

利用COMSOL Multiphysics软件 - 聚合物微球材料的数值模拟

张冉冉, 张一梅*

华北电力大学环境科学与工程学院, 北京

收稿日期: 2025年2月17日; 录用日期: 2025年3月13日; 发布日期: 2025年3月20日

摘 要

目的: 本研究旨在探究模拟微流控制备聚合物微球的影响因素, 优化微流控的结构尺寸, 为实验操作提供理论基础并降低实验成本和时间。方法: 用COMSOL Multiphysics 6.2模拟软件建立2D微流控结构, 采用两相水平集法探究流动聚焦结构和同轴微流通道结构对聚合物微球生成的影响, 通过建立流动聚焦形微通道中聚合物微球生成的数值模型, 系统地研究了微液滴的生成以及不同控制参数对微球尺寸频率和稳定性的影响。结果: 在聚焦形微通道中, 液滴的生成主要是因为连续相对分散相的挤压和剪切作用, 保持其他因素不变, 当界面张力增加时, 聚合物微球的尺寸增加并且频率降低; 当分散相粘度增加时, 聚合物微球的尺寸减小但是生成频率增加, 并且液滴粘度增加得越快, 聚合物微球的生成时间越长; 当连续相粘度增大时, 聚合物微球的尺寸增大, 微球边界清晰且稳定性增加; 当连续相流量增加时, 聚合物微球的尺寸减小但生成频率增加将近2.1倍。液滴尺寸偏小时, 可以通过适当增加界面张力和连续相流量来改变聚合物微球生成的尺寸和频率。结论: 利用COMSOL软件研究微流控中不同微通道的聚合物微球生成和操控机理, 揭示微流控液滴的流动机理和规律, 满足了聚合物微球不同的生成要求, 克服了现实实验的局限性, 对于用于吸附染料废水的聚合物微球的制备具有重要的实际意义。

关键词

聚合物微球, COMSOL, 微流控, 吸附性能, 计算流体力学

Numerical Simulation of Polymer Microsphere Material Using COMSOL Multiphysics Software

Ranran Zhang, Yimei Zhang*

College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing

*通讯作者。

文章引用: 张冉冉, 张一梅. 利用 COMSOL Multiphysics 软件-聚合物微球材料的数值模拟[J]. 材料科学, 2025, 15(3): 453-467. DOI: 10.12677/ms.2025.153051

Abstract

Objective: This study aims to explore the influencing factors of polymer microsphere preparation by microfluidic simulation, optimize the structural dimensions of microfluidic control, provide a theoretical basis for experimental operation and reduce experimental costs and time. **Methods:** A 2D microfluidic structure was established using COMSOL Multiphysics 6.2 simulation software. The two-phase level set method was adopted to investigate the effects of flow focusing structure and coaxial microfluidic channel structure on the generation of polymer microspheres. By establishing a numerical model of polymer microsphere generation in a flow focusing microchannel, the generation of microdroplets and the effects of different control parameters on the size, frequency and stability of microspheres were systematically studied. **Results:** In the focusing microchannel, the generation of droplets is mainly due to the squeezing and shearing of the continuous phase on the dispersed phase. Keeping other factors constant, when the interfacial tension increases, the size of the polymer microspheres increases and the frequency decreases; when the viscosity of the dispersed phase increases, the size of the polymer microspheres decreases but the generation frequency increases, and the faster the viscosity of the droplets increases, the longer the generation time of the polymer microspheres; when the viscosity of the continuous phase increases, the size of the polymer microspheres increases, the boundaries of the microspheres are clear and the stability increases; when the flow rate of the continuous phase increases, the size of the polymer microspheres decreases but the generation frequency increases by nearly 2.1 times. When the droplet size is small, the size and frequency of polymer microsphere generation can be changed by appropriately increasing the interfacial tension and the flow rate of the continuous phase. **Conclusion:** The use of COMSOL software to study the generation and manipulation mechanisms of polymer microspheres in different microchannels of microfluidic control, revealing the flow mechanism and laws of microfluidic droplets, meets the different generation requirements of polymer microspheres and overcomes the limitations of real experiments. It has important practical significance for the preparation of polymer microspheres used for adsorbing dye wastewater.

Keywords

Polymer Microspheres, COMSOL, Microfluidics, Adsorption Performance, Computational Fluid Dynamics

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

过去 20 年,微反应器因其较大的比表面积和更好的安全性成为生产化学品的热门设备[1]。Tuckerman 等[2]在 1981 年提出“微通道”的概念,解决了集成电路中微液滴大小和均匀度的问题。微流控技术作为一种在近些年迅速发展的新型技术,目前已经在离子测试、电子信息、基因检测及环境监测等多个领域应用[3]。利用计算流体力学(CFD)是预测微流控装置的一种很有效的办法。Kashid 等[4]对毛细管微反应器内部的流场进行 2D 模拟研究,研究表明了内部循环强度随着流速增加而增大。Gupta 等[5]利用 2D 晶格玻尔兹曼来模拟两种不混相液体在 T 形微通道的流动,研究证明连续相毛细数增加,液滴会呈平行流

动。Chen 等[6]研究了 T 形微通道内气泡的挤压和剪切产生的机理。Raj 等[7]研究了接触角对液滴生成的影响。Somasekhara 等[8]提出 3D 流体体积的 CFD 模型来研究 T 形微通道的液滴生成。Shi 等[9]使用晶格玻尔兹曼研究 T 形和流动聚焦形微通道对液滴结构产生的影响。Chen 等[10]将传统的微球制备方法和液滴微流控进行比较,发现微流控技术生产微液滴有很大的优势。Baiboon 等[11]比较 T 形微通道和十字形微通道,发现十字形微通道可以提供更多的单分散性和更高的吞吐量。张民等[12]研究表明微流控技术不仅可以在短时间内制备多种尺寸大小均匀的单分散微球,还能控制单分散微球的制备性能。这些研究都表明:在过去的几十年里,微流体装置的原理和模型设计方面取得很大的进展,可以生产更复杂成分的液滴并能精准控制和分析。并且通过这些研究可知十字形微通道的性能要比 T 形微通道更优,所以在本文中选取了十字形和同轴微通道来对比液滴的尺寸和频率。

而微流控技术是一种利用微通道设计精确控制小体积液滴的技术,其通过控制流道中流体的流动和剪切作用,实现单乳或者双乳液滴的精确生成和操纵[13]。高分子聚合物微球传统的制备方法主要有:交联固化法、喷雾干燥法、悬浮聚合法、溶剂挥发法等[14]。然而这些传统的制备方法会存在不同相混合时剪切力不均匀、外力不稳、微球粒径尺寸分布不均匀等弊端。吸附性能的聚合物微球是一种新型的热门材料,应用于水污染治理及大气污染治理等多个领域,而性能优良的微球可以提高染料废水的处理效果。染料废水中的大量污染物若是未经处理便直接排放到河水中,会对周边的环境和植物造成危害,甚至危害人类生命健康[15]。染料废水中的有机物极难去除,采用聚合物微球吸附是比较节能环保的方法[16]。但是生产聚合物微球的步骤十分复杂,为了做出适合聚合物微球的流体液滴,我们需要将微流控设备的液滴分割成合适的尺寸,这需要在微流控结构尺寸上进行大量的优化对比,并且要不断进行实验对比,浪费我们资金和人力资源。

