

说明书

发明名称: 一种玻璃碳微针及其制备方法、应用

[0001] 优先权申请

[0002] 本申请要求2023年12月14日提交的中国发明专利申请【CN2023117246296】“【一种滚轮微针及其制备方法】”的优先权，该优先权发明专利申请以引用方式全文并入。

技术领域

[0003] 本发明涉及玻璃碳制备领域，具体为一种玻璃碳微针及其制备方法、应用。

背景技术

[0004] 微针产品，如微针贴片由多个细小针尖以阵列的方式连接在基座上组成，在疾病预防、诊断、康复、医美等领域有广泛的应用。

[0005] 玻璃碳(也被称为玻碳)是一类非晶碳，具有较好的力学性能、导电性能、生物相容性、化学稳定性，相较于常用的高分子、金属、陶瓷等制备微针贴片的材料，具有一些独特的性能，基于玻璃碳的微针贴片在医学、电子、化工等领域有独特的应用，开发基于玻璃碳的微针贴片等产品具有重要意义。

[0006] 玻璃碳通常是高分子前驱体经梯度热解制得，其工艺复杂，热解过程会发生较大的体积收缩，引起较大的产品缺陷，如：变性、发泡、裂纹、破碎等，开发高质量的玻璃碳微针贴片具有较大的难度。例如，CN109627003A公开了用糠醛糠醇改性树脂制备新型玻璃碳材料的方法。又例如，CN105819859A公开了基于高分子预聚物前驱体的玻璃炭材料制备方法。然而，这种工艺一方面是加热程序相对复杂，尤其是需要在各个温度点上相对频繁地进行数次保温处理(由此也将涉及到多级温度调控，工艺实施成本、监控难度均相对较大)，且工艺耗时相对较长；二是在制备形态微小的玻璃碳微针产品时，极难避免出现较大产品缺陷，这也将严重影响玻璃碳的形态与性能。

[0007] 目前，已有研究实现了玻璃碳微针的制备；但是，微针常需要制作成微针贴片才方便使用及发挥功效，特别是玻璃碳微针的导电性能等功效的发挥非常依赖微针基座的性能。然而，由于微针贴片的精细和复杂结构，玻璃碳制备中的热

解工艺会导致常规微针贴片的严重形变缺陷，开发高质量的玻璃碳微针贴片面临巨大的挑战。

[0008] 因此，开发新型的玻璃碳微针贴片及高效的制备方法具有重要科学意义和重大应用价值。当前，亟需一种能够提升玻璃碳微针贴片产品的形态、性能等性质，且能够控制实施成本的制备方法。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种玻璃碳微针的制备方法，部分地解决或缓解现有技术中的上述不足，能够提升微针的制备质量，并降低制备成本。为了解决上述所提到的技术问题，本发明具体采用以下技术方案：本发明一方面提供了一种玻璃碳微针的制备方法，其包括步骤：

[0010] 利用碳基聚合物原料制备得到前驱体，所述前驱体具有微针或类微针结构；

[0011] 将所述前驱体置于加热箱体中，并启动集中保温方法；且启动集中保温方法的步骤包括：在第一加热阶段内选用应力消除温度对所述前驱体进行保温处理，以对所述前驱体进行应力消除；其中，所述应力消除温度通过第一选取规则选取得到；且所述第一选取规则为：从失重速率波动温度中选取所述应力消除温度；且所述失重速率波动温度对应为热重微分曲线中，在小于热解碳化温度的区间内，曲率变化最大的数据点对应的温度值；

[0012] 升温进入第二加热阶段，并在所述第二加热阶段内选用所述热解碳化温度对所述前驱体再次进行保温处理，以使所述前驱体进行热解碳化，此时，所述微针或所述类微针结构在热解碳化过程中发生收缩；其中，所述热解碳化温度通过第二选取规则选取得到；所述第二选取规则为：从失重波动温度中选取热解碳化温度；其中，所述失重波动温度对应为热重分析曲线在斜率逐渐减小的区间内，曲率变化最大的曲线段所对应的温度值；

[0013] 在随后的第三加热阶段中，从所述热解碳化温度持续升温至目标加热温度，最终使得由碳基聚合物制备得到的前驱体转换为玻璃碳微针。

[0014] 进一步地，本发明提供了一种玻璃碳微针贴片，包括：主体，以及主体内可设置的空心区域；所述主体包括：网格化基底，所述网格化基底上间隔地设置有多个网格孔，而所述网格孔的边缘设置有多个微针或类微针结构；其中，所

述玻璃碳微针贴片通过对网格化前驱体进行集中保温地热解处理制备得到，而所述网格化前驱体由碳基聚合物制备得到。

- [0015] 在一些实施例中，所述网格化前驱体中的网格孔的线宽L1小于或等于2mm，所述主体的半径L2小于或等于100mm。在一些实施例中，所述主体可以呈以下一种或多种形状：圆形，圆环形，椭圆形，圆角矩形，正多边形。在一些实施例中，所述类微针结构的底座可以呈以下一种或多种形状：圆形、矩形、十字形、米字形。
- [0016] 本发明还提供了一种玻璃碳微针贴片的制备方法，集中保温的步骤包括：S20将所述网格化前驱体置于加热箱体中，并启动集中保温方法；且S20包括：
- [0017] S21在第一加热阶段内选用应力消除温度对所述网格化前驱体进行保温处理，以对所述网格化前驱体进行应力消除；其中，应力消除温度通过第一选取规则选取得到；且所述第一选取规则为：从失重速率波动温度中选取应力消除温度；且失重速率波动温度对应为热重微分曲线中，在小于热解碳化温度的区间内，曲率变化最大的数据点对应的温度值。
- [0018] 在一些实施例中，S20还包括：S22升温进入第二加热阶段，并在第二加热阶段内选用热解碳化温度对所述网格化前驱体再次进行保温处理，以使所述网格化前驱体进行热解碳化，此时，所述网格化前驱体上的待成型微针或类微针结构与所述网格孔在热解碳化过程中发生等比例收缩，且所产生的杂质能够利用网格化排布均匀地向外排出；其中，所述热解碳化温度通过第二选取规则选取得到；所述第二选取规则为：从失重波动温度中选取热解碳化温度；其中，所述失重波动温度对应为热重分析曲线在斜率逐渐减小的区间内，曲率变化最大的曲线段所对应的温度值。
- [0019] 也即是说，在本发明的一些实施例中，针对低温区间可以仅采用一次保温处理，例如，仅进行一次热解碳化处理。并且，经过实验验证，仅进行一次低温保温处理，最终所制备的微针也具有良好的形貌。如，在一些实施例中，本发明所提供的玻璃碳微针的制备方法包括：升温进入第二加热阶段，并在第二加热阶段内选用热解碳化温度对所述前驱体再次进行保温处理，以使所述前驱体进行热解碳化，此时，所述待成型微针或类微针结构在热解碳化过程中发生等

比例收缩，且所产生的杂质能够均匀地向外排出；其中，所述热解碳化温度通过第二选取规则选取得到；所述第二选取规则为：从失重波动温度中选取出热解碳化温度；其中，所述失重波动温度对应为热重分析曲线在斜率逐渐减小的区间内，曲率变化最大的曲线段所对应的温度值。

- [0020] 在一些实施例中，还包括：S30在随后的第三加热阶段中，从所述热解碳化温度持续升温至目标加热温度；最终使得由碳基聚合物制备得到的前驱体转换为玻璃碳微针(如将网格化前驱体转换为微针贴片)。
- [0021] 在一些实施例中，还包括：在所述第三加热阶段中，选用目标加热温度对所述前驱体再次进行保温处理。
- [0022] 在一些实施例中，还包括：在所述(网格化)前驱体的加热阶段中，向所述加热箱体中通入惰性气体以保护前驱体，且可将所述加热阶段所产生的杂质排出；通过气体监测装置采集所述杂质的浓度指标。
- [0023] 在一些实施例中，还包括：在第三加热阶段时，当监测到所述杂质的浓度指标低于设定浓度范围时，则根据当前时刻选择转换时刻，其中，所述转换时刻与当前时刻的差值小于设定的差值范围；在所述转换时刻下，将当前的第一升温速度提升为第二升温速度，并继续持续升温至目标加热温度。
- [0024] 在一些实施例中，所述碳基聚合物包括：富碳聚合物，所述富碳聚合物包括以下一种或多种：聚氨酯、环氧树脂、酚醛树脂、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚苯胺，或基于所述富碳聚合物进一步修饰、改性获得的产物；和/或，所述网格化前驱体的制备方法包括：模具成型，和/或3D打印。
- [0025] 本发明另一方面还提供了一种玻璃碳微针的制备方法，所述玻璃碳通过基于网格化前驱体的集中保温方法制备得到，相应地，所述方法包括步骤：S10利用碳聚合物原料制备得到前驱体，例如，其可以为网格化前驱体，且所述网格化前驱体包括间隔设置的多个网格孔，所述网格孔相互交叉形成网格化排布，且于所述网格孔的边缘处设置有待成型微针或类微针结构；S20将所述网格化前驱体置于加热箱体中，并启动集中保温方法，S20包括：

- [0026] S21在第一加热阶段内选用应力消除温度对所述网格化前驱体进行保温处理，以对所述网格化前驱体进行应力消除；其中，应力消除温度通过第一选取规则选取得到；S22升温进入第二加热阶段，并在第二加热阶段内选用热解碳化温度对所述网格化前驱体再次进行保温处理，以使所述网格化前驱体进行热解碳化，此时，所述网格化前驱体上的待成型目标与所述网格孔在热解碳化过程中发生等比例收缩，且所产生的杂质能够利用网格化排布均匀地向外排出；其中，所述热解碳化温度通过第二选取规则选取得到；S30在随后的第三加热阶段中，从所述热解碳化温度持续升温至目标加热温度；最终使得碳聚合物转换为玻璃碳；其中，所述第一选取规则为：从失重速率波动温度中选取应力消除温度；且失重速率波动温度对应为热重微分曲线中，在小于热解碳化温度的区间内，曲率变化最大的数据点对应的温度值；所述第二选取规则为：从失重波动温度中选取出热解碳化温度；其中，所述失重波动温度对应为热重分析曲线在斜率逐渐减小的区间内，曲率变化最大的曲线段对应的温度值。
- [0027] 在一些实施例中，当存在第一数量的失重速率波动温度，且所述第一数量为大于或等于2时，所述S21包括步骤：
- [0028] 从第一数量的失重速率波动温度中间隔地选取到第二数量的失重速率波动温度，并对应地获取到第二数量的应力消除温度，所述第二数量小于或等于第一数量，且所述应力消除温度至少包括：第一应力消除温度，第二应力消除温度；在第一加热阶段内，采用第一应力消除温度进行保温处理，从而对所述网格化前驱体进行第一次应力消除；从第一应力消除温度持续升温至第二应力消除温度进行保温处理，从而对所述网格化前驱体进行第二次应力消除。
- [0029] 在一些实施例中，还包括步骤：在所述网格化前驱体的加热阶段中，向所述加热箱体中通入惰性气体以将所述杂质通过排气管道排出所述加热箱体；通过与所述排气管道相连接的气体监测装置采集所述杂质的浓度指标。
- [0030] 在一些实施例中，还包括步骤：在第三加热阶段时，当监测到所述杂质的浓度指标低于设定浓度范围时，则根据当前时刻选择转换时刻，其中，所述转换时刻与当前时刻的差值小于设定的差值范围；在所述转换时刻下，将当前的第一升温速度提升为第二升温速度，并继续持续升温至目标加热温度。

