

聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片的制备

郭松¹, 孙一思², 杨维成^{1,4}, 施惠娟^{2*}, 马海燕³, 罗勇^{4,5*}

[1. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062; 2. 上海市生物医药技术研究院, 国家卫生健康委员会计划生育药具重点实验室, 上海 200032; 3. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 金属有机化学实验室, 上海 200237; 4. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062; 5. 上海华谊(集团)公司, 上海 200040]

摘要: 环辛二烯与双环戊二烯通过开环易位聚合制得了聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)共聚物。当环戊二烯与环辛二烯的质量比为 1:1 时, 制得的弹性共聚物的力学性能接近于聚二甲基硅氧烷(PDMS), 可通过模塑成型工艺实现高精度的微尺寸结构成型。利用聚双环戊二烯半固化凝胶的反应特性, 仅需升温至 80 °C 并恒温 20 min, 即可实现共聚物与聚双环戊二烯基底之间的稳定键合。聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片加工全流程耗时 <1 h。此外, 共聚物微流控芯片可通过类似于 PDMS 的连接方式, 实现简单、高效的密封连接。利用共聚物微流控芯片制得单分散的微液滴, 控制连续相的流速即可实现微液滴尺寸的调变。

关键词: 聚双环戊二烯共聚物; 环辛二烯; 弹性体; 微流控芯片; 单分散液滴; 功能材料

中图分类号: TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)05-1000-06

Preparation of poly(dicyclopentadiene-co-cyclooctadiene) microfluidic chips

GUO Song¹, SUN Yisi², YANG Weicheng^{1,4}, SHI Huijuan^{2*}, MA Haiyan³, LUO Yong^{4,5*}

[1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China; 2. NHC Key Lab of Reproduction Regulation, Shanghai Institute for Biomedical and Pharmaceutical Technologies, Shanghai 200032, China; 3. Laboratory of Organometallic Chemistry, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 4. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis Materials, Shanghai 200062, China; 5. Shanghai Huayi (Group) Company, Shanghai 200040, China]

Abstract: Poly(dicyclopentadiene-co-cyclooctadiene) copolymers were prepared from ring opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene (DCPD) with cyclooctadiene (COD). The copolymer obtained with a mass ratio of DCPD to COD of 1:1 showed similar elastomeric properties as polydimethylsiloxane (PDMS) and excellent replication fidelity at microscale. Based on the polymerization activity of semi-cured gel, the stable bonding between copolymer and PDCPD could be achieved *via* baking at 80 °C for 20 min. And it took less than 1 h to finish the machining process of poly(dicyclopentadiene-co-cyclooctadiene) microfluidic chip. Furthermore, the chip fabricated by the copolymer could be connected in a simple, effective manner similar to that of PDMS. Monodispersed droplets were obtained using copolymer microfluidic chip and the size of the microdroplets could be tuned *via* changing the flow rate of continuous phase.

Key words: polydicyclopentadiene copolymers; cyclooctadiene; elastomers; microfluidic chips; monodispersed droplets; functional materials

收稿日期: 2022-10-23; 定用日期: 2022-11-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220972

基金项目: 上海市科委自然科学基金(21ZR1480700); 上海市浦江人才项目(21PJ1421000); 国家卫生健康委员会计划生育药具重点实验室创新能力专项资助(CX2022-06)

作者简介: 郭松(1987—), 男, 博士, E-mail: gssrici@163.com。联系人: 施惠娟(1967—), 女, 研究员, E-mail: shihuijuan2011@163.com; 罗勇(1974—), 男, 教授级高工, E-mail: real-luoyong@hotmail.com。

微流控芯片的微尺寸通道结构赋予了其显著的应用优势, 因此, 关于微流控芯片在分离、生化分析和微反应器等领域的应用研究越来越多^[1-6]。为此, 研究人员开发出不同的微流控芯片加工技术以满足其在产业化和实验室的应用需求^[7-10]。微流控芯片设计和制造的关键是提高加工方法的效率以及选择合适的材料作为芯片基底原料。目前, 制备微流控芯片的原料有玻璃、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、热塑性聚合物和热固性聚合物^[11-13]。在实际应用过程中, 需要根据应用环境所需要的操作条件(如压力、温度、溶剂耐受性等)、检测方法、芯片构造的复杂程度和成本等因素选择合适的材料来制作微流控芯片^[14-16]。