因此,本文通过 COMSOL Multiphysics 6.2 软件模拟十字型微通道液滴分裂的过程。采用两相水平集法(LSM)分析了两相流中液滴形成和分裂的机理。选取染料废水中的亚甲基蓝(MB)作为本文要处理的有机污染物,模拟选择聚丙烯酰胺、偶氮二甲基 N-2-羟丁基丙酰胺以及 N,N-亚甲基双丙烯酰胺等材料用于微流控中的分散相,通过改变粘度、流量和界面张力来分析聚合物微球的生成影响条件[17]。考虑到微流控装置的真实性能实际上是通过实验来确定的,因此在本文中,我们使用模拟的仿真结果来指导实际装置的制作,设计流动聚焦形微通道,并根据分散相和连续相制备的材料性质,设计材料属性、边界条件以及网格设置等各种条件进行数值模拟和分析。

本研究的主要贡献如下:

- 1) 微流控技术在制备聚合物微球方面具有独特的优势,可以精确到控制聚合物微球粒径的大小和尺寸分布,还能实现量产的标准以及粒径和有机物分布均匀性。
- 2) 聚合物微球作为染料废水的吸附材料,对溶液的 PH 基本不会造成很大影响,还适应于强酸强碱的废水环境。
- 3) 本文仿真实验不需要消耗大量的实验物质和设备,因此成本较低,节约人力、物力和财力等各方面资源。

2. 微流控过程理论建模

微流控是由微通道网络将不同模块相互连接而成,在微米尺度下操控流体的科学技术,可以将多种实验室功能缩小到芯片中,又称芯片实验室。通过选择两种不相溶的液体,一种作为分散相,一种作为连续相,分散相会在连续相的剪切和表面张力的作用下[18],以微小体积单元的形式分布在连续相中,形成液滴在微流通道运动。

在模拟微流控制备聚合物微球的过程中,微球的制作主要受三个力的影响:两相之间的粘滞力和界

面张力以及内相的惯性力。界面张力主要作用于内相吸附管口, 而粘滞力和惯性力主要使内相脱离管口, 这三个力相互作用, 共同决定了聚合物微球的生成过程。所以聚合物微球的产生过程一般会采用无量纲参数来描述。即粘滞力/界面张力和韦伯数、惯性力/界面张力的公式为:

$$Ca = \frac{\mu U}{\gamma}$$

$$We = \frac{\rho d U^2}{\gamma}$$

其中, γ 表示流体界面张力, μ 表示流体运动粘度系数, U 表示流体特征速度, ρ 表示流体密度, d 表示流体特征长度。

假如外相流速过大($Ca \gg 1$ 时), 此时粘滞力大于界面张力, 或者内向流速过大($We \gg 1$ 时), 此时惯性力大于界面张力, 而内相处于射流区, 是不能形成大小均匀的聚合物微球。假如外相和内相流速合适($Ca + We \leq 1$), 内相此时处于滴流区, 可以形成大小均一的聚合物微球。

2.1. 模型选定及几何设定

为了实现聚合物微球更好的性能, 同时减少时间和金钱的投入, 应首先用 COMSOL Multiphysics 模拟不同模型的液滴生成方式和效率, 本文主要选定两种流动聚焦结构和同轴结构进行模拟对比。流动聚焦微通道被常用来在微流控中生成液滴。在流动聚焦结构中, 分散相从微流控装置的水平通道流入, 连续相从微流控装置的垂直两侧的通道流入, 由于两者不相容, 在交叉处相遇形成水/油界面, 分散相因为推动力的挤压和连续相的夹流聚焦共同作用下, 被拉伸后表面张力不足抵抗两侧的剪切力, 最终断裂成液滴[19]。

2.1.1. 普通形流动聚焦结构

假定两相都是牛顿流体且为不可压缩流, 且两相流体之间没有传递过程、能量交换[20]。流动聚焦结构模型的几何参数见图 1 所示, 其中 W_d 以一定量的偶氮二甲基 N-2-羟丁基丙酰胺作为引发剂, 一定量的 N,N-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂, 并加入一定量的聚丙烯酰胺溶液为分散相的溶液, W_c 是以 3#白油、十二烷基硫酸钠(SDS)和一定量的蒸馏水按比例混合作为连续相的溶液。其中 W_d (水平主通道)宽度设置为 0.2 mm, W_c (两侧垂直微通道)宽度设置为 0.1 mm, L (水平主通道)长度设置为 3 mm, L_1 (入口 1 和垂直微通道之间)和 L_2 (两侧垂直微通道之间)的长度分别是 0.5 mm 和 0.3 mm。

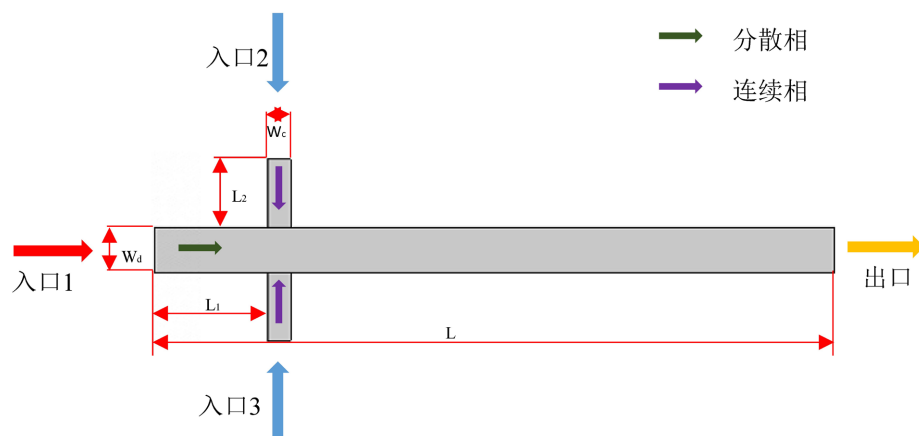


Figure 1. Geometric model design of flow-focusing microchannels

图 1. 流动聚焦形微通道的几何模型设计

2.1.2. 扩大形流动聚焦结构

交叉流是最常用的微流控液滴的生成方法之一, 其中典型结构为十字型。当分散相流体阻挡连续相流体流动时, 产生剪切梯度, 从而导致分散相流体拉长并最终破碎成液滴, 其中分散相和连续相的流速和粘度以及微通道宽度会影响液滴大小[21]。而扩大型微流控是根据原型聚焦结构的基础上, 将两相共流的微通道宽度增大。扩大型流动聚焦结构模型的几何参数见图 2 所示, 其中 W_d 、 W_c 以及 L 如同图 1 的设置参数相同。其中 W_a (出口) 宽度设置为 0.4 mm。