- [0031] 进一步地，在一些实施例中，S10包括：提供富碳的光聚合材料作为原料，并获取根据所述光聚合材料制备所述网格化前驱体的工艺参数，所述工艺参数包括以下一种或多种：网格孔的线宽，主体的半径，待成型目标的尺寸，所述网格化前驱体的厚度；将所述工艺参数输入基于光聚合的3D打印系统，通过所述3D打印系统对所述光聚合材料进行离散、堆积制备得到对应的网格化前驱体。
- [0032] 在一些实施例中，所述碳基聚合物包括：(1)富碳聚合物，所述富碳聚合物包括以下一种或多种：呋喃树脂、糠醇树脂、糠酮树脂、酚、醛树脂、环氧树脂、聚氨酯、聚酰亚胺、聚乙二醇、丙烯酸树脂、聚乳酸、聚己内酯、聚乙烯、聚醚醚酮、尼龙、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚丁二烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚丁烯-1、聚苯并咪唑、聚芳醚酮、聚芳砜、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯胺、聚乙炔、聚对苯撑、聚邻苯二甲酰亚胺、聚苯撑乙炔、聚丙交酯、聚氯丁二烯、氰基聚丙烯酸酯、聚萘撑乙炔、聚对二甲苯、聚甲基苯基硅氧烷、液晶高分子、聚噻吩、聚乙烯基乙炔、聚噁二唑、聚双酚A、聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚三氟氯乙烯、聚环氧树脂-丙烯酸酯共聚物、聚苯醌、聚对苯撑砜、聚亚苯、聚苯并噁唑、聚哌啶、聚乙烯醇缩乙醛、聚苯并噻唑和聚乙烯基吡咯烷酮；或(2)基于所述富碳聚合物进一步修饰和/或改性获得的产物。
- [0033] 在一些实施例中，所述前驱体的制备方法包括：模具成型，和/或3D打印。在一些实施例中，所述3D打印的方法为：激光立体光刻、双光子聚合、数字光处理、液晶显示聚合、连续液相界面制造、熔融沉积成型、选择性激光烧结、计算机轴向光刻、粉末粘结成型、电场直写、喷墨直写或静态光投射印刷。在一些实施例中，所述微针或所述类微针结构的底座能够呈以下一种或多种形状：圆形、矩形、十字形、米字形、镂空结构。在一些实施例中，所述前驱体具有基底，且所述基底间隔地排列有多个微针或类微针结构；或者，所述前驱体为微针颗粒。在一些实施例中，所述基底上包括间隔设置的多个网格孔，所述网格孔相互交叉形成网格化排布，且于所述网格孔的边缘处设置有待成型的所述微针或所述类微针结构。

- [0034] 在一些实施例中，所述基底包括：主体，所述主体内设置有空心区域；多个所述网格孔间隔设置在所述主体上，所述主体能够呈以下一种或多种形状：圆形，圆环形，椭圆形，圆角矩形。在一些实施例中，所述网格孔的线宽L1小于或等于2mm，所述前驱体的主体的半径L2小于或等于100mm。本发明还提供了一种玻璃碳微针，所述玻璃碳微针通过如本发明中任意一项所述方法制备得到。
- [0035] 有益技术效果：玻璃碳材料通常会采用全程梯度保温的高温烧结工艺(例如，其不但需要在低温区间进行反复地保温，减小升温速度，甚至，最终往往需要加热至千度左右高温保温，如温度为1000℃左右等等)。相反地，本发明提出了一种能够仅通过有限次低温保温以完成复杂碳微针(如微针颗粒，或微针贴片)制备的集中保温处理工艺。且在集中处理环节中，直接以技术结果为导向进行保温处理。即，直接以应力消除，或以热解碳化为目标，针对性地通过保温处理以直接到达消除应力，或热解碳化的目的。由此减小后续加热阶段中加热速度对于前驱体变形的影响，以使得后续加热阶段(如第三加热阶段)能够在不依赖保温处理的条件下，尽快升温至目标加热温度，简化加热工艺。

附图说明

- [0036] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。在所有附图中，类似的元件或部分一般由类似的附图标记标识。附图中，各元件或部分并不一定按照实际的比例绘制。显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。
- [0037] 图1为本发明一示例性实施例中集中保温方法的流程示意图；
- [0038] 图2a为本发明一示例性实施例中集中保温方法的温度设计示意图；
- [0039] 图2b为本发明又一示例性实施例中集中保温方法的温度设计示意图；
- [0040] 图3为本发明一示例性实施例中前驱体的热重曲线示意图；
- [0041] 图4为本发明一示例性实施例中网格化微针的结构示意图；

- [0042] 图5为本发明一示例性实施例中网格化前驱体经过集中保温方法热解处理后的表面形态示意图；
- [0043] 图6为本发明一示例性实施例中网格化前驱体的结构示意图；
- [0044] 图7为不同加热温度对于网格化微针的导电性能的影响关系示意图；
- [0045] 图8为失败制品的示意图；
- [0046] 图9为本发明一示例性实施例中的监控系统的模块示意图；
- [0047] 图10为本发明一示例性实施例中的微针的结构示意图；
- [0048] 图11为图10所示的微针的经过烧结的第一实物照片；
- [0049] 图12为图10所示的微针的经过烧结的第二实物照片；
- [0050] 图13为图10所示微针所能够适用的保温方法的温度设计示意图；
- [0051] 图14为本发明一示例性实施例中的滚针前驱体的结构示意图；
- [0052] 图15为图14所示前驱体的侧视图。
- [0053] 附图标记：01为主体，011微针，012为网格孔，02为空心区。

具体实施方式

- [0054] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。本文中，使用用于表示元件的诸如“模块”、“部件”或“单元”的后缀仅为了有利于本发明的说明，其本身没有特定的意义。因此，“模块”、“部件”或“单元”可以混合地使用。本文中，术语“上”、“下”、“内”、“外”“前”、“后”、“一端”、“另一端”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。此外，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性。

- [0055] 本文中，除非另有明确的规定和限定，术语“安装”、“设置有”、“连接”等，应做广义理解，例如“连接”，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或一体地连接；可以是机械连接，可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言，可以具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。本文中“和/或”包括任何和所有有一个或多个列出的相关项的组合。本文中“多个”意指两个或两个以上，即其包含两个、三个、四个、五个等。需要说明的是，在本文中，术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含，从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者装置不仅包括那些要素，而且还包括没有明确列出的其他要素，或者是还包括为这种过程、方法、物品或者装置所固有的要素。在没有更多限制的情况下，由语句“包括一个……”限定的要素，并不排除在包括该要素的过程、方法、物品或者装置中还存在另外的相同要素。
- [0056] 如在本说明书中使用的，术语“大约”，典型地表示为所述值的 $\pm 5\%$ ，更典型的是所述值的 $\pm 4\%$ ，更典型的是所述值的 $\pm 3\%$ ，更典型的是所述值的 $\pm 2\%$ ，甚至更典型的是所述值的 $\pm 1\%$ ，甚至更典型的是所述值的 $\pm 0.5\%$ 。在本说明书中，某些实施方式可能以一种处于某个范围的格式公开。应该理解，这种“处于某个范围”的描述仅仅是为了方便和简洁，且不应该被解释为对所公开范围的僵化限制。因此，范围的描述应该被认为是已经具体地公开了所有可能的子范围以及在此范围内的独立数字值。例如，范围1~6的描述应该被看作已经具体地公开了子范围如从1到3，从1到4，从1到5，从2到4，从2到6，从3到6等，以及此范围内的单独数字，例如1，2，3，4，5和6。无论该范围的广度如何，均适用以上规则。本文中，“数据点”可以指与一个或多个温度点所对应的一段数据。
- [0057] 本文中，“碳基聚合物”通常指的是富碳聚合物。例如，其可以为聚氨酯、环氧树脂等光固化高分子材料，或者也可以为丙烯酸树脂、酚醛树脂或聚酰亚胺等聚合物。例如，本发明中的富碳聚合物可以包括以下一种或多种聚合物：呋喃树脂、糠醇树脂、糠酮树脂、酚、醛树脂、环氧树脂、聚氨酯、聚酰亚胺、聚乙二醇、丙烯酸树脂、聚乳酸、聚己内酯、聚乙烯、聚醚醚酮、尼龙、

聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚丁二烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚丁烯-1、聚苯并咪唑、聚芳醚酮、聚芳砜、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯胺、聚乙炔、聚对苯撑、聚邻苯二甲酰亚胺、聚苯撑乙炔、聚丙烯交酯、聚氯丁二烯、氰基聚丙烯酸酯、聚萘撑乙炔、聚对二甲苯、聚甲基苯基硅氧烷、液晶高分子、聚噻吩、聚乙烯基乙炔、聚噁二唑、聚双酚A、聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚三氟氯乙烯、聚环氧树脂-丙烯酸酯共聚物、聚苯醌、聚对苯撑砜、聚亚苯、聚苯并噁唑、聚哌啶、聚乙烯醇缩乙醛、聚苯并噻唑和聚乙烯基吡咯烷酮。或者，富碳聚合物还可以指基于以上一种或多种聚合物进一步改性的产物。例如，改性的方法可以为以下一种或多种：共混改性、填充改性、增强改性、物理/化学交联改性、接枝共聚改性、纳米复合改性、酶催化改性、化学修饰。针对前驱体，或由前驱体制备得到的玻璃碳微针还可以进行修饰，所用到的修饰方法可以包括以下一种或多种：化学修饰、物理气相沉积、激光表面改性、化学气相沉积、喷涂、溅射、蚀刻、表面粗糙度处理、电化学处理或等离子体处理等改性方法还能够用于对玻璃碳微针进行修饰。

[0058] 本文中，“浓度指标”指的是能够用于表征物质(如杂质)的数量/浓度的指标。例如，在一些实施例中，浓度指标可以通过单位时间的杂质流速以表征；或者，在另一些实施例中，浓度指标也可以通过单位时间所排出的杂质数量以表征；又或者，在又一些实施例中，浓度指标也可以通过单位气体中的杂质浓度以表征。