目前, 应用最广泛的是通过软光刻法加工的 PDMS 微流控芯片^[7]。软光刻法具有简单、精准和高效等优点, 但 PDMS 芯片存在不耐受有机溶剂溶胀的问题。此外, 由于 PDMS 原料黏度很高, 成型前需要先经过负压脱气过程来除去原料中的小气泡, 耗时 0.5~2.0 h, 导致 PDMS 芯片的制作周期较长。另外, PDMS 的固化速度较慢, 通常需要在 65~70 °C 下恒温过夜, 确保树脂充分固化。这些问题在很大程度上限制了 PDMS 芯片的推广应用^[17]。

近年来, 研究人员致力于寻找其他材料替代 PDMS 用于微流控芯片的加工制造^[18-23]。FIORINI 等^[18]提出以热固性聚酯替代 PDMS 制备微流控芯片, 制得了表面性质稳定的硬质芯片。KUO 等^[19]以光固化聚氨基甲基丙烯酸酯为原料, 通过光引发快速成型制备微流控芯片。虽然这些材料的力学性能和化学稳定性显著优于 PDMS, 但是相比于加工 PDMS 芯片所用的软光刻法, 这些新材料微流控芯片的加工方法比较繁琐, 不利于推广应用。因此, 有必要寻找一种新材料, 既能够克服 PDMS 的性能缺陷, 又能够通过类似于软光刻的方法实现芯片的加工制造。

聚双环戊二烯(PDCPD)是一类新型高性能热固性工程树脂, 它是由单体双环戊二烯(DCPD)经过金属卡宾催化开环易位聚合(ROMP)而成^[24]。PDCPD 具有高强度、耐腐蚀和生产成本可控的优点, 目前已在汽车工业、组织工程和自修复材料等领域得到广泛应用^[25-29]。聚合成型后的 PDCPD 是刚性树脂, 其性质与弹性 PDMS 存在显著差异, 难以用于微流控芯片的加工。DEAN 等^[30]报道了一种新的 PDCPD 共聚物的合成路线, 以 DCPD 和环辛二烯(COD)作为共聚单体, 经 Grubbs 催化剂热引发聚合反应得到了具有弹性体性质的共聚物。胡贵宝等^[31]考察了 PDCPD 对于多种有机溶剂的耐受性, 结果显示, PDCPD 具有优异的溶剂耐受性, 能够克

服 PDMS 的性能缺陷。因此, PDCPD 有望用于微流控芯片的制造, 并作为 PDMS 的替代方案之一。

本文在前期工作基础上^[31-33], 开展 DCPD 与 COD 的共聚反应研究, 并利用聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)[P(DCPD-co-COD)] 的回弹性, 将其应用于高精度微尺寸微流控芯片的制作。该法的整体流程类似于 PDMS 芯片的软光刻法, 并利用 PDCPD 凝胶的化学活性, 开发适用于该体系的芯片键合技术, 实现芯片各组件之间的稳定键合。此外, 为了验证聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片在液滴微流控技术上的应用可行性, 以去离子水和正十六烷分别作为分散相和连续相, 考察微流控芯片中单分散液滴的制备和尺寸调控。以期得到制备方法简单、成型精度高、加工周期短的微流控芯片, 为液滴微流控技术的应用研究提供新的方案。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

DCPD (质量分数为 98%)、Grubbs 2 代催化剂(简称 Grubbs 催化剂, 工业级), 上海化工研究院有限公司; 三丁基亚磷酸酯(TBP)、COD、正十六烷、Span 80, 化学纯, 上海阿拉丁试剂有限公司。

TYD01-01 注射泵, 保定雷弗流体科技有限公司; BX53M 台式光学显微镜, 日本奥林巴斯公司; Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; LD-J 邵氏 A 硬度计, 上海伦捷机电仪表有限公司; Merlin Compact 场发射扫描电子显微镜, 德国蔡司公司; CMT6104 微机控制电子万能试验机, 河北承德市金建检测仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 微流控芯片的制造

聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片的制备过程与 PDMS 芯片类似^[7], 聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片的制备过程示意图如图 1 所示。

聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片具体制作步骤如下: (1) 首先配制 DCPD 与 COD 混合料液, 其中 $m(\text{DCPD}+\text{COD}) : m(\text{Grubbs 催化剂}) : m(\text{TBP})=2500 : 1 : 75$, 室温下料液混合均匀后直接倒入模具中(根据模具大小来确定混合料液量, 共聚物所用模具需 16 g, 凝胶基底所用模具需 8 g), 所用模具是通过光刻技术加工成型的 SU-8 硅片模具; (2) 将 DCPD 与 COD 混合料液倒入模具后在 80 °C 下恒温 20 min, 在此过程中混合料液会转变成弹性共聚物, 然后将弹性共聚物脱模, 利用打孔器在进出口处开孔得到表面带有微结构的共聚物盖板; 将 $m(\text{DCPD}) : m(\text{COD})$ 分别为 3 : 2、1 : 1、2 : 3 制备的

样品标记为 P(DCPD-*co*-COD)-1~3; (3) 制作凝胶基底, 制作过程类似于步骤 (1), 首先配制 DCPD 料液, 其中 $m(\text{DCPD}) : m(\text{Grubbs 催化剂}) : m(\text{TBP}) = 2500 : 1 : 75$, 将料液倒入模具后在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温 15 min 得到凝胶基底; (4) 将凝胶基底与共聚物盖板贴合后, 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温 20 min 完成键合, 得到 P(DCPD-*co*-COD) 微流控芯片。实验中, 由于 DCPD 料液黏度约 $0.025\sim 0.030\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ^[32], 因此, 可直接用滴管除去料液灌入模具后形成的少量气泡, 然后将模具直接放入恒温烘箱中成型。另外, 步骤 (1) 和 (3) 可以同时进行, 以缩短制备周期。芯片的总制备时间 $< 1\text{ h}$, 显著提高了制备效率。

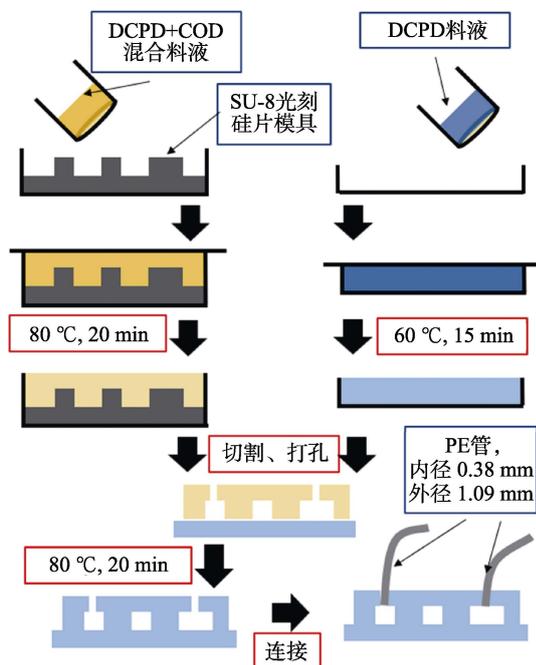


图 1 聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)微流控芯片制作过程示意图

Fig. 1 Scheme of the fabrication process of P(DCPD-*co*-COD) microfluidic chip and connecting

另外, 凝胶基底配方不变, 盖板 PCOD 的制备中单体只有 COD, PDCPD 的制备中单体只有 DCPD, 仅在混合料液配制中控制 $m(\text{DCPD 或 COD}) : m(\text{Grubbs 催化剂}) : m(\text{TBP}) = 2500 : 1 : 75$, 料液混合后 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温 20 min , 其他条件同上。

1.2.2 单分散液滴的制备

配制质量分数为 0.5% Span 80 的正十六烷溶液, 以其为连续相, 以去离子水为分散相。用 10 mL 塑料注射器各抽取 5 mL 分散相和连续相, 将注射器安装在注射泵上。在注射泵控制面板上设置流速, 其中分散相流速恒定为 $2\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$, 连续相流速设为 $5\sim 20\text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ 。通过注射泵将分散相和连续相注入聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)微流控芯片。芯片置于光学显微镜载物台上, 实时观察并拍摄图片。在芯片

的出口处收集得到的液滴, 并用光学显微镜观察测量液滴的尺寸, 计算得到液滴的平均尺寸和单分散度 (CV, %)。单分散度的计算公式如下:

$$\text{CV}/\% = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - d_m)^2}{n}}}{d_m} \times 100 \quad (1)$$

