璃缸以及低速滚筒收集装置。将手动位移滑台固定在方形玻璃缸的左侧,用于调节装置出口与凝固浴液面的距离,精度为  $1 \text{ mm}$ 。方形玻璃缸用作凝固浴容器,在其一侧底部和另一侧顶部固定有细钢管作为转向辊,用于调整纤维的移动方向。将低速滚筒收集装置固定在方形玻璃缸的右侧,用于纤维的拉伸收集,通过调整滚筒转速可以调节纤维的收集速度。为了便于观察出口处流体的流动状态,将体式显微镜固定在方形玻璃缸后侧。实

验前, 在方形玻璃缸上方内侧涂覆防雨易, 对其内表面进行疏水改性, 以便于在显微镜中清晰观察到油相隔离层与凝固浴水溶液的相界面。向方形玻璃缸注入 4%  $\text{g/cm}^3$   $\text{CaCl}_2$  水溶液, 待液面稳定后, 使用注射器将正十六烷缓慢覆盖在水面之上, 形成油相隔离层 (Fig.1(a))。实验过程中, 将微流控装置垂直固定在手动位移滑台的滑块上, 通过调整手动位移滑台滑块的位置, 调整微流控装置出口与凝固浴液面的距离。当射流进入凝固浴形成纤维后, 使用镊子穿过转向辊手动将纤维牵引到收集滚筒装置上, 以实现纤维的连续收集制备。

**1.2.3 油层中同轴射流模板形成条件的探索:** 通过注射泵将 NaAlg 溶液和 CMC 溶液分别泵入微流控装置的外相通道和内相通道, 溶液经装置出口流出后, 在油相隔离层中形成同轴射流。当射流突破油水相界面进入凝固浴后, 外相溶液中的 NaAlg 与凝固浴中的  $\text{Ca}^{2+}$  发生离子交联反应, 形成 CaAlg 凝胶纤维; 而内相 CMC 溶液不与  $\text{Ca}^{2+}$  反应, 依旧保持溶液状态, 如 Fig.1(c)和 Fig.1(d)所示。因此, 洗去内相溶液后, 制备得到 CaAlg 中空纤维。流体在微流控装置出口处存在液滴和射流 2 种不同状态, 只有当出口处流体保持连续稳定射流状态才能制备得到连续纤维。影响射流形成的主要因素为出口与凝固浴液面的距离(L)、外相溶液流速( $Q_o$ )、内相溶液流速( $Q_i$ )和滚筒的收集速度(u), 这些影响因素往往同时作用于流体, 影响微流控装置出口处流体的流动状态。因此, 探究方法如下:

(1) 经过初步探索, 首先固定装置出口与凝固浴液面的距离为 2 mm, 保持收集速度为 0 r/min, 内相流速为 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 调节外相流速直至出口处形成连续射流, 得到固定内相流速条件下能够在油相隔离层中形成稳定射流的外相流速范围。

(2) 逐渐增大内相流速, 重复步骤 (1), 得到收集速度为 0 r/min 时, 可在油相隔离层中形成连续射流的内外相流速范围。

当收集速度为 0 r/min 时, 射流进入凝固浴时, 受到流体卷绳效应在液面作周期性旋转运动, 交联后得到螺旋形 CaAlg 微纤维。此时, 纤维受到浮力作用, 漂浮在凝固浴液面, 导致后续射流进入凝固浴的状态受到影响, 变得不稳定。因此, 通过滚筒收集装置对进入凝固浴的射流施加拉力, 既可以克服流体卷绳效应, 又能将交联后的纤维及时转移, 最终得到结构均一的 CaAlg 中空纤维。因此, 实验探索了收集速度对油相隔离层中射流形成的影响, 步骤如下:

(3) 根据步骤 (2) 所得结果, 选择合适的内相流速, 固定收集速度为 10 r/min, 调整外相流速, 得到能够在出口处形成稳定射流的外相流速范围;

(4) 逐渐增大收集速度, 重复步骤 (3), 得到不同收集速度和外相流速条件下, 射流的形成情况。

**1.2.4 直线型 CaAlg 中空纤维的制备:** 根据上述结果选择在距离为 1 mm, 2 mm, 3 mm 时能够同时形成稳定射流的内外相流速和收集速度, 探究出口与凝固浴液面距离对制备得到的中空纤维结构的影响。选择适合的出口与凝固浴液面的距离, 保证制备过程中微流控装置出口与凝固浴溶液无接触, 且适用的流速范围广, 系统地探究内相流速、外相流速和收集速度对中空纤维结构的影响。使用去离子水冲洗制备得到的 CaAlg 中空纤维, 除去 CMC 溶液和十六烷。最后将纤维保存在 4%  $\text{g/cm}^3$   $\text{CaCl}_2$  水溶液, 以备后续表征。

### 1.3 测试与表征

采用体视显微镜 (SZX16, 日本 Olympus) 观察记录中空纤维模板的可控制造过程。随机剪取 10 份长度约为 5 cm 的 CaAlg 中空纤维, 使用工业显微镜 (BX61, 日本 Olympus) 的测量软件测量中空纤维的内径和外径, 每根纤维随机取 3 个点, 误差由标准差计算得到。

