

简易微孔装置中微液滴形成过程的 调控规律研究

刘 吕¹, 潘大伟^{1,2*}, 汪 伟^{1,2}, 褚良银^{1,2}

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065;

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:设计构建了一种简易微孔装置,利用高速摄像机实时观测微液滴构建过程中的相界面演变行为以阐明其形成机制,并研究了微孔到连续相液面之间的距离(L)以及分散相黏度(μ)对微液滴尺寸的定量影响规律。结果表明,体系总界面能的降低是微液滴形成的关键因素;微液滴尺寸与 L 呈线性关系,而与 μ 无关,并由此建立了微液滴尺寸的预测关联模型。此外,通过以聚乙二醇二丙烯酸酯水溶液为分散相产生单分散微液滴为模板合成了尺寸均一的功能聚合物微颗粒。

关键词:微液滴;微孔;界面能;两相流;微颗粒

中图分类号:TQ050

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0231-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.046

Study on regulation of microdroplet formation process in a simple device with a micropore

LIU Lv¹, PAN Da-wei^{1,2*}, WANG Wei^{1,2}, CHU Liang-Yin^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A simple microporous device is constructed to observe the evolution of the phase interface during the microdroplet construction process in real time by means of high-speed camera, and elucidate the formation mechanism. Meanwhile, the quantitative effects of the distance from the micropore to the continuous phase liquid surface (L) and the viscosity of the dispersed phase (μ) on the droplet size are investigated. Results show that the reduction in total interfacial energy of the system is the key factor for the formation of microdroplets, and the microdroplet size has linear relation to L but not to μ . As a consequence, a predictive correlation model for microdroplet size is developed. In addition, functional polymer microparticles with uniform size are synthesized by using aqueous polyethylene diacrylate as the dispersed phase to generate monodisperse microdroplets as a template.

Key words: microdroplets; micropore; interfacial energy; two-phase flow; microparticles

微液滴在微反应器^[1]、药物递送^[2]、生物技术^[3]、疾病预防^[4]、化学分析^[5]、细胞研究^[6]和功能材料合成^[7]等领域具有广阔的应用前景。微液滴的单分散性与尺寸等关键品质参数对其应用性能具有重要影响。然而,传统的微液滴制备方法如均质法^[8]、喷雾法^[9]等尚难实现对于其尺寸及均一性的精准控制。此外,传统制备方法往往需要借助高机械力,从而使得其制备过程的能量利用率较低,且多余能量均以热量的形式散失^[10-12]。微流控技术能够在微米或亚毫米限域空间内精确操控微尺度多相流体的流动行为,为微液滴的可控构建提供了一种崭新的技术平台^[1,13]。然而,用于微液滴构建的微

流控装置通常需要经验丰富的技术人员来精心构建,并需要根据溶液体系对微流控装置进行微通道表面改性,且微液滴构建过程中其尺寸高度依赖连续相施加的剪切力从而导致其难以集成放大。因此,建立微液滴的简易可控制备技术对于扩展其应用领域具有重要意义。

近年来,研究人员开发了许多微液滴的简易可控制备技术。Chen等^[14]将尖端直径为10 μm 的玻璃微吸管与旋转电机相结合,成功制备了粒径范围为25~230 μm 的微液滴,且所得微液滴的变异系数低至2%,然而此法仅适用于密度大于水的油相体系,否则制备的微液滴将上浮并被玻璃微吸管击碎。

收稿日期:2023-03-06;修回日期:2023-06-22

基金项目:国家自然科学基金项目(21991101,21922809,22278274)

作者简介:刘吕(1998-),男,硕士研究生,研究方向为微流控技术与功能材料,liulv1998@163.com;潘大伟(1991-),男,博士,副研究员,硕士生导师,研究方向为微流控技术、多相流、传递过程强化,通讯联系人,daweipan@scu.edu.cn。

