

基于微流控技术的水凝胶仿生纤维的制备及其性能调控

杨君炜, 刘 聪, 寿可为, 陈冬冬, 许忠斌*

(浙江大学能源工程学院化工机械研究所, 浙江 杭州 310027)

摘要:海藻酸钙水凝胶纤维在细胞培养、药物释放等生物医学领域具有广阔的应用前景,但传统模具法或静电纺丝法制备水凝胶的效率较低、性能较差。基于微流控技术制备了连续、均一、稳定的海藻酸钙水凝胶纤维,利用电子显微镜观察其形貌和结构,并在流控过程中探究了两相流速、溶液浓度及芯片尺寸等因素对水凝胶纤维性能的影响。结果表明,纤维的尺寸和力学性能都可以利用微流控技术在一定范围内进行灵活高效的调控。

关键词:微流控;水凝胶;两相流速;纤维尺寸;力学性能

中图分类号:TQ34

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0123-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.024

Fabrication and properties control of hydrogel biomimetic fibers based on microfluidics

YANG Jun-wei, LIU Cong, SHOU Ke-wei, CHEN Dong-dong, XU Zhong-bin*

(Institute of Process Equipment, College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Calcium alginate hydrogel fiber has broad application prospects in biomedical fields such as cell culture and drug release. However, both traditional mold method or electrospinning method for preparation of hydrogel have low efficiency and lead to poor performance of hydrogel. Based on microfluidics, continuous, homogeneous and stable calcium alginate hydrogel fibers are prepared. The morphology and structure of calcium alginate hydrogel fibers are observed by means of electron microscope. The effects of two phases velocities, solution concentration and chip size on the properties of hydrogel fibers are explored in the microfluidics process. Experimental results show that the size and mechanical properties of the fiber can be controlled flexibly and efficiently in a certain range by means of microfluidic technology.

Key words: microfluidics; hydrogel; two phases' velocities; fiber size; mechanical properties

海藻酸钙水凝胶作为一种性能优良、生物相容性极高的材料^[1-3],在细胞培养、组织工程等生物医学领域具有广阔的应用前景^[4-7]。制备海藻酸钙水凝胶的简便方法之一是利用海藻酸盐与氯化钙之间的离子交联^[8-9],交联速率和交联程度是影响水凝胶纤维性能的关键因素^[10]。然而由于钙离子在水溶液中的溶解度较高,二者在形成水凝胶的过程中交联速率过快、控制难度大的问题未得到有效解决。与传统的模具法或静电纺丝法制备水凝胶相比,微流控技术具有方法灵活、制备效率高、尺寸微型、连续可控等优点^[11]。

基于微流控技术,笔者设计了简单的两相微流控装置,通过选取合适的主体材料制备出连续可控的海藻酸钙水凝胶纤维材料,并用电子显微镜观察其形貌和结构。探究了通道流速、溶液浓度及通道尺寸等对水凝胶纤维性能的影响,实现不同性能水

凝胶纤维材料的灵活高效制备。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LSP04-1A 四通道注射泵,保定兰格恒流泵有限公司生产;HVS430W 便携式光学显微镜,美国 AmScope 公司生产;SZ61 显微镜相机,日本 Olympus 公司生产;Utral55 场发射电子扫描电子显微镜,德国卡尔蔡司公司生产;ZMF-2 数显推拉力计测试仪,天津瞭望光电科技有限公司生产;K-300 UV 无影胶,广东恒大新材料科技有限公司生产;K-3181 紫外线固化胶,广东恒大新材料科技有限公司生产;方形毛细管、圆形毛细管(壁厚均为 0.1 mm),北京成腾器材有限公司生产。

海藻酸钠(化学纯)、无水氯化钙(分析纯)、甘油(分析纯),国药化学试剂有限公司生产;去离子

收稿日期:2021-04-19;修回日期:2022-01-29

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52073247)

作者简介:杨君炜(2000-),男,本科生,研究方向为微流控,1148131355@qq.com;许忠斌(1969-),男,博士,教授,主要从事过程微纳米技术与装备、塑料机械、流体工程和高分子材料成型加工的应用基础研究,通讯联系人,xuzhongbin@zju.edu.cn。