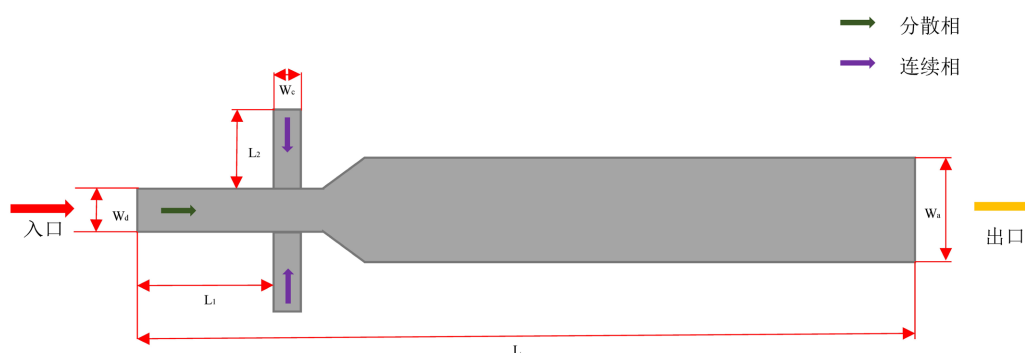


Figure 2. Geometric model design of the expanded flow focusing microchannel

图 2. 扩大型流动聚焦形微通道的几何模型设计

2.1.3. 同轴结构

同轴微流控模型是微流控中几何结构最简单的, 其中分散相被驱动进入内部通道, 并从内部通道末端进入连续的共流。连续相和分散相的流速决定了液滴大小和形成机理。同轴结构的几何参数见图 3 所示。其中 W_d 和 W_c 分别为分散相和连续相, 其中 W_d (内部通道) 宽度设置为 0.04 mm, W_c (主通道) 宽度设置为 0.2 mm, L (水平主通道) 长度设置为 3 mm, L_1 (内部通道) 的长度是 0.58 mm。

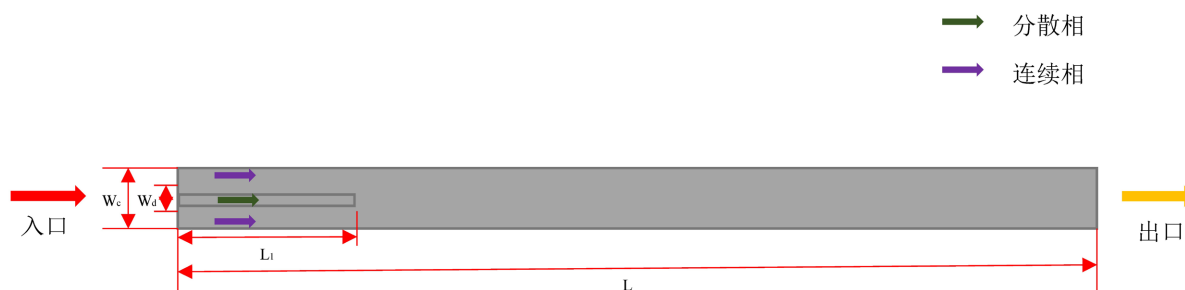


Figure 3. Geometric design of coaxial microchannel

图 3. 共轴微通道的几何模型设计

设置三种模型的分散相和连续相初始入口流量分别为 $2.31 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{h}$ 和 $2.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}$, 设置分散相和连续相的初始动力粘度为 $0.005 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 $0.08 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 通过模拟 COMSOL 计算, 三种不同微通道的结果见图 4 所示。由于通道形状和流型是对称结构, 所以可以将该模型的计算域对称减半, 提高计算效率[22]。并使用 COMSOL 软件建立三种不同结构的微通道并进行模拟分析。通过比较聚焦微流通道的普通式和扩大式, 明显发现微流通道加大之后, 聚合物微球的生成直径也会扩大到两倍左右, 但是生成速率却减缓很多。而共轴结构微流控虽然结构简单, 但是形成微球的条件苛刻。在相同的条件下, 共轴微通道生成的微液滴不仅直径很小, 而且在微通道中不到 0.1 s 就会被连续相冲散, 无法形成稳固的聚合物微球。

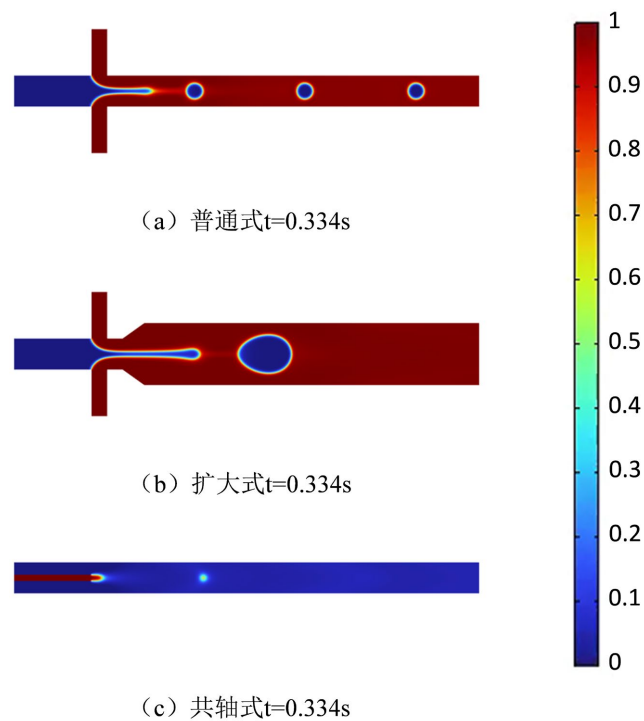


Figure 4. Comparison of simulation results for three types of microchannels
图 4. 三种微通道的模型模拟结果对比

共流与流动聚焦相比, 可以产生更小的液滴, 这是因为小的孔口会影响流体的破碎过程。在流动聚焦几何中, 外部流体与内部流体共轴流过一个孔口, 然后外部流体迫使内部流体在孔口内部或下游破裂。同样, 两相的流速和流体粘度也会影响形成的液滴大小。三种不同微通道的液滴生成直径和时间见图 5 所示, 通过对比三种液滴结构的模拟结果可知, 相比于普通形流动聚焦结构, 扩大式的直径增大将近 3 倍, 与此同时微球的生成频率也会减缓很多。而同轴结构在与其他条件相同的情况下, 只在 0.15 s 之前有微球生成, 且微球平均尺寸只有 0.05 mm。因此综合分析流动聚焦结构的尺寸范围和均匀性更好[23]。

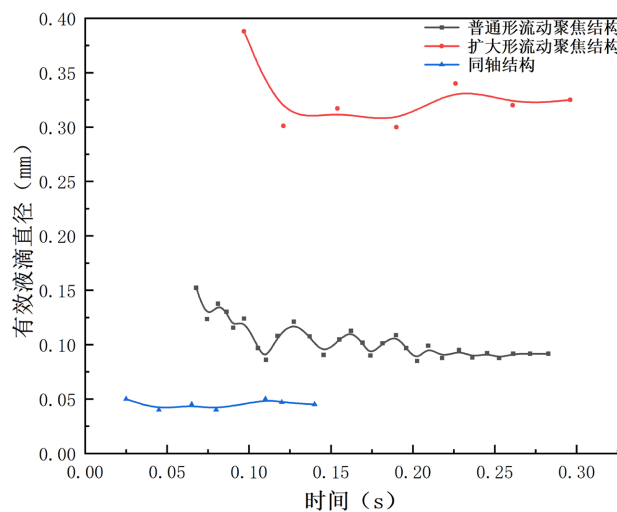


Figure 5. Variation of effective droplet diameter in three different microchannels over time
图 5. 三个不同微通道的有效液滴直径随时间变化曲线

利用水平集模块分析两相流体运动, 对于不运动的液滴, 其体积会在微通道流动过程中消耗。并且水平集模块可能会发生畸变从而导致数值误差[24], 所以本文中通过更精细的网格来解决这个问题。但是更细的网格会增加计算难度, 从而增加计算时间, 所以在本文中采取对称结构, 以减少节点数量, 加快模拟进度。本文中网格设置见图 6 所示。