## 2 结果与讨论

### 2.1 油层中射流模板的形成条件

**2.1.1 出口与凝固浴液面间的距离对射流模板形成的影响：**当射流通过油相隔离层进入凝固浴后，与射流相接触的局部凝固浴液面升高，将射流包裹住，此时出口与凝固浴液面的实际距离减小。当  $L=0.5\text{ mm}$  时，出口由于凝固浴液面局部升高而没入凝固浴溶液中；当  $L=1\text{ mm}$  时，出口与凝固浴溶液的实际距离仅有约  $300\text{ }\mu\text{m}$ ，抗风险能力差，NaAlg 溶液在出口处仍有发生交联堵塞的可能；当  $L=2\text{ mm}$  或  $L=3\text{ mm}$  时，微流控装置始终不与凝固浴溶液相接触，不会发生交联堵塞的情况。

当收集速度为 0 时，增大装置出口与凝固浴液面间的距离，流体在油相隔离层中的状态如 Fig.2 所示。保持内外相流速分别为  $60\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$  和  $400\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$  时，将出口与凝固浴液面的距离由  $1\text{ mm}$  增大到  $3\text{ mm}$ ，流体由射流状态转变为液滴状态，如 Fig.2(a)所示。这可能是由于距离增大，射流还未来得及交联便在重力和表面张力作用下断裂形成液滴。同样情况下，外相流速为  $1000\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$  时，距离由  $1\text{ mm}$  增大到  $3\text{ mm}$ ，油相隔离层中流体依然保持射流状态，如 Fig.2(b)所示。由此可知，增大出口与凝固浴液面间的距离不利于在油相隔离层中形成射流，本研究中， $2\text{ mm}$  为最优距离。

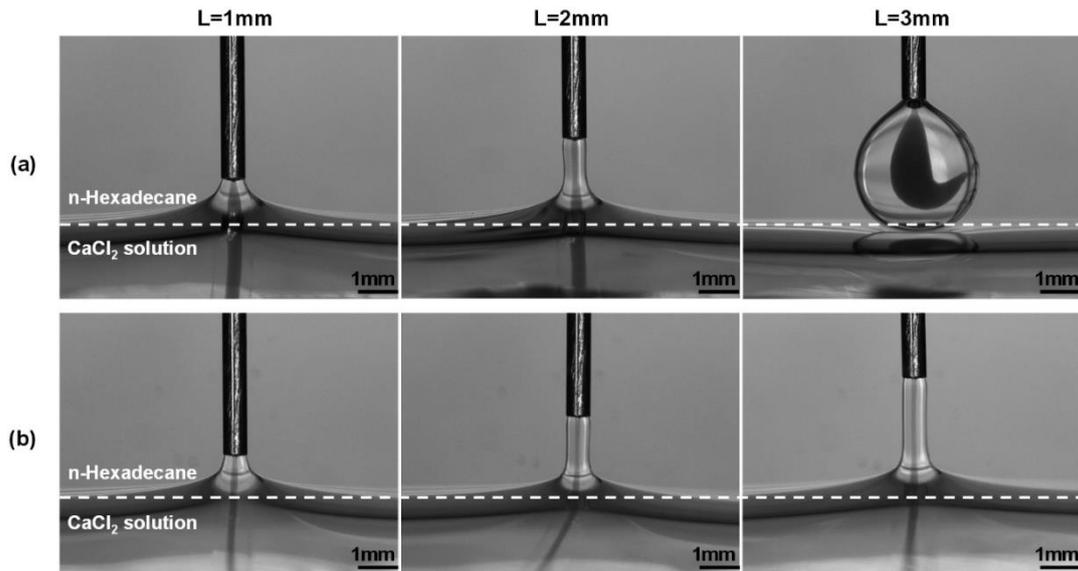


Fig.2 State of the fluid in the oil phase isolation layer under different distances

(a):  $Q_o=400\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ ; (b):  $Q_o=1000\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$

**2.1.2 内外相流速对射流模板形成的影响：**当收集速度为 0、出口与凝固浴液面保持  $2\text{ mm}$  距离时，射流与内外相流速的关系如 Fig.3 所示，图中红色圆点表示在油相隔离层中能成功形成射流的流速组合。当外相流速低于  $40\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$  时，增大内相流速无法形成射流。外相流速保持  $40\sim 60\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ ，为过渡阶段，此时内相流速对射流的形成产生影响，增大内相流速会导致 NaAlg 溶液无法完全包封 CMC 溶液，最终导致射流断裂。当外相流速高于  $80\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$  时，内相流速在  $0\sim 100\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$  范围内均可形成射流。由此可见，影响油相隔离层中射流形成的主要流速因素为外相溶液流速，外相流速越大，对内相溶液的包封能力越强，射流越稳定。

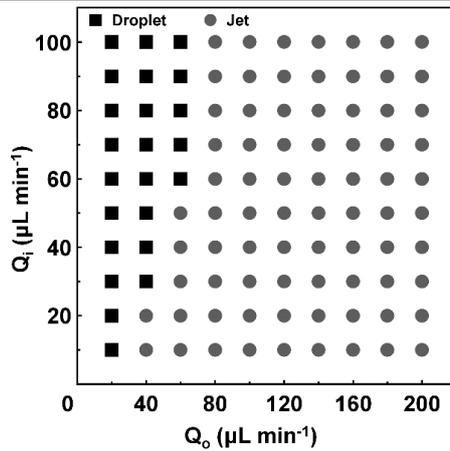


Fig.3 Effect of  $Q_i$  and  $Q_o$  on the formation of jets ( $u=0$  r/min)