水;PE 管。

1.2 微流控芯片的设计与制备

基于同相流的方法制作微流控芯片^[12]。同相流微流控芯片分别由内相的圆形毛细管和外相的方形毛细管组成^[13],如图 1 所示。方形毛细管为主流道,圆柱形的尖头毛细管为中间流道,装置中,主流道的液体为包裹层,中间流道的液体为中间层,装置在运行起来后可以产生液滴、喷射或喷射加液滴等多种不同的形态产物。通常情况下,两相溶液互不相溶,通过这样的装置就可以产生各种各样的同心球颗粒,在控制好流速和溶液种类的前提下,这样的颗粒可以稳定保存一段时间,对于制备特殊性质的颗粒状材料具有很大的意义。

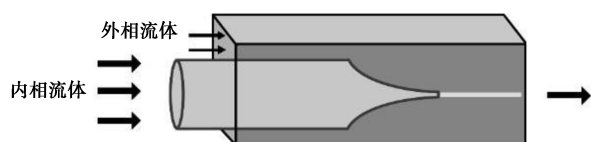


图 1 同相流微流控芯片示意图

将圆形毛细管控制得到锥形毛细管,将锥形毛细管剪裁成适宜长度。再将锥形毛细管套入裁剪过的方形毛细管,并用紫外线固化胶将其固定在载玻片上^[14]。利用加热后的金属细管在针头底部割出合适的凹槽,使得针头能刚好套住方形毛细管和圆形毛细管,用无影胶将针头、毛细管、载玻片固定。

1.3 纤维制备

配备 5% 氯化钙溶液和 2% 海藻酸钠溶液。分别将两相溶液置于注射泵中,通过针头、PE 管与制作完成的微流控芯片连接(海藻酸钠溶液为内相,氯化钙溶液作外相)。利用 0.5% 的氯化钙溶液作为收集液,准备好溶液收集池,通过注射泵调节合适的流控参数,便可使两相溶液在微流控芯片中剪切、交联,制备连续可控的水凝胶纤维。在制备纤维的过程中,可利用照明装置和显微镜观察通道出口处的纤维形态,具体实验系统如图 2 所示。

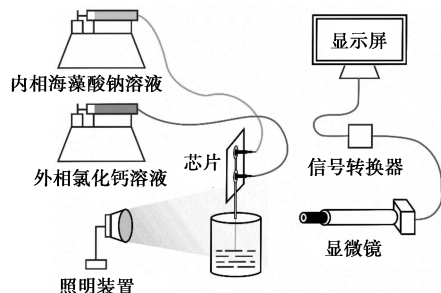


图 2 实验系统装置简图

1.4 测试与表征

1.4.1 纤维形貌特征

将制备得到的纤维置于培养皿中,再将培养皿置于光学显微镜下观察纤维的形态和尺寸。

将水凝胶纤维冷冻干燥,干燥后的纤维样品切割成 5 mm 长的丝状,固定于样品台的导电胶上并喷铂金(Pt)。利用扫描电子显微镜(SEM)观察水凝胶纤维表面的微观形貌。

1.4.2 纤维直径的测量

将载有湿纤维的培养皿置于光学显微镜下,观察纤维的形态,利用图像处理器和计算机测量系统测量纤维直径,选取视野中所有尺寸均一的纤维,统一取外径依次进行尺寸测量。变换视野之后选取新的纤维进行重复测量。

1.4.3 力学能力测试

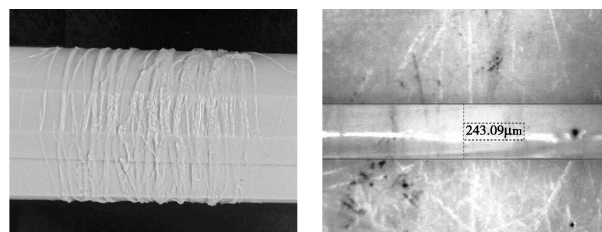
将纤维一端与固定端联接,另一端系于 ZMF-2 型数显推拉力计。缓慢向外移动数显推拉力计增大拉力,纤维在拉力达到临界值时发生断裂,临界拉力(峰值拉力)在显示屏处显示,该值初步表征水凝胶纤维的机械强度。

2 结果与讨论

采用梯度法依次探究内外相流速、内外相溶液浓度、芯片尺寸等因素对形成的水凝胶纤维性能的影响。其中,探究某个因素的影响时,控制其他变量恒定。水凝胶纤维的性能由测得的纤维尺寸和机械强度反映。

