

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

DIPLOMSKO DELO

Žan Plečko

Ljubljana, 2019

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO
UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI PROGRAM 1. STOPNJE
KEMIJSKO INŽENIRSTVO

Tok nemešljivih kapljev in v mikrofluidni napravi

DIPLOMSKO DELO

Žan Plečko

Mentor: prof. dr. Igor Plazl

Ljubljana, 2019

IZJAVA O AVTORSTVU

diplomskega dela

Spodaj podpisani *Žan Plečko* sem avtor diplomskega dela z naslovom: *Tok nemešljivih kapljev in v mikrofluidni napravi*

S svojim podpisom zagotavljam, da:

- je diplomsko/magistrsko delo rezultat mojega raziskovalnega dela pod mentorstvom *prof. dr. Igor Plazl*;
- sem poskrbel/a, da so dela in mnenja drugih avtorjev, ki jih uporabljam v predloženem diplomskem/magistrskem delu, navedena oziroma citirana v skladu z navodili;
- se zavedam, da je plagiatstvo, 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/a za slovnično in oblikovno korektnost diplomskega/magistrskega dela;
- je elektronska oblika diplomskega/magistrskega dela identična tiskani obliki diplomskega/magistrskega dela.

V Ljubljani, *16.09.2019*

Podpis avtorja/-ice:

ZAHVALA

Za strokovno pomoč in koristne napotke pri izdelavi diplomskega se zahvaljujem mentorju prof. dr. Igorju Plazlu in Filipu Strniši. Prav tako se za nasvete zahvaljujem prof. dr. Tomažu Urbiču.

Hvala staršema, za vso požrtvovalnost in ljubeznivost, ki mi je vedno v tolažbo. Hvala Ani, za vso spodbudo, ko ne vidim poti naprej in hvala vsem prijateljem, ki mi stojijo ob stran.

POVZETEK:

Tok nemešljivih kapljev in v mikrofluidni napravi

V zadnjih letih je pojav mikrofluidnih naprav, kjer imamo dve različni nemešljivi tekočini, vzbudil zanimanje strokovnjakov na mnogih področjih, saj je njihovo delovanje napram napravam, ki uporabljajo samo eno fazo boljše. Za lažje konstruiranje naprav in razumevanje procesov v njej je potrebno dobro teoretično znanje fluidne dinamike, pomagajo nam tudi numerične metode s katerimi simuliramo delovanje naprav. Posebej pomembna je sama oblika toka, ki nastane v napravi. Če nastajajo kapljice, lahko vsaka kapljica predstavlja reaktor v katerem poteka kemijska reakcija, zato je zelo pomembno dobro razumevanje nastanka kapljic. Obstaja veliko različnih konfiguracij mikrofluidnih naprav in vsaka od njih ima svoje prednosti in slabosti. Za uspešno reševanje problemov z mikrofluidnimi napravami je pomembno znanje o možnih konfiguracijah, zakonitosti posameznih konfiguracij s katerimi si bomo pomagali pri dizajniranju naprave, tako da nam bo praktično služila. Ko so kapljice ustvarjene nas zanima kako potujejo po mikrofluidni napravi, ali jih lahko manipuliramo ali združujemo. To delo predstavlja pregled prej omenjenih procesov, lastnosti in pojavov v mikrofluidni napravi, kjer uporabljamo dve različni nemešljivi fazi.

Ključne besede:

mikrofluidika, naprave, kapljice, numerika

ABSTRACT:

Flow of two immiscible fluids in microfluidic devices

Development of microfluidic devices that use flow of two immiscible fluids has sparked interest in experts from many fields of nature science. interest lies in their capability to perform better than devices that use only one fluid. For easier and better construction of microfluidic devices is important to have good theoretical background in fluid dynamics and knowledge of numerical methods which are used to simulate working of those devices is also handy. Shape of flow is of particular importance. If microfluidic device produces droplets, each droplet can be interpreted as a small reactor in which chemical reaction is performed, that is why is important to understand process of droplet production. There are many different configurations of microfluidic devices, each one has it's own upsides and downsides. knowledge of such configuration is vital for designing microfluidic device that will be of practical use and will help us with our problems. Once droplets are formed, we are interested how can we manipulate them or marge. Presented work represents review of all processes, properties and phenomena in microfluidic device where two immiscible fluids are used.

Keywords:

microfluidics, devices, droplets, numeric methods

KAZALO

1. Uvod	1
1.1 Namen	1
2. Osnovni principi mikrofluidike	3
3. Dimenzijska analiza in brezdimenzijska števila	4
4. Osnove modeliranja toka dveh tekočin v mikrofluidni napravi	6
5. Tok dveh nemešljivih faz	9
5.1 Sotočno natajanje kapljic (<i>angl. co-flowing</i>)	11
5.2 Nastajanje kapljic v napravi s t križiščem (<i>angl. t junction</i>)	14
5.3 Naprave s točnim fokusiranjem (<i>angl. flow focusing</i>)	16
6. Potovanje kapljic po kanalu	18
6.1 Padeč tlaka vzdolž kanala	19
6.2 Hitrostni profil in mešanje	20
6.3 Združevanje kapljic	21
7. Zaključek	25
8. Literatura	27

Seznam uporabljenih kratic in simbolov

l	karakteristična dolžina
D_h	hidravlični premer
Kn	Knudsovo število
s	prosta pot
D	premer
Re	Reynoldsovo število
v	hitrost
η	dinamična viskoznost
γ	površinska napetost
Bo	Bondovo število
Ca	kapilarno število
We	Webrovo število
E	prosta energija
V	volumen
A	površina
ρ	gostota
t	čas
Q	hitrostni pretok
L	dolžina
h	višina
w	širina
μ	viskoznost

1. Uvod

Izraz mikrofluidna tehnika se uporablja za metode in naprave s katerimi vplivamo na tokove tekočin, pri katerih vsaj ena od njihovih dimenzij manjša od milimetra [1]. Je multidisciplinarna znanost, ki povezuje znanja inženirstva, fizike, biokemije, nanotehnologije in biotehnologije. Njen razvoj se je razmahnil zaradi dostopnosti in novih metod izdelave naprav, ki so zmožna delovati pri majhnih tokovih, potreb bioloških znanosti po tehnologiji, ki je zmožna delovati na velikostnem nivoju celic, želje po cenovno ugodnih prenosnih naprav, ki so zmožne preprostih analitičnih nalog in potencialne uporabe tehnologije za raziskovanje osnovnih principov fizikalnih, kemijskih in bioloških procesov [2]. V primerjavi s klasičnimi tehnologijami na makro nivoju ima mikrofluidika številne prednosti: za delovanje potrebuje veliko manjše količine reagentov, vzorca in topil, rezultati analiz in potek kemijskih reakcij je hitrejši, saj se zaradi velikega razmerja med površino in volumnom zmanjša čas masnih in toplotnih prenosov. Minimizacija omogoča povečanje avtomatizacije [3;4].

V samem začetku razvoja mikrofluidne tehnike, je razvoj tekkel v smeri zmanjševanja dimenzij sistemov makro velikosti, ki so uporabljali zvezni tok ene faze. Namen razvoja je bilo zmanjšanje uporabljenih reagentov, vendar so se pri manjšanju dimenzij pojavile težave, ki so povzročile nižje koncentracije, ki so vplivale na učinkovitost kemijske reakcije. Zaradi te težave se je začel razvoj mikrofluidike, kjer je uporabljen tok večih faz, ki ima več prednosti pred enofaznimi sistemi [4].

Razvoj mikrofluidne tehnike strmi k integraciji procesov, kar pomeni, da bi na mikroskali povezali različne komponente kot so ventili, črpalke, senzorji, filtri, separatorji, itd., tako da bi lahko z njimi uspešno opravljali kemijske sinteze, analize, reakcije. Temu konceptu se reče laboratorij na čipu (angl. *lab-on-a-chip*), ki bi čim več funkcij klasičnega laboratorija opravljal na mikroskali z vsemi prednostnimi, ki jih prinaša njegova majhnost [1].

1.1 Namen

Pri izgradnji učinkovitih mikrofluidnih naprav je ključnega pomena dobro poznavanje obnašanja toka. Potrebno je vedeti kakšen tok bomo imeli v napravi, kako bomo z njim manipulirali in ga kar najbolje izkoristili za naše potrebe. Namen diplomske naloge je bil pregled dognanj na tem področju.

2. Osnovni principi mikrofluidike

Kot nakazuje ime se mikrofluidika ukvarja s tokovi tekočin na majhni velikostni skali. Pri mikrofluidnih napravah je vsaj ena dimenzija naprava manjša od 1mm [1]. Ta osnovna lastnost mikrofluidike prinaša tako svoje prednosti kot slabosti. Toka tekočine v mikrokanalu ne moremo kar enačiti s tokom tekočine v makro kanalu, saj na tok v mikrofluidni napravi nekateri fizikalni pojavi vplivajo bolj drugi manj. V tabeli 1 so predstavljene razlike v vplivu različnih fizikalnih pojavov na tok tekočine v mikro in makro kanalu.

Tabela 1: Primerjava vplivov različnih fizikalnih fenomenov na naprave, ki delujejo v mikro in makro merilu.

POJAV	MAKROKANAL	MIKROKANAL
gravitacija	dominantna	zanemarljiva
kontinuirna mehanika	velja	velja za velikosti nad 10nm
tok tekočine	turbulenten ali laminaren	v veliki večini laminaren
grobost površine	ima zanemarljiv efekt	njen efekt lahko vpliva na tok
difuzija	zanemarljiva	postane pomembna
površinska napetost	zanemarljiva	zelo pomembna sila

Za analizo mikrofluidnih sistemov je dobro, da preučimo kakšen efekt ima na sistem zmanjšanje dimenzij. Spreminjanje fizikalnih količin izrazimo v primerjavi s karakteristično dolžino l , ki predstavlja velikost sistema. V mikrofluidiki nas predvsem zanima, kako se z zmanjševanjem dimenzij spreminja razmerje med površinskimi silami (površinska napetost, viskoznost,...) in volumskimi silami (gravitacija, moment,...). Osnovni zakon pri zmanjševanju dimenzij mikrofluidne naprave se glasi:

$$\frac{\text{površinske sile}}{\text{volumske sile}} \propto \frac{l^2}{l^3} = l^{-1} \quad (2.1)$$

Enačba nam pove, da se z zmanjšanjem dimenzij povečuje vpliv površinskih sil in te postajajo dominantne [5].