**2.1.3 收集速度对射流模板形成的影响：**由 2.1.2 节可知，影响流体在油相隔离层中流动状态的主要流速因素为外相溶液流速，因此保持内相流速恒定为  $60 \mu\text{L}/\text{min}$ ，当  $L=2 \text{ mm}$  时，流体在油相隔离层中的状态随收集速度的变化如 Fig.4 所示。当外相流速恒定时，射流受到的拉力随着收集速度的增大而增大，当拉力超过承受范围时，射流发生断裂，无法实现纤维的连续制备。增大外相流速，射流可以实现的收集速度越高。

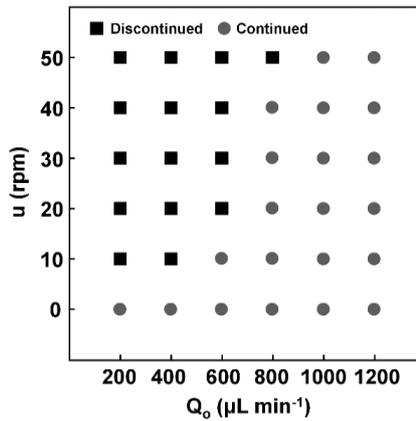
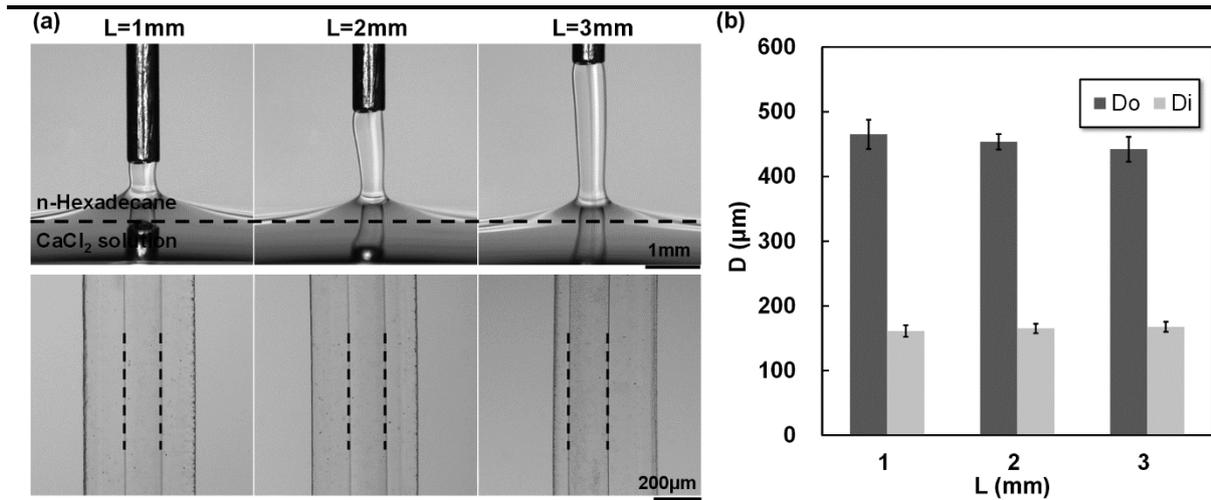


Fig.4 Effect of collection speed on the state of jet ( $L=2 \text{ mm}$ )

## 2.2 出口与凝固浴液面的距离对 CaAlg 中空纤维结构的影响

CaAlg 中空纤维由射流模板在凝固浴中交联得到，因此，纤维的结构受到出口与凝固液面距离，内外相流速和收集速度的影响。当收集速度为  $10 \text{ r}/\text{min}$ ，内外相流速分别为  $1000 \mu\text{L}/\text{min}$  和  $60 \mu\text{L}/\text{min}$  时，中空纤维结构随出口与凝固浴液面距离的变化如 Fig.5 所示。Fig.5(a)中无色透明部分为交联后的 CaAlg 凝胶，浅橘色部分为分散红染色的 CMC 溶液，因其不与凝固浴发生反应，清洗后形成中空结构。当距离由  $1 \text{ mm}$  增大到  $3 \text{ mm}$  时，中空纤维外径( $D_o$ )和内径( $D_i$ )的变化如 Fig.5(b)所示，纤维的外径略微减小，而内径基本保持恒定。由此可知，当存在收集速度时，距离的变化对 CaAlg 中空纤维的结构几乎没有影响。其结果与 2.1.1 节结论相互呼应，在选择出口与凝固浴液面距离时，优先选择安全且适用流速范围广的高度，本实验中最优高度为  $2 \text{ mm}$ 。



**Fig.5** Effect of the distance between the outlet and coagulation bath (L) on the diameter of CaAlg hollow microfibers

(a): optical images of jets and CaAlg hollow microfibers; (b): effects of L on  $D_i$  and  $D_o$  of CaAlg hollow microfibers