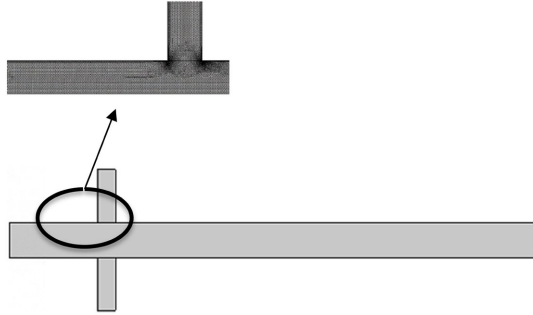


Figure 6. Physics controls mesh localization
图 6. 物理场控制网格局部图

2.2. 控制方程

将微通道设计的十字型微流控导入 COMSOL Multiphysics 中。COMSOL 作为一个用于实施有限元方法分析的数值模拟软件, 仿真的计算工具主要为两个控制方程。两相流体通过微通道的速度在水平集中是相对较低的, 所以我们可以把两相流假设是不可压缩流体, 并且流体的重力对流速和液滴形状可以忽略不计。即 Navier-Stokes 方程数值求解公式为:

$$\Delta u = 0$$

$$\frac{\rho \partial u}{\partial t} + \rho \nabla(uu) = -\nabla p + \nabla \left[\mu (\nabla u + \nabla u^T) \right] + F$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + u \nabla \phi = \gamma \nabla \left[\varepsilon \nabla \phi - \phi (1 - \phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right]$$

其中 u 是流速, ρ 是流体动态密度, p 为流体压力, t 是流体时间, μ 是动态动力粘度系数, F 是流体的表面张力, ϕ 是水平集函数, γ 和 ε 是数值稳定参数。密度和动态动力粘度系数的计算公式为:

$$\rho_c + (\rho_c - \rho_d) \phi = \rho$$

$$\mu_c + (\mu_c - \mu_d) \phi = \mu$$

其中 ρ_c , ρ_d , μ_c , μ_d 分别表示连续相和分散相的密度和动力粘度。有效液滴直径的计算公式为:

$$d_{eff} = 2 \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \int (\phi > 0.5) d\Omega}$$

2.3. 边界条件

晶格玻尔兹曼模拟的关键问题之一就是边界条件的设置, 在本文设计的十字型微流道通道中, 主要涉及两个边界条件: 通道的入口和出口、通道内液体流动的速度[25]。本文在通道入口和通道壁面的计算公式为:

$$f_i^1(x_m, t + \delta_t) = f_i^+(x_m, t) - 2\omega_i \rho(x_m, t) \frac{e_i \cdot u_m}{c_s^2}$$

$$g_i^+(x_{in}, t + \delta_t) = g_i^+(x_{in}, t) - 2\omega_i \mathcal{O}(x_{in}, t) \frac{e_i \cdot u_{in}}{c_s^2}$$

其中 e_i 和 e_i 是离散速度的相反数 ($e_i = -e_i$), δ_t 是晶格时间步长, u_{in} 表示入口的速度。另外, f_i^+ 和 g_i^+ 是碰撞之后的分布函数, 其计算公式为:

$$f_i^+(x_{in}, t) = f_i(x_{in}, t) + \frac{1}{\tau_f} [f_i^{eq}(x_{in}, t) - f_i(x_{in}, t)] + F_i \delta_t$$

$$g_i^+(x_{in}, t) = g_i(x_{in}, t) + \frac{1}{\tau_g} [g_i^{eq}(x_{in}, t) - g_i(x_{in}, t)]$$

因为对流出流边界条件在多相流开流边界处性能较好, 所以本文选用在微通道的出口选择对流出流边界条件, 其计算公式为:

$$f_i(j, N, t + \delta_t) = \frac{f_i(j, N, t) + \Lambda f_i(j, N-1, t + \delta_t)}{1 + \Lambda}$$

$$g_i(j, N, t + \delta_t) = \frac{g_i(j, N, t) + \Lambda g_i(j, N-1, t + \delta_t)}{1 + \Lambda}$$

其中 $\Lambda = U_{ave}(t + \delta_t) \delta_t / \delta_y$, 并且 $U_{ave}(t + \delta_t)$ 是一个典型的垂直于出口边界的速度, 其计算公式为:

$$U_{ave}(t + \delta_t) = \frac{1}{\text{No.} + 1} \sum_j v(j, N-1, t + \delta_t)$$

No. + 1 是 x 方向(N-1)的层节点数。其微观变量的计算公式为:

$$\chi(j, N, t + \delta_t) = \frac{\chi(j, N, t) + \Lambda \chi(j, N-1, t + \delta_t)}{1 + \Lambda}$$

其中 χ 可表示为流体的密度、压力或阶参数。

3. 结果讨论

虽然微流控技术可以短时间内低成本的生成大量的聚合物微球, 但是微球的生成还是与很多因素有关。造成液滴生成过程的影响因素主要是两相流的界面张力及流量、流体动力粘度和两相流速[26]。为了方便描述聚合物微球的形成过程, 本文主要是利用 COMSOL 软件建立二维模型, 通过改变液滴的边界条件和流体性质, 初步探究流速、界面张力以及动力粘度对液滴生成的影响, 通过采用无量纲参数描述流体状态, 并成功地生成最佳条件的良好形态液滴。

3.1. 液滴生成条件

当分散相和连续相在流动参数、物理性质以及微通道的结构和尺寸不同时, 微通道中的聚合物微球的形成流型也不同。在微流控状态下, 当分散相的入口流量为 $2.31 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{h}$, 连续相的入口流量为 $2.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 见图 7 所示, 液滴在 0.057 s 到 0.067 s 形成一个完整液滴。本文中流动聚焦形微通道生成聚合物微球的过程主要是三个阶段: 填充、缩颈和分离阶段。在填充阶段(见图 7(a)所示), 分散相从入口 1 和连续相从入口 2、3 分别同时流入, 分散相和连续相在同时进入主通道的汇合处汇聚; 此时就进入了缩颈阶段(见图 7(b)、(c)所示), 分散相和连续相已经流到主通道的中下游, 由于界面张力和粘性力的共同作用, 分散相会被连续相持续挤压; 最后的分离阶段(见图 7(d)所示), 在此阶段由于分散相和连续相的相互作用, 分散相由于连续相对其产生的夹流聚焦作用, 产生一个圆形的聚合物微球。