Mikrofluidne naprave imajo s svojo majhnostjo številne prednosti. Z njimi lahko manipuliramo z majhnimi tokovi, poraba reagentov in energije je manjša. Prenos toplote je hitrejši, zmanjša se možnost človeške napake.

3. Dimenzijska analiza in brezdimenzijska števila

Za zasnovo mikrofluidnih naprav je zelo pomembno, da imamo dobro razumevanje kako teče tok tekočine v mikrokanalu. V ta namen uporabimo brezdimenzijska števila, kot so Reynoldsovo, Pecletovo, Bondovo in Knudsenovo. Ta števila nam pomagajo razumeti s kakšnim tokom imamo opravka, kaj se z njim dogaja in nam pomagajo odgovoriti na vprašanje, kako naj vplivamo na tok, da se bo obnašal po naših željah.

Bistvo dimenzijske analize je poenostavitev fizikalnega problema. Problem želimo poenostaviti tako, da zmanjšamo število neodvisnih spremenljivk in tako dobimo pomoč pri primerjavi različnih sistemov. S pomočjo Buckinghamovega π - teorema v fluidni mehaniki pridobimo tako imenovane π skupine, ki so brezdimenzijska števila. Teorem nam pove, da je za dan fizikalni efekt ali proces n fizikalno pomembnih spremenljivk, ki jih lahko opišemo s k osnovnimi dimenzijami, skupno obstaja $n-k$ neodvisnih, brezdimenzijskih količin oziroma π skupin $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{n-k}$ [6].

$$\pi = f(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{n-k}) \quad (2.2)$$

Večina brezdimenzijskih števil vključuje element velikost. V ta namen uporabljamo hidravlični premer, ki je v bistvu karakteristična dolžina odvisna od geometrije kanala v katerem teče tekočina. Hidravlični premer lahko izračunamo po enačbi:

$$D_H = \frac{4 * površina}{obseg omočitve} \quad (2.3)$$

Obseg omočitve pomeni dolžino preseka površine, ki je omočena. Nekateri primeri hidravličnega premera za različne geometrije: cev premera D ; $D_H = D$, kvadratna cev z dolžino osnovnice a ; $D_H = a$.

Pri mikrofluidni tehniki ponavadi uporabljamo kontinuirni model, ki tekočino obravnava kot kontinuirno maso, čeprav je sestavljena iz diskretnih delcev (molekul). Ali je ta model mogoče uporabiti nam pove Knudsovo število (Kn), ki nam pove razmerje med povprečno prosto potjo (s) delca, kar predstavlja pot, ki jo prepotuje delec preden trči v drugo in karakteristično dolžno (l) [7].

$$Kn = s/l \quad (2.4)$$

kontinuirni model je veljaven za števila manjša od 0,001, veljaven je tudi za števila, ki so večja od 0,1, vendar v tem primeru v modelu ne smemo uporabiti robnega pogoja, da je hitrost tekočine ob stiku s trdno snovjo 0 [7]. Pri visokih Kn je kontinuirni model neveljaven in moramo za opis sistema uporabljati druge metode, ki veljajo za diskretne delce.

Eno najpomembnejših brezdimenzijskih števil je zagotovo Reynoldsovo število (Re), ki nam pove ali je tok laminaren ali turbulenten. Tokova se med seboj razlikujeta, po tem, da se tokovnice pri laminarnem toku vzporedne. Tekočine, ki imajo nizek Re imajo laminaren tok, tiste z visokim pa turbulentnega. Prehod iz laminarnega v turbulenten tok

ni jasen in je odvisen od tekočine in kanala. Za tipično cev se razvit laminarni tok pojavlja za Re , ki so manjša od 2000, turbulenten pa za Re , ki so večja od 4000. Reynoldsovo število nam predstavlja razmerje med vztrajnostnimi silami in viskozni silami [8] in ga lahko izračunamo po enačbi:

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \quad (2.5)$$

kjer je ρ gostota tekočine, v hitrost tekočine, l karakteristična dolžina in η dinamična viskoznost.

Kot je bilo omenjeno že prej, začne pri zmanjševanju dimenzij pomembno vlogo igrati površinska napetost. Bondovo število (Bo) predstavlja razmerje med gravitacijo in medfazno površinsko napetostjo [8]. Izračunamo ga po enačbi:

$$Bo = \frac{\Delta \rho g l^2}{\gamma} \quad (2.6)$$

Kjer je $\Delta \rho$ razlika v gostoti med dvema tekočinama, g gravitacijski pospešek, γ površinska napetost.

Kadar imamo opravka z dvofaznim tokom, pomembno vlogo igrajo viskozne sile in površinska napetost na medfazni meji. V mikrofluidiki je zato zelo pomembno kapilarno število (Ca), ki podaja razmerje teh dveh sil [8]. Izračunamo ga po enačbi:

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma} \quad (2.7)$$

kjer je η dinamična viskoznost tekočine, v karakteristična hitrost in γ površinska napetost na medfazni meji. Za analizo nastajanja kapljic ali mehurčkov je zelo uporabno Webrovo število (We), pove nam razmerje med vztrajnostjo tekočine in površinsko napetostjo. Izračunamo ga lahko po enačbi:

$$We = \frac{\rho v^2 l}{\gamma} \quad (2.8)$$

Predstavljamo si lahko, da bodo pri nizkih vrednostih Webrovega števila prevladovala sila površinske napetosti in takrat bodo kapljice okrogle. S takšno obliko minimalizirajo površinsko energijo in je termodinamiko najbolj ugodna. Kadar se povečuje efekt vztrajnostnih sil lahko pričakujemo, da bodo kapljice izgubile svojo okroglo obliko in se deformirale [8].

4. Osnove modeliranja toka dveh tekočin v mikrofluidni napravi

Teoretične in numerične analize so pomembne za razumevanje osnovnih mehanizmov in raziskovanje različnih efektov v mikrofluidni napravi. Pomagajo pri postavljanju smernic s katerimi bo naprava postala praktično uporabna. Teoretične analize so omejene na preproste primere, za zahtevnejše in poglobljene pa je potrebna uporaba numeričnih metod [9].

Metode modeliranja razdelimo na štiri skupine, glede na velikostno skalo za katero se uporabljajo. Glede na velikostno skalo se spreminja naša predstava iz česa je snov narejena. Na elektronskem nivoju modeliranja, si predstavljamo, da je snov narejena iz elektronov, protonov, nevtronov in je za njen opis potrebna kvantna mehanika. Na atomskem nivoju si snov predstavljamo narejeno iz atomov, katerih obnašanje opisuje statistična mehanika. Na mezo nivoju si snov predstavljamo zgrajeno iz skupkov atomov in na kontinuirnem nivoju si snov predstavljamo kot kontinuum, za katerega veljajo zakoni iz makroskopskega sveta. Za večino mikrofluidnih naprav je kontinuirni model primeren [10]. Pri kontinuirnem modelu je pomembna izbira kontrolnega volumna, to je abstrakten volumen, si ga zamislimo v kontinuumu in je lahko stacionaren, ali se premika s hitrostjo toka. Primerna izbira velikosti kontrolnega volumna je takšna, da lahko predpostavimo, da imajo vse molekule v njem enako temperaturo, pritisk,... Lahko si predstavljamo, da je kontinuum zgrajen iz kontrolnih volumnov [11].

Obstajata dva pristopa kako gledati na premikanje tekočine po mikrofluidni napravi. Pri Langrangevem pristopu spremljamo vsak delec tekočine, ki potuje po prostoru in času. Pri Eulerjevem pristopu, kjer opazujemo premikanje tekočino v nekem točno določenem prostoru, ki se ne premika s časom [12].

Metode modeliranja po kontinuirni metodi združujejo opis spreminjanja faze, ponavadi z reševanje momentne enačbe, na primer Navier-Stokesove in energijske enačbe [10].

Pri dvofaznih tekočinah, nas zanima kako se spreminja in potuje tanka medfazna površina med obema tekočinama. Glede na metode modeliranja je fazna meja lahko enaka nič, kar pomeni, da imamo med obema tekočinama ostro mejo, kar pomeni, da se lastnosti kot so gostota, hitrost preko meje diskontinuirano spreminjajo, ali pa ima neko končno vrednost, imamo difuzivno medfazno površino, lastnosti tekočin se preko meje spreminjajo veliko bolj kontinuirano [9].

Numerične metode, ki jih uporabljamo za modeliranje, lahko razdelimo, na tiste, ki ne uporabljajo mreže za reševanje problema, tiste, ki uporabljajo stacionarno mrežo in tiste, ki uporabljajo mrežo, ki se premika. Mreža je metoda s katero kontinuum razdelimo v diskretne geometrijske celice s čimer si pomagamo pri numeričnih metodah.

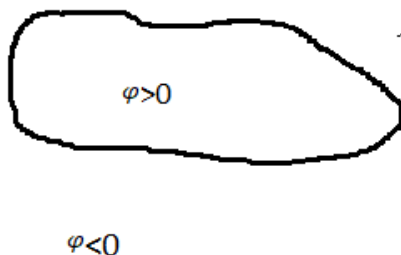
Med preprostejše metode spadajo tiste pri katerih se momentna enačba rešuje na mreži in zahtevajo nekakšno predstavbo medfazne površine in algoritem za advekcijo, ki definira potovanje medfazne površine po mreži. Ena od takšnih metod je IR-VOF (interference reconstruction volume-of-fluid). Pri IR-VOF metodi je debelina medfazne površine enaka nič. Pri CF-VOF (color function volume of fluid) metodi ima medfazna površina debelino neke končne vrednosti. CF-VOF je tehnika modeliranja proste površine. Osnovna ideja

VOF metode je nastavljanje Eulerjeve mreže, kjer v vsak prostor mreže zavzame vrednost 1, če je celica popolnoma zapolnjena s tekočino iz katere bo kapljica nastala, 0, če je celica zapolnjena z okoliško tekočino ali vrednostjo med 0 in 1, če je celica delno zapolnjena z eno in drugo kapljevino.