此外,该方法在微液滴直径的精准预测方面仍然存在问题。相比之下,Xu 等^[15]将毛细管与高频振动器连接而设计的简易、稳定的微液滴制备装置可以依据流量与振动频率,实现微液滴直径的精准预测。然而,该装置的振动特性同样限制了密度大于连续相流体的微液滴的制备。Li 等^[16]利用带有斜面的毛细管与流体泵相结合,解决了上述分散相密度必须大于连续相流体密度的问题,且实现了微液滴直径以及微液滴产生频率的预测,其不足之处在于制备微液滴过程中分散相流速必须低于 4 000 nL/min,且 1 台流体泵只能同时驱动 1 根毛细管产生微液滴,极大地限制了微液滴的产率。

为此,笔者设计构建了一种简易微孔装置,利用高速摄影仪实时观察微孔装置中微液滴构建过程,相界面演变行为以分析其形成机制,同时定量研究了微孔到液面之间的距离以及分散相黏度对微液滴尺寸的影响规律,并由此建立了微液滴尺寸的预测关联模型。此外,以该微孔装置构建的微液滴为模板合成了尺寸均一的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)微颗粒。

1 实验部分

1.1 试剂、材料与仪器

海藻酸钠(NaAlg,分析纯)、亚甲基蓝(纯度>98.5%)、无水乙醇(分析纯),成都市科隆化学有限公司生产;十四烷、2-羟基-2-甲基苯丙酮(HMPP),均为分析纯,阿拉丁试剂公司生产;PEGDA($M_n = 575$,纯度 98%),Sigma-Aldrich 公司生产;聚异丁烯基丁二酰亚胺(T154),分析纯,博宇工程塑化公司生产;纽影(疏水改性材料),特瑞奇(深圳)科技有限公司生产;去离子水(电阻率>18.2 M Ω),源自 Millipore Elix-10 纯水系统(Millipore 公司生产)。以上试剂均直接使用。带微孔的不锈钢片,重庆碧涛激光设备有限公司生产;玻璃管,连云港国芸石英制品有限公司生产;5 min 环氧胶(AB 胶),美国 Devcon 公司生产。

工业光学显微镜(BX61 型)、体视显微镜(SZX16),日本奥林巴斯公司生产;多功能磁力搅拌器(DCG-C 型),巩义市英峪予华仪器厂生产;高速摄影仪(Phantom MIRO 3),美国 Vision research 公司生产;黏度计(DV2TLVCJ0),Brookfield 公司生产;紫外光灯(UVEC-4IIA 型),深圳蓝普里克科技有限公司生产;超声波清洗机(TCQ-250 型),北京医疗设备二厂生产;接触角测量仪(DSA25 型),德

国 KÜRSS 公司生产。

1.2 简易微孔装置的构建

简易微孔装置中微液滴的构建过程如图 1 所示。简易微孔装置包含了 1 根玻璃管、1 块带有微孔的不锈钢薄片(微孔直径为 40 μm)以及 1 个玻璃方缸。玻璃管与不锈钢薄片使用 AB 胶粘连,并待 AB 胶凝固后将玻璃管固定在角度可控的倾斜台面上。玻璃管内装有液位高度可调的分散相溶液,而玻璃方缸内盛装连续相溶液。为了调节微孔距离液面的初始位置,在距离微孔 1 mm 处加工刻度线,并调节液面浸润位置至不锈钢薄片的刻度线处,此时液面距离微孔 1 mm。同时,将玻璃缸置于升降台上,并通过调节升降台高度来调节微孔与液面之间的距离(L)。