### 2.3 流速对 CaAlg 中空纤维结构的影响

**2.3.1 中空纤维直径的预测模型:** 射流受到拉力通过油相隔离层进入凝固浴发生交联的过程类似于干湿法纺丝。干湿法纺丝过程通常分为 2 个独立部分<sup>[13]</sup>: 气隙区的伸长流动和凝固浴的双扩散。气隙区的伸长流动通常被看作熔体纺丝或干法纺丝的动力学模型, 而凝固浴中的动力学可以视作湿法纺丝的动力学。在纺丝过程中, 纺丝线的任何一点上, 聚合物的流动是稳态且连续的<sup>[14]</sup>。稳态是指纺丝线上任何一点都具有各自恒定的状态参数, 不随时间变化。在稳态纺丝条件下, 纺程上各点每一瞬时所流经的聚合物质量相等, 服从流动连续性方程所描写的规律。基于以上规律, 对中空纤维的结构进行分析, 中空纤维由两部分构成: 内相 CMC 溶液形成的空腔和外相 NaAlg 溶液形成的凝胶壳层。在制备过程中, 内相溶液保持溶液状态, 而外相溶液发生交联反应转变为凝胶状态。因此, 分别对 CaAlg 中空纤维的内径和外径进行分析预测。

射流的最终速度需与滚筒的收集速度相匹配, 才可实现纤维的连续制备。因此, 滚筒的收集速度即为射流的最终速度。实验使用的滚筒收集装置直径(d)为 0.09 m, 根据式 (1) 得到转速(n)与射流最终速度(u)的换算关系, 结果如 Tab.1 所示

$$u = n\pi d \quad (1)$$

Tab.1 Relationship between rotation speed and final speed

$n / (r \cdot \min^{-1})$	$u / (m \cdot s^{-1})$
10	0.0471
20	0.0942
30	0.1414
40	0.1885
50	0.2356

(1) 中空纤维的内径( $D_i$ ): CaAlg 中空纤维的中空部分由内相 CMC 溶液形成, 在制备过程中, CMC 溶液不发生交联反应, 保持溶液状态,  $\rho$  为常数, 因此在任意截面 A

处溶液的体积流量(Q)相等, 即

$$u_0 A_0 = u A = u_L A_L = Q \quad (2)$$

内相射流保持圆柱状流形, 因此

$$Q = \frac{1}{4} \pi D_i^2 u \quad (3)$$

由此可知

$$D_i = \sqrt{\frac{Q_i}{\frac{1}{4} \pi u}} \quad (4)$$

式中:  $Q_i$ —内相溶液的体积流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;  $D_i$ —中空纤维的内径,  $\text{m}$ ;  $u$ —内相射流的最终速度,  $\text{m/s}$ 。

(2) 中空纤维的外径( $D_o$ ): 中空纤维的实心部分为 CaAlg 水凝胶, 在制备过程中, NaAlg 水溶液与凝固浴中的  $\text{Ca}^{2+}$  发生交联反应转变为 CaAlg 水凝胶, 过程存在热量传递和质量传递, 同时还伴有化学反应, 情况复杂。因此, 为了简化分析模型, 推导过程仅考虑最终状态。假设 NaAlg 溶液同 CMC 溶液一样, 在凝固浴中不发生交联反应, 始终保持溶液状态, 则其服从式(2)所描写的规律, 射流直径可由式(4)推理得到。然而实际上, NaAlg 水溶液在凝固浴中发生交联反应转变为 CaAlg 水凝胶, 密度发生变化。因此, 在式(4)中引入参数(K)表示制备过程中交联反应以及同轴装置对射流结构的影响, 得到  $D_o$  的推导公式

$$D_o = K \times \sqrt{\frac{Q_a}{\frac{1}{4} \pi u}} = K \times \sqrt{\frac{Q_i + Q_o}{\frac{1}{4} \pi u}} \quad (5)$$

式中:  $Q_a$ ,  $Q_i$ ,  $Q_o$ —总流量、内相流量、外相流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ ;  $D_o$ —中空纤维的外径,  $\text{m}$ ;  $u$ —收集速度,  $\text{m/s}$ ; K 值由实验得到。

(3) 单位换算: 为了直观展示流量变化对纤维直径的影响, 将式(4)、式(5)中的流量国际标准单位  $\text{m}^3/\text{s}$  换算为实验使用的流量单位  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 将长度的国际标准单位  $\text{m}$  换算为实验所使用的  $\mu\text{m}$ , 得到

$$D_i = \sqrt{\frac{200}{3\pi}} \times \sqrt{\frac{Q_i}{u}} = 4.6067 \times \sqrt{\frac{Q_i}{u}} \quad (6)$$

$$D_o = K \times 4.6067 \times \sqrt{\frac{Q_i + Q_o}{u}} \quad (7)$$

式中:  $D_i$ ,  $D_o$ —中空纤维的内径、外径,  $\mu\text{m}$ ;  $Q_a$ ,  $Q_i$ ,  $Q_o$ —总流量、内相流量、外相流量,  $\mu\text{L}/\text{min}$ ;  $u$ —收集速度,  $\text{m/s}$ 。