[0059] 本文中，“网格化材料”也被称为“网格化前驱体”，指的在材料平面上分布有多个网格孔(或开孔)，且于网格孔的边缘处设置有待成型目标(如微针)的材料。这种网格孔可在材料平面上排布形成规律性的网格分布。其中，能够使得前驱体上形成网格孔的制备方法被称为网格化制备方法，且本文中的网格化制备方法优选为3D打印方法。

[0060] 玻璃碳材料通常会采用全程梯度保温的高温烧结工艺(例如，最终往往需要加热至千度左右高温保温，如温度为1000℃左右等等)。本文中，“集中保温工艺”，也被称为低温梯度保温工艺，指的针对微针结构(如网格化前驱体)的关

键过程(如应力消除、热解碳化)进行相对集中的保温处理。且在集中处理环节中,直接以技术结果为导向进行保温处理。即,直接以应力消除,热解碳化为目标,针对性地通过保温处理以直接到达消除应力,热解碳化的目的。由此减小后续加热阶段中加热速度对于前驱体变形的影响,以使得后续加热阶段(如第三加热阶段)能够在不依赖保温处理的条件下,尽快升温至目标加热温度,简化加热工艺。

[0061] 换言之,本发明所提供的基于微针结构的集中保温方法,与在低温区间、高温区间分散性地设定保温处理的程序不同,直接以消除应力或热解碳化为目的,针对性地通过有限次(甚至能够在一次、两次或三次保温处理下,实现目的)的保温达到低温区间的处理需求。而这种在低温区间内的集中保温处理设计还出乎意料地使得玻璃碳制备摆脱了对于高温保温处理的依赖性。例如,当制备更简单的微针颗粒结构时,还可以在有限次(如一次低温保温处理)的低温保温下,实现微针颗粒的制备,以减小对高温保温处理的依赖性,参见图11—图13所示,即使仅进行1次低温保温,仍然能够制备得的形貌较佳的微针结构。

[0062] 应当理解的是,本发明中的集中保温处理具有以下优势: 1)能够降低对高温保温处理的依赖性(例如,其可以降低高温保温的温度,或者其可以降低高温保温的时间),但是并非限制用户进行高温保温处理。例如,根据不同形态的微针产品,如微针颗粒,用户仍然可以自由地选择是否需要增加高温保温处理工艺。 2)能够减小低温保温处理的必要次数,但可以理解的是,根据不同微针产品的工艺要求(如强度要求),用户仍然可以自由地选择采用更多次,如两次或三次低温保温处理,完成微针产品的制备。

[0063] 并且,经过实验验证,经过集中保温方法处理所得的玻璃碳产品(如微针,或者微针贴片)仍然能够获得较好的质量(即发泡、破碎、变形等缺陷得到了有效控制)。

[0064] 本文中,“保温处理”指的是将对象(如前驱体)设置在具有设定的保温温度的环境下,并保持该保温温度至少一段时间。例如,保温的时间可以为至少大约5 min、至少大约10min、至少大约30min、至少大约60min或至少大约90min左右。“保持”指的是温度的波动程度小于设定比例阈值,如比例阈值可以设置为大

约1%、大约2%、大约3%、大约4%、大约5%左右等等。例如，波动程度可以通过波动比例(波动比例=实际温度和设定的保温温度的差值/设定的保温温度)进行表征。当然，可以理解的是，实际的保温的时间，以及设定的比例阈值能够根据材料的类型、前驱体的形态不同进行适应性调整。

[0065] 本文中，如图2b所示，“快速升温工艺”指的是针对第三加热阶段(即热解碳化的保温处理之后)，可以采用持续、快速升温方式(例如，无需在如600℃、1000℃等多个高温区间下再次进行保温处理)完成最终的材料性质的转变，制备得到高纯度玻璃碳。例如，快速升温速度可以大于或等于约0.5℃/min，甚至在变速之后还可以达到约2℃/min的升温速度。

[0066] 微针(Microneedles, MN)是一种新型的物理促透技术，例如，其可以由多个微米级的细小针尖以阵列的方式连接在基座上组成，又例如，如图10所示，其还可以为一个独立的微针颗粒。具体地，微针贴片上的“微针”的外形通常为锥形，锥形顶部即为针尖，且能够在一定程度上穿刺皮肤(例如，穿刺角质层)。而“类微针结构”指的是同样具有能够穿刺皮肤的针尖的其他类似形态设计，例如，类微针结构的底部可以为圆形、方形、十字形、米字形、镂空结构等多种设计，且在其顶部形成针尖。其中，微针可以为纳米尺寸的微针或微米尺寸的微针等等。

[0067] 本文中，提供了一种玻璃碳微针贴片，其包括：主体，以及主体内可设置有的空心区域；所述主体包括：网格化基底，所述网格化基底上间隔地设置有多网格孔，而所述网格孔的边缘设置有多微针或类微针结构；其中，所述玻璃碳微针贴片通过对网格化前驱体进行集中保温地热解处理制备得到，而所述网格化前驱体由碳基聚合物制备得到。

[0068] 实施例一

[0069] 如图1-图7所示，为减小玻璃碳产品(如微针结构，如图10所示微针颗粒，或如图6所示的微针贴片)因烧结过程所引起的发泡等缺陷现象，本发明提供了一种玻璃碳的制备方法，其包括：

[0070] 利用碳基聚合物原料制备得到前驱体，所述前驱体具有微针或类微针结构；

- [0071] 将所述前驱体置于加热箱体中，并启动集中保温方法；且启动集中保温方法的步骤包括：在第一加热阶段内选用应力消除温度对所述前驱体进行保温处理，以对所述前驱体进行应力消除；其中，所述应力消除温度通过第一选取规则选取得到；且所述第一选取规则为：从失重速率波动温度中选取所述应力消除温度；且所述失重速率波动温度对应为热重微分曲线中，在小于热解碳化温度的区间内，曲率变化最大的数据点对应的温度值；
- [0072] 升温进入第二加热阶段，并在所述第二加热阶段内选用所述热解碳化温度对所述前驱体再次进行保温处理，以使所述前驱体进行热解碳化，此时，所述微针或所述类微针结构在热解碳化过程中发生收缩；其中，所述热解碳化温度通过第二选取规则选取得到；所述第二选取规则为：从失重波动温度中选取热解碳化温度；其中，所述失重波动温度对应为热重分析曲线在斜率逐渐减小的区间内，曲率变化最大的曲线段对应的温度值；
- [0073] 在随后的第三加热阶段中，从所述热解碳化温度持续升温至目标加热温度，最终使得由碳基聚合物制备得到的前驱体转换为玻璃碳微针。
- [0074] 下面以网格化前驱体为例对该制备方法进行示例性说明：所述玻璃碳通过基于网格化前驱体的集中保温方法制备得到，相应地，所述方法包括步骤：
- [0075] S10利用碳基聚合物原料制备得到网格化前驱体，且所述网格化前驱体包括间隔设置的多个网格孔，所述网格孔形成网格化排布。其中，网格孔的边缘处设置多个待成型目标。
- [0076] 例如，在一些实施例中，所述网格孔的交叉点处设置有待成型目标。
- [0077] 又例如，在一些实施例中，待成型目标还可以沿网格孔的边缘间隔地设置。
- [0078] S20将所述网格化前驱体置于加热箱体中，并启动所述集中保温方法，S20包括：
- [0079] S21在第一加热阶段内选用应力消除温度对所述网格化前驱体进行保温处理，以对所述网格化前驱体进行应力消除；其中，应力消除温度通过第一选取规则选取得到；
- [0080] S22升温进入第二加热阶段，并在第二加热阶段内选用热解碳化温度对所述网格化前驱体再次进行保温处理，以使得所述网格化前驱体进行热解碳化，此

时,所述网格化前驱体上的待成型目标与所述网格孔在热解碳化过程中发生收缩变形,期间所产生的杂质能够利用网格化排布均匀地向外排出;所述第二加热阶段的温度高于所述第一加热阶段的温度;其中,所述热解碳化温度通过第二选取规则选取得到;

[0081] S30在随后的第三加热阶段中,从所述热解温度持续升温至目标加热温度;最终使得碳聚合物转换为玻璃碳。

[0082] 在一些实施例中,所述第一选取规则为:从失重速率波动温度(相当于推荐温度)中选取应力消除温度;其中,失重速率波动温度对应为热重微分曲线(例如,DTG曲线,参见图3第二曲线所示)中曲率变化最大的至少一个曲线段(或数据点)所对应的一个或多个温度值;且所述失重速率波动温度往往小于热解温度。其中,热重微分曲线表示重量变化的速率随温度的变化的曲线。

[0083] 例如,以DTG曲线为例,说明应力消除温度的示例性选取规则:

[0084] 获得前驱体的DTG曲线,其中,DTG曲线被视为由多个曲线段所组成。此时,可以计算在热解温度之前(例如,本示例在大约350℃之前)的各个曲线段的曲率变化值(例如,当一个曲线段涉及多个数据点时,可以计算各个数据点的曲率变化平均值),进而选取曲率变化最大的一个曲线段所对应的温度值作为失重速率波动温度。

[0085] 或者,在另一些实施例中,也可以由用户预先设定筛选阈值,从中筛选出有限个(例如,1个,2个等等)曲线段,并对应地提供有限个可选的失重速率波动温度,其中,所选择的曲线段的曲率变化值属于筛选阈值内。

[0086] 在一些实施例中,若出现多个失重速率波动温度时,优选地可以采用两次保温处理进行应力消除。例如,若存在多个失重速率波动温度时,可以从多个失重速率波动温度中间隔地选取两个(或多个)应力消除温度,以避免在单一温度区间内频繁地进行保温处理。

[0087] 用于选取热解温度的所述第二选取规则为:从失重波动温度(相当于推荐温度)中选取热解温度;其中,失重波动温度对应为热重分析曲线(例如,TGA曲线)在斜率逐渐减小的区间内,曲率变化最大的曲线段所对应的一个或多个温度

值。其中，热重分析曲线为用于表示重量随温度变化的关系，也被称为热失重曲线。

[0088] 例如，以TGA曲线(如第一曲线所示)为例，对热解温度的选取做示例性说明：

[0089] TGA曲线同样可以被视为由若干个曲线段组成，在其斜率逐渐减小的区间内(例如，大约在425℃之前的区间)，选取斜率变化值最大的曲线段，且其所对应的温度即为失重波动温度，由此所选取得到热解温度为大约350℃。

[0090] 又例如，在一些实施例中，也可以将热重分析曲线中曲率变化最大的一数据点(即与曲线中任意相邻的两个数据点的斜率差值相比，当前数据点与前一个数据点之间的斜率差值最大)所对应的温度选为失重波动温度。

[0091] 本实施例中，可以仅采用一次消除应力的保温处理，和一次用于热解碳化的保温处理相结合，以使得前驱体能够在相对较低的热解碳化温度(例如，验证例1中仅在350℃以内进行保温处理)下进行相对集中的变形，由此减小了第三加热阶段中升温速度对于前驱体变形的影响。