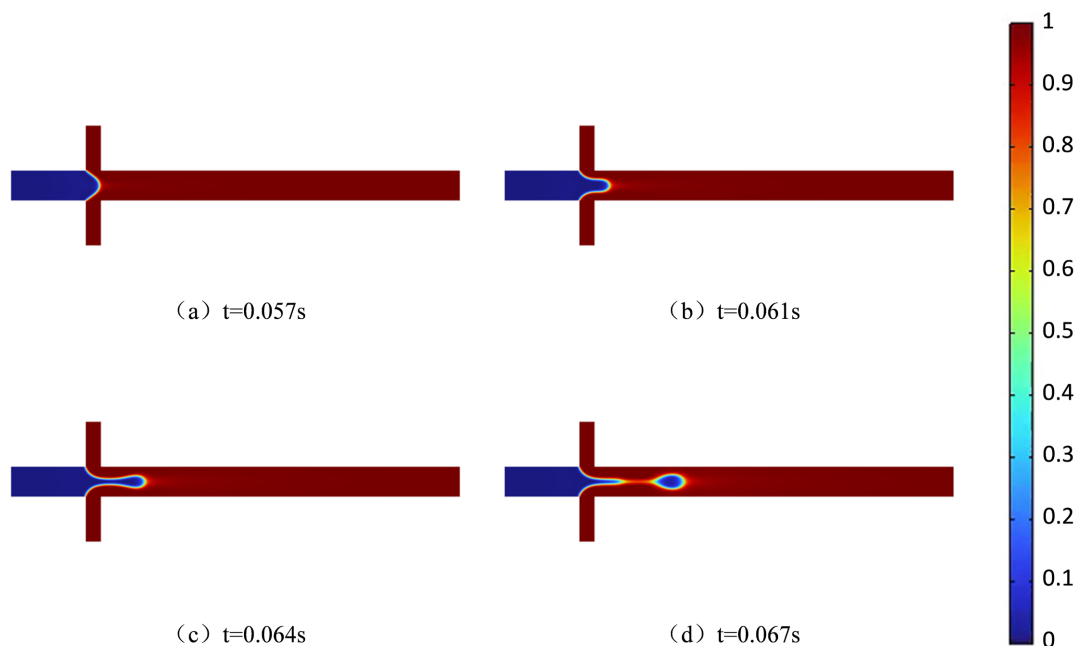


Figure 7. The stage of polymer microsphere formation

图 7. 聚合物微球形成的阶段

液滴的移动和分裂是 COMSOL 模拟基本的微流控操作, 这有助于我们更好地理解微流控的行为, 并为我们 COMSOL 模拟提取重要的参数时间设置[27]。在 COMSOL 仿真中, 微流控液滴的特性复杂, 仿真时间长, 模拟微流控液滴的操作需要很长时间。本文中微流控的模拟形成见图 7(b)~(d)所示。模拟中显示液滴在界面张力和粘性力的共同作用下, 分散相首先被拉长, 在两相混合处被连续相挤压, 然后开始收缩, 直到被分离成一个液滴, 整个过程大约需要 0.084 s 才能完成。

3.2. 动力粘度对聚合物微球形成的影响

通过调节分散相和连续相的流量可以得到我们所需要的聚合物微球的尺寸。此外, 通过调节动力粘度和界面张力可以制备稳定的聚合物微球。但是实际实验和数值模拟还是有一定的差距, 导致微球不容易得到。因此, 利用本模拟实验可得知, 流体动力粘度决定了粘性应力。流体的动力粘度在一定范围内与粘性应力是成正比的, 且较大的流体动力粘度也会抑制连续相流体和分散相流体界面的不稳定性。聚合物微球在液滴状态下产生, 流动聚焦形微通道主要是分散液的滴落状态、中间射流以及滴状到喷射状的转变, 此时聚合物微球的破裂十分不稳定, 微球尺寸大小波动。随着分散相或者连续相的动力粘度增加, 微球的稳定性也都会增强, 但是过度增强会使得液滴难以在十字口破碎。因此, 在微球的形成过程中, 应提高连续相流量来提供更大的粘性应力。

在本节中通过改变液滴的动力粘度来研究对微球尺寸的影响。在这部分的模拟中, 设置分散相的入口流量为 $2.31 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{h}$, 连续相的入口流量为 $2.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}$, 界面张力数值为 $2 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 。首先固定连续相动力粘度为 $8 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 将分散相的动力粘度从 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 增加到 $2 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。见图 8 所示, 以图 8(a)为参考, 图 8(b)增加分散相动力粘度, 通过两图结果对比, 微球的尺寸减少但频率增加, 且聚合物微球的边界不清晰, 说明分散相过大时不利于液滴的保存。比较两种模拟结果可以得出增加分散相会使得液滴提前生成, 但是分散相过度提高会使得液滴黏连, 得不到圆形液滴。比较图 8(a)、(b)可知, 增加分散相粘度之后的模拟结果, 液滴从被拉长到分离, 整个过程延缓到 0.11 s 才完整分离, 且分

散相粘度过大时, 液滴黏连无法分离, 为后续聚合物微球的储存增加了难度。并且过大的分散相粘度使得液滴的边界不明显, 后续可能会存在液滴破碎的情况。

然后固定分散相动力粘度为 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 将连续相的动力粘度从 $8 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 增加到 $0.15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。如图 8(c) 是将连续相动力粘度增大, 与图 8(a) 相比, 聚合物微球的尺寸明显减小。增加连续相粘度, 液滴完整分离的时间缩短到 0.041 s, 根据模拟结果对比可知, 增加连续相粘度, 液滴尺寸和边界都会得到很大的改善, 增加了聚合物微球的存储保障和性能。

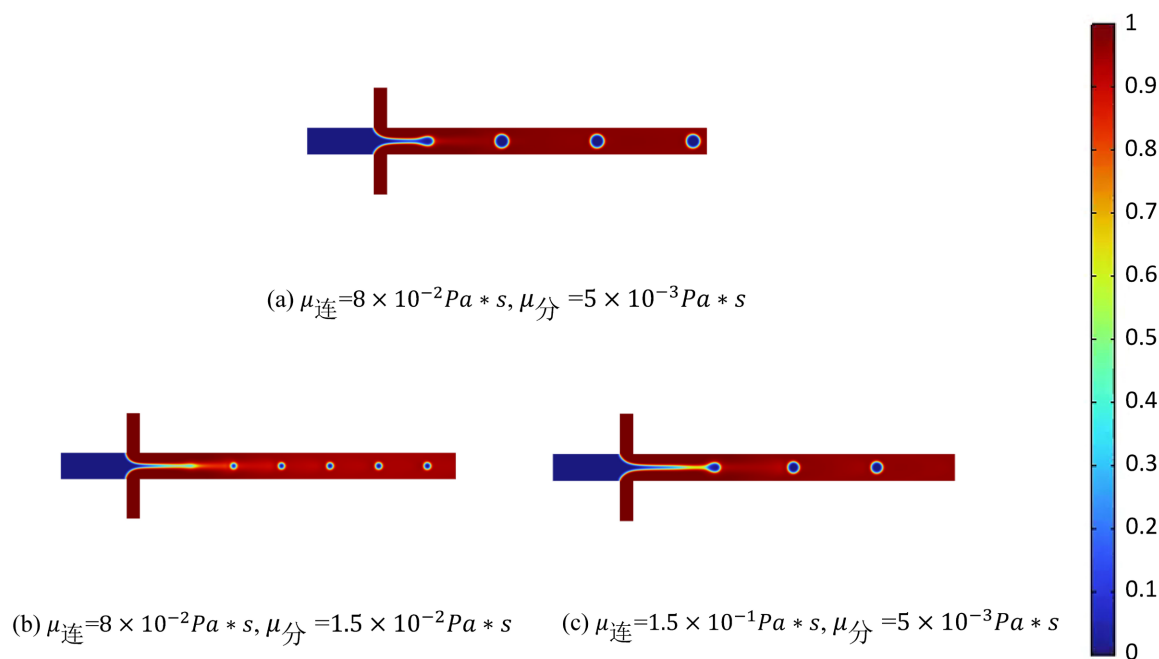


Figure 8. Simulation results of the effect of increasing the viscosity of the dispersed phase and the continuous phase on droplet size

图 8. 分别增加分散相和连续相粘度对液滴尺寸的示意模拟结果

这主要是因为若是连续相动力粘度增加, 会增大粘性力, 也会使得夹流聚焦的过程加速。并且随着连续相的动力粘度增加, 微球的直径会减小, 微球的生成频率增加。连续相动力粘度和聚合物微球的直径成反比, 主要是因为毛细不稳定性导致的。所以毛细不稳定性在微流控中也是影响液滴直径和生成频率的重要因素之一。所以改变连续相的动力粘度是控制聚合物微球大小和生成频率的一种简单有效的办法。

