

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

DIPLOMSKO DELO

Luka Gorše

Ljubljana, 2019

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI PROGRAM 1. STOPNJE
KEMIJSKO INŽENIRSTVO

**Načrtovanje mikrofluidne naprave za tok kompleksnih
fluidov**

DIPLOMSKO DELO

Luka Gorše

MENTOR: prof. dr. Igor Plazl

Ljubljana, 2019

IZJAVA O AVTORSTVU

diplomskega dela

Spodaj podpisani Luka Gorše sem avtor diplomskega dela z naslovom: *Načrtovanje mikrofluidne naprave za tok kompleksnih fluidov*.

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je diplomsko delo izključno rezultat mojega lastnega raziskovalnega dela pod mentorstvom prof. dr. Igorja Plazla;
- sem poskrbel, da so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem diplomskem, navedena oziroma citirana v skladu z navodili;
- se zavedam, da je plagiatorstvo, v katerem so tuje misli oziroma ideje predstavljene kot moje lastne, kaznivo po zakonu (Zakon o avtorski in sorodnih pravicah – uradno prečiščeno besedilo (ZASP-UPB3) (Ur. list RS, št. 16/2007));
- sem poskrbel za slovnično in oblikovno korektnost diplomskega dela;
- je elektronska oblika diplomskega dela identična tiskani obliki diplomskega dela.

V Ljubljani, datum

Podpis avtorja:

Zahvala

Ob zaključku dodiplomskega študija bi se rad zahvalil svojim staršem, ki so me v treh letih vseskozi spodbujali in mi omogočili študij. Na tem mestu pa bi se zahvalil tudi svojemu mentorju, prof. dr. Igorju Plazlu, ki mi je omogočil izdelavo diplomske naloge ter asistentu in prijatelju Filipu Strniši, ki mi je pri izdelavi diplomske naloge pomagal z nasveti in napotki.

Načrtovanje mikrofluidne naprave za tok kompleksnih fluidov

Povzetek:

V diplomskem delu so v tretjem poglavju predstavljene osnove kompleksnih fluidov in matematični modeli, ki so pomembni za opis kompleksnih fluidov. V četrtem poglavju sem s pomočjo literature raziskal in opisal področje mikrofluidike, mikrofluidnih naprav ter najpomembnejše transportne pojave v mikrofluidnih sistemih. Predstavljeni so bili tudi materiali za izdelavo mikrofluidnih čipov ter fabrikacija mikrofluidnih naprav. V poglavju pet, sem se posvetil pregledu literature o pasivnih in aktivnih mikromešalnih napravah in njihovi uporabi. V zadnjem poglavju diplomske naloge je bilo glavno področje raziskovanja večfazni tok fluidov. Pri tem sem se osredotočil na pregled literature s področja nastanka nestabilnosti v dvokomponentnem toku v mikrofluidnih napravah. Ugotovljeno je bilo, da eden izmed ključnih dejavnikov za nastanek nestabilnosti v večfaznem toku, predvsem razlika v viskoznosti in gostoti komponent in da je mogoče s spreminjanjem volumenske frakcije fluidov, ter uravnavanjem hitrosti pretokov, nestabilnosti bodisi ojačati ali pa omejiti. Temeljna metoda dela pri izdelavi diplomske naloge je bil pregled literature, tako člankov kot knjig o omenjenih temah.

Ključne besede: kompleksni fluid, mikrofluidika, mikrofluidne naprave, večfazni tok

Designing of microfluidic device for flow of complex fluids

Abstract:

In the third chapter of my diploma thesis some basic principles of complex fluids and mathematical models for their modelling are presented. The fourth chapter concentrates on the field of microfluidics, microfluidic devices and transport phenomena in microfluidics. In the chapter I also present different materials and methods for fabrication of microfluidic devices. In the chapter five the main goal was to present passive and active micromixers and their use in microfluidics. The last chapter of my diploma thesis was driven by research on multiphase flow of fluids. I also focused my research on summarizing literature on the formation of instabilities in the multiphase flow, from which I concluded that difference in viscosity and density of two fluids is one of the main reasons for formation of instabilities in a fluid network. From literature review I concluded that instabilities can be either enhanced or weakened by adjusting volume fraction of inlet fluids and flow rate. The main method of my research was literature review from articles, as well as books.

Keywords: complex fluid, microfluidics, microfluidic devices, multiphase flow

Kazalo

1	Namen dela	1
2	Uvod	3
3	Kompleksni fluidi.....	5
3.1	Osnove kompleksnih fluidov	5
3.2	Matematični modeli za opis kompleksnih fluidov	7
3.3	Kompleksni fluidi v mikrofluidiki	10
4	Mikrofluidika	11
4.1	Osnovni principi.....	11
4.2	Mikrofluidne naprave	11
4.3	Materiali za izdelavo mikrofluidnih naprav.....	13
4.4	Fabrikacija mikrofluidnih naprav	13
4.5	Transportni pojavi v mikrokanalih	16
4.5.1	Prenos gibalne količine	16
4.5.2	Prenos snovi	18
5	Mikromešalne pretočne naprave	21
5.1	Osnovni principi mikromešalnih naprav.....	21
5.2	Vrste mikromešalnih naprav	22
5.2.1	Pasivne mikromešalne naprave	22
5.2.2	Aktivne mikromešalne naprave	24
6	Večfazni tok v mikrofluidni napravi	25
6.1	Brezdimenzijska števila za opis večfaznega toka.....	27
6.2	Kapilarnost in omočenje	28
6.3	Večfazni tokovni režimi.....	29
6.4	Nestabilnosti v toku tekočin.....	30
7	Zaključek	35
8	Seznam uporabljenih virov	37

Seznam uporabljenih kratic in simbolov

Σ	Cauchyjev tenzor striga
p	tlak
μ	dinamična viskoznost
D	hitrost deformacijskega tenzorja
$\dot{\gamma}$	hitrost strižne deformacije
τ	strižna napetost
τ_0	mejna strižna napetost
k	konsistenčni indeks toka
k_t	koeficient termične prevodnosti
De	Deborahino število
Wi	Weissenbergovo število
El	elastično število
PS	polistiren
PEEK	polieter eter keton
PET	polietilen teraftalat
PVC	polivinil klorid
PMMA	polimetilmetakrilat
PC	polikarbonat
PDMS	polidimetilsiloksan
PE	plazemsko jedkanje (<i>angl.</i> plasma etching)
RIE	reaktivno ionsko jedkanje (<i>angl.</i> reactive ion etching)

DRIE	globinsko reaktivno ionsko jedkanje (<i>angl.</i> deep reactive ion etching)
ρ	gostota
f_e	zunanja sila
Re	Reynoldsovo število
L_{ch}	karakteristična dolžina mikrokanala
v_a	povprečna hitrost fluida
p_m	mehanski tlak
ζ	sekundarni koeficient viskoznosti
ΔP	padec tlaka
R	fluidna upornost
c	koncentracija
D	koeficient difuzivnosti
Sc	Schmidtovo število
Le	Lewisovo število
Pe	Pecletovo število
Fo	Fourierjevo število
Kn	Knudsenovo število
λ	srednja prosta pot molekule
D_h	hidravlični premer kanala
Da	Damköhlerjevo število
Bo	Bondovo število
Ca	kapilarno število

We	Webrovo število
σ	površinska napetost
g	gravitacijski pospešek
Ma	Marangonijevo število
α	termična difuzivnost
ν	kinematična viskoznost
Φ_v	volumenska frakcija

1 Namen dela

Pri pisanju diplomskega dela je bil moj glavni namen raziskati področja, ki so pomembna za načrtovanje mikrofluidne naprave. Pri tem sem se osredotočil na obravnavo področja kompleksnih fluidov, ki v mikrofluidnih sistemih zahtevajo kompleksnejšo obravnavo kot klasični idealni Newtonski fluidi. Tako sem se pri pregledovanju literature in pisanju diplomskega dela osredotočil na predstavitev osnovnih zakonitosti kompleksnih fluidov in modelov za njihov matematični opis. Namen je bila tudi predstavitev tematike mikrofluidike in mikrofluidnih naprav. Ker je za načrtovanje mikrofluidne naprave zelo pomembna tudi primerna izbira materialov in metod za njihovo izdelavo, je eden izmed namenov diplomskega dela tudi predstavitev tega področja. Prav tako je ključni namen diplomskega dela predstavitev mikromešalnih naprav, ki so izjemno uporabne v različnih mikrofluidnih aplikacijah in obravnava večfaznega toka v mikrofluidnih napravah. Pri slednjem, je namen diplomske naloge opisati obstoj in nastanek nekaterih nestabilnosti v večfaznem toku fluidov, ki so izjemno pomembne pri načrtovanju mikrofluidne naprave za tok kompleksnih fluidov.

2 Uvod

V modernih inženirskih znanostih stroka že dlje časa stremi k izdelovanju naprav, ki so majhne v dimenzijah in zelo učinkovite glede na svojo velikost. Trend se je sprva začel že pred desetletji, in sicer na področju izdelave fine mikroelektronike. Tudi v kemijskem inženirstvu se konstantno spodbuja pomanjševanje obstoječih in novih procesov. Slednji koncept je zelo pomemben iz vidika raziskovanja novih spojin, predvsem v farmacevtski industriji. Nič manj pomembno pa ni tudi pomanjševanje že ustaljenih proizvodnih konceptov na mikroskopski nivo, saj je mogoče na ta način drastično zmanjšati proizvodne stroške, porabo kemikalij, porabo električne ali toplotne energije in morebitne neželene vplive na okolje. Predvsem cenovno ugodna izdelava mikrofluidnih naprav je zelo privlačen model v raziskovanju, saj omogoča številne ponovitve poskusov brez pretiranih stroškov za izdelavo naprave. Tako je potrebno za samo uporabo mikrofluidnih naprav veliko pozornosti posvetiti učinkoviti zasnovi mikrofluidnega čipa, ki mora ustrezati različnim specifikacijam, tako iz vidika uporabljenih materialov za njegovo izdelavo, kot tudi geometrijski zasnovi. Mikrofluidna tehnika se je na ta način že trdno zasedla v vsakdanje raziskovanje in proizvodnjo v različnih panogah, ki imajo opravka s kemijsko proizvodnjo. Ker se v industriji redko uporabljajo idealni Newtonski fluidi in po večini prevladuje uporaba ne-Newtonskih komponent, ki s seboj prinesejo nekatere nove težave pri načrtovanju in uporabi mikrofluidnih naprav, se je potrebno osredotočiti tudi na to področje. V diplomski nalogi sem se zato odločil za predstavitev osnov kompleksnih fluidov, predvsem iz vidika njihovega bistvenega odmika od idealnega stanja. Predstavljeni bodo nekateri matematični modeli za njihov opis ter kratka predstavitev nekaterih pomembnih lastnosti viskoelastičnih fluidov. V naslednjih poglavjih bodo opisani tudi nekateri osnovni koncepti mikrofluidike, ki so potrebni za načrtovanje mikrofluidne naprave. V tem poglavju se bom osredotočil na osnovne principe mikrofluidike, materiale za izdelavo mikrofluidnih naprav, različne metode za fabrikacijo mikrofluidnih naprav ter tudi fizikalne osnove prenosa gibalne količine in prenosa snovi v mikrofluidni napravi. Nekoliko obsežnejša razprava bo namenjena tudi obravnavi mikromešalnih naprav, saj so te ene izmed najbolj uporabnih in omogočajo ogromno možnosti za uporabo na področju mešanja, separacijskih procesov in mikroreaktorske tehnike. Predstavljeni bodo principi pasivnih in aktivnih mikromešalnih naprav in razlike med njimi. V zadnjem delu bodo predstavljene osnove večfaznega toka v mikrokanalih. Zaradi izjemne zapletenosti takšnih sistemov se bom omejil na osnovne lastnosti, ki so potrebne pri načrtovanju mikrofluidnih naprav. V zaključnem delu diplomskega dela se bom lotil tudi pregleda literature, ki opisuje nastanek in obstoj nestabilnosti v večfaznem toku, ki je zelo pomemben v industrijskih aplikacijah.

3 Kompleksni fluidi

3.1 Osnove kompleksnih fluidov

Kompleksni fluidi so v osnovi binarne mešanice. Za takšne snovi je značilen sočasen obstoj dveh faz. Pogosto imamo opravka z dvofaznimi sistemi, kot so trdno-tekoče, trdno-plin, tekoče-plin ali pa tekoče-tekoče [1]. V nasprotju z običajnimi Newtonskimi fluidi, se kompleksni na obremenitev oziroma pritisk odzovejo drugače. Vzrok za drugačno obnašanje pa so omejitve, ki jih v takšen sistem prinese obstoj dveh faz. Mehanski odziv večfaznega fluida se odraža v tranzicijah med odzivom, ki ima lahko bodisi lastnosti tekoče ali pa trdne faze [1]. Za kompleksne fluide je mogoče opredeliti tudi ne-Newtonske fluide. Ti so v vsakdanjem življenju zelo pogosti, kot primer pa lahko naštejemo med, barve, šampon in zobno pasto. Takšni fluidi imajo skupno lastnost. Ta pa je, da ne sledijo klasični Newtonovi definiciji viskoznosti, temveč naslednji matematični zvezi: [2]

$$\tau = \mu \frac{\partial v}{\partial y} \quad (1)$$

kjer τ predstavlja razmerje med silo in površino $\frac{\partial v}{\partial y}$ pa lokalno strižno hitrost [2].

