

# Mikrofluider Zwei-Phasen-Fluss in T-Junctions

Masterarbeit

vorgelegt von  
Rainer Wittmaack

Fakultät für Physik  
Universität Bielefeld

21. August 2012



# Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate deutlich kenntlich gemacht zu haben.

<Ort einfügen>, den <Datum einfügen>

<Autor einfügen>



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Das Flussfeld	4
2.2	Die Flussgleichung	4
2.2.1	Inkompressibilität	5
2.3	Die Navier-Stokes Gleichung	6
2.3.1	Volumenkräfte	6
2.4	Zweiphasenströmung	8
2.4.1	Bewegungsgleichungen im Zwei-Phasen-Fluss	8
2.4.2	Numerische Simulationen	9
2.5	Grenzflächen	11
2.5.1	Grenzflächen in Fluiden	12
2.5.2	Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung	13
2.6	Surfactants	15
2.7	Die Young-Laplace-Gleichung	17
2.8	Theorie der Benetzbarkeit	19
2.8.1	Kontaktwinkel	19
2.9	Kapillarkräfte	21
2.10	Droplets	21
2.10.1	Droplets in Mikrokanälen	23
2.10.2	Erzeugung von Droplets	28
2.11	Verfahren zur Herstellung von Kanälen in der Mikrofluidik	34
3	Experimente	37
3.1	Surfactant	37
3.2	Herstellung der Kanäle	37
3.3	Experimenteller Aufbau	40
3.4	Erzeugung monodisperser Droplets	40
3.4.1	50 $\mu\text{m}$ -Kanal	42
3.4.2	30 $\mu\text{m}$ -Kanal	49
3.4.3	5 $\mu\text{m}$ -Kanal	52
3.4.4	Zusammenfassung	55
3.4.5	Verkapselung	55

---

3.4.6	Teilen und Verschmelzen . . . . .	57
3.4.7	Probleme . . . . .	57
3.5	Ergebnis . . . . .	63
4	Ausblick . . . . .	65
4.1	Manipulieren und Sortieren von Droplets . . . . .	65
4.1.1	Einfangen von Droplets . . . . .	65
4.1.2	Dielektrophorese . . . . .	68
4.1.3	Magnetische Felder . . . . .	69
4.1.4	Marangoni Effekt . . . . .	70
4.1.5	Elektrokoaleszenz . . . . .	70
4.1.6	Mechanische Ventile . . . . .	70
4.1.7	Verschmelzen . . . . .	71
4.2	Erkennen und Auslesen von Droplets . . . . .	72
4.3	Anwendungen . . . . .	73
4.4	Zusammenfassung . . . . .	76
	Literaturverzeichnis . . . . .	77
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	93
	Tabellenverzeichnis . . . . .	97
A	Abkürzungen . . . . .	99

# 1 Einleitung

Schon 1959 wies Richard Feynman in seinem Vortrag „There’s plenty of room at the bottom“ [Fey92] auf das Potential miniaturisierter Bauteile hin. So entwickelte sich die Mikroelektronik in den letzten fünfzig Jahren rasant, während Mikrosysteme (*microelectro-mechanical systems*, MEMS) erst seit den letzten zwanzig Jahren im Fokus der Wissenschaft stehen.

$\mu$ TAS (*micro total analysis systems*), auch als Lab-on-a-chip bezeichnet, nutzen die Vorteile der Miniaturisierung um Laborfunktionen auf Mikrochips unterzubringen [Man90]. Diese Chips sind meist nicht größer als ein Daumnagel. Die Vorteile der Miniaturisierung sind der hohe Grad an Parallelisierung, auf Grund des geringen Platzverbrauchs einzelner Einheiten. Mit der Parallelisierung geht ein hoher Durchsatz einher, was es erlaubt, tragbare diagnostische Geräte zu entwickeln. Die Probenmengen in Mikrosystemen betragen Nano- bis Femto-Liter, sodass es nicht notwendig ist, diese auf Labormaßstäbe zu amplifizieren. Kleine Probenvolumina können mit wenig Energie schneller und präziser gekühlt oder geheizt werden. Durch Automatisierung lässt sich der Kontakt des Probenvolumen zur Umwelt minimieren, wodurch Kontamination der Proben praktisch entfällt.

Die Manipulation mikroskopischer Flüssigkeitsmengen ist jedoch keinesfalls trivial. Allein das Antriebssystem zur Fortbewegung von Flüssigkeitsmengen im Nanoliter-Bereich muss speziellen Anforderungen genügen. So darf ein geeignetes mechanisches Pumpsystem kein Totvolumen haben. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen skaliert linear mit der charakteristischen Größe  $L$  des Systems. Oberflächen besitzen folglich einen signifikanten Einfluss auf das System und die viskosen Kräfte können nicht ohne weiteres durch integrierte Antriebe auf dem Chip kompensiert werden. Durch die Notwendigkeit makroskopischer externer Antriebe ist der Miniaturisierung ein unteres Limit gesetzt. Aus diesen Gründen begann man bereits Mitte der 90er Jahre über alternative nicht-mechanische Antriebe nachzudenken, die auch auf den Chips integriert werden können. So kann Strömung durch elektrokinetisches Pumpen, elektromagnetische Kräfte, elektronische Modulation des Benetzungswinkels oder Ultraschall erzeugt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden Emulsionen in mikrofluiden Kanälen erzeugt. Das Ziel ist dabei, die Vorteile der Miniaturisierung auszunutzen um maximal monodisperse Emulsionen zu erzeugen. Der Antrieb der Flüssigkeiten spielt dabei eine noch gewichtigere Rolle als in herkömmlichen  $\mu$ TAS. Die Existenz von Emulsionen setzt mindestens zwei verschiedene Phasen voraus, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterschei-

den. Die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen führt inhärent Nichtlinearitäten in das System ein. Ein maximales Maß an Kontrolle über den Antrieb ist daher unerlässlich. In dieser Arbeit wird für den Antrieb ein einfaches Pumpensystem verwendet (Nemesys) und es zeigt sich, dass auch damit bereits akzeptable Ergebnisse erzeugen lassen.

Emulsionen erfahren eine Vielzahl unterschiedlicher Verwendungen, beispielsweise in der Lebensmittelindustrie, in Kosmetik und in pharmazeutischen Produkten. In der Mikrofluidik stellen sie winzige Reagenzgläser mit wenigen Nano- bis Femtolitern Inhalt. Diese *Droplets* erlauben die Isolierung und anschließende Analyse winziger Probenmengen, beispielsweise der Inhalt einer einzigen Zelle. Für einen hohen Grad an Automatisierung und experimenteller Verlässlichkeit, wie für  $\mu$ TAS wünschenswert, ist eine genau definierte und enge Größen- und Volumenverteilung (*Monodispersität*) der Droplets notwendig. Ein fein justierbarer und exakter Antrieb ist dabei nur eine (wichtige) Voraussetzung. Ein weitere Voraussetzung ist die Geometrie und Layout des Kanalsystems in dem die Droplet erzeugt werden. Die Geometrie bestimmt maßgeblich die Verfügbarkeit der variablen Parameter der Droplets, wie Volumen, Frequenz und Geschwindigkeit. Die Geometrie stellt die gewünschten Operationen auf den Droplets, wie Erzeugen, Teilen und Verschmelzen. Die Geometrie des Chips muss für das spezifische Experiment maßgeschneidert werden. In der vorliegenden Arbeit wird die einfachste, aber auch am häufigsten anzutreffende Geometrie zur Erzeugung von Droplets untersucht: Die T-Junction.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 1 wird eine kurze Einführung in die Theorie des Zweiphasenflusses (*two phase flow*, TPF) gegeben. In Kapitel 2 stellen wir den Chip mit der T-Junction vor. Es werden Droplets erzeugt und studiert. Abschließend wird in Kapitel 3 ein Ausblick auf die kurz- und längerfristigen Entwicklungen dieser Technologie gegeben.

## 2 Grundlagen

Ein Fluid ist eine Flüssigkeit oder Gas mit der Eigenschaft, dass es sich kontinuierlich unter der Einwirkung externer Kräfte verformen lässt. Ein Fluid hat daher keine bevorzugte Form und seine makroskopischen Eigenschaften ändern sich nicht, wenn es verformt wird.

Vergleichsweise geringe Scherkräfte sind ausreichend um die Teilchen eines Fluids räumlich stark zu trennen. Dies steht im Gegensatz zu Festkörpern, in denen geringe externe Kräfte die relativen Abstände der Atome größtenteils unberührt lassen. Außerdem schwingen Fluide nicht in ihre Ausgangsform zurück, sobald die externen Kräfte verschwinden. Festkörper relaxieren stattdessen zurück in ihre ursprüngliche Form.

Die meisten Gase besitzen eine nur sehr geringe Dichte um  $\rho_{gas} \approx 10^{-3} \frac{kg}{m^3}$ . Dadurch ist der mittlere Abstand der Moleküle in einem Gas so groß, dass sich die einzelnen Moleküle nahezu frei bewegen können und nur durch gelegentliche Stöße mit anderen Molekülen oder Wänden wechselwirken. Da die mittleren Abstände zwischen Molekülen in Gasen groß sind ( $\lambda_{gas} \approx 3nm$ ), kann man sie komprimieren.

Flüssigkeiten jedoch ähneln mit Dichten um  $\rho_{liq} \approx 10^3 \frac{kg}{m^3}$  denen von Festkörpern. Die Teilchen in einer Flüssigkeit sind maximal dicht gepackt ( $\lambda_{liq} \approx 0.3nm$ ) und damit in der Regel *inkompressibel*. Der Unterschied zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten ist jedoch, dass die Teilchen letzterer nicht auf einem festen, regulären Gitter schwingen, sondern wie die Atome eines Gases frei sind. Da der mittlere Abstand zwischen zwei Teilchen in einer Flüssigkeit jedoch so gering ist, besitzt ein Teilchen viele Nachbarn (üblicherweise zwölf). Daher sind quantenmechanische und elektrische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen nicht vernachlässigbar und es kommt zu zahlreichen Phänomenen die in Gasen und Festkörpern nicht zu beobachten sind, z.B. Oberflächenspannung.

Trotz der Tatsache, dass Fluide auf mikroskopischer Ebene quantisiert sind, erscheinen sie in den meisten meso- und makroskopischen Anwendungen zumeist als kontinuierlich. Es ist daher möglich, die mikroskopische Beschaffenheit von Fluiden zu ignorieren und sie als kontinuierlich anzunehmen. Die Konsequenz dieser *Kontinuumshypothese* [Bru06] ist, dass Fluide nicht über punktförmige Partikel der klassischen Mechanik beschrieben werden, sondern über Fluid-Teilchen endlicher Ausdehnung. Extensive Größen wie die Energie, Impuls und Masse eines solchen Teilchens sind dann als Summe über die korrespondierenden physikalischen Eigenschaften der enthaltenen „wahren“ Teil-

chen, der Atome und Moleküle, zu verstehen. Über intensive Größen wie Druck und Geschwindigkeit wird der Mittelwert gebildet und sie werden zu statistischen Größen. Die Kontinuumshypothese ist dann gut, wenn das Fluid-Teilchen-Volumen genügend Teilchen enthält um statistische Fehler bei der Mittelwertbildung verschwinden zu lassen. Quantifiziert wird sie über die charakteristische *Knudsen Nummer*

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (2.1)$$

wobei  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge eines Moleküls des Fluids und  $L$  die charakteristische Systemgröße ist. Die Kontinuumshypothese bricht zusammen, wenn  $Kn = \mathcal{O}(1)$ . Damit ist die Kontinuumshypothese für alle Flüssigkeiten in Mikrosystemen nahezu immer erfüllt.

## 2.1 Das Flussfeld

Die Kontinuumshypothese erfordert eine Beschreibung der Physik durch Felder. Dafür gibt es zwei Ansätze [Shi97]:

- Die *Euler-Methode* definiert fixe Punkte  $\mathbf{x}$  im Raum und betrachtet, wie sich die Felder in der Zeit an diesen Punkten entwickeln.
- Die *Lagrange-Methode* folgt der Bewegung  $\mathbf{r}_a(t)$  eines Partikels  $a$  durch das System.

In der Euler-Methode ist der Wert einer Feld-Variable  $F(\mathbf{r}, t)$  definiert als Mittelwert über die korrespondierende molekulare Größe  $F_{mol}$  für alle Moleküle eines Fluid-Partikels mit Volumen  $V(\mathbf{r})$  am Ort  $\mathbf{r}$  zur Zeit  $t$ :

$$F(\mathbf{r}, t) = \langle F_{mol}(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (2.2)$$

Die Feld-Variablen können Skalare (Viskosität  $\eta$ , Temperatur  $T$ , Dichte  $\rho$ , Druck  $p$ , ...), Vektoren (Flussdichte  $\mathbf{J}$ , Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$ , Elektrische Felder  $\mathbf{E}$ , ...) oder Tensoren sein. Um ein Fluid vollständig zu beschreiben müssen alle drei Komponenten der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  sowie mindestens zwei thermodynamische Variablen (bspw. Druck  $p(\mathbf{r}, t)$  und Dichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$ ) bekannt sein. Alle weiteren thermodynamischen Größen können dann aus diesen Feldern zusammen mit der Zustandsgleichung des Fluids abgeleitet werden.

## 2.2 Die Flussgleichung

Die Bewegung von Fluiden wird durch drei Gesetze bestimmt.

- Erhaltungssatz der Masse,
- die Newtonschen Gesetze der Bewegung

- und das Erste Gesetz der Thermodynamik.

Im einfachsten Fall ist das Fluid kompressibel, d.h. die Dichte  $\rho = \rho(\mathbf{r}, t)$  ist eine Funktion von Raum und Zeit. Sei nun  $\Omega$  eine beliebige Region im Fluid. Dann ist die Masse  $M(\Omega, t)$  in  $\Omega$  das Integral über die Dichte  $\rho$ .

$$M(\Omega, t) = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} \quad (2.3)$$

Da die Masse erhalten ist, kann sich  $M(\Omega, t)$  nur durch Zu- oder Abfluss aus  $\Omega$  durch dessen Oberfläche  $\partial\Omega$  ändern. Der Massenfluss  $J$  ist dann

$$J(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \cdot v(\mathbf{r}, t) \quad (2.4)$$

Die zeitliche Ableitung der Massen  $M(\Omega, t)$  ist

$$\partial_t M(\Omega, t) = \partial_t \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} = \int_{\Omega} \partial_t \rho(\mathbf{r}, t) \, d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

oder das Oberflächenintegral der Massenflussdichte (unter Verwendung des Gaußschen Integralsatz)

$$d_t M(\Omega, t) = - \int_{\partial\Omega} \mathbf{n} \cdot (\rho(\mathbf{r}, t) v(\mathbf{r}, t)) \, d\mathbf{a} = - \int_{\Omega} \nabla \cdot (\rho(\mathbf{r}, t) v(\mathbf{r}, t)) \, d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

Da die Masse in  $\Omega$  abnimmt, wenn  $\rho v$  parallel zur Oberflächennormale  $\mathbf{n}$  ist, muss ein Minus vor das Integralzeichen. Aus (2.5) und (2.6) folgt sofort das für beliebige Wahl von  $\Omega$

$$\int_{\Omega} [\partial_t \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot (\rho(\mathbf{r}, t) v(\mathbf{r}, t))] \, d\mathbf{r} = 0 \quad (2.7)$$

Offensichtlich muss der Integrand Null sein, d.h.

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (2.8)$$

mit  $\rho \cdot \mathbf{v} = 0$ . Dies ist die *Kontinuumsgleichung*.

### 2.2.1 Inkompressibilität

Lässt sich das Volumen eines Fluids durch Druckeinwirkung nicht verändern, so ist das Fluid *inkompressibel*. Alle bekannten Materialien sind kompressibel, für Flüssigkeiten ist die Eigenschaft der Inkompressibilität jedoch näherungsweise sehr gut erfüllt. Ihre Dichte

$\rho$  ist konstant in Raum und Zeit. Dadurch vereinfacht sich (2.8) zu

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.9)$$

## 2.3 Die Navier-Stokes Gleichung

Das zweite Newtonsche Gesetz für Fluid-Partikel ist die *Navier-Stokes Gleichung* und beschreibt die Bewegung des Geschwindigkeitsfeldes  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ . Es gilt

$$m \partial_t \mathbf{v} = \sum_i F_i \quad (2.10)$$

Es ist sinnvoll an dieser Stelle mit der Massendichte  $\rho$  und den Kraftdichten  $f_i$  weiterzuarbeiten. Aus (2.10) wird dann

$$\rho D_t \mathbf{v} = \sum_i f_i \quad (2.11)$$

(2.11) ist offensichtlich problematisch, da es sich bei dem Geschwindigkeitsfeld  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  nicht um die Geschwindigkeit eines bestimmten Partikels im Fluid handelt, was (2.10) allerdings erfordert. Um zu einer physikalisch korrekten Bewegungsgleichung zu gelangen, ist es daher erforderlich die sogenannte *substantielle Ableitung*  $D_t$  einzuführen.

$$D_t = \partial_t + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \quad (2.12)$$

Einsetzen in (2.11) ergibt dann die bekannte Form der Navier-Stokes Gleichung

$$\rho (d_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)) = \sum_i f_i \quad (2.13)$$

### 2.3.1 Volumenkräfte

Die  $f_i$  aus (2.13) bezeichnet man als *Volumenkräfte*. Der Name rührt daher, dass sie auf das ganze Volumen des Fluids wirken, wie z.B. die Gravitationskraft oder elektrische Kräfte. Zwei Kräfte wirken jedoch immer auf ein fließendes Fluid: Druck und Reibung. Sei  $\Omega$  erneut eine Region mit Oberfläche  $\partial\Omega$  mit Oberflächennormalenvektor  $\mathbf{n}$ . Liegt ein Druck  $\mathbf{p}$  auf  $\Omega$  an, dann ist die resultierende externe Kraft  $F_p$  auf  $\Omega$

$$\mathbf{F}_p = \int_{\partial\Omega} (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) \, d\mathbf{a} = \int_{\Omega} (-\nabla \cdot \mathbf{p}) \, d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

Auch hier ist das Minuszeichen darauf zurückzuführen, dass  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}$  die nach außen gerichtete Kraft pro Fläche ist und nicht umgekehrt. Die Kraftdichte des Drucks ist der

Integrand des Volumenintegrals

$$f_p = -\nabla \cdot \mathbf{p} \quad (2.15)$$

Das Fluid in  $\Omega$  wird naturgemäß auch Reibungskräften auf seiner Oberfläche  $\partial\Omega$  ausgesetzt sein. Diese Reibungskräfte können von der Kanalwand stammen, oder aber von einem zweiten Fluid mit dem das erste in Kontakt steht. Die Reibungskraft  $dF_r$  eines Oberflächenelements  $d\mathbf{A}$  mit Normalenvektor  $\mathbf{n}$  ist ein Tensor zweiten Ranges, da die Kraft und die Oberflächennormale nicht notwendigerweise in die gleiche Richtung zeigen müssen. Der *viskose Spannungstensor*  $\sigma_{ik}$  ist die *ite* Komponente der Reibungskraft pro Fläche wirkend auf ein Oberflächenelement wessen Normalenvektor parallel zum *kten* Einheitsvektor  $e_k$  steht:

$$dF_i = \sigma_{ik} n_k d\mathbf{A} \quad (2.16)$$

Offensichtlich ist die innere Reibung nur dann verschieden von Null, wenn sich die Fluid-Partikel relativ zueinander bewegen, weshalb  $\sigma$  nur von den räumlichen Ableitungen der Geschwindigkeit abhängt. Da die Geschwindigkeitsgradienten in der Mikrofluidik üblicherweise sehr klein ausfallen, kann davon ausgegangen werden, dass  $\sigma_{ik}$  linear von den Geschwindigkeitsgradienten  $\partial_i v_k$  abhängt. Außerdem muss  $\sigma_{ik}$  verschwinden, wenn das Fluid als ganzes rotiert, d.h.  $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$ . Der Tensor selbst sowie der Weg dorthin ist recht lang und tut hier auch nichts weiter zur Sache, nach langer Rechnung erhalten wir den Spannungstensor  $\Sigma_{ik}$

$$\Sigma_{ik} = -p\delta_{ik} + \sigma_{ik} \quad (2.17)$$

womit

$$\sum_i f_i = (f_p + f_r)_i = \partial_k \sigma_{ik} \quad (2.18)$$

unter Vernachlässigung der Gravitation und weiteren ggf. elektrischen Kraftfeldern. Einsetzen von (2.18) in (2.13) gibt

$$\rho(\partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{p} + \eta \nabla^2 \cdot \mathbf{v} + (\eta/3 + \zeta) \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (2.19)$$

Dies ist die Navier-Stokes-Gleichung für kompressible Fluide. Da die Fluide der Mikrofluidik wie oben erwähnt meist als inkompressibel angenommen werden können gilt (2.9), wodurch sich (2.19) vereinfacht zu

$$\rho(\partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}) = -\nabla \mathbf{p} + \eta \nabla^2 \mathbf{v} \quad (2.20)$$

die Navier-Stokes Gleichung für inkompressible Fluide. Die NSE ist eine nichtlineare Differentialgleichung und im allgemeinen unlösbar. Lediglich für einige (wichtige)

Spezialfälle lassen sich analytische Lösungen finden.

## 2.4 Zweiphasenströmung

Ein im allgemeinen unlösbarer Spezialfall ist die *Zweiphasenströmung* (*two phase flow*, TPF). Zweiphasenströmung spielt eine wichtige Rolle bei der Wasserkühlung von Nuklearreaktoren, in Verbrennungsmotoren und der Ölförderung. Man kann sie beim Öffnen einer Mineralwasserflasche beobachten, oder auch einfach indem man sich in den Regen stellt. In all diesen Beispielen sind die beiden Phasen durch eine Grenzfläche voneinander getrennt. Die beiden Phasen können von unterschiedlicher Art ((Hart)Schäume, Aerosole, Suspensionen) oder von gleicher Art (Emulsionen, Gemenge) sein. Die Topologie der Grenzfläche befindet sich im ständigen Flux und die beteiligten Phasen tauschen Energie, Impuls und häufig auch Masse aus. Diese inhärente Nichtlinearität macht es schwer bis unmöglich TPF analytisch zu lösen. Aus diesem Grund muss meist auf numerische Modelle zurückgegriffen werden.

TPF durchläuft eine Reihe von Flussregimen, abhängig vom Volumenanteil  $\Phi = V_1/V_2$  und den Flussgeschwindigkeiten  $Q_1$  und  $Q_2$  der beiden Phasen. Die Art und Verlauf der Regime ist abhängig von der Art der beteiligten Phasen.

### 2.4.1 Bewegungsgleichungen im Zwei-Phasen-Fluss

Wie Eingangs bereits erwähnt, gestaltet sich eine analytische Lösung des TPF schwierig bis unmöglich. Die lokalen, instantanen Feldgleichungen für Fluid-Partikel aus 2.1 eignen sich für diese Aufgabe *nicht*, da dazu jede Grenzfläche einzeln in sowohl Zeit und Raum verfolgt werden müsste. Stattdessen bildet man das Schar- bzw. Zeitmittel über die Gleichungen. Gute Resultate lassen sich meist dann erzielen, wenn bei der Mittelwertbildung zumindest die Phasen getrennt betrachtet werden. Entsprechend 2.1 besteht das Minimalmodell für TPF aus sechs Feldgleichungen: Für jede Phase die Gleichungen für mittlere Masse, Impuls und Energie.

Im Modell wird davon ausgegangen das die Grenzfläche die die beiden Phasen voneinander trennt eine Dicke und Masse von Null besitzt. Die Tatsache das entlang der Grenzfläche jedoch Energie, Impuls und Masse ausgetauscht wird, macht es notwendig sogenannte „jump conditions“ einzuführen.

Analog zu (2.8) lassen sich die beiden Kontinuitätsgleichungen für den TPF formulieren. Dabei muss allerdings bedacht werden, dass die Masse pro Phase durch den Austausch am Interface nicht mehr erhalten ist. Es gilt

$$\partial_t V_1 \rho_1 + \nabla \cdot (V_1 \rho_1 v_1) = \Gamma_1 \quad (2.21)$$

$$\partial_t V_2 \rho_2 + \nabla \cdot (V_2 \rho_2 v_2) = \Gamma_2 \quad (2.22)$$

wobei  $\Gamma_i$  die Austauschrate in die jeweils andere Phase ist. Die Massenerhaltung gibt die „jump condition“ vor:

$$\Gamma_1 + \Gamma_2 = 0 \quad (2.23)$$

Die Herleitung der Feldgleichungen für Impuls- und Energieerhaltung verläuft im wesentlichen analog, ist jedoch um ein vielfaches länger und komplizierter und es müssen häufig zusätzliche vereinfachende Bedingungen herangezogen werden. Des weiteren beschreiben die Feldgleichungen natürlich nur die Erhaltungsgrößen und weder die thermodynamischen Eigenschaften der Fluide, noch die Wechselwirkung zwischen den Phasen und ggf. dem Medium in dem der TPF stattfindet. Dazu ist es notwendig sogenannte Stoffgesetze zu formulieren, die stark vom betrachteten System abhängig sind.

### 2.4.2 Numerische Simulationen

Die Bemühungen um ein mathematisches Modell für TPF münden schließlich in einem System aus sechs gekoppelten partiellen nichtlinearen Differentialgleichungen und einer ganzen Menge von thermodynamischen Gleichungen und Stoffgleichungen, wobei die genau Zahl der Gleichungen vom betrachteten System abhängt. Das ist im allgemeinen analytisch unlösbar und macht den Einsatz von numerischen Modellen und Computern notwendig.

Fluide in mikrofluiden System sind im allgemeinen inkompressibel, newtonsch und viskos und ihr Fluss ist laminar. Der Fluss kann folglich durch eine quasi-stationäre Stokes-Gleichung modelliert werden. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die verwendeten Fluide hinreichend homogen sind, sodass ihre Dichten und Viskositäten konstant sind. Die Grenzfläche zwischen zwei Fluiden kann auf zwei verschiedene Weisen modelliert werden: durch eine scharfe Grenzfläche mit Dicke null (*level-set* Methode) oder eine diffuse Grenzfläche (*phase-field* Methode).

Bei der *level-set* Methode erfahren Viskosität und Dichte eine Sprungstelle an der Grenzfläche. Weiterhin wird der Oberflächenspannungskoeffizient als konstant angenommen. Der Fluss in mikrofluiden Kanälen ist trotz niedriger Reynoldszahl nicht vollständig laminar, da die Kapillarkräfte über die Trägheitskräfte dominieren. Sogar in Geometrien mit relativ simplen Fluss (z.B. Droplets) können starke Wirbel auftreten. Die Grenzfläche ist i.a. beweglich und topologischen Änderungen unterworfen, dies ist ins besonders wahr bei der Erzeugung von Droplets. Es zeigt sich, dass sich *Level-Set* Methoden besonders für Probleme mit einer veränderlichen Topologie eignen. [Osh03]

In dieser Arbeit wird die Simulation mit Hilfe von COMSOL 3.5a Multiphysics (Comsol Inc.) berechnet. Comsol setzt auf die *Finite Element Method* (FEM) um gegebene physikalische Problemstellungen numerisch zu analysieren. In Comsol sind viele gängige FEM-Löser integriert, das grundsätzliche Prinzip sei im folgenden kurz umrissen. [Lan04]

Die Poisson-Gleichung in Gebiet  $\Omega$  und auf Rand  $\partial\Omega$  ist

$$-\nabla \cdot (\nabla u) = f \quad \text{in } \Omega \quad (2.24)$$

$$u = 0 \quad \text{auf } \partial\Omega \quad (2.25)$$

Man reduziert nun die Gleichheit von (2.25) auf eine *schwache Gleichheit*, indem man an beide Seiten eine Testfunktion  $w \in X$  multipliziert, wobei  $X$  der Raum der stetig differenzierbaren Funktionen ist, die auf dem Rand  $\partial\Omega$  verschwinden. Durch Integration über  $\Omega$  erhält man dann

$$-\int_{\Omega} w \nabla \cdot (\nabla u) \, dV = \int_{\Omega} f w \, dV \quad (2.26)$$

Partiell integrieren:

$$\int_{\Omega} \nabla w \cdot \nabla u \, dV = \int_{\Omega} f w \, dV \quad (2.27)$$

Gesucht wird nun eine Funktion  $u \in X$ , so dass für alle  $w \in X$  (2.27) erfüllt ist. Das Gleichungssystem ist unendlich groß und muss approximiert werden. D.h. man reduziert  $X$  auf einen Teilraum  $X^h \subset X$  mit  $(u^h, w) \in X^h$  und verlangt  $\forall w \in X^h$ :

$$\int_{\Omega} \nabla w \cdot \nabla u^h \, dV = \int_{\Omega} f w \, dV \quad (2.28)$$

Der Funktionenraum ist nun endlich-dimensional und man kann  $u^h$  durch eine endliche Basis  $\{\phi_1, \dots, \phi_n\}$  darstellen:

$$u^h = \sum_{i=1}^n u_i \phi_i \quad (2.29)$$

Nun führen wir den Galerkin-Ansatz und setzen die  $n$  Basisfunktionen  $\phi_j$  als Testfunktionen  $w$  ein:

$$\sum_{i=1}^n u_i \int_{\Omega} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j \, dV = \int_{\Omega} f \phi_j \, dV \quad (2.30)$$

Nun lässt sich  $v$  durch Approximation des entstandenen LGS berechnen:

$$A_{ij}U_i^h = F_j \quad (2.31)$$

$$A_{ij} = \int_{\Omega} \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_j dV \quad (2.32)$$

$$U_i^h = (u_1, \dots, u_n) \quad (2.33)$$

$$F_j = \left( \int_{\Omega} f \phi_1 dV, \dots, \int_{\Omega} f \phi_n dV \right) \quad (2.34)$$

Die  $A_{ij}$  ist die sog. Steifigkeitsmatrix und besitzt  $n^2$  Einträge. Die meisten Einträge sind null, daher ist  $A_{ij}$  eine „sparse matrix“.

Die Geometrie wird durch ein „Mesh“, d.h. durch i.a. tetraedrische Elemente approximiert. In diesen Elementen werden die abhängigen Variablen auf den Knotenpunkten durch Basisfunktionen  $\phi_j$  angenähert. Dadurch entstehen  $N_{DOF}$  Freiheitsgrade mit der Dimension von  $A_{ij}$ . Erhöhung der Freiheitsgrade lässt also die Steifigkeitsmatrix quadratisch anwachsen, die Anzahl der nicht-verschwindenden Einträge ist i.a. aber linear. Durch geschickte Speicherung kann man Multiplikation mit den vielen Null-Einträgen in  $A_{ij}$  vermeiden, sodass der Aufwand idealerweise linear mit  $N_{DOF}$  skaliert.

Die Anzahl der Knotenpunkte  $N_{Knot}$  pro Gitterelement hängt von der Modellierung des Systems ab. In Comsol sind die Basisfunktionen Lagrange-Elemente polynomialer Funktionen [COM08]. Polynome höherer Ordnung benötigen auch mehr Knotenpunkte. Enthält die NSE eine Größe mit einer Ableitung der Ordnung  $k$ , so sollte die Basisfunktion mindestens die selbe Ordnung besitzen, um Konstanten in den Integralen von (2.34) zu vermeiden. Daher beschränkt man sich für die Geschwindigkeit  $v$  auf Elemente der Ordnung  $k = 2$  und  $k = 1$  für den Druck  $p$ .

Die Simulation von TPF in drei Dimensionen erfordert jedoch eine hohe Diskretisierungsdichte. Sehr schnell gelangt man in Bereiche von  $10^6$  Freiheitsgraden, schon das Comsol beiliegende einfache Beispiel besitzt  $10^5$  Freiheitsgrade. Auf Grund des enormen Speicherbedarfs von Gleichungssystemen mit  $10^6$  Freiheitsgraden ist es sinnvoll auf iterative Löser wie CG oder GMRES zurückzugreifen.

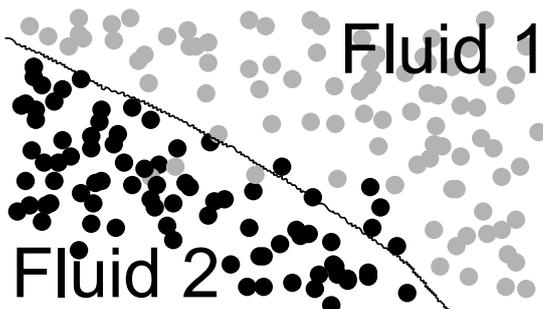
## 2.5 Grenzflächen

Die Grenzfläche ist die geometrische Oberfläche, die eine Phase des Fluids von den anderen trennt. Wie oben erwähnt, impliziert dieses Modell, dass eine Grenzfläche keine Dicke aufweist und keine Masse besitzt. Außerdem sind mathematische Oberflächen unendlich glatt. Auf mikroskopischer Ebene scheitert dieses Modell natürlich an der Realität, da ein Fluid aus Molekülen besteht und die Trennung zweier unmischbarer Flüssigkeiten letztlich auf die Wechselwirkung ihrer Moleküle untereinander zurückzuführen ist [Isr10].

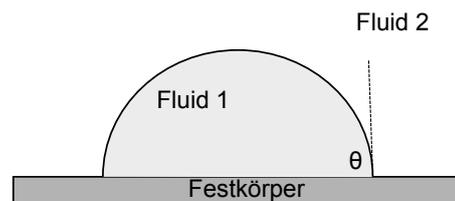
Aber auch für dieses Modell besitzt seine Gültigkeit, solange die betrachteten Geometrien groß genug sind. Für die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen ist das immer der Fall. Die Kräfte die auf der Mikroskala entlang von Grenzflächen wirken sind nicht vernachlässigbar und übersteigen die der Gravitation und Trägheit bei weitem. Ein beliebtes Beispiel dafür sind die Kapillarkräfte die entlang von Festkörper/Flüssigkeit-Grenzflächen auftreten und es Bäumen ermöglichen Wasser aus dem Boden bis zu 130 Meter hoch in die Blattspitzen der Baumkrone zu transportieren.

### 2.5.1 Grenzflächen in Fluiden

Moleküle in Flüssigkeiten wechselwirken mit ihren nächsten Nachbarn. In polaren Flüssigkeiten kommt diese Wechselwirkung zu größten Teilen durch Wasserstoffbrücken zustande. In apolaren organischen Flüssigkeiten sind es dagegen größtenteils van-der-Waals-Kräfte. Moleküle an der Grenzfläche wechselwirken jedoch sowohl mit den Molekülen aus der eigenen Flüssigkeit wie auch mit denen aus der anderen. Ein Molekül im Gros einer Flüssigkeit steht im Mittel mit 4-12 weiteren Molekülen in Wechselwirkung, an der Grenzfläche sind es nur die Hälfte. Betrachten wir dazu eine Wasser-Luft-Grenzfläche. Natürlich wechselwirken die Moleküle an der Oberfläche des Wassers auch mit der Luft, allerdings ist dessen Dichte viel geringer, sodass die Wechselwirkungsenergie viel geringer ist als auf der Seite der Flüssigkeit. Diese lokale Asymmetrie der Wechselwirkung führt zu einem Energiedefekt an der Grenzfläche. Falls ein Molekül durch die Brownsche Molekularbewegung über die Grenzfläche getrieben wird, wird es sofort wieder zurückgezogen. Dieser molekulare Effekt wird durch die makroskopische Größe der *Oberflächenspannung*  $\gamma$  beschrieben und hat die Einheit Energie pro Oberfläche, oder Kraft pro Meter ( $\frac{N}{m}$ ). Näherungsweise ist das die mittlere kohäsive Energie pro Molekül  $U$



(a) Tatsächlicher mikroskopischer Aufbau einer Grenzfläche. Die durchgezogene Linie gibt die ungefähre Lage der Grenzfläche an.