**2.3.2 外相流速对 CaAlg 中空纤维结构的影响:** 当内相流速为  $60 \mu\text{L}/\text{min}$ , 收集速度为  $20 \text{ r}/\text{min}$  时, CaAlg 中空纤维结构随外相流速的变化如 Fig.6(a)所示。随着外相流速的增大, 油相隔离层中射流的直径略微增大, 稳定性增强, 得到的中空纤维外径明显增大, 内径无明显变化。纤维表面出现褶皱, 这是因为在收集过程中凝胶纤维受到了来自转向辊和滚筒的摩擦力, 表面变得粗糙。CaAlg 中空纤维的内径随外相流速的变化规律如

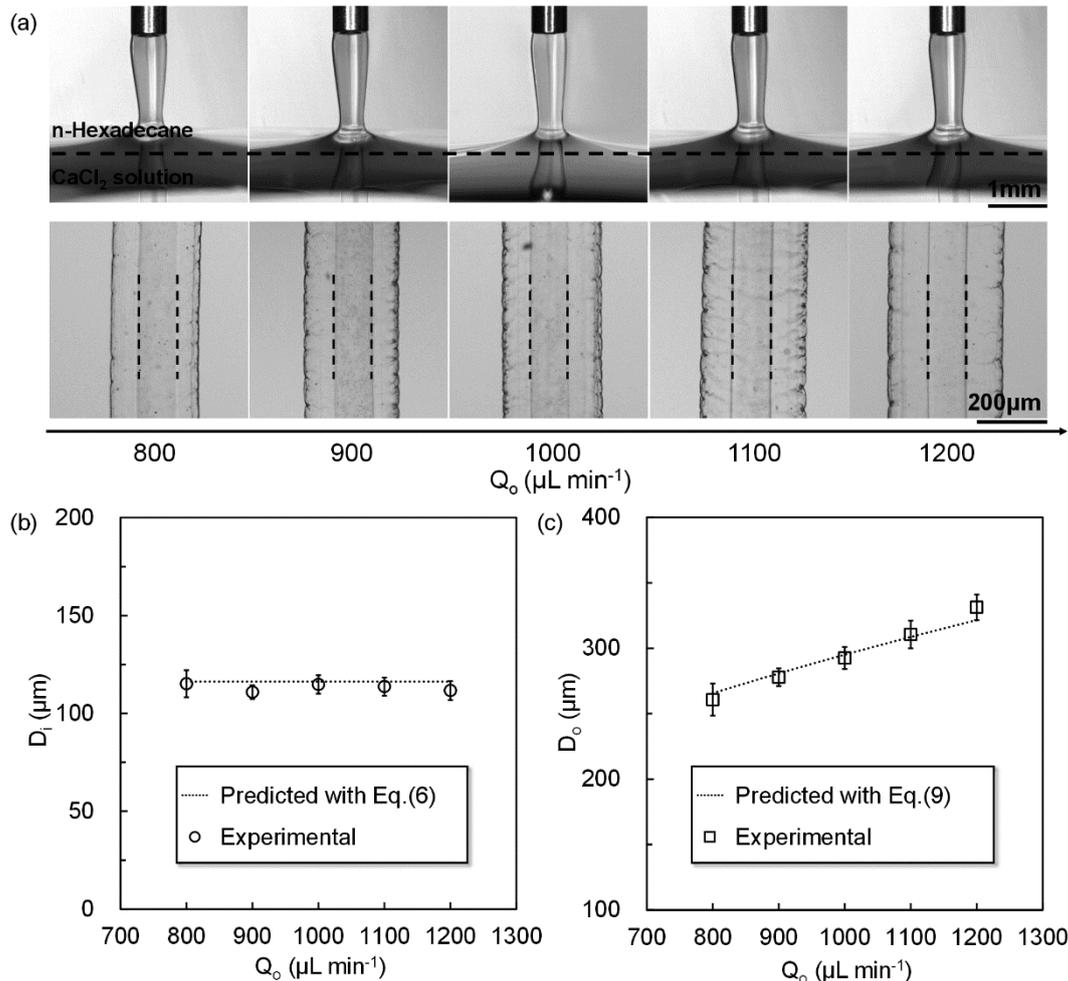
Fig.6(b)所示, 图中数据点表示实验数据, 虚线表示根据公式(6)得到的预测值, 为 116  $\mu\text{m}$ 。将实验值与预测值进行比较, 相对误差由式(8)计算得到, 分别为 0.94%, 4.62%, 1.27%, 2.16%和 3.91%, 表明实验值与预测值基本吻合, 该分析模型对中空纤维的内径适用。同时也说明了调节外相流速对于中空纤维的内径几乎没有影响。

$$\text{相对误差} = \frac{|\text{实验值} - \text{预测值}|}{\text{预测值}} \times 100\% \quad (8)$$

Fig.6(c)为中空纤维外径随外相流速的变化规律。假设 NaAlg 溶液不发生交联反应, 保持溶液状态, 则根据式(6)得到射流的预测直径, 将其与交联后 CaAlg 纤维的实际直径做对比, 取比值的平均值作为参数(K), 为 0.6036, 将 K 值带入式(7)则有

$$D_o = 0.6036 \times 4.6067 \times \sqrt{\frac{Q_i + Q_o}{u}} = 2.7806 \times \sqrt{\frac{Q_i + Q_o}{u}} \quad (9)$$