Zelo pomembna lastnost takšnih fluidov je, da imajo mikroskopske strukture, oziroma strukture na molekularnem nivoju, ki se lahko zelo močno prerazporedijo, ko fluid teče zaradi vpliva strižnih sil [3].

Pomembno je predvsem zavedanje, da je viskoznost ne-Newtonskih fluidov odvisna od hitrosti strižne deformacije fluida. To seveda velja tudi za klasične Newtonske tekočine, vendar pa je v primeru kompleksnih fluidov relacija med strižno obremenitvijo in hitrostjo strižne deformacije nelinearna. Posledično imajo lahko takšni fluidi tudi časovno odvisno viskoznost. Takšnim fluidom ni mogoče določiti konstantnega koeficienta viskoznosti. [2]

Konstitutivna enačba za klasične Newtonske fluide je podana z naslednjim razmerjem: [6]

$$\Sigma = -pI + 2\mu D \quad (2)$$

kjer predstavlja Σ Cauchyjev tenzor striga, p tlak, I tenzor indentitete, μ dinamično viskoznost ter D hitrost deformacijskega tenzorja, ki je definiran kot simetrični del hitrostnega gradienta: [6]

$$D = -\frac{1}{2}(\nabla v + (\nabla v)^T) \quad (3)$$

kjer v podaja hitrost, ∇v hitrostni gradient, potenčni eksponent T pa transponirano matriko. V mehaniki fluidov se tenzor D imenuje tudi tenzor hitrosti obremenitve in se označuje z S . Po preoblikovanju enačbe (2), se lahko zapiše novo konstitutivno enačbo, ki se lahko uporabi za opis kompleksnih fluidov, saj upošteva odvisnost viskoznosti μ tudi od hitrosti strižne deformacije $\dot{\gamma}$: [6]

$$\Sigma = -pI + 2\mu|\dot{\gamma}|D \quad (4)$$

Kadar se ukvarjamo z opisom fluidov, ki jim s strigom viskoznost pada pa tudi psevdoplastičnih fluidov, uporabimo za opis naslednjo zvezo: [6]

$$\mu(\dot{\gamma}) = k|\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (5)$$

kjer je k konsistenčni indeks toka, n pa potenčni indeks. V primeru newtonskih tekočin je $n = 1$, pri opisu mnogih polimernih kompleksnih fluidov pa n zaseda vrednosti med 0.3 in 0.6 [6]. Pomembno je omeniti, da je za fluide, ki jim viskoznost s strigom upada vrednost $n < 1$, pri fluidih, kjer pa viskoznost s strigom narašča velja, da je vrednost $n > 1$ [6]. V nadaljevanju bodo predstavljeni tudi ostali matematični modeli, ki se jih uporablja za opis kompleksnih fluidov.

V mikrofluidni tehniki je pogosta uporaba viskoelastičnih materialov. Viskoelastičnost je lastnost snovi, ki pri toku, oziroma deformaciji izkazuje tako viskozne kot elastične lastnosti. Viskoelastični materiali se od elastičnih razlikujejo po tem, da se po končani obremenitvi vrnejo v svojo prvotno obliko. Pri tem tudi oddajo energijo, medtem ko tega pojava pri plastičnih materialih ni. [35]

3.2 Matematični modeli za opis kompleksnih fluidov

Za opis ne-Newtonskih fluidov ni mogoče uporabiti enostavnega linearnega modela za opis Newtonskih fluidov, ki opiše zvezo med strižno napetostjo in hitrostjo strižne deformacije. Razlog tiči v predpostavki, da je viskoznost konstantna in se ne spreminja. Problema so se že v preteklosti lotili raziskovalci in razvili modele, ki opisujejo tudi kompleksne fluide. Najpogosteje uporabljeni so Binghamov model, Ostwald-de Waeleov model in Herschel-Bulkleyjev model. [19]

Binghamov model opiše viskoplastične snovi. Njihova značilnost je, da se obnašajo kot trdnine pri nizkih strigih in kot viskozne tekočine pri visokih strigih. Kot primer je mogoče navesti majonezo, ki se kot tekočina začne obnašati šele, ko nanjo deluje zadostna strižna napetost. Model se uporablja za matematično analizo blata in različnih brozg [20]. Binghamov matematični model podaja zvezo med hitrostjo strižne deformacije in dinamično viskoznostjo po sledeči matematični zvezi: [19]

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma} \quad (6)$$

$$\mu = \frac{\tau_0}{|\dot{\gamma}|} + k \quad (7)$$

V zvezi je vključena τ_0 , ki predstavlja mejno strižno napetost. Ko je slednja presežena, se snov začne obnašati kot tekočina in steče. Ko je $\tau_0 > \tau$, Binghamski fluid odraža lastnosti trdnine, pri $\tau_0 < \tau$ pa se obnaša kot običajen fluid [19]. Pri vrednostih $\tau_0 = 0$ se zveza poenostavi v zvezo za opis Newtonskih fluidov [19]. Iz modela je mogoče izraziti tudi viskoznost snovi v enačbi (7). Model ima pomanjkljivosti, saj se z njim ne more opisati fluidov, ki se jim viskoznost s povečevanjem strižne napetosti manjša [19].

Ostwald-de Waeleov model za opis generaliziranih Newtonskih fluidov približno opiše obnašanje ne-Newtonskega fluida. Matematično je formuliran v sledeči obliki [19, 21]:

$$\tau = k \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^n = k\dot{\gamma}^n \quad (8)$$

kjer k predstavlja konsistenčni indeks toka, $\frac{\partial v}{\partial y}$ hitrost strižne deformacije oziroma hitrostni gradient pravokoten na ravnino striga, n pa je brezdimenzijsko število, ki karakterizira obnašanje toka [19]. Tudi iz omenjene zveze je mogoče izpeljati enačbo efektivne viskoznosti [19, 21].

$$\mu = k \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^{n-1} = k |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (9)$$

Predstavljena matematična zveza je najenostavnejši model, ki lahko opiše tudi fluide, katerim se viskoznost manjša, ko se strižna obremenitev na njih povečuje. To omogoča uporaba spremenljivke n , ki določa obnašanje toka [19]. Opisani model ima pomanjkljivosti, saj odpove pri opisu stanj, ko je sistem pod vplivom nizkih ali visokih strižnih obremenitev in ne opiše mejne strižne napetosti fluida [19]. Glede na vrednost n , so fluidi razdeljeni v tri podskupine. Fluidi z $n < 1$ so psevdoplastični, $n = 1$ Newtonski, $n > 1$ pa tisti, ki se jim viskoznost povečuje z višjo strižno obremenitvijo (*angl.* shear thickening) [21].

Kombinacija prvih dveh opisanih matematičnih modelov je združena v Herschel-Bulkleyjevem modelu za opis fluidov [19]. Prednost modela je, da omogoča modeliranje fluidov, katerim se viskoznost proporcionalno s strigom niža (*angl.* shear thinning), s tem pa tudi njihove mejne strižne napetosti [19]. Ker je model sestavljen, ohranja pomanjkljivost Ostwald-de Waele modela, saj slabo opiše obnašanje fluida pri nizkih in visokih strigih. Matematično je model podan v sledeči obliki. [19]

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (10)$$

Potem je efektivna viskoznost podana kot sledeča matematična zveza [19].

$$\mu = \frac{\tau_0}{|\dot{\gamma}|} + k |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (11)$$

Cassonov model za opis tekočin ima enake prednosti kot že predstavljena modela. Njegova posebnost je možnost, da ohrani konstantno viskoznost pri visokih hitrostih strižne deformacije. Omogoča tudi modeliranje shear thinning fluidov in modeliranje mejne strižne napetosti. [19]

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{k \dot{\gamma}} \quad (12)$$

$$\sqrt{\mu} = \sqrt{\frac{\tau_0}{|\dot{\gamma}|}} + \sqrt{k} \quad (13)$$

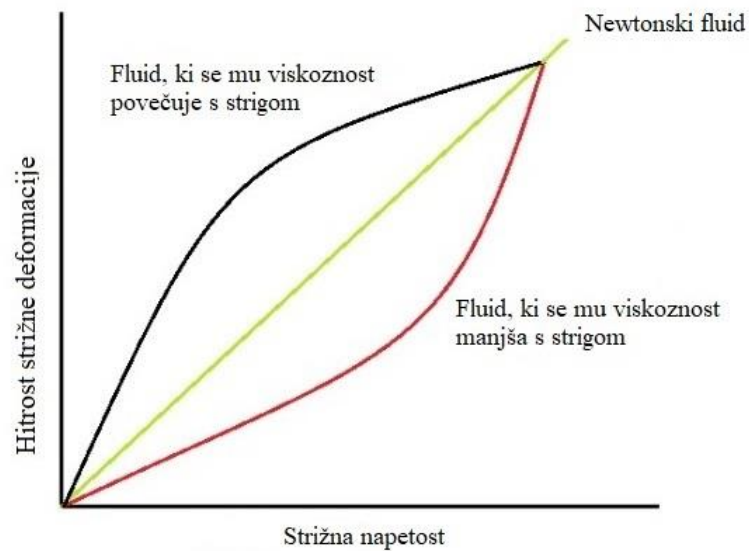
Mogoče je uporabiti tudi posplošen Cassonov model. Razlikuje se v tem, da je namesto eksponenta $\frac{1}{2}$, oziroma korenske funkcije, uporabljen potenčni eksponent m , ki omogoča fleksibilno kalibracijo modela za opis fluidov, katerim se viskoznost s strigom manjša [19].

Z namenom modeliranja toka krvi, ki je tipičen primer kompleksnega fluida, je bil v delu [19] predstavljen nov generaliziran matematični model. Slednji temelji na prej omenjenem Herschel-Bulklyjevem matematičnem modelu. Matematični model predstavljen v raziskovalnem delu [19] ima sledečo matematično definicijo.

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n + \mu_\infty\dot{\gamma} \quad (14)$$

$$\mu = \frac{\tau_0}{|\dot{\gamma}|} + k|\dot{\gamma}|^{n-1} + \mu_\infty \quad (15)$$

V zapisanih matematičnih zvezah so pomembni trije členi. Prvi, $\frac{\tau_0}{|\dot{\gamma}|}$ je člen, ki opiše mejno strižno napetost, $k|\dot{\gamma}|^{n-1}$ predstavlja obnašanje ne-Newtonskega fluida in μ_∞ , ki omogoča uporabo konstantnega koeficienta viskoznosti pri visokih hitrostih strižne obremenitve. [19]



Slika 1: Odziv različnih tipov kompleksnih fluidov na povečevanje strižne napetosti.

3.3 Kompleksni fluidi v mikrofluidiki

Kompleksni fluidi so pomembni v mikrofluidni tehniki, saj se pojavljajo v različnih mikrofluidnih aplikacijah. Pojavljajo se v sistemih, v katerih se uporabljajo polimerni materiali, biološki preparati, pa tudi v medicinskih mikrofluidnih napravah, ki se uporabljajo za obdelavo in analiziranje krvi [22].

Pomembna lastnost je že prej omenjena viskoelastičnost. Za karakterizacijo toka takšnih fluidov je poleg Reynoldsovega števila potrebno definirati tudi Deborahino, Weissenbergovo in elastično število. Deborahino število je definirano kot razmerje med relaksacijskim časom fluida (t_r) in časom opazovanja toka (t_p) [22]. Omogoča napoved obnašanja materiala v določenem časovnem oknu, glede na efekte viskoelastičnosti [23]. Pri visokih De se material obnaša kot trdnina pri nizkih, De pa kot tekočina [23]. Če je tok počasen in se ne spreminja zaradi viskoelastičnih efektov, potem De število znaša nič [23].

$$De = \frac{t_r}{t_p} \quad (16)$$

Weissenbergovo število je podano kot zveza med produktom relaksacijskega časa fluida in karakteristične hitrosti strižne deformacije toka [22, 23]. Uporablja se za kvantifikacijo nelinearnega odziva fluida na deformacijo zaradi viskoelastičnosti [22].

$$Wi = 2t_r\dot{\gamma} \quad (17)$$

Elastično število poda razmerje med elastičnimi in inercialnimi silami. Pri visokih De in Wi številih in majhnem Re številu je elastično število visoko, posledično pa so pri takšnem toku viskoelastični efekti fluidov zelo močni. [22]

$$El = \frac{Wi}{Re} = \frac{t_r\mu}{\rho L^2} \quad (18)$$

Tako kot ostale brezdimenzijske parametre, je tudi Deborahino in Weissenbergovo število mogoče izpeljati s pomočjo uporabe dimenzijske analize [23]. Pri tem je uporabljena Buckingham Π metoda. Podrobnejša dimenzijska analiza za izpeljavo De in Wi števila je predstavljena in opisana v [23].