3.3. 连续相流量对聚合物微球形成的影响

分散相和连续相的流量比也是影响聚合物微球生成尺寸和生成频率的重要因素之一。通过利用 COMSOL 软件改变分散相和连续相的流速来研究对液滴尺寸和生成频率的影响。在本节模拟中, 固定分散相的流速, 连续相流速从 $2.31 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{h}$ 增加到 $4.62 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}$ 。见图 9(a)~(e) 表示聚合物微球尺寸和生成频率和流量比的关系, 图 9(a) 设置为标准值, 比较增大或减小连续相流量对液滴尺寸和频率的影响。从模拟结果中可知连续相流量和液滴有效直径在一定范围内成反比, 当增加连续相流速时, 流量比减少, 聚合物微球的有效直径减小, 生成频率增加。在一定范围内, 连续相的流速和剪切能力成正比, 与夹流聚焦时间和液滴体积成反比。图中连续相流量过小时, 液滴流型不能转变成滴流, 当连续相流量增加到图 9(d) $1.16 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 液滴有效直径最大, 当连续相持续增大到图 9(e) $4.62 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}$ 时,

液滴尺寸会持续减小, 甚至到图 9(f)时会消失不见。这是因为聚合物微球形成的过程中受到挤压, 流动聚焦形微通道中会形成非球形的液滴。所以流量比也是影响聚合物微球尺寸和形成频率的重要因素。

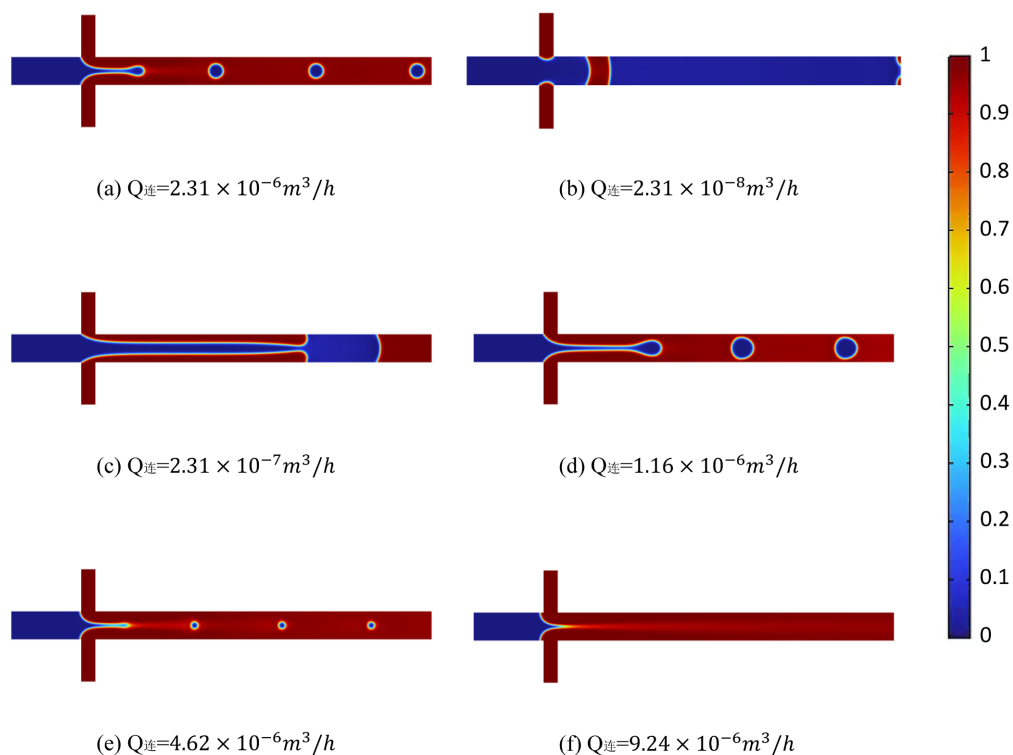


Figure 9. The schematic simulation results of increasing continuous phase flow on droplet size
图 9. 连续相流量对液滴尺寸的示意模拟结果

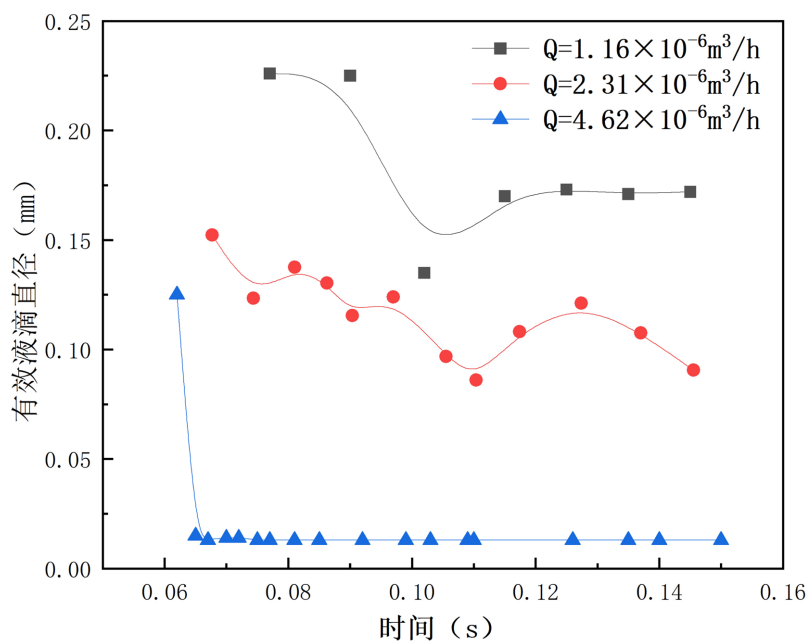


Figure 10. The variation of effective droplet diameter with time for different continuous phase flow rates
图 10. 不同连续相流量的有效液滴直径随时间变化曲线

增加连续相流量, 虽然可以使液滴分离时间缩短, 但是液滴的尺寸缩小将近两倍, 并且液滴的体积损失问题也会很大的影响微球的性能。由图 9 可知, 只有图 9(a)、(d)、(e) 的连续相流量可以生成聚合物微球的有效直径, 将三个不同流量的聚合物微球结果生成直径随时间变化的曲线, 见图 10 所示。当连续相流量增大时, 有效液滴直径减少, 液滴生成频率增大, 当液滴流量增加到 $4.62 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 液滴的尺寸是最稳定的, 保持在 0.013 mm 左右, 但是微球尺寸过小会降低废水处理的效率。而连续相流量为 $1.16 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 液滴尺寸变化较大, 且生成频率很慢。综合考虑, 当连续相流量为 $2.31 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{h}$ 时, 聚合物微球的生成效率最佳。