式中: n 表示测量的液滴总数; d_i 表示每个液滴尺寸的测量值, μm ; d_m 表示液滴的平均尺寸, μm 。

1.3 结构表征与性能测试

拉伸性能测试: 参照 GB/T 528—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》, 制作内部为哑铃结构的模具, 灌注树脂制作成标准样条。用微机控制电子万能试验机在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行力学性能测试, 初始阶段拉伸速率为 $0.1\text{ mm}/\text{min}$, 1 min 后切换至 $50\text{ mm}/\text{min}$, 拉伸至试样断裂, 每种试样进行 5 组平行测试, 结果取平均值。

FTIR 测试: 参照图 1 中 PDCPD 凝胶基底的制备方法, 混合料液灌注后, 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温 20 min , 制备得到厚度为 1 mm 的树脂平板; 然后将树脂平板裁剪成 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 大小的样条; 样条用傅里叶变换红外光谱仪进行全反射 (ATR) 测试, 采用 TGS (硫酸三甘氨酸酯) 检测器, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描 64 次。

邵氏硬度测试: 参照 1.2.1 节方法, 制作厚度为 6 mm 的样品, 置于邵氏 A 硬度计测试架上, 按下压杆后, 读取仪表上的数值, 即为样品的邵氏硬度。

SEM 测试: 样品用导电胶粘在载物台上, 通过场发射扫描电子显微镜表征其微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)的表征及性能

首先利用 FTIR 表征了不同 DCPD/COD 质量比制得的聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯), 结果如图 2 所示。可以看出, 共聚物谱图主要变化集中在 $3000\sim 3100$ 及 $1600\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 。 3004 cm^{-1} 处为链状烯烃结构上 $\text{C}=\text{H}$ 键的伸缩振动吸收峰, 3047 cm^{-1} 处为环烯烃结构上 $\text{C}=\text{H}$ 键的伸缩振动吸收峰。其中, 3004 cm^{-1} 的峰强度随着 COD 用量的增加而增强, 而 3047 cm^{-1} 的峰强度变化趋势则相反。 1617 cm^{-1} 处为环戊烯基团上 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收特征峰, 1645 cm^{-1} 处为烷烃链上 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰。同样地, 随着 COD 用量的提高, 1645 cm^{-1} 处峰强度增强, 1617 cm^{-1} 峰强度减弱。以上结果说明, 共聚物中存在大量的不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 键, 随着 COD 用量的增加, 聚合物中烷烃链上 $\text{C}=\text{C}$ 键含量增加, 并占据主导地位, 这与文献[30]报道结果一致。DCPD 开环聚合后会保留部

分环戊烯基团, 而 COD 开环聚合后环状烯烃结构会转变成链状烯烃, 因此, COD 用量的增加导致聚合物中链状烯烃结构的增加。

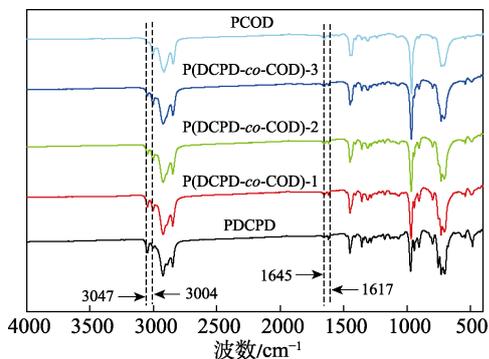


图 2 聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)样品的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of P(DCPD-co-COD) samples

接着, 考察了不同 DCPD/COD 质量比对共聚物力学性能的影响, 结果如表 1 所示。可以看出, 随着 COD 用量的增加, 共聚物的邵氏硬度和拉伸强度显著下降。与 DCPD 聚合形成的环状交联结构不同, COD 经过 ROMP 开环反应形成了长链状结构, 这种结构能够扭转并吸收冲击力, 显示出弹性体性质^[30]。但当链状结构含量过高时, 会降低聚合物网络的刚性和强度。当 $m(\text{DCPD}) : m(\text{COD}) = 1 : 1$ 时, 共聚物的邵氏硬度为 (45 ± 4) HA, 拉伸强度为 5.24 MPa, 其力学性能接近于 PDMS^[7]。