(b) Die Grenzfläche einer Flüssigkeit mit Gas lässt sich näherungsweise durch eine Kugeloberfläche endlicher Breite beschreiben.

durch die charakteristische Moleküloberfläche  $\delta^2$  gegeben:

$$\gamma \approx \frac{U}{2\delta^2} \quad (2.35)$$

Die Oberflächenspannung ist groß für kleine Moleküle mit großer kohäsiver Energie. Darum hat Öl eine kleine Oberflächenspannung und Quecksilber eine große.

Des Weiteren befinden sich an einer größeren Oberfläche auch mehr Moleküle und der Defekt der Energie ist größer. Als Konsequenz wird ein Fluid immer Versuchen seine Oberfläche zu minimieren. Eine Oberfläche kann folglich nur dann wachsen, wenn Energie dem System von außen zugeführt wird.

Zwischen zwei unmischbaren Flüssigkeiten ist die energetische Asymmetrie an der Oberfläche geringer als zwischen Gas/Flüssigkeit. Beispielsweise ist die Oberflächenspannung von Wasser/Luft 70 mN/m und nur 50 mN/m für Wasser/Öl. Für mischbare Flüssigkeiten ist die Oberflächenspannung null.

Für Grenzflächen zwischen Flüssigkeit/Festkörper gilt das gleiche Prinzip. Moleküle aus der Flüssigkeit werden durch van-der-Waals-Kräfte an die Grenzfläche gezogen. Üblicherweise ist die brownische Molekularbewegung jedoch viel größer als diese Kräfte und die Moleküle bleiben nicht einfach an der Oberfläche kleben. Unreinheiten wie Staubpartikel oder organische Moleküle können aber durchaus an festen Oberflächen haften bleiben, da diese viel größer sind als Wassermoleküle und van-der-Waals-Kräfte proportional zur Zahl der Kontaktstellen sind.

Die Gesamtenergie einer Oberfläche ist gemäß (2.35)

$$E = \gamma A \quad (2.36)$$

mit  $A$  der Grenzfläche.

### 2.5.2 Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung ist Temperaturabhängig. Die erste semi-empirische Relation der Oberflächenspannung wurde 1886 von Eötvös beschrieben. Katayama (1915) und Guggenheim (1945) verbesserten Eötvös Ansatz [Nav79]:

$$\gamma = \gamma^0 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^n \quad (2.37)$$

wobei  $\gamma^0$  ein Flüssigkeitskonstante ist.  $n$  ist ein empirischer Faktor und liegt für organische Flüssigkeiten bei 11/9. Falls die Temperatur  $T$  etwa konstant ist und  $n \approx 1$ , macht es Sinn von einem Referenzwert  $(\gamma_0, T_0)$  auszugehen und (2.37) zu vereinfachen:

$$\gamma = \gamma_0(1 + \beta(T - T_0)) \quad (2.38)$$

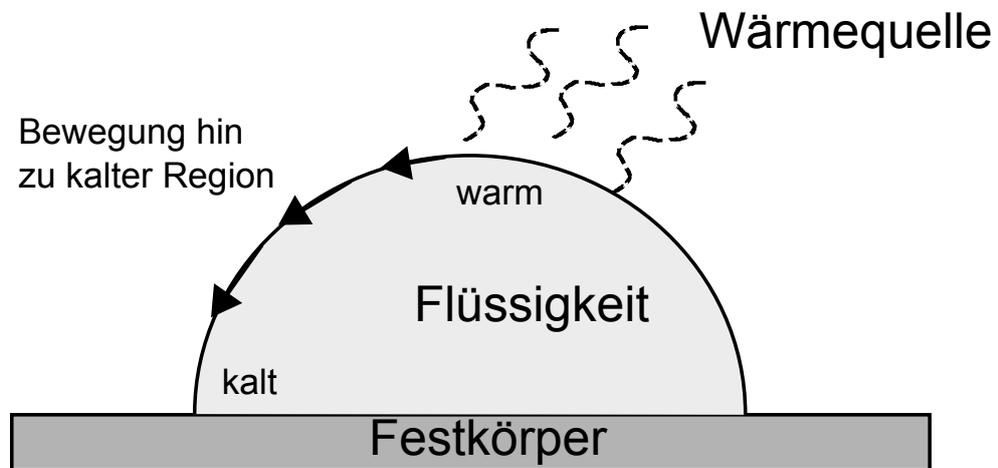
mit

$$\beta = -(T_C - T_0)^{-1} \quad (2.39)$$

$$\gamma_0 = \gamma^0 \frac{T_C - T_0}{T_C} \quad (2.40)$$

Offensichtlich nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur ab. Damit einher geht die Marangoni-Konvektion. Durch lokale Erwärmung einer Grenzfläche sinkt die Oberflächenspannung an der erhitzten Stelle und führt zu einem Kraftgradienten zwischen den kühleren und wärmeren Regionen der Oberfläche. Auf Grund der Ungleichheit der Tangentialkräfte entlang der Oberfläche kommt es zu einer Bewegung von Flüssigkeit von den warmen Bereichen (niedrige  $\sigma$ ) hin zu den kälteren Bereichen der Oberfläche. Die Bewegung des Flüssigkeit-Films ist zunächst nur auf die Oberfläche beschränkt, gelangt aber durch Viskositätseffekte in das Gros der Flüssigkeit. Ist die Erwärmung zeitlich beschränkt, gleicht die Flüssigkeitsbewegung die Temperaturdifferenz aus und die Bewegung kommt zum stillstand. Bei permanenter Erwärmung kann die Bewegung des Flüssigkeitsfilms jedoch komplexe Strömungsprofile annehmen, z.B Vier- oder Sechsecke.

Die relative Stärke der Marangoni-Kraft nimmt invers proportional zur Oberfläche zu und kann andere schwache Kräfte, wie die dielektrophoretische Kraft, um einige Größenordnungen übersteigen. [Bar07b] [Bar07a]

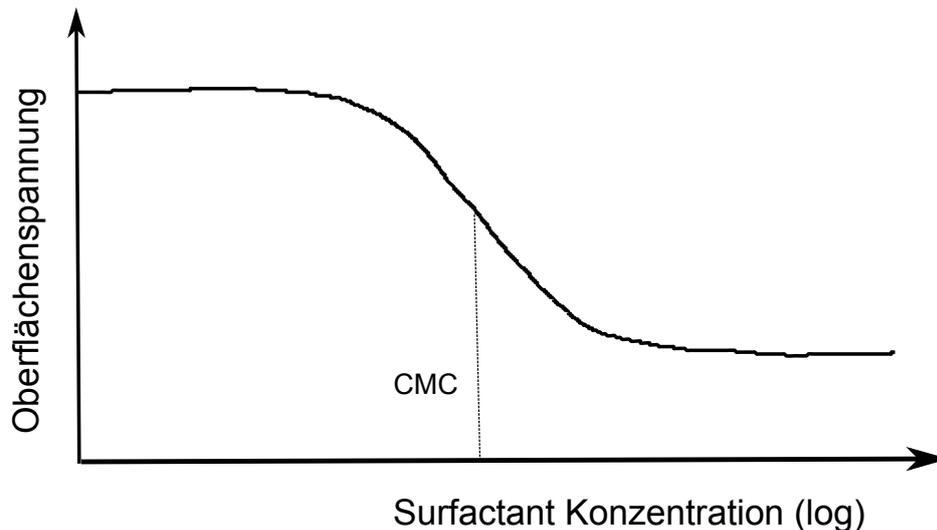


**Abbildung 2.1:** Der Marangoni Effekt: Bewegung von Flüssigkeit entlang seiner Oberfläche auf Grund lokaler Temperaturgradienten.

## 2.6 Surfactants

*Surfactant* ist die Kurform für *surface active agent* (Grenzflächenaktive Substanz). Im deutschen wird auch die Bezeichnung *Tenside* verwendet. Surfactants sind üblicherweise lange Moleküle mit einer polaren Kopfgruppe und einem apolaren Schwanz und werden deswegen auch als amphiphile Moleküle bezeichnet. Üblicherweise werden Surfactants genutzt um die Entstehung von Aggregaten in Lösungen zu verhindern. Surfactants sind wasserlöslich und aggregieren auf Grund ihrer amphiphilen Natur an Oberflächen. Dadurch verringern sie die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit. Mit steigender Konzentration des Surfactants in Lösung, steigt auch deren Dichte auf der Oberfläche und die Oberflächenspannung sinkt, bis diese schließlich vollständig gesättigt ist. Ab dieser Konzentration sinkt die Oberflächenspannung nicht mehr weiter ab und die Surfactants formen spontan Mizellen in der Flüssigkeit. Diese Konzentration ist die sogenannte *critical micelle concentration* (CMC). Die Oberflächenspannung ist also u.a. eine Funktion der Surfactants-Konzentration. Für kleine Surfactants-Konzentrationen ( $c \ll CMC$ ), hängt die Oberflächenspannung linear von der Konzentration ab (vgl. Abb. 2.2)

$$\gamma = \gamma^0(1 + \beta(c - c_0)) \quad (2.41)$$



**Abbildung 2.2:** Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Surfactant-Konzentration

Die physikalischen Eigenschaften von Surfactanten können die Art der Emulsion - welche Flüssigkeit als Droplets zerstreut und welche die kontinuierliche Phase bildet - be-

einflussen. Um die Wirkung eines Surfactanten auf ein Zwei-Phasen-System abzuschätzen, existieren einige empirische Ansätze, wie die Hydrophil-Lipophil-Balance (HLB) [Gri49] und die Bancroftsche Regel [Ban13]. Für jede dieser Regeln existieren Ausnahmen, jedoch erlauben sie eine erste Vorhersage, wie sich der Surfactant im System verhalten wird. Nach der Bancroftschen Regel ist die Löslichkeit des Surfactanten in der kontinuierlichen Phase einer Emulsion am größten. Daher tendieren wasserlösliche Tenside dazu Öl-in-Wasser (O/W) Emulsionen auszubilden, während Surfactanten mit hoher Löslichkeit in Öl zu Wasser-in-Öl (W/O) Emulsionen neigen.

Eine quantitative Beschreibung dieses Verhaltens liefert die Hydrophil-Lipophil Balance (HLB). Die HLB eines Surfactanten ergibt sich aus der Summe über Gewichte, die den im Surfactant vorhandenen chemischen Gruppen zugeordnet werden.

$$HLB = 7 + \sum \text{hydrophile Gruppen} - \sum \text{lipophile Gruppen} \quad (2.42)$$

Einige ausgewählte Gewichte sind in Tab. 2.1 dargestellt. Die dimensionslose Zahl reicht von 0-20 für nicht-ionische Tenside. Die HLB-Zahl von ionischen Tensiden liegt weit höher. Ein niedriges Gewicht weist auf einen stärker hydrophoben Surfactanten hin. Entsprechend bedeutet eine hohe HLB-Zahl, daß der Surfactant hydrophilen Character besitzt. Surfactanten mit niedriger HLB-Zahl favorisieren W/O-Emulsionen, während O/W-Emulsionen durch Tenside mit hoher HLB-Zahl favorisiert werden. Die meisten ionischen Surfactanten besitzen HLB-Zahlen weit größer als 20. Beispielsweise besitzt *Span80* eine HLB-Zahl von 4 und favorisiert damit W/O-Emulsionen während *Tween20* eine HLB-Zahl von 16.4 hat und damit O/W-Emulsionen favorisiert.

Die Löslichkeit von Surfactanten, und damit die HLB-Zahl, ist temperaturabhängig. Ein Surfactant kann daher bei niedrigen Temperaturen beispielsweise O/W-Emulsionen stabilisieren, bei hohen Temperaturen jedoch W/O-Emulsionen. Die kritische Temperatur an der der Surfactant die bevorzugte Emulsion wechselt, ist als *phase inversion temperature* (PIT) bekannt. Idealerweise wählt man daher Surfactanten deren PIT weit von den im

Chemische Gruppe	Gewicht
$-SO_4Na$	38.7
Tween 20	16.4
$= N-$	9.4
Ester (Sorbitan Ring)	6.8
Span 80	4
Ester (ungebunden)	2.4
$-OH$ (Sorbitan Ring)	0.5
$CH_3-$	0.475
$-CH_2-$	0.475
$-CH-$	0.475

**Tabelle 2.1:** HLB Gewichte einiger ausgewählter chemischer Gruppen

untersuchten System zu erwartenden Temperaturen entfernt liegt.

Surfactants in mikrofluiden TPFs haben zwei wesentliche Funktionen. Zum einen erleichtern sie durch Herabsetzen der Oberflächenspannung die Bildung von Droplets. Zum anderen stabilisieren sie die Grenzfläche und schützen damit den Droplet vor Koaleszenz. In Zusammenhang mit Droplet-Systemen bezeichnet man Surfactants daher auch als Stabilisatoren. Ist die Konzentration des Surfactant im System zu niedrig, können Droplets spontan miteinander verschmelzen. Das kann je nach Anwendung wünschenswert sein oder auch nicht, im Regelfall sollte es aber vermieden werden.

Entgegen der oben gemachten Ausführungen sind Surfactanten in Mikrosystemen jedoch *nicht* für den Charakter der entstehenden Emulsion verantwortlich. Das liegt u.a. daran, daß auf Grund der Minaturisierung Oberflächeneffekte in den Vordergrund treten. Die Art der Emulsion in solchen System ist daher maßgeblich von der Oberflächenbenetzbarkeit der Kanalwände abhängig. Dadurch ist es möglich, zwei verschiedene Surfactanten in jeweils einer Phase zu lösen, beispielsweise Span 80 in der Öl- und Tween 20 in der Wasserphase. Bei der Bildung von Droplets entstehen dann an der W/O-Grenzfläche Bilayer aus Surfactanten-Molekülen. Diese Bilayer besitzen eine deutlich stärker stabilisierende Wirkung auf die Grenzfläche als eine Surfactanten-Monolage. [Cor12]

Alternativ zu molekularen Surfactants lassen sich Emulsionen auch durch Nanopartikel stabilisieren. Vorausgesetzt die Partikel werden durch die Fluid-Phasen partiell benetzt, werden sie sich an die Droplet-Grenzfläche anheften. Die Form der Flüssigkeit folgt dann dem Benetzungswinkel der Partikel. [Nie08a] Da die Partikel üblicherweise eine der beiden Phasen energetisch bevorzugen, bildet sich spontan eine Krümmung der Grenzfläche aus. Nachteile der Partikel sind ihre vergleichsweise hohe Masse und Größe, was in langen Diffusionszeiten der Grenzfläche resultiert.

## 2.7 Die Young-Laplace-Gleichung

Die *Young-Laplace-Gleichung* (YLE) ist von zentraler Bedeutung für die Beschreibung von Grenzflächen und Droplets in der Mikrofluidik. Sie geht aus Gibbs Theorie der Kapillarität hervor und ist gültig für hinreichend kleine Krümmungsradien von Oberflächen. [PF96] Der Druck in inneren eines Tropfen ist Abhängig von der Krümmung seiner Oberfläche. Die *Krümmung*  $\kappa$  einer Kurve ist das Inverse ihres Krümmungskreisradius  $R$ :

$$\kappa = \frac{1}{R} \quad (2.43)$$

Der Krümmungskreisradius kann negative und positive Werte annehmen, je nachdem ob die Kurve konkav oder konvex gekrümmt ist.

Die Krümmung einer impliziten Kurve  $f(x,y) = 0$  ist

$$\kappa = \nabla \cdot \left( \frac{\nabla f}{|\nabla f|} \right) \quad (2.44)$$

Jede Fläche die einen Vektor normal zu einer Oberfläche  $\Omega$  enthält, schneidet  $\Omega$  entlang einer Kurve. Jede dieser Kurven besitzt ihre eigene Krümmung. Der Mittelwert über alle Krümmungen (die mittlere Krümmung  $H$ ) ist definiert als Summe aus größter und kleinster Krümmung. [K08]

$$H = \frac{1}{2}(\kappa_1 + \kappa_2) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.45)$$

Die Arbeit  $W$ , die notwendig ist, um einen sphärischen Droplet mit Radius  $R$ , innerem Druck  $P_0$  und Volumen  $V_0$  auf  $R + dR$  zu vergrößern ist

$$\Delta W_i = -P_0 dV_0 \quad (2.46)$$

mit  $dV_0 = 4\pi R^2 dR$ . Umgekehrt muss um die umgebende Flüssigkeit zu Verdrängen

$$\Delta W_e = -P_1 dV_1 \quad (2.47)$$

aufgewendet werden. Die notwendige Arbeit, um die Grenzfläche zu vergrößern, ist proportional zur Oberflächenspannung  $\gamma$

$$\Delta W_s = \gamma dA \quad (2.48)$$

wobei  $dA = 8\pi R dR$  die Zunahme der Oberfläche ist.

Im mechanischen Equilibrium gilt folglich

$$\Delta W = \Delta W_i + \Delta W_e + \Delta W_s = 0 \quad (2.49)$$

Für ein Droplet umgeben von einem Fluid folgt mit (2.44) für das Druckdifferential senkrecht zur Grenzfläche

$$\Delta P = P_{\text{außen}} - P_{\text{innen}} = \gamma \frac{dA}{dV} = \gamma \nabla \mathbf{n} \quad (2.50)$$

wobei  $P_{\text{außen}}, P_{\text{innen}}$  der Druck außerhalb bzw. im Droplet ist. Mit (2.45) folgt

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.51)$$

Dies ist die *Young-Laplace-Gleichung* (YLE).

Für eine Sphäre ist  $R_1 = R_2$  und damit

$$\Delta P_{\text{sph}} = \frac{2\gamma}{R} \quad (2.52)$$

Für einen Zylinder ist  $R_2 \rightarrow \infty$  und somit

$$\Delta P_{\text{zyl}} = \frac{\gamma}{R} \quad (2.53)$$

Die YLE verliert ihre Gültigkeit für extrem kleine Krümmungsradien  $R \rightarrow 0$ . In diesem Fall muss auf ein generalisierte YLE zurückgegriffen werden. [PF96].

## 2.8 Theorie der Benetzbarkeit

Ein Droplet in einem Kanal besitzt nicht nur eine Grenzfläche zum umgebenen Fluid, sondern auch mit den Kanalwänden. Flüssigkeiten verteilen sich unterschiedlich auf festen Oberflächen, abhängig von den physikalischen Eigenschaften des Fluids und der Oberfläche. [deG85] Im Falle eines Droplets spielt zusätzlich das umgebene Fluid eine Rolle. Wo die beiden Fluide und die feste Oberfläche zusammentreffen entstehen Tripelkontaktpunkte.

Formt die Flüssigkeit ein Droplet auf der Oberfläche des Festkörpers so spricht man von *partieller Benetzung*. Verteilt sie sich hingegen als dünner Film auf der Oberfläche, so ist die Benetzung *vollständig*.

Eine Flüssigkeit verteilt sich dann als Film auf einer Oberfläche, wenn dies die Gesamtenergie des Systems minimiert. Eine feste Oberfläche in Kontakt mit Luft (Gas) besitzt eine Oberflächenenergie pro Fläche von  $\gamma_{SG}$ . Ein dünner Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche hat eine Oberflächenenergie von  $\gamma_{SL} + \gamma_{LG}$ . Damit lässt sich ein sogenannter Verteilungsparameter  $S$  definieren:

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2.54)$$

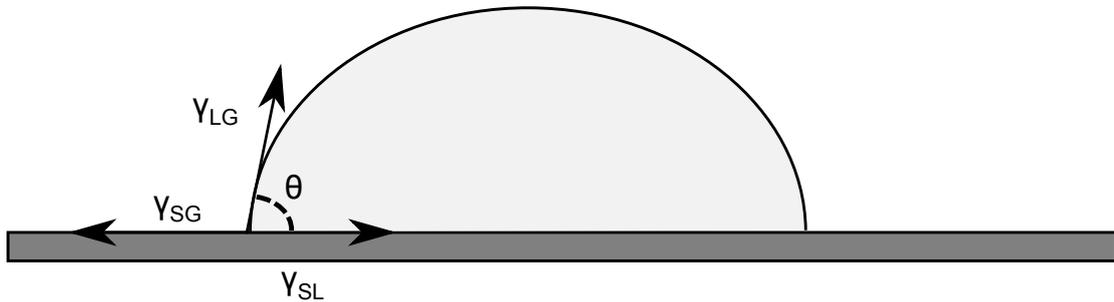
Wenn  $S > 0$  verteilt sich die Flüssigkeit auf der Oberfläche, für  $S < 0$  bildet sie ein Droplet.

Ist  $S < 0$  ist der Kontaktwinkel  $\theta > 0^\circ$ . Falls  $\theta < 90^\circ$  bezeichnet man die Art des Kontakts als „hydrophil“ oder „benetzend“. Für  $\theta > 90^\circ$  nennt man den Kontakt hingegen „hydrophob“ bzw. „nicht benetzend“.

### 2.8.1 Kontaktwinkel

Oberflächenspannung repräsentiert eine Kraft die tangential entlang der Grenzfläche wirkt. Es sei ein Droplet auf einer festen Oberfläche, umgeben von einem Gas. Offensichtlich existieren Tripelkontaktpunkte, an denen alle drei Konstituenten des Systems zusammentreffen. Es existieren drei unterschiedliche Oberflächen, die jeweils eine eigene Spannung besitzen:  $\gamma_{SL}$  (fest/flüssig),  $\gamma_{SG}$  (fest/gas) und  $\gamma_{LG}$  (flüssig/gas).

Die Änderung der freien Energie  $E$  auf Grund einer Änderung der Oberfläche  $A$  ist



**Abbildung 2.3:** Schema der Oberflächenspannungen am Tripelkontaktpunkt.

[Wan01]

$$dE = \gamma_{SL}dA_{SL} + \gamma_{SG}dA_{SG} + \gamma_{LG}dA_{LG} \quad (2.55)$$

$$= (\gamma_{SL} - \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \cos \theta)dA_{SL} \quad (2.56)$$

mit  $\theta$  dem Kontaktwinkel. Im mechanischen Equilibrium ist  $dE = 0$  also

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (2.57)$$

(2.57) ist die Young-Gleichung. Sie setzt den Kontaktwinkel mit den Oberflächenspannungen der drei beteiligten Komponenten (Fluid 1, Fluid 2, Festkörper) in Beziehung. Der Kontaktwinkel eines Droplets auf einer Oberfläche ist

$$\theta = \arccos \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.58)$$

Diese Überlegungen gehen davon aus, dass alle drei beteiligten Konstituenten des Systems für sich genommen homogen sind. Viele biologische Flüssigkeiten, wie z.B. Blut sind dies natürlich nicht und es entstehen plötzliche Sprünge im Kontaktwinkel. Inhomogene Medien tendieren außerdem dazu Moleküle auf der Oberfläche abzuscheiden, was  $\gamma_{SL}$  und damit auch den Wert von  $\theta$  nachhaltig verändert.

Die Herleitung des Kontaktwinkel für ein System aus Liquid 1 umflossen von Liquid 2 ist etwas umständlicher. [Li07] Es folgt

$$\frac{1}{\gamma_{L_1,L_2}} \gamma_{L_2,G,S} \cos \theta_{L_2,G,S} - \gamma_{L_1,G,S} \cos \theta_{L_1,G,S} = \cos \theta_{L_1,L_2,S} \quad (2.59)$$

Folglich lässt sich der Kontaktwinkel einfach errechnen, wenn die Kontaktwinkel der Flüssigkeiten an Luft ( $\theta_{L_1,G,S}, \theta_{L_2,G,S}$ ) bekannt sind:

$$\theta_{L_1,L_2,S} = \arccos \left[ \frac{\gamma_{L_2,S} \cos \theta_{L_2,G,S} - \gamma_{L_1,G} \cos \theta_{L_1,G,S}}{\gamma_{L_1,L_2}} \right] \quad (2.60)$$

Mit (2.60) lässt sich der Kontaktwinkel zwischen zwei Flüssigkeiten in einem mikrofluidischen System vorhersagen. Häufig findet man, dass sich Filme an den Oberflächen bilden, ins besonders wenn ein Surfactant verwendet wird.

Noch komplexere System, wie Droplets auf deformierbaren Oberflächen oder Drei-Liquid-Systemen können über die *Neumann-Konstruktion* beschrieben werden. [Yu09] [Bor09]

## 2.9 Kapillarkräfte

Auf die Grenzflächen von Festkörpern und nicht-mischbaren Flüssigkeiten wirken Adhäsions- und Kohäsionskräfte. Diese Kapillarkräfte spielen eine sehr große Rolle in mikrofluidischen Systemen. Insekten können durch sie auf Wasseroberflächen laufen ohne zu versinken, und sogar an Menisken hoch krabbeln [Hu05].

Das ein dünner Flüssigkeitsfilm zwei zueinander parallele Platten adhäsiv macht, wird intensiv in der Lichtmikroskopie ausgenutzt. Die Krümmungsradien der Flüssigkeit zwischen den beiden Platten sind  $R_1 = R$  (horizontal) und  $R_2 = \frac{h}{2 \cos \theta}$  (vertikal). Durch (2.51) wissen wir, dass

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R} - \frac{2 \cos \theta}{h} \right) \quad (2.61)$$

Da  $h \ll R$  lässt sich approximieren, dass

$$\Delta P \approx \frac{1}{h} 2\gamma \cos \theta \quad (2.62)$$

und damit die Kapillarkraft, die beide Platten zusammenhält

$$F \approx \frac{1}{h} 2\gamma \cos \theta \pi R^2 \quad (2.63)$$

Für typische mikrofluidische Dimensionen ( $h = 10\mu$ ,  $R = 1cm$ ) kann eine Veränderung des Kontaktwinkels darüber entscheiden, ob die beiden Platten die Flüssigkeit zu einem Film verdichten oder ob sich ein Droplet formt. [Suz05] Die Energie einer Grenzfläche  $A$  zwischen zwei Körpern 1 und 2 ist

$$E_{12} = \gamma_{12} A \quad (2.64)$$

## 2.10 Droplets

Betrachten wir ein Droplet in Ruhe auf einer festen Oberfläche. Kleine Droplets ( $d < 1mm$ ) zeigen ein rundliches Profil, während große Droplets ein abgeflachtes Profil aufweisen. Diese Beobachtung ist auf das Gleichgewicht zwischen Gravitation und Oberflächenspannung zurückzuführen. Für ein kleinen Droplet ist die Gravitationskraft vernachlässigbar

klein gegen gegenüber der Oberflächenspannung, während größere Droplets eine Balance zwischen Gravitationskraft und Oberflächenspannung finden müssen. Der Übergang zwischen diesen beiden Regimen wird als „Kapillarlänge“  $l$  bezeichnet.  $l$  ist gegeben durch das Verhältnis von Laplace Druck und hydrostatischem Druck.

$$\frac{\Delta P_l}{\Delta P_h} \approx \frac{\gamma/l}{\rho g l} \quad (2.65)$$

Die Drücke sind von gleicher Ordnung, wenn

$$l \approx \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (2.66)$$

Droplets kürzer als  $l$  haben eine sphärische Form. Häufig wird auch die dimensionslose *Bond-Zahl* anstelle der Kapillarlänge verwendet.

$$Bo = \frac{\rho g R^2}{\gamma} \quad (2.67)$$

wobei  $R$  für den Droplet-Radius steht. Für  $Bo < 1$  ist der Drop sphärisch.

Das Volumen eines solchen Droplets ist dann eine Funktion von Kontaktwinkel  $\theta$ , Kontaktradius  $a$ , Krümmungsradius  $R$  und Höhe  $h$  des Droplets:

$$V(R, \theta) = \frac{\pi}{3} R^3 (2 - 4 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2.68)$$

Für die Oberfläche gilt

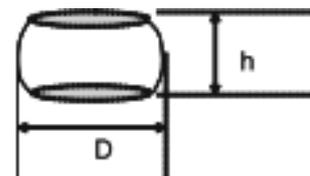
$$S(h, \theta) = \frac{2\pi h^2}{1 - \cos \theta} \quad (2.69)$$

Häufig finden sich Droplets zwischen zwei Platten eingeklemmt, beispielsweise in einem Kanal. Offensichtlich hat das Droplet dann zwei Kontakte: Mit der oberen und mit der unteren Platte. Beide Kontakte können unabhängig voneinander entweder hydrophil oder hydrophob sein. Das Volumen eines solchen Droplets ist kompliziert zu berechnen, näherungsweise gilt [Nie08b]

$$V_d \approx \frac{\pi}{12} [2L^3 - (L - h)^2(2L + h)] \quad (2.70)$$

wobei  $h$  die Höhe des Kanals und  $D$  der Durchmesser des Kontaktkreises ist.

Des weiteren besitzen Kanäle Ecken. Droplets mit kleinen



**Abbildung 2.4:** Das Volumen eines Droplets ist abhängig von Kontaktdurchmesser  $D$  und Kanalhöhe  $h$ . Aus [Nie08b].

Bond-Zahlen in Kontakt mit hydrophilen Wänden tendieren dazu, sich in der Ecke zu verteilen, ihr Kontaktwinkel ist flach und der Laplace-Druck gering. Ob eine Flüssigkeit die Ecke benetzt oder nicht hängt vom Kontaktwinkel  $\theta$  und dem halben Eckwinkel  $\alpha$  ab [Con69].

$$\theta < \frac{\pi}{2} - \alpha \quad \text{benetzend} \quad (2.71)$$

$$\theta > \frac{\pi}{2} - \alpha \quad \text{nicht benetzend} \quad (2.72)$$

(2.72) ist die *Concus-Finn Beziehung*.

Dank heutiger Mikrotechnologie kann davon ausgegangen werden, dass perfekt rechtwinklige Ecken der Fall sind, sodass Droplets die Ecken nicht mehr berühren, wenn der Benetzungswinkel auf beiden Ebenen kleiner ist als  $45^\circ$ . Für hydrophobe Kanäle gilt, dass Droplets die Kanalecken nicht mehr benetzen, wenn der Kontaktwinkel größer als  $135^\circ$  ist. Für zwei Ebenen mit unterschiedlicher Benetzbarkeit entwickelten Brakke und Berthier eine generalisierte Form von (2.72)

$$\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} < \frac{\pi}{2} - \alpha \quad \text{benetzend} \quad (2.73)$$

$$\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} > \frac{\pi}{2} - \alpha \quad \text{nicht benetzend} \quad (2.74)$$

Per microimprinting hergestellte Kanäle sind nach oben offen und werden üblicherweise mit einem Glasplättchen versiegelt. Angenommen sowohl Glasplättchen ( $\theta_1 \approx 60^\circ$ ) als auch der Kanal sind hydrophil. Dann ist die linke Seite von (2.74) gleich  $65^\circ$ . Die Flüssigkeit fließt in die Ecken und es leckt.

Ein weiteres Beispiel: Fließen zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Kontaktwinkel in einem hydrophilen Kanal, z.B. Wasser ( $\theta_1 \approx 60^\circ$ ) und Öl ( $\theta_1 \approx 130^\circ$ ), bilden sich Öl-Droplets in Wasser (O/W), da das Wasser die Kanalwände benetzt. Andererseits, ist der Kanal hydrophob, werden dessen Wände vom Öl benetzt und es bilden sich Wasser-Droplets aus (W/O).

Ist eine Kanalwand einer Ecke benetzend und die andere nicht, so geht man davon aus, dass sich das Droplet an der benetzenden Wand positioniert. [Bra92] Das Kriterium, dass sich ein Droplet an der benetzenden Wand aufhält ist

$$\theta_2 - \theta_1 > \pi - 2\alpha \quad (2.75)$$

### 2.10.1 Droplets in Mikrokanälen

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Analyse von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten in einem Mikrokanal. Da beide Flüssigkeiten nicht mischbar sind, bilden sich im Kanal zwei getrennte Phasen aus, bspw. die Wasser- und die Ölphase. In der Wasserphase lassen sich, durch die Wasser/Öl-Grenzfläche von der Umgebung getrennt, biologische Proben

transportieren. In einem solchen System existieren verschiedene Fluss-Regime des TPF, hier werden *Droplet-* und *Plugflows* behandelt.

### Fluss in Mikrokanälen

Der Fluss in Mikrokanälen wird üblicherweise durch die Reynolds-Zahl charakterisiert

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \quad (2.76)$$

mit  $\rho$  und  $\eta$  Dichte bzw. dynamische Viskosität des Fluids,  $v$  seiner Flussgeschwindigkeit und  $l$  der charakteristischen Länge des Systems. Für  $R \ll 1$  dominieren viskose Spannungen und Druckgradienten das System. Trägheitseffekte sind vernachlässigbar. In diesem Regime ist der Fluss *laminar* und Fluid-Partikel lassen sich präzise manipulieren.

### Hydraulischer Widerstand

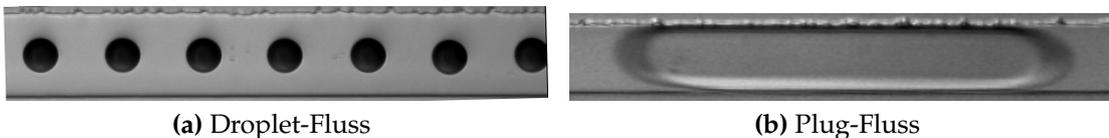
Ähnlich des Ohmschen Widerstands in der Elektronik, ist die Flussgeschwindigkeit in einem Kanal invers proportional zu seinem hydraulischen Widerstand und direkt proportional zu seinem Druckgradienten.

Der Kontaktwinkel einer Flüssigkeitsfront mit einer festen Oberfläche wird durch das Gleichgewicht zwischen Kapillarkräften und viskosen Kräften bestimmt. Es ist sinnvoll eine dimensionslose *Kapillarzahl* (*capillary number*,  $Ca$ ) zu definieren.

$$Ca = \frac{\eta v}{\gamma} \quad (2.77)$$

mit  $\mu$  der dynamischen Viskosität und  $v$  der Geschwindigkeit und  $\gamma$  der Oberflächenspannung des Fluids. Üblicherweise gibt man in der Mikrofluidik jedoch nicht die Kraft, sondern den Druck, d.h. Kraft pro Fläche an.