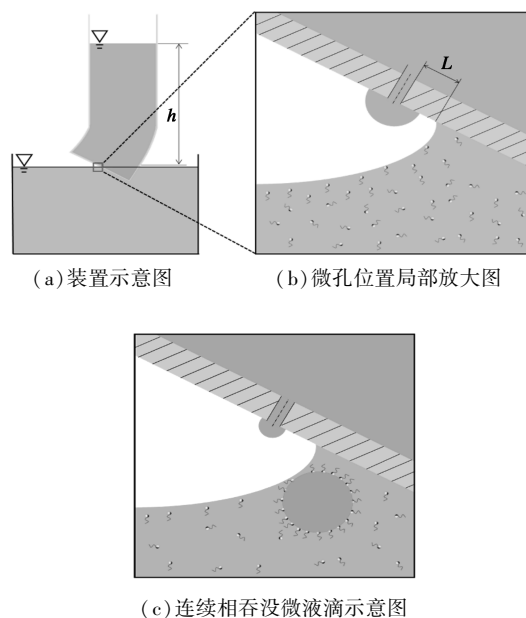


图 1 微孔装置中微液滴的形成过程示意图

1.3 不锈钢薄片的疏水改性处理及其性能测试

为保证不锈钢薄片上微孔结构的完整性,采用激光打孔法在不锈钢薄片上加工微孔,且微孔的光学图片如图 2(a)和图 2(b)所示。激光打孔方法能够在不锈钢薄片上留下结构完整且轮廓清晰的微孔,从而保障了微液滴的稳定构建。此外,不锈钢薄片的润湿特性对微液滴的构建具有重要影响。未经处理的不锈钢薄片的接触角为 72.4°,如图 2(c)所示,表明未经处理的不锈钢薄片在一定程度上更亲水,从而导致分散相水溶液会浸润在微孔表面,不利于微液滴的连续产生。为此,利用纽影(一种疏水改性材料)喷涂不锈钢薄片,待其干燥后,将纯水滴到处理后的不锈钢薄片上,测量疏水处理后不锈钢

薄片的水接触角,结果如图2(d)所示。由图2(d)可知,改性处理后的不锈钢薄片的接触角为 94.2° , 相较原来增加了 21.8° ,表明其亲水性能大幅降低。因此,当分散相水溶液流经微孔时,其在微孔表面的浸润性能降低,从而有利于微液滴的连续产生。

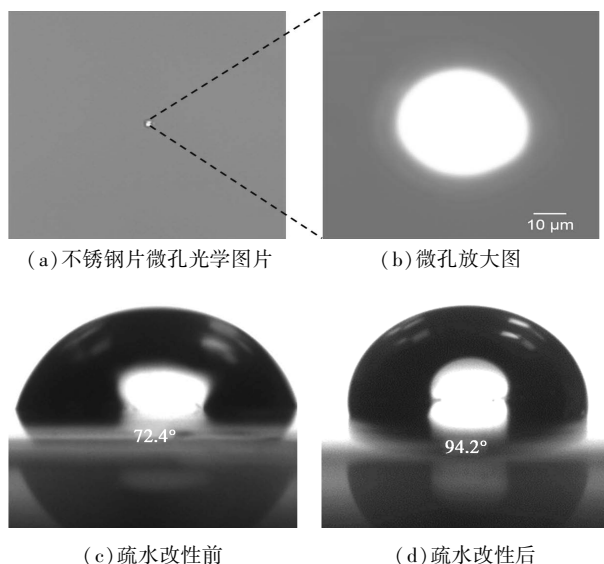


图2 微孔光学图片及不锈钢薄片水接触角测试结果

1.4 微液滴的构建

在实验中,向十四烷中加入8%的T154作为连续相溶液,以纯水为分散相溶液。在微液滴的构建过程中,首先调节微孔至连续相液面的距离,而后向玻璃管中加入分散相溶液,并使其液位高度达到40 cm。分散相首先在重力的作用下经微孔向下流出并形成颈部。而后随着分散相体积在微孔处不断累积,其相界面将与连续相溶液接触,并在界面能的作用下发生颈部断裂形成微液滴。利用高速摄像机记录微液滴形成过程中的相界面演变行为以研究微液滴构建机制;利用光学显微镜观察微液滴的形貌并测量其粒径。同时,利用式(1)计算特定工况下微液滴的偏差系数 CV 值,以评估其单分散性。此外,通过改变升降台高度以调节微孔至连续相液面高度的距离;通过向分散相溶液中加入不同质量分数的海藻酸钠以调节分散相的黏度(μ),其参数变化范围如表1所示。

$$CV = \left\{ \left[\sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D}_n)^2 / (N - 1) \right]^{1/2} / \bar{D}_n \right\} \times 100\% \quad (1)$$

式中: D_i 为第 i 个样品的直径, μm ; \bar{D}_n 为样品平均直径, μm ; N 为样品总数。通常来说,当样本的 CV 值小于5%时,其具有良好的单分散性。