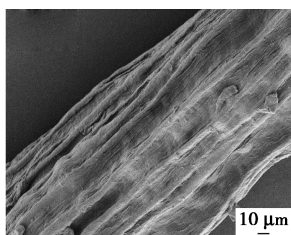
2.1 水凝胶纤维的制备与表征

在制备过程中,为避免水凝胶纤维缠结,采用圆柱棒匀速转动进行纤维收集,如图 3(a)所示。从图 3(a)中可以看出,利用微流控芯片装置制得的纤维连续性较好。将含有湿纤维的培养皿置于光学显微镜下,观察纤维的形态,结果如图 3(b)所示。从图 3(b)中可以看出,纤维具有规则形状,且粗细均匀、表面光滑。再将水凝胶纤维进行冷冻干燥,进一步利用扫描电子显微镜(SEM)观察水凝胶纤维表面的微观形貌,结果如图 3(c)所示。



(a) 实物图

(b) 光学显微镜图像



(c) 电子显微镜图像

图 3 水凝胶纤维的制备与表征

2.2 水凝胶纤维尺寸影响因素探究

2.2.1 操作参数影响

海藻酸钙纤维的应用与其维度尺寸密切相关,为了调控其直径尺寸,首先研究了内外相流速对纤维尺寸的影响^[15]。用圆型毛细管(内径为 0.3 mm,外径为 0.5 mm)、方形毛细管(内径 0.7 mm,外径 0.9 mm)作为内外相通道的微流控芯片(以下芯片尺寸未经说明均以内径表示),固定内相海藻酸钠液体的质量分数为 2%,外相氯化钙的质量分数为 5%。依次改变内外相流速,统一选取纤维的外径进行尺寸测量。同一组操作参数下的纤维进行多次测量后取平均值作为纤维尺寸。

首先固定内相流速为 25 mL/h,而外相流速从 15 mL/h 调节至 75 mL/h。在显微镜下观察发现,所制备的纤维尺寸均一、表面比较光滑且有明显的边界^[16]。随着外相流速的增加,外相流体对内相流体的剪切作用增强,内相出口溶液受剪切时相对集中程度有所上升^[17],导致纤维尺寸从 $(213 \pm 28) \mu\text{m}$ 减小至 $(84 \pm 22) \mu\text{m}$,如图 4(a)所示。

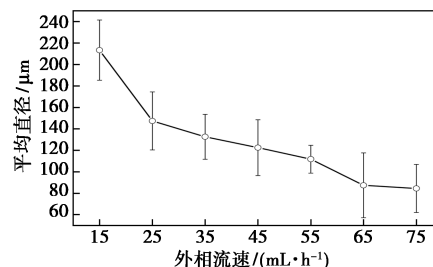
再固定外相流速 50 mL/h,而内相流速从 10 mL/h 调节至 40 mL/h。当内相流速较快时,显微镜下观察到的纤维不均匀程度明显上升。原因是内相进液量很大时,外相液体很难包裹住内相液体,导致内相中的液体溢出,从而使制备的水凝胶纤维不均匀^[14]。随着内相流速的增加,纤维尺寸从 $(97 \pm 23) \mu\text{m}$ 增加至 $(271 \pm 25) \mu\text{m}$,如图 4(b)所示。这是由于随着内相流速增大,海藻酸钠溶液的有效扩散性下降,导致纤维尺寸变粗^[16]。

2.2.2 溶液物理化学性质的影响

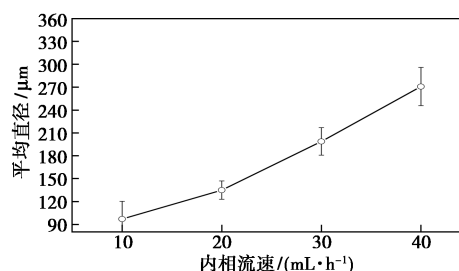
固定内相流速为 25 mL/h,外相流速为 50 mL/h,依次改变内外相溶液质量分数,分别测定纤维尺寸。首先固定内相的海藻酸钠溶液的质量分数为 2%,依次将微流控芯片中的氯化钙溶液质量分数从 1% 增加至 10%。实验中发现当氯化钙溶液质量分数

较低时(低于 3%),无法形成连续的纤维,但可以形成囊泡结构;当氯化钙溶液质量分数较高时(高于 7%),形成纤维的稳定性也有所下降。随外相氯化钙溶液质量分数增加,纤维尺寸从 $(188 \pm 25) \mu\text{m}$ 增加至 $(369 \pm 24) \mu\text{m}$,如图 4(c)所示。原因是海藻酸链与钙离子的交联作用力随氯化钙质量分数的升高而增强^[18]。