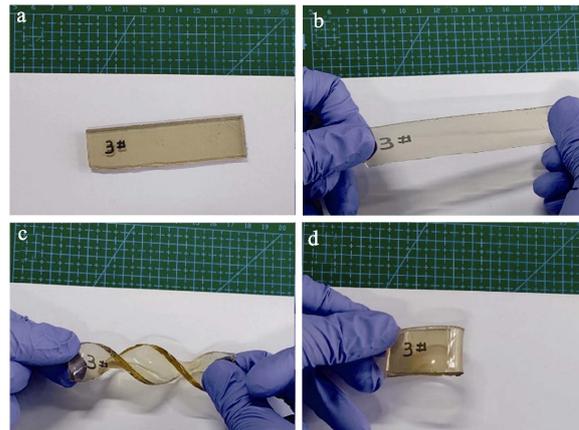
表 1 不同 DCPD/COD 质量比制得的聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)样品的性质

Table 1 Mechanical properties of P(DCPD-co-COD) samples synthesized with different mass ratios of DCPD/COD

$m(\text{DCPD}) : m(\text{COD})$	邵氏硬度/HA	拉伸强度/MPa
100 : 0	90±2	64.10
90 : 10	73±3	32.50
70 : 30	61±5	12.80
50 : 50	45±4	5.24
30 : 70	16±3	1.23
10 : 90	8±2	0.21
PDMS ^[12]	50	1.37

注: 共聚物的制备条件为 $m(\text{DCPD}+\text{COD}) : m(\text{Grubbs 催化剂}) : m(\text{TBP}) = 2500 : 1 : 75$ 、反应温度 80℃、反应时间 20 min。

进一步评估了共聚物样条的弹性性能, 共聚物样条制备条件为 $m(\text{DCPD}) : m(\text{COD}) : m(\text{Grubbs 催化剂}) : m(\text{TBP}) = 1250 : 1250 : 1 : 75$ 、反应温度 80℃、反应时间 20 min, 测试结果如图 3 所示。可以看出, 共聚物样条经过拉伸、扭转、折叠后依然可以恢复初始形状, 说明此条件下制备得到的共聚物回弹性较好, 适合用于微流控芯片的制备。



a—样条初始状态; b—样条拉伸后的状态; c—样条扭转后的状态; d—样条折叠后的状态

图 3 聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)回弹性测试
Fig. 3 Resilience test of P(DCPD-co-COD)

2.2 聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片的形貌分析

聚合物在微结构模具上的成型精度是微流控芯片制造的关键, 这是因为多数聚合物材料在加工成型过程中会发生剧烈收缩, 导致微结构尺寸发生明显变化, 从而影响后续微流控芯片的应用。聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)在 SU-8 硅片模具上成型后试样的微观形貌通过 SEM 进行表征, 结果如图 4 所示。所用 SU-8 模具的高度是 105 μm, 结构最窄处的宽度是 35 μm。如图 4 所示, 共聚物成型后形成微通道结构规整, 并未发生明显的倒塌变形。在最窄处(深宽比约为 3 : 1), 微通道结构依然保持了规整的形貌。通过对比硅片模具的 SEM 图可以发现, 共聚物的微通道结构与模具之间的尺寸误差可以忽略不计。结果表明, 聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)在 SU-8 模具上的成型精度较高, 适合用于制作微流控芯片。

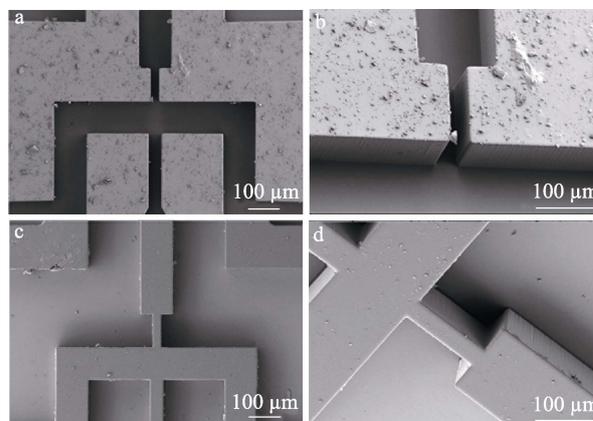


图 4 聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微结构盖板 (a、b) 以及 SU-8 硅片模具 (c、d) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of P(DCPD-co-COD) with microstructure (a, b) and SU-8 patterned silicon wafer (c, d)