[0092] 当然，在另一些实施例中，为了实现更均匀的应力消除，且避免应力消除下产生不当变形，当存在第一数量的失重速率波动温度，且所述第一数量为大于或等于2时，所述S21包括步骤：

[0093] 从第一数量的失重速率波动温度中间隔地选取到第二数量的失重速率波动温度，并对应地获取到第二数量的应力消除温度(例如，针对每一个失重速率波动温度对应地设置一个应力消除温度)，所述第二数量小于或等于第一数量，且所述应力消除温度至少包括：第一应力消除温度，第二应力消除温度；在第一加热阶段内，采用第一应力消除温度进行保温处理，从而对所述网格化前驱体进行第一次应力消除；从第一应力消除温度持续升温至第二应力消除温度进行保温处理，从而对所述网格化前驱体进行第二次应力消除。

[0094] 由此，本实施例中，针对应力消除难度大的情况，也可以选用多次保温处理进行应力消除。

[0095] 并且，可以理解的是，材料的应力消除温度(或者热解碳化)并非为一个单一的温度值，且随着材料类型的变化，或者外界处理条件的变化，本领域技术人员

能够根据实际情况根据失重速率波动温度或失重波动温度灵活地调整实际的应力消除温度，或热解碳化温度。

[0096] 例如，在一些实施例中，应力消除温度与所给出的失重速率波动温度存在一定偏差(如偏差在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ， $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ， $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 等等)。

[0097] 当然，在实际应用过程中，失重速率波动温度或失重波动温度还可以从现有热重分析相关数据中获取得到，只要达到消除应力、热解碳化的目的即可。

[0098] 例如，在一些实施例中，当加热到目标加热温度之后，可以不再进行保温处理，以使得微针能够在加热箱体中进行自然降温。

[0099] 又或者，在另一些实施例中，在加热到目标温度之后，用户也可以结合实际的产品形态，或者产品的强度要求选择性地保温处理，本发明对此不做限制。

[0100] 在一些实施例中，所述前驱体具有基底，且所述基底间隔地排列有多个微针或类微针结构。例如，当该前驱体为网格化前驱体时，其在基底(也可以被称为：主体)上包括间隔设置的多个网格孔，所述网格孔相互交叉形成网格化排布，且于所述网格孔的边缘处设置有待成型的所述微针或所述类微针结构。或者，前驱体还可以为微针颗粒。

[0101] 在一些实施例中，S30包括步骤：S31获取用于转换升温速度的转换信息，所述转换信息包括：转换温度 C_4 ，和/或转换时刻；S32当从热解温度 C_2 按照第一设定子速度 V_{III-1} 升温至转换温度 C_4 ，或者，当加热时间处于转换时刻时，将升温速度从第一设定子速度 V_{III-1} 转换为第二设定子速度 V_{III-2} 。S33按照第二设定子速度 V_{III-2} 升温至目标加热温度 C_5 ；其中，所述第二设定子速度 V_{III-2} 大于所述第一设定子速度 V_{III-1} 。

[0102] 在一些实施例中，所述第一设定子速度 V_{III-1} 的设定范围大约为 $0.1-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，所述第二设定子速度 V_{III-2} 的设定范围大约为 $1-3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0103] 本发明为了提升玻璃碳的质量(如降低缺陷面积、提高强度)，提出了一种基于网格化前驱体的集中保温方法。其中，与现有的全程梯度保温工艺不同，本发明为玻璃碳制备设计了以下制备阶段：(1)网格化制备阶段；(2)以技术结果为导

向，直接在低温区域下进行集中应力消除，与热解碳化；(3)直接采用持续升温方式以升至目标加热温度。

- [0104] 本发明中采用(1)–(3)阶段相互配合，既能够有效地提升前驱体在加热阶段中的应力消除过程的均匀性(避免应力造成的裂纹或不利变形)，同时也能缓解材料热解碳化、持续升温等主要变形过程所可能带来的表面损伤。
- [0105] 并且，本发明通过网格化设计与集中保温方法相配合，在一定程度上减小了在高温阶段中升温方式(如速度)对前驱体所产生的变形影响。由此摆脱了对高温保温处理的依赖性，减小工艺耗费成本。且经过实验验证，例如图5所示，微针贴片表面发泡、变形或破碎等缺陷非常少。
- [0106] 并且，为了便于集中保温方法的工业化应用，针对网格化前驱体的低温保温的各个保温处理的温度可以直接从热重分析相关数据中获取得到，以辅助用户快速地摸索出低温梯度保温的制备条件。可以理解的是，为了提高温度选取的准确性和可靠性，通常会舍弃热解曲线(如TGA或DTG)的头部区间(例如，根据材料类型的不同，或者热解分析仪器的差异，可能会舍弃温度低于大约50℃以下的曲线段)，进而对曲线的有效区间进行分析。
- [0107] 在一些实施例中，所设定的曲线段可以为一个数据点或多个数据点的长度。
- [0108] 以下提供了验证例1，以对本发明的中玻璃碳微针贴片的示例性制备步骤进行说明：
- [0109] 以光敏树脂为原料，利用基于光聚合原理的3D打印技术制备打印得到网格化前驱体。其中，网格化前驱体的网格孔的线宽(即网格孔的边缘宽度，或者说网格孔的边缘侧壁的宽度L1)为0.6mm，网格孔的尺寸(相当于线间距)为1mm，主体的半径(即前驱体的边缘的半径尺寸)为10mm。
- [0110] 利用加热箱体(如高温炉)对网格化前驱体进行加热处理，以将光敏树脂转换为玻璃碳。其中，加热处理主要有以下三个阶段：
- [0111] 第一加热阶段：步骤1)按照第一设定速度V I (1.5℃/min)升温至第一应力消除温度C1，并在所述第一应力消除温度C1下保温第一时长T1(30min)，此时，利用第一选取规则选取得到的第一应力消除温度为150℃；

- [0112] 第二加热阶段：步骤2)按照第二设定速度VⅡ(1℃/min)升温至热解温度C2，并在所述热解温度C2下保温处理第二时长T2(120min)，其中，利用第二选取规则得到的热解温度C2为350℃；网格化前驱体在此过程下能够进行较为均匀地收缩变形；
- [0113] 第三加热阶段：步骤3)当低温区的两次保温处理结束之后，即进入到持续升温的第三加热阶段；具体地，按照第三设定速度VⅢ(0.5℃/min)直接升温至目标加热温度C5(1000℃)，从而使得所述网格化前驱体从碳聚合物转换为玻璃碳材料。
- [0114] 本验证例1中对前驱体采用网格化设计，仅在低温区间进行两次关键保温，有针对性地达到应力消除、热解碳化等目的，省去了高温保温工艺。且所制备的网格化微针的缺陷区域(或缺陷生成率)也能够有效控制在1%以内(产品质量为优)。即网格化微针的表面具有良好的连续性，无发泡、裂纹、变形等缺陷，因为也具有较高强度，适用于实际工业应用需求。
- [0115] 需要说明的是：本实验中采用了缺陷区域(即缺陷面积与网格化微针的总表面积之百分比)来评价网格化微针的产品质量。其中，当缺陷区域处于0-5%时，则产品质量为优；当缺陷区域处于5-15%时，则产品质量为良；当缺陷区域超过15%时，则产品质量为差。
- [0116] 又例如，在一些实施例中，由于本发明减小了第三加热阶段对于升温速度的依赖性，还可以在第三加热阶段进行变速升温的处理。
- [0117] 其中，进行升温速度转换的建议变速点(相当于推荐温度)可以为热重分析曲线在斜率逐渐增大的过程中，斜率为0或近似为0(如约±0.001以内)的数据点所对应的温度，如图3中所得到的建议变速点即为约600℃。并且，实际所选用的变速点最好不低于建议变速点(或者一般仅低于建议变速点的1℃以内，5℃以内，10℃以内等等)。
- [0118] 通过验证例2、对比例1对变速升温效果进行验证：
- [0119] 本验证例2选取与验证例1相同的网格化前驱体进行集中保温处理。其中，集中保温处理包括：

- [0120] 第一加热阶段：按照第一设定速度V I (1.5℃/min)升温至第一应力消除温度C1 (150℃)，并在第一应力消除温度下保温30min；按照第四设定速度V IV (1℃/min)升温至第二应力消除温度C3(250℃)，并在所述第二应力消除温度下保温60min；
- [0121] 第二加热阶段：按照1℃/min的升温速度从250℃升温至350℃，并保温120min；
- [0122] 第三加热阶段：按照0.5℃/min的升温速度从350℃开始升温，并在600℃处再按照2℃/min升温至1000℃。
- [0123] 验证例2所制备得到的产品表面相态还可以参见图5所示。由此可知，本发明所制备得到的网格化微针即使在微观角度下，仍然具有较好的表面形态。
- [0124] 对比例1
- [0125] 对比例1与验证例2在制备工艺上的区别如表1所示：
- [0126] 表1

验证例	第三加热阶段的第一升温速度（℃/min）	变 温 点（℃）	第三加热阶段的第二升温速度（℃/min）	缺陷区域
验证例 2	0.5	600	2.0	优
对比例 1	0.5	450	2.0	差

- [0127] 进一步地，本发明还提供了验证例3以证明基于该碳化热解的温度选取方式，在应用于相对简单的微针结构(如微针颗粒)时，也能够满足制备要求。例如，以聚氨酯丙烯酸酯为原料制备得到微针颗粒的前驱体，并采用图13所示简化的集中保温工艺进行制备进行加热，具体地，第一次保温的温度为350℃左右(其为热解碳化温度)，保温时长大约为60min，第二次保温的温度为800℃左右，保温时长大约为30min。
- [0128] 最终获取到的产品的实物形态如图11、图12所示，显然，可以证明该集中保温工艺反而降低了对复杂梯度保温的依赖性，即通过更简单的保温工艺也能够避免缺陷的形成。
- [0129] 在一些实施例中，所述方法还包括步骤：
- [0130] S200当玻璃碳制备进入至集中保温方法阶段(优选为第二加热阶段或第三加热阶段时)时，监控经加热箱体的排气管道所排出的杂质的浓度指标；其中，所述杂质包括：第一类杂质，且所述第一类杂质包括以下一种或多种：一氧化碳、

二氧化碳、一氧化氮、二氧化氮以及氮气；S201根据所述浓度指标与所述集中保温方法的当前状态对所述集中保温方法进行自动调节；其中，所述浓度指标包括：用于表征第一类杂质浓度的第一浓度指标；相应地，S201包括步骤：