4 Mikrofluidika

4.1 Osnovni principi

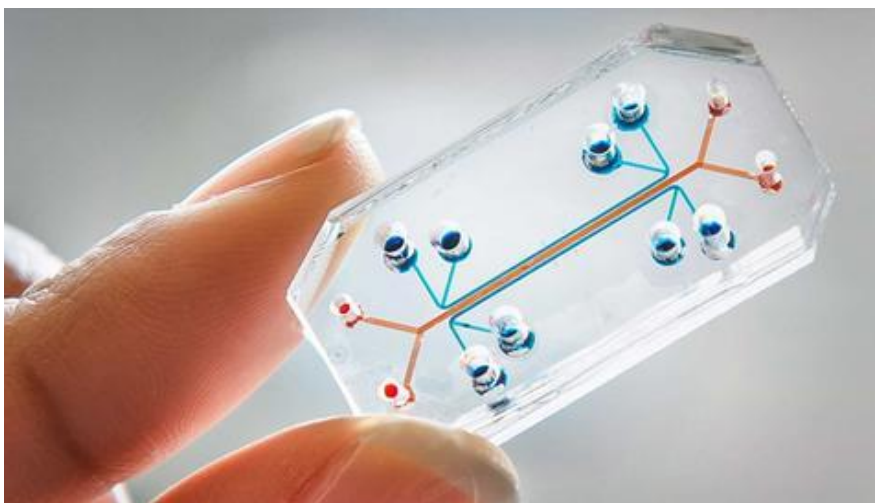
Mikrofluidika je veda, ki se ukvarja z preučevanjem fluidov in njihovim tokom v mikroskopskem merilu. Pri opisu se ukvarja s sistemi, ki so v velikostnem redu med enim in stotimi mikrometri. Pri opisu takšnih sistemov je ključna vključitev inženirskih struktur za uspešno manipulacijo fluidov v merilih, ki so mikroskopska za človeške dimenzije, vendar pa so še vedno bistveno večja v primerjavi z atomskim nivojem. To omogoča, da se tudi mikrofluidne sisteme obravnava v teoriji kontinuuma. Razvoj mikrofluidnih sistemov, oziroma naprav se je pojavil zaradi potrebe po manjših, cenejših in hitrejših napravah, ki so hkrati visoko učinkovite, tako v smislu funkcionalnosti, kot tudi v minimaliziranju porabljenih reagentov in odpadkov pri procesu. Mikrofluidne naprave so običajno karakterizirane z uporabo zelo majhnih volumnov fluida, ki lahko znašajo od nekaj mikrolitrov ali pikolitrov. [4]

Pri opazovanju toka fluidov na mikroskopski skali in preučevanju njihovega odziva na tok, ki ga lahko povzročijo različne sile, je mogoče opaziti, da se sistemi v mikroskopskem merilu bistveno razlikujejo od tistih v makroskopskem merilu. V takšnih mikro sistemih prevladujejo lastnosti kot so površinska napetost, disipacija energije in fluidna upornost. Ključna je obravnava mikrofluidnih sistemov pri nizkih Reynoldsovih številih. Takrat se tok skozi sistem obravnava kot laminaren. Posledica pa je, da se fluidi, ki tečejo paralelno skozi sistem, ne mešajo na konvencionalen način. Prenos snovi v mikrofluidnih sistemih v laminarnem režimu povečini poteka le z difuzijo. [5]

4.2 Mikrofluidne naprave

Mikrofluidni sistemi v principu delujejo z uporabo črpalke in mikrofluidnega čipa, oziroma vezja. Za tok skozi napravo je zahtevan tudi nekakšen gradient, v večini primerov tlačni, pogoste pa so tudi naprave, v katerih pretok povzroča gravitacija. Črpalke različnih tipov precizno dovajajo tekočino v notranjost čipa s pretoki med 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ in 10.000 $\mu\text{L}/\text{min}$ [7]. Znotraj čipa so majhni mikrokanali, ki omogočajo tok tekočin. Znotraj mikrokanalov, pa se lahko glede na tip in namen naprave izvajajo mešanje ali ločevanje tekočin, pa tudi kemijske reakcije. V toku tekočine, ki vsebuje majhne delce, kot so celice ali nanodelci, lahko s pomočjo mikrofluidnih naprav manipuliramo s takšnimi delci. Zelo dober primer je ujemanje in zbiranje rakavih celic v krvi. [7]

Mikrofluidni čipi so splet mikrokanalov na ploščici, ki so lahko različnih oblik in dimenzij. Ti kanali so na ploščico vtisnjeni, oziroma vrezani, ali pa narejeni med vlivanjem (fabrikacijo) čipa. Z zunanostjo so povezani prek vhodov in izhodov, ki so različnih dimenzij. Ti omogočajo, da na čip priključimo črpalko, ki ustvarja tlačno razliko in s tem hitrostni gradient tekočine. Prav tako skozi njih dovajamo vzorec in ga prek njih odvajamo iz naprave [8]. Na mikročip lahko po potrebi dodamo tudi aktivne ali pasivne elemente za kontroliranje toka. Med njih sodijo membrane in ventili. Na tak način se lahko na čip integrirajo procesne funkcije, ki bi na makroskopskem nivoju zahtevale uporabo celotnega laboratorija. [9]



Slika 2: Prikaz generičnega mikrofluidnega čipa. Povzeto po [9].

4.3 Materiali za izdelavo mikrofluidnih naprav

Najbolj razširjeni materiali za izdelavo mikrofluidnih naprav so različni polimeri, silicij in steklo. Polimerni materiali se uporabljajo predvsem zaradi nizkih stroškov. Zelo dobro se obnesejo tudi v biokemijskih aplikacijah [9]. Nekateri polimerni materiali, ki se pogosto uporabljajo za izdelavo mikročipov so: polistiren (PS), polieter eter keton (PEEK), polietilen tereftalat (PET), polivinil klorid (PVC), polimetilmetakrilat (PMMA), polikarbonat (PC) [8].

Polidimetilsiloksan (PDMS) je eden najbolj pogostih, saj je prozoren in omogoča opazovanje vsebine, ki je procesirana v notranjosti mikrofluidnih kanalov. Je tudi elastičen, kar omogoča integracijo ventilov s pomočjo deformacije kanalov. Odlično se odnese tudi pri aplikacijah v plinskih senzorjih in ravnanju z celičnimi kulturami, saj je dobro propusten za pline. Slabosti materiala so, da absorbira hidrofobne molekule in vodno paro, ki se lahko izločajo med poskusom in na ta način vplivajo na kvaliteto in čistost končnega produkta. [9]

Prednosti uporabe silicija so termična prevodnost, površinska stabilnost in kompatibilnost z različnimi topili, ki se uporabljajo. Slabost uporabe silicija je optična motnost, ki onemogoči optično detekcijo dogajanja znotraj mikrokanala. Steklo je material, ki je bil v izdelavi mikrofluidnih čipov uporabljen kot eden izmed prvih. Poleg prednosti, ki jih ima silicij, je steklo tudi optično povsem prozorno. Ima odlično odpornost na visoke pritiske. Je biokompatibilno, kemijsko inertno in hidrofilno. [9]

4.4 Fabrikacija mikrofluidnih naprav

Izdelava mikrofluidnih naprav zaradi njihove majhnosti zahteva visoko preciznost pri načrtovanju in izdelavi. To je izredno pomembno pri napravah, ki vsebujejo kompleksne geometrije kanalov, katerih namen je specifičen in tudi vnaprej načrtovan. Pri izdelavi naprav je potrebno zagotoviti tudi izredno čistost uporabljenih materialov. Okolje, v katerem so proizvedene mikrofluidne naprave naj bi sledilo konceptu čiste sobe (*angl.* cleanroom concept). Ker je proizvodnja naprav tako majhnih dimenzij izredno občutljiva, morajo biti zagotovljeni tudi izjemno visoki proizvodni standardi. Prostorji za izdelavo morajo tako doseči visoke standarde pri osvetlitvi, blaženju vibracij, statični elektriki, glasnosti, ventilaciji in podobno. [17]

Za izdelavo mikrofluidnih čipov se uporablja različne metode izdelave. Mednje sodijo mokro in suho jedkanje, reaktivno ionsko jedkanje, mikroobdelovanje materialov kot so steklo in silicij, fotolitografija, mehka litografija, vroče vtiskanje, injekcijsko vlivanje in laserska ablacija. [17]

Pri izbiri tehnike, s katero bo proizvedena naprava se je potrebno odločiti glede na več kriterijev. Zagotovo je zaželena uporaba metode, ki je najbolj ustrezna glede na lastnosti materiala, ki ga bomo uporabili, hitrost izdelave, dosegljivost natančnosti izdelave in ceno. Ker se nabor tehnik in izboljšav že obstoječih neprestano povečuje in izboljšuje, bodo v nadaljevanju poglavja predstavljene nekatere najbolj uporabne in dostopne, ki so v uporabi že dolgo časa in so uveljavljene. [17]

Fotolitografske metode so razširjene v fabrikaciji mikrofluidnih naprav, saj so v uporabi dolgo časa. Veliko pred začetkom množične uporabe mikrofluidnih konceptov so se že uporabljale za izdelavo električnih vezij, mikroprocesorjev in ostale fine elektronike. Tehnika temelji na uporabi polimerov občutljivih na svetlobo (fotorezist), ki reagirajo, ko so izpostavljeni ultravijolični svetlobi valovnih dolžin med 193-436 nm [18]. Prenos vzorcev se izvede z uporabo maske na prozornem substratu ali pa serijsko z uporabo fokusiranja žarka. Izpostavitve fotorezista UV svetlobi povzroči kemijsko spremembo materiala. Izpostavljena območja lahko postanejo topna ali pa netopna. Sloj fotorezista, na katerem so vzorci mikrokanalov se uporabijo kot maska. Slednja je pomembna pri procesu jedkanja. Maska fotorezista ščiti material, ki se ga jedka. Pri procesu na ta način z jedkanjem odstrani material le iz območij, ki niso zaščitena z masko. Sloj fotorezista se lahko uporabi tudi pri procesu odtisa (*angl.* lift-off process), kjer se uporabi tanek sloj kovine v kombinaciji s slojem fotorezista. V naslednjem koraku se lahko uporabi tehnika mokrega ali pa suhega jedkanja. Za obdelavo stekla in silicija se uporablja izotropno mokro jedkanje. Kemijska raztopina uporabljena za jedkanje bazira na fluorovodikovi kislini. Kot dodatke se uporablja tudi močne kisline, kot so klorovodikova kislina (HCl), dušikova (V) kislina (HNO₃), žveplova (VI) kislina (H₂SO₄). Uporabo monokristaliničnega silicija odraža anizotropno vedenje materiala. Anizotropija se nanaša na hitrost jedkanja različnih kristalnih ravnin v materialu. Pogosto uporabljena raztopina v postopku je mešanica KOH in H₂O pri temperaturi 80 °C. Postopek suhega jedkanja poteka v plinski atmosferi. Različni postopki so lahko bodisi kemijske narave ali pa vključujejo fizikalne mehanizme. Pogoste tehnike so jedkanje s plazmo (PE), reaktivno ionsko jedkanje (RIE), globinsko silicijevo reaktivno ionsko jedkanje (DRIE). Kot pline se za jedkanje uporablja SF₆, C₄F₈, CHF₃. Pri plazemskih metodah se plin v plazmi ionizira v fluorove in ogljikove radikale, ki so pospešeni proti steklenemu substratu. Na površini fluorovi radikali reagirajo s silicijevimi atomi v steklu, ogljikovi radikali pa s kisikom. Nestabilne spojine so odstranjene s črpalko. [18]

Za mehko litografijo se uporablja vlivanje replike (*angl.* replica molding) iz materiala PDMS. Proces izdelave vključuje izdelavo izvirnika, na katerem so vzorci mikrokanalov [17]. Slednji služi kot medij za prenos vzorcev [18]. Material za vlivanje replike se pripravi iz PDMS in utrjevalnega sredstva. V naslednjem koraku se PDMS vlije v izvirni kalup, kjer se konformira v vzorce izvornega kalupa. Postopek poteka pri temperaturi okoli 70 °C. Izdelano repliko se nato odlepi iz izvirnika in pripravi za nadaljnjo uporabo. [18]

Vtiskanje je tehnika, pri kateri se uporablja termoplastične materiale. Ravne tanke plasti se pritisne ob izvorni relief ob povišani temperaturi. Tehnika se uporablja za materiale, ki so termoplastični, pogosti so: PMMA, PC, PS, PVC. Izvirni reliefi so narejeni iz kovine ali silicija. Za oblikovanje reliefne površine (mikrokanalov) se uporabi mikroobdelovalne tehnike. Pri samem vtiskanju uporabijo hidravlično stiskalnico, ki jo konstantno grejejo. Termoplastični material se tako zmehča in v njega se odtisne relief iz izvornika. Izdelava naprav s tehniko vtiskanja je primerna za izdelavo generičnih mikrofluidnih čipov. Manj primerna je za izdelavo prototipov, saj je oblikovanje štampljke za odtis lahko časovno zamuden proces, ki zahteva tudi dobro poznavanje računalniških programov za oblikovanje finih konstrukcij. [17]