计算得到的 K 值将利用后续数据进行验证。



**Fig.6** Effects of  $Q_o$  on the diameter of CaAlg hollow microfibers

(a): optical images of jets and CaAlg hollow microfibers; (b,c): effects of the  $Q_o$  on the  $D_i$  (b) and  $D_o$  (c) of hollow microfibers

**2.3.3 内相流速对 CaAlg 中空纤维结构的影响:** 当外相流速为 1000  $\mu\text{L/min}$ , 收集速度为 20 r/min 时, CaAlg 中空纤维结构随内相流速的变化如 Fig.7 所示。Fig.7(a)为油相隔离层中射流的光学图片和对应条件下制备得到的 CaAlg 中空纤维的光学图片。从图中可

可以看出，增大内相流速，可以明显增大中空纤维的内径，而外径无明显变化。

Fig.7(b)和 Fig.7(c)分别展示了中空纤维内径和外径随内相流速的变化关系。当内相流速由  $20 \mu\text{L}/\text{min}$  增大到  $100 \mu\text{L}/\text{min}$  时，纤维的内径由  $75 \mu\text{m}$  增加到  $151 \mu\text{m}$ ，增大 50%，而外径几乎无变化，对应壁厚则由  $117 \mu\text{m}$  减小至  $79 \mu\text{m}$ ，与光学图片观察到的趋势相吻合。Fig.7(b)中虚线为根据式(6)得到的中空纤维内径随内相流速变化的预测曲线。将预测值与实验数据相比较，相对误差分别为 11.58%，6.10%，0.75%，4.05%和 0.42%，说明实际值与预测值较吻合，进一步证明式(6)可用于预测纤维的内径随内相流速的变化。

根据式(9)得到中空纤维的预测外径，如 Fig.7(c)虚线所示。此时，实验数据与预测值的相对误差分别为 6.71%，5.27%，2.25%，0.74%和 2.68%，进一步验证了式(9)用于预测 CaAlg 中空纤维外径的准确性。