Die viskose (oder auch Reibungs- ,Zug-)Kraft in einem zylindrischen Kanal mit Radius  $R$



**Abbildung 2.5:** *Droplets* werden von der kontinuierlichen Phasen umflossen, während *Plugs* die Kanalwände berühren und so den Kanal für die kontinuierliche Phase „versiegeln“. Dies führt zu Unterschieden im hydrodynamischen Verhalten zwischen den beiden Fluss-Regimen.

ist der Druckabfall für ein Plug der Länge  $L$  durch die *Washburn-Gleichung* definiert:

$$\Delta P_{drag} = \frac{8\eta v L}{R^2} \quad (2.78)$$

Dann ist die Kraft um ein Plug in einem runden Kanal fortzubewegen

$$F_{drag} \approx \Delta P \pi R^2 \approx \eta v L \quad (2.79)$$

Die Kapillarkraft ist wie in 2.9 beschrieben proportional zur Oberfläche. In einem Zylinder mit Radius  $R$  gilt also

$$F_{cap} \approx \gamma R \quad (2.80)$$

Das Verhältnis der viskosen und Kapillarkräfte ist dann

$$\frac{F_{drag}}{F_{cap}} \approx \frac{\eta v L}{\gamma R} \approx Ca \frac{L}{R} \quad (2.81)$$

Tanner & Voionov etablierten den folgenden Ausdruck für die  $Ca$

$$Ca = \frac{\theta_d^3 - \theta_s^3}{\zeta} \quad (2.82)$$

mit  $\theta_d$  und  $\theta_s$  dem dynamische bzw. statische Kontaktwinkel und  $\zeta \approx 94$  einem Koeffizienten. [Hof75] Für in mikrofluidischen Systemen übliche Werte ist die  $Ca$  klein und linear:

$$\theta_d - \theta_s \approx \frac{1\zeta Ca}{3\theta_s^2} \quad (2.83)$$

Die  $Ca$  kann folglich negative Werte annehmen, was der experimentellen Tatsache entspricht, dass der Kontaktwinkel einer Flüssigkeit unterschiedlich ist, abhängig davon ob sie vor- ( $\theta_v$ ) oder zurückfließt ( $\theta_z$ ).

$$\theta_v \approx \theta_s + \frac{1\zeta |Ca|}{3\theta_s^2} \quad (2.84)$$

$$\theta_z \approx \theta_s - \frac{1\zeta |Ca|}{3\theta_s^2} \quad (2.85)$$

sodass  $\theta_v > \theta_z$ . [Chi02] Dies entspricht der experimentellen Tatsache, dass Kontaktwinkel auf einer trockenen Oberfläche größer sind als auf einer benetzten.

Die Young-Gleichung (2.57) sagt jedoch einen statischen Kontaktwinkel als Funktion der Oberflächenenergie der beteiligten Stoffe voraus. Der statische Kontaktwinkel stellt sich jedoch erst dann ein, wenn die Flüssigkeit ruht. Solange die Flüssigkeit in Bewegung

ist, befindet sich nach (2.85) der tatsächliche Kontaktwinkel in einem Intervall zwischen  $[\theta_v, \theta_z]$ . [He04] [Ram03] [Chi02]

Auch die Form des Meniskus einer Flüssigkeit in einem Mikrokanal hängt von den Kapillarkräften ab. Ein Plug der sich in einem Mikrokanal bewegt hat zwei Menisken (2.7), der eine gehört zur vorwärtsschreitenden Flüssigkeitsfront, der andere zu der sich zurückziehenden. In Mikrokanälen ist die Gravitationskraft vernachlässigbar klein, sodass die Menisken nahezu perfekt sphärische Form haben.

Die Bewegung der Flüssigkeit führt zu einem zusätzlichen Reibungsdruck, während die

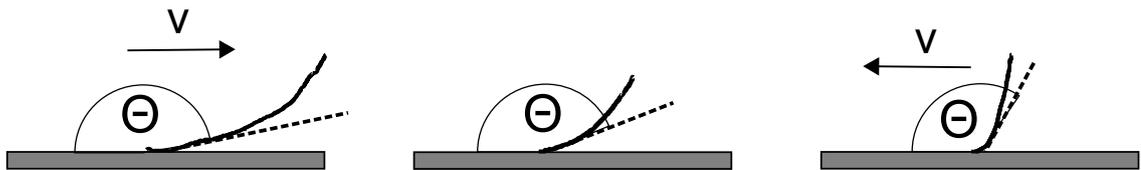


Abbildung 2.6: Hysterese des Kontaktwinkels.

Grenzflächen einen Kapillardruck induzieren. D.h. der Gesamtdruck in einem Kanal ist gegeben durch

$$\Delta P_{kanal} = \Delta P_{drag} + \Delta P_{cap} \quad (2.86)$$

In einem Zwei Phasen-System befinden sich zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Viskosität  $\mu_1, \mu_2$  und unterschiedlicher Kontaktlänge mit den Kanalwänden  $L_1, L_2$  im Kanal. Der Reibungsdruck in einem Kanal ist auch hier gegeben durch die *Washburn-Gleichung* [Was21]

$$\Delta P_{drag} = \frac{8v}{R^2} (\mu_1 L_1 + \mu_2 L_2) \quad (2.87)$$

$L = L_1 + L_2$  ist die Gesamtlänge des Kanals.

Jede Grenzfläche trägt zum Kapillardruck bei, die voran laufenden positiv, die nachziehenden negativ. Da nach der Laplace-Gleichung

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\gamma}{R_\kappa} \quad (2.88)$$

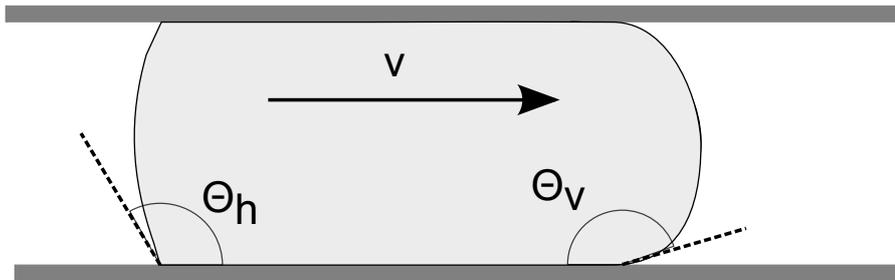
die Druckdifferenz vom Krümmungsradius  $R_\kappa$  des Meniskus abhängt, und in Mikrokanälen dieser nahezu sphärisch ist, ist der Kontaktwinkel  $\theta$

$$\cos \theta = -\frac{R}{R_\kappa} \quad (2.89)$$

Einsetzen in (2.88) liefert

$$\Delta P_{v,h} = \mp \frac{2\gamma}{R} \cos \theta_v \quad (2.90)$$

für die kapillare Druckdifferenz am vorderen respektive hinteren Meniskus. Die Druck-



**Abbildung 2.7:** Ein Plug in einem Mikrokanal

differenz am jeweiligen Meniskus ist positiv, wenn  $\theta_v > \pi/2$  bzw.  $\theta_h < \pi/2$ , ansonsten ist sie negativ. Durch die unterschiedlichen Kontaktwinkel entsteht ein Nettodruck, der gegeben ist durch

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\gamma}{R} (-\cos \theta_v + \cos \theta_h) \quad (2.91)$$

In einem Kanal befindet sich üblicherweise nicht nur ein Plug, sondern mehrere. Der Gesamt-Kapillardruck ist daher die Summe über alle  $\Delta P_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$  der  $N$  Droplets im Kanal. Der Kapillardruck von  $N$  Droplets kann den Antriebsdruck übersteigen und der Fluss im Kanal kommt zum Erliegen. Die Stop-Voraussetzung unter der Annahme das alle Plugs homogen sind, ist:

$$\Delta P_{cap} = \frac{2\gamma}{R} (-\cos \theta_v + \cos \theta_h) > P_i - P_o \quad (2.92)$$

mit  $P_i, P_o$  der Druck am Inlet bzw. Outlet.

Der hydraulische Widerstand in Droplet Flüssen ist um einiges komplexer und bist heute nicht restlos verstanden. Neben der Zahl der Droplets im Kanal spielt die relative Größe der Droplets, die Oberflächenspannung, die Viskosität der kontinuierlichen und dispersiven Phase, der Abstand der Droplets zueinander, ..., eine Rolle. Engl et. al. [Eng05]

gehen von einem SPF aus und addieren einen Korrekturfaktor

$$\Delta P = \frac{8\eta_{sp}LQ}{\pi R^4} \left(1 + \frac{L_d}{\Delta}\right) \quad (2.93)$$

wobei  $L_d$  mit der Droplet-Länge im Zusammenhang steht.  $\Delta$  ist der Abstand der Droplets zueinander.

Das Ergebnis ist, dass kleine Droplets den hydrodynamische Widerstand kaum beeinflussen und das der Druckabfall für Droplets in großem Abstand zueinander vernachlässigbar ist. [Adz06]

### 2.10.2 Erzeugung von Droplets

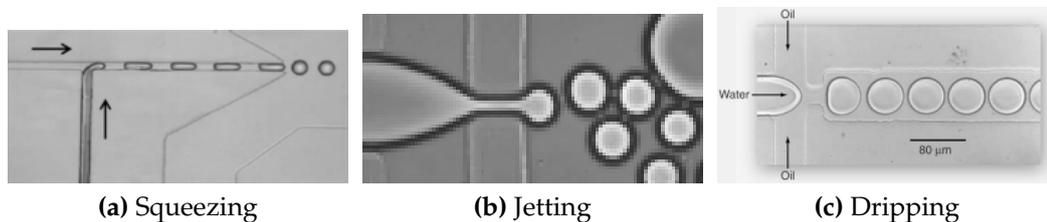
Die Erzeugung von monodispersen Droplets in einem kontinuierlichem Fluss ist von großem Interesse in der Mikrofluidik. Es ist der Schlüssel um kontrolliert Emulsionen und Kapselungen zu erzeugen. Die beiden gängigsten Geometrien zur Erzeugung von Droplets in Mikrofluidik-Kanälen sind *T-Junctions* (TJ) und *Flow Focusing Devices* (FFD). [Tic03, Gar06, Joa05, Cab06, Ann03, Tak05]

Zwei Typen der Instabilität sind für die Erzeugung von Droplets in diesen Geometrien verantwortlich. In T-Junctions führt bei kleinen Flussgeschwindigkeiten (kleine  $Ca$  und  $WN$ ), der Druckabfall entlang des entstehenden Droplets zum Abriss desselben. Diesen Phänomen wird als „squeezing“ bezeichnet. Die andere Möglichkeit einen Droplet zu erzeugen findet sich in TJs und FFDs bei hohen Flussgeschwindigkeiten. Durch die hohen Geschwindigkeiten wird die disperse Phase zu einem Filament reduziert. Aufgrund der Oberflächenspannung ist dieses Filament nicht unendlich stabil und es löst sich ein Droplet. Für diesen Mechanismus existieren zwei Flussregime: „dripping“ und „jetting“.

#### Plateau-Rayleigh-Instabilität

Ein Beispiel für die durch die Grenzfläche eingeführten Nichtlinearitäten im TPF ist die *Plateau-Rayleigh-Instabilität* (PRI).

Eine Lösung der hydrodynamischen Bewegungsgleichungen für ein System mit Oberflächenspannung ist ein instabiler, perfekt zylindrischer Flüssigkeitskörper, der nach einiger



**Abbildung 2.8:** Drei Arten der Droplet-Entstehung: Squeezing, Jetting und Dripping.

Zeit in mehrere Teile zerfällt. Dieser Zerfall wird hauptsächlich durch Kapillarkräfte getrieben. Nimmt der Radius der Flüssigkeitssäule lokal ab, beispielsweise durch zufällige Perturbationen, treiben die Kapillarkräfte eine Erhöhung des lokalen Drucks. Umgekehrt führt eine Vergrößerung des Radius zu einer Abnahme des Kapillardrucks. Flüssigkeit fließt aus Bereichen mit kontrahierender Grenzfläche hin zu Bereichen mit expandierender Grenzfläche und die Kontraktion bzw. Expansion der Grenzfläche beschleunigt sich. Schließlich zerfällt die Flüssigkeitssäule in einzelne Droplets. [Pap95]

Die Plateau-Rayleigh-Instabilität ist die Grundlage der Erzeugung von Droplets durch Jetting und Dripping.

### T-Junction

Die denkbar einfachste Geometrie zur Erzeugung von Droplets sind zwei sich schneidende Kanäle, üblicherweise in einem Winkel von  $90^\circ$ . Die Droplet-Größe in T-Junctions ist abhängig von der Flussgeschwindigkeit und der  $Ca$ . Für geringe Flussgeschwindigkeiten ( $Ca < 10^{-2}$ ), wie sie in mikrofluidischen Systemen üblich sind, werden Droplets durch „squeezing“ erzeugt. Große Geschwindigkeiten wurden von Thorsen et. al. untersucht. [Tho01]

Für die Erzeugung von Droplets ist es unerlässlich, dass die kontinuierliche Phase die Kanalwände benetzt. Die disperse Phase fließt in den Hauptkanal, formt einen Tropfen und einen Hals. Der Hals wird durch die nach-fließende kontinuierliche Phase in die Länge gezogen, bis er schließlich durchreißt und sich ein Droplet löst.

Für geringe Kapillar- und Weberzahlen überwiegen die Kräfte an den Grenzflächen die Tangentialspannung und der Abriss wird im wesentlichen durch den Druckgradienten entlang des Droplets bestimmt. In diesem Regime hängt die Größe des Droplets ausschließlich vom Verhältnis der Flussraten der beiden Phasen ab. Für rechteckige Querschnitte gilt

$$\frac{L}{W} = 1 + \alpha \frac{Q_{dis}}{Q_{cont}} \quad (2.94)$$

mit  $L$  der Droplet-Länge,  $W$  der Kanalbreite und  $Q_{dis}$ ,  $Q_{cont}$  die Flussrate der dispersiven bzw. kontinuierlichen Phase. [Gar06] Die Konstante  $\alpha$  ist immer positiv und von Ordnung  $\mathcal{O}(1)$ . Dadurch ist  $L > W$  und es entsteht ein Plug. (2.94) ist nicht mehr gültig, wenn  $Q_{dis}/Q_{cont} \ll 1$ . In diesem Fall gilt

$$\frac{L}{W} = 1 + \alpha \frac{Q_{dis}}{Q_{cont}} \Theta(Q_{dis} - Q_{cont}) \quad (2.95)$$

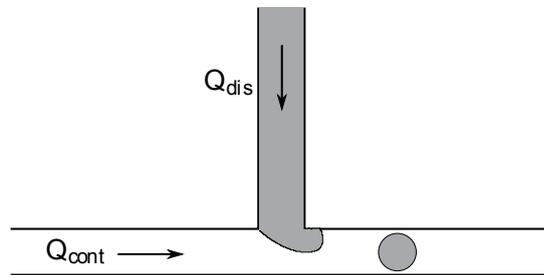


Abbildung 2.9: Schema einer T-Junction

mit  $\Theta$  der Heaviside-Funktion.

Der exakte Ablauf der Formierung eines Droplets in einer T-Junction lässt sich in mehrere Phasen unterteilen:

- In der ersten Phase, fließt die dispersive Phase in den Hauptkanal.
- Daraufhin formiert sich ein Tropfen von ungefähr der Größe des Kanals.
- Falls  $Q_{dis} > Q_{cont}$  elongiert der Droplet entlang des Hauptkanals und löst sich ab.
- Falls  $Q_{dis} < Q_{cont}$  hat der Droplet nicht genügend Zeit für eine Elongation und bricht sofort ab. In diesem Fall ist seine Länge  $L \approx W$

Für  $Q_{dis} > Q_{cont}$  ist die Berechnung etwas komplizierter. Während der Elongation ist das Wachstum des Tropfens proportional zur Flussgeschwindigkeit der dispersiven Phase.

$$v_{wachs} \approx \frac{Q_{dis}}{WZ} \quad (2.96)$$

mit  $Z$  der Tiefe des Kanals. Gleichzeitig wird der Hals mit einer Geschwindigkeit proportional zur Flussgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase zusammengedrückt

$$v_{schrumpf} \approx \frac{Q_{cont}}{WZ} \quad (2.97)$$

Die Zeit, die benötigt wird, um einen Hals der Länge  $d$  bis zum Abriss ( $d = 0$ ) zusammenzudrücken ist

$$\tau_{schrumpf} \approx \frac{d}{v_{schrumpf}} \approx d \frac{WZ}{Q_{cont}} \quad (2.98)$$

Mit  $\alpha = \frac{d}{a}$  wird aus (2.98)

$$\frac{L}{W} \approx 1 + \frac{d}{W} \frac{Q_{dis}}{Q_{cont}} = 1 + \alpha \frac{Q_{dis}}{Q_{cont}} \quad (2.99)$$

Für  $Q_{dis} < Q_{cont}$  ist  $d = 0$  und wir erhalten  $L \approx W$ . Falls  $Q_{dis} > Q_{cont}$  ist  $v_{wachs} > v_{schrumpf}$  und  $\alpha$  ist nicht konstant ( $\alpha = \alpha(d)$ ). Wie weiter unten gezeigt, variiert die Breite des Halses nur sehr langsam und springt auf Null beim Abriss. Dadurch ist  $\tau_{schrumpf}$  etwas kleiner als in (2.97) und  $L/W \approx const$

$$\frac{L}{W} \approx \alpha \Theta(Q_{dis} - Q_{cont}) \quad (2.100)$$

Entsprechend (2.94) sind die Droplets mindestens so groß wie der Kanal breit. Die Frequenz der Abrisse ist konstant  $f_0$  und abhängig von der Größe der erzeugten Droplets.

Die Probleme der TJ sind die niedrige Monodispersität der erzeugten Droplets, die Abhängigkeit von Frequenz und Größe der erzeugten Droplets (es ist nicht möglich Frequenz unabhängig von der Größe einzustellen) und eine vergleichsweise langsame Produktionsrate.

Die Monodispersität von Droplets in T-Junctions kann signifikant durch optimierte Kanalgeometrien und Betriebsbedingungen verbessert werden, wie in dieser Arbeit demonstriert wurde. Ein aktiver Ansatz ist die Konstruktion einer Feedback-Schleife, bei der die Droplets optisch ausgelesen werden, um damit die Flussraten fein einzustellen. [Wan09b] Ein offensichtlicher Ansatz um den Durchsatz zu erhöhen ist die Parallelisierung der Droplet-Produktion mit 128 parallelen T-Junctions. [Nis07]

Hohe Frequenzen bis zu 7.5 kHz lassen sich durch hintereinander schalten von zwei T-Junctions erreichen. [Aba11a]

In Kreuz- und Y-Kanälen (sog. *head-on* Kanäle) lassen sich zwei dispersive Phasen parallel verarbeiten. Diese Kanäle haben ähnliche Eigenschaften wie die herkömmliche T-Junction. [Shu08a] [Shu09b] [Ste09]

Das Einbringen von aktiven Elementen in T-Junctions verbreitert den Parameterbereich, in dem monodisperse Droplets erzeugt werden können. Durch aufblasbare Gaskammern lassen sich die Kanaldimensionen dynamisch einstellen. [Wu09a] [Lin08b] Lokale Erhitzung der Zuläufe einer T-Junction erlaubt es die Oberflächenspannung und die Viskosität des Fluids zu variieren. [Tic09] [Tic04] Setzt man das Reservoir unter Druck, erlauben pneumatische und mechanische Mikroventile einen hohen Grad an Kontrolle über die Dropletgröße. [Chu10] [Lee09c]

Zwei unterschiedliche Paare von Droplets lassen sich erzeugen, indem man zwei T-Junctions an den gegenüberliegenden Wänden des Hauptkanals anbringt. [Zhe04] Dies ist besonders dann sinnvoll, will man zwei Droplets mit unterschiedlichen chemischen Reaktanden fusionieren. In solchen Systemen mit zwei oder mehr T-Junctions treten komplexe nicht-lineare Prozesse, wie Synchronisation, Quasi-Periodizität und Chaos auf. [Bar06b] Auf diese Weise lassen sich synchronisierte Droplet-Paare erzeugen. [Hun06] [Fre08a] [Hon10]

### Flow Focusing Devices (FFD)

In T-Junctions ist die Frequenz mit der Droplets erzeugt werden nicht frei wählbar und abhängig von der Größe der erzeugten Droplets. Des weiteren ist die monodispersität der erzeugten Droplets nicht besonders hoch. Eine bessere Geometrie hinsichtlich dieser Kriterien sind FFDs. [Gui07]

In FFDs durchläuft die Entstehung eines Droplets vier Phasen. Zunächst bildet die

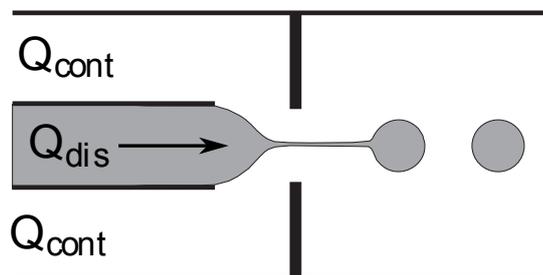


Abbildung 2.10: Schema eines *Flow Focusing Devices*.

dispersive Phase eine Flüssigkeitszunge am Mündungskanal aus. Dadurch stellt es Hindernis für die von oben und unten nach-fließende kontinuierliche Phase und die Zunge wird zusammengedrückt. Dadurch bildet sich ein Flüssigkeitstropfen der mit der dispersiven Phase durch einen lang gezogenen Faden verbunden ist. Sobald der Flüssigkeitsfaden dünn genug ist, wird er instabil, reißt und setzt das Droplet frei.

Es existiert keine einheitliche theoretische Beschreibung für TPF in einer FFD-Geometrie, da diese von einer Vielzahl von Parametern abhängt. Die Anforderungen an FFDs in Herstellung und Betrieb sind um einiges höher als an T-Junctions. Ein FFD braucht mindestens drei Inlets und die Geometrie ist komplexer. Allerdings erlauben FFDs eine viel größere Flexibilität hinsichtlich der Größe der generierten Droplets. Im Besonderen ist es möglich die Frequenz unabhängig vom Durchmesser einzustellen, so ist möglich sehr kleine Droplets bei hoher Frequenz zu erzeugen.

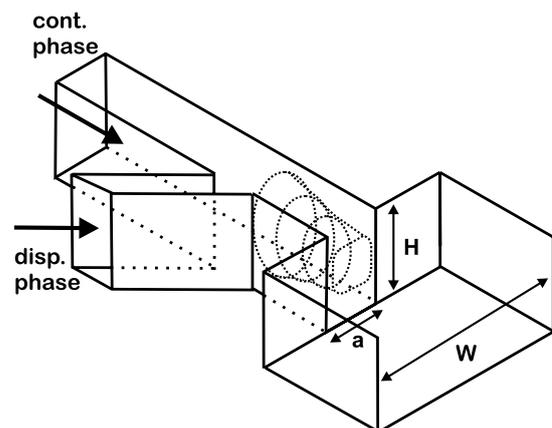
Die Flexibilität der Dropletgröße in FFDs lässt sich durch die selben Techniken erhöhen, die schon bei TJs Anwendung finden. Aufblasbare Kammern mit Gas oder Flüssigkeit können genutzt werden um die Größe der Verengung zu variieren. [Chu10] [Lee09a] [Hsi06] Durch lokales Heizen lässt sich die Viskosität und Oberflächenspannung variieren, wodurch der Droplettdurchmesser unabhängig von der Flussrate variiert werden kann [Tan08a] [Sta09]. Natürlich ist es auch für FFDs möglich eine Feedback-schleife für den Droplettdurchmesser zu konstruieren, [Mil10] beispielsweise mit einem piezoelektronischen Aktuator. [Bra09]

FFDs sind die am häufigste genutzte Geometrie zur *in situ* Produktion von Droplets. Ein Mehraufwand in der Chip-Produktion und -bedienung geht einher mit besseren Eigenschaften bzgl. Monodispersität und erlaubt Frequenzen bis zu 1 kHz.

### Step Emulsification Device

Ein *step emulsification device* (SED) modifiziert die FFD-Geometrie durch einen namensgebenden Absatz im Kanal, der die Dropletterzeugung auslöst. Die beiden Phasen werden an einer T- oder Y-Junction in einem flachen Kanal mit hohem Aspektverhältnis zusammengeführt. Es ist egal ob der Kanal schmal und hoch oder breit und flach ist, wichtig ist ein großer Unterschied zwischen Kanalhöhe- und -breite. Im Hauptkanal entsteht ein „Sandwich“ aus dispersiver und kontinuierlicher Phase. Das hohe Aspektverhältnis stabilisiert das Sandwich und unterdrückt Instabilitäten der Grenzflächen.

SE erlaubt eine höhere Dropletfrequenz durch paralleles Erzeugen von Droplets aus meh-



**Abbildung 2.11:** Schema eines *Step Emulsification Devices*. [Cho08]

rerer Flüssigkeitsströmen am selben geometrischen Absatz. [Sae08] Die hydrodynamische Kopplung beider Inlets erzeugt einen extrem robusten Synchronisationsmechanismus, der es erlaubt Droplet-Paare mit unterschiedlichen Größen, einem fixen Zahlenverhältnis und mehr zu erzeugen. [Cho08]

Die SE ist eine drei-dimensionale Geometrie und benötigt fortgeschrittene Mikrofabrikations-Verfahren für die drei-dimensionale Strukturierung von PDMS oder anderen Materialien. Ebenso stellt das hohe Aspektverhältnis hohe Anforderungen an den Master-Fabrikationsprozess. Die Dropletfrequenz erreicht in SEDs nur einige hundert Herz.

Dennoch bieten SEDs den höchsten Grad an Monodispersität und erlauben gleichzeitig hohe Volumenanteile der dispersiven Phase von bis zu 96% (Schaum). Die Droplet-Produktionsrate lässt sich über zwei Größenordnungen durch die Flussrate variieren, ohne dabei die Dropletgröße zu beeinflussen. [Pri06a]

Eine Kombination aus SED und TJ ist das *edge-based droplet generation device* (EDGE). Die disperse Phase wird hier über einen weiten und sehr flachen, quasi-zwei-dimensionalen Kanal in einen signifikant tieferen Hauptkanal geleitet. Die Geometrie und Benetzbarkeit im flachen Kanal stabilisiert die kontinuierliche Phase senkrecht zur dispersiven Phase im tiefen Kanal. Die kontinuierliche Phase schert dann simultan sehr viele sehr kleine Droplets ab. [vD09] [vD10] Diese Technik ermöglicht besonders hohe Produktionsraten, bei allerdings besonders großen Durchmesserfluktuationen.

## Antrieb

Zur Erzeugung von Drücken (und damit Flussraten) in mikrofluiden Kanälen gibt es zwei Methoden:

1. *Spritzenpumpen* erzeugen einen Flussraten-getriebenen Antrieb
2. *Kapillarpumpen* erzeugen einen Druck-getriebenen Antrieb.

Meistens werden Spritzenpumpen verwendet, da diese in Laboratorien häufig zur Verfügung stehen und einfach zu handhaben sind. Es zeigt sich aber, dass druck-getriebener Fluss deutlich konstantere Flussraten erzeugen kann. [Vot09]

Unter experimentellen Bedingungen wird  $Q = Q_{dis}/Q_{cont}$  bzw.  $P = P_{dis}/P_{cont}$  üblicherweise konstant gehalten. Zwischen den beiden Antriebsmethoden existiert ein entscheidender Unterschied: In Flussraten-getriebenen Systemen ist das Verhältnis der  $Ca$  abhängig von der Viskosität der beiden Phasen ( $Ca_{dis}/Ca_{cont} = \eta_{dis}/\eta_{cont}$ ). In druck-getriebenen Systemen ist die  $Ca$  unabhängig von der Viskosität.

Beide Methoden stellen den Chip in Abhängigkeit von externen, makroskopischen Aufbauten. Idealerweise sollte ein Chip unabhängig von externen Aufbauten sein und den Antrieb der Flüssigkeit direkt auf dem Chip implementieren. Eine Lösung ist das Erzeugen von Droplets mittels Vakuum. [Aba11b] Die Droplets entstehen dabei über Abriss durch Grenzflächeninstabilitäten. Über die Geometrie lässt sich die Frequenz der erzeugten Droplets einstellen.

### Abhängigkeit von der Viskosität

Die Abhängigkeit des Volumens eines Droplets von der Viskosität der beteiligten Phasen ist Gegenstand aktueller Forschung. [Ser07, Nie08a, Gar05, Sta09, Ngu07, Tan08b, Fu09, Seo05b, Ann03] Für niedrige Viskositäten ist das Dropletvolumen  $V_d$  eine Funktion von  $\lambda = \eta_{dis}/\eta_{cont}$ . Für Flüssigkeiten hoher Viskosität scheint genau das Gegenteil der Fall zu sein. [Cho07, Seo05b]

Für Fluide niedriger Viskosität ist  $Ca^\dagger$  das Verhältnis der viskosen Kräfte und der Oberflächenspannung:

$$Ca^\dagger = \frac{1}{\gamma} \eta_{cont} R \approx \frac{1}{\gamma} \eta_{cont} v_{cont} \quad (2.101)$$

Der Droplettdurchmesser  $\phi$  ist dann Abhängig von der  $Ca$ : [Nie08b]

$$\phi \approx f\left(\frac{1}{Ca^\dagger}\right) \quad (2.102)$$

Serra et. al. fanden, dass in TJs der Droplettdurchmesser vom Verhältnis der  $Ca$ s der beiden Phasen abhängig ist: [Ser07]

$$\phi \approx f\left(\frac{Ca_{dis}}{Ca_{cont}}\right) \propto \left(\frac{Ca_{dis}}{Ca_{cont}}\right)^{0,22} \quad (2.103)$$

D.h. je größer  $\lambda$ , desto größer der Droplettdurchmesser. Garstecki et. al. konnten zeigen, dass sich das Skalierungsverhalten (2.99) für Fluide bis  $\eta \leq 100$  mPa nicht nennenswert verändert. [Gar05] Hoch-visköse Fluide verhalten sich nicht mehr entsprechend (2.103) und der Droplettdurchmesser in Abhängigkeit der Viskosität in solchen Fluiden ist größtenteils unverstanden. Es zeigt sich jedoch ein Trend hin zu kleineren Volumina.

## 2.11 Verfahren zur Herstellung von Kanälen in der Mikrofluidik

Üblicherweise werden mikrofluide Chips mittels *soft lithography* (SL) erstellt. Wie bereits erwähnt, ist die Benetzbarkeit der Kanalwände absolut kritisch für die Herstellung von Droplets. Häufig, wie auch in dieser Arbeit, ist die Trägerphase organisch, d.h. die chemische Kompatibilität des Chip-Materials mit diesen Fluiden spielt ebenfalls eine Rolle. Weitere häufig in der Mikroproduktion eingesetzte Verfahren sind das *contact-* und *electron beam lithography*, *isotropic/anisotropic etching* oder *anionic bonding*. Diese Verfahren bieten eine hohe chemische Stabilität und erlauben eine hohe Präzision, sind aber im allgemeinen teuer und benötigen lange Verarbeitungszeiten. In der Forschung ist es sinnvoll den zeitlichen und technischen Aufwand bei der Herstellung von Kanälen gering zu halten um Chips schnell und einfach neuen Anforderungen anzupassen. Daher sind soft-lithographische Techniken das Mittel der Wahl. Eine neue Technik, die auch außerhalb

eines Reinraumes durchgeführt werden kann, ist das direkte Drucken einer Tonermaske, welche anschließend thermisch auf einen Metallmaster abgebildet wird. [Eas09]

Für das Material mikrofluider Kanäle setzt man üblicherweise auf PDMS auf Grund seiner einfach Handhabung, geringen Selbstfluoreszenz und Biokompatibilität. PDMS lässt außerdem in seinen Eigenschaften durch Additive modifizieren, beispielsweise geringeres Streuen von UV-Licht durch Beimengen fluoreszente Farbstoffe. [Sei11].

Die Benetzbarkeit der Kanalwände ist von entscheidender Bedeutung für die Art und Qualität der Emulsion. Daher ist PDMS nicht immer das Mittel der Wahl und seine Oberfläche muss unter Umständen modifiziert werden. Gelegentlich reichen einfache Tricks, wie „vorwärmen“ des Chips mit der kontinuierlichen Phase und einer hohen Konzentration an Surfactant. [Cha08b].

Die Elastizität von PDMS kann ein Problem darstellen, besonders wenn präzise Kanaldimensionen benötigt werden. Außerdem tendieren flache mikrofluide Kanäle dazu unter hohen Drücken zu kollabieren. [Ger06]

Weiterhin sollte ein Chip idealerweise über einen längeren Zeitraum einsatzfähig bleiben. Abhängig von den verwendeten Chemikalien kann der Kanal jedoch anschwellen oder gar sich auflösen oder der Inhalt kann aus dem Kanal hinaus diffundieren. PDMS ist permeabel für einige polare Flüssigkeiten.

Bei besonders kleinen Kanaldimensionen, sehr langsamen Flussraten, langen Lagerzeiten oder bestimmten Chemikalien kommt PDMS nicht mehr in Frage und seine Oberfläche muss modifiziert werden. Ein dünnes Glas-Coating [Aba08b] [Aba08a] erlaubt es, die Benetzbarkeit zu modifizieren und erhöht gleichzeitig die chemische Kompatibilität des Kanals. Die Oberfläche des Glas-Coatings kann anschließend mit SAMs beschichtet werden. [Zha01] Alternativ kann die Benetzbarkeit durch Coatings mit Acrylsäuren [Aba08a], Plasmapolymersation [Bar06a] oder Polyelektrolyten [Bau10] modifiziert werden. Durch coating der Kanalwände lässt sich außerdem dessen Profil abrunden. [Fid10] In Kombination mit einem zweiten Coating ist es möglich die Benetzbarkeit im Kanal lokal zu strukturieren. In den Chip integrierte Sauerstoffkammern (sog. *chemo-masks*) diffundieren ihren Inhalt durch das PDMS und verhindern so lokal das Aushärten des ersten Coatings [Rom10].

Falls Schwellung oder Permeabilität die Anwendung von PDMS verbieten, muss auf alternative Materialien, wie Thiolen-Harze (NOA81 und NOA83H) zurückgegriffen werden [Cyg05] [Bar07c] [Hun08] [Muk07]. Thiolen-Harze eignen sich besonders für Phasen auf Alkan- und Toluol-Basis.

Techniken wie *micromolding* thermoplastischer Polymere oder das direkte Einprägen in PMMA erlaubt besonders harte und widerstandsfähige mikrofluide Strukturen. [Wu09b] [Abg07] [Lee09d] [Hec04] [Mij05]

Diese eignen sich besonders für die Massenfertigung.



# 3 Experimente

## 3.1 Surfactant

Für Bioassays und chemische Reaktionen in wässriger Lösung sind W/O Emulsionen unumgänglich. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt daher auf W/O Emulsionen. Da das System zur Untersuchung biologische Proben *in vitro* vorgesehen ist, muss ein besonderes Augenmerk auf die Biokompatibilität der beteiligten Chemikalien gelegt werden. Als wässrige Phase kam Millipore Water (18  $M\Omega/cm$ ) zum Einsatz. Für die Ölphase wurde gewöhnliches Schmieröl aus der Lebensmittelindustrie (bio-chem Food Tech Oil)  $\eta_{cont} = 57.2 mPa \cdot s$  verwendet. Droplet-Koaleszenz wurde durch Zugabe von 2% w/w *Span80* ( $C_{24}H_{44}O_6$ ) verhindert. Sorbitan monooleate (*Span 80*) wird vielfach in der Lebensmittelindustrie und Pharmazie verwendet und gilt als unbedenklich gegenüber biologischen Systemen. *Span 80* besitzt eine HLB von 4, favorisiert also die hier erwünschten W/O-Emulsionen.