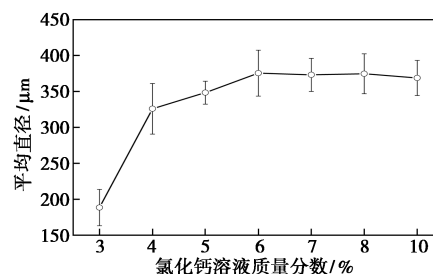
再固定外相的氯化钙溶液质量分数为 5%,依次将微流控芯片中的海藻酸钠溶液质量分数从 0.5% 增加至 2.5%。随着内相海藻酸钠溶液质量分数的增加,纤维尺寸从 $(136 \pm 28) \mu\text{m}$ 增加至 $(455 \pm 26) \mu\text{m}$,如图 4(d)所示。原因与氯化钙质量分数造



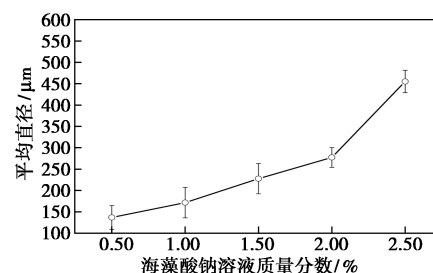
(a) 外相流速的影响



(b) 内相流速的影响



(c) 氯化钙溶液质量分数的影响



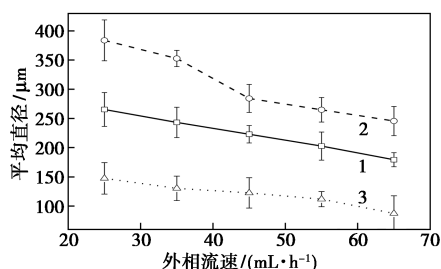
(d) 海藻酸钠溶液质量分数的影响

图 4 不同参数对水凝胶纤维尺寸的影响

成的影响相似,海藻酸钠质量分数升高也会使钙离子和海藻酸链的交联作用增强。

2.2.3 芯片尺寸的影响

固定内相海藻酸钠溶液质量分数为 2%,外相氯化钙质量分数为 5%。同时固定内相流速为 25 mL/h,选取不同内外管径的微流控芯片,依次增加外相流速,测定不同尺寸芯片(内外相通道尺寸均以内径表示)制得的纤维的尺寸,结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,纤维直径与外相方形管道大小、内相圆形管道大小均呈正相关。



1—内相为 0.3 mm,外相为 1.1 mm;2—内相为 0.5 mm,外相为 1.1 mm;3—内相为 0.3 mm,外相为 0.7 mm

图 5 芯片尺寸对水凝胶纤维尺寸的影响

2.3 水凝胶纤维力学性能影响因素探究

2.3.1 操作参数影响

以 0.3 mm 内径圆型毛细管、0.7 mm 内径方形毛细管为内外相通道的微流控芯片,固定内相海藻酸钠液体的质量分数为 2%,外相氯化钙的质量分数为 5%。依次改变内外相流速,统一选取纤维的外径进行尺寸测量。

首先固定内相流速为 25 mL/h,而外相流速从 25 mL/h 调节至 75 mL/h,实验结果如图 6(a)所示。由图 6(a)中可以看出,随着外相流速的增加,纤维的断裂拉力先从 (81 ± 10) mN 增加至 (99 ± 12) mN,再减小至 (68 ± 9) mN。原因是当外相流速较小时,外相溶液很难完全包裹住内相溶液,两相溶液的化学交联位点较少,交联程度较小,从而导致力学性能较差;而外相流速较大时,交联程度趋于饱和,纤维尺寸逐渐减小,且水凝胶内部的孔隙尺寸也逐渐变小,也会导致力学性能下降^[19]。

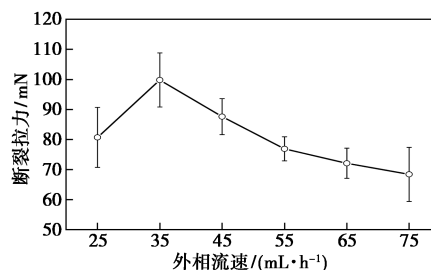
再固定外相流速为 50 mL/h,而内相流速从 10 mL/h 调节至 40 mL/h,结果如图 6(b)所示。由图 6(b)中可以看出,随着内相流速的增加,纤维的断裂拉力从 (54 ± 8) mN 增加至 (128 ± 14) mN。原因是内相流速增加使两相溶液交联更完全,化学交联位点增多,从而使纤维的力学性能增强。但当内相