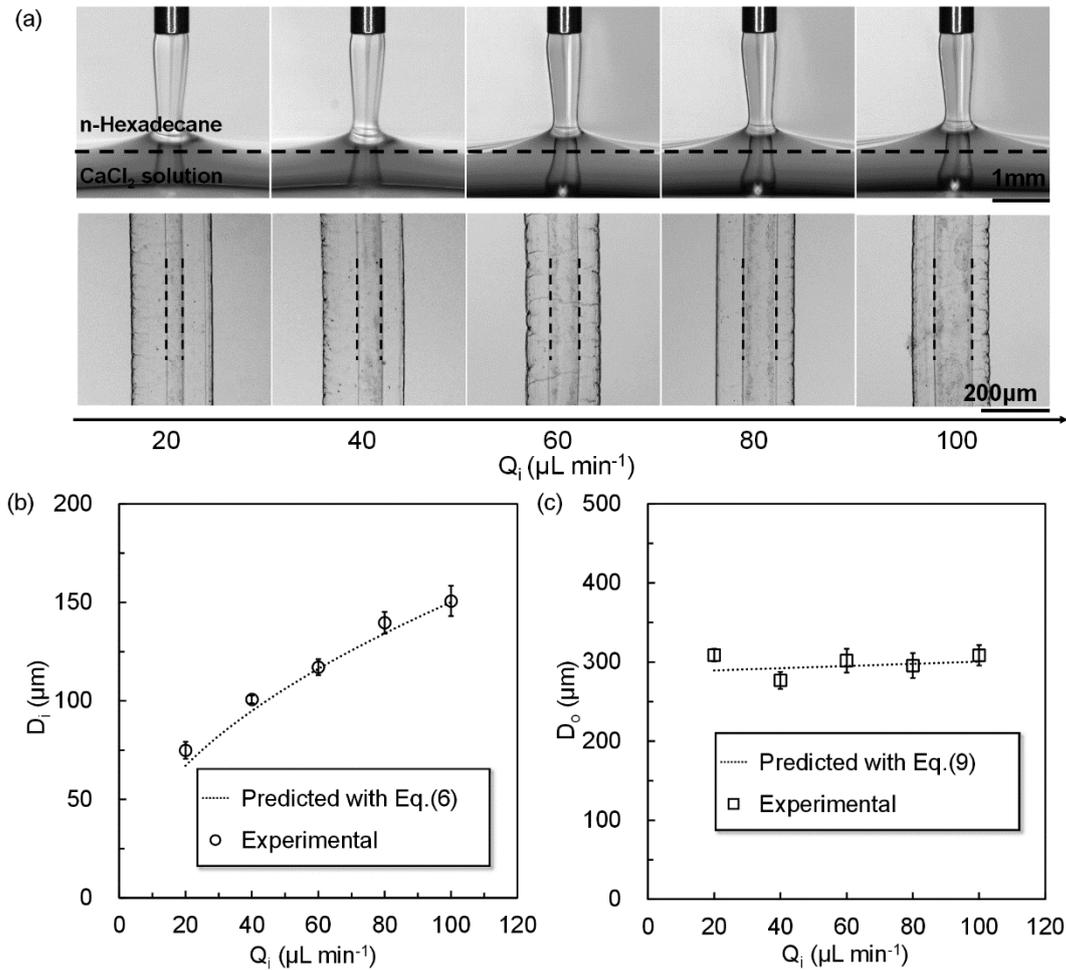


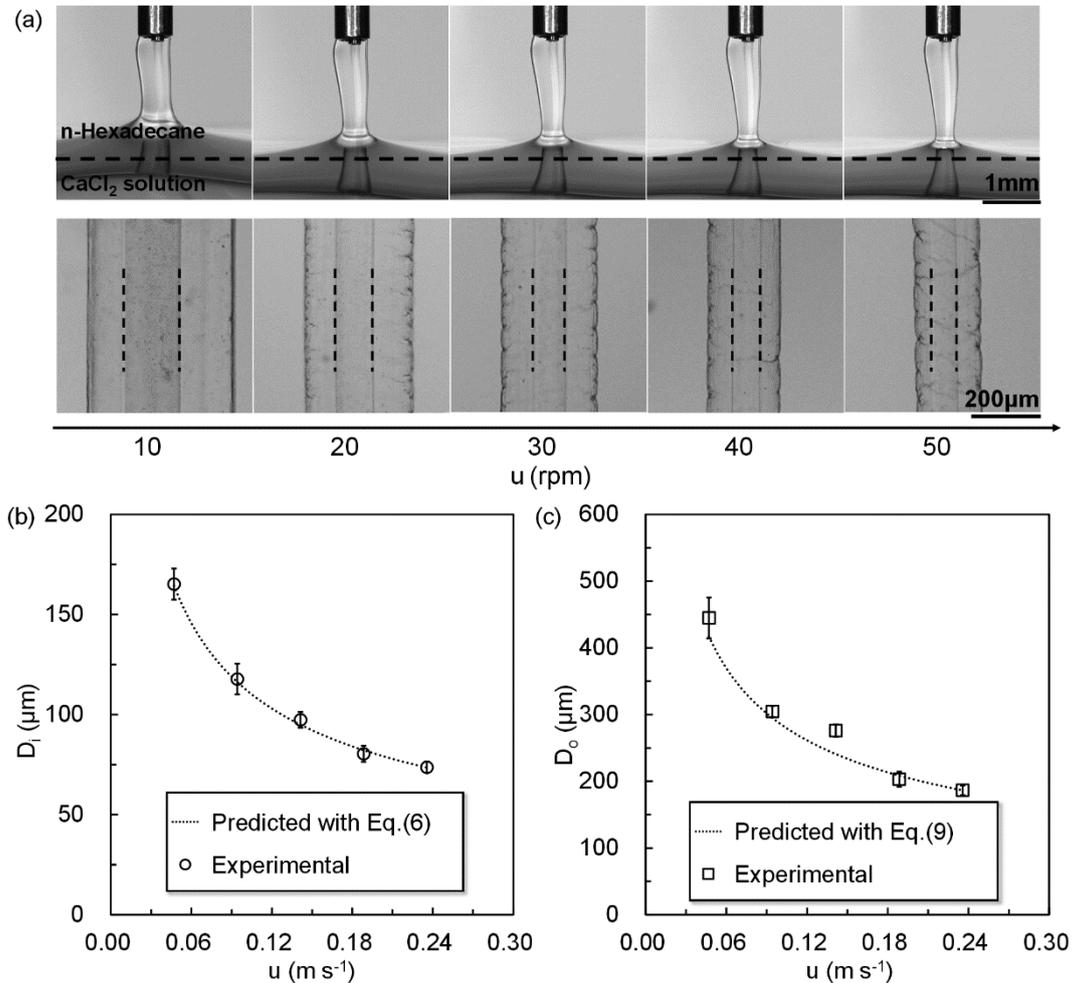
Fig.7 Effects of  $Q_i$  on the diameter of CaAlg hollow microfibers

(a):optical images of jets and CaAlg hollow microfibers; (b,c):effects of the  $Q_i$  on  $D_i$  (b) and  $D_o$  (c) of CaAlg hollow microfibers

#### 2.4 收集速度对 CaAlg 中空纤维结构的影响

滚筒的收集速度为射流的最终速度，改变收集速度将对由射流模板交联得到的 CaAlg 中空纤维的结构产生影响。当外相流速为  $1000 \mu\text{L}/\text{min}$ ，内相流速为  $60 \mu\text{L}/\text{min}$ ，CaAlg 中空纤维直径随收集速度的变化如 Fig.8 所示。随着收集速度的增加，油相隔离层中射流的直径明显减小，导致纤维的外径和内径均发生明显减小 (Fig.8(a))。纤维外表面出现褶皱，随着收集速度的增加，褶皱变得明显，这可能是由于收集速度增大，纤维

表面所受摩擦力增加所致。当收集速度由 10 r/min 增大到 50 r/min 时, 纤维的外径由 445  $\mu\text{m}$  减小到 187  $\mu\text{m}$ , 减小 58%, 内径由 165  $\mu\text{m}$  减小至 74  $\mu\text{m}$ , 减小 55%, 其变化规律如 Fig.8(b)和 Fig.8(c)所示。当内外相流速恒定时, 中空纤维的内径和外径均同收集速度成乘幂关系, 指数为-0.5。