Še ena metoda pri kateri je debelina medfazne meje enaka 0 je LS (level set) metoda. Medfazna meja je krivulja, ki jo lahko implicitno opišemo z gladko skalarno funkcijo [9]:

$$\Gamma = \{(x, y) | \varphi(x, y) = 0\} \quad (2.11)$$

LS metoda spreminja funkcijo Γ preko funkcije φ . Predstavljamo si lahko, da imamo krivuljo φ . Točkam se lahko določi razdalja od te krivulje, če se točka nahaja v krivulji je njena razdalja od krivulje pozitivna, če se nahaja zunaj, pa negativna. Točke, ki se nahajajo točno na krivulji imajo razdaljo od krivulje 0. Tako, lahko z vrednostjo funkcije φ , določimo enačbo krivulje Γ .

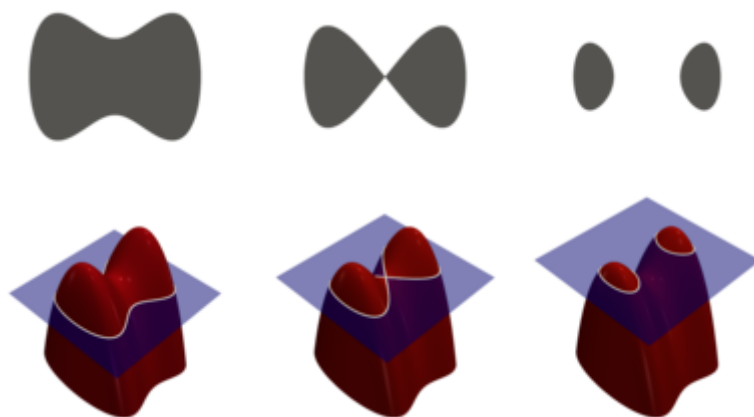


Slika 1: Grafični prikaz območij, kjer φ zavzema pozitivna in negativne vrednosti.

Krivulja Γ , se giblje v smeri normale s hitrostjo v , tako da funkcija φ zadosti enačbi:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = v |\nabla \varphi| \quad (2.12)$$

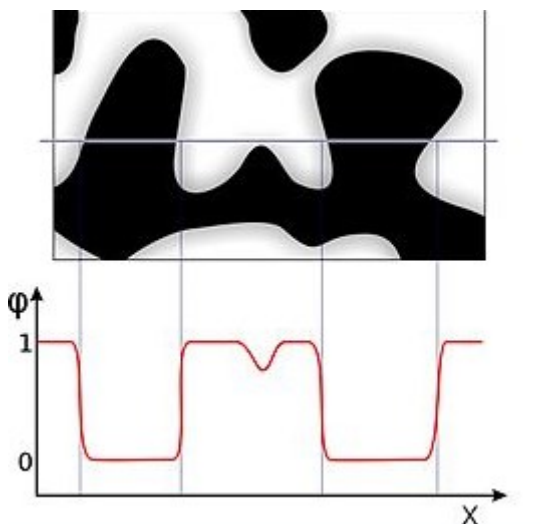
Če si predstavljamo, ob nekem času t , najdemo funkcijo φ , ki zadosti zgornji enačbi. Pri 3D oblikah, je to tako, kot da bi obliko presekali z xy ravnino. Iz česar lahko določimo krivuljo.



Slika 2: Grafični prikaz, kako ravnina preseka 3D obliko. V zgornji vrstici so sive oblike, kjer predpišemo φ v njih in zunaj njih.

Prednost te metode je, da nima težav, če pride do spremembe topologije, torej če se oblika krivulje razdeli na dvojce ali dobi luknje.

Model faznega polja, pri dvofaznih sistemi vsaki fazi določi vrednost, kot je 1 ali 0. Pri tej metodi medfaza meja ni ostra, ampak ima neko neničelno vrednost [10]. Na sliki, sta predstavljeni dve fazi, ki jih bomo poimenovali črna in bela. Preko smo potegnili premico in sedaj opazujemo, kako se spreminja funkcija φ , pri modelu faznega polja. Vidimo, da prehod med črno in belo fazo res ni oster, kar pomeni difuzivno naravo fazne meje.



Slika 3: Prikaz spreminjanja po označeni črti. Vrednost je odvisna od tega ali se nahajamo v črni ali beli fazi ali na fazni meji.

Pri vseh zgornjih metodah, za spreminjanje medfazne meje potrebujemo hitrostno polje, ki nam po povedalo, s kakšno hitrostjo se bo krivulja spreminjala. Tega dobimo z reševanjem Navier-Stokes enačbe. Z reševanje Navier-Stokes enačbe potrebujemo trenutno porazdelitev obeh faz, ki jo dobimo iz ene od zgornjih metod. S tem združimo metode s katerimi opišemo spreminjanje faze in enačbo gibalne količine.

Mrežna Boltzmanova metoda (MBM) je metoda na mezo velikostnem nivoju. Pri tej metodi, prostor ponavadi razdelimo na kvadrate, če se ukvarjamo s problemom v 2D prostoru ali kocke, če je problem v 3D prostoru. Pri MBM spremljamo kako se spreminja distribucijska funkcija skozi takšno mrežo. Potovanje po mreži določa algoritem, ki je sestavljen iz dveh korakov, koraka trka in koraka propagacije [11]. Poenostavljeno: trkni korak predstavlja vpliv trkov na porazdelitveno funkcijo, korak propagacije pa premik skupine delcev v sosednjo celico v eni od devetih smeri (za 2D primer).

MBM metoda je posebej zanimiva v mikrofluidiki, za raziskovanje transportnih pojavov in procesov. Z njo lahko simuliramo kako na nastajanje kapljic vplivajo posamezni parametri kot so pretok, površinska napetost, viskoznost. Pravtako je primerna za simuliranje dinamike kapljic v mmikrofluidni napravi [11].

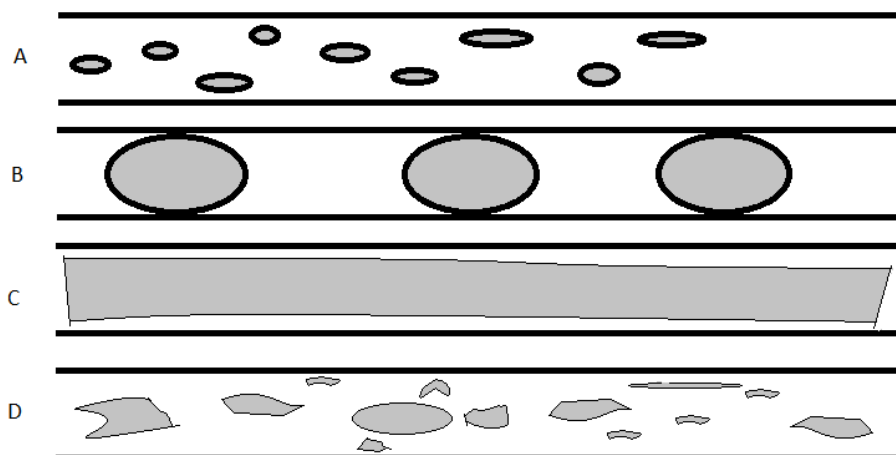
5. Tok dveh nemešljivih faz

Če v mikrofluidni napravi uporabimo dve tekočini, ki se ne mešata, govorimo o večfazni mikrofluidiki. Cilj teh naprav je ustvarjanje delov tekočine, ki so med seboj ločeni z medfazno površino. Večfazni tok sestavljata vsaj dve različni tekočini ali tekočino in plin, ki se delno ali sploh ne mešata. Kot rezultat združitve tokov dveh tekočin, lahko dobimo dispergirane kapljice, mehurčke ali tanek film [13].

Na splošno je postopek pridobivanja kapljic takšen, da fazo, ki postane dispergirana potisnemo v mikrokanal. Takšen tok nadzorujemo tako, da kontroliramo tlak ali volumski pretok. Drugo tekočino potisnemo po drugem mikrokanalu, tok te tekočine prav tako nadzorujemo. Oba tokova se srečata na križišču. Dispergirana faza začne tukaj tvoriti prst ali curek zaradi deformacije medfazne površine, dokler se kapljica končno ne odcepi. Če izberemo primerni hitrosti tokov in ju ne spreminjamo začnemo dobivati periodične, enakomerne kapljice [14].

Nastanek kapljic je prva stopnja, ki se zgodi v mikrofluidni napravi, zato je zelo pomembno, da se ga dobro opiše. Kot je bilo že omenjeno ima večfazni tok številne prednosti pred enofaznim. Vizualno lahko tok dveh nemešljivih tekočin razdelimo na štiri tokovne režime. Opis je velikokrat subjektiven in se nanaša na ločitev tekočin na tisto, ki ima stik z steno kanala (omočljiva faza) in s tisto, ki kanala ne omoči (neomočljiva faza)[14]. Režimi so prikazani na sliki 1:

- A. Mehurčkast tok (angl. *bubbly flow*) Kapljice dispergirane faze so majhne in se nahajajo neurejeno v toku zvezne faze..
- B. Segmentiran tok (angl. *segmented flow*). Kapljice dispergirane faze se razteza čez skoraj celotno širino kanala, med njimi so približno enakomerni razmiki.
- C. Cilindričen tok (angl. *annular flow*), Faza ki omoči kanal se nahaja v filmu med steno kanala in drugo fazo. Če bi na ta obliko toka pogledali iz perspektive preseka kanala bi videli da imamo kolobar, ki ga tvorita obe fazi.
- D. Razburkan tok (angl. *churn flow*). Je zelo kaotičen tok, pri katerem se velikosti in oblike kapljic hitro spreminjajo. Nastane pri zelo velikih pretokih.