- [0131] S11当所述集中保温方法进入热解温度达到第一设定时间且未达到所述第二时长T2，而所述第一浓度指标属于第一浓度阈值范围X1时，向所述加热箱体的梯度控制模块(或者说，控制单元)发送第一减时信号，其中，所述梯度控制单元能够响应于所述第一减时信号减小所述第二时长T2；
- [0132] S12当所述集中保温方法进入所述热解温度达到或超过所述第二时长T2之后，且所述第一浓度指标属于对应的第二浓度阈值范围X2时，向所述控制单元发送第一延时信号，其中，所述控制单元能够响应于所述第一延时信号延长所述第二时长T2。
- [0133] 作为一种优选实施例，本发明中将选用氮气(或者含氮元素的气体)的浓度作为第一浓度指标。
- [0134] 在一些实施例中，第二类杂质包括：焦油。
- [0135] 在集中保温方法时，还可以监控经所述加热箱体中所排出的第二类杂质，以获取到第二类杂质的第二浓度指标，并根据第二浓度指标、第一浓度指标与当前工艺状态对其进行监控与参数调节。可以理解的是，保温处理的温度除了直接由网格化前驱体的热重分析结果(如图3所示)进行分析得到；还可以为工程师在经过工艺调试后所采集到的经验值。
- [0136] 本实施例中，优选地采用氮气与第二类杂质等有限因素对集中保温方法进行状态监控与自动化调节。这种基于有限因素的自动化调节工艺也能够一定程度减小用户在前期设置工艺参数的精度需求。例如，在制备之初，可以根据热解数据仅选取到粗略的保温处理的温度(或根据工程师的经验初步地选取保温温度)，再借由自动化调节工艺根据真实的加工状态对保温处理温度进行相对精准地调节，从而辅助工程师快速地摸索到制备条件，在一定程度上减轻工艺应用成本。
- [0137] 在一些实施例中，还包括步骤：在所述网格化前驱体的加热阶段中，向所述加热箱体中通入惰性气体以将所述杂质通过所述排气管道排出所述加热箱体，所

述惰性气体的通入速率为大约 $10-60\text{cm}^3/\text{min}$ ；通过与所述排气管道相连接的气体监测装置采集所述杂质的浓度指标。

- [0138] 为了在集中保温方法过程中，减小网格化前驱体受到应力消除、热解碳化过程中的急速变形的影响，网格化前驱体呈对称设计。例如，在一些实施例中，所述网格化前驱体包括：主体，以及设置于所述主体中间处的空心区，且所述主体环绕所述空心区的边缘均匀地设置。其中，均匀排布的网格孔与沿中间设置的空心区相配合，从而在所述网格化前驱体上形成了有利于杂质均匀排出的杂质排出空间。
- [0139] 例如，在一些实施例中，所述主体的边缘可以呈以下一种或多种形状：圆形，椭圆形，圆角矩形。例如，在一些实施例中，所述待成型目标的底座可以呈以下一种或多种形状：圆形、方形、十字形、米字形、镂空结构(相当于空心结构)。
- [0140] 在一些实施例中，还包括步骤：提供富碳的光聚合材料作为原料，并获取根据所述光聚合材料制备所述网格化前驱体的工艺参数，所述工艺参数包括以下一种或多种：网格孔尺寸，待成型目标的尺寸，所述网格化前驱体的厚度；将所述工艺参数输入基于光聚合的3D打印系统，通过3D打印系统对所述光聚合材料进行离散、堆积制备得到对应的网格化前驱体。
- [0141] 例如，可以基于光聚合原理的3D打印技术和基于微模板工艺的光固化成型技术制备网格化前驱体。其中，基于光聚合的3D打印技术用于制备微针，包括激光立体光刻(SLA)、双光子聚合(TPP)、数字光处理(DLP)、液晶显示(LCD)聚合、连续液相界面制造(CLIP)、静态光投射印刷(SOPL)等一种或多种，该类技术以数字模型为基础，通过调控光源以离散、堆积的方式制造出三维实体。
- [0142] 又例如，也可以基于微模板工艺的光固化成型技术制备聚合物微针前体(例如，可以采用光固化成型技术制备得到如图10所示的不同底座的微针，如十字形底座，或者五角星或多角星形底座)，通过刻蚀、3D打印等方法预先制造模具，然后经过填充光聚合材料、曝光固化和脱模获得微针结构。本申请采用3D打印工艺、前驱体优化设计与集中保温方法所制备得到的微针产品，其产品表

面具有良好的连续性(几乎无明显缺陷，力学性质均匀)，强度、导电性能均有所提升，实际应用过程中的可靠性与使用寿命也有所提升。

[0143] 本实施例中引入了3D打印工艺用于前驱体制备，以有利于对微针产品进行定制化生产。并且经过实验验证，本申请所采用的网格化设计与低温梯度保温工艺相配合，能够有效地缓解或减小3D打印所得的前驱体在烧结过程中所可能产生的缺陷问题。当然，在另一些实施例中，还可以利用模具法制造微针的前驱体。

[0144] 进一步地，为了提高网格化设计与低温梯度保温工艺的协同性，当网格化前驱体采用圆环，或圆角设计，且前驱体的网格孔的边缘宽度L1小于或等于大约2mm，且主体的半径L2小于或等于大约100mm时，所述网格化前驱体在低温梯度保温工艺处理之后，整体形态仍然保持良好，无明显缺陷。验证结果如表2所示。

[0145] 表2

制备例	前驱体的形状	线宽 L1 (mm)	半径 L2(mm)	微针的缺陷区域 (或缺陷生成率)
1	圆形	0.1	1	优
2	圆环	0.5	5	优
3	椭圆	0.8	10	优
4	圆角矩形	1	20	优
5	圆形	1.5	60	优
6	圆环	2	100	良
7	圆形	0.5	110	差
8	圆环	2.5	5	差
9	五角星形	0.5	5	差

备注：表2中网格化前驱体的其他制备工艺与验证例1相同；

[0146] 表2的实验数据进一步地显示，本发明实施例所提供的网格化工艺设计能够实现均匀地应力消除，且能够成比例的收缩变形(如各个局部区域的收缩率均为大约25%)，最终产品的缺陷区域显著降低。

[0147] 相反地，参见图8所示，采用与验证例1相似的制备工艺，分别将被设计为半径为8mm的圆形，长度为8mm的矩形(其未采用网格化设计)进行低温梯度工艺加工，所制备得到的微针产生了严重变形，无法满足实际应用需求。

- [0148] 因此，基于本实施例所提出的网格化工艺设计，当需要应用于不同的工艺应用时，用户还可以根据实际产品需求(如制备医疗器械、传感器等不同尺寸、性能的零部件时)，能够从形态设计、网格化分布等方面对产品形状、尺寸进行相对灵活地调整，以保证最终成型产品的可靠性。例如，在一些实施例中，当需要制备微针颗粒时，还可以将微针的底座设置为十字形底座，或者五角星或多角星形底座，或者结合应用需求对其形状进行其他适应性调节，以制备得到独立的微针颗粒产品。
- [0149] 对应地，本发明提供了一种玻璃碳微针在制备信号传递器件中的应用，其中，所述玻璃碳微针用于连接或形成所述信号传递器件，所述信号传递器件用于传递以下一种或多种信号：电信号、热信号。例如，在一些实施例中，玻璃碳微针(或者说其所制备形成的信号传递器件)能够在介导电刺激治疗、光热治疗、基因转染等医疗领域，如其能够在介导电刺激治疗过程中进行电信号的传递。又例如，其能够在光热治疗过程中进行热信号(也即热量)的传递，如治疗光照射在微针上时，微针能够将光转换为热量。
- [0150] 在一些实施例中，所述信号传递器件(也可以被称为信号传感器件)的一端连接生物组织，另一端则连接生物传感器和/或脑机接口。
- [0151] 本发明中，采用网格化设计能够有利于前驱体在结构上形成应力均匀分布，以及形成杂质均匀排出的空间；同时对应采用集中保温处理与应力均匀分布、杂质均匀排出空间相配合，能够依次阶段性实现均匀稳定的应力消除与热解碳化等核心过程。
- [0152] 并且，本发明中利用了杂质均匀排出的空间设计与集中保温处理相互配合，能够将热解碳化的主要阶段进行集中(一是从时间、温度区间上进行集中，二是从排气角度上进行了相对集中的排气)，以便于用户在生产过程中更容易实现对于热解碳化过程的集中性监控。
- [0153] 当然，在另一些实施例中，当针对不同的应用场景，或者不同的工艺标准时，用户也可以对前驱体的形态进行适应性地设置，如前驱体可以设置为微针贴片的形态，即在一片基底上间隔地布置有多个微针(或类微针结构)。在一些实施例中，多个微针结构可以围绕一个中心点向外辐射设置。在一些实施例中，还

可以对微针进行一项或多项后处理，以优化微针的应用性能。例如，后处理的方法可以为以下一种或多种：化学基团修饰、化学基团蚀刻、例如，修饰方法可以为：化学修饰、物理气相沉积、激光表面改性、化学气相沉积、喷涂、溅射、蚀刻、表面粗糙度处理、电化学处理或等离子体处理。

[0154] 实施例二

[0155] 本发明中的集中保温方法一是选择在低温区域进行集中梯度保温，二是在后续高温阶段进行快速升温。并且，为了在高温阶段进行工艺加速，本发明还提供了一种引入变速调节工艺的制备方法，且所述制备方法可以包括与实施例一相同或相似的步骤。

[0156] 在一些实施例中，所述制备方法进一步地包括步骤：

[0157] 监控并采集杂质的浓度指标；当所述浓度指标低于设定的第一阈值范围A时，则向所述加热箱体(具有梯度控制单元)发送第一变速信号；所述加热箱体响应于所述第一变速信号将当前的第一设定子速度(也即第一升温速度)转换为第二设定子速度(也即第二升温速度)。

[0158] 例如，在一些实施例中，第一设定子速度大约为0.5℃/min，第二设定子速度大约为2℃/min。

[0159] 本实施例中可以利用浓度指标实时地控制变速升温工艺。

[0160] 值得说明的是，与现有技术的玻璃碳制备工艺不同的是，本发明着重于微针形态产品的玻璃碳制备，对于尺寸细小的微针产品而言，其在实际烧结加工过程中容易因收缩速度过快导致产生不良的变形，进而影响最终微针的表面形态与强度，难以应用于实际。

[0161] 然而，本发明通过提出前驱体网格化设计、集中保温处理在一定程度上减小了升温速度对第三加热阶段的影响，相应地，这也在一定程度上减小了第三加热阶段下的所排出杂质含量的波动性。由此，本实施例中通过对第三加热阶段下的关键杂质参数进行监控与集中保温相结合，能够保证监测结果的可靠性与稳定性，进而有效地优化产品质量。