3.4. 界面张力对聚合物微球形成的影响

在本节模拟实验中, 通过改变界面张力的数值来研究液滴尺寸以及产生频率的影响因素。此时将分散相的动力粘度和入口流量分别设置成 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 $2.31 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{h}$, 连续相的动力粘度和入口流量分别设置成 $8 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 $2.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{h}$, 将界面张力数值从 $1 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 增加到 $1 \times 10^{-1} \text{ N/m}$ 。见图 11(a)~(e) 可以看出, 界面张力设置在图 11(d) $8 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 时, 微球的直径最大, 并且界面张力在 $2 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 到 $4 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 区间微球直径变化较小。聚合物微球尺寸与界面张力在一定范围内成正比, 当界面张力增大时, 液滴尺寸也会随之增大, 但是随着界面张力逐渐增大, 微球的尺寸会稍微有点下降。这主要是因为界面张力是分散相和连续相之间的相互作用, 当分散相和连续相之间的界面张力增加时会克服粘性力对分散相的剪切作用并倾向向内收缩。所以界面张力增加时流动聚焦的时间也会增加, 因此聚合物微球的有效直径也会增加, 聚合物微球的生成频率会降低。从图 11 得知界面张力和聚合物微球的有效直径成正比, 和聚合物微球的生成频率成反比。因此界面张力也是聚焦形微通道液滴尺寸和生成频率的重要因素之一, 我们平时在微流控中可以通过添加表面活性剂来改变界面张力对液滴尺寸的影响。

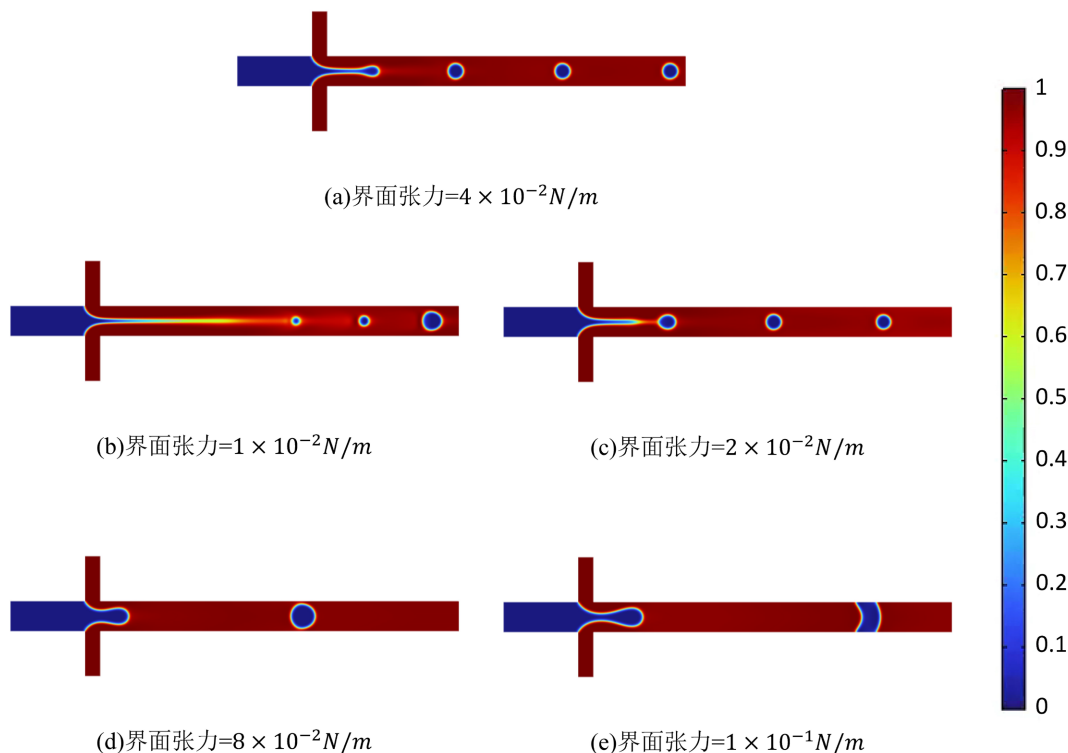


Figure 11. The schematic simulation results of the effect of increased interfacial tension on droplet size
图 11. 增加界面张力对液滴尺寸的示意模拟结果

见图 11(a)~(d) 的四个不同界面张力可以生成有效液滴直径, 不同界面张力的有效直径随时间的变化见图 12 所示, 随着界面张力增大, 液滴的尺寸也会增大。当界面张力设置为 1×10^{-2} N/m 时, 液滴的有效直径只在 0.08 s 之前出现, 在 0.08 s 之后无法生成有效液滴。而界面张力为 2×10^{-2} N/m 时, 液滴的有效直径在 0.08 s 之后趋于平稳, 且生成频率很快。综合考虑当界面张力为 2×10^{-2} N/m 时, 生成聚合物微球的效果最佳。

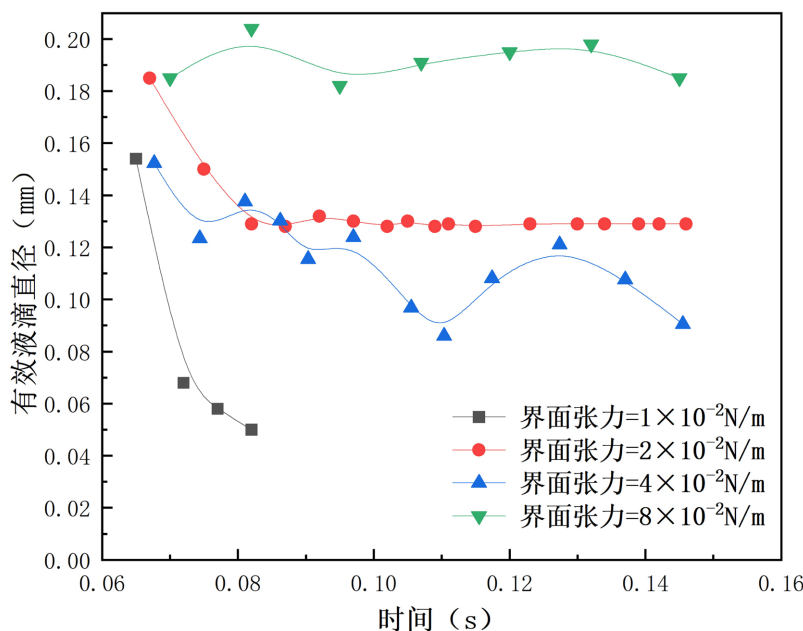


Figure 12. The variation of effective droplet diameter with time under different interfacial tensions
图 12. 不同界面张力的有效液滴直径随时间变化曲线

本文中通过 COMSOL Multiphysics 6.2 模拟软件, 通过对流动聚焦形微通道使用两相流水平集模块模拟聚合物微球的生成过程, 研究了聚合物微球生成的条件以及动力粘度、分散相和连续相的流速和界面张力对微球尺寸和形成速度的影响。结果表明: 界面张力增加, 聚合物微球的尺寸增加并且频率降低; 分散相粘度增加, 聚合物微球的尺寸减小但是生成频率增加; 连续相粘度增大, 聚合物微球的尺寸增大, 微球边界清晰且稳定性增加; 连续相流量增加, 聚合物微球的尺寸减小但生成频率增加将近 2.1 倍。

聚合物微球影响因素的总结如下:

- ① 流动聚焦形微通道的液滴生成的原理是由于毛细不稳定性和连续相对分散相的夹流聚焦作用, 而液滴生成主要是挤压、滴流和射流三种流型。液滴生成也是填充、缩颈和分离三个阶段。
- ② 设置分散相和连续相的流速和界面张力为初始值, 固定不变, 分别改变分散相和连续相的动力粘度, 可以看到聚合物微球的尺寸增大和减小, 微球的生成频率也会随之增加和降低。
- ③ 分散相和连续相的流量比也是影响微球尺寸的重要因素。固定动力粘度和界面张力不变, 两相的流量比减少时, 微球尺寸变小, 频率增大, 当两相流量比增大时, 微球尺寸变大, 频率减少。
- ④ 设置动力粘度和两相流速不变, 将界面张力增大, 此时液滴的尺寸也增加, 单频率降低。