Slika 4: Prikaz štirih tokovnih režimov

Nastanek kapljic v večini primerov mikrofluidnih naprav pasiven, kar pomeni, da hitrostni profil deformira stično površino med tekočinama, kar povečuje medfazne nestabilnosti, do tolikšne mere, da se del tekočine odcepi od glavne mase ene tekočine in tako nastane kapljica, ki nato potuje vzdolž kanala v zvezni fazi [4].

Poznamo tri osnovne načine pasivnega nastanka kapljic, ki bodo podrobneje opisani v nadaljevanju:

1. Odcep kapljic, kjer tokova tečeta sotočno.
2. Odcep kapljic, kjer tokova tečeta prečno drug na drugega
3. Odcep kapljic iz toka, ki je raztegnjen.

Naprava, ki producira kapljice dispergira eno tekočino v drugo, mora dispergirano tekočino razbiti na majhne dele, tako da bodo ti ločeni med seboj z zvezno fazo. Da naprava to stori, mora biti v sistem vložena energija, ki zadostuje prosti energiji na novo ustvarjenih medfaznih površin med dispergirano in zvezno fazo. Kapljica nastaja v treh stopnjah: najprej mora biti med dvema nemešljivima tekočinama ustvarjena medfazna površina, ki je na začetku samo stik med curkoma obeh tekočin, kateri mora biti še močno spremenjen, da nastanejo kapljice, ki so med seboj ločene s zvezno fazo. Končna faza kapljice, bo nastala preko visoko energijske vmesne faze, ki zaradi težnje sistema k zmanjšanju energije samostojno razpade v končno stanje. Prosta energija na začetku procesa nastanjanja kapljice, je odvisna od kontaktnega kota zvezne faze na steno kanala v prisotnosti dispergirane faze. Miselno lahko obe tekočini pred vstopom v napravo za izdelovanje kapljic razdelimo na volumenske fragmente, ki bodo tvorilo kapljico in zvezno fazo. Tako lahko prosto energijo izračunamo s pomočjo Youngove enačbe [15].

$$E_1 = \gamma \cdot \cos \frac{S_1 V_1}{A_1} \quad (2.9)$$

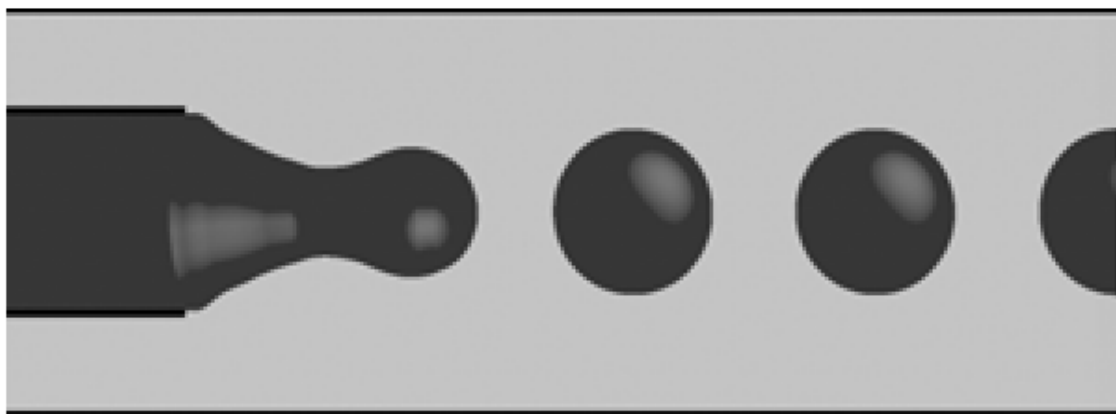
Praden kapljica nastane, preide v nestabilno vmesno stanje. Nato to stanje razpade v stabilno stanje, kjer je kapljica dokončno formirana. Energijo končnega stanja, za okrogle kapljice lahko izračunamo

$$E_k = 4\pi R^2\gamma \quad (2.10)$$

Kjer je γ površinska napetost medfazne površine [15].

5.1 Sotočno natajanje kapljic (*angl. co-flowing*)

Pri tem sistemu imamo dve koncentrični cevi. Skozi ožjo teče kapljevina, ki bo dispergirana v tekočino, ki teče iz širše cevi. Pri nizkih volumenskih pretokih dispergirane kapljevine, bo le-ta iz odprtini prihajala v diskretnih kapljicah. Pri višjih volumenskih pretokih, pa se bo tekočina iz notranje cevi raztegnila v zvezno fazo, dokler ne bodo medfazne nestabilnosti povzročile nastanek kapljice [16;17].



Slika 5: Nastajanje kapljic v napravi s sotočnim delovanjem [23].

Prehod iz kapljanja (*angl. dripping*) v curkljanje (*angl. jetting*)

Kapljice lahko pri sotočni konfiguraciji nastajajo na dva načina. Pri prvem načinu kapljice kapljajo iz odprtine notranje cevi. Ta način se pojavlja pri nizkih volumenskih pretokih tekočine v notranji cevi. Pri višjih pretokih tekočina tvori curek, ki se raztegne od odprtine notranje cevi v okoliško tekočino, dokler se ne začne razbijati v kapljice zaradi Rayleigh-Plateaujevih nestabilnosti [11]. Rayleigh-Plateaujeve nestabilnosti so nam znane iz vsakdanjega življenja, saj povzročajo nastajanje kapljic iz curka, ki smo ga spustili iz pipe. Zaradi vedno manjšega polmera bo vsak curek nekoč postal nestabilen, to se pokaže tako, da se na curku pojavijo valovi, ki so posledica nihanja motnje. V primeru nastajanja kapljic v sotočnem sistemu, nihanja pritiska, predvsem zaradi povečanja gradientov Young-Laplacovega pritiska v curku. Če so motnje prave frekvence, se bodo s časom začele povečevati. Vsako motnjo, lahko opišemo z valovno funkcijo. Curek postane nestabilen, če je valovna dolžina motnje večja od premera curka. Tista motnja, ki raste najhitreje, bo povzročila nastanek kapljice [14].

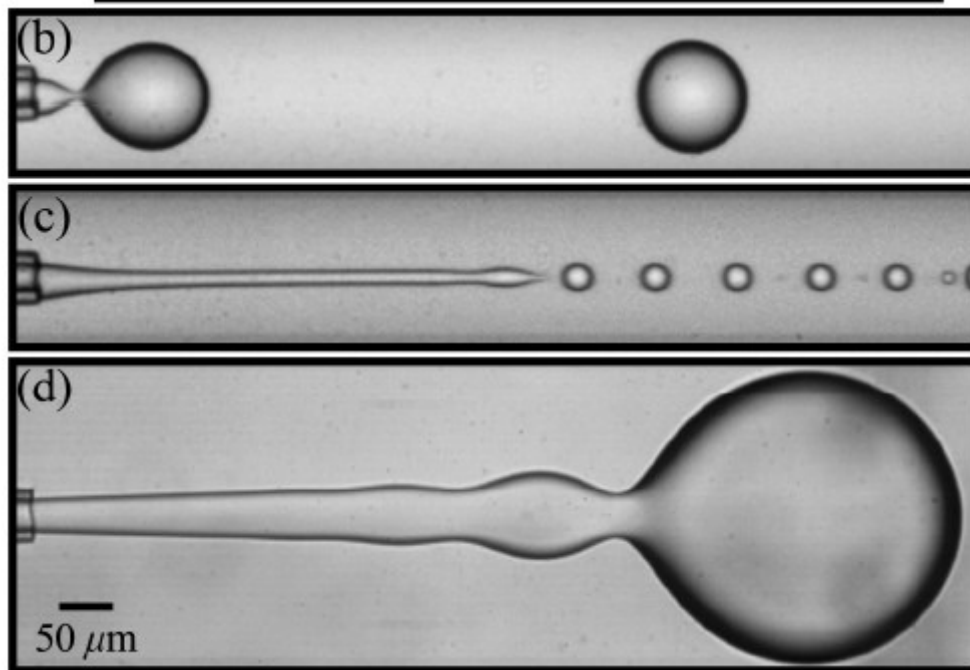
Dobro razumevanje prehoda iz kapljanja v curkljanje je pomembno za kontrolo dvofaznih tokov [18].

Obstajata dva prehoda iz kapljanja v curkljanje, ki sta odvisna od razmerja pretokov tekočine v notranji cevi in zunanji cevi. Če je tok tekočine v notranjosti dovolj majhen glede na tok okoliške tekočine se curek notranje tekočine, ki prodira v okoliško tekočino stanjša in od njega se začnejo odcepljati majhne kapljice [18]. V tem primeru je upor zunanje tekočine tisti, ki povzroča nastajanje kapljice. Prehod iz kapljanje v curkljanje poteka takole: sotočni sistem proizvaja kapljice s kapljanjem, na odprtini prevladuje površinska napetost tekočine, ki je v notranji cevi, napram viskoznemu upor, ki ga povzroča zunanja tekočina. Ko začne kapljica rasti, postane sila viskoznega upora podobna površinski napetosti. Če začnemo povečevati volumenski pretok zunanje tekočine se premer nastale kapljice začne zmanjševati. Ko se doseže kritična strižna napetost se izhodna kapljevina raztegne v curek, ki se tanjša s povečanjem pretoka zunanje kapljevine. Na koncu curka se odcepljajo kapljice, ki so manjše od premera notranje cevi, zato premer notranje cevi vpliva na velikost kapljice [16].

V obratnem primeru, kjer je tok notranje tekočine zadostno večji od pretoka zunanje tekočine, se curek, ki prodira v okoliško tekočino začne odebeljevati. Na koncu curka začne nastajati večja kapljica, ki se od curka odcepi [18]. Prehod med kapljanjem in curkljanjem ni tako očiten, kot v prejšnjem primeru, saj nastane še en vmesni način nastajanja kapljic, kjer se po tem, ko se kapljica odcepi od curka, se vrat curka zaradi površinske napetosti vrne nazaj v notranjo cev. To se dogaja tako dolgo dokler ni tok notranje tekočine dovolj hiter, da vztrajnost tekočine prepreči vrnitev vratu tekočine nazaj v cev zaradi površinske napetosti, tako nastajanje kapljic pride v pravo curkljanje.