表1 微液滴构建过程中各参数调控范围

调控参数	调控范围
$L/\mu\text{m}$	200~2200
$\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	1.01~3389

1.5 PEGDA 微颗粒的制备

为了利用模板合成法制备微颗粒,向十四烷中加入8%的T154作为连续相溶液,向纯水中加入50%的单体PEGDA和10%的光引发剂HMPP作为分散相溶液。在上方液位高度 $h=40\text{ cm}$ 、 $L=400\ \mu\text{m}$ 的条件下制备得到PEGDA微液滴,并将所得到的微液滴在紫外光下照射3 s后聚合得到PEGDA微颗粒。利用光学显微镜观察微颗粒的表面形貌并测量其粒径。同时,利用式(1)评估微颗粒的单分散性。

2 结果与讨论

2.1 简易微孔装置中微液滴的形成过程

简易微孔装置中微液滴的形成过程如图3所示。分散相首先在重力作用下经微孔向下流出并形成初始液滴,而后随着分散相的不断累积,其尺寸不断增加,并与连续相液面接触。一经接触,油相立即在水滴靠近空气侧外表面铺展开来以隔断水滴与空气相的接触,并导致体系总界面能降低。由此,分散相颈部将在界面能的作用下断裂以形成微液滴。微液滴的整个构建过程可分为2个阶段:一是重力控制阶段,主要由微孔至连续相液面高度决定;二是界面能控制阶段,主要由三相之间的界面张力决定。通常来说,当2个不互溶溶液相接触时,一个液相完全吞噬另一个液相仅由表面能的降低决定。液相B完全浸润液相A,其界面张力需满足公式(2)^[17-18]:

$$\gamma_{AC} > \gamma_{BC} + \gamma_{AB} \quad (2)$$

式中: γ_{ij} 是 i 相在 j 相中的界面张力。

在本实验中,各相的界面张力值如表2所示,并满足连续相吞噬分散相的判据(其中:A、W、O分别代表空气相、水相和油相)。因此,当分散相与连续相接触,其颈部将被连续相吞噬而断裂以形成微液滴。此外,由于不锈钢薄片的疏水亲油特性,向上铺展的油相同时会驱替靠近不锈钢薄片侧水滴与不锈钢薄片接触,此过程在毫秒级内完成后,微液滴将失去与空气相和分散相的接触,进而被连续相完整吞噬。当第1个微液滴被连续相吞噬后,第2个微液滴继续在微孔处形成,如此往复,即可实现微液滴的连续制备。当 $h=40\text{ cm}$ 、 $L=200\ \mu\text{m}$ 时,构建的微液

滴光学图片和粒径分布范围如图 4 所示。由图 4 可知,微液滴的平均粒径为 $190.37 \mu\text{m}$, CV 值仅为 0.6%,表明简易微孔装置制备的微液滴具有优异的单分散性能。

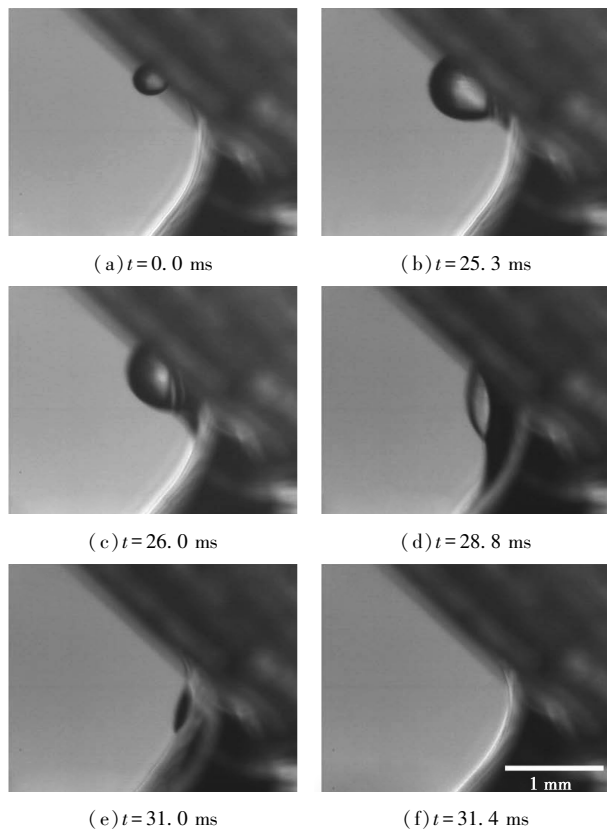


图 3 简易微孔装置中微液滴形成过程的实时序列图

表 2 A/W、A/O、W/O 间的界面张力值

$\gamma_{AW}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_{AO}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$\gamma_{OW}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
72.56	23.68	10.64