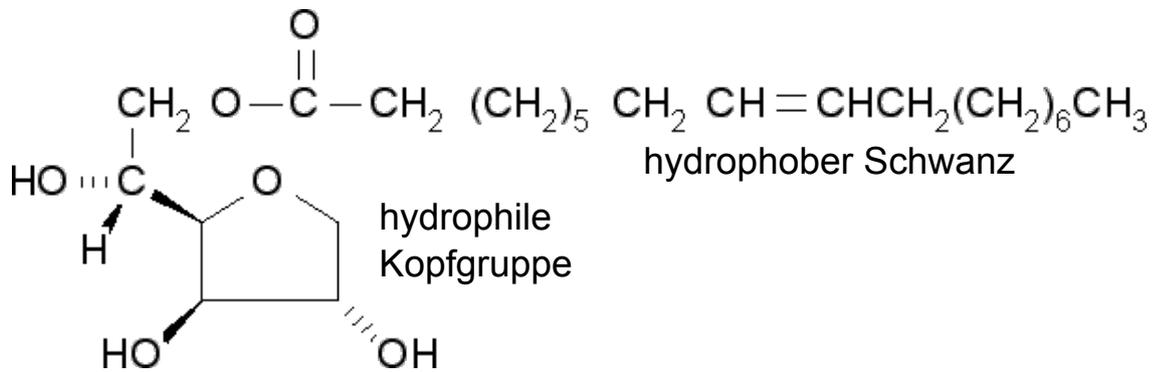


Abbildung 3.1: Molekulare Struktur von *Span80*, bestehend aus hydrophiler Kopfgruppe (Sorbitan) und hydrophoben Schwanz (Ölsäure).

## 3.2 Herstellung der Kanäle

Es gibt viele Materialien, die sich zur Herstellung von mikrofluiden System eignen, üblich sind Glas, Silikone und Polymere. Jedes dieser Materialien besitzt seine Vor- und Nachteile. Die in dieser Arbeit untersuchten Kanäle wurden in Polydimethylsiloxan (PDMS) gegossen. Die Herstellung von Strukturen in PDMS ist schnell und einfach, weshalb es eine beliebte Wahl in der Mikrofluidik ist. Starke organische Lösungsmittel lassen PDMS

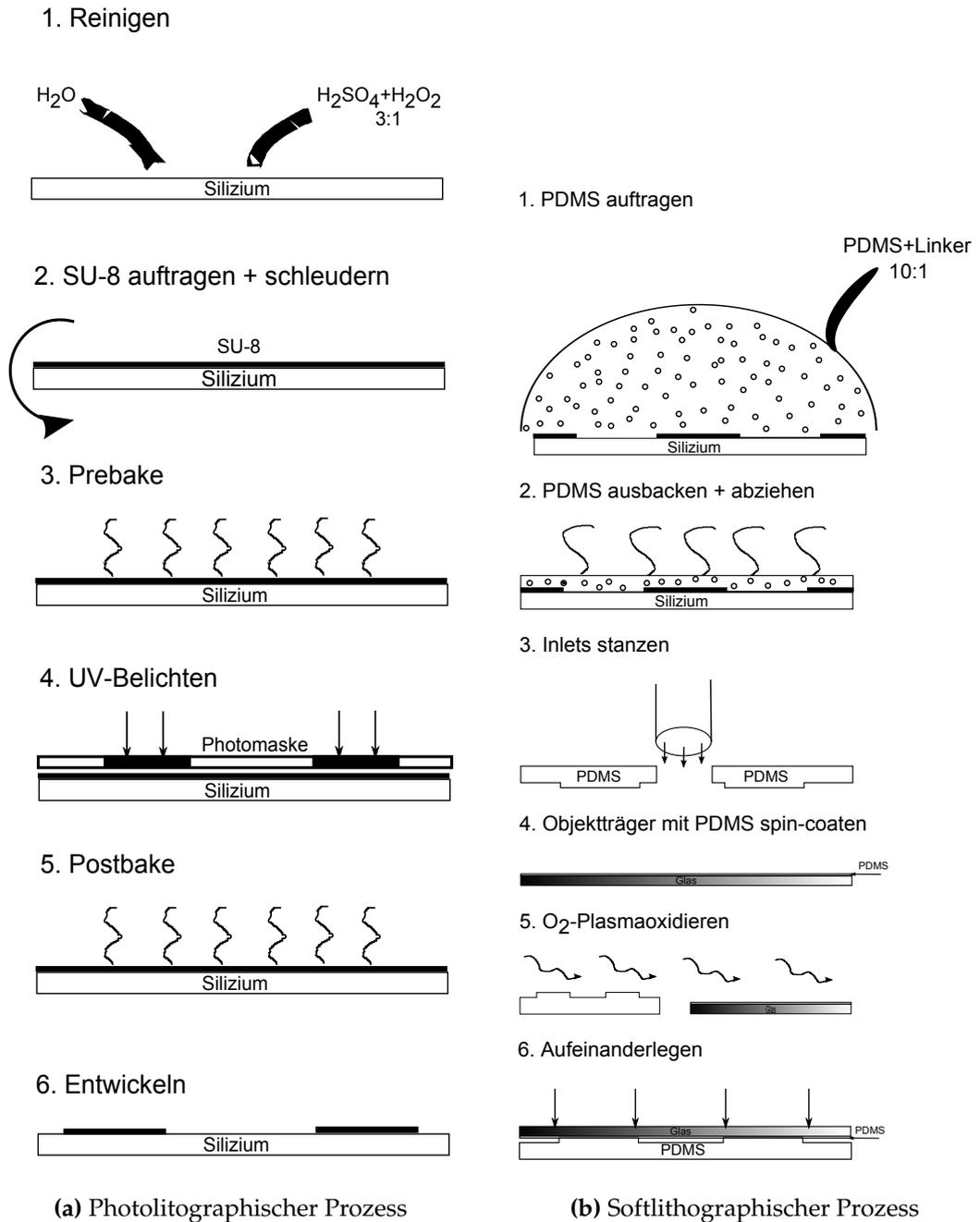


Abbildung 3.2: Herstellungsprozesse

anschwellen [McD00], in diesen Fällen wird auf Materialien mit höherer Resistenz gegen diese Lösungsmittel zurückgegriffen, z.B. Glas [Uta05] und Silikon [Pol02]. Außerdem ist PDMS permeabel gegenüber kleinen Molekülen.

Die Kanäle wurden per Softlithographie von einem Master aus Silizium in das PDMS gedrückt. Dazu wurden zunächst per Photolithographie die Kanalstrukturen von der Maske auf den Wafer übertragen. Die Maske wurde vorher aus einem CAD-Design erstellt. Zunächst wird ein Standard *Si*-Wafer mit Caroscher Säure (Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid 3:1) von  $SiO_2$  und anderem Dreck auf der Oberfläche bereinigt. Nach dem trocknen wird dann SU8 Photolack bei 2250 RPM ( $z \approx 20\mu m$ ) in der Vakuum-Zentrifuge aufgeschleudert. Auf einer Heizplatte wird der Wafer mit SU8-Schicht für 30 Minuten bei  $90^\circ$  vor-gebacken, um den Photolack abzuhärten und Reste der im Photoresist enthaltenen Lösungsmittel zu verdampfen. Anschließend wird der Wafer in die vorgesehene Halterung gelegt. Nach auflegen der Maske, wird der Rahmen fest an die Halterung geschraubt, sodass Maske und Wafer im bestmöglichen Kontakt miteinander stehen (*Kontakt-Photolithographie*). Unter der UV-Lampe wird der Wafer nun 30 Sekunden lang belichtet. Im darauf folgenden Hartbaking wird der Photoresist an den belichteten Stellen endgültig ausgehärtet und anschließend durch vorsichtiges Spülen mit Aceton, Isopropanol und Wasser vom ungehärteten Photoresist befreit. Auf dem Wafer verbleiben lediglich die Strukturen der Maske.

Der so strukturierte Wafer wird nun in eine Petri-Schale gegeben und mit PDMS (Polymer/Linker 10:1) übergossen. Anschließend wird das PDMS im Exsikkator von jedweden Gasresten befreit. Das PDMS wird nun bei ca.  $85^\circ C$  im Ofen für 4 Stunden gebacken. Anschließend kann das ausgehärtete PDMS vorsichtig vom Wafer abgezogen werden. Mit einem Lochstanzer können dann die Inlets an den entsprechenden Stellen aus dem PDMS ausgestochen werden. Zum Schluss wird mit einem Skalpell der Kanal vorsichtig aus dem PDMS herausgeschnitten.

Nun werden herkömmliche Objektträger passend zum Metallhalter zurechtgeschnitten, im Ultraschallbad in Aceton, Isopropanol und Wasser gereinigt und mit  $N_2$  trocken gepustet. Die selbe Prozedur wird für die PDMS-Kanäle wiederholt. Nach gründlicher Reinigung werden nun die Objektträger bei 5000 RPM in der Vakuumzentrifuge mit PDMS gecoatet und kurz auf eine  $100^\circ C$  heiße Heizplatte gelegt, damit das PDMS aushärten kann. Anschließend werden die PDMS-gecoateten Objektträger erneut wie oben beschrieben im Ultraschallbad gereinigt und mit Stickstoff trocken gepustet.

Die Oberflächen der PDMS-Kanäle und Objektträger werden im  $O_2$ -Plasma oxidiert und anschließend aufeinander gelegt. Beim oxidieren entstandene  $Si - OH$ -Gruppen bilden irreversible Bindungen zwischen den Kontakten aus, die Drücken bis zu  $\approx 600kPa$  [Kim09a] genügen. Der fertige Chip wird in eine eigens konstruierte Halterung gegeben und ein PMMA-Block mit Bohrungen für die Inlets versiegelt unter Druck die PMMA/PDMS-Grenzfläche (vgl. Abb. 3.3).

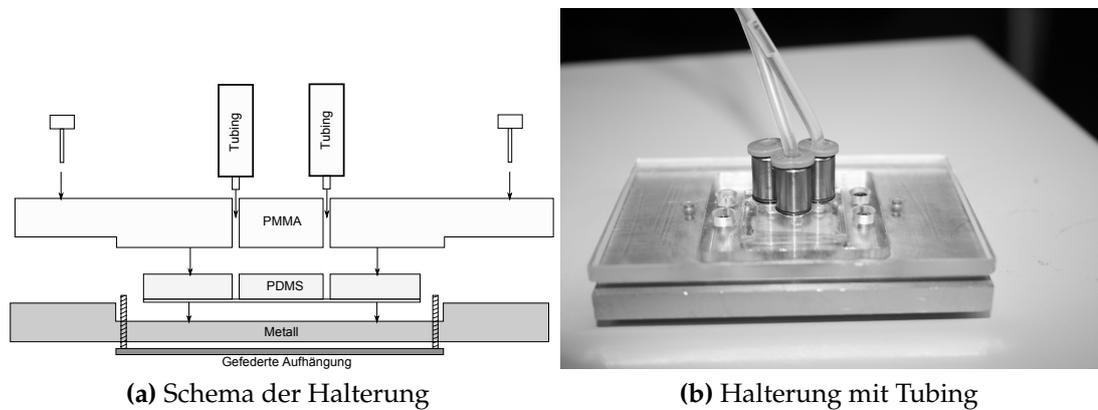


Abbildung 3.3: Links: Schema der Halterung. Rechts: Bild der Halterung.

### 3.3 Experimenteller Aufbau

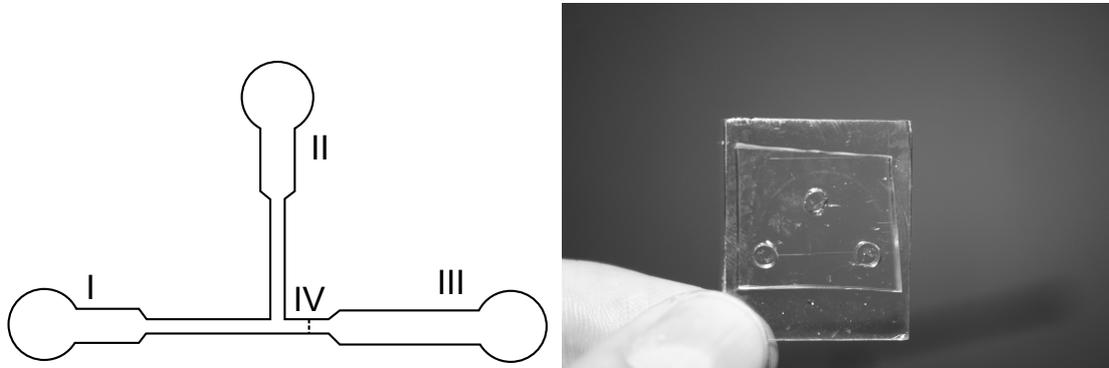
Der TPF wurde mit einem Zeiss Unterlichtmikroskop [FIXME: BILD und Bezeichnung] betrachtet. Bilder und Filme wurden mittels einer hochauflösenden CCD Kamera [FIXME: bezeichnung] und Software [FIXME: Bezeichnung] aufgenommen. Typische Belichtungszeiten lagen zwischen 45 ms und 150 ms, Abhängig von der Flussgeschwindigkeit. Die Flussgeschwindigkeit mit einer Spritzen-pumpe eingestellt. Die verwendeten  $10\mu\text{m}$  Spritzen erlaubten für Flussraten zwischen 5 nl/s und 500 nl/s.

Um die beiden Phasen (Wasser und Öl) optisch voneinander zu unterscheiden, wurde der Wasserphase Tinte hinzugefügt.

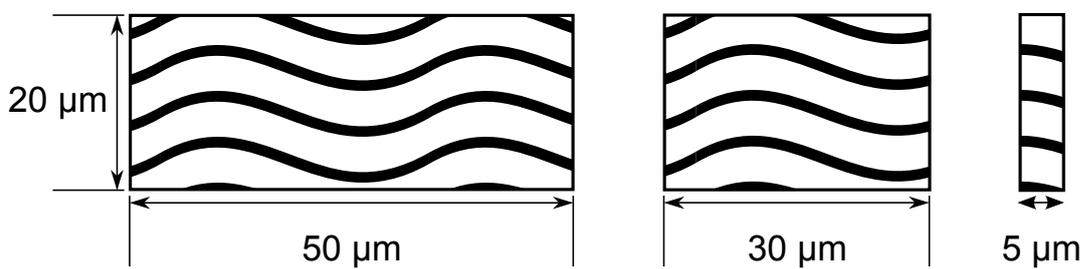
### 3.4 Erzeugung monodisperser Droplets

Droplets wurden in rechtwinkligen T-Junctions erzeugt (vgl. Abb. 3.4a). Alle Kanäle sind  $h = 20\ \mu\text{m}$  tief und 50, 30 und  $5\ \mu\text{m}$  breit. Das bedeutet, wir haben drei Kanäle mit unterschiedlichem Aspektverhältnis (vgl. Abb. 3.5):  $50\ \mu\text{m}$  Aspektverhältnis 2.5:1 (flach),  $30\ \mu\text{m}$  1.5:1 (nahezu quadratisch) und  $5\ \mu\text{m}$  1:4 (hoch).

Die disperse Phase ist Wasser (Millipore). Die kontinuierliche Phase ist Schmieröl (Food Tech Oil). Der kontinuierlichen Phase wurde 2% w/w Surfactant (Span 80, VWR) beigemischt. Die für das System relevanten physikalischen Eigenschaften der Stoffe sind in Tabelle 3.1 gelistet. Die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl beträgt 5 mN/m, durch Zugabe von 2% wt Span80 verringert sie sich zu  $\gamma = 3.2\ \text{mN/m}$ . Die Flussgeschwindigkeit der Spritzen-Pumpe wurde so eingestellt, dass Plugfluss durch squeezing erzeugt wurde.



**Abbildung 3.4:** Links: I: Öl-Inlet II: Wasser-Inlet III: Outlet und Dropletbeobachtungsfeld. Die Kanalbreite ist (5, 30, 50)  $\mu\text{m}$ . Die Verbreiterungen sind (18, 55, 260)  $\mu\text{m}$  breit. Alle Kanäle sind 20  $\mu\text{m}$  hoch. Die Inlets (Kreise) haben einen Durchmesser von 1-2 mm. (nicht maßstabsgetreu) Rechts: PDMS-Chip mit 50  $\mu\text{m}$  Kanalgeometrie.



**Abbildung 3.5:** Querschnitt der drei untersuchten Kanalgeometrien bei IV (maßstabsgetreu).

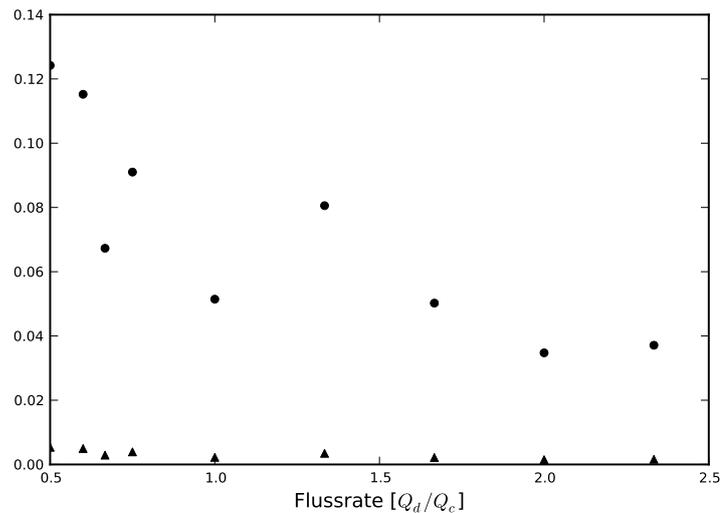
	Dichte ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	Viskosität ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	$\gamma$ ( $10^{-3}$ mN/m)
Wasser	1.00	1.00	72.75
Paraffin-Öl	0.88	57.2	
Span 80	0.986	2000	

**Tabelle 3.1:** Phys. Parameter der verwendeten Stoffe

### 3.4.1 50 $\mu\text{m}$ -Kanal

Mit diesem Wissen konnten die Reynold- und Kapillar-Zahlen der Kanäle ermittelt werden.

Abb. 3.4a zeigt ein nicht maßstabsgetreues Schema des Kanalsystems. Im folgenden werden die entsprechenden Bereiche im Kanal durch die hier definierten römischen Ziffern bezeichnet: Öl- bzw. Wasser-Inlet (I bzw. II), Outlet (III) und Düse (IV). Die Kapillarzahl



**Abbildung 3.6:** Abhängigkeit der Kapillarzahl ( $\circ$ ) und der Reynoldszahl ( $\Delta$ ) von der Flussrate  $Q = Q_d/Q_c$  im 50  $\mu\text{m}$  Kanal.

wurde aus (2.77) ermittelt, wobei  $\eta = \eta_c$  und  $v$  die Geschwindigkeit der Droplets in IV ist. Aus  $v$  lässt sich auch die Reynoldszahl (2.76) zu berechnen. In allen Kanälen ist die Knutsen-Zahl deutlich kleiner als eins ( $Kn \approx \mathcal{O}(10^{-6})$ ), sodass die Kontinuumschypothese für die NSE gültig ist. Der Kontaktwinkel zwischen Wasser und Kanalwand wurde im experimentellen Aufbau vermessen und beträgt  $\theta = 135^\circ$  (hydrophob).

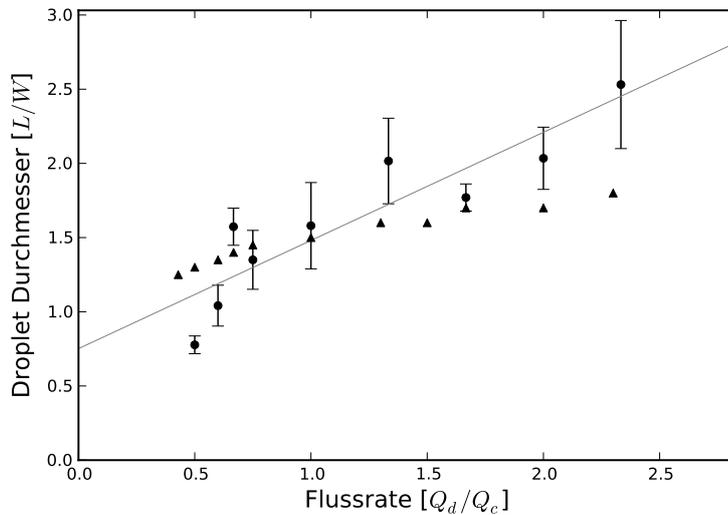
Zur besseren Vergleichbarkeit wird die gemessene Pluglänge auf den Durchmesser eines sphärischen Droplets renormiert. Das Volumen eines Droplets  $V_d$  lässt sich aus (2.70) berechnen, wobei  $L$  die gemessene Länge des Droplets und  $h$  die Höhe des Kanals ist. Zwecks Renormierung:

$$L_s = \left( \frac{6}{\pi} V_d \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{1}{2} h (3L^2 - h^2) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.1)$$

(3.1) ist für den 5  $\mu\text{m}$ -Kanal offensichtlich nicht mehr gültig, da dieser höher als breit ist. Allerdings kann unter der Annahme, dass die Flüssigkeit den kompletten Kanal ausfüllt einfach Höhe und Breite vertauscht werden, ohne dass dies die Richtigkeit von (3.1)

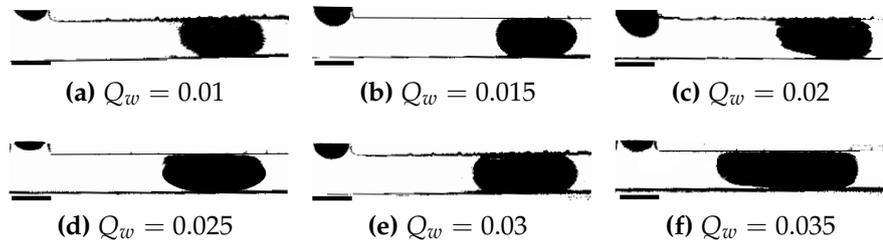
beeinflusst.

Es wurden Flussraten aus  $Q_d \in [0.01, 0.035]$  und  $Q_c \in [0.02, 0.03]$  bei jeweils fixem  $Q_c$ ,  $Q_d$  durchgeführt. Rechts und links dieser Intervalle konnte keine Dropletformierung beobachtet werden. Für  $Q_d \ll Q_c$  dringt die kontinuierliche Phase in den Kanal der dispersiven Phase (II) ein und schiebt diese dabei zurück ins Reservoir. Für  $Q_d \gg Q_c$  ist der Druck der dispersiven Phase groß genug um einen Cofluss zum Outlet (III) hin auszubilden. Für noch größere  $Q_d$  dringt die disperse Phase schließlich auch in den Kanal der kontinuierlichen Phase (I) ein und verdrängt diese. Abb. 3.7 zeigt die Abhän-



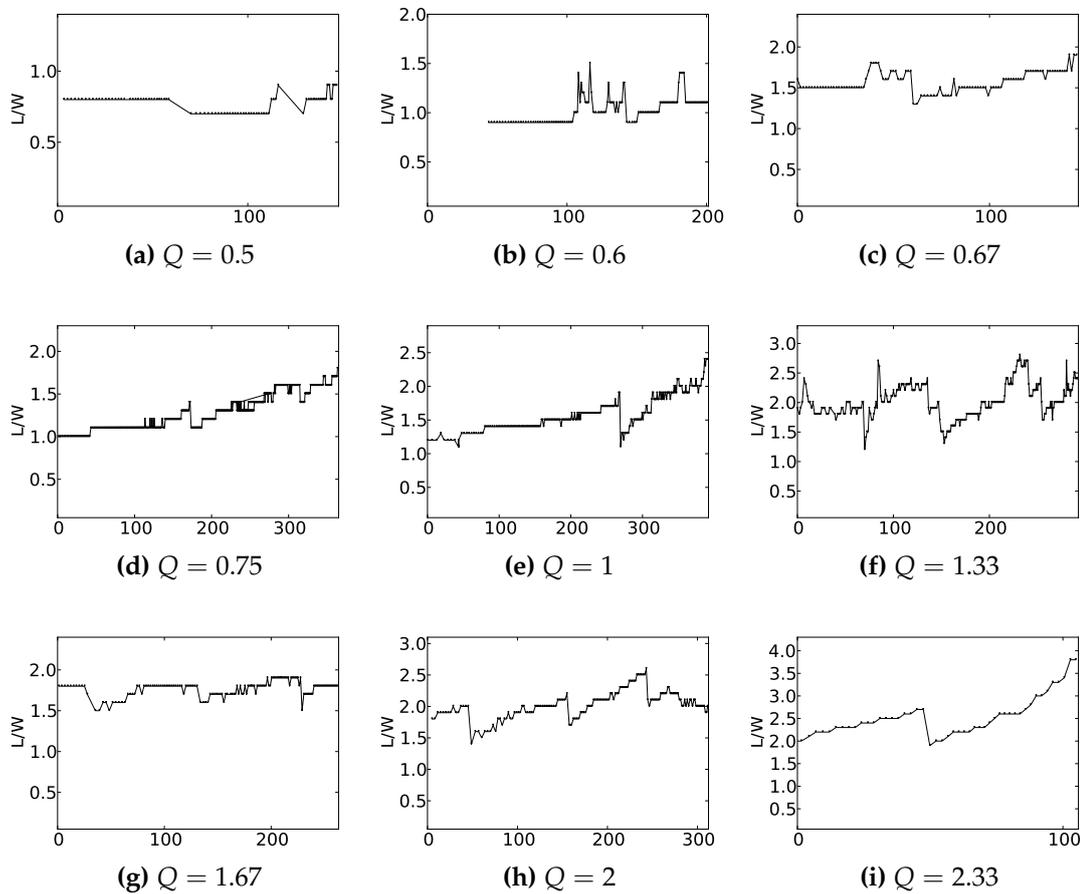
**Abbildung 3.7:** 50  $\mu\text{m}$ -Kanal: Droplettdurchmesser als Funktion der Flussrate  $Q = Q_d/Q_c$  für die Experimente ( $\circ$ ) mit Standardabweichung und Simulation ( $\Delta$ ). Kontaktwinkel für Simulation und Experiment  $135^\circ$ . Die durchgezogene Linie ist der Fit der experimentellen Daten an (2.94).

gigkeit des Droplettdurchmesser für Experiment und Simulation von der dimensionslosen Flussgeschwindigkeit  $Q = Q_d/Q_c$ . Wie sofort zu erkennen nimmt die Dropletlänge mit steigender Flussrate  $Q$  und fallender Kapillarzahl  $Ca$  ab. Allerdings fluktuiert der Droplet-



**Abbildung 3.8:** Der Plugdurchmesser  $L$  wächst mit steigendem  $Q$ . Skala: 50  $\mu\text{m}$

durchmesser stark und weicht z.t. signifikant von den Ergebnissen der Simulation ab. Um



**Abbildung 3.9:** 50  $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuationen des Droplettdurchmessers über die Dauer einer Messung.

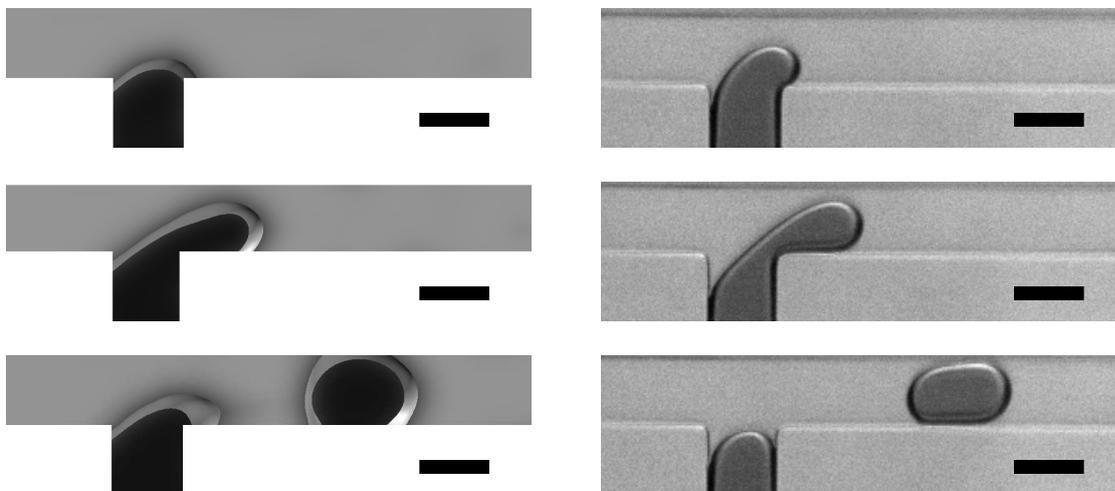
diese Fluktuationen besser zu erfassen wurde der Droplettdurchmesser über die Dauer eines Experiments untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.9 aufgetragen. Der Droplettdurchmesser fluktuiert besonders stark für große  $Q$  (vgl. Abb. 3.9h - 3.9i). Des weiteren vollführt der Droplettdurchmesser asymptotische Sprünge, die z.t. periodischen Charakter haben (Abb. 3.9g - 3.9h). Diese Oszillationen der Dropletgröße haben eine Periode von etwa  $T \approx 100\text{s}$ . Korczyk et. al. führen dieses Verhalten auf grundsätzliche Eigenschaften von pumpen-getriebenen Systemen zurück. [Kor11]. Die Oszillationen sind abhängig von der die Steigung  $a$  des Gewindes auf der Spindel der Pumpe, dem Kolbendurchmesser  $D$  der verwendeten Spritzen und der anliegenden Flussgeschwindigkeit  $Q$ .

$$T = a\pi D^2 / 4Q \quad (3.2)$$

Die Oszillationen des Droplettdurchmessers können bis zu 25% vom Mittelwert abweichen, was die Messtreue von  $L$  signifikant kompromittiert. Besonders für Spritzen mit großem Kolbendurchmesser sind unrealistische Messzeiten nötig um die Oszillationen zu erfassen, beispielsweise ist die Periode für 10 ml Spritzen ( $D = 15.6\text{mm}$ ) bei einer Flussrate  $Q = 0.1\mu\text{m}/\text{s}$  bereits  $T \approx 3d$ . Messreihen kürzer als  $T$  geben eine zu kleine Standardabweichung und einen falschen Mittelwert, während Messungen länger als  $T$  den Mittelwert besser erfassen, aber auch die STD größer ausfällt. Dies erklärt z.T. die großen Fehlerbalken in Abb. 3.7.

Für Flussgeschwindigkeiten  $Q < 1$  sind die Fluktuationen sichtbar kleiner (vgl. Abb. 3.9c und Abb. 3.9d - 3.9a). Es muss jedoch erwähnt werden, dass die üblichen Messzeiten von 100 bis 300 Sekunden keinesfalls ausreichen um das oszillatorische Verhalten von  $Q$  vollständig zu erfassen und qualitative Aussagen schwer fallen. Hier ist schlicht eine längere Messdauer nötig.

Um einen Vergleich zu schaffen wurde ein vereinfachtes Modell von Abb.3.4a in COMSOL 3.5 modelliert (im wesentlichen Sektion IV) und der zwei Phasenfluss mit den Parametern des Experiments simuliert. Abb. 3.7 zeigt eine gute Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment für Werte in der Mitte des  $Q$ -Intervalls, fern von den Cofluss-Instabilitäten. Besonders an den Rändern des Messintervalls kommt es zu Abweichungen zwischen Experiment und Simulation, das chaotische Verhalten des TPF in diesem Regime kann von der Simulation nicht erfasst werden. In Abb. 3.10 finden sich

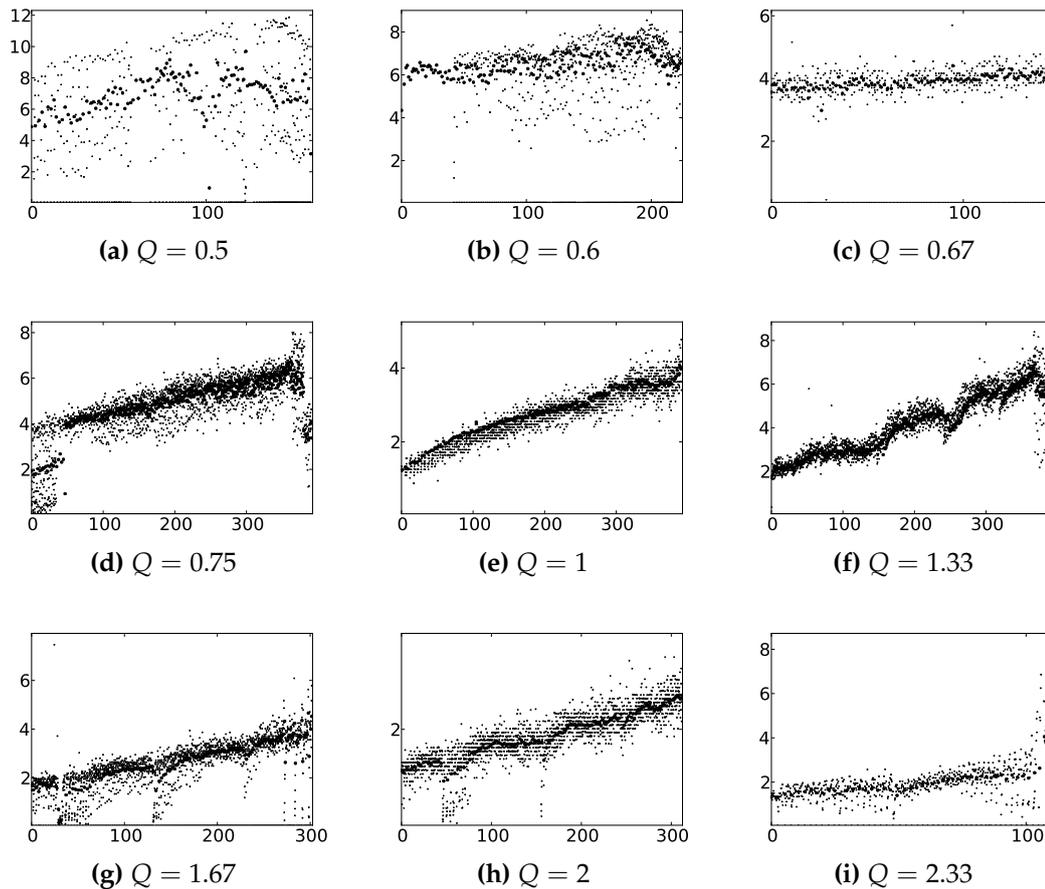


**Abbildung 3.10:** Vergleich zwischen Simulation (links) und Experiment (rechts).  $Q_c = 0.03\mu\text{l}/\text{s}$ ,  $Q_d = 0.015\mu\text{l}/\text{s}$ . Zeitlicher Abstand zwischen den Bildern ist 1.25 s, das korrespondiert mit 0.75, 1.0, 1.25 in der Simulation. Skala:  $50\mu\text{m}$

einige Schnappschüsse der Plugbildung in der Simulation und im Experiment. Sowohl die Form der Droplets und das Zeitintervall zwischen den einzelnen Bildern in Abb. 3.10 sind vergleichbar. Der Plug deformiert vor seinem Abriss und erlaubt der kontinuier-

lichen Phase in den Kanal der dispersiven Phase einzudringen. Es ist diese Dynamik der Kontaktlinie die maßgeblich an der Formierung von Plugs und Droplets beteiligt ist. [Chr02].