Injekcijsko vlivanje se prav tako uporablja za oblikovanje mikrofluidnih čipov iz termoplastičnih materialov. Te se segreje in stopi, nato pa vlije v kalup. Naslednji korak v procesu je ohlajanje materiala. Za zagotovitev kvalitetnega produkta je potreben nadzor nad procesnimi parametri. Potrebno je zagotoviti primerno temperaturo, tlak in zadrževalni čas. Tehnika je primerna za masovno proizvodnjo čipov. Kvaliteta in natančnost je odvisna od kvalitete kalupa. [17]

Pri izdelovanju mikrofluidnih čipov z lasersko ablacijo se uporablja pulzirajoči laser. Njegova funkcija je odstranitev odvečnega materiala na tanki plošči termoplastičnega materiala. Globina kanalov, ki jih vrežejo s pulznim laserjem je odvisna od pulzne energije laserja, frekvence pulzov in absorpcijskih lastnosti substrata, ki ga obdelujejo. Pri postopku se tako kot pri ostalih metodah uporablja maska, ki pred lasersko ablacijo zaščiti dele substrata in izpostavi vzorce, ki jih želimo s postopkom vrezati. Maske so narejene iz kovine, ki je dovolj trpežna in se lahko večkrat uporabi. Laser se uporablja tudi direktno brez uporabe maske. Slednji postopek vključuje uporabo računalniškega programa, ki vodi laser po preciznih, vnaprej določenih korakih. [17]

Običajno izdelajo dva sloja materiala, ki ima vrezane kanale in ostale sestavne dele mikrofluidne naprave. Po izdelavi slojev je slednje potrebno združiti v celoto. Na ta način se izdelata mikrofluidna naprava, ki ima zaprte mikrokanale in kompleksne tri dimenzionalne strukture. Pogosta tehnika združevanja, oziroma lepljenja plasti je direktno lepljenje silicijevih slojev, ki temelji na intermolekularnih interakcijah. Združevanje steklenih plošč se vrši pri visokih temperaturah v vakumu. Anodno bondiranje je mogoče med ploščami iz borosilikatnega stekla in silicija ali kovine. Proces se odvija pri povišani temperaturi in visoki negativni električni napetosti. Plazemsko aktivirano združevanje omogoča generacijo Si-OH skupin in hidrofilizacijo površine steklenih plošč. Pri slojih PDMS je postopek podoben. Tvorijo se silanolne skupine, ki tudi hidrofilizirajo površino materiala. Pri združevanju plasti se pri kondenzacijski reakciji dveh plazemsko aktiviranih površin tvorijo kovalentne Si-O-Si vezi, ki držijo obe plošči trdno skupaj. [18]

4.5 Transportni pojavi v mikrokanalih

4.5.1 Prenos gibalne količine

Tok tekočin v mikrofluidnih sistemih se v osnovi ne razlikuje bistveno od tistega na makroskopskem nivoju. Zaradi tega si je mogoče pri opisu dogajanja v takšnih sistemih pomagati z osnovnimi zakoni o gibanju fluidov, ki se uporabljajo tudi za opis večjih sistemov. Bistveno pri opisu pa je, da se upošteva vpliv različnih sil in efektov, ki na makroskopski skali morda ne vplivajo toliko na sistem, na mikroskopski skali pa je njihov doprinos zelo velik. Kot primer je mogoče omeniti sile površinske napetosti ali pa elektrostatične pojave. Pri opisu tokov rek je njihov doprinos k opisu sistema zanemarljiv. Pri opisu toka tekočine v mikrostrukturirani napravi pa je njun pomen bistveno večji, saj na mikroskopskem nivoju tudi šibke sile močno vplivajo na sistem. [4]

Za opis fluida se lahko uporabi predpostavko, da so fizične dimenzije v mikrokanalu še vedno bistveno večje od atomskega nivoja. Tako lahko pri opisu mikroskopskega toka uporabi teorijo kontinuuma. V mikrofluidnih sistemih se tako za opis toka uporabi Navier-Stokesovo enačbo za nestisljive fluide [4].

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + (v \nabla) v \right) = f_e - \nabla p + \mu \nabla^2 v \quad (19)$$

V enačbi (19) je ρ gostota fluida, v je hitrost fluida, f_e predstavlja zunanjo silo, ki deluje na fluid, p je tlak in μ viskoznost. V enačbi sta hitrost v in tlak p obravnavana kot funkciji pozicije x in časa t . [4]

Ob upoštevanju, da je obravnavan nestisljiv fluid in s tem kontinuitetne enačbe: [4]

$$\nabla v = 0 \quad (20)$$

dobimo enačbo, s katero se lahko opiše tok nestisljivih fluidov v mikrokanalu [4].

$$f_e - \nabla p + \mu \nabla^2 v = 0 \quad (21)$$

Enačbo se lahko uporabi za opis toka fluidov, ki je v mikrofluidnih napravah vedno laminaren [4].

Da se tok tekočine okarakterizira kot laminaren, je potrebno določiti oziroma izračunati brezdimenzijsko Reynoldsovo število. Za $Re < 2300$ lahko tok obravnavamo kot laminaren [10]. Reynoldsovo število se izračuna po sledeči enačbi [13].

$$Re = \frac{L_{ch} v_a \rho}{\mu} \quad (22)$$

V enačbi (22) je μ viskoznost, v_a povprečna hitrost fluida, in L_{ch} karakteristična dolžina mikrokanala, v večini primerov se za L_{ch} uporabi kar hidravlični premer kanala [13].

Kadar se v sistemu opazuje tok stisljivega fluida, je za njegov opis potrebna uporaba Navier-Stokesove enačbe za tok stisljive fluide [11].

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + (v \nabla) v \right) = -\nabla p_m + \mu \nabla^2 v + \frac{1}{3} \nabla(\nabla v) + \rho g \quad (23)$$

V enačbi (23) je namesto termodinamskega tlaka uporabljen mehanski tlak [11].

$$p_m = p - \zeta \nabla v \quad (24)$$

V enačbi (24) ζ predstavlja sekundarni koeficient viskoznosti [12]. Ko se za potrebe načrtovanja želi pridobiti padec tlaka, hitrost pretoka in efektivne upore viskoznih in nestisljivih tekočin v laminarnem tokovnem profilu, se uporabi Poiseuillov zakon. Podan je v naslednji obliki [10].

$$\Delta P = \frac{8\mu L Q}{\pi r^4} \quad (25)$$

ΔP predstavlja padec tlaka, Q je volumski pretok, L dolžina kanala, μ dinamična viskoznost, r pa radij mikrokanala. Na podlagi enačbe (25) se lahko zapiše tudi enačbo upora fluida proti toku [10].

$$R = \frac{8\mu \Delta x}{\pi r^4} \quad (26)$$

V enačbi (26) je R upor fluida proti toku, Δx pa razdalja, ki jo je fluid pretekel vzdolž mikrokanala [10].

4.5.2 Prenos snovi

Za opis in osnovno razumevanje delovanja mikromešalnih naprav, ki so predstavljena v poglavju 5, je potrebno razumeti tudi osnove prenosa snovi v mikrofluidni napravi. Tako kot pri prenosu gibalne količine, se tudi pri opisu prenosa snovi v osnovi uporabljajo koncepti, ki veljajo tudi za makroskopske sisteme. V nadaljevanju bodo predstavljene nekatere osnove pomembne za delovanje in načrtovanje mikromešalnih pretočnih naprav.

Pri opisu sistemov mora vedno veljati zakon o ohranitvi mase, podan v naslednji zvezi: [13]

$$\frac{D\rho}{Dt} + \nabla(\rho v) = 0 \quad (27)$$

V enačbi (27) $\frac{D\rho}{Dt}$ predstavlja totalni odvod gostote po času, ∇ pa nabla operator [13].

V mikrofluidnih mešalnih napravah želimo vedeti, kakšna je distribucija koncentracije v mešalnem kanalu. V ta namen se uporabi enačba drugega Fickovega zakona difuzije, kjer je c koncentracija, D pa difuzijski koeficient. [27]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (28)$$

Kot primer lahko vzamemo enostaven model prikazan v [16]. Predpostavljen sistem je enostaven. Sestavlja ga raven mikrokanal in dva toka, ki se mešata. Zaradi enostavnosti predpostavimo enako viskoznost obeh komponent. Sistem ima dva vhoda preko katerih se fluida združita v en tok in en izhod. Če predpostavimo, da je topljenec prisoten le v enem od vstopnih tokov lahko sistem opiše naslednja enačba o ohranitvi mase. U predstavlja uniformno hitrost fluida v mikrokanalu in D difuzijski koeficient topljenca. [16]

$$U \frac{\partial c}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (29)$$

Podana enačba je uporabna za enostaven sistem. Za njeno reševanje je potrebno postaviti še smiselne robne pogoje, ki se spreminjajo glede na različne parametre in geometrijske lastnosti sistema. Difuzijske koeficiente je mogoče izračunati po nekaterih korelacijah podanih v strokovni literaturi. Slednje se razlikujejo glede na pline, tekočine in elektrolite. [16]

Za opis transportnih pojavov se uporabljajo tudi brezdimenzijska števila. Slednja omogočijo primerjavo molekularne difuzije s transportnimi pojavi, ki se vršijo v mikromešalni napravi. Schmidtovo število podaja razmerje med prenosom gibalne količine in prenosom snovi z difuzijo. Za večino fluidov je $Sc > 1$. To pomeni, da je prenos gibalne količine zastopan bolj kot molekularna difuzija. [13]

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (30)$$

Lewisovo število primerja razmerje med prenosom toplote in prenosom snovi z difuzijo [13].

$$Le = \frac{\alpha}{D} = \frac{k_t}{\rho C_p D} \quad (31)$$

V enačbi (31) k_t predstavlja termično prevodnost, ρ gostoto, D difuzivnost in C_p toplotno kapaciteto fluida [13].

Pri obravnavanju toka fluidov skozi mikromešalne naprave je pomembno tudi Pecletovo število. Slednje podaja razmerje med prenosom snovi z advekcijo in prenosom snovi z difuzijo. Gre za dva različna mehanizma prenosa snovi, ki sta pomembna za načrtovane mešalnih naprav in sta na kratko opisana tudi v poglavju 5. [13]

$$Pe = \frac{v_a L_{ch}}{D} \quad (32)$$

Običajno za $10^{-5} < D < 10^{-7}$ Pecletovo število znaša $100 < Pe < 10.000$ [13]. Pri takšnih vrednostih je prevladujoč transport snovi z advekcijo. Manj pa k mešanju prispeva prenos snovi z difuzijo. [13]

Zvezo med časom difuzije (t_{dif}), difuzivnostjo (D) in karakteristično mešalno potjo, ki se imenuje tudi striacijska debelina (L_{mix}) lahko najdemo v Fourierjevem številu [13].

$$Fo = \frac{D t_{dif}}{L_{mix}^2} \quad (33)$$

Pri zelo majhnih geometrijah mikrokanalov se molekule fluidov večkrat trkajo s steno kanala, kot z ostalimi molekulami. V takšnem sistemu poteka Knudsenova difuzija, ki jo je možno opisati z brezdimenzijskim Knudsenovim številom. Kjer predstavlja λ srednjo prosto pot molekul D_h pa hidravlični premer mikrokanala. [13]

$$Kn = \frac{\lambda}{D_h} \quad (34)$$

Mikromešalno napravo se lahko uporabi tudi kot mikroreaktor. V procesu najprej poteče mešanje, nato pa še kemijska reakcija. Ob poznavanju časa mešanja in časa reakcije, se lahko določi Damköhlerjevo število. Če je slednje majhno, je bila kemijska reakcija bistveno počasnejša kot mešanje. V takšnem primeru je hitrost kemijske reakcije v mikromešalni napravi pogojena s hitrostjo mešanja. V enačbi (35) k_r predstavlja površinsko reakcijsko konstanto, L karakteristično dolžino c pa koncentracijo. [13, 27]

$$Da = \frac{t_{mix}}{t_{reakcije}} = \frac{k_r c L}{D} \quad (35)$$

5 Mikromešalne pretočne naprave

5.1 Osnovni principi mikromešalnih naprav

Mikromešalne naprave so ena izmed vrst mikrofluidnih naprav. Kot je že iz njihovega imena razvidno, je njihov glavni namen mešanje različnih komponent. Naprave so zasnovane za tok vsaj dveh faz, ki so lahko tekočine, trdnine ali plini. Trend v dimenzijah sledi ostalim mikrostrukturiranim napravam. Širine kanalov so v velikostih med 100 in 500 μm , dolžine kanalov v katerih poteka mešanje pa so dolge do nekaj mm [13]. Volumenska obremenitev je običajno merjena v območju mikrolitrov ali mililitrov. Cilj mikrofluidnih mešalnih naprav je izboljšanje učinkovitosti mešanja. Tako lahko načrtujemo sisteme manjših dimenzij mikrokanalov in na splošno manjše karakteristične velikosti naprav. [13]

V zadnjem času je pogost trend uporabe mikromešalnih naprav kot mikroreaktorjev. Majhna termična inercija, temperatura, visoko razmerje površine glede na volumen in kratki zadrževalni časi, so zgolj nekatere prednosti. Omogočen je hiter in precizen nadzor temperature in hitrejši prenos toplote in snovi. Visoko razmerje med površino in volumnom se izkaže za učinkovito pri povečanju učinkovitosti kataliziranih reakcij. V primerjavi z makroskopskimi sistemi, se pri reakciji lahko porabi tudi do tisočkrat manj katalizatorija. Privlačen je tudi povečevalni (*angl.* scale up) vidik uporabe mikromešalnih naprav kot mikroreaktorjev. Laboratorijski dizajn lahko povečamo z enostavnim povečanjem števila mikromešalnih naprav. Na ta način se lahko bistveno zmanjša stroške, ki bi morebiti nastali z dizajniranjem podobnega sistema na makroskopskem nivoju. [13]