[0162] 实施例三

- [0163] 为了提升集中保温方法(也即低温梯度保温工艺)的可靠性,同时在一定程度上减少制备过程中的人力成本,本发明还提供了一种应用于玻璃碳制备的自动化监控系统,如图9所示,包括:
- [0164] 用于控制加热箱体的加热工艺的梯度控制模块10(或者说,控制单元);
- [0165] 低温梯度工艺监控子系统(也被称为集中保温监控子系统),其包括:
- [0166] 杂质监控模块20,与所述加热箱体的排气管道相连接,且被配置为用于监控经所述排气管道所排出的杂质的浓度指标;其中,所述杂质包括:第一类杂质,且所述第一类杂质包括以下一种或多种:一氧化碳、二氧化碳、一氧化氮、二氧化氮以及氮气;
- [0167] 信号调节模块21,被配置为用于根据所述浓度指标与所述集中保温方法的当前状态对集中保温方法进行自动调节;其中,所述浓度指标包括:用于表征第一类杂质浓度的第一浓度指标;相应地,信号调节模块21包括:
- [0168] 第一调节单元11,被配置为用于当所述集中保温方法进入热解温度达到第一设定时间且未达到所述第二时长 T_2 (即预设的热解保温时长),而所述第一浓度指标属于第一浓度阈值范围 X_1 时,向所述加热箱体的梯度控制模块发送第一减时信号,其中,所述控制单元能够响应于所述第一减时信号减小所述第二时长 T_2 ;
- [0169] 和/或,第二调节单元12,被配置为用于当所述集中保温方法进入所述热解温度达到或超过所述第二时长 T_2 之后,且所述第一浓度指标属于对应的第二浓度阈值范围 X_2 时,向所述控制单元发送第一延时信号,其中,所述控制单元能够响应于所述第一延时信号延长所述第二时长 T_2 。
- [0170] 其中,当第一浓度指标进入到第一浓度阈值范围 X_1 时,则结束保温,进入快速升温阶段。
- [0171] 在一些实施例中,信号调节模块21还包括:变速单元13,被配置为用于当所述集中保温方法从热解温度向目标加热温度进行升温,且监控到所述第一浓度指标属于第三浓度阈值范围 X_3 时,向所述控制单元发送第一调速信号,其中,所述控制单元能够响应于所述第一调速信号对所述第三设定速度 v_{III} (即第三加热阶段的升温速度)进行提速。

- [0172] 在一些实施例中，杂质监控模块20还被配置为用于在集中保温方法阶段时，监控经所述加热箱体中所排出的第二类杂质。
- [0173] 在一些实施例中，所述信号调节模块21还包括：综合调节单元14，被配置为用于当所述加热箱体进入所述热解温度达到第一设定时间之后且未达到第二时长 T_2 ，而所述第一浓度指标属于第一浓度阈值范围 X_1 ，且所述第二浓度指标属于第四浓度阈值范围 X_4 时，向所述加热箱体的控制单元发送第一减时信号，其中，所述控制单元能够响应于所述第一减时信号减小所述第二时长 T_2 。
- [0174] 其中，根据第一类杂质的浓度大小依次设置有第一、第二、第五浓度阈值范围。根据第二类杂质浓度大小依次设置有第四、第六浓度阈值范围。
- [0175] 在一些实施例中，所述信号调节模块21还包括：用户调节单元15，被配置为当所述加热箱体进入所述热解温度之后，且当所述第一浓度指标属于第五浓度阈值范围 X_5 ，或者，所述第二浓度指标属于第六浓度阈值范围 X_6 时，向所述用户发送第一提示信号，以提示用户对所述梯度控制模块的集中保温方法进行调整。
- [0176] 本实施例中，可以综合根据第一、第二浓度指标所对应的范围，对热解保温处理时间进行动态地调控。例如，当浓度指标相对较小(即第一浓度指标处于第一浓度阈值范围，且第二浓度指标处于第五浓度阈值范围)时，则自动地减小热解温度的保温时间。
- [0177] 而当至少一个浓度指标过高，例如，所述第一浓度指标属于第五浓度阈值范围 X_5 时，或者，所述第二浓度指标属于第六浓度阈值范围 X_6 时，则紧急引入人工介入。
- [0178] 或者，在一些实施例中，综合调节单元14还被配置为用于当第一浓度指标属于第二浓度阈值范围，或者，第二浓度指标处于第七浓度阈值范围(即第四浓度阈值和第六浓度阈值范围之间)时，则可同样地向所述控制单元发送第一延时信号，对应地，所述控制单元能够响应于所述第一延时信号延长所述第二时长 T_2 。
- [0179] 在实际的加工过程中，出于不同的加工环境、设备型号以及产品需求，可能涉及到制备条件的频繁调整，本发明采用自动化调节工艺仅针对关键节点(如低温

区域的热解保温时长)进行调节,即能够灵活地动态调控制备条件,同时也能够利用有限因素进行多级调节,以在不增大应用成本的基础上,对其热解保温时长进行更为精准的自动调节,减小用户人工参与的必要性。

[0180] 在一些实施例中,还包括:网格化工艺监控子系统,所述网格化工艺监控系统包括:

[0181] 第一视图采集模块30,被配置用于采集网格化前驱体的形态信息,所述形态信息包括:用于展示所述网格化前驱体的尺寸特征的第一图像;

[0182] 视图分析模块40,被配置用于根据所述形态信息获取所述网格化前驱体的特征指标;其中,所述网格化前驱体包括:主体,以及设置于所述主体中间处的空心区;所述特征指标包括用于标准所述尺寸特征的第一特征指标,且所述第一特征指标包括:网格孔的线宽;

[0183] 执行条件判断模块50,被配置为用于根据所述特征指标判断所述网格化前驱体是否符合集中保温方法的预设执行条件(如执行条件为网格孔的标准线宽)。

[0184] 在一些实施例中,所述形态信息还包括:用于展示网格化前驱体的形态特征的第二图像;相应地,所述特征指标还包括:从所述第二图像中获取的用于表示缺陷数量的第二特征指标。

[0185] 例如,在一些实施例中,可以选用图像尺寸测量仪获取相应的尺寸数据。

[0186] 在一些实施例中,执行条件判断模块50包括:

[0187] 第一判断单元51,被配置为用于根据所述第一特征指标判断所述集中保温方法的监控等级,且根据所述第一特征指标与标准尺寸特征之间的差值大小分有:一级监控;二级监控;

[0188] 第二判断单元52,被配置为用于根据所述第二特征指标判断所述集中保温方法的监视等级,且根据所述第二特征指标与标准形态特征之间的差值大小分有:一级监视;二级监视;

[0189] 执行风险分析单元53,被配置为用于根据所述监控等级和监视等级判断所述集中保温方法的执行风险等级;其中,当所述监控等级和所述监视等级均为一级时,此时执行风险等级为低级,则向所述梯度控制模块发送第一启动信号,所

述梯度控制模块响应于所述第一启动信号启动集中保温方法，并启动信号调节模块21；

- [0190] 当所述监控等级为一级且所述监视等级为二级时，或者，当所述监控等级为二级且所述监视等级为一级时，此时执行风险等级为中级，则向所述梯度控制模块发送第二启动信号，所述梯度控制模块响应于所述第二启动信号启动且响应于由用户输入的梯度控制参数执行集中保温方法；
- [0191] 当所述监控等级和所述监视等级均为二级时，此时执行风险等级为高级，则向用户发出提示信号，并在设定时间内接收用户实时输入的控制信号。
- [0192] 在一些实施例中，第一特征指标(如网格孔的线宽)与标准尺寸特征(如预设的标准线宽)之间的差值小于等于预设的第一差值时，选用一级监控(模式)，当差值大于第一差值小于预设的第二差值时，选用二级监控(模式)。
- [0193] 在一些实施例中，第二特征指标(如缺陷数量)与标准形态特征(标准缺陷数量)之间的差值小于或等于预设的第三差值时，则选用一级监视(模式)，而当对应差值大于第三差值，且小于预设的第四差值时，选用二级监视(模式)。
- [0194] 例如，在一些实施例中，当面临到批量化的工艺生产时，在利用一批网格化前驱体进行集中保温方法前，可以从中选取部分网格化前驱体作为检测样本，并通过网格化工艺监控子系统判断其在低温梯度保温过程下的监控等级(或监视等级)，进而提高整套制备工艺的有效性。
- [0195] 并且，本实施例中利用线宽与缺陷数量两个明确指标，能够快速地对检测样本进行标准化的质量评判，从而与后续的低温梯度工艺进行灵活地联动。例如，当检测样本的监视、监控等级均为一级时，则优选启动信号调节模块21对低温工艺进行动态调节。
- [0196] 在一些实施例中，缺陷数量也可以选用缺陷面积进行表征。
- [0197] 需要说明的是，本实施例中“监视”与“监控”的含义相同，此处采用不同的表述仅为便于区分。
- [0198] 本实施例中，为了提升自动化监控的准确性与可靠性，提出了一种基于不同类型参数进行多级动态调控的监控方案。并且，为了减小监控工艺的难度，本发明主要针对网格化技术中的关键尺寸特征(如网格孔的宽度)，以及集中保温方法

中的关键产出杂质(如氮气)进行监控,从而利用有限性的因素组合形成多级监控模式。由此,这种多级动态调节的监控方案既能够利用有限因素的组合减小监控误差(或单个监控设备出现故障)导致工艺失败的可能性;同时,还可以在在一定程度上避免多因素监控所可能带来的监控与分析难度(相反地,本发明利用有限性、标准化的因素比对快速地发现疑难问题(如当风险等级偏高时),进而第一时间通知到用户,实现自动化控制与人工监控的协同)。

- [0199] 在一些实施例中,还包括:评估子系统,其包括:
- [0200] 第二视图采集模块60,被配置用于采集由所述网格化前驱体所制备得到的网格化微针产品的第三图像;
- [0201] 图像比对模块70,被配置为用于根据所述第三图像和所述第一图像进行对比,获得所述网格化微针产品的收缩数据与形态差异数据,其中,所述形态差异数据为所述网格化前驱体与网格化微针产品在至少两个点位的变形比例的差值;
- [0202] 质量评估模块80,被配置为用于根据所述收缩数据与所述形态差异数据对所述网格化微针产品进行产品质量分析。
- [0203] 例如,在一些实施例中,当收缩数据、形态差异数据均属于预设的标准范围时,则认为产品质量符合预期,且当前制备工艺也符合规范。
- [0204] 本实施例中,还能够利用图像对比技术对最终制备产品进行快速评估,如监控到产品质量明显地低于预期质量,则可以及时通知用户进行工艺调节。
- [0205] 实施例四
- [0206] 本发明还对应地提供了一种应用于玻璃碳制备的半自动化监控方法,包括步骤:
- [0207] S200当玻璃碳制备进入至集中保温方法步骤时,监控经加热箱体的排气管道所排出的杂质的浓度指标;其中,所述杂质包括:第一类杂质,且所述第一类杂质包括以下一种或多种:一氧化碳、二氧化碳、一氧化氮、二氧化氮以及氮气;
- [0208] S201根据所述浓度指标与所述集中保温方法的当前状态对所述集中保温方法进行自动调节;其中,所述浓度指标包括:用于表征第一类杂质浓度的第一浓度指标;相应地,S201包括步骤:

- [0209] S11当所述低温梯度保温工艺进入热解温度达到第一设定时间且未达到所述第二时长T2(即热解保温时长),而所述第一浓度指标属于第一浓度阈值范围X1时,向所述加热箱体的梯度控制模块发送第一减时信号,其中,所述控制单元能够响应于所述第一减时信号减小所述第二时长T2;
- [0210] S12当所述加热箱体进入所述热解温度达到或超过所述第二时长T2之后,且所述第一浓度指标属于对应的第二浓度阈值范围X2时,向所述控制单元发送第一延时信号,其中,所述控制单元能够响应于所述第一延时信号延长所述第二时长T2。
- [0211] 在一些实施例中,所述S201还包括步骤:
- [0212] S13当所述加热箱体从热解温度向加热温度进行升温,且监控到所述第一浓度指标属于第三浓度阈值范围X3时,向所述控制单元发送第一调速信号,其中,所述控制单元能够响应于所述第一调速信号对所述第三设定速度VⅢ(即第三加热阶段的升温速度)进行提速。
- [0213] 在一些实施例中,S200还包括步骤:
- [0214] 在集中保温方法步骤中(如第二加热阶段,第三加热阶段),监控经所述加热箱体中所排出的第二类杂质。
- [0215] 在一些实施例中,所述S201包括步骤:
- [0216] 当所述加热箱体进入热解温度达到第一设定时间之后且未达到第二时长T2,而所述第一浓度指标属于第一浓度阈值范围X1,且所述第二浓度指标属于第四浓度阈值范围X4时,向所述加热箱体的控制单元发送第一减时信号,其中,所述控制单元能够响应于所述第一减时信号减小所述第二时长T2;
- [0217] 和/或,当所述加热箱体进入热解温度之后,且当所述第一浓度指标属于第五浓度阈值范围X5,所述第二浓度指标属于第六浓度阈值范围X6时,向所述用户发送第一提示信号,以提示用户对所述梯度控制模块的集中保温方法进行调整。
- [0218] 在一些实施例中,在S200之前,还包括步骤:
- [0219] S203采集网格化前驱体的形态信息,所述形态信息包括:用于展示所述网格化前驱体的尺寸特征的第一图像;

- [0220] S204根据所述形态信息获取所述网格化前驱体的特征指标；其中，所述网格化前驱体包括：主体，以及设置于所述主体中间处的空心区；所述特征指标包括用于标准所述尺寸特征的第一特征指标，且所述第一特征指标包括：主体上网格孔的边缘宽度、主体的半径；
- [0221] S205根据所述特征指标判断所述网格化前驱体是否符合低温梯度保温工艺的预设执行条件。
- [0222] 在一些实施例中，所述形态信息还包括：用于展示网格化前驱体的形态特征的第二图像；相应地，所述特征指标还包括：用于表示缺陷数量的第二特征指标。其中，缺陷数量可以通过缺陷面积表征。其中，缺陷可能包括：发泡、破碎、变形等。
- [0223] 其中，缺陷面积的计算方式可以通过图像对比计算得到，例如，可以将检测样本照片(即制备的玻璃碳产品的表面照片)与标准样本照片(被选为标准样本的玻璃碳产品的表面照片)中的存在像素差异的点作为缺陷区域，从而计算得到缺陷面积。或者，也可以选用其他自动化缺陷检测设备或自动化缺陷检测技术实现缺陷面积(或者缺陷数量)的计算。
- [0224] 在一些实施例中，S205包括步骤：
- [0225] S51根据所述第一特征指标判断所述低温梯度保温工艺的监控等级，且根据所述第一特征指标与标准尺寸特征之间的差值大小分有：一级监控；二级监控；
- [0226] S52根据所述第二特征指标判断所述低温梯度保温工艺的监视等级，且根据所述第二特征指标与标准形态特征之间的差值大小分有：一级监视；二级监视；
- [0227] S53根据所述监控等级和监视等级判断所述低温梯度保温工艺的执行风险等级；
- [0228] 其中，当所述监控等级和所述监视等级均为一级时，则向所述梯度控制模块发送第一启动信号，所述梯度控制模块响应于所述第一启动信号启动低温梯度保温工艺，并执行S200；
- [0229] 当所述监控等级为一级且所述监视等级为二级时，或者，当所述监控等级为二级且所述监视等级为一级时，则向所述梯度控制模块发送第二启动信号，所述

梯度控制模块响应于所述第二启动信号启动且响应于由用户输入的梯度控制参数(如热解保温时长,第三阶段加热的升温速度)执行低温梯度保温工艺;

[0230] 当所述监控等级和所述监视等级均为二级时,则向用户发出提示信号,并在设定时间内接收用户实时输入的控制信号。

[0231] 在一些实施例中,还包括步骤:

[0232] S206采集由所述网格化前驱体所制备得到的网格化微针产品的第三图像;

[0233] S207根据所述第三图像和所述第一图像进行对比,获得所述网格化微针产品的收缩数据与形态差异数据,其中,所述形态差异数据为所述网格化前驱体与网格化微针产品在至少两个点位的变形比例的差值;

[0234] S208根据所述收缩数据与所述形态差异数据对所述网格化微针产品进行产品质量分析。

[0235] 需要说明的是,本发明所采用的设定阈值或范围均可以由用户结合工艺实际进行调节。

[0236] 需要说明的是,本发明实际所选用的温度值可以为推荐温度,也可以为推荐温度的邻近值。

[0237] 本发明中采用网格化前驱体与保温温度所制备得到的微针产品具有刚性强、生物相容性好、耐热性、耐化学性、良好的导电性、高纯度等等多重优势。其既能够应用于常规的实心、空心微针阵列以外,还能够应用于诸如静电纺丝喷头,挤出式打印喷头,脑机接口、生化传感器等精密器件的零件制备。

[0238] 对应地,本发明提供了一种玻璃碳微针在制备递送介质中的应用,其中,所述递送介质包括以下一种或多种:药物递送介质、生物样本递送介质(或者说,生物样本提取介质)。所述药物递送介质可以与压力传导系统连接。在一些实施例中,所述玻璃碳微针通过涂覆、沉积、填充、包裹、化学键合中的至少一种方式装载药物和/或生物制剂。在一些实施例中,为了提升玻璃碳的载药性能,能够对玻璃碳进行至少一项后处理,以便于通过涂覆、沉积、填充、包裹、化学键合在其上装载药物和/或生物制剂。

[0239] 实施例五

- [0240] 值得说明的是，这种集中保温方法使得即使在制备较大尺寸的滚针时，滚针产品仍然能够保持良好的形态与强度特性。例如，滚针前驱体即使在长度扩大至200mm，宽度(相当于半径)扩大至100mm时，仍然能够在加热过程中保持稳定变形。
- [0241] 本发明还提供了一种滚轮微针的制备方法，包括：
- [0242] S401获取由碳基聚合物制备得到的前驱体，如图14、图15所示，所述前驱体包括：间隔排列地多个第一支架与多个第二支架，第一、第二支架相交叉形成间隔地多个网格孔，至少一个支架上设置有多个微针或类微针结构；
- [0243] S402对所述前驱体进行集中保温处理；其中，S402包括步骤：
- [0244] 在第一加热阶段内选用应力消除温度对所述前驱体进行保温处理，以对所述前驱体进行应力消除；其中，应力消除温度通过第一选择规则选取得到；
- [0245] 升温进入第二加热阶段，并在第二加热阶段内选用热解碳化温度对所述前驱体再次进行保温处理，以使得所述前驱体进行热解碳化，此时所述前驱体在热解碳化过程中产生收缩变形；所述热解碳化温度通过第二选取规则选取得到；
- [0246] 其中，所述第一选取规则为：从失重速率波动温度中选取应力消除温度；其中，失重速率波动温度对应为热重微分曲线中曲率变化最大的至少一个曲线段所对应的一个或多个温度值，且热重微分曲线为表示重量变化的速率随温度的变化的曲线；所述第二选取规则为：从失重波动温度中选取热解温度；其中，失重波动温度对应为热重分析曲线在斜率逐渐减小的区间内，曲率变化最大的曲线段所对应的一个或多个温度值，且热重分析曲线为表示重量随温度变化的曲线。
- [0247] 在一些实施例中，所述前驱体的支架的宽度(即线宽)为小于或等于3mm。
- [0248] 在一些实施例中，可以采用光固化3D打印的技术制备前驱体，对应地，在S402之前，还包括步骤：将所述前驱体置于清洗液体(如醇类液体)中浸泡第一时间，所述醇类液体指的是醇溶液或醇溶剂。
- [0249] 在一些实施例中，醇溶液可以为各种浓度的乙醇、丙醇、甲醇等。
- [0250] 其中，醇溶液优选为高浓度乙醇，如无水乙醇。

- [0251] 在一些实施例中，第一时间可以由用户自行设定。例如，第一时间大致可以为5分钟左右，期间可以震荡、超声加速清洗，直至将前驱体表面的残余液体(其为在光聚合打印过程中，附着在前驱体表面上未能成型的液体原料)洗净为止。
- [0252] 在一些实施例中，当浸泡处理并晾干后还需要进行二次光固化使得材料充分交联固化(这一步骤还可选择高压风吹洗或高速离心的方法去除支架内残余树脂材料)。
- [0253] 在一些实施例中，还可以采用熔融沉积成型、模具成型等方法制备前驱体。
- [0254] 在一些实施例中，所述前驱体呈柱状设计，其中，多个所述第一支架环绕排布至少一圈，多个第二支架沿第一支架的长度方向间隔排列并与多个第一支架相交，以与第一支架组合形成柱状框架；所述前驱体还包括：设置于柱状框架内侧的第三支架和第四支架，其中第三支架与第四支架沿至少两个方向交叉排布，且第三支架和第四支架的两端分别与第一支架或第二支架连接，以支撑所述柱状框架；其中，第一支架和/或第二支架的侧面设置有多个微针或类微针结构。
- [0255] 在一些实施例中，前驱体的所述第一支架的长度小于或等于200mm，柱状框架的宽度(例如，当柱状框架为圆柱结构时，宽度可以指半径)小于或等于100mm。
- [0256] 值得说明的是，对于微针产品而言，细小的缺陷也将对其质量产生严峻影响，并且，随着前驱体尺寸的逐步增大，加工难度也越大(更容易因变形问题产生缺陷)。本发明所提出的集中保温方法，能够在保证微针质量(即控制缺陷生成数量)的基础上，增大产品的尺寸。
- [0257] 经过验证，即使当前驱体的宽度达到100mm，长度达到200mm时，最终加热处理得到的滚针产品仍然能够在快速加热过程中，保持良好的形态与性能。
- [0258] 表3

制备例	柱状框架的宽度	第一支架的长度	支架的宽度（线宽）	质量
2-1	20mm	80mm	1mm	优
2-2	90mm	80mm	1mm	优
2-3	20mm	190mm	1mm	优
2-4	20mm	80mm	3mm	优
2-5	100mm	200mm	3mm	优