In Abb. 3.11 ist die mittlere Geschwindigkeit eines Droplets während es IV durchläuft



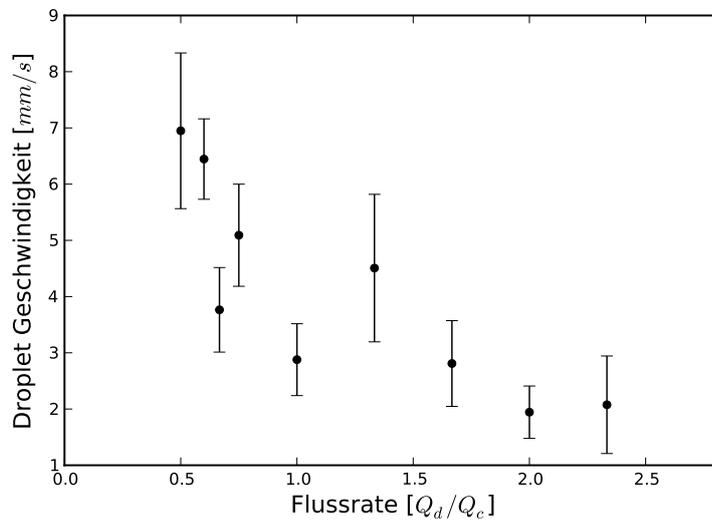
**Abbildung 3.11:** 50  $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuation der Geschwindigkeit der Droplets in Region IV über die Dauer einer Messung. **x-Achse:** Zeit in Sekunden. **y-Achse:** Geschwindigkeit in mm/s.

aufgetragen. Nachdem das Droplet IV passiert hatte, wurde die Messung für das ihn folgende wiederholt. So ergibt sich die mittlere Geschwindigkeit der Droplets über die Dauer der Messung.

Es ist sofort ersichtlich, dass die mittlere Dropletgeschwindigkeit linear mit der Dauer der Messung ansteigt. Dies wird klar, erinnert man sich an die Washburn-Gleichung. Gemäß (2.78) setzt sich der Druckabfall im Kanal aus zwei Komponenten zusammen: Reibungsdruck, proportional zur Kontaktlänge des Plugs mit den Kanalwänden und

Kapillardruck, proportional zur Anzahl der Kontaktflächen zwischen den beteiligten Phasen. Im Verlauf der Messung füllt sich der Kanal mit mehr und mehr Plugs, d.h. das Volumenverhältnis kippt zu Gunsten von Wasser. Da die Viskosität von Wasser hier nur 1/65 der kontinuierlichen Phase beträgt, fällt der Reibungsdruck im Kanal und die Droplets beschleunigen im Laufe der Messung.

Gleichzeitig nimmt der Kapillardruck im Laufe der Messung stetig zu, da nach (2.91) jede Kontaktfläche einen Widerstand bietet und sich mehr und mehr Droplets (d.h. Kontaktflächen) im Kanal sammeln. Das dieser dem oben beschriebenen entgegengesetzter Effekt nicht zum tragen kommt, verdeutlicht den Unterschied zwischen Reibungs- und Kapillarkräften um ein bis zwei Größenordnungen ( $Ca \approx 0.07$ , siehe auch Abb. 3.6). In



**Abbildung 3.12:** 50  $\mu\text{m}$  Kanal: Mittlere Geschwindigkeit der Droplets während sie IV durchlaufen in Abhängigkeit zu  $Q = Q_d/Q_c$ .

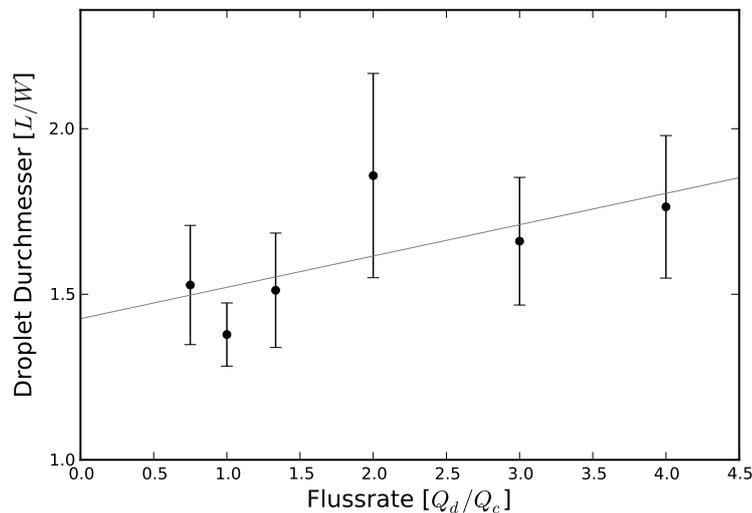
Abb. 3.12 ist der Mittelwert der Pluggeschwindigkeit über die Messdauer in Abhängigkeit der Flussgeschwindigkeit  $Q$  aufgetragen. Die mittlere Geschwindigkeit der Plugs im Kanal ist antiproportional zu ihrer Größe. Durch die Ausführungen w.o. ist das nun leicht einzusehen: Gemäß (2.78) nimmt die Reibung für größere Droplets zu und damit ihre Geschwindigkeit ab.

Von diesem generellen Verhalten zeigen sich jedoch einige signifikante Abweichungen. Für kleine Flussraten  $Q$  nimmt die Pluggeschwindigkeit über die Messung fast gar nicht zu (vgl. 3.11a - 3.11c). Der Grund für dieses Verhalten ist unbekannt. Auffällig ist das zunehmend chaotische Verhalten der Pluggeschwindigkeit je näher  $Q$  dem Coflow-Regime kommt. Die Zacken in 3.11f sind vermutlich auf Schwankungen im Druckgradienten durch Luftblasen, Schmutz o.ä. zurückzuführen. Das asymptotische Verhalten am Ende der Messreihe in einigen Bildern ist auf das Abstellen der Pumpe zurückzuführen.

Mit Hilfe von (2.101) lässt sich die Oberflächenspannung verifizieren.

$$\gamma = \frac{\eta_{cont} \cdot v}{Ca} = \frac{57.2 \text{ mPa s} \cdot 4.05 \text{ mm/s}}{7.24 \cdot 10^{-2}} = 3.2 \text{ mN/m} \quad (3.3)$$

was exakt dem Literaturwert entspricht [Xu06].

3.4.2 30  $\mu\text{m}$ -Kanal

**Abbildung 3.13:** 30  $\mu\text{m}$ -Kanal: Mittlerer Droplettdurchmesser als Funktion der Flussrate  $Q = Q_d/Q_c$  mit Standardabweichung. Die durchgezogene Linie ist der Fit der Daten an (2.94).

Das Experiment wurde in Kanälen mit 30  $\mu\text{m}$  Kanalbreite wiederholt. Erneut wurden die Parameter ( $Q_w, Q_o$ ) variiert, bis der Plugfluss zusammenbrach.

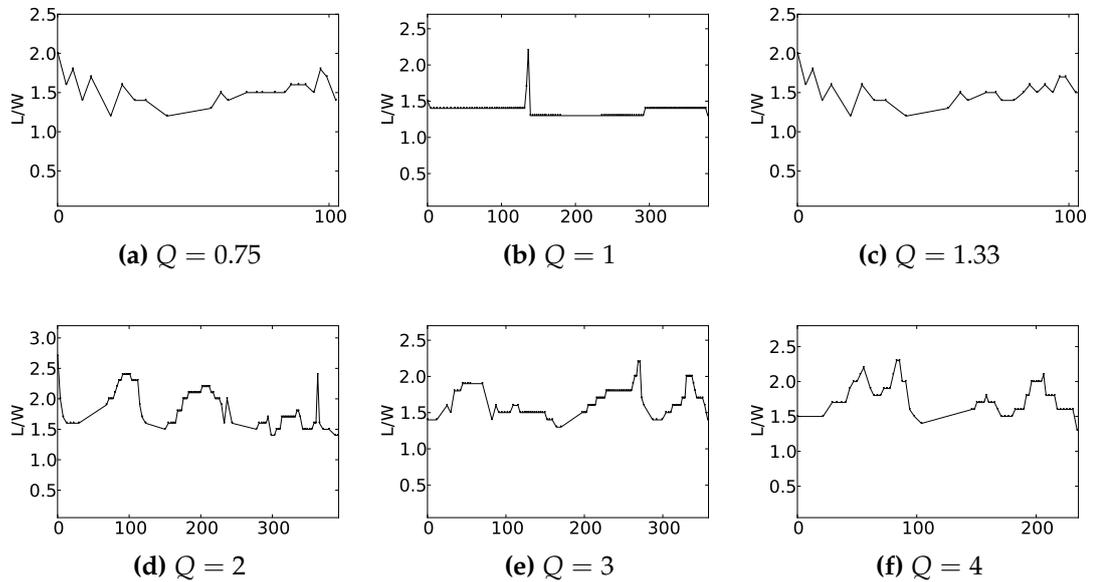
Eine Simulation auf so kleinen Kanalgeometrien konnte nicht zur Konvergenz geführt werden, weswegen für den 30 und den 5  $\mu\text{m}$ -Kanal keine Simulations-Daten vorliegen.

In Abb. 3.14 ist die Flussrate  $Q$  gegen den mittleren Plugdurchmesser aufgetragen. Der Plugfluss war auch für sehr große Flussraten  $Q > 4.0$  noch stabil. Der Effekt von  $Q$  auf die Pluglänge  $L$  ist etwa zehn mal geringer als im 50  $\mu\text{m}$  Kanal, ist aber noch immer in guter Übereinstimmung mit (2.94) ( $\alpha = 0.073$ ). Die Fluktuationen des Plugdurchmessers sind deutlich kleiner als im 50  $\mu\text{m}$  Kanal.

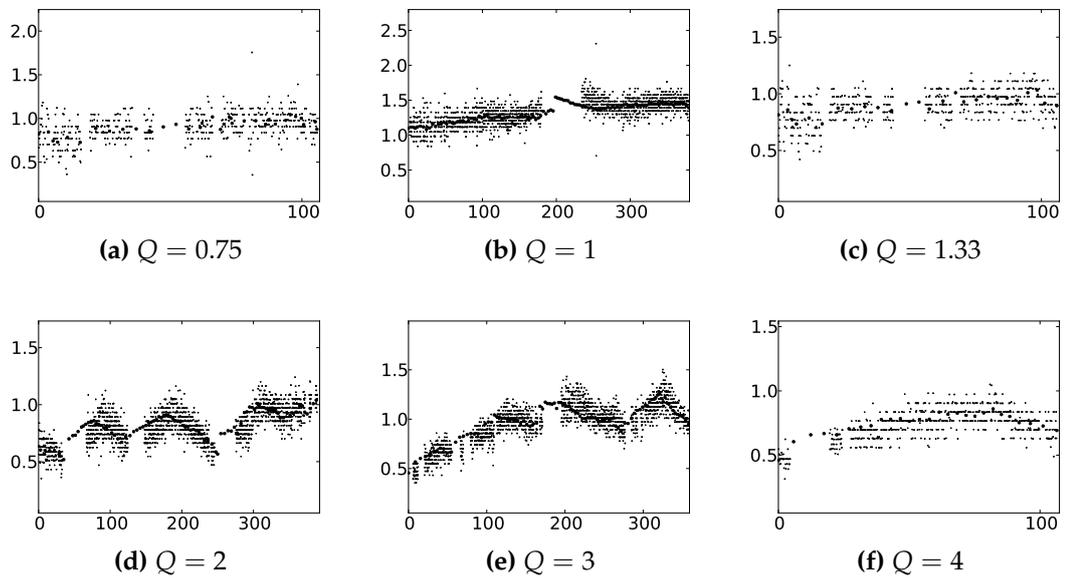
Betrachten wir dazu die Stabilität des Durchmessers über den Verlauf einer Messung (3.14). Der Plugdurchmesser ist deutlich stabiler über die Zeit, für  $Q = 1$  (3.14b) sind die generierten Plugs nahezu vollständig monodispers. Naturgemäß wachsen die Unregelmäßigkeiten im Plugfluss mit steigendem  $Q$ . Auch im 30  $\mu\text{m}$  Kanal lassen sich die durch die Pumpe verursachten Oszillationen ausmachen.

Besonders deutlich wird der Effekt der Pumpe auf die Geschwindigkeit des Plugfluss. Abb. 3.15d und 3.15e zeigen sehr deutlich das typische Sägezahnmuster.

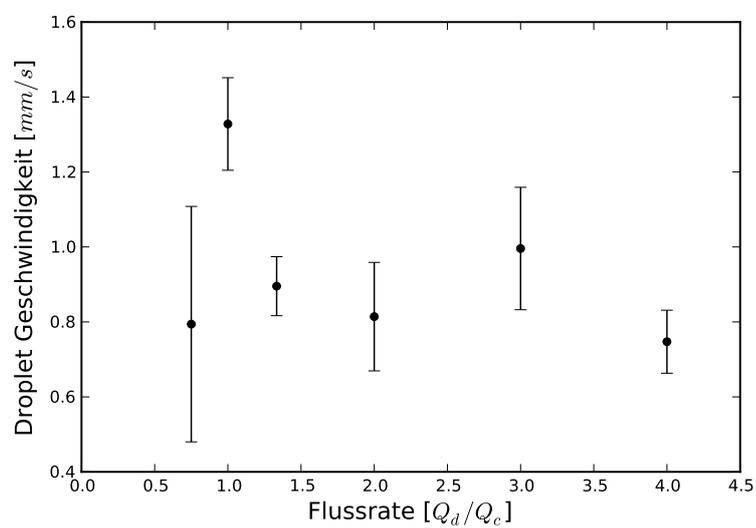
Die mittlere Pluggeschwindigkeit über  $Q$  ist in Abb. 3.16 aufgetragen. Ein Vergleich mit 3.12 zeigt, dass die mittlere Pluggeschwindigkeit im 30  $\mu\text{m}$ -Kanal nur rund 1/5 der Pluggeschwindigkeit in 50  $\mu\text{m}$  Kanälen beträgt.



**Abbildung 3.14:** 30  $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuationen des Droplettdurchmessers über die Dauer einer Messung. **x-Achse:** Zeit in Sekunden.

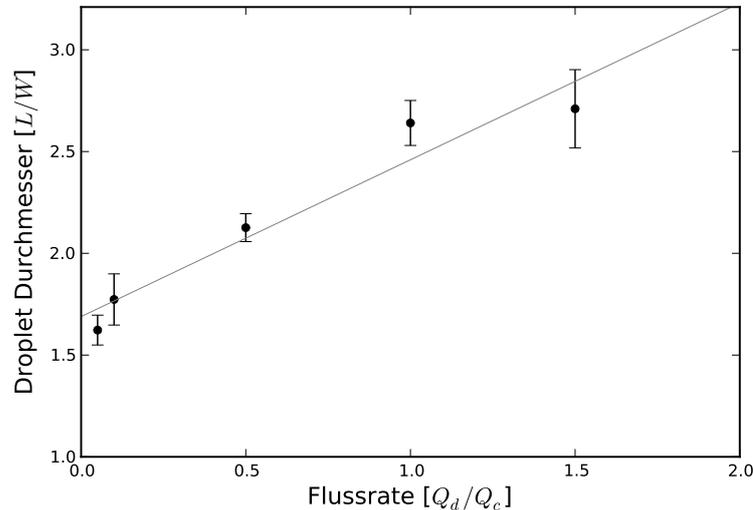


**Abbildung 3.15:** 30  $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuation der Geschwindigkeit der Droplets in Region IV über die Dauer einer Messung. **x-Achse:** Zeit in Sekunden. **y-Achse:** Geschwindigkeit in mm/s.



**Abbildung 3.16:** 30  $\mu m$ -Kanal: Mittlere Dropletgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Flussrate  $Q$ .

### 3.4.3 5 $\mu\text{m}$ -Kanal



**Abbildung 3.17:** 5  $\mu\text{m}$ -Kanal: Mittlerer Droplettdurchmesser als Funktion der Flussrate  $Q = Q_d/Q_c$  mit Standardabweichung. Die durchgezogene Linie ist der Fit der Daten an (2.94)

Der 5  $\mu\text{m}$  Kanal zeigt in etwa die selbe Abhängigkeit des Plugdurchmessers von der Flussgeschwindigkeit  $Q$ , wie der 50  $\mu\text{m}$  Kanal. ( $\alpha = 0.7705$ ) (vgl. Abb. 3.17). Die Fluktuationen der Länge sind im Vergleich zu den anderen Kanälen winzig, wie auch Abb. 3.19 bestätigt.

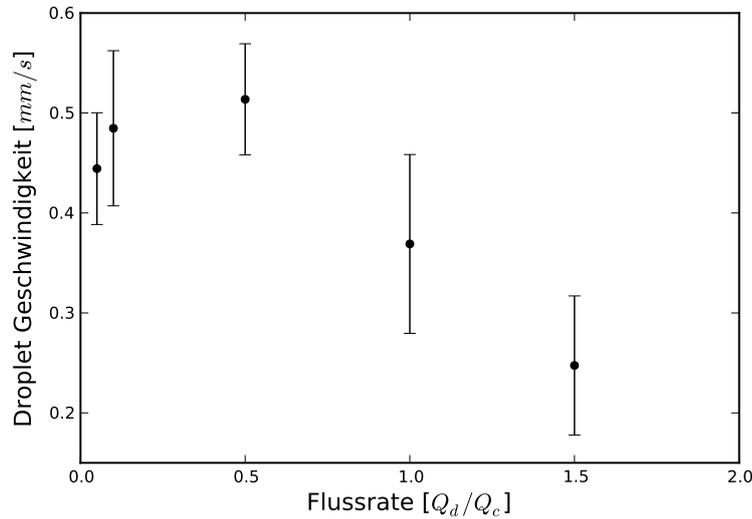
Abb. 3.21a zeigt die Droplets des selben Experiments in Sektion III des Kanals. Flussgeschwindigkeit und Droplettdurchmesser nehmen von oben nach unten ab. Die Droplets formen regelmäßige Droplets im Kanal, sobald sie kleiner sind als die Hälfte der Kanalbreite. Dieses wohl-definierte Packen von Droplets ist besonders für trockene<sup>1</sup> Anwendungen interessant.

Abb. 3.21b zeigt die Ausbildung von permanenten Bindungen zwischen den amphiphilen Molekülen des Surfactants auf den Oberflächen von Droplets. Diese Bindungen sind stabil genug, um den im Kanal auftretenden Scherkräften zu widerstehen und es bilden sich Molekül-artige Vernetzungen zwischen einzelnen Droplets. Abb. 3.18 zeigt, dass die Geschwindigkeit der Plugs im 5  $\mu\text{m}$  Kanal von der gleichen Größenordnung wie im 30  $\mu\text{m}$  Kanal sind, allerdings zeigt sich die inverse Abhängigkeit der Pluggeschwindigkeit von der Flussrate deutlich stärker.

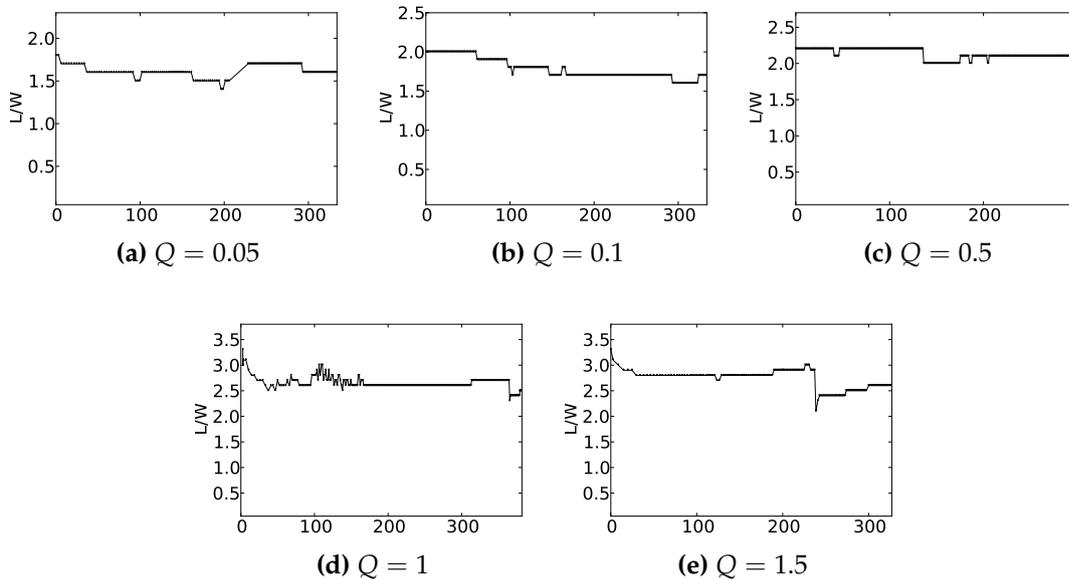
Ebenso wie die Durchmesserfluktuationen sind die Geschwindigkeitsfluktuationen im 5  $\mu\text{m}$  sehr gering (vgl. Abb. 3.18). Die Pluggeschwindigkeit ist allerdings sehr stark von der

<sup>1</sup> geringer Volumenanteil der kontinuierlichen Phase im Kanal

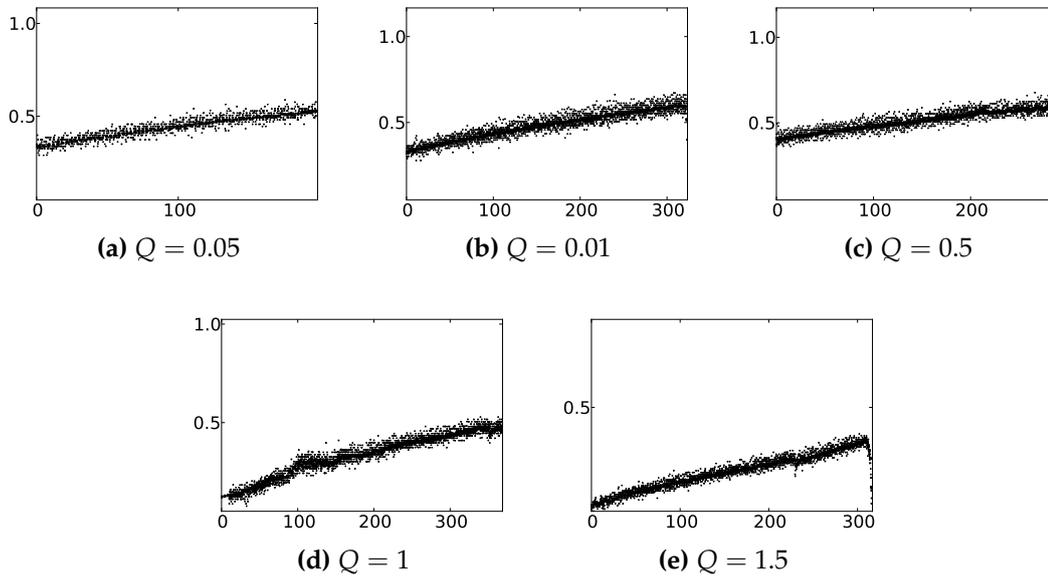
Messdauer abhängig. In Abb. 3.19e ist die Pluggeschwindigkeit am Ende der Messung rund sieben mal so groß wie zu Beginn der Messung.



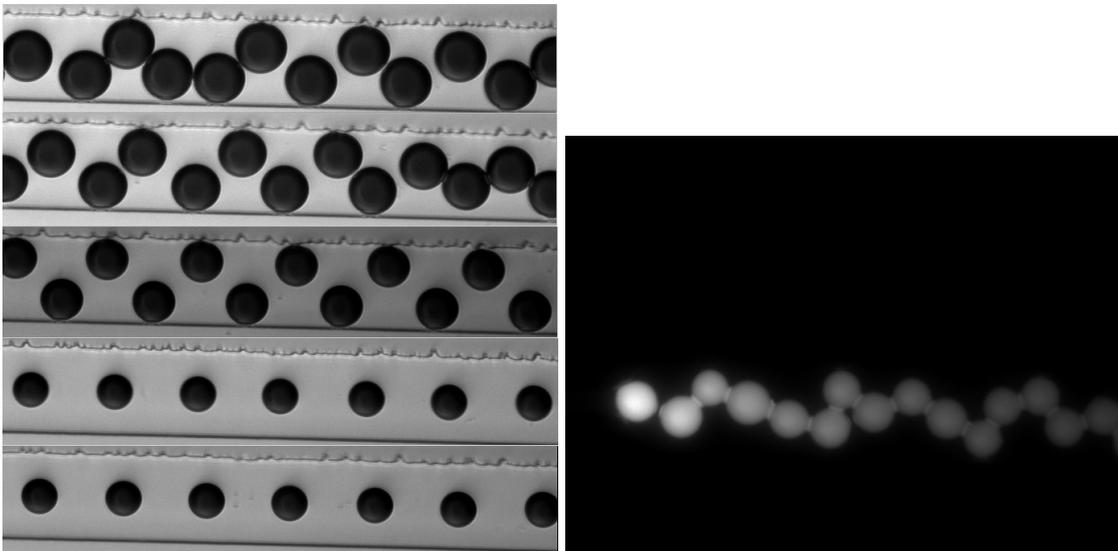
**Abbildung 3.18:** 5  $\mu\text{m}$ -Kanal: Mittlere Dropletgeschwindigkeit als Funktion der Flussrate  $Q = Q_d/Q_c$  mit Standardabweichung.



**Abbildung 3.19:** 5  $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuationen des Dropletdurchmessers über die Dauer einer Messung. x-Achse: Zeit in Sekunden.



**Abbildung 3.20:**  $5\ \mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuationen des Dropletgeschwindigkeit in Region IV über die Dauer einer Messung. *x*-Achse: Zeit in Sekunden. *y*-Achse: Geschwindigkeit in mm/s.



(a) Der  $5\ \mu\text{m}$ -Kanal erzeugt besonders regelmäßige Droplets. Im Bild nimmt die Flussgeschwindigkeit  $Q$  von oben nach unten ab.

(b) Im  $5\ \mu\text{m}$ -Kanal bildet der Surfactant stabile Verbindungen zwischen einzelnen Droplets aus. Die Droplets können zu „Molekülen“ verschmelzen.

## 3.4.4 Zusammenfassung

Breite	$\frac{Q_{max}}{Q_{min}}$	$L/W$	$\Sigma L/W$	$\bar{V}$ (pL)	$\Sigma V$	$\bar{v}$ (mm/s)
50 $\mu m$	1.83	1.63	0.20	386.9	167.1	4.05
30 $\mu m$	3.25	1.62	0.19	64.82	25.81	0.93
5 $\mu m$	1.45	2.18	0.11	0.77	0.12	0.41

Breite	$\Sigma v$	$\bar{C}a$	$\bar{R}e$	$\alpha$	$f$ (1/s)	$\gamma$ (mN/m)
50 $\mu m$	0.87	7.24 $\times 10^{-2}$	3.18 $\times 10^{-3}$	0.73	0.75	3.2
30 $\mu m$	0.15	1.66 $\times 10^{-2}$	4.29 $\times 10^{-4}$	0.09	0.26	3.2
5 $\mu m$	0.07	7.36 $\times 10^{-3}$	3.17 $\times 10^{-5}$	0.7	0.67	3.2

**Tabelle 3.2:** Übersicht über die ermittelten physikalischen Parameter der drei Kanalgeometrien.

Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse.

(2.94) ist unabhängig von der Kanalbreite  $L$ , daher sollten alle drei vermessenen Geometrien ähnliche Ergebnisse liefern. Der 30  $\mu m$ -Kanal zeigt mit  $\alpha = 0,07$  jedoch eine erstaunlich geringe Abhängigkeit des Plugdurchmessers von der Flussgeschwindigkeit  $Q$ , entsprechend ist das  $Q$ -Intervall in dem Plugfluss beobachtet werden konnte ungewöhnlich breit. Auch die Frequenz  $f$  mit der Droplets erzeugt werden ist vergleichsweise niedrig. Warum der 30  $\mu m$  Kanal dieses abweichende Verhalten zeigt ist unbekannt. 50  $\mu m$ - und 5  $\mu m$ -Kanal stimmen in  $\alpha$  und  $f$  überein, was belegt, dass beide Kanäle in der Tat (2.94) folgen. Allerdings sind die Droplets im 5  $\mu m$ -Kanal rund 1,3 mal größer als im 50  $\mu m$ -Kanal, bei gleichzeitig halber Varianz. Es zeigt sich, dass dieses Verhalten auf das große Aspektverhältnis (1:4) des 5  $\mu m$ -Kanals zurückzuführen ist. Kanäle mit hohem Aspektverhältnis erlauben der dispersiven Phase eine größere Penetrationstiefe in den Hauptkanal, bevor es zum Abriss des Droplets kommt. In Folge ist das Volumen der generierten Droplets in T-Junctions mit hohem Aspektverhältnis größer [Gla12].

## 3.4.5 Verkapselung

Ein interessantes Einsatzgebiet von TPF ist das Ausnutzen der Kontaktfläche zur Verkapselung einer dritten Phase. Diese dritte Phase kann dabei von beliebiger Natur sein, ein Kristall, ein weiteres Fluid oder auch ein organisches Molekül bis hin zu einem Organismus. Dabei muss diese dritte Phase neutral gegenüber der Kontaktflächendynamik der ersten beiden Phasen auftreten. Man kann daher Droplets als mikroskopische Reagenzgläser auffassen, in denen chemische und physikalische Reaktionen in winzigen

Probenvolumen stattfinden können.

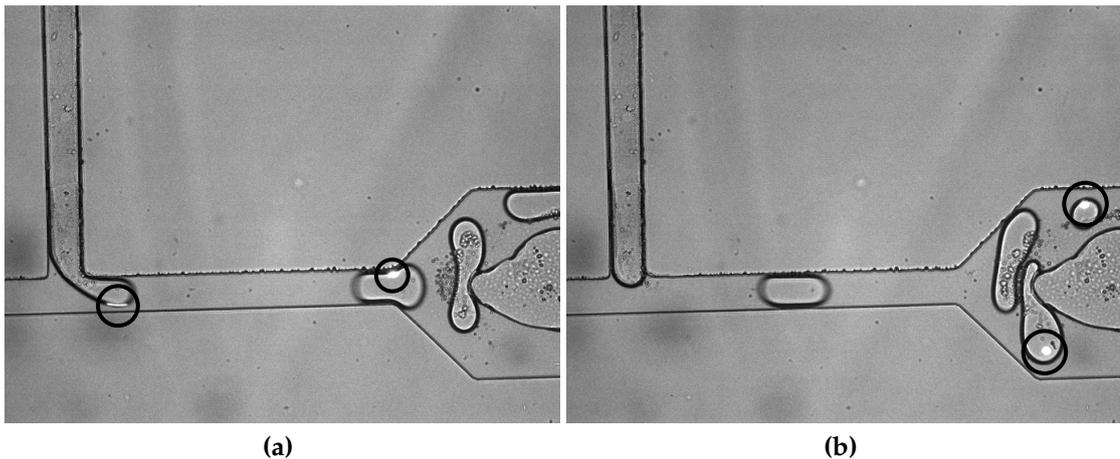
Am denkbar einfachsten ist die Zugabe eines Probenvolumens direkt in das Reservoir der kontinuierliche Phase. Die Verkapselung direkt aus Lösung hat jedoch ein wesentliches Problem: Sie ist vollständig zufällig und genügt einer Poisson-Verteilung:

$$P(k) = \lambda^k e^{-\lambda} / k! \quad (3.4)$$

mit  $\lambda$  der mittleren Zahl von Partikeln pro Droplet und  $P(k)$  der Wahrscheinlichkeit das  $k$  Partikel im Droplet eingeschlossen wurden. Das bedeutet, die maximale Wahrscheinlichkeit für  $k = 1$  Partikel pro Droplet beträgt  $P(k = 1) \approx 37\%$ , für die unwahrscheinliche Situation das  $\lambda = 1$ . Selbst wenn 10% aller Droplets zwei oder mehr Partikel tragen, sind nur 15.6% aller Droplets einfach besetzt.

Um diese Fähigkeit unseres Systems zu demonstrieren, wurde ein „proof-of-concept“ Experiment durchgeführt. Dazu wurden fluoreszenzmarkierte Nanopartikel in großer Konzentration dem Wasserreservoir hinzugefügt und das Experiment wie üblich durchgeführt.

Es zeigte sich (vgl. 3.21), dass kein einziger Nanopartikel je die Kontaktfläche durchbrach



**Abbildung 3.21:** Die fluoreszierenden Nanopartikel verbleiben in der wässrigen Phase, sogar bei lokal großen Scherkräften.

und in die Ölphase übertrat. In einigen Stellen im Kanal waren die fluoreszenten Partikel großen Kräften ausgesetzt, insb. während der Dropletproduktion. Dort schlugen die Partikel gegen die Kontaktfläche, die sie wie eine harte Wand abprallen ließ. Die Emulsion ist für diese Nanopartikel offensichtlich vollständig stabil und dicht.

Wie oben bereits vorausgesagt, sind die meisten Droplets tatsächlich leer und einige wenige doppelt oder mehrfach besetzt. Ist ein großes Totvolumen nicht wünschenswert, oder falls die Anwendung eine exakte Menge Probe voraussetzt, muss über alternative Strategien der Zuführung der Probe nachgedacht werden.

Eine Möglichkeit ist das direkte Aufbringen der Probe auf dem Objektträger unmittelbar nach der  $O_2$ -Oxidierung und vor dem zusammenlegen des Chips. Eine weitere Möglichkeit ist das Ausnutzen der Permeabilität von PDMS für kleine Moleküle. Dabei diffundiert die Probe einfach von außen durch das PDMS in den Kanal. Dies nimmt üblicherweise einige Zeit in Anspruch und ist natürlich auf hinreichend kleine Moleküle beschränkt.