Kapljice, ki nastajajo na ta dva načina, se razlikujejo po velikosti in frekvenci nastajanja [18].

Ugotovljeno je bilo, da način nastavljanja kapljic v sotočnem sistemu napovemo na podlagi dveh brezdimenzionalnih števil in sicer kapilarnega števila zunanje tekočine We notranje tekočina. Dokler sta obe števili majhni je način nastajanja kapljic kapljanje, ko vsaj eno od njih poveča način preide v curkljanje. To se zgodi, ko sile, ki vplivajo na kapljico postanejo primerljive s silo medfazne napetosti [16].



Slika 6: Različni primeri nastanka kapljic v napravi s sotočnim delovanjem. A- kapljanje. B - curkljanje, kjer je premer nastalih kapljic manjši od premera notranjega kanala. C- curkljanje, kjer je nastala kapljica večja od premera notranjega kanala [18].

Vpliv eksperimentalnih pogojev na nastanek kapljic

Na obliko, volumen in frekvenco nastajanja kapljic najlažje manipuliramo s spreminjanjem volumenskega pretoka tekočin. S tem nadzorovano spreminjamo Re in Ca . Kapljicam določimo obliko, dolžino preden se kapljica odcepi in volumen [16].

Pokaže se, da se z večanjem pretoka dispergirane faze in ohranjanjem pretoka okoliške tekočine konstantne, povečujemo volumen kapljice. Prav tako se povečuje dolžina kapljice preden se ta odcepi, vendar se dolžina ne povečuje signifikantno s povečanim pretokom. Razlog za to je v tem, da okoliška tekočina z viskoznostjo preprečuje kapljici rast v dolžino [19].

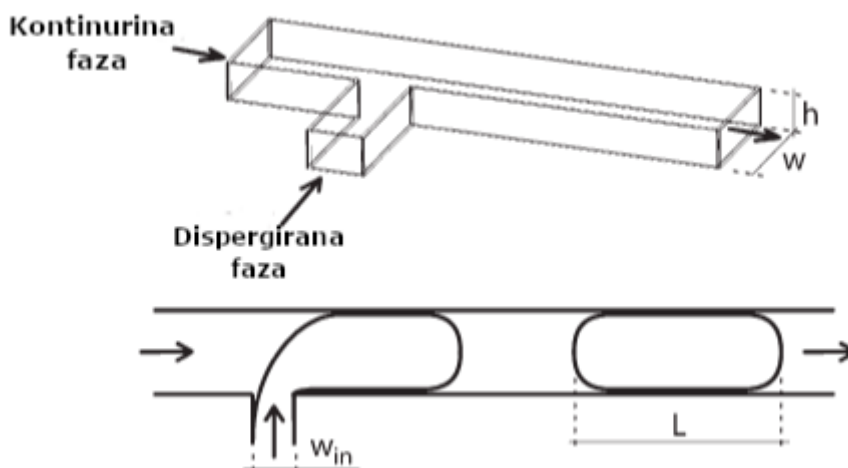
S povečanjem pretoka zunanje zvezne tekočine napram pretoku dispergirane faze, se kapljica odcepi hitreje, zaradi povečanega upora zunanje tekočine. Volumen kapljice in njena dolžina pred odcepom se zmanjšata. Poveča se frekvenca nastajanja kapljic, prav tako pa se začne podaljševati vrat iz katerega nastajajo kapljice in mehanizem nastajanja kapljic prehaja v curkljanje[19].

V nekaterih primerih, poleg glavne kapljice nastane še manjša satelitska kapljica [16]. To se zgodi, ko je tok dispergirane faze zadostno majhen napram toku zunanje faze. Ko se glavna kapljica odcepi od glavne tekočine, ki je od odprtine cevi, pa do kapljice v obliki stožca, se ta stožec zaradi kapilarne sile vrne v cev, pri tem se lahko zgodi, da curek še enkrat prelomi in odcepi se manjša satelitska kapljica. Ko je tok notranje tekočine večji, se tudi stožec iz katerega nastane satelitska kapljica odebeli, zato težje pride do odcepa satelitske kapljice, ko se stožec vrne v notranje cev.

Nastanek satelitskih kapljic lahko povzročimo tudi s povečanjem viskoznosti dispergirane faze. Viskoznost pomembno vpliva na nastajanje stožca ali vratu, ki izhaja iz odprtine notranje cevi. Večja viskoznost povzroči podaljšanje vratu, zaradi česar se poveča verjetnost nastajanja satelitskih kapljic. Na velikost in volumen kapljic pa viskoznost nima posebnega vpliva [17].

5.2 Nastajanje kapljic v napravi s t križiščem (angl. *t junction*)

Kot nakazuje ime, imamo pri tej geometriji imamo dva kanala, enega prečnega in drugega pravokotnega nanj. Kanala se srečata v križišču oblike črke T [4]. Nastajanje kapljice se ponavadi zgodi v dveh korak. Najprej dispergirana tekočina vstopa iz stranskega kanala v glavni tok. Kapljica začne rasti in prodira v drugo tekočino, dokler ne doseže maksimalne globine penetracije, ki je odvisna od sil, ki vplivajo na nastalo medfazno površino. Zvezna faza med rastjo kapljice, le to zaobide in poveča razdaljo med nastajajočo kapljico in kapljico, ki je nastala pred njo [20]. Blokada zveznega toka povzroča pritisk, ki začne stiskati vrat kapljice, dokler ga ne odščipne in nastane kapljica, ki je lahko čepaste oblike ali sferične. Vrat dispergirana faze zaradi kapilarnih sil ponikne nazaj v stranski kanal. Med stiskanjem vrata dispergirana tekočina še vedno polni kapljico, zato rečemo, da je končni volumen kapljice seštevku volumna, ki je v kapljico prišel, ko je ta rastla in volumna, ki ga je kapljica pridobila v fazi stiskanja vrata. Parametri, ki vplivajo na nastanek kapljice so: hitrost pretoka obeh kapljevin in njuno razmerje, njuna viskoznost, površinska napetost in razmerje med višino in širino kanala [20].



Slika 5: Shematski prikaz naprave s T – križiščem [22].

Zgoraj opisani mehanizem nastajanja kapljic je tako imenovan stiskajoč (angl. *squeezing*). Na ta mehanizem medfazna napetost nima posebnega vpliva [21]. Kako hitro bo prišlo

do odščipa vratu je sorazmerno s hitrostjo pretoka zvezne tekočine. (prehod iz stiskanja v kapljanje) Pričakovati je, da bo volumen kapljice torej predvsem odvisen od razmerja hitrosti pretokov obeh tekočin in ne viskoznosti obeh tekočin, prav tako ne bo močno odvisen od kapilarnega števila [21].

Pri drugačnem mehanizmu, tako imenovanem kapljanju, lahko volumen kapljice ocenimo iz bilance striga, ki ga zvezna faza izvaja na kapljico, ki nastaja in medfazno silo, ki nasprotuje raztegu dispergirane tekočine v glavni kanal. Velikost kapljice je tukaj sorazmerna s Ca . Preučevanje mehanizmov nastajanje kapljic je lažje s 3D simulacijami, kot eksperimentalno, saj pri eksperimentalni spremembi ene spremenljivke vplivamo na več drugih lastnosti tekočin.

Velikost kapljic lahko pri stiskajočem mehanizmu dobro predvidimo z enačbo [22]:

$$\frac{L}{w} = 1 + \alpha \frac{Q_D}{Q_C} \quad (2.13)$$

Kjer je L dolžina kapljice, w širina kanala, α je faktor, ki je odvisen od dimenzij kanalov, ki se križata. Mehanizem so prvi empirično predlagali *Garstecki in sodelavci* [22] numerično so podobno povezavo dobili *M. De Menech in sodelavci* [21].

Preprosta enačba za predvidevanje velikosti kapljic v kapljajočem režimu je:

$$\frac{d_d}{d_i} \sim \frac{1}{Ca_c} \quad (2.14)$$

Kjer je d_i presek kanala d_d premer kapljice in Ca_c kaplirano število zvezne faze in ponazarja ravnotežje strižno napetostjo in laplacovim pritiskom, ki nastane zaradi medfazne napetosti [23]. Enačba se ne prilega najbolj natančno z eksperimentalnimi rezultati. Zato je prišlo do nadgradnje enačbe. Do razlike med eksperimentalnimi rezultati in enačbo je prihajalo, zaradi vpliva nastajajoče kapljice na hitrost toka zvezne faze vzdolž nastajajoče kapljice. V modificirani enačbi pride do prilagoditve Ca tako da se upošteva efekt nastajajoče kapljice.

Zaradi efekta nastajajoče kapljice je treba prilagoditi hitrost zvezne faze. To se stori glede na geometrijo kanala in približen presek nastale kapljice. Dobljena hitrost je povprečna hitrost zvezne faze [24].

$$u'_c = v_c \frac{wh}{wh - 0.785d_d^2} \quad (2.15)$$

Kjer je v_c , povprečna hitrost zvezne faze.

Iz tega sledi, da se da določiti velikost kapljice po enačbi[25]:

$$\frac{d_d}{d_i} \sim \frac{1}{Ca'_c} = \frac{1}{Ca'_c} \cdot \frac{wh - 0.785d_d^2}{wh} \quad (2.16)$$

Te enačbe za napovedovanje velikosti kapljice so, kot že omenjeno, preproste bilance med strižno silo zvezne faze in površinsko napetostjo. V bistvu pa velikost kapljice izvisi od faze rasti kapljice in faze odcepljanja, potreben je model, ki bi to dvojje dobro opisal in bolje predvidel velikost kapljice.

Proces nastajanja kapljic lahko razdelimo v tri korake. V X-Y koraku kapica raste v vodoravni X smer in navpični Y smeri, dokler ne doseže maksimalne dolžine v Y smer, takrat se rast v to smer ustavi, začne se X faza kjer kapljica raste samo v vodoravni smeri, temu sledi še korak odcepitve. Volumen kapljice je odvisen od dolžine v Y smeri na koncu X faze (S_E) in časa odcepitve ($\Delta t_{odecepitve}$) [25].