**Fig.8** Effects of  $u$  on the diameter of CaAlg hollow microfibers

(a):optical images of jets and CaAlg hollow microfibers; (b,c): effects of  $u$  on  $D_i$  (b) and  $D_o$  (c) of CaAlg hollow microfibers

### 3 结论

本文采用具有油相隔离层的微流控法可控制备得到结构均一的 CaAlg 中空纤维, 通过调整内外相流速和收集速度可以精确调控中空纤维的直径。根据流动连续性方程建立了分析模型用于预测内相流速、外相流速和收集速度对中空纤维直径的影响, 并通过实验验证了预测的准确性。在制备过程中, 微流控装置与凝固浴无直接接触。由于油水相界面的存在, 凝固浴中的  $\text{Ca}^{2+}$  无法通过扩散作用与出口处液滴状态的 NaAlg 发生交联, 避免了流动中断时由于快速交联引起的出口堵塞, 使制备过程更加安全, 为连续稳定制备 CaAlg 中空纤维的提供了新思路。

#### 参考文献:

- [1] Gao Y, Xiao Z C, Kong D B, et al. N,P co-doped hollow carbon nanofiber membranes with superior

- mass transfer property for trifunctional metal-free electrocatalysis[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103879.
- [2] Sutrisna P D, Hou J W, Zulkifli M Y, et al. Surface functionalized UiO-66/Pebax-based ultrathin composite hollow fiber gas separation membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 918-931.
- [3] Wang Z, Liu C, Chen B, et al. Magnetically-driven drug and cell on demand release system using 3D printed alginate based hollow fiber scaffolds[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 168: 38-45.
- [4] Onoe H, Okitsu T, Itou A, et al. Metre-long cell-laden microfibres exhibit tissue morphologies and functions[J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 584-590.
- [5] Zou Y H, Chem S, Sun J, et al. Highly efficient gas sensor using a hollow  $\text{SnO}_2$  microfiber for triethylamine detection[J]. *ACS Sensors*, 2017, 2: 897-902.
- [6] Wang X Y, Pei Y, Xie M, et al. An artificial blood vessel implanted three-dimensional microsystem for modeling transvascular migration of tumor cells[J]. *Lab on a Chip*, 2015, 15: 1178-1187.
- [7] Ng P F, Lee K I, Meng S, et al. Wet spinning of silk fibroin-based core-sheath fibers[J]. *ACS Biomaterials Science Engineering*, 2019, 5: 3119-3130.
- [8] Ranjan V D, Zeng P Q, Li B Y, et al. In vitro cell culture in hollow microfibers with porous structures[J]. *Biomater Science*, 2020, 8: 2175-2188.
- [9] Jia L L, Han F X, Yang H L, et al. Microfluidic fabrication of biomimetic helical hydrogel microfibers for blood-vessel-on-a-chip applications[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2019, 8: e1900435.
- [10] Deng K, Liu Z, Luo F, et al. Controllable fabrication of polyethersulfone hollow fiber membranes with a facile double co-axial microfluidic device[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 526: 9-17.
- [11] Cai Q W, Ju X J, Zhang S Y, et al. Controllable fabrication of functional microhelices with droplet microfluidics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 46241-46250.
- [12] Meng Z J, Wang W, Xie R, et al. Microfluidic generation of hollow Ca-alginate microfibers[J]. *Lab On A Chip*, 2016, 16: 2673-81.
- [13] Liu H Y, Li Z M, Yao Y J, et al. Analytical modelling of dry-jet wet spinning[J]. *Thermal Science*, 2017, 21: 1807-1812.
- [14] 祖立武, 化学纤维成型工艺学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2014:301-325.

## Controllable Preparation of Hollow Microfibers by Microfluidic with Oil Phase as Isolation Layer

Xinyue Tan<sup>1</sup>, Xiaojie Ju<sup>1,2</sup>, Rui Xie<sup>1,2</sup>, Wei Wang<sup>1,2</sup>, Zhuang Liu<sup>1,2</sup>, Liangyin Chu<sup>1,2</sup>  
(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University; 2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**ABSTRACT:** Calcium alginate (CaAlg) hollow microfibers were continuously and controllably prepared by microfluidic with oil phase as isolation layer. The inner and outer phase fluids were extruded through the outlet of the microfluidic device, and the coaxial jet was formed in the oil phase isolation layer by adjusting the distance between the outlet of

the device and the solidification bath surface, the flow rate of the outer phase and the collection speed. The CaAlg hollow microfibers were formed after the jet templates cross-linked in the coagulation bath. In the experiment, the optimal distance between the outlet of the microfluidic device and the surface of the coagulation bath is 2 mm. The larger the flow rate of the outer phase and the smaller the collection speed, the more stable the jet. Within the range of conditions for the formation of a stable jet, CaAlg hollow microfibers with uniform structures were prepared. The diameter of the hollow microfiber can be precisely controlled by adjusting the collection speed and flow rate of the inner and outer phases. A simple analysis model was established according to the flow continuity equation to predict the diameter of hollow fibers. The model gives an explicit relationship between the inner phase flow rate, outer phase flow rate and collection speed with the microfiber diameter. The accuracy of the model's prediction was verified based on the experimental data.

**Keywords:** microfluidics; oil phase isolation layer; calcium alginate; hollow microfibers