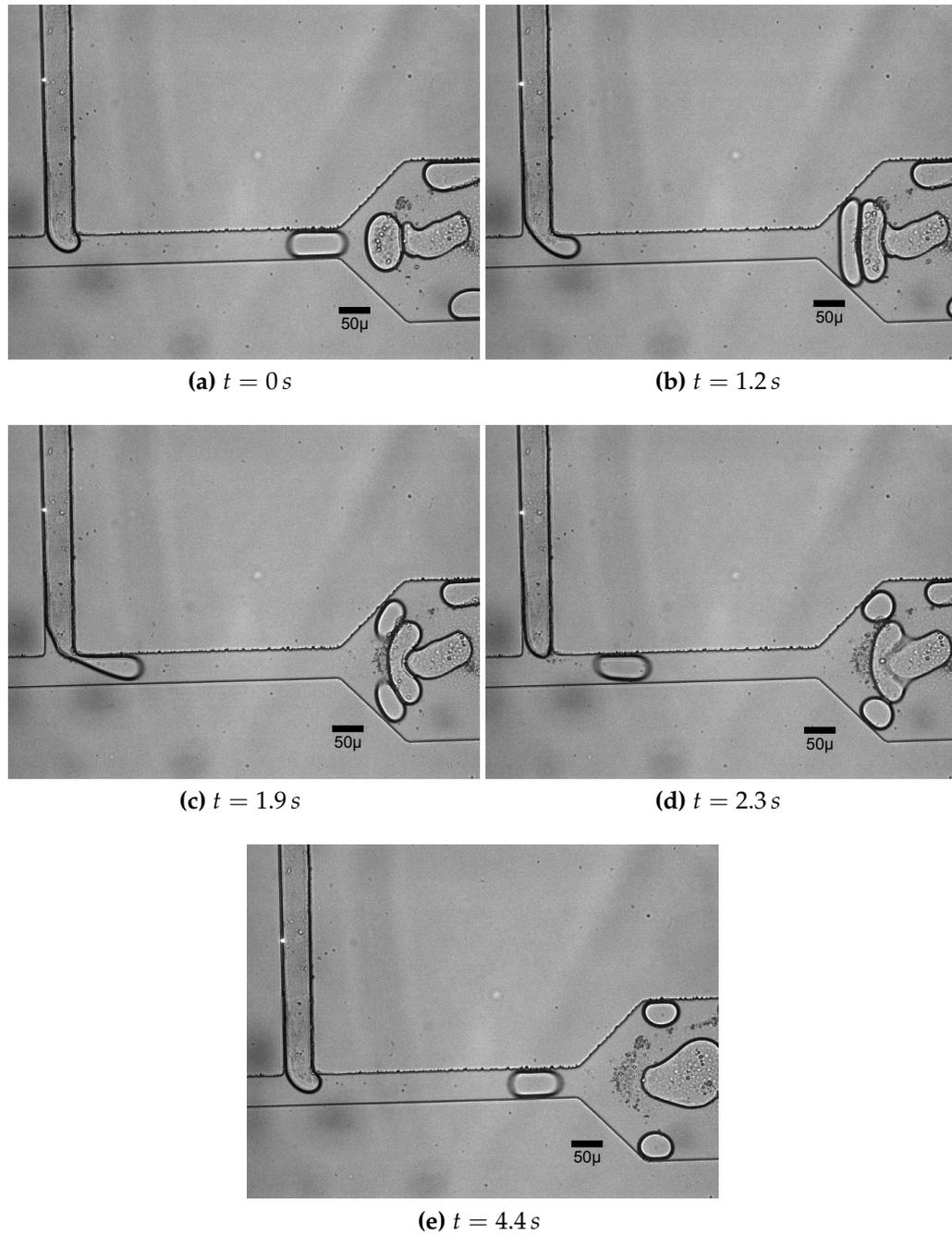
### 3.4.6 Teilen und Verschmelzen

Das Verschmelzen und Teilen von Droplets wird üblicherweise gezielt über entsprechende Kanalgeometrien forciert, kann aber auch schon durch Verzerrungen im Flussfeld auftreten, wie in Abb. 3.22 gezeigt. Bei der Konstruktion der Kanäle muss das Flussfeld entlang des gesamten Kanals berücksichtigt werden, um unbeabsichtigtes Teilen und Verschmelzen von Droplets zu vermeiden.

### 3.4.7 Probleme

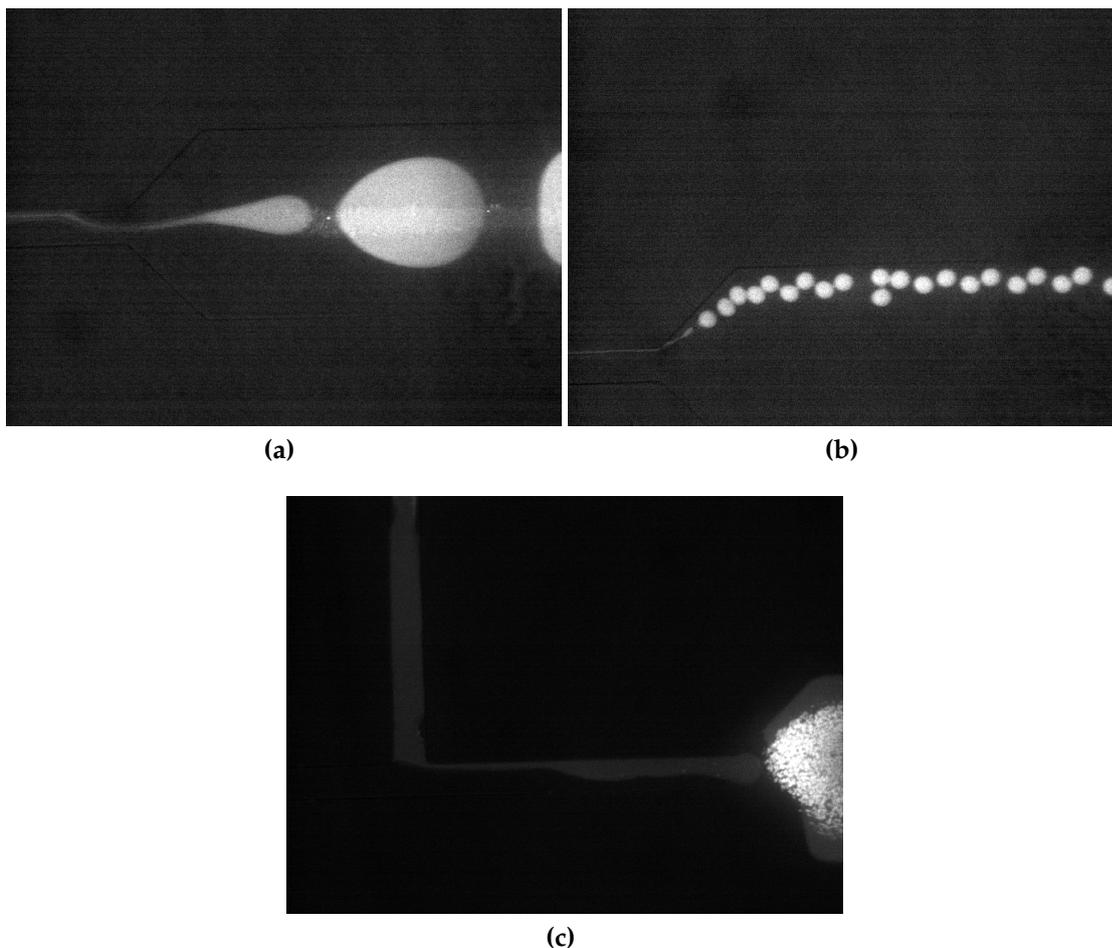
Wie oben bereits erwähnt, ist es für verwertbare Ergebnisse unabdingbar Luftblasen (und andere Gase) aus dem System fernzuhalten. Gas ist komprimierbar und hat daher nichtlineare Effekte auf den Fluidfluss und die Bildung von Droplets. In Verbindung mit Gasblasen wurde im Kanal u.a. ein „ruckeln“ in der Fortbewegung der fluiden Phasen beobachtet. Das Herausdrücken einer Gasblase aus dem System wurde meist mit einem explosionsartigen Anstieg der Fluidgeschwindigkeit beantwortet. Gasblasen stellen folglich einen signifikanten hydrodynamischen Widerstand. Des Weiteren besitzen kleine Gasblasen die unerfreuliche Eigenschaft sich an Verengungen oder anderen funktionellen Geometrien festzusetzen. Die daraus resultierenden Veränderungen im Druckgradienten beeinflussen natürlich genauso die Genauigkeit des mikrofluiden Systems und nicht selten ruiniert das ein Experiment oder eine Geometrie.

Die Art der in einem mikrofluiden System produzierbaren Emulsionen ist in erster Linie vom Kontaktwinkel  $\theta$  der Fluide mit der Kanaloberfläche abhängig. Hydrophile ( $\theta < 90^\circ$ ) Kanäle produzieren Öl-in-Wasser Emulsionen, während hydrophobe Kanäle Wasser-in-Öl Emulsionen generieren. Plasmaoxidierung wird häufig eingesetzt um zwei PDMS-Schichten miteinander kovalent zu verlinken, um so die für mikrofluidische Systeme notwendigen Dichten zu erreichen. Eine hydrophile Oberfläche ist ein unausweichlicher Nebeneffekt der  $O_2$ -Plasmabehandlung. Das stellt natürlich ein Problem bei der Erzeugung von W/O-Emulsionen dar. Dieser Effekt ist allerdings nicht von Dauer und nach ein paar Stunden nimmt das PDMS wieder seinen ursprünglichen hydrophoben Charakter an. Verwendet man das System bevor dieser Prozess abgeschlossen ist, kommt es zu den in Abb. 3.23 gezeigten Komplikationen. Der gezeigte Kanal ist zwar nicht mehr hydrophil genug um O/W-Emulsionen zu stabilisieren, aber ausreichend hydrophil um das Wasser entlang seiner Oberfläche zu ziehen. Das stabilisiert die Kontaktfläche gegenüber der Ölphase und es bildet sich kein Plug mehr aus. Stattdessen fließt das



**Abbildung 3.22:** Das Verschmelzen und Teilen von Droplets ist eine grundlegende Operation.

Wasser an der Kanalwand entlang nach III. Der Wasserfluss dringt zunächst in III ein und es entsteht ein *Filament*. Kapillare Instabilitäten führen dann zum Abriss der Droplets. Über Variation der Flussrate lässt sich die Größe der Droplets einstellen (vgl. Abb. 3.23a und 3.23b). Dieser Vorgang wird als *Jetting* bezeichnet. Für hinreichend kleine Flussraten bildet sich kein Filament aus und der Droplet entsteht stattdessen direkt an der Düse. Dieses *Dripping* ist in Abb. 3.23c gezeigt. In den gezeigten Bildern unterscheidet sich die T-Junction funktionell nicht von einem FFD. Ebenso wie Luftblasen ist natürlich auch

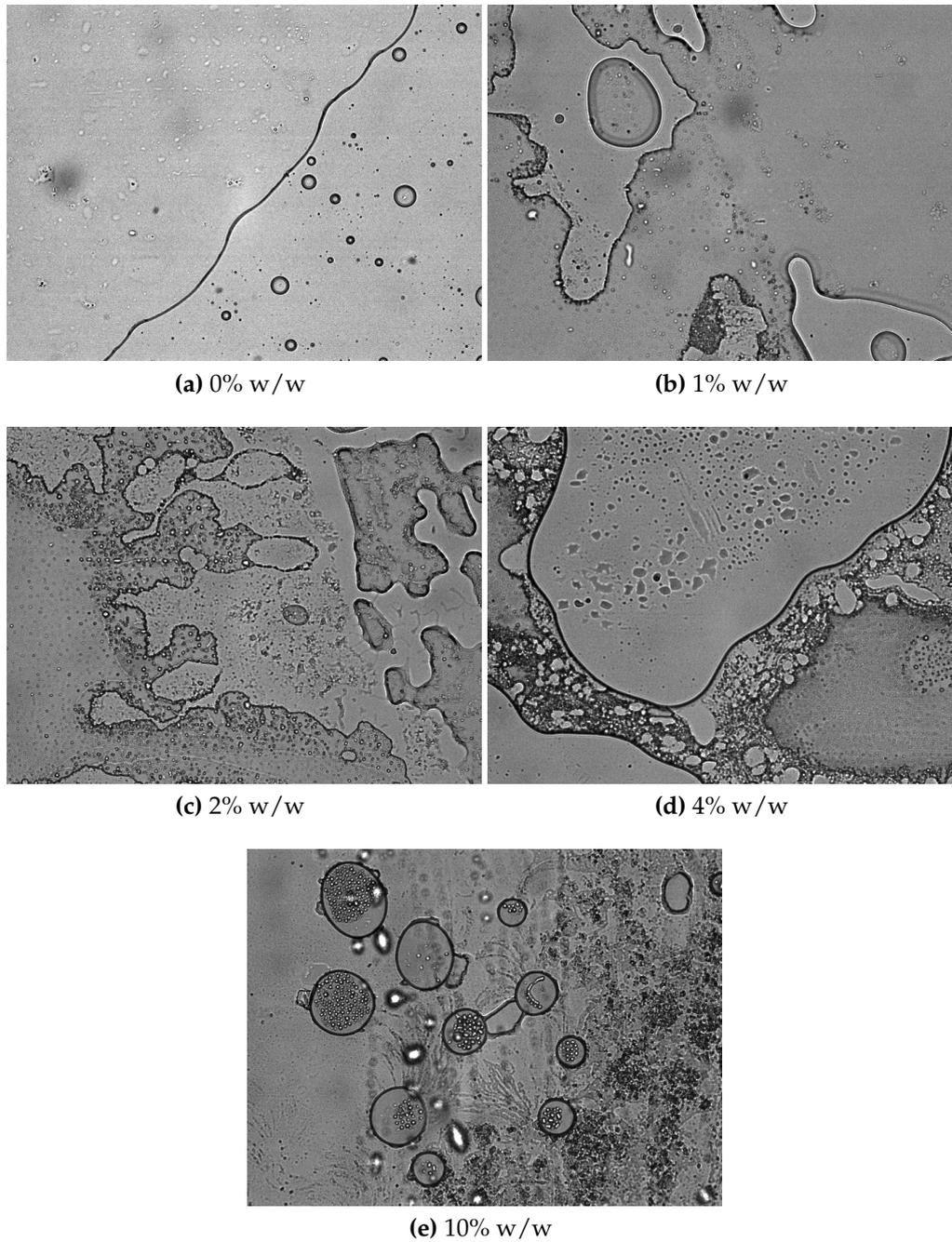


**Abbildung 3.23:** *Jetting* (a,b) und *Dripping* (c) in einem unvollständig hydrophoben Kanal.

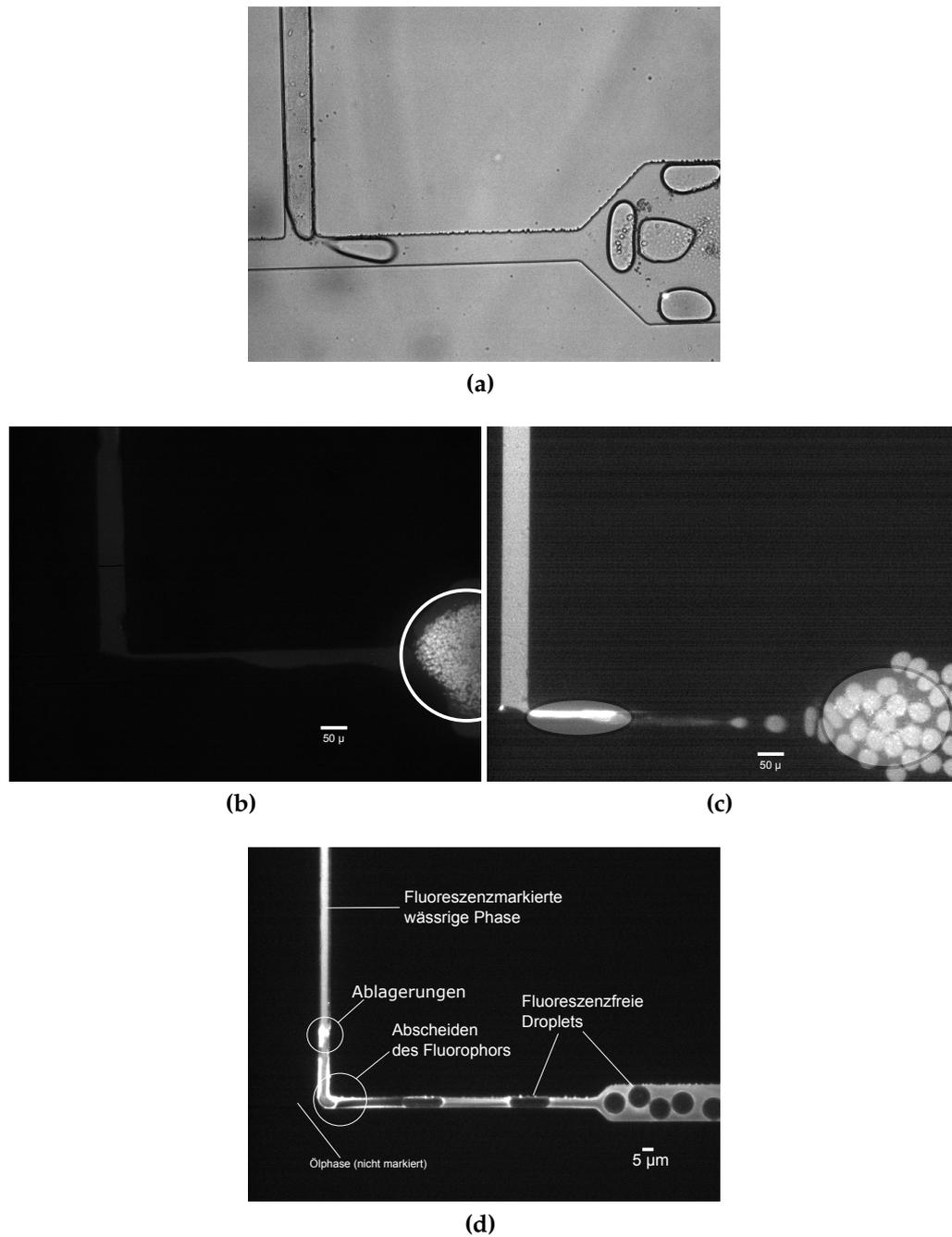
Dreck, d.h. Festkörperpartikel aus dem System fernzuhalten. Dies ist einfacher gesagt als getan, da selbst bei perfekter Filtrierung der beteiligten Phasen Dreck im System verbleibt, bzw. in situ generiert wird. Um dies zu verstehen, ist es nötig sich die Funktionsweise des Emulgators zu vergegenwärtigen. Wie in 2.6 erklärt, setzen sich die amphiphilen Moleküle des Emulgators an die Grenzfläche der beiden Phasen. Überschreitet die Konzentration

des Emulgators die CMC, kommt es zur spontanen Ausbildung von Mizellen. Welche Auswirkungen dies auf die Homogenität der TPF-Phasen hat, ist in Abb. 3.24 gezeigt. Mit zunehmender Surfactants-Konzentration steigt die Zahl der Mizellen in der Emulsion, bei einer Konzentration von 4% w/w hat sich bereits eine Art „Emulgator-Schaum“ gebildet. Zur Mizellenbildung kommt es an den Kontaktflächen der Phasen, in unserem Experiment also dort wo die Droplets entstehen. Der entstehende Schaum ist üblicherweise sehr weich und wird weggespült. An der Düse und an der Verbreiterung kann dieser Schaum jedoch „sedimentieren“. Diese Sedimente scheinen aber keinen erkennbaren Effekt auf den Druckgradienten im Kanal zu haben, zumindest nicht über die Länge eines Experimentes. Der Grad der Sedimentation ist auch nicht von Experiment zu Experiment gleich, sondern variiert stark; in einigen Experimenten blieb der Kanal vollständig sedimentfrei. Bei starker Sedimentierung kann es allerdings dazu kommen, daß das Sediment Droplets einzufängt, was wiederum zu lokalen Störungen im Flussfeld führt. In Verbindungen mit anderen Stoffen kann dieser Schaum jedoch eine harte Konsistenz annehmen und den Kanal regelrecht verkleben. In Abb. 3.25 wurde statt der üblichen Tinte Fluoreszin als Kontrastmittel der dispersiven Phase beigemischt. Schon nach wenigen Minuten zeigten sich massive Ablagerungen, besonders an der Düse in III und IV. Diese Ablagerungen verengen den Kanal und kompromittieren die Messergebnisse. Die Verwendung von Fluoreszin als Kontrastmittel verbietet sich damit.

Im 5  $\mu\text{m}$ -Kanal trat in diesem Zusammenhang ein interessantes Phänomen auf: Während der Bildung eines Plugs „reinigete“ sich dieses vom Kontrastmittel, indem es die fluoreszierenden Moleküle über die Kontaktfläche in die Ölphase ausschied. Der Vorgang ist in Abb. 3.25d gezeigt.



**Abbildung 3.24:** Öl und Wasserphase bei einer Surfactant-Konzentration von (0, 1, 2, 4, 10) % w/w. Alle Experimente wurden bei einer Konzentration von 2% w/w durchgeführt.



**Abbildung 3.25:** a) Ein Droplet wird vom Sediment „eingefangen“ und verzerrt das Flussfeld für das nachfolgende Droplet. b) und c) Span80 bildet mit Fluoreszin einen festen Schaum, der sich an den Kanalwänden ablagert. d) In sehr kleinen Kanalgeometrien kann der Fluoreszenzfarbstoff aus der dispersiven Phase ausgeschieden werden.

### 3.5 Ergebnis

Es wurden erfolgreich Emulsionen in Kanälen von  $50\ \mu\text{m}$ ,  $30\ \mu\text{m}$  und  $5\ \mu\text{m}$  Breite erzeugt. Das Verhalten gemäß (2.94) konnte sowohl in allen drei Kanälen als auch in der Simulation nachgewiesen werden. Das Kriterium der Monodispersität der erzeugten Droplets wurde teilweise erfüllt. Es zeigte sich, dass kleine Kanäle regelmäßige Droplets ( $W < 5\ \mu\text{m}$ ) erzeugen. In großen Kanälen ( $W \geq 50\ \mu\text{m}$ ) besteht diesbezüglich noch Nachbesserungsbedarf. Offensichtlich sind die Oberflächenkräfte in Systemen dieser Größe nicht mehr ausreichend um eine monodisperse Verteilung zu garantieren. Druckgetriebene Antriebssysteme erzeugen einen gleichmäßigeren Fluss als die in dieser Arbeit verwendeten flussratengetriebenen Systeme und bieten dadurch bessere Voraussetzungen für einen monodispersen Dropletfluss. Der Umstieg von zweidimensionalen auf komplexe dreidimensionale Mikrostrukturen gibt nicht nur Zugriff auf Kanalgeometrien mit besseren Eigenschaften hinsichtlich Monodispersität und Kontrolle der erzeugten Droplets, sondern erlaubt auch den Bau von Mikropumpen und weiteren fluidischen Bauteilen. Dies ist allerdings mit einem signifikanten Mehraufwand bei der Produktion der Mikrochips verbunden.

Das Verkapseln von simplen fluoreszenzmarkierten Nanopartikeln konnte vollzogen werden, die Droplets erwiesen sich als vollständig dicht und stabil. Für das Einbringen der Probe in das System erwies sich simple Injektion in das System als ineffizient. Hier müssen ggf. andere Ansätze verfolgt werden.



## 4 Ausblick

In den letzten Jahren ist das Feld der Mikrofluidik kontinuierlich gewachsen, nicht zuletzt auf Grund seines großen Potentials in der Forschung, aber auch für medizinische Anwendungen. Die in dieser Arbeit geführten Studien hinsichtlich der kontrollierten Erzeugung und Erhaltung von Droplets sind nur ein kleiner, aber unumgänglicher Schritt hin zu einem vollautomatischen, integrierten spezifischen Lab-on-a-Chip System. Im folgenden soll ein kurzer und unvollständiger Abriss über die Möglichkeiten dieser Technologie gegeben werden.

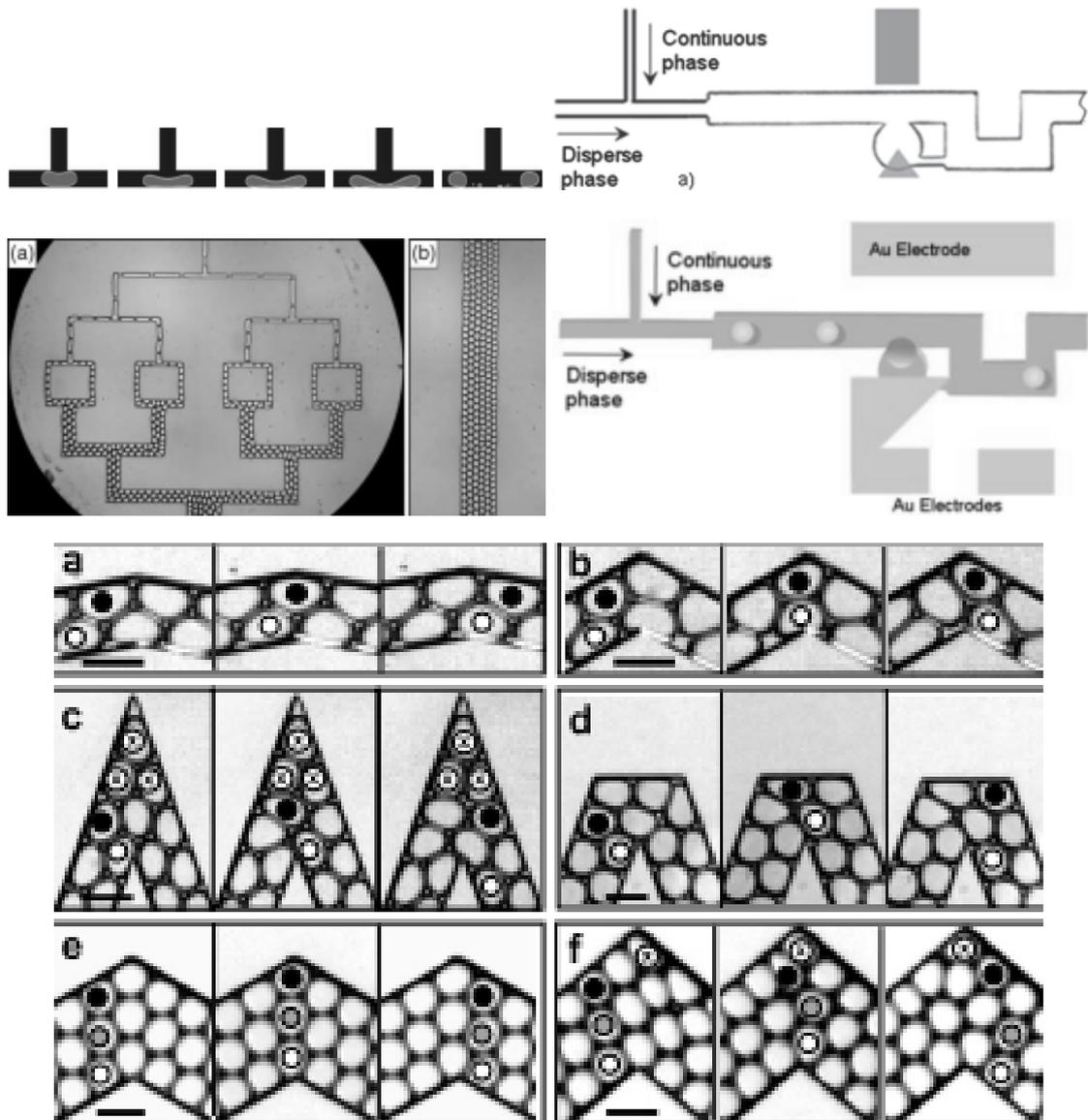
### 4.1 Manipulieren und Sortieren von Droplets

Nach der Erzeugung monodisperser Droplets folgt logisch deren zweckmäßige Anwendung. Dazu ist es nötig die erzeugten Droplets downstream in irgendeiner Weise zu manipulieren. Daher wird hier nun ein Überblick über gängige Manipulationstechniken gegeben.

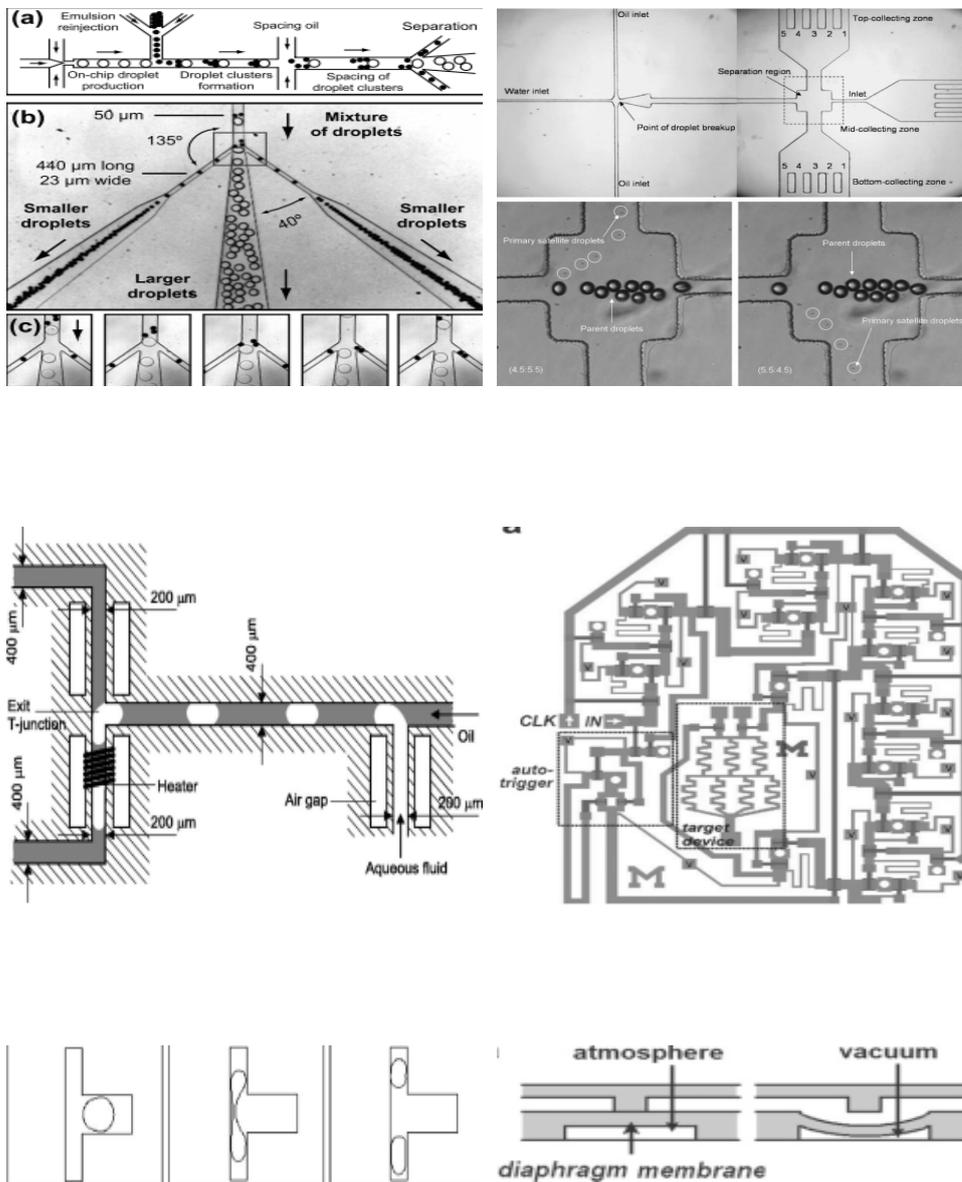
#### 4.1.1 Einfangen von Droplets

Der zusätzliche Druckgradient entlang der Grenzfläche von Droplets kann dazu genutzt werden um Droplets zu lenken und zu sortieren. Der Einfachheit halber beschränken wir uns hier auf hinreichend langsame Droplets mit sphärischen Kontaktflächen, so dass wir den Reibungsdruck vernachlässigen können. Laut der Laplace-Gleichung (2.51), beobachten wir eine Druckdifferenz  $\Delta P = 2\gamma/R$  mit  $\gamma$  der Oberflächenspannung und  $R$  dem Krümmungsradius der Grenzfläche. Forcieren wir ein Droplet in einen kleineren Kanal, so muss sich der Krümmungsradius  $R$  der Grenzflächen reduzieren, was den Kapillardruck vorne am Droplet erhöht. Diese zusätzliche Druckdifferenz kann nur mit einer Erhöhung des Drucks in der kontinuierlichen Phase am anderen Ende des Droplets einhergehen. Wählt man seine Kanalgeometrie geschickt, so wird dieser zusätzliche Druck nie erreicht und die Droplets können umverteilt oder sortiert werden. [Wan10b] [Wan09c] [Les09] [Hsi09] [Sur09a] [Sur09b] [Lin04] [Jul09] Durch hydrodynamische Wechselwirkung mit Hindernissen in spezifischen Kanalgeometrien können ebenfalls Droplets manipuliert werden.

Droplets können auf einem „Schienensystem“ gefangen und geführt werden, indem schmale Furchen in den Kanal gearbeitet werden. Droplets, die in die Furchen fallen, haben eine kleinere Grenzfläche bzw. Grenzflächenenergie und verbleiben daher in diesen.



**Abbildung 4.1:** Unterschiedliche Geometrien zur Umverteilung von Droplets. Oben links: Durch hintereinander schalten von T-Junctions lassen sich Droplets multiplizieren [Lin04]. Oben rechts: Einfangen von Droplets durch anlegen einer Spannung [Wan09c]. Unten: Ein Knick im Kanal erlaubt es Droplets umzusortieren [Sur09a].



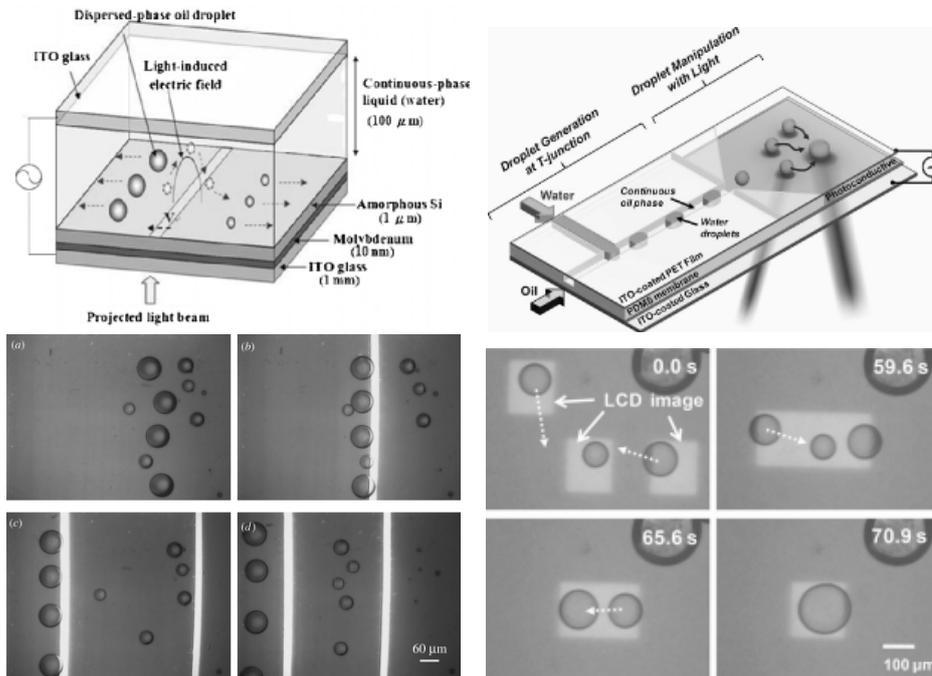
**Abbildung 4.2:** Sortiermechanismen. Oben links: Passives sortieren von Droplets nach Größe durch ausnutzen des Gesetz von Young [Maz09b]. Oben rechts: Droplets werden abhängig von ihrem hydrodynamischen Widerstand entweder nach oben oder unten abgelenkt oder sammeln sich in der Mitte [Tan05]. Unten links: Thermisch induzierte Variation des Kontaktwinkels erlaubt asymmetrische Droplet-Trennung [Tin06]. Unten rechts: Mit Hilfe von pneumatischen Ventilen lassen sich 2-Bit Mikroprozessoren realisieren [Rhe09].

Um die Droplets zu befreien sind signifikante elektrische Spannungen nötig. [Abb11] Ausnutzen des hydrodynamische Flussprofils und hydrodynamischen Widerstands in spezifischen Kanalgeometrien erlaubt es Droplets nach Größe zu Synchronisieren oder zu sortieren, auch bei großen Flussgeschwindigkeiten. [Tan05] [Tan08b] [Ahn06a] Dabei ist entscheidend, dass sich die Flussgeschwindigkeit eines Droplets von der mittleren Flussgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase unterscheiden kann. Droplets, die sehr viel kleiner als die Kanaldimensionen sind, erfahren die maximale Flussgeschwindigkeit in der Mitte des Kanals und sind daher schneller als die durchschnittliche Flussgeschwindigkeit. Entsprechend erfährt ein großes Droplet Reibung mit den Kanalwänden. Die kontinuierliche Phase kann große Droplets in den Ecken von Kanälen mit rechteckigem Profil umschwemmen und hat eine größere mittlere Flussgeschwindigkeit als die Droplets. Führt man weiter unten im Kanal Seitenkanäle ein, die groß genug sind um kleine Droplets passieren zu lassen, lassen sich effektiv kleine von großen Droplets trennen [Maz09b].