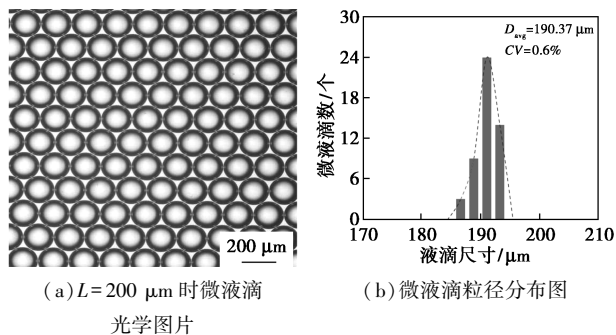


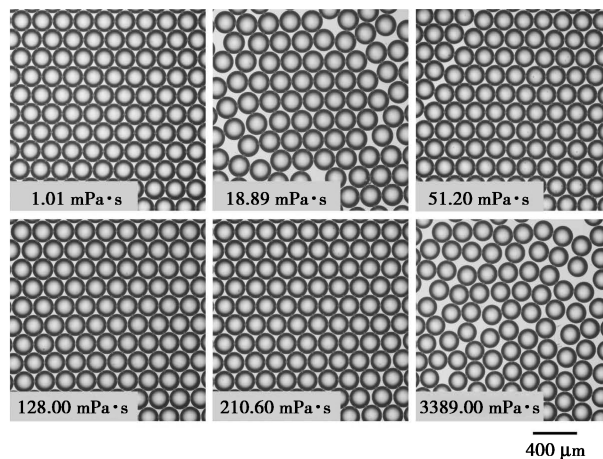
图 4 微液滴的光学显微照片及其粒径分布图

2.2 简易微孔装置中微液滴尺寸的调控规律

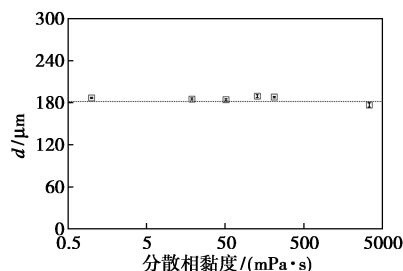
2.2.1 分散相黏度对微液滴尺寸的影响规律

当 $h=40 \text{ cm}$ 、 $L=200 \mu\text{m}$ 时,分散相黏度对微液滴尺寸的影响如图 5 所示。由图 5(a)可知,不同分

散相黏度下构建的微液滴均具有良好的单分散性能。此外,从图 5(b)中可以看出,随着分散相黏度的不断增加,即使相差 3 个数量级,微液滴尺寸仍然保持不变,其值为 $180 \mu\text{m}$,其原因在于简易微孔装置中微液滴构建的主要驱动力为三相之间的界面张力,而其并不随海藻酸黏度的变化而显著变化。该研究结果可为简易微孔装置拓展至高黏体系(黏度 $>1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)提供实验基础。



(a) 不同黏度条件下的微液滴光学图片



(b) 分散相黏度对微液滴尺寸的影响规律

图 5 分散相黏度对微液滴形成的影响

2.2.2 L 值对微液滴尺寸的影响

L 值对微液滴尺寸的影响如图 6 所示。由图 6 可知,随着 L 值的增加,微液滴的尺寸不断增加,且具有线性关系,其原因在于随着 L 值的增加,分散相接触连续相液面的行进距离增加,进而导致颈部断裂前累积的分散相体积增加。为实现微液滴尺寸的