Pri načrtovanju naprav je pomembna obravnava geometrije kanalov in zunanjih motenj za manipuliranje toka. Dizajniranje mikromešalnih naprav je zahtevno, saj ni mogoče enostavno pomanjševanje že obstoječih procesov iz makroskopske na mikroskopsko skalo. Miniaturizacija procesov je odvisna predvsem od bistveno večje pomembnosti površinskih efektov, v primerjavi z volumenskimi efekti. [13]

Pri pomanjševanju procesov predstavlja določeno težavo tudi laminarni tok. V sistemih so viskoznosti visoke, hitrosti pretokov pa nizke. Majhne dimenzije mikromešalnih naprav lahko vodijo do nezaželenih pojavov. Pojavijo se lahko velike strižne obremenitve. Slednje lahko poškodujejo vzorec, ki je procesiran v napravi, ko ta na primer vsebuje manjše delce, kot so celični material in podobno. Pri toku kompleksnih tekočin se lahko zaradi visokih strižnih obremenitev fluidi obnašajo kot ne-Newtonski. Tudi viskoelastični efekti lahko pod strižnimi obremenitvami povzročijo nestabilnosti toka v napravi. [13]

5.2 Vrste mikromešalnih naprav

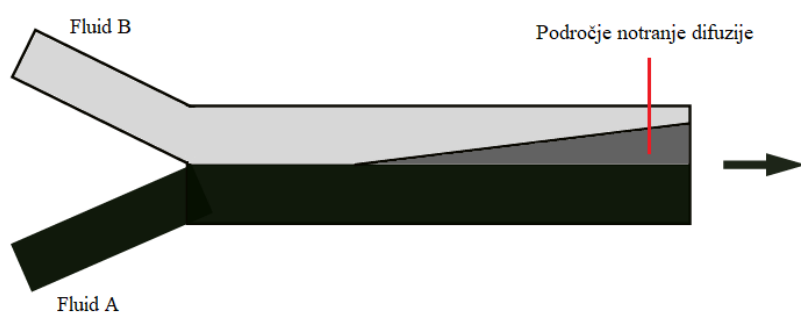
5.2.1 Pasivne mikromešalne naprave

V pasivnih mešalnih napravah je edina gonilna sila toka skozi napravo tlačni ali pa gravitacijski gradient. Ta se ustvari, ko v mikrokanal injeciramo komponente, ki jih želimo zmešati. Ker je v mikrofluidnih sistemih tok laminaren, Reynoldsovo število pa majhno, se hkrati omeji tudi izbor različnih načinov mešanja na mikroskali. Turbolentni načini mešanja torej v večini primerov ne pridejo v poštev. V pasivnih mikrofluidnih sistemih sta tako najpomembnejša načina prenosa snovi difuzija in advekcija. Na intenzivnost prve lahko vplivamo s povečanjem kontaktnega časa in kontaktne medfazne površine med dvema fluidoma. Na mešanje, oziroma prenos snovi z advekcijo pa je možno vplivati z manipulacijo laminarnega toka dveh fluidov skozi mikrostrukturirano napravo. [14]

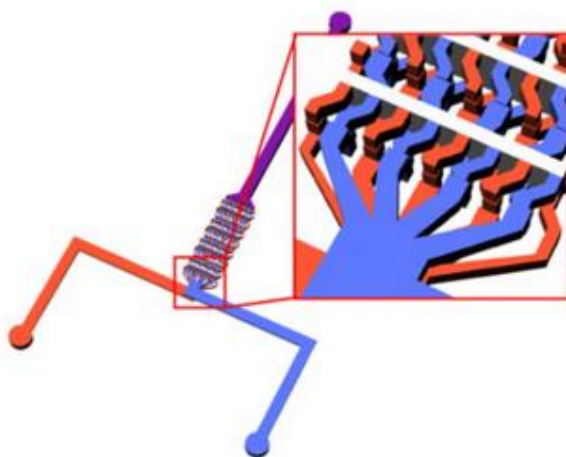
Kaotično mešanje tekočin z advekcijo je možno doseči z mešanjem toka in ustvarjanjem kaosa v toku skozi mikrokanal. Pogoji za doseganje kaosa pri mešanju je, da se komponente med tokom skozi napravo večkrat križajo, razcepijo in ponovno združijo [13]. Pri napravah, ki uporabljajo takšen način prenosa snovi se pogosto uporabi koncepte, s katerimi se lahko tok razdeli, raztegne in prepogiba. To je možno doseči z dodajanjem geometrijskih ovir v mikrokanale. Ti povečajo kaotično gibanje delcev tekočine in s tem prenos snovi. Takšen transport snovi je značilen za visoka Pecletova števila. [13, 14]

Pri mešanju z molekularno difuzijo je tok prav tako striktno laminaren. Difuzija poteka med sloji dveh fluidov, ki imajo različne koncentracije. Če je vsak sloj fluida večji od karakteristične dolžine difuzije, je z molekularno difuzijo težko doseči učinkovito in hitro mešanje [14]. V skladu s Fickovim zakonom, je mešanje z difuzijo možno povečati z večjo medfazno površino, večjim koncentracijskim gradientom in višjim difuzijskim koeficientom. Pomembno je omeniti, da je difuzijski koeficient konstanta materiala oziroma snovi, ki jih mešamo. Njegovo povečanje je možno le z uporabo višjih temperatur in posledično nižje viskoznosti. Tudi z optimizacijo dotičnega parametra je doprinos k izboljšanju difuzije, oziroma mešanja z molekularno difuzijo še vedno majhen. Zaradi tega se je potrebno pri načrtovanju mešalnih naprav, ki delujejo na principu molekularne difuzije bolj osredotočiti na geometrijsko zasnovo mikrokanalov. Slednje pripomore k zmanjšanju striacijske debeline slojev fluidov. To je možno doseči s paralelno in sekvenčno laminacijo, zaporedno segmentacijo, injekcijsko segmentacijo in hidrodinamičnim fokusiranjem. Paralelno laminacijo je možno doseči v T- oziroma Y-mešalnih napravah, v katerih se dve različni komponenti vodi v napravo skozi dva vtoka, kjer se na ta način poveča medfazna kontaktna površina. Sekvenčna laminacija predstavlja razbitje toka na dva posamezna tokova, ki se nato ponovno združita. [13, 14]

Pri sekvenčni segmentaciji sta tokova komponent razdeljena v segmente vzdolž aksialne smeri. Zaradi poteka difuzije v aksialni smeri lahko aksialna disperzija poveča hitrost mešanja. Injekcijska segmentacija predstavlja vnos ene komponente v drugo, s pomočjo injeciranja skozi šobe. V procesu se zmanjša mešalna pot in poveča medfazna površina. Pri uporabi hidrodinamičnega fokusiranja se poskuša reducirati mešalno pot z zmanjševanjem širine toka topljenca. S tem se doseže krajšo mešalno pot in bolj učinkovito mešanje. [13]



Slika 3: Prikaz Y tipa mikrofluidnega kanala za dvokomponentni tok in področja difuzije znotraj mikrokanala.



Slika 4: Prikaz mikrofluidnega vezja v obliki šahovnice za dosego sekvenčne laminacije pri mešanju dveh fluidov v mikromešalni napravi. Povzeto po [36].

5.2.2 Aktivne mikromešalne naprave

Poleg pasivnih mešalnih naprav, ki za obratovanje, oziroma za zagotavljanje pretoka skozi kanal uporabljajo le tlačni gradient, so poznane tudi aktivne mešalne naprave. Pri slednjih se mešanje izvaja z vpeljavo zunanjih polj in sil [13]. Na ta način se lahko manipulira s tokom fluidov v mikromešalni napravi in izboljša učinkovitost mešanja, pa tudi skrajša čas, potreben za procesiranje vzorca. Cilj je doseči transverzalni tok, ki pospeši mešanje [13]. Možni načini vpeljave aktivnega mešanja v mikromešalno napravo so različni. Med najpogosteje uporabljene sodijo uporaba akustičnih valov, tlačnih perturbacij, magnetnega in električnega polja in termične metode. Pri uporabi zunanjih sil je pomembno upoštevati tudi lastnosti vzorca. Pri ravnanju z biološkimi vzorci je potrebno zagotoviti varno obratovanje, saj so vzorci precej občutljivi na zunanje perturbacije in temperaturne vplive. Pri načrtovanju naprave, ki bo zagotavljala optimalno mešanje je potrebno zagotoviti optimalno kombinacijo pasivnih in aktivnih mešalnih metod. Pri tem je pogosto potrebno uporabiti kompleksne geometrijske dizajne mikrokanalov. [13, 15]

Uporaba tlačnih perturbacij je namenjena ustvarjanju nestabilnosti v toku skozi mikromešalno napravo. Spreminjanje tlačnega profila znotraj mikrokanala je možno doseči z integracijo mikro črpalk v samo mikrofluidno vezje. Črpalke se lahko nato uporabi za potisk in ustavitev toka fluidov. Možno je tudi uravnavanje hitrosti pretokov komponent skozi mešalnik. Obe izmed naštetih možnosti pripomoreta k izboljšanju učinkovitosti mešanja. [15]

Pri uporabi električnega polja govorimo o elektrokinetičnem aktivnem mešanju [15]. Do pojava pride pri fluktuaciji električnega polja [15]. Pri tem se v toku tekočin pojavi lokalno raztezanje in krčenje na medfazni površini [15]. Za tako aktivno mešanje je pogoj uporaba komponent z različnimi električnimi prevodnostmi in lastnostmi [15]. Pri mešanju tokov z različnimi ionskimi koncentracijami je gonilna sila toka električno polje, ki se ustvari zaradi elektroosmoze [13].

Uporaba ultrazvoka ustvari akustične valove. Propagacija ultrazvočnih valov lahko inducira mešanje dveh vzorcev. Valovi povzročijo mešanje pravokotno na smer toka. Induciranje akustičnih valov se doseže z integracijo piezoelektričnih keramičnih pretvornikov v mikrofluidno vezje. [15]

Uporaba termičnih motenj v sistemu vpliva na kinetično energijo molekul. Posledično dovajanje termične energije vpliva tudi na difuzijski koeficient. Ta se z večanjem temperature viša, narašča pa tudi učinkovitost mešanja. Manipulacija toka z magnetnim poljem je uporabljena pri mešanju komponent, ki so elektroliti. V takih sistemih se zaradi gostote električnega toka med parom elektrod in vpliva zunanjega magnetnega polja pojavijo Lorentzove sile, ki jih je potrebno upoštevati v Navier-Stokesovi enačbi, s katero se opiše tok fluidov v mešalnem kanalu. [13]

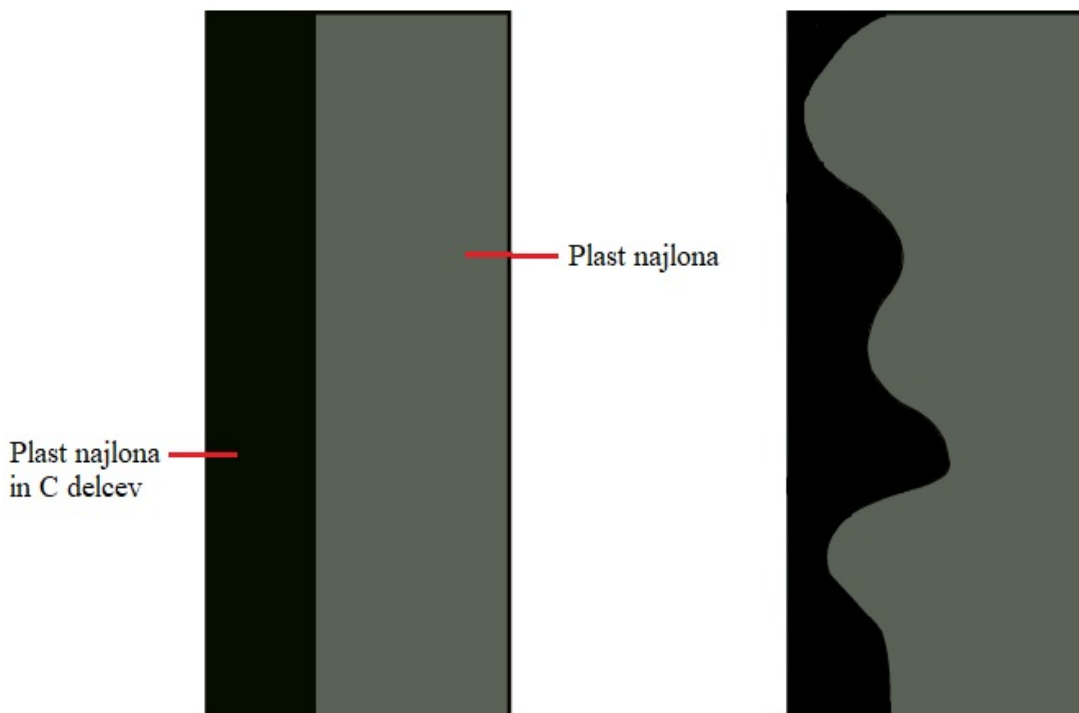
6 Večfazni tok v mikrofluidni napravi

Uporaba kompleksnih fluidov v mikrofluidni napravi vodi do nastanka večfaznega toka. V zadnjih letih je raziskovanje in uporaba sistemov, ki delujejo na takšnem principu postalo zelo pomembno. Moderne mikrofluidne naprave se lahko ob pravilnem načrtovanju izkažejo odlične za obdelavo kompleksnih fluidov. Dober primer je uporaba mikrofluidnih naprav za procesiranje vzorcev v medicinske namene [24]. Kri je kompleksna tekočina, saj je v njej suspendiranih veliko različnih delcev. Mikrofluidne naprave so zelo uporabne pri izolaciji celic. Uporaba je zelo pomembna za izolacijo rakavih celic. Pomembne so kontinuirne mikrofluidne metode. Te se lahko pasivne, pri čemer se uporabljajo mikro filtri, implementacija mikrostruktur v mikrokanale, biomimetične mikrofluidne naprave ipd. ali pa aktivne, ki temeljijo na uporabi zunanega magnetnega ali električnega polja, akustičnih motenj. [24]