#### 4.1.2 Dielektrophorese

Ein sehr einfacher Weg um Droplets zu steuern, sind lokale elektrische Felder. Die dielektrische Konstante polarer Fluide ist viel größer als die von nicht-polaren Flüssigkeiten. Dadurch lassen sich ungeladene Droplets in Richtung hoher elektrischer Feldstärke ablenken, wodurch sich Droplets praktisch *on-demand* manipulieren lassen. Im besonderen ist die dielektrophoretische Kraft auf ein Partikel proportional zu dessen Volumen. Der dielektrische Effekt erlaubt daher das Sortieren von Droplets bei hohen Geschwindigkeiten [Ahn06b], das Umleiten von Zellen [Bar09] [Guo10], oder selektives Dirigieren und Fusionieren von Droplets [Fid08].

Die übliche Geometrie für dielektrophoretische Strukturen auf einem Chip sind entweder parallele Elektroden oder ein Raster aus Elektroden. Die Herstellung von Chips mit integrierten Elektroden ist jedoch äußerst anspruchsvoll. In den meisten dielektrophoretischen Anwendungen werden höchstens zwei Elektroden seitlich zum Kanal in den Chip integriert und lenken damit die Droplets senkrecht zur Flussrichtung im Hauptkanal aus. Diese Elektroden sind üblicherweise sehr dünn und können entweder durch Metallbedampfung oder durch Eindrücken in einen bereits geschlossenen Chip realisiert werden. Eine Erweiterung des dielektrophoretischen Effekts ist die optisch induzierte Dielektrophorese (ODEP). Dabei werden die zwei gegenüberliegenden Seiten eines Chips mit einem elektrisch leitenden und einem photoleitenden Material überzogen. Projiziert man das optische Bild einer Elektrode auf das photoleitende Feld lassen sich inhomogene elektrische Felder erzeugen. Dadurch lassen sich Droplets individuell ansteuern [Del09] [Hun10] [Lee09b] [Par09] [Oht07] [Chi05]. Der Nachteil von ODEP ist die technisch anspruchsvolle Aufbau und die komplizierte Herstellung der Chips.



**Abbildung 4.3:** Optisch induzierte Dielektrophorese. Links: Durch einen Laserstrahl induzierte lokale elektrische Felder sortieren Droplets nach ihrer Größe [Hun10]. Rechts: Der dielektrophoretische Effekt erlaubt das indirekte Dirigieren von Droplets durch Laser, ähnlich eines Optical Tweezers [Lee09b].

### 4.1.3 Magnetische Felder

Droplets lassen sich über homogene und inhomogene magnetische Felder ansteuern. Einbringen von magnetischen Partikeln in Droplets erlaubt deren Manipulation on-demand. Droplets können durch Verengungen gepresst und zur Koaleszenz gebracht werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die magnetischen Partikel hinreichend klein sind, sodass sie den Fluss nicht stören.

Suspensionen super-paramagnetischer Kolloide mit der dispersiven Phase besitzen eine hohe magnetische Permeabilität. So ein *Ferrofluid* fließt in Anwesenheit eines inhomogenen magnetischen Feldes in Richtung größter Feldstärke. Droplets lassen sich über variieren der Feldstärke in eine gewünschte Richtung dirigieren. [Zha09b] [Tan10]

Genauso kann man ein Ferrofluid auch als kontinuierliche Phase benutzen. Die kontinuierliche Phase formt an der Stelle größter Feldstärke ein Hindernis und die Droplets reagieren auf die lokale Änderung der Kanalgeometrie. [Sur09b]

#### 4.1.4 Marangoni Effekt

Der in 2.5.2 vorgestellte Marangoni- oder Thermo-Kappilareffekt kann ebenfalls genutzt werden, um Droplets zu manipulieren. Dabei wird ausgenutzt, dass die Oberflächenspannung eine Funktion der Temperatur ist. Da Flüssigkeit in Richtung höchster Oberflächenspannung fließt, lässt sich durch Variation der Temperatur ein lokaler Flussgradient und damit eine Bewegung des Droplets relativ zur kontinuierlichen Phase induzieren.

Durch lokales Erhitzen lassen sich Kanäle blockieren und so Droplets in gewünschte Kanäle dirigieren. [Bar07b] [Bas08] *holographic beam shaping (HBS)* ist eine Erweiterung dieser Technik und erlaubt Parallelisierung. [Cor08]

Mit Hilfe eines Laserspots lässt ein Droplet so lange festhalten, bis ein zweiter erscheint. Sobald die Schubkraft den thermokapillaren Effekt überwiegt, bewegen sich beide Droplet durch den Fokus. Die Droplets koaleszieren, wenn die Kontaktfläche den Fokus passiert. [Bar07b]

#### 4.1.5 Elektrokoaleszenz

Zwei Droplets können zum koaleszieren gebracht werden, indem elektrische Felder mit Spannungen von üblicherweise 1-100 kV/m angelegt werden. Auf Grund der Ladungstrennung befinden sich keine Ladungen im Inneren eines elektrisch leitenden Droplets. Bringt man zwei solcher Droplets dicht aneinander, so richten sich ihre Dipole aneinander aus und es entsteht eine anziehenden Coulomb-Kraft, die schließlich zur Koaleszenz führt. Dieser Effekt beeinflusst u.a. die Koaleszenz von Regentropfen.

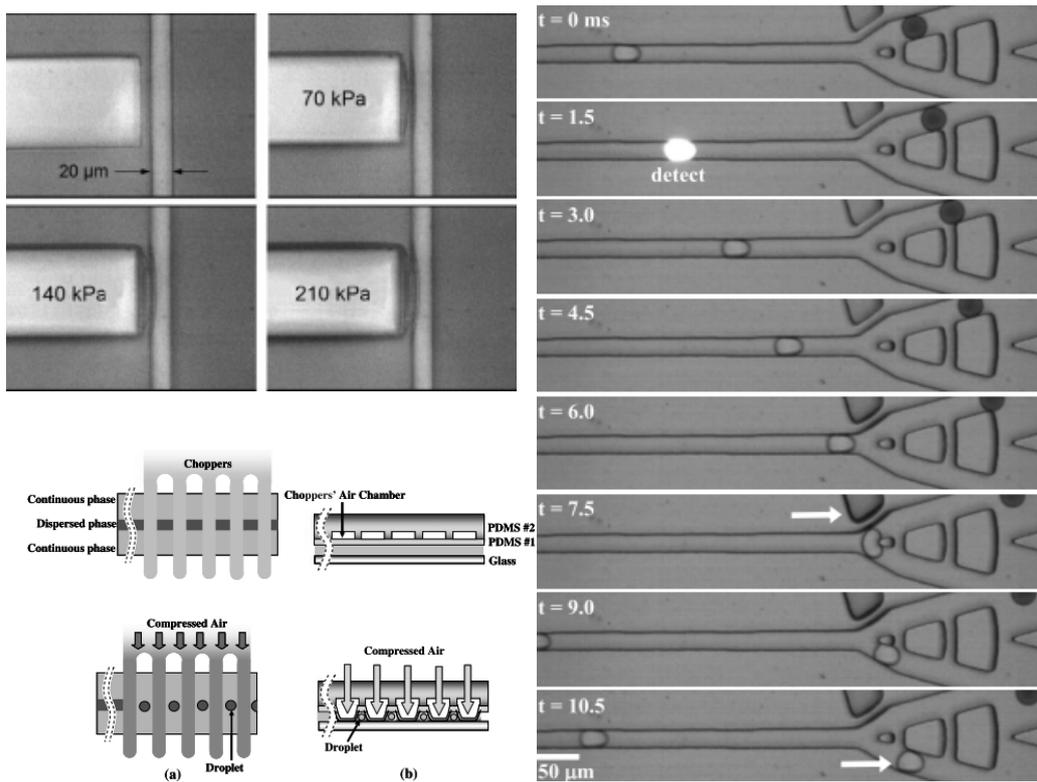
Zwei Elektroden senkrecht zum Kanal sind ausreichend um die Koaleszenz auszulösen. [Tan06] Mit einem Wechselstromfeld lassen sich Droplets gegensätzlich aufladen und dann koaleszieren, was das integrieren von Elektroden auf den Chip unnötig macht [Cha05]. Mit Wechselstrom lassen sich selbst dann Droplets koaleszieren, wenn die Elektroden durch eine dünne Polymer-Schicht isoliert sind, da die kapazitive Kopplung zwischen Droplet und Elektrode sehr effizient ist. [Pri06b] Durch direkten Kontakt mit den Elektroden kann die für Elektrokoaleszenz nötige Spannung auf einige wenige Volt gesenkt werden.

Elektrokoaleszenz kann auch dafür genutzt werden Reaktanden direkt in vorbeifließende Droplets bei kHz-Raten zu injizieren. [Aba10b]

#### 4.1.6 Mechanische Ventile

In den meisten Experimenten befinden sich mechanische Ventile außerhalb des Chips. Andererseits benötigt fast jeder Chip diese Ventile, sei es um schnell den Fluss zu stoppen oder um weitere Substanzen in ein bereits laufendes System zu injizieren. Mechanische Ventile funktionieren unabhängig von den physikalischen Eigenschaften der Droplets. Sie sind allerdings langsam und erlauben meist nur Steuerfrequenzen von einigen wenigen Herz. Befinden sich die Ventile außerhalb des Chips, so baut sich im Tubing und im

Chip selbst zusätzlicher Druck auf, der die Funktionalität des Ventils weiter verlangsamt. Durch gleichzeitiges schließen aller In- und Outlets lässt sich jedoch ein Dropletfluss nahezu unmittelbar „einfrieren“. [Bee09]  
 Ventile lassen sich auch auf dem Chip integrieren. Diese Ventile sind meistens aufblasbare Kammern, die durch eine dünne deformierbare Lamelle vom Lastkanal getrennt sind. Durch Variation des Drucks lässt sich der Querschnitt des Kanals variieren und sogar ganz verschließen. [Lai08] [Lee07] [Aba10a]



**Abbildung 4.4:** Oben links: Funktionsweise eines integrierten mikrofluidischen Ventils [Lee07]. Unten links: Durch hintereinander schalten von Luftkammern lässt sich der Fluss in einem Kanal „zerhacken“, um so Droplets zu generieren [Lai08]. Rechts: Automatisches sortieren von Droplets durch verschließen eines Kanals [Aba10a].

#### 4.1.7 Verschmelzen

Das Verschmelzen von Droplets ist notwendig für das durchführen chemischer Reaktionen und das Vermischen von Stoffen. In unzureichend stabilisiertem System reicht es aus, zwei Droplets dicht genug an den Anderen heranzuführen. [Cho10] Dies kann u.a. durch lokales variieren der Flussgeschwindigkeit erreicht werden. [Lin08a] [Niu08]

Zwei Droplets lassen sich auch in einer T-Junction oder in gewundenen Kanalgeometrien kollidieren. [Chr09] [Um09]

Meist ist es bereits ausreichend, ein Droplet nur zu Verlangsamen anstatt es zu stoppen, sodass das nachfolgende Droplet aufholen kann. Eine Verbreiterung im Kanal führt dazu, dass die kontinuierliche Phase das Droplet leichter umfließen kann und das Droplet wird langsamer. Sobald sich zwei Droplets treffen, können sie koaleszieren. [Tan04] [Tan07] [Liu07]

## 4.2 Erkennen und Auslesen von Droplets

Zur gezielten Manipulation von Droplets ist es wünschenswert die Position jedes einzelnen Droplets verfolgen zu können. Des weiteren ist das vollautomatische Auslesen von Droplets, in Hinblick auf ihre Verwendung als Reagenzglas in Hochgeschwindigkeitsanwendungen, unumgänglich. Üblicherweise sind die Lösungen für dieses Problem spezifisch zum jeweiligen Chip-Design und zur jeweiligen physikalischen Größe, die vermessen werden soll.

Die meisten dieser Techniken basieren auf optischen Systemen. In Kombination mit bekannten Verfahren aus der Fluoreszenzmikroskopie kann das Fluoreszenzsignal *in situ* ausgelesen werden um z.B. einen Sortierungsmechanismus auszulösen [Maz09a] [Agr10] [Kel07]. Alternativ zu Mikroskopen können natürlich auch Photodioden oder Glasfaserkabel verwendet werden. [Wan09b]. Durch einen auf dem Chip integrierten optischen Ring-Resonator lässt sich sogar der Brechungsindex von Droplets bestimmen. [Gra10] Alternativ lassen sich elektrische Signale auslesen. In den Chip integrierte dünne Elektroden können die Impedanz der Droplets und die Konzentration darin gelöster Ionen messen. [Sri06] [Wan10a].

Ein Droplet, das eine Elektrode passiert, erzeugt ein elektrochemisches Signal. Dieses Signal kann dazu genutzt werden um Droplets zu detektieren. [Liu08] Alternativ lässt sich der Temperaturverlust an einer lokal geheizten Elektrode messen. Dieser ist proportional zur Fläche der Elektrode, die das Droplet bedeckt. So kann die Größe von Droplets *in situ* bestimmt werden. [Sri06]

Bei hinreichend kleinen Volumenanteilen der kontinuierlichen Phase geht Dropletfluss in einen schaumartigen Zustand über. Im Gegensatz zu Schaum ist so ein Dropletfluss jedoch wohl definiert und dicht gepackt. Die rheologischen Eigenschaften einer solchen Emulsion ähneln der von Gel, weshalb man sie auch als Gel-Emulsion bezeichnet. Die Anordnung der Droplets im Kanal ist abhängig von dessen Geometrie und den Flussbedingungen. Das gezielte „umschichten“ der Droplets im Kanal kann sinnvoll sein, wenn die Anwendung dies erfordert. Die automatische Anordnung von Droplets konnte bereits in sekt. 3.4.1 demonstriert werden. Bei höheren Volumenanteilen der dispersiven Phase treten drei-dimensionale kristalline Packungen auf. [Shu09a] Droplets tendieren bei hohen Flussgeschwindigkeiten dazu zu koaleszieren, während zu geringe Flussraten zu ungeordneten Droplets führen.

Abhängig von der Größe der Droplets, konnten drei verschiedene geometrische Packungen identifiziert werden. In Systemen mit kleinem Volumenanteil sind Droplets vollständig sphärisch. Erhöht man den Volumenanteil, so nehmen die Droplets eine dreieckige Form in einer Zick-Zack-Packung an. Bei sehr großen Volumenanteilen nahe 1 sind Droplets bambusförmig. [Meh08] [Wea03]

Durch Variieren der Kanalgeometrie kann die Pack-Geometrie der Droplets beeinflusst werden. Der Übergang zwischen den verschiedenen Geometrien hängt dabei maßgeblich vom Volumenanteil der dispersiven Phase ab. [Sur09b]

Stabilisation der Droplet-Grenzflächen durch Bilayer-Surfactants erlaubt es Droplets nanoskopische Strukturen zu formen. [Bay08] Dies konnte bereits in Sec. 3.4.1 beobachtet werden. Die Bilayer stellen nanoskopische Gerüste, in die Moleküle eingebracht werden können. Diese lassen sich dann chemisch oder elektrisch auslesen. Dies erlaubt die Konstruktion „nasser“ Schaltkreise. [Hwa07] [Hol07] [Mag09] Die Permeabilität von Ionen durch Bilayer-Membranen erlaubt es chemische Reaktionen in zwei benachbarten Droplets zu koppeln. [Thu11]

### 4.3 Anwendungen

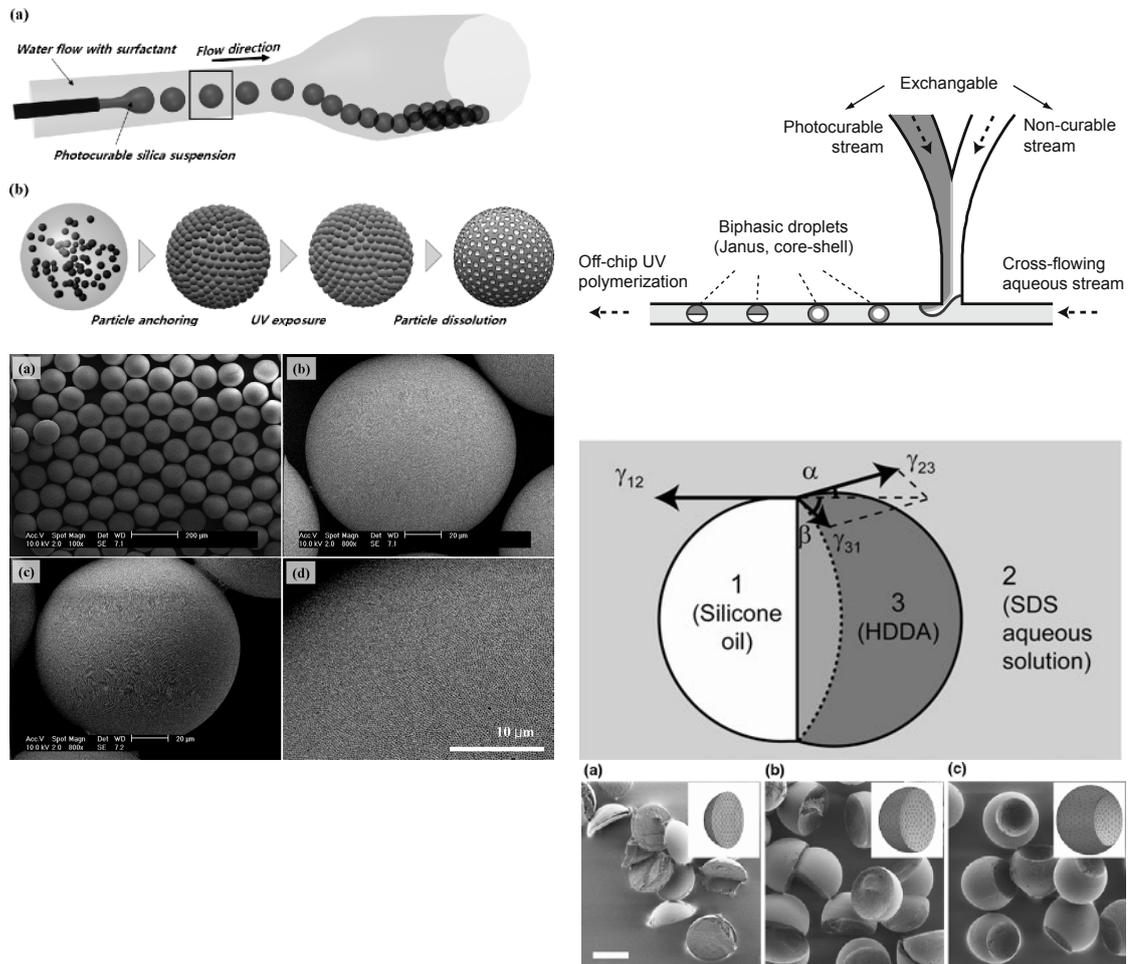
Das Hauptaugenmerk der Forschung bei der Entwicklung von droplet-basierten Technologien, liegt auf Anwendungen in den Materialwissenschaften zur Herstellung neuartiger Materialien und der Analyse chemischer Reaktionen.

Droplets erlauben flexible Herstellung von Festkörperpartikeln, mit Größe und Form der Droplets. Die grundsätzliche Idee dabei, ist ein Prepolymer in Droplets abzugeben. Die Polymerisation kann dann durch Bestrahlung mit UV-Licht oder Heizen ausgelöst werden. Alternativ lässt sich die Polymerisation durch ändern des pH-Wertes oder durch die Diffusion von Molekülen über die Dropletphase auslösen.

Mit Hilfe optischer Bestrahlung lassen sich Droplets vor der Polymerisation in so gut wie jede Form bringen, z.B. Scheiben [Seo05a] oder Beads [Zou06].

Weiterhin lassen sich Partikel in ihren physikalischen Eigenschaften maßschneidern. Janus-Partikel aus photohärtbaren Phasen [Sei10b] [Che09] [Nie06], mit Kolloiden gefüllte Kügelchen aus Hydrogel [She06] und Partikel mit permanent-magnetischem Moment [Sei10a] können erzeugt werden. Janus-Partikel bestehend aus einer photohärtbaren und einer gewöhnlichen Phase erlauben die Erzeugung anisotroper Partikel. [Nis10] Über Doppel-Emulsionen lassen sich semipermeable Polymerschichten erzeugen. [Shu08b] Polymerpartikel mit Makroporen lassen sich durch Beimischen von Lösungsmitteln in der dispersiven Phase erzeugen [Dub08]. Durch Verdampfen des Lösungsmittels lassen sich Mikrostrukturen mit einer himbeerförmigen Oberflächenstruktur erzeugen. [Kim09b] In Kombination mit entsprechenden Fluss- und Diffusionsraten lassen sich hohle und toroide Polymerpartikel herstellen. [Wan09a] Durch Adsorption an der Grenzfläche lassen sich polymer-beschichtete Droplets [Tak05], biologisch abbaubare Droplets als Behälter für Arzneimittel [Xu09] und Kolloidosome, die auf äußere Reize reagieren, herstellen [Sha09].

Chemische Reaktionen lassen sich durch die Koaleszenz zweier Droplets und das Mischen



**Abbildung 4.5:** Methoden zur Mikrostrukturierung von Polymerpartikeln. Links: Photohärtbare Silikon-Suspensionen erlauben die Herstellung von Polymer „Golfbällen“ mit mikrostrukturierten Oberflächen. [Kim09b] Rechts: Herstellung von anisotropen Polymerpartikeln aus Janus-Droplets. Die tiefe des „Schnitts“ wird über  $Q$  bestimmt. Skala 100  $\mu\text{m}$ . [Nis10]

ihrer Inhalte auslösen, gerade so als würde man im Labor den Inhalt zweier Bechergläser zusammenschütten. Der Vorteil von Droplets ist die präzise Kontrolle über das Volumen jeder beteiligten Flüssigkeit, während sich Kreuzkontaminationen durch die Wahl einer geeigneten kontinuierlichen Phase vermeiden lassen. Ein wesentliches Problem dieser Technik ist, dass Ausfall den Kanal sofort verstopft. Um Verstopfungen zu verhindern müssen Wege gefunden werden, die Reaktionspartner ohne Verluste zusammenzuführen. An einer T-Junction erzeugte Flüssigkeitsspitzen lassen sich durch vorbeifließende Droplets abstreifen und gelangen so in das Volumen des Droplets. Allerdings kann umgekehrt

Flüssigkeit aus dem Droplet in die Spitze fließen, was es schwer macht, dass abgegebene Volumen zu kontrollieren. Dennoch lassen sich durch diese Technik Nanopartikel [She04] und organische Moleküle [G05] [Poe06] synthetisieren.

Synchronisierte Dropletpaare können durch elektrokoaleszenz-getriebene Fusion gezielt magnetische Eisenoxid-Partikel synthetisieren [Fre08b].

Für die Vor- oder Nachbearbeitung ist es möglich einzelne Droplets per Mikrowellenstrahlung dielektrisch zu Heizen [Iss09]. Durch Einfrieren und Andocken von Droplets lässt sich die kontinuierliche Phase und sogar der Surfactant austauschen. [Sgr10]

Die Fähigkeit von Droplets präzise (Sub)Pikoliter Volumen bei hohem Durchsatz zu generieren, ist sehr Interessant bei der Produktion von Bioassays und in der kombinatorischen Biochemie. Auf dieser Volumenskala lassen sich komplexe biomolekulare Prozesse feinjustieren und erlauben einen insgesamt effizienten und kosten-effektiven experimentellen Aufbau.

Droplets stellen eine wohl-definierte Umgebung für einzelne Zellen. Gas-permeable Perfluorocarbon-Öle erlauben es Zellen und Bakterien mehrere Tage in Droplets zu überleben und lassen sich anschließend extrahieren und rekultivieren [CT08].

Mit Hilfe von Fluoreszenztechniken lässt sich die Expression von Proteinen und enzymatische Aktivität einzelner Zellen studieren. [He05] Ein konstantes Droplet-Volumen vorausgesetzt, lässt sich das Fluoreszenzlicht quantitativ analysieren. [The10]

Elektroporation erlaubt es weiteres Material in einzelne Zellen zu injizieren. Dazu genügt es, wenn ein Droplet über eine Paar von Elektroden mit konstanter Spannung fließt. [Zha09a] Stationäre Droplets erlauben das Studium stochastischer Variationen von Phenotypen in Populationen genetisch identischer Zellen. [Row09]

Um diese Experimente durchzuführen, müssen Zellen nicht nur in die Droplets eingebracht, sondern auch dort gelagert werden. Wie in 3.4.5 bereits erläutert, ist die Verkapselung direkt aus Lösung poissonverteilt, mit vielen leeren Droplets und einigen mehrfach besetzten Droplets. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist das Ausnutzen von selbst-organisierenden Prozessen der Zellen vor ihrer Verkapselung. [Edd08] Alternativ lässt sich die Rayleigh-Plateau Instabilität ausnutzen, sodass jede Zelle ihre eigene Verkapselung auslöst. [Cha08a]

Inkubation von Zellen oder *in vitro* Expression von Proteinen in Droplet-Systemen benötigt lange Verweildauern der Droplets im Kanal von einigen Stunden bis Tage. Dazu kann man einfach den Kanal verlängern, allerdings erhöht sich der Gegendruck proportional zur Kanallänge. Daher ist es meist günstiger, die Droplets im Chip zu verlangsamen, zu parken oder einzufangen. Ein Array aus sphärischen Kammern, verbunden durch schmale Engpässe, erlaubt das Einfangen und Speichern von Droplets. Liegt eine hinreichende Flussgeschwindigkeit an, so pressen sich die Droplets durch die schmalen Kanäle, ansonsten garantiert die Oberflächenspannung, dass die Droplets ihre energetisch niedrigste geometrische Konfiguration in den Kammern suchen: eine Sphäre [Sch09]. In Droplets lassen sich die Assemblierung und die mechanischen Eigenschaften von drei-dimensionalen Proteingerüsten in Echtzeit studieren [Eva09].

## 4.4 Zusammenfassung

Zwei- und Mehr-Phasen-Fluss in mikrofluidischen Systemen deckt ein breites Spektrum verschiedenster Anwendungsgebiete ab. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind nur ein kleiner, aber unbedingt notwendiger, Schritt hin zur Etablierung komplexer Anwendungen, wie die Produktion maßgeschneiderter Polymerbeads oder Single Cell Analysis. Kurzfristig ist die Anschaffung eines leistungsfähigeren Pumpsystems notwendig, dass eine höhere Monodispersität der generierten Emulsionen erlaubt. Langfristig muss mit neuen Verfahren zur Herstellung von Chips experimentiert werden, um drei-dimensionale, komplexe Strukturen zu erschließen.

## Literaturverzeichnis

- [Aba08a] ABATE, A. R.; KRUMMEL, A. T.; LEE, D.; MARQUEZ, M.; HOLTZE, C. und WEITZ, D. A.: Photoreactive coating for high-contrast spatial patterning of microfluidic device wettability. *Lab on a Chip* (2008), Bd. 8: S. 2157–2160
- [Aba08b] ABATE, A. R.; LEE, D.; DO, T.; HOLTZE, C. und WEITZ, D. A.: Glass coating for PDMS microfluidic channels by sol-gel methods. *Lab on a Chip* (2008), Bd. 8: S. 516–518
- [Aba10a] ABATE, A. R.; AGRESTI, J. J. und WEITZ, D. A.: Microfluidic sorting with high-speed single-layer membrane valves. *Applied Physics Letters* (2010), Bd. 96: S. 203509
- [Aba10b] ABATE, A. R.; HUNG, T.; MARY, P.; AGRESTI, J. J. und WEITZ, D. A.: High-throughput injection with microfluidics using picoinjectors. *PNAS* (2010), Bd. 107: S. 19163–19166
- [Aba11a] ABATE, A. R. und WEITZ, D. A.: Air-bubble-triggered drop formation in microfluidics. *Lab on a Chip* (2011), Bd. 11: S. 1713–1716
- [Aba11b] ABATE, A. R. und WEITZ, D. A.: Syringe-vacuum microfluidics: A portable technique to create monodisperse emulsions. *Biomicrofluidics* (2011), Bd. 5: S. 014107
- [Abb11] ABBYAD, P.; DANGLA, R.; ALEXANDROU, A. und BAROUD, C. N.: Rails and anchros: guiding and trapping droplet microreactors in two dimensions. *Lab on a Chip* (2011), Bd. 11: S. 813–821
- [Abg07] ABGRALL, P. und GU, A. M.: Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem - a review. *J. Micromech. MicroEng.* (2007), Bd. 18: S. R15–R49
- [Adz06] ADZIMA, B. J. und VELANKAR, S. S.: Pressure drops for droplet flows in microfluidic channels. *J. MicroMec. MicroEng.* (2006), Bd. 16: S. 1504–1510
- [Agr10] AGRESTI, J. J.; ANTIPOV, E.; ABATE, A. R.; AHN, K.; ROWAT, A. C.; BARET, J.-C.; MARQUEZ, M.; KLIBANOV, A. M.; GRIFFITHS, A. D. und WEITZ, D. A.: Ultrahigh-throughput screening in drop-based microfluidics for direct evolution. *PNAS* (2010), Bd. 107: S. 4004–4009
- [Ahn06a] AHN, K.; AGRESTI, J.; CHONG, H.; MARQUEZ, M. und WEITZ, D. A.: Electro-coalescence of drops synchronized by size-dependent flow in microfluidic channels. *Applied Physics Letters* (2006), Bd. 88: S. 264105

- [Ahn06b] AHN, K.; KERBAGE, C.; HUNT, T. P.; WESTERVELT, R. M. und LINK, D. R.: Dielectrophoretic manipulation of drops for high-speed microfluidic sorting devices. *Applied Physics Letters* (2006), Bd. 88: S. 024104
- [Ann03] ANNA, S. L.; BONTOUX, N. und STONE, H. A.: Formation dispersions using 'flow focusing' in microchannels. *Appl. Phys. Lett.* (2003), Bd. 82: S. 364–366
- [Ban13] BANCROFT, W. D.: *The Theory of Emulsification*, 1 Aufl. (1913)
- [Bar06a] BARBIER, V.; TATOULIAN, M.; LI, H.; AREFI-KHONSARI, F.; AJDARI, A. und TABELING, P.: Stable Modification of PDMS Surface Properties by Plasma Polymerization: Application to the Formation of Double Emulsions in Microfluidic Systems. *Langmuir* (2006), Bd. 22: S. 5230–5232
- [Bar06b] BARBIER, V.; WILLAIME, H. und TABELING, P.: Producing droplets in parallel microfluidic systems. *Physical Review E* (2006), Bd. 74: S. 046306
- [Bar07a] BAROUD, C. N.; DE SAINT VINCENT, M. R. und DELVILLE, J.-P.: An optical toolbox for total control of droplet microfluidics. *Lab on a Chip* (2007), Bd. 7: S. 1029–1033
- [Bar07b] BAROUD, C. N.; DELVILLE, J.-P.; GALLAIRE, F. und WUNENBURGER, R.: Thermocapillary valve for droplet production and sorting. *Physical Review E* (2007), Bd. 75: S. 046302
- [Bar07c] BARTOLO, D.; DEGRE, G.; NGHE, P. und STUDER, V.: Microfluidic stickers. *Lab on a Chip* (2007), Bd. 8: S. 274–279
- [Bar09] BARET, J.-C.; MILLER, O. J.; TALY, V.; RYCKELYNCK, M.; EL-HARRAK, A.; FRENZ, L.; RICK, C.; SAMUELS, M. L.; HUTCHISON, J. B.; AGRESTI, J. J.; LINK, D. R.; WEITZ, D. A. und GRIFFITHS, A. D.: Fluorescence-activated droplet sorting (FADS): efficient microfluidic cell sorting based on enzymatic activity. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 1850–1858
- [Bas08] BASU, A. S. und GIANCHANDANI, Y. B.: Virtual microfluidic traps, filters, channels and pumps using Marangoni flows. *J. MicroMec. MicroEng.* (2008), Bd. 18: S. 115031
- [Bau10] BAUER, W.-A. C.; FISCHLECHNER, M.; ABELL, C. und HUCK, W. T. S.: Hydrophilic PDMS microchannels for high-throughput formation of oil-in-water microdroplets and water-in-oil-in-water double emulsions. *Lab on a Chip* (2010), Bd. 10: S. 1814–1819
- [Bay08] BAYLEY, H.; CRONIN, B.; HERON, A.; HOLDEN, M. A.; HWANG, W. L.; SYEDA, R.; THOMPSON, J. und WALLACE, M.: Droplet interface bilayers. *Mol. Biosyst.* (2008), Bd. 4: S. 1191–1208
- [Bee09] BEER, N. R.; ROSE, K. A. und KENNEDY, I. M.: Monodisperse droplet generation and rapid trapping for single molecule detection and reaction kinetic measurements. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 841–844

- [Bor09] BORMASHENKO, E. und MUSIN, A.: Water Rolling and Floating Upon Water: Marbles Supported by a Water/Marble Interface. *Journal of Lightwave Technology* (2009), Bd. 333: S. 419–421
- [Bra92] BRAKKE, K. A.: Minimal Surfaces, Corners and Wires. *The Journal of Geometric Analysis* (1992), Bd. 2: S. 6979–6982
- [Bra09] BRANSKY, A.; KORIN, N.; KHOURY, M. und LEVENBERG, S.: A microfluidic droplet generator based on a piezoelectric actuator. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 516–520
- [Bru06] BRUUS, H.: *Theoretical microfluidics*, 3 Aufl. (2006)
- [Cab06] CABRAL, J. T. und HUDSON, S. D.: Microfluidical approach for rapid multicomponent interfacial tensiometry. *Lab on a Chip* (2006), Bd. 6: S. 427–436
- [Cha05] CHABERT, M.; DORFMAN, K. D. und VIOVY, J.-L.: Droplet fusion by alternating current (AC) field electrocoalescence in microchannels. *Electrophoresis* (2005), Bd. 26: S. 3706–3715
- [Cha08a] CHABERT, M. und VIOVY, J.-L.: Microfluidic high-throughput encapsulation and hydrodynamic self-sorting of single cells. *PNAS* (2008), Bd. 105: S. 3191–3196
- [Cha08b] CHAE, S.-K.; LEE, C.-H.; LEE, S.-H.; KIM, T.-S. und KANG, J.-Y.: Oil droplet generation in PDMS microchannel using an amphiphilic continuous phase. *Lab on a Chip* (2008), Bd. 9: S. 1957–1961
- [Che09] CHEN, C.-H.; SHAH, R. K.; ABATE, A. R. und WEITZ, D. A.: Janus Particles Templated from Double Emulsion Droplets Generated Using Microfluidics. *Langmuir* (2009), Bd. 22: S. 4320–4323
- [Chi02] CHIBOWSKI, E.; ONTIVEROS-ORTEGA, A. und PEREA-CARPIO, R.: On the interpretation of contact angle hysteresis. *J. Adherence Sci. Technol.* (2002), Bd. 16: S. 355–362
- [Chi05] CHIOU, P. Y.; OHTA, A. T. und WU, M. C.: Massively parallel manipulation of single cells and microparticles using optical images. *Nature* (2005), Bd. 436: S. 370–372
- [Cho07] CHOI, C.-H.; JUNG, J.-H.; RHEE, Y. W.; KIM, D.-P.; SHIM, S.-E. und LEE, C.-S.: Generation of monodisperse alginate microbeads and in situ encapsulation of cell in microfluidic device. *Biomed Microdevices* (2007), Bd. 9: S. 855–862
- [Cho08] CHOKKALINGAM, V.; HERMINGHAUS, S. und SEEMAN, R.: Self-synchronizing pairwise production of monodisperse droplets by microfluidic step emulsification. *Applied Physics Letters* (2008), Bd. 93: S. 254101
- [Cho10] CHOKKALINGAM, V.; WEIDENHOF, B.; KRÄMER, M.; MAIER, W. F.; HERMINGHAUS, S. und SEEMANN, R.: Optimized droplet-based microfluidics scheme for sol-gel reactions. *Lab on a Chip* (2010), Bd. 10: S. 1700–1705