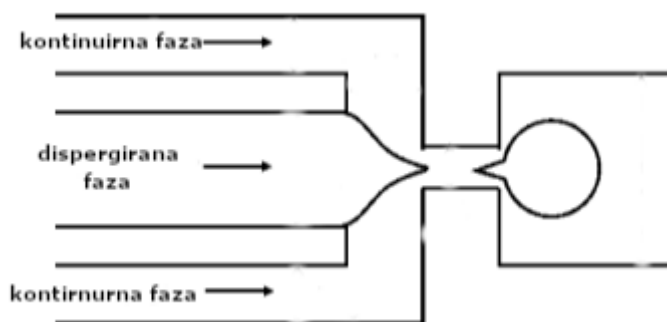
S pomočjo korelacij so prišli do enačbe

$$V = C_A \cdot S_E^3 + C_B \cdot S_E \cdot \frac{u_d}{u_c} \cdot [C_C \cdot \left(\frac{\mu_d}{\mu_c}\right)^m \cdot \left(\frac{u_d}{u_c}\right)^n] \cdot w^2 \quad (2.17)$$

Kjer so C_A do C_C eksperimentalne konstante, ki so pridobljene s postopkom regresije. u_d in u_c teoretični hitrosti dispergirane in zvezne faze, če bi v cevi bila samo ena od njiju. Prvi del enačbe predstavlja volumen kapljice, ki nastane med stopnjo rasti, drugi del, pa prispevek k volumnu med stopnjo odcepitve. Prvi del enačbe je bil določen z enačenjem sile površinske napetosti in sile striga. Drugi del enačbe je odvisen od časa odcepitve. Videti je, da na ta del vpliva več parametrov. Čas odcepitve se poveča s povečanjem viskoznosti dispergirane faze, oziroma se zmanjša s povečanjem viskoznosti zvezne faze, ali hitrostnima pretoka. Volumen kapljice se zmanjša s povečanjem hitrosti zvezne faze in poveča s povečanjem hitrosti dispergirane faze.

5.3 Naprave s točnim fokusiranjem (*angl. flow focusing*)

Pri tej geometriji imamo tri kanale, ki so postavljeni v pravokotno drug na drugega. Vzporedno s sredinskim kanalom imamo glavni kanal, v katerega se bodo sproščale kapljice, tako, da imamo obliko križa [26]. Glavna značilnost naprav s točnim fokusiranjem je, da imamo pred tem kanalom močno zoženje po navadi imamo v sredinskem kanalu fazo, ki jo bomo dispergirali. Obe fazi potujeta skozi odprtino, curek dispergirane faze postaja vedno manjši in kapljica se odcepi.



Slika 6: Shematski prikaz naprave s točnim fokusiranjem.

Ward in sodelavci [27] so v raziskavi dispergirali vodo v olju. Ugotovljeno je bilo, da lahko na lastnosti nastalih kapljic kot je njihova hitrost, frekvenca nastajanja, razdaljo med njimi in dolžino vplivamo z razmerjem hitrosti pretokov obeh tekočin ($\frac{Q_{H_2O}}{Q_o}$). S povečanjem razmerja v prid hitrosti pretoka vode, se poveča hitrost kapljic, prav tako se poveča frekvenca nastajanja kapljic, razmerje nima posebnega vpliva na velikost kapljic, velikost kapljic je reda majhne odprtine, ki vodi v glavni kanal, kar nakazuje, da geometrija vpliva na velikost kapljic. Kadar je razmerje pretokov majhno je razdalja med kapljicami večja [27].

Tekočini se po kanalih pomikata na dva načina ali s statičnim pritiskom, ali siringno črpalko. Razlika v metodah je, da pri statičnem pritisku le ta določa hitrost pretoka. Siringna črpalka ohranja hitrost toka, ki smo jo določili, zaradi česar se spreminja pritisk v tekočini. V enofaznem sistemu to ne bi povzročilo razlik v toku, vendar to v večfaznem toku ne drži, saj oblika medfazne površine zaplete povezavo med razmerjema pretokov in razmerjema pritiskov

($\frac{P_{H_2O}}{P_o}$). Hitrost kapljic je dokaj neodvisna od razmerja pritiskov, frekvenca nastajanja kapljic se s povečanim razmerjem pritiskov poveča in je večja kot pri razmerju pretokov. Če razmerje tokov nima posebnega vpliva na velikost kapljic, ga ima razmerje pritiskov, saj se velikost kapljic močno poveča. Pravtako pri razmerju pritiskov obstaja razmerje pod katerim kapljice ne nastajajo.

Za kontrolirano nastajanje kapljic, je bolje nadzorovati tok tekočin s siringnimi črpalkami, saj v teh sistemih natančno vemo kakšna je hitrost pretokov obeh količin. V sistemih kjer pretok določa pritisk je natečen pretok težko izmeriti [27].

Tudi pri napravah s fokusiranjem tokov imamo več načinov in sicer stiskanje pri katerem nastajajo kapljice, ki so večje od zoženja. Kapljanje, nastale kapljice so ponavadi manjše od zoženja in curkljanje.

Na stiskanje in kapljanje vpliva geometrija kanala pred zoženjem, takoj ko se pojavi curek, ki prodira v glavni kanal, pa na nastajanje kapljic vpliva geometrija glavnega kanala [28].

Na nastale kapljice vpliva tudi viskoznost obeh tekočin. Če ima dispergirana tekočina majhno viskoznost, na velikost kapljic razmerje pretokov močno vpliva. Kapljice so večje pri tekočinah s višjo viskoznostjo. Pri tekočinah z večjo viskoznostjo je ta odvisnost manjša. Verjeten razlog za to razliko je vsaj v kapljajočem režimu v tem, da preprosto traja dlje časa, da zvezna faza odcepi kapljico [28].

6. POTOVANJE KAPLJIC PO KANALU

Po tem ko kapljica nastane, jo po kanalu prenaša zvezna faza. Za kapljice, ki so manjše od premera kanala lahko predpostavimo, da potujejo s hitrostjo zvezne faze. V primeru, da kapljica velikosti podobne preseku kanala, pa hitrost kapljice ni več enaka hitrosti zvezne faze, zaradi kapilarnih efektov in dovzetnosti medfazne površine za deformacijo.

Kapljica katere velikost preseka je podobna velikosti preseka kanala, je obdana s tankim filmom zvezne faze debeline e , preseki kanalov mikrofluidnih naprav so ponavadi okrogli ali kvadratni. Pri kvadratnih presekih se v kotih kanala pojavijo žlebovi [30]. Zaradi tega, se lastnosti potovanja kapljice v kanalih kvadratnega in okroglega preseka razlikujejo. Ko se kapljica premika po kanalu viskozna sila med zvezno fazo in kanalom vleče zvezno fazo v prostor med kanalom in kapljico. Pritisk v kapljici je večji od pritiska zunaj nje, zato kapljica pritiska ob kanal in izpodrinja zvezno fazo, ki je bila naložena v tanek film. Debelina filma e je torej odvisna od ravnotežja teh dveh sil in jo je za okrogle in kvadratne kanale mogoče izračunati po enačbi[31]:

$$\frac{e}{H} \propto Ca_d^{\frac{2}{3}} \quad (2.18)$$

Kjer je H premer kanala. Enačba je veljavna za tokove katere je Ca dispergirane faze (Ca_d) < 0.01 . Ugotovljeno je bilo, da je v kanalih s krožnim presekom, hitrost kapljice (v_d) večja od hitrosti zvezne tekočine (v_k) [30] in, da je razmerje med razliko med hitrostima in hitrostjo kapljice sorazmerno s kapilarnim številom:

$$\frac{v_d - v_k}{v_d} \propto Ca_d^{\frac{2}{3}} \quad (2.19)$$

V krožnem kanalu se zvezna faza premika v nasprotni smeri potovanja kapljice. V kanalu s kvadratnim presekom imamo žlebove, po katerih se zvezna faza premika v smeri potovanja kapljica, zvezna faza, ki je v tankem filmu med steno in kapljico se sicer premika v nasprotno smer, totalen fluks zvezne tekočine je vseeno v smer kapljice, zato je hitrost kapljice manjša od hitrosti zvezne faze [30].

$$\frac{v_d - v_k}{v_d} \propto -Ca_d^{-\frac{1}{3}} \quad (2.20)$$

6.1 Padec tlaka vzdolž kanala

Padec tlaka lahko razdelimo v tri dele. Padec tlaka v območju od konca ene kapljice in začetka druge, v kapici kapljice, ki zavzema razdaljo od začetka ukrivljenosti kapljice in konca ukrivljenosti ter padec tlaka v kapljici, ki zavzema območje od konca ene ukrivljenosti in začetka ukrivljenosti na drugem koncu kapljice. Padec tlaka v območjih z eno fazo, je sorazmeren z dolžino, povprečno hitrostjo toka in uporom tekočine [25]. Zato lahko rečemo, da padec tlaka v kapljici in v območju med dvema kapljicama sledi enačbi:

$$\Delta P = R \cdot L \cdot v_{pov.} = a \frac{\mu}{WH} \cdot L \cdot v_{pov.} \quad (2.21)$$

Enačba za padec tlaka je analogna Ohmovemu zakonu, na kar nas spomni člen R , ki predstavlja upor tekočine, a je brezdimenzijska konstanta, W in H sta višina in dolžina kanala, L dolžina kanala, kjer računamo padec tlaka in $v_{pov.}$ Povprečna hitrost toka.