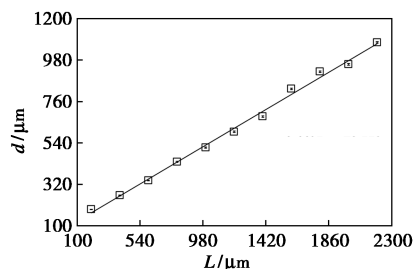


图 6 L 值对微液滴尺寸的影响

定量预测,建立了微液滴尺寸的调控模型:

$$d = 0.4495L + 78.556 \quad (3)$$

式中: d 和 L 分别为微液滴尺寸和微孔至连续相液面的高度, μm 。根据该预测模型,通过调控 L 值,可实现尺寸范围为180~1 000 μm 微液滴的可控制备。

2.3 PEGDA 微颗粒的制备

当 $h=40\text{ cm}$ 、 $L=400\ \mu\text{m}$ 时,以PEGDA水溶液为分散相构建的微液滴光学图片与粒径分布分别如图7(a)和图7(b)所示。由图7(a)和图7(b)可知,该工况条件下制备的微液滴平均尺寸为278.78 μm ,且CV值仅为0.76%,表明不同的物性体系下,微液滴尺寸仍符合尺寸预测模型,且单分散性能优异。以PEGDA微液滴为模板,利用紫外聚合可制备PEGDA微颗粒,其光学图片和粒径分布分别如图7(c)和7(d)所示。从图7(c)和7(d)中可以看出,聚合后微颗粒平均粒径为270.03 μm ,其原因在于PEGDA微液滴在紫外光的照射下发生自由基聚合反应,缩短了分子间的间距,进而导致微颗粒尺寸略小于微液滴尺寸。此外,PEGDA微颗粒的CV值仅为0.56%,表明模板合成的功能微颗粒仍具有良好的单分散性。