- [0259] 表3中所采用的加热工艺参数参见图2b。
- [0260] 在一些实施例中，在一些实施例中，S402还包括步骤：在随后的第三加热阶段中，从热解温度持续升温至目标加热温度。
- [0261] 在一些实施例中，在第三加热阶段中，采用第一升温速度升温至变速温度点，随后采用第二升温速度升温至目标加热温度，其中，第二升温速度大于第一升温速度，且所述变速温度点为热重分析曲线在斜率逐渐增大的过程中，斜率小于预设斜率阈值的数值点所对应的温度点。
- [0262] 在一些实施例中，所述方法还包括：在第二加热阶段时，向前驱体所在的加热箱体中通入气体。
- [0263] 在一些实施例中，所述气体的通入速率为 $10-60\text{cm}^3/\text{min}$ 。
- [0264] 在一些实施例中，所述方法还包括：
- [0265] 在第二加热阶段时，通过所述气体采集所述前驱体在热解碳化过程中的杂质的浓度指标；其中，所述杂质包括：第一类杂质，且所述第一类杂质包括以下一种或多种：一氧化碳、二氧化碳、一氧化氮、二氧化氮以及氮气；
- [0266] 当进入热解温度达到第一设定时间且未达到所述第二时长 T_2 ，而所述第一浓度指标属于第一浓度阈值范围 X_1 时，向所述加热箱体发送第一减时信号；
- [0267] 或者，当所述集中保温方法进入所述热解温度达到或超过所述第二时长 T_2 之后，且所述第一浓度指标属于对应的第二浓度阈值范围 X_2 时，向所述加热箱体发送第一延时信号；其中，所述第二时长为预设的热解保温处理时长。
- [0268] 实施例六
- [0269] 本发明还对应于上述实施例五提供了一种滚轮微针的制备系统，包括：
- [0270] 集中保温模块，被配置为用于处理对前驱体进行集中保温处理；其中，所述前驱体获取由碳基聚合物制备得到，所述前驱体包括：间隔排列地多个第一支架与多个第二支架，第一、第二支架相交叉形成间隔地多个网格孔，至少一个支架上设置有多个微针或类微针结构；且集中保温模块包括：
- [0271] 第一加热单元，被配置为用于在第一加热阶段内选用应力消除温度对所述前驱体进行保温处理，以对所述前驱体进行应力消除；其中，应力消除温度通过第一选择规则选取得到；

- [0272] 第二加热单元，被配置为用于升温进入第二加热阶段，并在第二加热阶段内选用热解碳化温度对所述前驱体再次进行保温处理，以使得所述前驱体进行热解碳化，此时所述前驱体在热解碳化过程中产生收缩变形；所述热解碳化温度通过第二选取规则选取得到；
- [0273] 其中，所述第一选取规则为：从失重速率波动温度中选取应力消除温度；其中，失重速率波动温度对应为热重微分曲线中曲率变化最大的至少一个曲线段所对应的一个或多个温度值，且热重微分曲线为表示重量变化的速率随温度的变化的曲线；所述第二选取规则为：从失重波动温度中选取热解温度；其中，失重波动温度对应为热重分析曲线在斜率逐渐减小的区间内，曲率变化最大的曲线段所对应的一个或多个温度值，且热重分析曲线为表示重量随温度变化的曲线。
- [0274] 可以理解的是，本发明中用于制备滚针的集中保温方法还可以采用与上述任一实施例相同或相似的步骤，因此实施例五、实施例六中的方法与系统也可以包括上述任一实施例中的步骤或单元模块。
- [0275] 需要说明的是，本发明所提供的微针优选地能够应用于药物递送、生物传感、组织修复、医疗美容等领域，通过针体结构穿透皮肤或其他生物屏障，实现高效的物质传递或信号采集：例如，在药物递送中，微针通过形成微通道将药物直接递送至靶点，避免首过效应并提高药效；在生物传感中，微针可直接接触体液，实现精准的信号检测；在组织修复和医疗美容中，通过微针介导的物理刺激作用配合药物，可促进组织再生修复，改善皮肤质量，治疗皮肤疾病等。当然，本发明所提供的微针还能够应用于其他应用场景，如电子、化工等领域，本发明对此不做限制。
- [0276] 通过以上的实施方式的描述，本领域的技术人员可以清楚地了解到上述实施例方法可借助软件加必需的通用硬件平台的方式来实现，当然也可以通过硬件，但很多情况下前者是更佳的实施方式。基于这样的理解，本发明的技术方案本质上或者说对现有技术做出贡献的部分可以以软件产品的形式体现出来，该计算机软件产品存储在一个存储介质(如ROM/RAM、磁碟、光盘)中，包括若干指令用以使得一台计算机终端(可以是手机，计算机，服务器，或者网络设备等)

执行本发明各个实施例所述的方法。上面结合附图对本发明的实施例进行了描述，但是本发明并不局限于上述的具体实施方式，上述的具体实施方式仅仅是示意性的，而不是限制性的，本领域的普通技术人员在本发明的启示下，在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下，还可做出很多形式，这些均属于本发明的保护之内。

权利要求书

[权利要求 1]

一种玻璃碳微针的制备方法，其特征在于，包括：

利用碳基聚合物原料制备得到前驱体，所述前驱体具有微针或类微针结构；

将所述前驱体置于加热箱体中，并启动集中保温方法；且启动集中保温方法的步骤包括：在第一加热阶段内选用应力消除温度对所述前驱体进行保温处理，以对所述前驱体进行应力消除；其中，所述应力消除温度通过第一选取规则选取得到；且所述第一选取规则为：从失重速率波动温度中选取所述应力消除温度；且所述失重速率波动温度对应为热重微分曲线中，在小于热解碳化温度的区间内，曲率变化最大的数据点所对应的温度值；

升温进入第二加热阶段，并在所述第二加热阶段内选用所述热解碳化温度对所述前驱体再次进行保温处理，以使所述前驱体进行热解碳化，此时，所述微针或所述类微针结构在热解碳化过程中发生收缩；其中，所述热解碳化温度通过第二选取规则选取得到；所述第二选取规则为：从失重波动温度中选取热解碳化温度；其中，所述失重波动温度对应为热重分析曲线在斜率逐渐减小的区间内，曲率变化最大的曲线段所对应的温度值；

在随后的第三加热阶段中，从所述热解碳化温度持续升温至目标加热温度，最终使得由碳基聚合物制备得到的前驱体转换为玻璃碳微针。

[权利要求 2]

根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，还包括：

在所述前驱体的加热阶段中，向所述加热箱体中通入惰性气体以保护所述前驱体，且可将加热阶段中所产生的杂质排出；

通过气体监测装置采集所述杂质的浓度指标。

[权利要求 3]

根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，还包括：

在第三加热阶段时，当监测到所述杂质的浓度指标低于设定浓度范围时，则根据当前时刻选择转换时刻，其中，所述转换时刻与当前时刻的差值小于设定的差值范围；

在所述转换时刻下，将当前的第一升温速度提升为第二升温速度，并继续持续升温至所述目标加热温度。

[权利要求 4]

根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述碳基聚合物包括：

(1)富碳聚合物，所述富碳聚合物包括以下一种或多种：呋喃树脂、糠醇树脂、糠酮树脂、酚、醛树脂、环氧树脂、聚氨酯、聚酰亚胺、聚乙二醇、丙烯酸树脂、聚乳酸、聚己内酯、聚乙烯、聚醚醚酮、尼龙、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚丁二烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚丁烯-1、聚苯并咪唑、聚芳醚酮、聚芳砜、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯胺、聚乙炔、聚对苯撑、聚邻苯二甲酰亚胺、聚苯撑乙炔、聚丙烯交酯、聚氯丁二烯、氰基聚丙烯酸酯、聚萘撑乙炔、聚对二甲苯、聚甲基苯基硅氧烷、液晶高分子、聚噻吩、聚乙炔基乙炔、聚噁二唑、聚双酚A、聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚三氟氯乙烯、聚环氧树脂-丙烯酸酯共聚物、聚苯醌、聚对苯撑砜、聚亚苯、聚苯并噁唑、聚哌啶、聚乙烯醇缩乙醛、聚苯并噻唑和聚乙炔基吡咯烷酮；或(2)基于所述富碳聚合物进一步改性获得的产物。

[权利要求 5]

根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述前驱体的制备方法包括：模具成型，和/或3D打印。

[权利要求 6]

根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述3D打印的方法为：激光立体光刻、双光子聚合、数字光处理、液晶显示聚合、连续液相界面制造、熔融沉积成型、选择性激光烧结、计算机轴向光刻、粉末粘结成型、电场直写、喷墨直写或静态光投射印刷。

- [权利要求 7] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述微针或所述类微针结构的底座能够呈以下一种或多种形状：圆形、矩形、十字形、米字形或镂空结构。
- [权利要求 8] 根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述前驱体具有基底，且所述基底间隔地排列有多个所述微针或所述类微针结构；或者，所述前驱体为微针颗粒。
- [权利要求 9] 根据权利要求8所述的制备方法，其特征在于，所述基底上包括间隔设置的多个网格孔，所述网格孔相互交叉形成网格化排布，且于所述网格孔的边缘处设置有待成型的所述微针或所述类微针结构。
- [权利要求 10] 根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于，所述网格孔填充有高分子膜。
- [权利要求 11] 根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于，所述基底包括：主体，所述主体内设置有空心区域；多个所述网格孔间隔设置在所述主体上，所述主体能够呈以下一种或多种形状：圆形，圆环形，椭圆形，圆角矩形，正多边形。
- [权利要求 12] 根据权利要求11所述的制备方法，其特征在于，所述网格孔的线宽L1小于或等于2mm，所述前驱体的主体的半径L2小于或等于100mm。
- [权利要求 13] 一种玻璃碳微针，其特征在于，所述玻璃碳微针通过如权利要求1-12中任意一项所述方法制备得到。
- [权利要求 14] 权利要求13所述的玻璃碳微针在制备信号传递器件中的应用，其中，所述玻璃碳微针用于连接或形成所述信号传递器件，所述信号传递器件用于传递以下一种或多种信号：电信号、光信号、热信号。
- [权利要求 15] 根据权利要求14所述的应用，其特征在于，所述信号传递器件的一端连接生物组织，另一端则连接信号处理装置形成生物传感器和/或脑机接口。

- [权利要求 16] 根据权利要求13所述的玻璃碳微针在制备递送介质中的应用，其中，所述递送介质包括以下一种或多种：药物递送介质、生物样本递送介质。
- [权利要求 17] 根据权利要求16所述的应用，其特征在于，所述药物递送介质与压力传导系统连接。
- [权利要求 18] 根据权利要求15所述的应用，其特征在于，所述玻璃碳微针通过涂覆、沉积、填充、包裹、化学键合中的至少一种方式装载药物和/或生物制剂。