Spremembi tlaka med območjem zunaj kapljice in znotraj kapljice se reče Laplacov tlak in se pojavi zaradi površinske napetosti. Ugotovljeno je bilo, da vsaka kapljica pripomore k diskretnemu padcu tlaka, ki je sorazmeren z $\gamma/h \cdot Ca^{\frac{2}{3}}$. To velja tako za kanale s krožnim presekom, kot za tiste s pravokotnim presekom. Iz tega je bilo ugotovljeno, da je padec tlaka zaradi kapljic enak [30]:

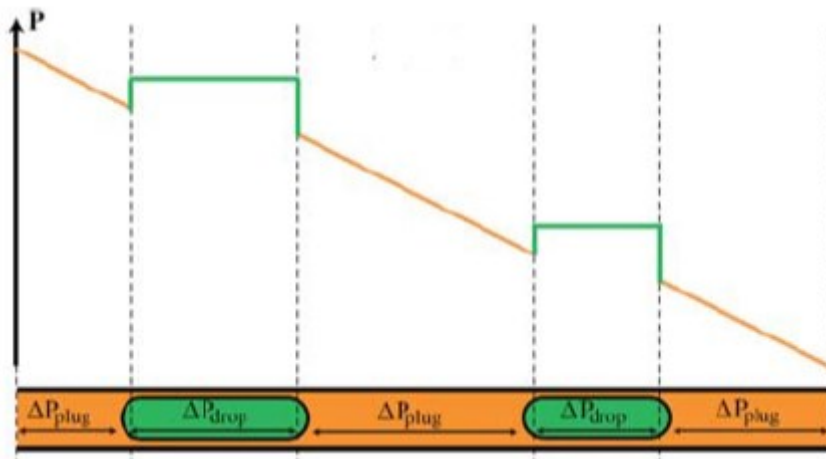
$$\Delta P = n_d \cdot c \frac{\gamma}{H} \cdot Ca^{\frac{2}{3}} \quad (2.22)$$

n_d predstavlja število kapljic v celotnem kanalu, c je konstanta, ki je odvisna od širine in dolžine kanala in dolžine kapljice.

Celoten padec tlaka je seštevek vseh padcev tlaka

$$\Delta P_{tot.} = a \frac{\mu}{WH} \cdot L \cdot v_{pov.} + b \frac{\mu_{in}}{WH} \cdot L_{kapljice} \cdot v_{kapljice} + n_d \cdot c \lambda \frac{\gamma}{H} \cdot Ca^{\frac{2}{3}} \quad (2.23)$$

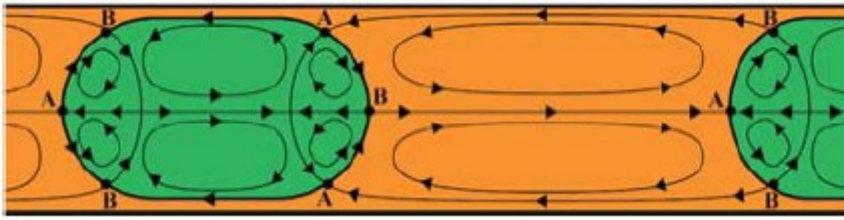
Padec tlaka po celotni dolžini kanala ni kontinuiren, temveč diskreten [30].



Slika 7: Grafični prikaz padca tlaka v mikrofluidni napravi [30].

6.2 Hitrostni profil in mešanje

Hitrostni profil enofazne tekočine, ki teče po kanalu je dobro znan Poiseuillov tok, kjer hitrost doseže maksimum v sredini kanala, hitrost ob stenah je pa enaka nič. V toku, kjer se nam pojavijo kapljice imamo medfazno površino in dve tekočini, ki se ne mešata. V kanalu s kvadratnim presekom kapljica potuje z manjšo hitrostjo kot okoliška tekočina. Zamišljamo si lahko, da tekočina dohiti kapljico in ker se delci tekočine od medfazne površine odbijejo in potujejo v nasprotno smer. Tako se med dvema kapljicama pojavlja tok, ki cirkulira in točke, kjer je hitrost toka nič. Enako se dogaja s tekočino v kapljici, ki ne potuje po celotni kapljici z enako hitrostjo, ampak prav tako kroži [25]. Kapljice se torej po kanalu premika kot nekakšen trak. Na tokovnice močno vpliva sprememba kapilarnega števila in dimenzij kanala. Takšna oblika tokovnic ima velik vpliv na transport snovi in mešanje. Mešanje je v primerjavi s Poiseuillovim tokom večje. Vseeno je ena od težav toka v mikrofluidnih napravah, da poteka pri nizkih Re , kar pomeni, da tok ni kaotičen, kar zmanjšuje zmožnost mešanja snovi v kapljici. Mešanje v kapljici, ki potuje po kanalu je omejeno na dve polovici, na zgornjo polovico kapljice in na spodnjo. Do mešanja obeh polovic pa ne pride. Mešanje polovic lahko povzročimo, če v kapljicah vzpostavimo kaotičen tok, to lahko storimo z vpeljavo neke motnje v sistem. Ena od takšnih motenj je lahko uporaba valovitega kanala [32] namesto ravnega. Kapljica, ki potuje po takšnem kanalu pride to ovinka, v tem delu se del kapljice, ki v notrajem delu ovinka giblje počasneje kot tisti, ki na zunanjem delu. To povzroči kaotičen tok, ki pomeni zelo močno mešanje.



Slika 8: Prikaz tokovnic v mikrofluidni napravi, kjer je velikost preseka kapljice podobna velikosti preseka kanala [30].

Zanimiv način mešanja v kapljici je bil dosežen z laserjem [33]. Kapljico, ki je nastala se z laserjem ustavi v posebnem delu kanala, ki omogoča, da zvezna faza teče mimo po dve obvodih. V tem posebnem delu se na kapljico pošlje laserski žarek, ki ima valovno dolžino zadostno, da zagreje tekočino v kapljici. S spremembo temperature razbijemo tokovno simetrijo v kapljici. Tak način mešanje je zanimiv, za situacije, kjer v kapljici izvajamo reakcijo, kjer je potrebno segrevanje.

6.3 Združevanje kapljic

Kot je bilo že omenjeno je lahko vsaka kapljica uporabljena kot samostojen kemijski reaktor. Ključen korak, ki to omogoča je združitev dveh kapljic, kar v večini primerov pomeni začetek kemijske reakcije [4]. Da se dve kapljici združita se morata dotakniti in premagati stabilizacijske sile, ki jih povzročata površinska napetosti. Poznamo dva načina združevanja kapljic: pasivnega in aktivnega.

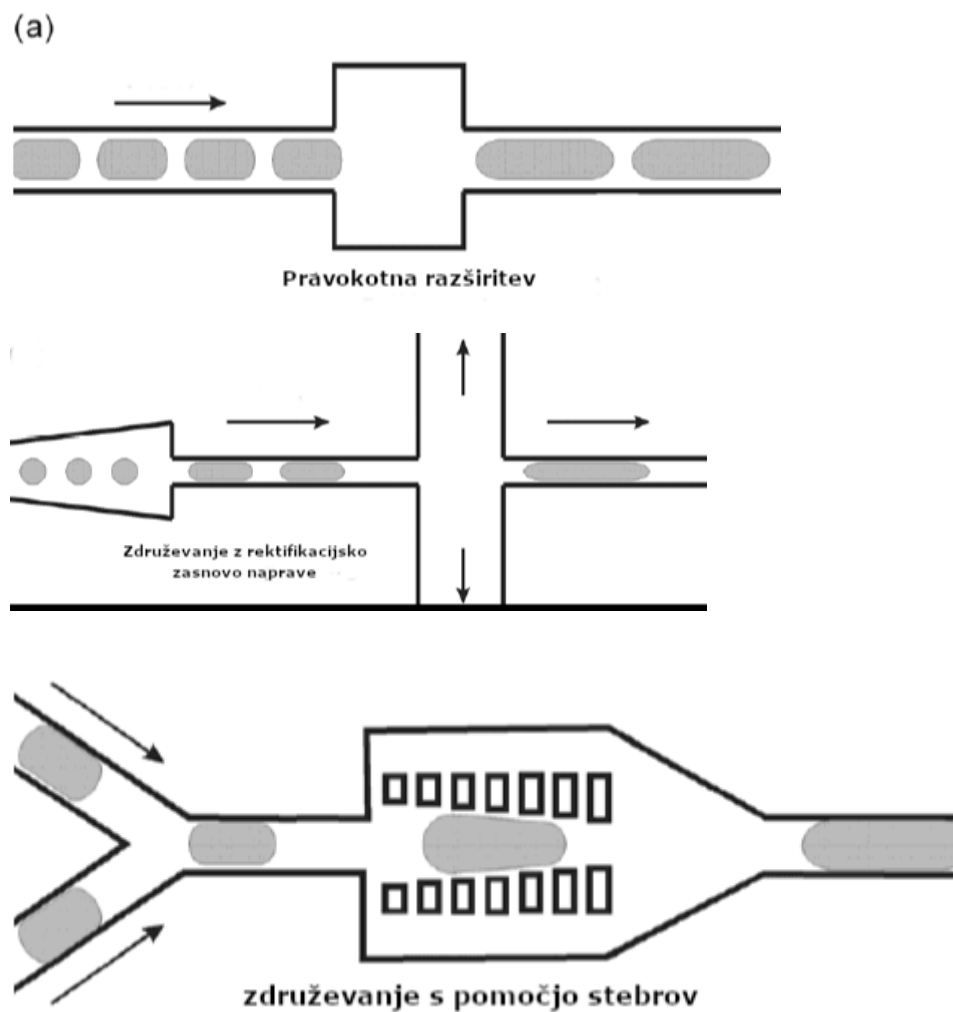
Pri pasivnem načinu kapljice združujemo s samo geometrijo kanala. Na kanalu lahko postavimo oviro, ki v prvem koraku kapljico ujeme. Kapljica počaka drugo kapljico s katero se združi, potem pa takšna velika kapljica nadaljuje pot po kanalu. Pri tem moramo paziti, da imamo primeren pretok, ki ni prehitro, da se kapljica ne ustavi in ne prepočasen, da združena kapljica ne more uiti iz ovire.

Kapljice lahko združujemo tako, da na nekem mestu kanal razširimo, to povzroči da kapljica ob razširitvi upočasni, zato se zmanjša volumen zvezne faze med kapljicama, kar omogoča da se združita. Od velikosti razširitve je odvisno kakšen pretok bomo uporabili. Do združitve kapljic ne pride na sami razširitvi, ampak na koncu razširitve, kjer prva kapljica vstopa nazaj v ozek kanal [35]. Pred razširitvijo je kapljica podaljšana, ko pride v razširitev ima dovolj prostora in zavzame obliko, ki omogoča najmanjšo površinsko napetost. V tej razširitvi se kapljici zaletita, vendar se ne združita. Ko prva kapljica začne vstopati nazaj v ozek kanal se oddaljujeta, zato temu delu rečemo separacija. Vendar se ravno tukaj zgodi združitev kapljic. Ko se kapljici oddaljujeta pritisk v prostoru med njima pade, zato na vsaki kapljici nastane bradavička, ki povzročita dovoljšen kontakt, da se kapljica združita [35].