Večfazne mikrofluidne naprave so pomembne tudi pri proizvodnji različnih materialov, ki pogosto zahtevajo uporabo kompleksnih fluidov. Takšna naprava igra tudi ključno vlogo pri proizvodnji najlonskih vlaken, ki se uporabljajo za različne končne produkte, na primer za izdelavo preprog. Pri proizvodnem procesu takšnih vlaken pa se načrtovanje mikrofluidne naprave izkaže za zapleten in dolgotrajen postopek. Pri procesu izdelave se v mešalni napravi T ali Y tipa združi tok tekočega najlona 6 pri 250 °C in mešanica najlona 6 in ogljika, ki jo sestavlja približno 70 % najlona in 30 % ogljikovih delcev. Cilj celotnega procesa, kjer se združita oba tokova vstopnih komponent, ki se med seboj mešata je proizvesti najlonsko vlakno, ki ima v svoji strukturi vzdolžno enakomerno razporejeno plast ogljikovih delcev. Ti so pomembni za električno prevodnost vlakna. Pri preprogah je to pomembno z vidika statične elektrike, ki bi se lahko nabirala na površini vlaken v primeru, da vlakna ne bi bila prevodna. Pri načrtovanju procesa predstavlja težavo predvsem tok v mikrofluidni napravi. Obe vhodni komponenti imata različno viskoznost in gostoto. Ker so v najlonu suspendirani še ogljikovi delci, pa se je potrebno soočiti tudi s problemom večfaznega toka.

Na laboratorijskem nivoju je problem možno proučiti z uporabo podobnih komponent. Uporabi se viskozno olje in mešanica olja z ogljikovimi delci. Kljub temu, da se izključi uporaba tekočega in vročega najlona, so viskoznosti v podobnih razmerjih. Kot se izkaže pri preučevanju strukture proizvedenega najlonskega vlakna, pride do težav v konstantnosti plasti ogljikovih delcev v vlaknu. Ta naj bi bila konstantna in točno določene debeline. Izkaže se, da je v večini primerov plast neenakomerna. Pojavljajo se minimumi in maksimumi v debelini sloja plasti ogljikovih delcev v najlonskem vlaknu. Podroben pregled vlakna pokaže tudi aglomeracijo ogljikovih delcev in tvorbo grud v samem najlonskem vlaknu. Do nepravilnosti v končnem produktu pride zaradi nestabilnosti v toku obeh komponent po njuni združitvi v mikromešalni napravi T oblike. Odprava takšnih nestabilnosti predstavlja zapleten proces.

Pri razreševanju problema pa je bistveno izvajanje eksperimentov na že prej omenjenem sistemu, v katerem se namesto tekočega najlona uporabi olje. Poleg samega eksperimentalnega dela je potrebno za učinkovito analiziranje rezultatov uporabiti tudi kompleksnejše metode matematičnega modeliranja, ki omogočijo primerjavo eksperimentalnih in teoretično pridobljenih rezultatov.



Slika 5: Prikaz preseka najlonskega vlakna: Levo, idealna končna sestava, desno, neidealna sestava zaradi nestabilnosti v toku dveh komponent.

Kot je bilo predstavljeno v poglavju 4, so lahko nestabilnosti v toku komponent izvrsten način, kako izboljšati mešanje dveh vhodnih komponent, ko je to temeljni namen mikromešalne naprave. V primeru proizvodnje najlonskih vlaken temu ni tako, saj pri v končnem produktu ni željena prekomerna pomešanost obeh vhodnih komponent, ampak le pomešanje do te mere, da imajo končna vlakna v sebi enakomerno plast ogljikovih delcev, ki zagotavljajo enakomerno električno prevodnost, ki je ključna lastnost končnega produkta.

V naslednjem podpoglavju bodo predstavljeni nekateri osnovni koncepti večfaznega toka v mikrofluidni napravi. Predstavljen bo tudi pregled literature, ki opisuje separacijo faz v mešalnih napravah, obstoj več ravnotežnih stanj v toku in pa možne tipe nestabilnosti, ki se pojavijo pri toku dveh fluidov, ki imata različne viskoznosti in gostote in se med seboj tudi mešata.

6.1 Brezdimenzijska števila za opis večfaznega toka

V sistemih s kompleksnimi fluidi prihaja do zapletenih zvez med medfaznimi, gravitacijskimi, viskozni in inercialnimi silami. Vse lahko na različne načine vplivajo na distribucijo faz v sistemu. Vplivajo tudi na tokovni režim in povzročajo različne vzorce v toku. Različne vplive sil na tok fluidov se preučuje z uporabo brezdimenzijskih števil. [25]

Za razmerje med vplivom medfaznih sil glede na gravitacijsko silo, se uporabi Bondovo število [25]. Če je izračunano število visoko, sila površinske napetosti na fazni meji zanemarljivo vpliva na sistem [25]. Pri nizkih številih (< 1) pa je vpliv površinske napetosti velik [25]. V enačbi (36) predstavlja $(\Delta\rho)$ razliko gostot dveh faz, d_h karakteristično dimenzijo kanala, σ pa površinsko napetost [25]. V povezavi z Mortonovim številom je mogoče karakterizirati obliko kapljic oziroma mehurčkov v toku fluida [27].

$$Bo = \frac{(\Delta\rho)gd_h^2}{\sigma} \quad (36)$$

Primerjavo med viskozni silami in medfaznimi silami omogoča kapilarno število [25, 26]. V njem U oziroma U_d predstavlja hitrost kontinuirne faze oziroma hitrost dispergirane faze, μ_d pa viskoznost dispergirane faze. Število je uporabno pri obravnavi tankih filmskih tokov in pri tokovih, kjer se formirajo kapljice in mehurčki [27].

$$Ca = \frac{\mu U}{\sigma} = \frac{\mu U_d}{\sigma} \frac{\mu}{\mu_d} \quad (37)$$

Razmerje med inercialnimi in medfaznimi silami opiše Weberjevo število [25].

$$We = \frac{\rho U_d^2 d_h}{\sigma} \quad (38)$$

Marangonijevo število karakterizira odvisnost površinske napetosti med fazami v odvisnosti od temperature. Kjer sta ν kinematična viskoznost in α termična difuzivnost. [26]

$$Ma = \frac{\sigma \Delta T d_h}{\rho \nu \alpha} \quad (39)$$

6.2 Kapilarnost in omočenje

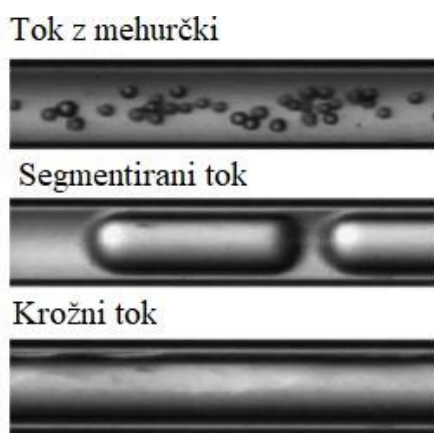
Kapilarnost je pojav, ki omogoči fluidu tok v kanalih majhnih dimenzij, brez vpliva zunanjih sil. Pojav je pomemben za tok tekočin na mikroskopski skali. Pojav je močno povezan s površinsko napetostjo. Tekočine vedno težijo k minimaliziranju površinske energije. V odsotnosti zunanjih sil se molekule tekočine prerazporedijo tako, da minimalizirajo medfazno območje in posledično prevzamejo sferično obliko. Tako je koeficient površinske napetosti definiran kot potrebna energija, da se poveča površina fluida za eno enoto, v matematičnem zapisu pa $dE = \gamma dA$ [26]. V sistemu tekoče-tekoče je medfazna površinska napetost odvisna od več parametrov. Ti so temperatura, elektrostatski potencial, in koncentracija surfaktantov. S spreminjanjem teh parametrov, je mogoče vplivati tudi na gradiente površinske napetosti in posledično tudi tok tekočin v sistemu. Površinska napetost v večfaznem toku povzroči padec tlaka na medfazni površini. Slednjega se lahko izračuna s pomočjo Laplaceovega zakona. R_1 in R_2 predstavljata polmera v primeru okroglega mikrokanala. [26]

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (40)$$

V mikrokanalih je pomembno tudi omočenje. Obstoj treh medfaznih površin v mikrokanalu, kjer poteka večfazni tok predstavlja medfazna površina med dvema fluidoma in trdno površino mikrokanala. Tudi tu sistem vedno teži k zmanjšanju energije. Pomemben je izračun kontaktnega kota, za kar pa je potrebno definirati tudi razširjevalni parameter S . Kontaktni kot obstaja le, ko je omočenje v sistemu prisotno. V primeru dveh tekočin, lahko površino mikrokanala omoči le ena ali pa obe. V prvem primeru je prva ločena od stene s pomočjo druge. V drugem primeru, pa se vzpostavi ravnotežni kontaktni kot. Pogosto se za spreminjanje površinskih lastnosti uporabljenih fluidov uporabljajo surfaktanti. To so molekule, sestavljene iz hidrofobnega in hidrofilnega dela. Z njihovo uporabo je mogoče manipulirati tvorjenje kapljic v večfaznem toku. Njihov namen je tudi zmanjšati površinsko napetost v sistemu. Z njimi je mogoče vplivati tudi na površino mikrokanalov in na ta način spremeniti omočitvene lastnosti. [26]

6.3 Večfazni tokovni režimi

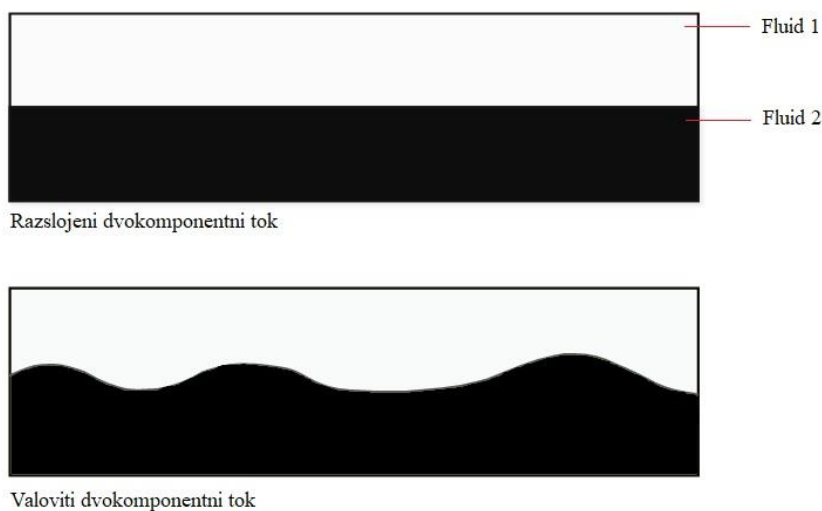
V večfaznih mikrofluidnih sistemih so vzorci tokov raznovrstni. Ker na obliko toka vpliva več parametrov, kot so kapilarnost, omočitvene lastnosti fluida, površinska napetost med fazama, prisotnost delcev v eni ali obeh fazah ipd., se pojavi ogromno raznovrstnih tokovnih režimov. V duhu poenostavitve se lahko različni tokovni vzorci razporedijo v štiri osnovne tokovne režime: tok z mehurčki, segmentirani tok, obročast tok in (*angl.* churn flow) tok, ki je kaotičen. Tokovni režimi se formirajo predvsem zaradi različnih omočitvenih lastnosti obeh faz, ki so črpane v mikrokanal. Na formiranje pa vpliva tudi hitrost pretoka posamezne faze. [25]



Slika 6: Različni tipi večfaznega toka. Povzeto in prirejeno po [25].