流速较快时,形成的水凝胶纤维整体均匀性较差,具体体现为在相同含水量条件下对同一根水凝胶纤维截取多段进行测试,各段之间的力学性能差距较大。

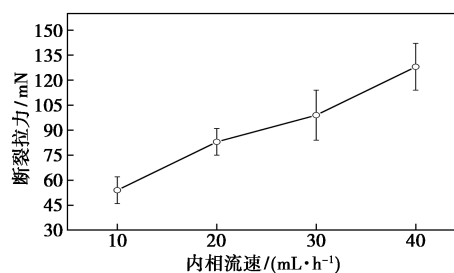
以 0.3 mm 圆型毛细管、0.7 mm 方形毛细管作为内外相通道的微流控芯片,固定内相流速为 25 mL/h、外相流速为 50 mL/h。依次改变内外相溶液质量分数,分别测定纤维机械强度。

固定内相的海藻酸钠溶液的质量分数为 2%,依次将微流控芯片中的氯化钙溶液质量分数从 3% 增加至 10%,结果如图 6(c)所示。由图 6(c)中可以看出,随着外相氯化钙溶液质量分数的增加,纤维的断裂拉力均在 (152 ± 18) mN 范围内波动变化。因此,氯化钙质量分数对纤维机械强度影响不大。

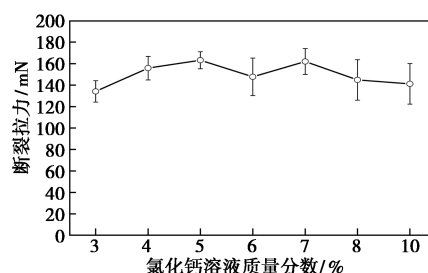
固定外相的氯化钙溶液的质量分数为 5%,依次将微流控芯片中的海藻酸钠溶液质量分数从 0.5% 增加至 2.5%,如图 6(d)所示。由图 6(d)中可以看出,随着内相氯化钙溶液质量分数的增加,纤维的断裂拉力从 (42 ± 7) mN 增加至 (257 ± 32) mN。因此,内相海藻酸钠溶液质量分数是影响纤维力学性能的主要因素。



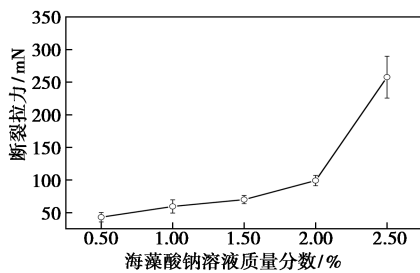
(a) 外相流速的影响



(b) 内相流速的影响



(c) 氯化钙溶液质量分数的影响

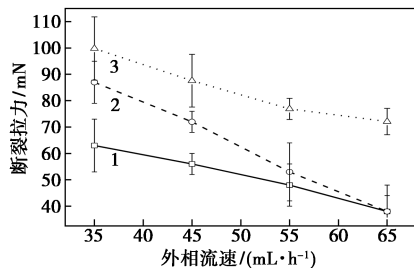


(d) 海藻酸钠溶液质量分数的影响

图6 不同参数对水凝胶纤维力学性能的影响

2.3.2 芯片尺寸影响

固定内相海藻酸钠液体的质量分数为2%,外相氯化钙的质量分数为5%。同时固定内相流速为25 mL/h,选取不同内外管径的微流控芯片,依次增加外相流速,测定不同尺寸芯片制得的纤维的机械强度,结果如图7所示。由图7中可以看出,当外相方形管通道大小相同时,增加内相圆形管通道大小可增加纤维的机械强度,原因是随着纤维尺寸增加,水凝胶内部的孔隙尺寸也逐渐增加,力学性能变好。而当内相方形管通道大小相同时,增加外相方形管通道大小,纤维的机械强度下降。原因是当外相通道尺寸过大时,两相通道尺寸相差过大,造成剪切形成的水凝胶内部的孔隙尺寸较小,无法承受较大的拉伸力。