4. 总结与展望

传统的聚合物微球制备方法不能精确控制微球的大小和尺寸, 而微流控方法可以生成大小一样的聚合物微球。而且传统方法也不能制备出结构复杂多样的微球, 利用 COMSOL Multiphysics 6.2 软件对微流

控技术进行模拟可以精准的建构出多种结构的聚合物微球。本文模拟中采用水平集法, 对双 T 型微通道液-液两相液滴流动进行了数值模拟。并且根据模拟结果研究了液滴分裂过程和生成有效液滴直径的最优条件。同时详细总结了微流控技术制备聚合物微球的工艺设计。与此同时, 我们还详细介绍了利用 COMSOL 软件对于双向流数值模拟的预测以及制备过程。并且, 微流控的技术发展也为其他应用方面提供了重要基础, 而微流控模拟系统的完善和扩展, 可以帮助实现更复杂的多相流系统和液滴数值模拟, 微流控的快速发展将为探索相关影响因素和调控规律提供重要指导。在生物医药、食品、护肤品等领域的应用也可以大批量选择性生成复杂多样的液滴结构、颗粒和胶囊。

参考文献

- [1] Brackbill, J.U., Kothe, D.B. and Zemach, C. (1992) A Continuum Method for Modeling Surface Tension. *Journal of Computational Physics*, **100**, 335-354. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(92\)90240-y](https://doi.org/10.1016/0021-9991(92)90240-y)
- [2] Tuckerman, D.B. and Pease, R.F.W. (1981) High-Performance Heat Sinking for VLSI. *IEEE Electron Device Letters*, **2**, 126-129.
- [3] 陈宇溪, 吕莱, 朱自豪, 等. 微流控技术制备聚合物微球及其吸附性能研究[J]. 现代信息科技, 2022, 6(12): 119-122.
- [4] Kashid, M.N., Platte, F., Agar, D.W. and Turek, S. (2007) Computational Modelling of Slug Flow in a Capillary Microreactor. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, **203**, 487-497. <https://doi.org/10.1016/j.cam.2006.04.010>
- [5] Gupta, A., Murshed, S.M.S. and Kumar, R. (2009) Droplet Formation and Stability of Flows in a Microfluidic T-Junction. *Applied Physics Letters*, **94**, Article ID: 164107. <https://doi.org/10.1063/1.3116089>
- [6] Chen, B., Guo, F., Li, G. and Wang, P. (2013) Three-Dimensional Simulation of Bubble Formation through a Microchannel T-Junction. *Chemical Engineering & Technology*, **36**, 2087-2100. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300169>
- [7] Raj, R., Mathur, N. and Buwa, V.V. (2010) Numerical Simulations of Liquid-Liquid Flows in Microchannels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 10606-10614. <https://doi.org/10.1021/ie100626a>
- [8] Sontti, S.G. and Atta, A. (2017) CFD Analysis of Microfluidic Droplet Formation in Non-Newtonian Liquid. *Chemical Engineering Journal*, **330**, 245-261. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.097>
- [9] Shi, Y., Tang, G.H. and Xia, H.H. (2014) Lattice Boltzmann Simulation of Droplet Formation in T-Junction and Flow Focusing Devices. *Computers & Fluids*, **90**, 155-163. <https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2013.11.025>
- [10] Chen, Z., Kheiri, S., Young, E.W.K. and Kumacheva, E. (2022) Trends in Droplet Microfluidics: From Droplet Generation to Biomedical Applications. *Langmuir*, **38**, 6233-6248. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00491>
- [11] Paiboon, N., Surassmo, S., Ruktanonchai, U.R. and Soottitantawat, A. (2022) Hydrodynamic Control of Droplet Formation in Narrowing Jet and Tip Streaming Regime Using Microfluidic Flow-Focusing. *International Journal of Multiphase Flow*, **150**, Article ID: 104013. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2022.104013>
- [12] 张民, 张正炜, 张艳红. 液滴微流控技术制备功能型微球的研究进展[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(5): 1102-1112.
- [13] 吉笑盈, 郑园, 李晓鹏, 等. 微流控可控制备液滴、颗粒和胶囊及其应用[J]. 化工学报, 2024, 75(4): 1455-1468.
- [14] Yin, J. and Kuhn, S. (2022) Numerical Simulation of Droplet Formation in a Microfluidic T-Junction Using a Dynamic Contact Angle Model. *Chemical Engineering Science*, **261**, Article ID: 117874. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117874>
- [15] 雷蕾, 刘聪, 张森. 液滴微流控技术制备纳米聚合物微球及性能评价[J]. 合成材料老化与应用, 2024, 53(4): 9-11, 43.
- [16] 李排伟, 戴欣, 张尚玺, 等. 两种改性聚合物微球对 Pb²⁺ 的等温吸附行为研究[J]. 南昌工程学院学报, 2020, 39(1): 115-118.
- [17] Chatterjee, L. (2022) Study of Droplet Generation in an E-Shaped Microchannel Using Two-Phase Level-Set Method.
- [18] 陈卓, 金伟, 杨祥良, 等. 微流控系统微流体驱动技术研究进展[J]. 微纳电子技术, 2025, 62(1): 1-12.
- [19] 陈昱. 微流控技术中的微流体控制与应用[J]. 海峡科技与产业, 2018(6): 21-28.
- [20] 李扬, 杨凌枫, 谢育辛, 等. 同轴共聚结构微流控芯片中 HMX 液滴生成的理论模拟与实验验证[J]. 西南科技大学学报, 2023, 38(4): 54-62.
- [21] Wu, J.L., Fang, H., Zhang, J. and Yan, S. (2023) Modular Microfluidics for Life Sciences. *Journal of Nanobiotechnology*, **21**, Article No. 85.

-
- [22] Filimonov, R., Wu, Z. and Sundén, B. (2021) Toward Computationally Effective Modeling and Simulation of Droplet Formation in Microchannel Junctions. *Chemical Engineering Research and Design*, **166**, 135-147. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.11.010>
- [23] Jiang, L., Lan, X., Ren, L., Yang, M., Wei, B. and Wang, Y. (2023) Design of a Digital LAMP Detection Platform Based on Droplet Microfluidic Technology. *Micromachines*, **14**, Article 1077. <https://doi.org/10.3390/mi14051077>
- [24] Walker, S.W. and Shapiro, B. (2006) Modeling the Fluid Dynamics of Electrowetting on Dielectric (EWOD). *Journal of Microelectromechanical Systems*, **15**, 986-1000. <https://doi.org/10.1109/jmems.2006.878876>
- [25] Chen, Y. and Deng, Z. (2017) Hydrodynamics of a Droplet Passing through a Microfluidic T-Junction. *Journal of Fluid Mechanics*, **819**, 401-434. <https://doi.org/10.1017/jfm.2017.181>
- [26] 张瑾璇, 刘汉龙, 肖杨. 液滴微流控芯片系统研发与微生物矿化机理研究[J]. 岩土工程学报, 2024, 46(6): 1236-1245.
- [27] Jin, C., Xiong, X., Patra, P., Zhu, R. and Hu, J. (2014) Design and Simulation of High-throughput Microfluidic Droplet Dispenser for Lab-on-a-Chip Applications. https://www.comsol.com/paper/download/194411/jin_paper.pdf