Tok z mehurčki se običajno formira pri višjih pretokih faze, ki omoči mikrokanal, v primerjavi s tisto, ki tega ni sposobna. Na ta način, se v dvofaznem toku ustvarijo kapljice ali mehurčki, katerih premeri so veliko manjši od velikosti mikrokanala. Dodatek surfaktantov omogoči manipulacijo kapljic in mehurčkov. Tako z vidika njihove oblike in velikosti, kot tudi obstojnosti obeh v toku vzdolž kanala. Segmentirani tok se ustvari, ko sta hitrosti pretoka omočljive in ne omočljive faze približno enaka. Tvorijo se kapljice ali mehurčki, ki segajo skozi večino preseka mikrokanala. Značilno je, da zaporedni kapljici ali mehurčka med sabo nosita kontinuirno tekočo fazo. Obročasti tok (*angl.* annular flow), se pojavi pri nizkem razmerju pretoka omočljive in ne omočljive faze. Omočljiva faza teče ob steni mikrokanala in tvori obročast film. Neomočljiva faza, ki teče znotraj obročastega filma na medfazni površini, vpliva tudi na film, ki ga tvori omočljiva faza. To lahko privede do tvorbe valov v dvofaznem toku in tako imenovanega valovitega toka. Pri churn flow tokovnem vzorcu se pojavi nastanek kaotičnega toka. Tu lahko velikost in oblika mehurčkov, pa tudi njihova pozicija v dvofaznem toku zavzame veliko različnih stanj. [25]

Pomembno je omeniti tudi tokovni režim za tok brozg (*angl.* slurry flow). Slednji poteka, ko so v eni izmed komponent prisotni majhni trdni delci [28]. Obravnava takšnega tokovnega režima je pomembna tudi pri proizvodnji najlonskih vlaken, omenjenih v uvodu tega poglavja, oziroma pri izvajanju eksperimentov z oljem, v katerem so prisotni ogljikovi nanodelci. Hkrati je pri omenjenem sistemu pomemben tudi paralelni tok dveh fluidov v razslojenem tokovnem režimu.



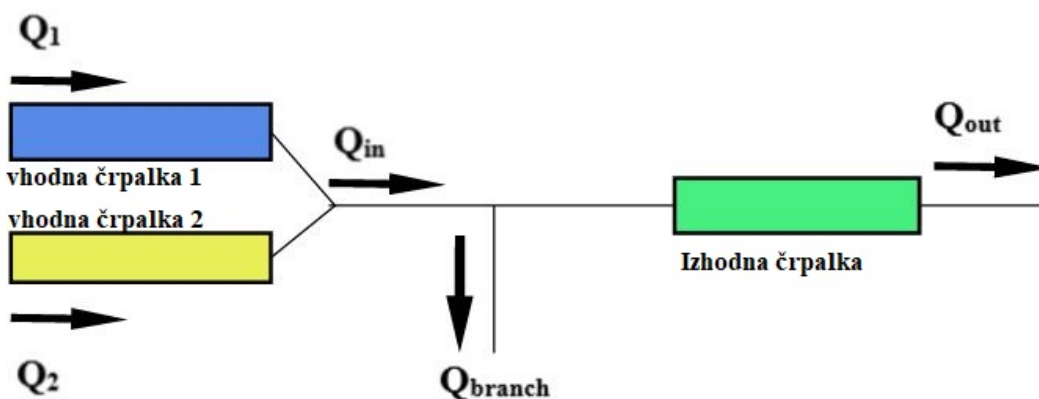
Slika 7: Prikaz razslojenega in valovitega tokovnega režima v dvokomponentnem toku.

6.4 Nestabilnosti v toku tekočin

Nestabilnosti v toku fluidov v mikrofluidnem kanalu so pogost pojav. Kot je bilo že omenjeno v poglavju o mikromešalnih napravah, so nestabilnosti pogosto zaželeni. Tako jih v aktivnih mikrofluidnih napravah v sistem vnašamo in jih ojačamo z uporabo različnih metod. Ali so nestabilnosti v toku dobra ali slaba stvar, določa predvsem za kaj in s kakšnim namenom se naprava uporablja. Pri mikromešalnih napravah so na primer nestabilnosti pravzaprav potrebne, da se doseže učinkovito mešanje dveh komponent. Pri primeru proizvodnje najlonskih vlaken, omenjenih v uvodu v poglavju 5, pa so nestabilnosti ovira pri proizvodnem procesu. Tako se je včasih potrebno osredotočiti tudi na parametre, ki bodo možnost za nastanek nestabilnega toka bistveno zmanjšali do te mere, da ne vpliva več na dani proces, ki se ga izvaja v mikrofluidni napravi. V nadaljevanju bo predstavljen pregled literature o obstoju nestabilnosti, katere povzročijo predvsem vpliv gravitacije in različne viskoznosti komponent, ki se uporabljajo v danem mikrofluidnem sistemu.

Princip nastanka nestabilnosti v mikrofluidnih omrežjih je možno učinkovito predstaviti in razumeti že z uporabo enostavnih Newtonskih tekočin. Seveda so v praktičnem delu pogosto prevladujoči predvsem kompleksni fluidi, vendar pa temeljni principi nastanka nestabilnosti obveljajo tudi pri uporabi Newtonskih fluidov. Potrebno je omeniti, da je treba pri načrtovanju naprave za pogosto večfazni tok kompleksnih fluidov zelo natančno upoštevati tudi lastnosti komponent, ki se jih v sistemu uporablja. V raziskovalnem delu [29] so avtorji preučevali preprosto omrežje T oblike. Temeljne lastnosti njihovega sistema so predstavljali uporaba Newtonskih tekočin z različno gostoto in različno viskoznostjo. V postavljenem sistemu so opazili le prenos snovi z difuzijo [29].

Predpostavili so, da je glavni razlog nestabilnosti v toku gravitacija, ki povzroči razslojevanje obeh fluidov. Opazili so, da oba fluida ostaneta v toku skozi omrežje kot samostojni fazi. V delu so velik poudarek dali na distribuciji faz v T junktiji. Razvili so funkcije separacije faz v T junktiji in postavili kriterije za obstoj nestabilnosti, oziroma za obstoj več ravnotežnih stanj. Eksperimentalni sistem je bil postavljen za tok vode in raztopine saharoze. Komponentama so dodali barvila za lažje opazovanje. Naprava je imela dva izhoda, *outlet* in *run*. Eden od izhodov je bil kontroliran z izhodno injekcijsko črpalko, drugi pa je bil pri atmosferskem tlaku. Pretok skozi prost izhod so določili na podlagi razlik med pretokoma skozi obe vhodni črpalke. [29]



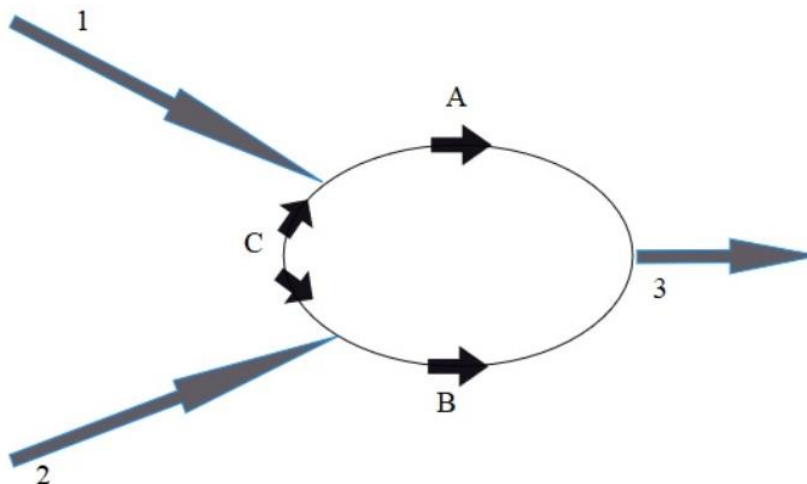
Slika 8: Prikaz sheme sistema enostavne mešalne naprave T-tipa za tok dveh mešljivih fluidov, različnih viskoznosti in gostot.

Vzorec, ki je izhajal iz sistema skozi odprti izhod so vzorčili in ga analizirali z uporabo briximetra. Meritve so ponavljali za različne pretoke vhodnih črpalk in izhodne črpalke. Pri tem so tudi spreminjali volumensko frakcijo. Kjer je V_1 volumen vode, V_2 pa volumen raztopine saharoze. [29]

$$\phi = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (41)$$

Eksperimentalne rezultate so avtorji primerjali z simulacijami. Pri tem so s programsko opremo in uporabo matematičnega modeliranja reševali Navier-Stokesovo enačbo za nestisljive tekočine, skupaj s kontinuitetno enačbo. Simulacije relativne koncentracije saharoze so modelirali z uporabo modela konvektivno-difuzijskega prenosa snovi. V primerjavi eksperimentalnih meritev in simulacij je bilo ugotovljeno, da je separacija faz v toku odvisna od celokupne hitrosti pretoka, oziroma od Reynoldsovega števila na vходу. Ugotovljeno je bilo, da je inercialna nelinearnost v Navier-Stokesovi enačbi izvor separacije faz. Ko so izvedli simulacije brez uporabe gravitacijskega polja, so bili rezultati dokaj podobni. S tem so pokazali, da spreminjanje Froudovega števila ne vpliva na separacijo faz. V nadaljevanju dela so prav tako opazovali tok, ko so spreminjali celokupno hitrost pretoka in kontrast viskoznosti med obema fluidoma. Odkrili so, da je separacija zelo močna pri nizkih volumenskih frakcijah raztopine saharoze v vhodnem toku. Z uporabo eksperimentalnega dela in simulacij, so tako sestavili funkcije separacije faz, ki so jih nato uporabili na kompleksnejšem tokovnem omrežju. Izpeljali so tudi različne variante kriterijev za obstoj bistabilnosti v toku, glede na odvisnost od geometrije omrežja in viskoznosti ter minimalni viskoznostni kontrast fluidov. V delu so tako določili separacijske funkcije, ki so odvisne od Reynoldsovega števila in viskoznostnega kontrasta ter predstavili kriterije za obstoj več ravnotežnih stanj v toku. Pomembno odkritje dela je predvsem to, da je neenakomerna separacija faz v T razcepitvi zelo pomemben faktor v nastanku in obstoju več ravnotežnih stanj v sistemu. [29]

Podobno raziskovanje z uporabo vode in raztopine saharoze so opravili tudi v delu [30]. Eksperimentalni sistem je bil enostaven z dvema vtokoma vode in saharoze ter enim iztokom. Podobno kot v [29] so avtorji tudi tukaj uporabljali tok dveh Newtonskih fluidov z različnima viskoznostima.



Slika 9: Shema sistema uporabljenega v raziskovalnem delu [30].

Ugotovljeno je bilo, da kljub navidezni linearnosti sistema v njem lahko nastopijo bistabilnostni pojavi, saj se viskoznost mešanice obeh fluidov nelinearno spreminja z relativno volumensko frakcijo vsakega fluida. Ugotovili so, da ima prav slednji pojav zadosten vpliv, da se v še tako enostavnem sistemu pojavi več ravnotežnih stanj. Za opis viskoznosti so uporabili modificirani Arrheniusov zakon [30]. Veja 1 predstavlja vtok vode, veja 2 pa vtok raztopine saharoze. [30]

Pri raziskovanju dogajanja v veji C so ugotovili, da se z razmerjem viskoznosti obeh komponent spreminja tudi širina regije bistabilnosti. Ugotovili so, da je pri dobrem pomešanju obeh vhodnih komponent, okno nastanka bistabilnosti v sistemu predvsem odvisno od koncentracije saharoze, oziroma od volumske frakcije saharoze v sistemu. Tako so tudi v tem raziskovalnem delu izpeljali kriterij za obstoj več ravnotežnih stanj v toku. Slednji je upošteval predvsem nastanek in obstoj več stabilnih stanj, glede na geometrijo omrežja in viskoznost vhodnih fluidov ter minimalno koncentracijo saharoze okoli 30 masnih odstotkov. Pri obravnavi sistema, kjer so odstranili dodatne mešalne elemente in predpostavili razslojen tok obeh vhodnih komponent so prišli do nekoliko drugačnih rezultatov. Namesto uporabe Arrheniusovega zakona za določitev viskoznosti, so morali uporabiti efektivno viskoznost, saj pri razslojenem toku viskoznost postane lastnost toka in ne mešanice. Tudi za takšen sistem so izpeljali kriterij za obstoj bistabilnosti. Ugotovili so tudi, da obstoj bistabilnosti v toku ni mogoč za mešanice, kjer je viskoznost linearno odvisna od volumske frakcije komponent v toku. [30]

Podroben ogled izpeljave omenjenih kriterijev in njihove formulacije si je mogoče podrobno ogledati v delu [30].

V večfaznem toku nastopajo tudi tako imenovane kapilarne nestabilnosti. Te so posledica prej omenjene kapilarnosti, ki je pomembna pri tvorjenju kapljic v tekočinah in mehurčkov v plinih. Glede na kapilarno število Ca , so definirali tri mehanizme za tvorjenje kapilarnih nestabilnosti oziroma kapljic in mehurčkov. Slednje so stiskanje, kapljanje in curenje (*angl.* jetting). Garstecki *et al.* [31] je pokazal, da je nastanek kapljic in mehurčkov pri mehanizmu stiskanja odvisen od tlačnih fluktuacij in ni odvisen od kapilarnega števila. To je prikazal tudi na T-junkciji, kjer se kapilarne nestabilnosti pojavijo zaradi padca tlaka in ne zaradi strižne obremenitve [31]. Na nestabilnosti sistema tekoče-tekoče je mogoče vplivati tudi z obdelavo notranje površine mikrokanalov in na ta način ustvariti hidrofobne in hidrofilne poti ter z njimi manipulirati tok fluidov in tvorbo kapljic [25].