Združevanje kapljic v geometriji z razširitvijo je torej omejeno glede na velikost razširitve. Več svobode omogočajo naprave z rektifikacijo [37]. Kjer sta na mestu razširitve dva kanala, ki sta pravokotna na osnovni kanal. Ko se kapljici približujeta druga drugi na razširitvi se prostor med njima zmanjšuje in tekočina, ki je bila med njima se

potisne v oba stranska kanala, ne da bi izpodrinjena tekočina generirala silo, ki bi vplivala na kapljici. Tako da lahko združevanje kapljic nadzorujemo s hitrostjo pretokov.

Združevanje omogoča tudi naprava z stebri [36]. Kjer serija stebrov ustavi kapljico. Naprava izkorišča razliko med hidrodinamskim uporom med zvezno in dispergirano fazo. Kapljica ujeta med stebri počaka drugo kapljico in pride do združitve. Ko postane hidrodinamski pritisk večji od površinske napetosti kapljice kapljica uide iz prostora med stebri. S spreminjanjem pretoka lahko določamo koliko kapljic se bo združilo.



Slika 7: Prikaz različnih načinov združevanja kapljic [37].

Pri aktivnem združevanju kapljic si pri združitvi pomagamo z zunanjo silo [4]. Najpogosteje je uporabljeno električno polje. Pri tem je pomembno, da je prevodnost dispergirane faze večja od prevodnosti druge faze. Kombinacija takšnih tekočin je na primer voda in olja, ker vodo dispergiramo v olje. Sistem je nastavljen iz spodnjega in zgornjega dela. Na obeh straneh nastajajo kapljice s fokusiranjem toka. Naboj s katerim nabijemo vodno fazo je različen na obeh straneh. Ko kapljice nastanejo, se medfazna površina nabije podobno kot kondenzator. Ker uporabimo različna naboja, se kapljici iz spodnjega in zgornjega dela privlačijo. Električni naboj premaga površinsko napetost in omogoči, da se kapljici združita, tudi v primerih kjer se brez naboja ne bi združili.

7. ZAKLJUČEK

Tok dveh nemešljivih tekočin v mikrofluidni napravi na prvi pogled deluje preprosto: v napravi majhnih dimenzij imamo dve fazi iz katerih s spreminjanjem eksperimentalnih pogojev ustvarjamo različne tokovne režime. Vendar podrobno preučevanje takšnega sistema in njegov opis zahtevata široko znanje fluidne mehanike, razumevanje fizikalnih pojavov, kemije, za modeliranje, ki je nam je v veliko pomoč pri reševanju različnih problemov, pa še znanje numeričnih metod. Osvojeno znanje odpira možnosti za napredek na področjih kemijske analize, sinteze, biokemije, biologije, farmacije, ... Tehnologija ni zanimiva samo zaradi možnosti izboljšanja procesov, temveč tudi iz aktualnega ekološkega vidika, saj zaradi majhnih uporabljenih volumnov reaktantov predstavlja čistejšo alternativo makro procesom. Predstavljena diplomska naloga zajema teoretični pregled toka nemešljivih tekočin v mikrofluidni napravi in predstavlja dobro podlogo za prihodnje eksperimentalno delo.

8. Literatura

- [1] H. A. Stone, A. D. Stroock, A. Ajdari: Engineering Flows in Small Devices: Microfluidics Toward a Lab-on-a-Chip. *Annu. Rev. Mech.* **2004**, *35*, 381–411.
- [2] T.M.Squires: Microfluidics: Fluid physics at nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 977–1026.
- [3] D.J. Beebe, G.A. Mensing, G. M. Walker: (2002) Physics and Applications of Microfluidics in Biology. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2002**, *4*, 261–286.
- [4] H. Gu, M. H. G. Duits, F. Mugele: (2011). Droplets Formation and Merging in Two-Phase Flow Microfluidics. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 2572–2597.
- [5] P. K. Panigrahu: Transport Phenomena In Microfluidic Systems. 1. izd., Singapur: John Wiley & Sons Singapore 2016, str. 14-19.
- [6] A. A. Sonin: Dimensional Analysis. 2. izd., Cambridge: MIT 2001, str: 29-32.
- [7] F. M. White: Fluid mechanics. 7. izd., New York: McGraw-Hill 2001, str. 39-42.
- [8] R. Pethin, S. Smith: Introductory Bioelectronics. 1. izd., Chichester: John Wiley & Sons 2013, str. 391-416.
- [9] Y. Song, D. Cheng, L. Zhao: Microfluidics: Fundamentals, Devices and Applications. 1. izd, Weinheim: Wiley – VCH 2018, str. 147-168.
- [10] M. Wörner, M. (2012): Numerical modeling of multiphase flows in microfluidics and micro process engineering: A review of methods and applications. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2012, *12*, 841–886.
- [11] B. E. Rapp: Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics. 1. izd., Oxford: Elsevier 2017, str. 471-475.
- [12] Z. Zhang, Z., Q. Chen: Comparison of the Eulerian and Lagrangian methods for predicting particle transport in enclosed spaces. *Atmos. Environ.*, **2007**, *41*, 5236–5248.
- [13] C. X. Zhao, A. P. J. Middelberg: (2011). Two-phase microfluidic flows. *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 1394-1411.
- [14] A. Gunther, T. M. Kreutzer: Multiphase Flow. V: Micro Process Engineering: A Comprehensive Handbook. 1. izd., vol. 1, V. Hessel (ur.), A. Renken (ur.), J. C. Chouten (ur.), J. Yoshida (ur.), Weinheim: Wiley – VCH 2013. STR. 1-40
- [15] R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, S. Herminghaus: Droplet based microfluidics. *Rep. Prog. Phys.* **2012**, *75*.
- [16] X. Zhang, X.: Dynamics of drop formation in viscous flows. *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, *54*, 1759–1774.

- [17] Y. Chen, L. Wu, L., C. Zhang:(2013) Emulsion droplet formation in coflowing liquid streams. *Phys. Rev. E* **2013**, *87*, 1–8.
- [18] A. S. Utada, A. Fernandez-Nieves, H. A. Stone, D. A. Weitz: (2007). Dripping to jetting transitions in coflowing liquid streams. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, *99*.
- [19] C. Cramer, P. Fischer, E. J. Windhab: Drop formation in a co-flowing ambient fluid. *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, *59*, 3045–3058.
- [20] T. Glawdel, C. Elbuken, C. L. Ren: Droplet formation in microfluidic T-junction generators operating in the transitional regime. I. Experimental observations. *Phys. Rev. E.*, *85*.
- [21] M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse, H. A. Stone: Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction. *J. Fluid Mech.*, 2008, *595*, 141–161.
- [22] P. Garstecki, M. J. Fuerstman, H. A. Stone, G. M. Whitesides: Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction - Scaling and mechanism of break-up. *Lab Chip*, **2006**, *6*, 437-446.
- [23] T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold, S. R. Quake: Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Phys. Rev. Lett.* 2001,*86*, 4163–4166.
- [24] J. H. Xu, S. W. Li, J. Tan, G. S. Luo: Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices: From squeezing to dripping. *Microfluid. Nanofluid.* **2008**, *5*, 711–717.
- [25] S. Yeom, S. Y. Lee: Size prediction of drops formed by dripping at a micro T-junction in liquid-liquid mixing. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **2011** *35*, 387–394.
- [26] S. L. Anna, N. Bontoux, H. A. Stone: Formation of dispersions using “flow focusing” in microchannels. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 364–366.
- [27] T. Ward, M. Faivre, M. Abkarian, H. A. Stone: Microfluidic flow focusing: Drop size and scaling in pressure versus flow-rate-driven pumping. *Electrophoresis*, 2005, *26*, 3716–3724.
- [28] Z. Nie, M. S. Seo, S. Xu, P. C. Lewis, M. Mok, E. Kumacheva, E., ... H. A. Stone. Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: Effect of the viscosities of the liquids. *Microfluid. Nanofluid.* 2008, *5*, 585–594.
- [29] M. J. Rosen, J. T. Kunjappu: Surfactants and Interfacial Phenomena. 4. izd., Hoboken: Jon Wiley & Sons 2013, str. 1-5.
- [30] C. N. Baroud, F. Gallaire, R. Danga: Dynamics of microfluidic droplets, *Lab Chip*, **2010**, *10*, 2032–2045.
- [31] F. P. Bertherton: The motion of long bubbles in tubes. *J. Fluid. Mech.*, **1961**, *10*, 166-188.
- [32] H. Song, J. D. Tice, R. F. Ismagilov: A microfluidic system for controlling reaction networks in time. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2003, *42*, 768–772.

- [33] M. I. L. Cordero, H. O. Rolfsnes, D. R. Burnham, P. A. Campbell, D. McGloin, C. N. Baroud: Mixing via thermocapillary generation of flow patterns inside a microfluidic drop. *New J. Phys.* **2009**, *11*.
- [34] N. Bremond, A. R. Thiam, J. Bibette: Decompressing emulsion droplets favors coalescence. *Phys. Rev. Lett.* 2008, *100*.
- [35] A. Lai, N. Bremond, H. A. Stone: Separation-driven coalescence of droplets: An analytical criterion for the approach to contact. *J. Fluid. Mech.* **2009**, *632*, 97-110
- [36] Y. C. Tan, Y. L. Ho, A. P. Lee: Droplet coalescence by geometrically mediated flow in microfluidic channels *Microfluid. Nanofluid.* **2007**, *3*, 495–499.
- [37] Xu, Bin, Nguyen, Wong, Teck Neng: Droplet Coalescence in Microfluidic Stems. *Micro and Nanosystems.* **2011**, *3*, 131-136.