1—内相为0.3 mm,外相为1.1 mm;2—内相为0.5 mm,外相为1.1 mm;3—内相为0.3 mm,外相为0.7 mm

图7 芯片尺寸对水凝胶纤维力学性能的影响

综合纤维的尺寸和力学性能,以0.3 mm 圆型毛细管、0.7 mm 方形毛细管作为内外相通道的微流控芯片制备的纤维较均匀纤细,并相较之下能承受较大的拉伸力,纤维的综合性能最好。

3 结论

微流控过程中两相通道流速、两相溶液质量分数、芯片尺寸均对制备的水凝胶纤维的性能有较大的影响。

在纤维尺寸方面,内相通道流速越小,外相通道

流速越大,那么制得的纤维直径越小,即可通过控制内外相流速比调节水凝胶的纤维尺寸;外相氯化钙溶液质量分数增加和内相海藻酸钠溶液质量分数增加都能增大制得纤维的尺寸。在纤维的力学性能方面,在一定范围内提高内外相流速比同样可以提高纤维的机械强度;在溶液质量分数上,海藻酸钠溶液质量分数的提高对纤维力学性能的改善起主要作用,而氯化钙溶液质量分数的影响不大。对内外相圆型毛细管/方型毛细管尺寸分别为0.3 mm/0.7 mm、0.3 mm/1.1 mm、0.5 mm/1.1 mm的3种微流控芯片进行实验,结果发现,以0.3 mm 圆型毛细管/0.7 mm 方形毛细管作为内外相通道的微流控芯片能够制得均匀纤细且能承受较大拉伸力的水凝胶纤维。

不同的应用场合对纤维的尺寸、力学性能具有不同的要求,通过微流控的方法调节流控参数,实现不同性能的水凝胶纤维材料的灵活高效制备,在细胞培养、药物释放等生物医学领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Taguchi T. Assembly of cells and vesicles for organ engineering[J]. Science & Technology of Advanced Materials, 2011, 12(6):064703.
- [2] Fukuda S, Yabe S G, Nishida J, et al. The intraperitoneal space is more favorable than the subcutaneous one for transplanting alginate fiber containing iPS-derived islet-like cells[J]. Regenerative Therapy, 2019, 11:65-72.
- [3] Benucci I, Cerreti M, Maresca D, et al. Yeast cells in double layer calcium alginate-chitosan microcapsules for sparkling wine production[J]. Food Chemistry, 2019, 300:125174-125183.
- [4] Pedde R D, Mirani B, Navaei A, et al. Emerging biofabrication strategies for engineering complex tissue constructs[J]. Advanced Materials, 2017, 29(19):1606061.
- [5] Agarwal A, Farouz Y, Nesmith A P, et al. Micropatterning alginate substrates for in vitro cardiovascular muscle on a chip [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(30):3738-3746.
- [6] Holloway J L, Ma H, Rai R, et al. Modulating hydrogel crosslink density and degradation to control bone morphogenetic protein delivery and in vivo bone formation [J]. Journal of Controlled Release, 2014, 191:63-70.
- [7] Bajpai S K, Kirar N. Swelling and drug release behavior of calcium alginate/poly (sodium acrylate) hydrogel beads [J]. Designed Monomers and Polymers, 2016, 19(1):89-98.
- [8] 姜安龙, 易晶晶, 余晓青, 等. 海藻酸钠水凝胶对尿素的缓释效果研究[J]. 现代化工, 2015, 35(7):86-88.
- [9] 胡璇. 微流控技术制备可注射型海藻酸/明胶微纤维及其应用于组织工程血管化的研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2019.

(下转第133页)