V toku dveh komponent, ki sta razslojeni in pri katerih so bili principi nastanka nestabilnosti opisani v [29, 30] se lahko pojavijo tudi drugi tipi nestabilnosti. Eden izmed možnih tipov je Kelvin-Helmholtzova nestabilnost. Pojavi se pri toku dveh fluidov, ki tečeta v razslojenem toku in imata različno hitrost [25]. Na medfazni meji se pri takem tipu nestabilnosti pojavijo valovi. Pri stabilizaciji ali pa ojačitvi nestabilnosti je pomembna mejna površinska napetost. Pri površinskih napetostih pod mejno vrednostjo se medfazna površina stabilizira. Če je vrednost površinske napetosti nad mejno, se tvorijo valovi majhnih valovnih dolžin. Ti posledično povzročijo tvorjenje kapljic v kapljevinskih in mehurčkov v plinskih sistemih [25]. Matematični opis in razvitje stabilnostnih kriterijev za Kelvin-Helmholtzovo stabilnost v razslojenem toku so opisali Barnea *et al.* [32], kjer so primerjali tudi viskozni in inviscidni pristop k problemu.

Pri preučevanju mešanja dveh komponent v toku, ki ga žene tlačni gradient so opazili tudi vpliv Rayleigh-Taylorjevih nestabilnosti [37]. Slednje se opazi na medfazni meji dveh fluidov. Nastanejo, ko se sta v sistemu dva fluida z različnimi gostotami in lažji potiska težjega [33]. V [37] so tako pokazali, da se mešanje dveh komponent izboljša z intenzivnejšim nastajanjem Rayleigh-Taylor nestabilnosti. Pokazali so tudi, da se z večjim razmerjem gostot fluidov in z višjim Froudovim številom poveča hitrost mešanja [37].

Pri sistemih, v katerih se uporabljajo viskoelastični materiali, se pojavljajo tudi elastične nestabilnosti. Slednje so pomembne pri načrtovanju pasivnih mešalnih naprav za tok viskoelastičnih fluidov. Nestabilnosti so bile odkrite pri visokih De in Wi številih. Pri njihovem nastanku je ključna ukrivljenost toka fluida. Dober primer so toki polimerov v ukrivljenem toku, na katere vplivajo fluktuacije gradientov hitrosti strižne deformacije ali pa napetostni gradienti njihovega osnovnega stanja. Ta pojav ojača krožno napetost vzdolž ukrivljenega toka snovi v smeri radialnih in aksialnih tokov. Na ta način se ojača pojav perturbacij, ki lahko ugodno vplivajo na mešanje v mikrofluidnih napravah. [34]

7 Zaključek

V delu je bilo predstavljeno področje kompleksnih tekočin in mikrofluidike. Pokazano je bilo, da je področje mikrofluidike zelo kompleksno in hkrati pomembno za razvoj novih znanj in produktov. Prikazane so bile lastnosti kompleksnih tekočin in ključne razlike med njimi in enostavnimi Newtonskimi fluidi. Prav tako so bili opisani ključni matematični modeli, ki so enostavni, vendar še vedno služijo kot osnova za komplekse matematične modele, ki so prav tako ključni pri študiji področja mikrofluidike in oblikovanju novih proizvodnih procesov različnih namenov. Pomemben del obravnave mikrofluidnih naprav je tudi obravnava transportnih pojavov, katere sem predstavil v poglavju 3. Pomembno je bilo tudi spoznanje med podobnostjo transportnih pojavov na makroskopskem in mikroskopskem nivoju, pri čemer je bilo ugotovljeno, da so ključne razlike prisotne prav v tistih parametrih, ki imajo na makroskopskem nivoju zanemarljiv vpliv na sistem. Tako so bila v poglavju predstavljena tudi nepogrešljiva brezdimenzijska števila, ki so pomembna predvsem pri poenostavitvi matematičnih izračunov in karakterizaciji transportnih pojavov. S pomočjo literature sem tudi opisal tudi uveljavljene postopke izdelave mikrofluidnih čipov in osnove izjemno pomembnih mikromešalnih naprav, tako pasivnih kot aktivnih, ki se uporabljajo v različne namene. V zadnjem delu diplomske naloge sem se osredotočil na kompleksno in zahtevno področje večfaznega toka. Ugotovljeno je bilo, da je slednji izjemno razsežen in ga je težko povzeti v nekakšnih splošnih načelih, saj je različnih sistemov in tokovnih režimov, pa tudi mehanizmov v večfaznem toku izjemno veliko. Ugotovljeno je bilo tudi, da je večfazni tok praktično nepogrešljiv v skoraj vseh industrijskih aplikacijah mikrofluidnih naprav, saj so sistemi z idealnimi fluidi praktično zelo redki. V duhu raziskovanja večfaznega toka, sem se v zadnjem podpoglavju diplomske naloge ukvarjal tudi z raziskovanjem in pregledom različne literature, ki opisuje probleme večfaznega toka. Tukaj sem povzel nekatera raziskovalna dela, ki so sicer bazirala na uporabi Newtonskih tekočin. Na podlagi literature je bilo ugotovljeno, da je mogoče na nastanek in obstoj nestabilnosti vplivati z spreminjanjem volumenske frakcije fluidov in hitrostjo pretokov skozi mikrofluidno napravo. Pomembno pa je, da je mogoče njihova spoznanja in zaključke s pomočjo poznavanja kompleksnih fluidov, uporabiti tudi na zahtevnejših sistemih, ki se obnašajo neidealno. Področje mikrofluidike ima v kemijskem inženirstvu zagotovo svetlo prihodnost, saj nudi nešteto možnosti za reševanje problemov, predvsem pa je privlačno dejstvo, da je mogoče mikrofluidne sisteme prilagoditi in uporabiti v različnih aplikacijah, ki bodo v prihodnosti izboljšale tako življenjski standard iz vidika medicinskih uporab kot tudi skrb za okolje iz vidika skrbnejše porabe topil, materialov in energije.

8 Seznam uporabljenih virov

- [1] *Complex fluid*. Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Complex_fluid (pridobljeno 23. jul. 2018).
- [2] *Non-Newtonian fluid*. Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Non-Newtonian_fluid (pridobljeno 23. jul. 2018).
- [3] Complex fluid. *McGraw-Hill Concise Encyclopedia of Physics*. <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Complex+fluid> (pridobljeno 23. jul. 2018).
- [4] S. Ghosal: Microfluidics. V: Encyclopedia of Complexity and Systems Science. R. A. Meyers (ur.), New York: Springer 2009, str. 5573–5588.
- [5] R. M. Chanmanwar, R. Balasubramaniam, L. N. Wankhade: Application and Manufacturing of Microfluidic Devices: Review. *Int. J. Mod. Eng. Res.* **2013**, 3, 849–856.
- [6] M. O. Deville, T. B. Gatski: Mathematical Modeling for Complex Fluids and Flows. Berlin: Springer-Verlag 2012, str. 1–3.
- [7] *What is microfluidics?* uFluidix. <https://ufluidix.com/definitions/> (pridobljeno 26. jul. 2018).
- [8] *Microfluidics: A General Overview Of Microfluidics*. Elveflow. <https://www.elveflow.com/microfluidic-tutorials/microfluidic-reviews-and-tutorials/microfluidics/> (pridobljeno 26. jul. 2018).
- [9] *What is a microfluidic chip?* Darwin microfluidics. <https://darwin-microfluidics.com/blogs/reviews/microfluidic-chips-a-quick-overview> (pridobljeno. 26. jul. 2018).
- [10] S. Arya, S. Khan, A. Vaid, H. Kour, P. Lehana: Microfluidic Mechanics and Application: A Review. *J. Nano-Electron. Phys.* **2013**, 5, 1–12.
- [11] *Navier-Stokes equations*. Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Navier%E2%80%93Stokes_equations#Compressible_flow (pridobljeno 27. jul. 2018).
- [12] *Volume viscosity*. Wikipedia, the free encyclopedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Volume_viscosity (pridobljeno 27. jul. 2018).

- [13] N. T. Nguyen: *Micromixers: Fundamentals, Design and Fabrication*. New York: William Andrew Inc. 2008, str. 1–6, 14, 72–74 135, 144, 146, 147, 150, 207, 233, 244.
- [14] C. Y. Lee, C. H. Lin, L. M. Fu: *Passive Micromixers*. V: *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. D. Li (ur.), Boston: Springer 2008, str. 1602–1603.
- [15] *Microfluidic mixers: A short review*. *Elveflow*. <https://www.elveflow.com/microfluidic-tutorials/microfluidic-reviews-and-tutorials/microfluidic-mixers-short-review/> (pridobljeno 3. avg. 2018).
- [16] Z. G. Wu, N. T. Nguyen: Convective-diffusive transport in parallel lamination micromixers. *Microfluidics and Nanofluidics*. **2004**, *1*, 208–217.
- [17] G. S. Fiorini, D. T. Chiu: Disposable microfluidic devices: fabrication, function, and application. *BioTechniques*. **2005**, *38*, 429–446.
- [18] M. Leester-Schädel, T. Lorenz, F. Jürgens, C. Richter: *Fabrication of Microfluidic Devices*. V: *Microsystems for Pharmatechnology*. A. Dietzel (ur.), Switzerland: Springer International Publishing 2016, str. 23–57.
- [19] K. Tesch: Generalised Herschel model applied to blood flow modelling. *Task Quarterly*. **2012**, *16*, 253–262.
- [20] *Bingham plastic*. Wikipedia, The Free Encyclopedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Bingham_plastic (pridobljeno 9. avg. 2018).
- [21] *Power-Law Fluid*. Wikipedia, The Free Encyclopedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Power-law_fluid (pridobljeno 9. avg. 2018).
- [22] M. S. N. Oliveira, M. A. Alves, F. T. Pinho: *Microfluidic Flows of Viscoelastic Fluids*, Ch. 6. V: *Transport and Mixing in Laminar Flows: From microfluidics to Oceanic Currents*. Ch. 6, R. Grigoriev (ur.), Weinheim: Wiley-VCH Verlag 2011, str. 131–166.
- [23] R. J. Poole: The Deborah and Weissenberg numbers. *Rheology Bulletin*. **2012**, *53*, 32–39.
- [24] M. Antfolk, T. Laurell: Continuous flow microfluidic separation and processing of rare cells and bioparticles found in food – A review. *Anal. Chim. Acta*. **2017**, *965*, 9–35.

- [25] A. Gunther, M. T. Kreutzer: Multiphase flow. V: Micro Process Engineering; A comprehensive handbook. Vol. 1: Fundamentals, Operations and Catalysts, V. Hessel (ur.), A. Renken (ur.), J. C. Schouten (ur.), J. Yoshida (ur.), Weinheim: Wiley-VCH Verlag 2009, str. 3–30.
- [26] C. N. Baroud, H. Willaime: Multiphase flows in microfluidics. *C.R Physique*. **2004**, *5*, 547–555.
- [27] Y. Song, D. Cheng, L. Zhao: Microfluidics: Fundamentals, Devices, and Applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag 2018, str. 50.
- [28] C. E. Brennen: Fundamentals of Multiphase Flows. Cambridge: Cambridge University Press 2005, str. 168–172.
- [29] C. M. Karst, B. D. Storey, J. B. Geddes: Laminar flow of two miscible fluids in a simple network. *Phys. Fluids*. **2013**, *25*, 1–15.
- [30] J. B. Geddes, B. D. Storey, D. Gardner, R. T. Carr: Bistability in a simple fluid network due to viscosity contrast. *Phys. Rev. E*. **2010**, *81*, 1–10.
- [31] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone. G. M. Whitesides: Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction. *Lab on a Chip*. **2006**, *6*, 437–446.
- [32] D. Barnea, Y. Taitel: Kelvin-Helmholtz stability criteria for stratified flow: Viscous versus non-viscous (inviscid) approaches. *Int. J. Multiphase Flow*. **1993**, *19*, 639–649.
- [33] *Rayleigh-Taylor instability*. Wikipedia, The Free Encyclopedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Rayleigh%E2%80%93Taylor_instability (pridobljeno 27. avg. 2018).
- [34] T. M. Squires: Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys*. **2005**, *77*, 977–1026.
- [35] *Viscoelasticity*. Wikipedia The Free Encyclopedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/Viscoelasticity> (pridobljeno 23. jul. 2018).
- [36] J. Cha, J. Kim, S. Ryu, J. Park, Y. Jeong, S. Park, H. Kim, K. Chun: A highly efficient 3D micromixer using soft PDMS bonding. *J. Micromech. Microeng*. **2006**, *16*, 1778–1782.
- [37] K.C. Sahu, H. Ding. P. Valluri, O. K. Matar: Pressure-driven miscible two-fluid channel flow with density gradients. *Phys. Fluids*. **2009**, *21*, 1–10.