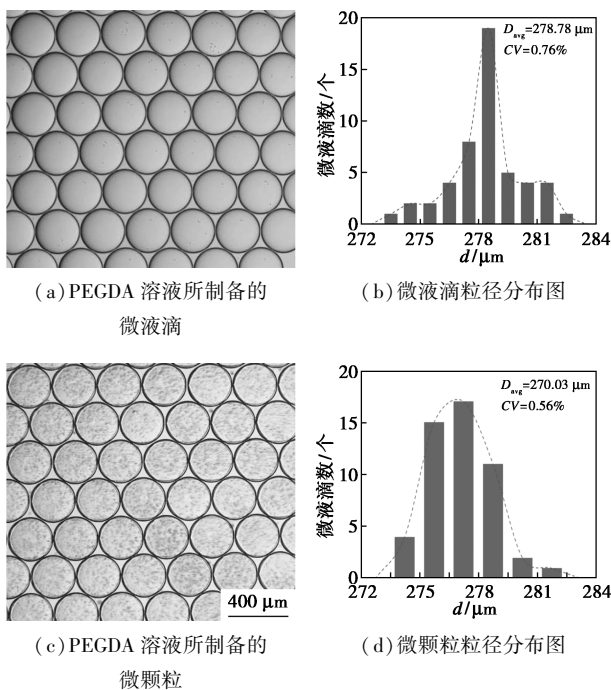


图7 PEGDA微液滴与PEGDA微颗粒的光学图及尺寸分布图

3 结论

为解决现有液滴微流控技术制备微液滴过程中面临的微流控装置制作繁琐且过程调控复杂等难

题,设计了一种简易微孔装置以构建微液滴,并系统研究了微液滴构建过程中的调控规律。研究结果表明,微液滴的构建过程主要可分为2个阶段:一是重力控制阶段,主要由 L 值决定;二是界面能控制阶段,主要由三相体系之间的界面张力决定。微液滴的尺寸与 L 值具有线性关系,且分散相黏度对其的影响可忽略,并由此建立了微液滴尺寸的预测关联模型。根据此模型,通过调控 L 值可实现粒径范围为180~1 000 μm 微液滴的可控制备。此外,以该微孔装置产生的微液滴为模板,成功制备了尺寸均一的PEGDA微颗粒。该研究为微液滴的简易可控制备提供了一种新策略,并在微化工、功能材料制备等领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Teh S Y, Lin R, Hung L H, *et al.* Droplet microfluidics [J]. *Lab Chip*, 2008, 8(2): 198-220.
- [2] Belder D. Microfluidics with droplets [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2005, 44(23): 3521-3522.
- [3] Cunha A G, Mougel J B, Cathal B, *et al.* Preparation of double Pickering emulsions stabilized by chemically tailored nanocelluloses [J]. *Langmuir*, 2014, 30(31): 9327-9335.
- [4] Williams M, Warren N J, Fielding L A, *et al.* Preparation of double emulsions using hybrid polymer/silica particles: New pickering emulsifiers with adjustable surface wettability [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(23): 20919-20927.
- [5] Ohno K, Tachikawa K, Manz A. Microfluidics: Applications for analytical purposes in chemistry and biochemistry [J]. *Electrophoresis*, 2008, 29(22): 4443-4453.
- [6] Vincent M E, Liu W, Haney E B, *et al.* Microfluidic stochastic confinement enhances analysis of rare cells by isolating cells and creating high density environments for control of diffusible signals [J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(3): 974-984.
- [7] Zhang Y, Wang W, Chu L Y, *et al.* Microfluidic fabrication of hydrogel microparticles with MOF-armoured multi-enzymes for cascade biocatalytic reactions [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2022, 7(2): 275-283.
- [8] Juliane F A D, Jeremie L. Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2000, 1: 127-134.
- [9] Jaworek A, Spnczuk A, Czech T, *et al.* Corona discharge in electro-spraying [J]. *Journal of Electrostatics*, 2014, 72(2): 166-178.
- [10] Charcosset C, Limayem I, Fessi H. The membrane emulsification process—A review [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2004, 79(3): 209-218.
- [11] Saito M, Yin L J, Kobayashi I, *et al.* Comparison of stability of bovine serum albumin-stabilized emulsions prepared by microchannel emulsification and homogenization [J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(7): 1020-1028.

(下转第239页)

HEC后,凝胶体的自由膨胀率随着冻融循环次数的增加而增加,且均高于对照组。循环9次后凝胶体的自由膨胀率更是高达110.76%,相比冻融循环1次后的自由膨胀率高了47.75%,比未加入HEC时高了49.18%。表明加入HEC后可以提高凝胶体在寒冷环境下的耐受性。这是由于,当固化物冻结时内部的水由液态变为固态,体积增大,从而导致空间网状的高分子结构受到挤压、楔劈等作用,而当附近有水源补给时,固化物会继续吸水冻结,由于加入HEC而形成的立体交联结构也因此造成孔隙间隔变大,膨胀率增加,且加入适量HEC能缓解内部压力引起的应力集中,从而增强凝胶体抗冻破坏能力。有利于注浆材料在实际工程中的应用并且在低温情况下也保持较高的弹性,可以很好地适应寒冷地区的温度。

2.6 HEC质量分数对固砂体抗压强度的影响

在 $\Phi 40\text{ mm}\times h 100\text{ mm}$ 圆柱形模具中装入标准砂制作成固砂体,在测定抗压强度之前将形成的固砂体用保鲜膜包裹养护,并在拆模后4 h内完成抗压强度的测定。实验试件为每组3个样品。最终得各实验样品的抗压强度如图5所示。

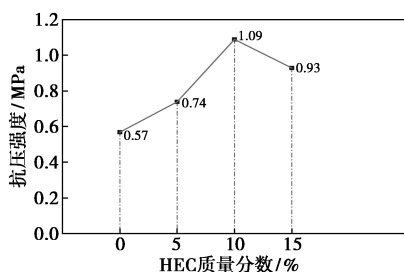


图5 固砂体的抗压强度

由图5可知,丙烯酸镁固砂体的抗压强度为0.57 MPa,加入HEC后,固砂体的抗压强度先增加后减小,最大值可达1.09 MPa,随着HEC质量分数的增加,抗压强度降低到0.93 MPa,但仍比未加入HEC的固砂体的抗压强度大。这是由于HEC具有引气作用,可以增大凝胶体体积,结构越疏松,强度