- for cornstarch hydrolysis [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 230: 163–168.
- [9] Tang X C, Niu S L. Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019.
- [10] Pa A, Pd A, Wl B, *et al.* Catalytic depolymerization of organosolv lignin from bagasse by carbonaceous solid acids derived from hydrothermal of lignocellulosic compounds [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 461–471.
- [11] Huang Y B, Fu Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(5): 1095–1111.
- [12] Hu L, Lin L, Wu Z, *et al.* Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174: 225–243.
- [13] 韩振. 高效磺酸型固体酸的研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
- [14] Wang Y, Wang D, Tan M, *et al.* Monodispersed hollow SO₃H-functionalized carbon/silica as efficient solid acid catalyst for esterification of oleic acid [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(48): 26767–26775.
- [15] Zuo D, Lane J, Culy D, *et al.* Sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15 catalysts for biodiesel production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 342–350.
- [16] Tang X, Niu S. Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 69: 187–195.
- [17] 李天津. 含氯煤基固体酸的制备及其纤维素水解的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [18] 蔡蓓. 氯功能化碳基固体酸的制备及其水解纤维素的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [19] Shen S, Cao B, Wang C, *et al.* Preparation of a novel carbon-based solid acid from cocarbonized starch and polyvinyl chloride for cellulose hydrolysis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 473: 70–74.
- [20] Luo Y, Li B, Wang W, *et al.* Hypercrosslinked aromatic heterocyclic microporous polymers: A new class of highly selective CO₂ capturing materials [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(42): 5703–5707.
- [21] 谭良骁. 形貌可控超交联微孔聚合物的合成及应用 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [22] Zhang M, Wu M, Liu Q, *et al.* Graphene oxide mediated cellulose-derived carbon as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 543: 218–224.
- [23] Sukanuma S, Nakajima K, Kitano M, *et al.* Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(38): 12787–12793.
- [24] Kitano M, Yamaguchi D, Sukanuma S, *et al.* Adsorption-enhanced hydrolysis of β -1, 4-glucan on graphene-based amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups [J]. *Langmuir*, 2009, 25(9): 5068–5075.
- [25] Chung P W, Charnot A, Gazit O M, *et al.* Glucan adsorption on mesoporous carbon nanoparticles; Effect of chain length and internal surface [J]. *Langmuir*, 2012, 28(43): 15222–15232.
- [26] Yabushita M, Techikawara K, Kobayashi H, *et al.* Zeolite-templated carbon catalysts for adsorption and hydrolysis of cellulose-derived long-chain glucans; Effect of post-synthetic surface functionalization [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(12): 6844–6851.
- [27] Foo G S, Van P A H, Krötschel D, *et al.* Hydrolysis of cellobiose over selective and stable sulfonated activated carbon catalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(9): 1934–1942.
- [28] Foo G S, Sievers C. Synergistic effect between defect sites and functional groups on the hydrolysis of cellulose over activated carbon [J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(3): 534–543.
- [29] Yabushita M, Kobayashi H, Hasegawa J Y, *et al.* Entropically favored adsorption of cellulosic molecules onto carbon materials through hydrophobic functionalities [J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(5): 1443–1450.
- [30] Kobayashi H, Yabushita M, Komanoya T, *et al.* High-yielding one-pot synthesis of glucose from cellulose using simple activated carbons and trace hydrochloric acid [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(4): 581–587. ■
- (上接第 127 页)
- [10] 王行政, 孙泽勇, 陈东. 微流控技术制备液滴悬浮液的研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(9): 70–74.
- [11] 许健, 韩宇晴, 王杰, 等. 聚丙烯酸镁/丙烯酸钠双交联水凝胶的制备及性能研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(4): 98–102.
- [12] Duncanson W J, Lin T, Abate A R, *et al.* Microfluidic synthesis of advanced microparticles for encapsulation and controlled release [J]. *Lab on A Chip*, 2012, 12(12): 2135–2145.
- [13] 蔡诗轩. 基于 3D 打印微流控技术制备海藻酸钙微纳米凝胶及其载药应用 [D]. 西安: 西安电子科技大学, 2019.
- [14] 魏珊珊. 基于微流控技术的双网络水凝胶三维打印及应用探索 [D]. 深圳: 深圳大学, 2018.
- [15] 郑焯元, 朱成成, 吴松挺, 等. 基于微流控的海藻酸钙空心纤维的制备及其在细胞培养中的应用 [J]. *材料导报*, 2018, 32: 168–170.
- [16] 郑焯元. 海藻酸钠水凝胶空心纤维的可控制备及其应用 [D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [17] Lee B R, Lee K H, Kang E, *et al.* Microfluidic wet spinning of chitosan-alginate microfibers and encapsulation of HepG2 cells in fibers [J]. *Biomicrofluidics*, 2011, 5(2): 022208.
- [18] Oh J, Kim K, Won S W, *et al.* Microfluidic fabrication of cell adhesive chitosan microtubes [J]. *Biomedical Microdevices*. 2013, 15(3): 465–472.
- [19] 徐梦洁, 张秀梅, 胡银春, 等. 双交联聚乙烯醇/海藻酸钠水凝胶的制备与表征 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(4): 55–60. ■