键合是芯片封装成型的重要环节。PDMS 芯片的键合需要借助氧气等离子体对材料表面进行活化处理,生成活性 Si—O 键并发生交联,从而实现芯片的键合^[7]。该法只适用于 PDMS 和玻璃等硅基材料之间的键合,对于聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)而言,需要寻找其他的键合方法。

ROBERTSON 等^[34]报道了利用热引发前段聚合的方式实现了 PDCPD 的 3D 打印成型。他们首先制备了半固化的凝胶,然后通过热引发的方式,激活凝胶中残余的反应活性,最终凝胶整体完全聚合得到刚性的 PDCPD 三维结构制件,为合成聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)提供了思路。本文以半固化的 PDCPD 凝胶作为基底,通过升温后固化处理的方式,完成聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)微结构盖片与 PDCPD 凝胶基底之间的键合封装,键合后截面的 SEM 图如图 5 所示。可以看出,键合后的盖片与基底之间的界限清晰可见,但是局部放大图显示盖片与基底之间结合紧密,不存在明显的间隙。这是因为聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)微结构盖片中依然带有少量的环戊烯基团(图 2),将盖片与基片贴合后,基片中的活性组分在升温条件下与盖片表面带有的环戊烯基团继续交联反应,实现共价键键合,从而完成了盖片与基底之间的封装。

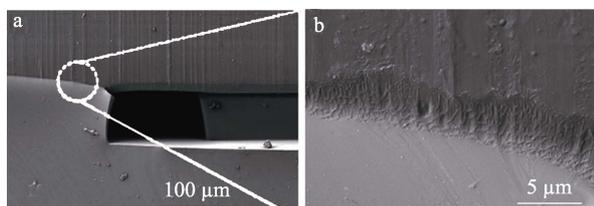


图 5 P(DCPD-*co*-COD)微流控芯片键合后的截面(a)和局部放大(b) SEM 图

Fig. 5 Cross section (a) and partial enlarged (b) SEM images of the bonding interface of P(DCPD-*co*-COD) microfluidic chip

综上,分别选择聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)和 PDCPD 凝胶作为盖板和基板,通过简单加热的方式就可以实现芯片的键合,芯片全流程制备时间<1 h,显著提高了芯片加工效率。

2.3 单分散液滴的制备

以单分散液滴成型能力为基础的液滴微流控技术是微流控技术应用研究中的主要方向之一。为了验证聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)微流控芯片在液滴微流控技术中的应用潜力,本文研究了聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)微流控芯片中单分散液滴的制备过程,实验装置照片如图 6 所示,芯片连接采用类似于 PDMS 芯片的连接方式。由于本文所用聚(双环戊二烯-*co*-环辛二烯)的力学性能接近于 PDMS,因此,

通过打孔器在芯片上开孔后,将 PE 管(内径 0.38 mm,外径 1.09 mm)直接插入进出口就可以完成芯片的密封连接,从而开展微液滴制备实验。

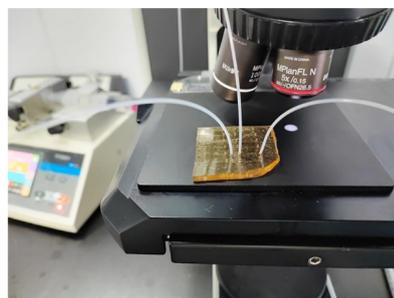
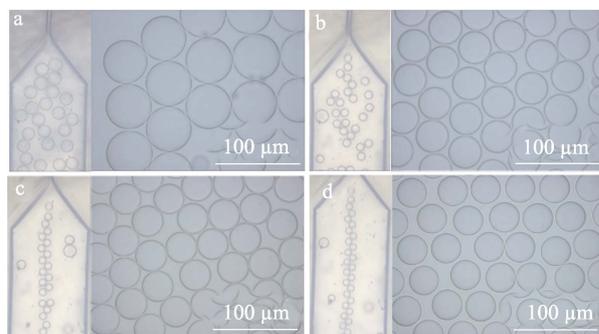