越低。但加入5%~15% HEC固砂体的抗压强度均超过JCT 2037—2010《丙烯酸盐灌浆材料》标准中要求的最低值0.2 MPa,因此,该固砂体具有很好的抗压强度,可以用于加固软土地基,增强土体强度。

3 结论

(1)加入2%、5%、10%、15% HEC后,可以大大缩短丙烯酸镁溶液的固化时间,HEC的质量分数越大,固化时间越短,固化时间在30~44 s范围内变动,均低于对照组65 s的固化时间。

(2)样品经过20 d的自然风干,加入HEC均可降低凝胶体的失水收缩率。

(3)经历不同次数的干湿循环和冻融循环后,相较于空白对照组,加入HEC的自由膨胀率更高,并且随着干湿循环和冻融循环次数的增加,自由膨胀率也逐渐增大。

(4)加入HEC后的固砂体抗压强度呈现先增大后减小的趋势,且总体抗压强度大于空白对照组。

参考文献

- [1] 张健,魏涛,韩炜,等.CW520 丙烯酸盐灌浆材料交联剂合成及其浆液性能研究[J].长江学院报,2012,29(2):55-59.
- [2] 何巍,谭日升,何跃峰.AC-II 丙烯酸盐灌浆液的研究和应用[J].中国建筑防水,2009,(4):25-29.
- [3] 魏涛,邵晓妹,张健.水利行业化学灌浆技术最新研究及应用[J].长江科学院院报,2014,31(2):77-81.
- [4] 王罡,程少振,安小诗,等.丙烯酸盐注浆材料固化物失水收缩特性试验研究[J].中国建防水,2020,(2):4-9.
- [5] William C J.Performance of acrylate polymer grouting[C]//Proc of the ASCE Specialty Confrence on Grouting in Geotechnical Engineering.Restone:ASCE,1982:721-730.
- [6] 李宇杰,廖晓东,安小诗,等.丙烯酸盐注浆材料固化物吸水膨胀特性试验研究[J].施工技术,2020,49(21):32-35.
- [7] 郑坤,牛力,刘玉鹏,等.高力学强度羟乙基 HEC/聚丙烯酸复合水凝胶的制备[J].林产化学与工业,2018,38(3):41-47.
- [8] 廖晓东.丙烯酸盐注浆材料堵漏特性试验研究[D].北京:北京交通大学,2019.
- [9] 孔炎炎.壳聚糖交联聚马来酸酐高吸水树脂的制备[D].青岛:青岛科技大学,2012.■
- [10] 廖晓东,王力,刘玉鹏,等.高力学强度羟乙基 HEC/聚丙烯酸复合水凝胶的制备[J].林产化学与工业,2018,38(3):41-47.
- [11] 廖晓东,王力,刘玉鹏,等.高力学强度羟乙基 HEC/聚丙烯酸复合水凝胶的制备[J].林产化学与工业,2018,38(3):41-47.
- [12] Van Dijke K C,Schröen K, Van Der Padt A, et al.EDGE emulsification for food-grade dispersions[J].Journal of Food Engineering, 2010,97(3):348-354.
- [13] Joanict M,Ajdari A.Droplet control for microfluidics[J].Science, 2005,309(5736):887-888.
- [14] Chen Z,Fu Y,Zhang F, et al.Spining micropipette liquid emulsion generator for single cell whole genome amplification[J].Lab Chip, 2016,16(23):4512-4516.
- [15] Xu P,Zheng X,Tao Y, et al.Cross-interface emulsification for generating size-tunable droplets[J].Anal Chem,2016,88(6):3171-3177.
- [16] Li H T,Wang H F,Wang Y, et al.A minimalist approach for generating picoliter to nanoliter droplets based on an asymmetrical beveled capillary and its application in digital PCR assay[J].Talanta,2020,217:120997.
- [17] Guzowski J,Korczyk P M,Jakiel A S, et al.The structure and stability of multiple micro-droplets[J].Soft Matter,2012,8(27):7269-7278.
- [18] Pannacci N,Bruus H,Bartolo D, et al.Equilibrium and nonequilibrium states in microfluidic double emulsions[J].Phys Rev Lett, 2008,101(16):164502.■

(上接第235页)