图 6 P(DCPD-*co*-COD)微流控芯片制备单分散液滴实验装置照片

Fig. 6 Image of experimental set-up of P(DCPD-*co*-COD) microfluidic chip

本文以去离子水作为分散相(水相)、正十六烷作为连续相(油相),油相中溶解了 Span 80(质量分数为 0.5%)作为表面活性剂,用于稳定油水界面,防止微液滴融合,图 7 为不同油相流速下微液滴的显微镜照片。

如图 7 所示,水相经过油相的剪切后分散成尺寸均匀的微液滴,随着油相流速的增加,微液滴的尺寸逐渐减小。经过测量计算后,得到微液滴的平均尺寸和 CV 列于表 2。



油相流速分别为 5 (a)、10 (b)、15 (c) 和 20 (d) $\mu\text{L}/\text{min}$, 水相流速均为 2 $\mu\text{L}/\text{min}$

图 7 不同油相流速下微液滴的显微镜照片

Fig. 7 Optical microscopy images of droplets prepared at different flow rates

表 2 不同油相流速下制备得到液滴的平均尺寸和 CV
Table 2 Average size and the CV of the microdroplets prepared via different flow rates of oil phase

油相与水相流速比	平均尺寸/ μm	CV/%
5 : 2	71.2	4.9
10 : 2	50.1	4.1
15 : 2	46.5	3.5
20 : 2	41.7	2.7

可以看出,液滴尺寸为41.7~71.2 μm , CV均 \leq 4.9%,说明液滴呈单分散性。结果表明,聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片能用于单分散微液滴的制备,可作为PDMS微流控芯片的替代方案之一。

本文将热固性树脂PDCPD引入微流控芯片的制造技术研究,利用PDCPD共聚物的回弹性和PDCPD凝胶的化学活性,开发了简单、高效的微流控芯片制造技术,并验证了微流控芯片制备单分散液滴的能力。

3 结论

(1)通过引入COD作为DCPD聚合的共聚单体,当COD与DCPD的质量比为1:1时,合成出具有弹性体性质的聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)共聚物。

(2)以SU-8硅片作为模具,验证了共聚物盖片微尺寸加工的高精度。利用半固化PDCPD凝胶的反应特性,完成共聚物芯片的键合,最终建立了聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片的加工技术。

(3)通过单分散液滴的制备验证了聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片的使用性能。在两相微流控体系中得到了单分散的微液滴,调节油相流速可以调变微液滴的尺寸大小。

本文所报道的聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片及制作工艺具有以下特点:工艺简单、成型精度高;耗时短,全工艺流程耗时 <1 h;键合方法简单高效;使用步骤简单。可见,聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片具有在部分应用领域替代现有PDMS芯片的潜力。在后续的研究中,作者将以液滴微流控技术为基础,开展聚(双环戊二烯-co-环辛二烯)微流控芯片的应用研究。

参考文献:

- [1] SALAFI T, ZEMING K K, ZHANG Y. Advancements in microfluidics for nanoparticle separation[J]. *Lab Chip*, 2016, 17(1): 11-33.
- [2] PHAN D T, JIN L, WUSTONI S, *et al.* Buffer-free integrative nanofluidic device for real-time continuous flow bioassays by ion concentration polarization[J]. *Lab Chip*, 2018, 18(4): 574-584.
- [3] DU G, FANG Q, DEN TOONDER J M. Microfluidics for cell-based high throughput screening platforms-A review[J]. *Anal Chim Acta*, 2016, 903: 36-50.
- [4] JACKSON J M, WITEK M A, KAMANDE J W, *et al.* Microfluidics for the detection of minimal residual disease in acute myeloid leukemia patients using circulating leukemic cells selected from blood[J]. *Analyst*, 2016, 141(2): 640-651.
- [5] TRANTIDOU T, FRIDDEN M S, SALEHI-REYHANI A, *et al.* Droplet microfluidics for the construction of compartmentalised model membranes[J]. *Lab Chip*, 2018, 18(17): 2488-2509.
- [6] GUO S, YAO T, JI X B, *et al.* Versatile preparation of non-spherical multiple hydrogel core PAM/PEG emulsions and hierarchical hydrogel microarchitectures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(29): 7504-7509.
- [7] JACOB B N, ROBERT L H, HAIFA M A, *et al.* Microfluidics: Innovations in materials and their fabrication and functionalization[J]. *Anal Chem*, 2020, 92(1): 150-168.
- [8] FIORINI G S, CHIU D T. Disposable microfluidic devices: Fabrication, function, and application[J]. *BioTechniques*, 2005, 38(3): 429-446.
- [9] EMMANUEL R, JEAN-CHRISTOPHE G, TEODOR V. Thermoplastic elastomers for microfluidics: Towards a high-throughput fabrication method of multilayered microfluidic devices[J]. *Lab Chip*, 2011, 11(18): 3193-3196.
- [10] CHU M, NGUYEN T T, LEE E K, *et al.* Plasma free reversible and irreversible microfluidic bonding[J]. *Lab Chip*, 2017, 17(2): 267-273.
- [11] SURYAWANSHI P L, GUMFEKAR S P, BHANVASE B A, *et al.* A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications[J]. *Chem Eng Sci*, 2018, 189: 431-448.
- [12] REN K, ZHOU J, WU H. Materials for microfluidic chip fabrication[J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46(11): 2396-2406.
- [13] HOU X, ZHANG Y S, SANTIAGO G T, *et al.* Interplay between materials and microfluidics[J]. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17028.
- [14] CHASTEK T Q, BEERS K L, AMIS E J. Miniaturized dynamic light scattering instrumentation for use in microfluidic applications[J]. *Rev Sci Instrum*, 2007, 78(7): 072201.
- [15] TEH S Y, LIN R, HUNG L H, *et al.* Droplet microfluidics[J]. *Lab Chip*, 2008, 8(2): 198-220.
- [16] NGE P N, ROGERS C I, WOOLLEY A T. Advances in microfluidic materials, functions, integration, and applications[J]. *Chem Rev*, 2013, 113(4): 2550-2583.
- [17] ELODIE S, COLEMAN M, PIETRO M, *et al.* Rapid prototyping polymers for microfluidic devices and high pressure injections[J]. *Lab Chip*, 2011, 11(22): 3752-3765.
- [18] FIORINI G S, YIM M, JEFFRIES G D M, *et al.* Fabrication improvements for thermoset polyester (TPE) microfluidic devices[J]. *Lab Chip*, 2007, 7(7): 923-926.
- [19] KUO J S, CHIU D T. Disposable microfluidic substrates: Transitioning from the research laboratory into the clinic[J]. *Lab Chip*, 2011, 11(16): 2656-2665.
- [20] JAFAR A, BURHANUDDIN Y M. A new UV-curing elastomeric substrate for rapid prototyping of microfluidic devices[J]. *J Micromech Microeng*, 2012, 22(3): 035006.
- [21] SIMON R, ETIENNE P, BRICE C, *et al.* "All in one" epoxy-based microfluidic chips at your fingertips[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3(2): 801-810.
- [22] CHENG Z, GU Y, LI S L, *et al.* Enclosed casting of epoxy resin for rapidly fabrication of rigid microfluidic chips[J]. *Sensors and Actuators B*, 2017, 252: 785-793.
- [23] KIM J Y, DE MELLO A J, CHANG S I, *et al.* Thermoset polyester droplet-based microfluidic devices for high frequency generation[J]. *Lab Chip*, 2011, 11(23): 4108-4112.
- [24] KOVAČIČ S, SLUGOVC C. Ring-opening metathesis polymerisation derived poly(dicyclopentadiene) based materials[J]. *Mater Chem Front*, 2020, 4(8): 2235-2255.
- [25] CUTHBERT T J, LI T, SPEED A W H, *et al.* Structure of the thermally induced cross-link in C-linked methyl ester-functionalized polydicyclopentadiene (PDCPD)[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 2038-2047.
- [26] KOVAČIČ S, JEŘÁBEK K, KRAJNC P, *et al.* Ring opening metathesis polymerisation of emulsion templated dicyclopentadiene giving open porous materials with excellent mechanical properties[J]. *Polym Chem*, 2012, 3(2): 325-328.
- [27] KOVAČIČ S, KRAJNC P, SLUGOVC C. Inherently reactive polyHIPE material from dicyclopentadiene[J]. *Chem Commun*, 2010, 46(40): 7504-7506.
- [28] LEE J K, GOULD G L. Polydicyclopentadiene based aerogel: A new insulation material[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2007, 44(1): 29-40.