- [Chr02] CHRISTOV, N. C.; GANCHEV, D. N.; VASSILEVA, N. D.; DENKOV, N. D.; DANOVA, K. D. und KRALCHEVSKY, P. A.: Capillary mechanisms in membrane emulsification: oil-in-water emulsions stabilized by Tween 20 and milk proteins. *Colloids and Surfaces A* (2002), Bd. 209: S. 83–104
- [Chr09] CHRISTOPHER, G. F.; BERGSTEIN, J.; END, N. B.; POON, M.; NGUYEN, C. und ANNA, S. L.: Coalescence and splitting of confined droplets at microfluidic junctions. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 1102–1109
- [Chu10] CHURSKI, K.; MICHALSKI, J. und GARSTECKI, P.: Droplet on demand system utilizing a computer controlled microvalve integrated into a stiff polymeric microfluidic device. *Lab on a Chip* (2010), Bd. 10: S. 512–518
- [COM08] COMSOL: *COMSOL Multiphysics Modeling Guide*, 3.5a Aufl. (2008)
- [Con69] CONCUS, P. und FINN, R.: On the Behavior of a Capillary Surface in a Wedge. *PNAS* (1969), Bd. 2: S. 292–299
- [Cor08] CORDERO, M. L.; BURNHAM, D. R.; BAROUD, C. N. und MCGLOIN, D.: Thermocapillary manipulation of droplets using holographic beam shaping: Microfluidic pin-ball. *Applied Physics Letters* (2008), Bd. 93: S. 034017
- [Cor12] CORNING, Dow: Making Oil-in-Water Emulsions of Dow Corning Polysiloxanes. *Flyer, verfügbar unter <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/22-1746.pdf>* - 13.08.2012 (2012)
- [CT08] CLAUSELL-TORMOS, J.; LIEBER, D.; BARET, J.-C.; EL-HARRAK, A.; MILLER, O. J.; FRENZ, L.; BLOUWOLFF, J.; HUMPHRY, K. J.; KÖSTER, S.; DUAN, H.; HOLTZE, C.; WEITZ, D. A.; GRIFFITHS, A. D. und MERTEN, C. A.: Droplet-Based Microfluidic Platforms for the Encapsulation and Screening of Mammalian Cells and Multicellular Organisms. *Chemistry & Biology* (2008), Bd. 15: S. 427–437
- [Cyg05] CYGAN, Z. T.; CABRAL, J. T.; BEERS, K. L. und AMIS, E. J.: Microfluidic Platform for the Generation of Organic-Phase Microreactors. *Langmuir* (2005), Bd. 21: S. 3629–3634
- [deG85] DEGENNES, P. G.: Wetting: Statistics and Dynamics. *Rev. Mod. Phys.* (1985), Bd. 57: S. 827–861
- [Del09] DELVILLE, J.-P.; DE SAINT VINCENT, M. R.; SCHROLL, R. D.; CHRAIBI, H.; ISSENMANN, B.; WUNENBURGER, R.; LASSEUX, D.; ZHANG, W. W. und BRASSELET, E.: Laser microfluidics: fluid actuation by light. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* (2009), Bd. 11: S. 034015
- [Dub08] DUBINSKY, S.; ZHANG, H.; NIE, Z.; GOUREVICH, I.; VOICU, D.; DEETZ, M. und KUMACHEVA, E.: Microfluidic Synthesis of Macroporous Copolymer Particles. *Macromolecules* (2008), Bd. 41: S. 3555–3561

- [Eas09] EASLY, C. J.; BENNINGER, R. K. P. und SHAVER, J. H.: Rapid and inexpensive fabrication of polymer microfluidic devices via toner transfer masking. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 1119–1127
- [Edd08] EDD, J. F.; CARLO, D. D.; HUMPHRY, K. J.; KÖSTER, S.; IRIMIA, D.; WEITZ, D. A. und TONER, M.: Controlled encapsulation of single-cells into monodisperse picolitre drops. *Lab on a Chip* (2008), Bd. 8: S. 1262–1264
- [Eng05] ENGL, W.; ROCHE, M.; COLIN, A. und PANIZZA, P.: Droplet Traffic at a Simple Junction at Low Capillary Numbers. *Phys. Rev. Lett.* (2005), Bd. 16: S. 208304
- [Eva09] EVANS, H. M.; SURENJAV, E.; PRIEST, C.; HERMINGHAUS, S.; SEEMANN, R. und PFOHL, T.: In situ formation, manipulation, and imaging of droplet-encapsulated fibrin networks. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 1933–1941
- [Fey92] FEYNMAN, R. P.: There's plenty of room at the bottom. *Journal of Micromechanical Systems* (1992), Bd. 1: S. 1
- [Fid08] FIDALGO, L. M.; WHYTE, G.; BRATTON, D.; KAMINSKI, C. F.; ABELL, C. und HUCK, W. T. S.: From Microdroplets to Microfluidics: Selective Emulsion Separation in Microfluidic Devices. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2008), Bd. 47: S. 2042–2045
- [Fid10] FIDDES, L. K.; RAZ, N.; SRIGUNAPALAN, S.; TURMARKAN, E.; SIMMONS, C. A. und ANND E. KUMACHEVA, A. R. Wheeler: A circular cross-section PDMS microfluidics system for replication of cardiovascular flow conditions. *Bio-materials* (2010), Bd. 31: S. 3459–3464
- [Fre08a] FRENZ, L.; BLOUWOLFF, J.; GRIFFITHS, A. D. und BARET, J.-C.: Microfluidic Production of Droplet Pairs. *Langmuir* (2008), Bd. 24: S. 12073–12076
- [Fre08b] FRENZ, L.; HARRAK, A. E.; PAULY, M.; BEGIN-COLIN, S.; GRIFFITHS, A. D. und BARET, J.-C.: Droplet-Based Microreactors for the Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008), Bd. 47: S. 6817–6820
- [Fu09] FU, T.; MA, Y.; FUNFSCHILLING, D. und LI, H. Z.: Bubble formation and breakup mechanism in a microfluidic flow-focusing device. *Chemical Engineering Science* (2009), Bd. 64: S. 2392–2400
- [G05] GÜNTHER, P. M.; MÜLLER, F.; HENKEL, T.; KÖHLER, J. M. und GROS, G. A.: Formation of Monomeric and Novolak Azo Dyes in Nanofluid Segments by Use of a Double Injector Chip Reactor. *Chem. Eng. Technol.* (2005), Bd. 28: S. 520–527
- [Gar05] GARSTECKI, P.; STONE, H. A. und WHITESIDES, G. M.: Mechanism for Flow-Rate Controlled Breakup in Confined Geometries: A Route to Monodisperse Emulsions. *Phys. Rev. Lett.* (2005), Bd. 94: S. 164501
- [Gar06] GARSTECKI, P.; FUERSTMAN, M. J.; STONE, H. A. und WHITESIDES, G. M.:

- Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction: scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip* (2006), Bd. 6: S. 427–436
- [Ger06] GERVAIS, T.; EL-ALI, J.; GÜNTHER, A. und JENSEN, K. F.: Flow-induced deformation of shallow microfluidic channels. *Lab on a Chip* (2006), Bd. 6: S. 500–507
- [Gla12] GLAWDEL, T.; ELBUKEN, C. und REN, C. L.: Droplet formation in microfluidic T-junction generators operating in the transitional regime. I. Experimental observations. *Physical Review E* (2012), Bd. 85: S. 016322
- [Gra10] GRAD, M.; TSAI, C. C.; YU, M.; KWONG, D.-L.; WONG, C. W. und ATTINGER, D.: Transient sensing of liquid films in microfluidic channels with optofluidic microresonators. *Meas. Sci. Technol.* (2010), Bd. 21: S. 075204
- [Gri49] GRIFFIN, W. C.: Classification of Surface-Active Agents by 'HLB'. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* (1949)
- [Gui07] GUILLOT, P.; COLIN, A.; UTADA, A. S. und AJDARI, A.: Stability of a Jet in Confined Pressure-Driven Biphasic Flows at Low Reynolds Numbers. *Phys. Rev. Lett.* (2007), Bd. 99: S. 104502
- [Guo10] GUO, F.; JI, X.-H.; LIU, K.; HE, R.-X. und ZHAO, L.-B.: Droplet electric separator microfluidic device for cell sorting. *Applied Physics Letters* (2010), Bd. 96: S. 193701
- [He04] HE, B.; LEE, J. und PATANKAR, N. A.: Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2004), Bd. 48: S. 101–104
- [He05] HE, M.; EDGAR, J. S.; JEFFRIES, G. D. M.; LORENZ, R. M.; SHELBY, J. P. und CHIU, D. T.: Selective Encapsulation of Single Cells and Subcellular Organelles into Picoliter- and Femtoliter-Volume Droplets. *Anal. Chem.* (2005), Bd. 77: S. 1539–1544
- [Hec04] HECKELE, M. und SCHOMBURG, W. K.: Review on micro molding of thermoplastic polymers. *J. Micromech. Microeng.* (2004), Bd. 14: S. R1–R14
- [Hof75] HOFFMAN, R. L.: A Study of the Advancing Interface. *J. Colloid Interface Science* (1975), Bd. 50: S. 228–241
- [Hol07] HOLDEN, M. A.; NEEDHAM, D. und BAYLEY, H.: Functional Bionetworks from Nanoliter Water Droplets. *J. Am. Chem. Soc.* (2007), Bd. 129: S. 8650–8655
- [Hon10] HONG, J.; CHOI, M.; EDEL, J. B. und DEMELLO, A. J.: Passive self-synchronized two-droplet generation. *Lab on a Chip* (2010), Bd. 10: S. 2702–2709
- [Hsi06] HSIUNG, S.-K.; CHEN, C.-T. und LEE, G.-B.: Micro-droplet formation utilizing microfluidic flow focusing and controllable moving-wall chopping techniques. *J. Micromech. MicroEng.* (2006), Bd. 16: S. 2403–2410

- [Hsi09] HSIEH, A. T.-H.; HORI, N.; MASSOUDI, R.; PAN, P. J.-H.; SASAKI, H.; LIN, Y. A. und LEE, A. P.: Nonviral gene vector formation in monodispersed picolitre incubator for consistent gene delivery. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 2638–2643
- [Hu05] HU, D. L. und BUSH, J. W. M.: Meniscus-climbing insects. *Nature* (2005), Bd. 437: S. 733–736
- [Hun06] HUNG, L.-H.; CHOI, K. M.; TSENG, W.-Y.; TAN, Y.-C.; SHEA, K. J. und LEE, A. P.: Alternating droplet generation and controlled dynamic droplet fusion in microfluidic device for CdS nanoparticle synthesis. *Lab on a Chip* (2006), Bd. 6: S. 174–178
- [Hun08] HUNG, L.-H.; LIN, R. und LEE, A.-P.: Rapid microfabrication of solvent-resistant biocompatible microfluidic devices. *Lab on a Chip* (2008), Bd. 8: S. 983–987
- [Hun10] HUNG, S.-H.; LIN, Y.-H. und LEE, G.-B.: A microfluidic platform for manipulation and separation of oil-in-water emulsion droplets using optically induced dielectrophoresis. *Journal of Micromechanics and Microengineering* (2010), Bd. 20: S. 045026
- [Hwa07] HWANG, W. L.; HOLDEN, M. A.; WHITE, S. und BAYLEY, H.: Electrical Behavior of Droplet Interface Bilayer Networks: Experimental Analysis and Modeling. *J. Am. Chem. Soc.* (2007), Bd. 129: S. 11854–11864
- [Isr10] ISRAELACHVILI, Jacob: *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 3 Aufl. (2010)
- [Iss09] ISSADORE, D.; HUMPHRY, K. J.; BROWN, K. A.; SANDBERG, L.; WEITZ, D. A. und WESTERVELT, R. M.: Microwave dielectric heating of drops in microfluidic devices. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 1701–1706
- [Joa05] JOANICOT, M. und AJDARI, A.: Droplet Control for Microfluidics. *Science* (2005), Bd. 6: S. 887–888
- [Jul09] JULIEN, M.-C.; CHING, M.-J. T. M.; COHEN, C.; MENETRIER, L. und TABELING, P.: Droplet breakup in microfluidic T-junctions at small capillary numbers. *Physics of Fluids* (2009), Bd. 21: S. 072001
- [K08] KÜHNEL, W.: *Differentialgeometrie: Kurven - Flächen - Mannigfaltigkeiten*, Vieweg+Teubner, 4 Aufl. (2008)
- [Kel07] KELLY, B. T.; BARET, J.-C.; TALY, V. und GRIFFITHS, A. D.: Miniaturizing chemistry and biology in microdroplets. *Chem. Commun.* (2007), Bd. 1773: S. 1773–1788
- [Kim09a] KIM, J.; SURAPANENI, R. und GALE, B. K.: Rapid prototyping of microfluidic systems using a PDMS/polymer tape composite. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 1290–1293

- [Kim09b] KIM, S.-H.; SHIM, J. W.; LIM, J.-M.; LEE, S. Y. und YANG, S.-M.: Microfluidic fabrication of microparticles with structural complexity using photocurable emulsion droplets. *New Journal of Physics* (2009), Bd. 11: S. 075014
- [Kor11] KORCZYK, P. M.; CYBULSKI, O.; MAKULSKA, S. und GARSTECKI, P.: Effects of unsteadiness of the rates of flow on the dynamics of formation of droplets in microfluidic systems. *Lab on a Chip* (2011), Bd. 11: S. 173–175
- [Lai08] LAI, C.-W.; LIN, Y.-H. und LEE, G.-B.: A microfluidic chip for formation and collection of emulsion droplets utilizing active pneumatic micro-choppers and microswitches. *Biomed Microdevices* (2008), Bd. 10: S. 749–756
- [Lan04] LANGLOTZ, M.: *Parallelisierung eines Cache-optimalen 3D Finite-Element-Verfahrens*, Fakultät für Informatik der Technischen Universität München (2004)
- [Lee07] LEE, S. J.; CHAN, J. C.-Y.; MAUNG, K. J.; REZLER, E. und SUNDARARAJAN, N.: Characterization of laterally deformable elastomer membranes for microfluidics. *J. MicroMec. MicroEng.* (2007), Bd. 17: S. 843–851
- [Lee09a] LEE, C.-Y.; LIN, Y.-H. und LEE, G.-B.: A droplet-based microfluidic system capable of droplet formation and manipulation. *Microfluid Nanofluid* (2009), Bd. 6: S. 599–610
- [Lee09b] LEE, D.-H.; HWANG, H. und PARK, J.-K.: Generation and manipulation of droplets in an optoelectrofluidic device integrated with microfluidic channels. *Applied Physics Letters* (2009), Bd. 95: S. 164102
- [Lee09c] LEE, W. S.; JAMBOVANE, S.; KIM, D. und HONG, J. W.: Predictive model on micro droplet generation through mechanical cutting. *Microfluid Nanofluid* (2009), Bd. 7: S. 431–438
- [Lee09d] LEECH, P. W.; WU, N. und ZHU, Y.: Application of dry film resist in the fabrication of microfluidic chips for droplet generation. *J. Micromech. Microeng.* (2009), Bd. 19: S. 065019
- [Les09] LESHANSKY, A. M. und PISMEN, L. M.: Breakup of drops in a microfluidic T junction. *Physics of Fluids* (2009), Bd. 21: S. 023303
- [Li07] LI, W.; NIE, Z.; ZHANG, H.; PAQUET, C.; SEO, M.; GARSTECKI, P. und KUMACHEVA, E.: Screening of the Effect of Surface Energy of Microchannels on Microfluidic Emulsification. *Langmuir* (2007), Bd. 23: S. 8010–8014
- [Lin04] LINK, D. R.; ANNA, S. L.; WEITZ, D. A. und STONE, H. A.: Geometrically Mediated Breakup of Drops in Microfluidic Devices. *Physical Review Letters* (2004), Bd. 92: S. 054503–4
- [Lin08a] LIN, B.-C. und SU, Y.-C.: On-demand liquid-in-liquid droplet metering and fusion utilizing pneumatically actuated membrane valves. *J. MicroMec. MicroEng.* (2008), Bd. 18: S. 115005

- [Lin08b] LIN, Y.-H.; LEE, C.-H. und LEE, G.-B.: Droplet Formation Utilizing Controllable Moving-Wall Structures for Double-Emulsion Applications. *Journal of Microelectromechanical Systems* (2008), Bd. 17:3: S. 573–581
- [Liu07] LIU, K.; DING, H.; CHEN, Y. und ZHAO, X.-Z.: Droplet-based synthetic method using microflow focusing and droplet fusion. *Microfluid Nanofluid* (2007), Bd. 3: S. 239–243
- [Liu08] LIU, S.; GU, Y.; ROUX, R. B. Le; MATTHEWS, S. M.; BRATTON, D.; YUNUS, K.; FISHER, A. C. und HUCK, W. T. S.: The electrochemical detection of droplets in microfluidic devices. *Lab on a Chip* (2008), Bd. 8: S. 1937–1942
- [Mag09] MAGLIA, G.; HERON, A. J.; HWANG, W. L.; HOLDEN, M. A.; MIKHAILOVA, E.; LI, Q.; CHELEY, S. und BAYLEY, H.: Droplet networks with incorporated protein diodes show collective properties. *Nature Nanotechnology* (2009), Bd. 4: S. 437–440
- [Man90] MANZ, A.; GRABER, N. und WIDMER, H. M.: Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing. *Sens. Actuators B1* (1990): S. 244–248
- [Maz09a] MAZUTIS, L.; BARET, J.-C. und GRIFFITHS, A. D.: A fast and efficient microfluidic system for highly selective one-to-one droplet fusion. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 2665–2672
- [Maz09b] MAZUTIS, L. und GRIFFITHS, A. D.: Preparation of monodisperse emulsions by hydrodynamic size fractionation. *Applied Physics Letters* (2009), Bd. 95: S. 204103
- [McD00] McDONALD, J. C.; DUFFY, D. C.; ANDERSON, J. R.; CHIU, D. T.; WU, H.; SCHUELLER, O. J. A. und WHITESIDES, G. M.: Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Electrophoresis* (2000), Bd. 21: S. 27–40
- [Meh08] MEHROTRA, R.; JING, N. und KAMEOKA, J.: Monodispersed polygonal water droplets in microchannel. *App. Phys. Lett.* (2008), Bd. 92: S. 213109
- [Mij05] MIJATOVIC, D.; EIJKEL, J. C. T. und VAN DEN BERG: Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up: a review. *Lab on a Chip* (2005), Bd. 5: S. 492–500
- [Mil10] MILLER, E.; ROTEA, M. und ROTHSTEIN, J. P.: Microfluidic device incorporating closed loop feedback control for uniform and tunable production of microdroplets. *Lab on a Chip* (2010), Bd. 10: S. 1293–1301
- [Muk07] MUKHOPADHYAY, R.: When PDMS isn't the best. *Analytical Chemistry* (2007): S. 3249
- [Nav79] NAVASCUES, G.: Liquid surfaces: theory of surface tension. *Rep. Prog. Phys.* (1979), Bd. 42: S. 1131–1186

- [Ngu07] NGUYEN, N.-T.; TING, T.-H.; YAP, Y.-F.; WONG, T.-N. und CHAI, J. C.-K.: Thermally mediated droplet formation in microchannels. *Phys. Rev. Lett* (2007), Bd. 91: S. 084102
- [Nie06] NIE, Z.; LI, W.; SEO, M.; XU, S. und KUMACHEVA, E.: Janus and Ternary Particles Generated by Microfluidic Synthesis: Design, Synthesis, and Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* (2006), Bd. 128: S. 9408–9412
- [Nie08a] NIE, Z.; SEO, M.; XU, S.; LEWIS, P. C.; MOK, M.; KUMACHEVA, E.; WHITESIDES, G. M.; GARSTECKI, P. und STONE, H. A.: Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: effect of the viscosities of the liquids. *Microfluid Nanofluid* (2008), Bd. 5: S. 585–594
- [Nie08b] NIE, Z.; SEO, M.; XU, S.; LEWIS, P. C.; MOK, M.; KUMACHEVA, E.; WHITESIDES, G. M.; GARSTECKI, P. und STONE, H. A.: Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: effect of the viscosities of the liquids. *Microfluid Nanofluid* (2008), Bd. 5: S. 585–594
- [Nis07] NISISAKO, T. und TORII, T.: Microfluidic large-scale integration on a chip for mass production of monodisperse droplets and particles. *Lab on a Chip* (2007), Bd. 8: S. 287–293
- [Nis10] NISISAKO, T. und HATSUZAWA, T.: A microfluidic cross-flowing emulsion generator for producing biphasic droplets and anisotropically shaped polymer particles. *Microfluid Nanofluid* (2010), Bd. 9: S. 427–437
- [Niu08] NIU, X.; GUALTI, S.; EDEL, J. B. und DEMELLO, A. J.: Pillar-induced droplet merging in microfluidic circuits. *Lab on a Chip* (2008), Bd. 8: S. 1837–1841
- [Oht07] OHTA, A. T.; CHIOU, P.-Y.; HAN, T. H.; LIAO, J. C.; BHARDWAJ, U.; MCCABE, E. R. B.; YU, F.; SUN, R. und WU, M. C.: Dynamic Cell and Microparticle Control via Optoelectronic Tweezers. *Journal of Microelectromechanical Systems* (2007), Bd. 16: S. 491–499
- [Osh03] OSHER, S. und FEDKIW, R.: *Level Set Methods and Dynamic Implicit Surfaces*, Bd. 153, Springer, 1 Aufl. (2003)
- [Pap95] PAPAGEORGIOU, D. T.: On the breakup of viscous liquid threads. *Phys. Fluids* (1995), Bd. 7: S. 1529–1544
- [Par09] PARK, S.-Y.; KALIM, S.; CALLAHAN, C.; TEITELL, M. A. und CHIOU, E. P. Y.: A light-induced dielectrophoretic droplet manipulation platform. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 3228–3235
- [PF96] PASANDIDEH-FARD, M.; CHEN, P.; MOSTAGHIMI, J. und NEUMANN, A.W.: The generalized Laplace equation of capillarity I. Thermodynamic and hydrostatic considerations of the fundamental equation for interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* (1996), Bd. 63: S. 151–178

- [Poe06] POE, S. L.; CUMMINGS, M. A.; HAAF, M. P. und MCQUADE, D. T.: Solving the Clogging Problem: Precipitate-Forming Reactions in Flow. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2006), Bd. 45: S. 1544–1548
- [Pol02] POLLACK, M. G.; SHENDEROV, A. D. und FAIR, R. B.: Electrowetting-based actuation of droplets for integrated microfluidics. *Lab on a Chip* (2002), Bd. 2: S. 96–101
- [Pri06a] PRIEST, C.; HERMINGHAUS, S. und SEEMAN, R.: Generation of monodisperse gel emulsions in a microfluidic device. *Applied Physics Letters* (2006), Bd. 88: S. 024106
- [Pri06b] PRIEST, C.; HERMINGHAUS, S. und SEEMANN, R.: Controlled electrocoalescence in microfluidics: Targeting a single lamella. *Applied Physics Letters* (2006), Bd. 89: S. 134101
- [Ram03] RAMOMS, S. M. M.; CHARLAIX, E. und BENYAGOUR, A.: On the interpretation of contact angle hysteresis. *Surface Science* (2003), Bd. 540: S. 355–362
- [Rhe09] RHEE, M. und BURNS, M. A.: Microfluidic pneumatic logic circuits and digital pneumatic microprocessors for integrated microfluidic systems. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 3131–3143
- [Rom10] ROMANOWSKY, M. B.; HEYMANN, M.; ABATE, A. R.; KRUMMEL, A. T.; FRADEN, S. und WEITZ, D. A.: Functional patterning of PDMS microfluidic devices using integrated chemo-masks. *Lab on a Chip* (2010), Bd. 10: S. 1521–1524
- [Row09] ROWAT, A. C.; BIRD, J. C.; AGRESTI, J. J.; RANDO, O. J. und WEITZ, D. A.: Tracking lineages of single cells in lines using a microfluidic device. *PNAS* (2009), Bd. 106: S. 18149–18154
- [Sae08] SAEKI, D.; SUGIURA, S.; KANAMORI, T.; SATO, S.; MUKATAKA, S. und ICHIKAWA, S.: Highly Productive Droplet Formation by Anisotropic Elongation of a Thread Flow in a Microchannel. *Langmuir* (2008), Bd. 24: S. 13809–13813
- [Sch09] SCHMITZ, C. H. J.; ROWAT, A. C.; KÖSTER, S. und WEITZ, D. A.: Dropspots: a picoliter array in a microfluidic device. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 44–49
- [Sei10a] SEIFFERT, S.; ROMANOWSKY, M. B. und WEITZ, D. A.: Janus Microgels Produced from Functional Precursor Polymers. *Langmuir* (2010), Bd. 26: S. 14842–14847
- [Sei10b] SEIFFERT, S. und WEITZ, D. A.: Microfluidic fabrication of smart microgels from macromolecular precursors. *Polymer* (2010), Bd. 51: S. 5883–5889
- [Sei11] SEIFFERT, S.; DUBBERT, J.; RICHTERING, W. und WEITZ, D. A.: Reduced UV light scattering in PDMS microfluidic devices. *Lab on a Chip* (2011), Bd. 11: S. 966–986

- [Seo05a] SEO, M.; NIE, Z.; XU, S.; LEWIS, P. C. und KUMACHEVA, E.: Microfluidics: From Dynamic Lattices to Periodic Arrays of Polymer Disks. *Langmuir* (2005), Bd. 21: S. 4773–4775
- [Seo05b] SEO, M.; NIE, Z.; XU, S.; MOK, M.; LEWIS, P. C.; GRAHAM, R. und KUMACHEVA, E.: Continuous Microfluidic Reactors for Polymer Particles. *Langmuir* (2005), Bd. 21: S. 11614–11622
- [Ser07] SERRA, C.; BERTON, N.; BOUQUEY, M.; PRAT, L. und HADZIOANNOU, G.: A Predictive Approach of the Influence of the Operating Parameters on the Size of Polymer Particles Synthesized in a Simplified Microfluidic System. *Langmuir* (2007), Bd. 23: S. 7745–7750
- [Sgr10] SGRO, A. E. und CHIU, D. T.: Droplet freezing, docking, and the exchange of immiscible phase and surfactant around frozen droplets. *Lab on a Chip* (2010), Bd. 10: S. 1873–1877
- [Sha09] SHAH, R. K.; KIM, J.-W. und WEITZ, D. A.: Monodisperse Stimuli-Responsive Colloidosomes by Self-Assembly of Microgels in Droplets. *Langmuir* (2009), Bd. 2009: S. 1561–1565
- [She04] SHESTOPALOV, I.; TICE, J. D. und ISMAGILOV, R. F.: Multi-step synthesis of nanoparticles performed on millisecond time scale in a microfluidic droplet-based system. *Lab on a Chip* (2004), Bd. 4: S. 316–321
- [She06] SHEPERD, R. F.; CONRAD, J. C.; RHODES, S. K.; LINK, D. R.; MARQUEZ, M.; WEITZ, D. A. und LEWIS, J. A.: Microfluidic Assembly of Homogeneous and Janus Colloid-Filled Hydrogel Granules. *Langmuir* (2006), Bd. 22: S. 8618–8622
- [Shi97] SHIVAMOGGI, B. K.: *Theoretical Fluid Dynamics*, 2s Aufl. (1997)
- [Shu08a] SHUI, L.; MUGELE, F.; VAN DEN BERG, A. und EIJKEL, J. C. T.: Geometry-controlled droplet generation in head-on microfluidic devices. *App. Phys. Lett.* (2008), Bd. 93: S. 153113
- [Shu08b] SHUM, H. C.; KIM, J.-W. und WEITZ, D. A.: Microfluidic Fabrication of Monodisperse Biocompatible and Biodegradable Polymersomes with Controlled Permeability. *J. Am. Chem. Soc.* (2008), Bd. 130: S. 9543–9549
- [Shu09a] SHUI, L.; KOUIJ, E. S.; WIJNPERLE, D.; VAN DEN BERG, A. und EIJKEL, J. C. T.: Liquid crystallography: 3D microdroplet arrangements using microfluidics. *Soft Matter* (2009), Bd. 5: S. 2708–2712
- [Shu09b] SHUI, L.; VAN DEN BERG, A. und EIJKEL, J. C. T.: Capillary instability, squeezing, and shearing in head-on microfluidic devices. *J. of App. Phys.* (2009), Bd. 106: S. 124305
- [Sri06] SRIVASTAVA, N. und BURNS, M. A.: Electronic drop sensing in microfluidic

- devices: automated operation of a nanoliter viscometer. *Lab on a Chip* (2006), Bd. 6: S. 744–751
- [Sta09] STAND, C. A.; TANG, S. K. Y. und WHITESIDES, G. M.: Independent Control of Drop Size and Velocity in Microfluidic Flow-Focusing Generators Using Variable Temperature and Flow Rate. *Anal. Chem.* (2009), Bd. 81: S. 2399–2402
- [Ste09] STEEGMANS, M. L. J.; SCHROEN, K. G. P. H. und BOOM, R. M.: Characterization of Emulsification at Flat Microchannel Y Junctions. *Langmuir* (2009), Bd. 25: S. 3396–3401
- [Sur09a] SURENJAV, E.; HERMINGHAUS, S.; PRIEST, C. und SEEMANN, R.: Discrete microfluidics: Reorganizing droplet arrays at a bend. *Applied Physics Letters* (2009), Bd. 95: S. 154104
- [Sur09b] SURENJAV, E.; PRIEST, C.; HERMINGHAUS, S. und SEEMANN, R.: Manipulation of gel emulsions by variable microchannel geometry. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 325–330
- [Suz05] SUZUKI, K.: Flow Resistance of a Liquid Droplet Confined Between Two Hydrophobic Surfaces. *Microsyst. Technol.* (2005), Bd. 11: S. 1107–1114
- [Tak05] TAKEUCHI, S.; GARSTECKI, P.; WEIBEL, D. B. und WHITESIDES, G. M.: An axisymmetric flow-focusing microfluidic device. *S Adv. Mater.* (2005), Bd. 17(8): S. 1067–1072
- [Tan04] TAN, Y.-C.; FISHER, J. S.; LEE, A. I.; CRISTINI, V. und LEE, A. P.: Design of microfluidic channel geometries for the control of droplet volume, chemical concentration, and sorting. *Lab on a Chip* (2004), Bd. 4: S. 292–298
- [Tan05] TAN, Y.-C. und LEE, A. P.: Microfluidic separation of satellite droplets as the basis of a monodispersed micron and submicron emulsification system. *Lab on a Chip* (2005), Bd. 5: S. 1178–1183
- [Tan06] TAN, W.-H. und TAKEUCHI, S.: Timing controllable electrofusion device for aqueous droplet-based microreactors. *Lab on a Chip* (2006), Bd. 6: S. 757–763
- [Tan07] TAN, Y.-C.; HO, Y. L. und LEE, A. P.: Droplet coalescence by geometrically mediated flow in microfluidic channels. *Microfluid Nanofluid* (2007), Bd. 3: S. 494–499
- [Tan08a] TAN, S.-H.; MURSHED, S. M. S.; NGUYEN, N.-T.; WONG, T. N. und YOBAS, L.: Thermally controlled droplet formation in flow focusing geometry: formation regimes and effect of nanoparticle suspension. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2008), Bd. 41: S. 165501
- [Tan08b] TAN, Y.-C.; HO, Y. L. und LEE, A. P.: Microfluidic sorting of droplets by size. *Microfluid Nanofluid* (2008), Bd. 4: S. 343–348

- [Tan10] TAN, S.-H.; NGUYEN, N.-T.; YOBAS, L. und KANG, T. G.: Formation and manipulation of ferrofluid droplets at a microfluidic T-junction. *J. Micromech. MicroEng.* (2010), Bd. 20: S. 045004
- [The10] THEBERGE, A. B.; COURTOIS, F.; SCHAERLI, Y.; FISCHLECHNER, M.; ABELL, C.; HOLLFELDER, F. und HUCK, W. T. S.: Microdroplets in Microfluidics: An Evolving Platform for Discoveries in Chemistry and Biology. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2010), Bd. 49: S. 5846–5868
- [Tho01] THORSEN, T.; ROBERTS, R. W.; ARNOLD, F. H. und QUAKE, S. R.: Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device. *Phys. Rev. Lett.* (2001), Bd. 86(18): S. 4163–4166
- [Thu11] THUTUPALLI, S.; HERMINGHAUS, S. und SEEMANN, R.: Bilayer membranes in micro-fluidics: from gel emulsions to soft functional devices. *Soft Matter* (2011), Bd. 7: S. 1312–1320
- [Tic03] TICE, J. D.; SONG, H.; LYON, A. D. und ISMAGILOV, R. F.: Formation of Droplets and Mixing in Multiphase Microfluidics at Low Values of the Reynolds and the Capillary Numbers. *Langmuir* (2003), Bd. 19: S. 9127–9133
- [Tic04] TICE, J. D.; LYON, A. D. und ISMAGILOV, R. F.: Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels. *Analytica Chimica Acta* (2004), Bd. 507: S. 73–77
- [Tic09] TICE, J. D.; LYON, A. D. und ISMAGILOV, R. F.: Microdroplet formation of water and nanofluids in heat-induced microfluidic T-junction. *Microfluidic Nanofluidic* (2009), Bd. 6: S. 253–259
- [Tin06] TING, T. H.; YAP, Y. F.; NGUYEN, N.-T.; WONG, T. N. und CHAI, J. C. K.: Thermally mediated breakup of drops in microchannels. *Applied Physics Letters* (2006), Bd. 89: S. 234101
- [Um09] UM, E. und PARK, J.-K.: A microfluidic abacus channel for controlling the addition of droplets. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 207–212
- [Uta05] UTADA, A. S.; LORENCEAU, E.; LINK, D. R.; KAPLAN, P. D.; STONE, H. A. und WEITZ, D. A.: Monodisperse Double Emulsions Generated from a Microcapillary Device. *Science* (2005), Bd. 308: S. 537–541
- [vD09] VAN DIJKE, K.; VELDHUIS, G.; SCHROEN, K. und BOOM, R.: Parallelized edge-based droplet generation (EDGE) devices. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 2824–2830
- [vD10] VAN DIJKE, K. C.; VELDHUIS, G.; SCHROEN, K. und BOOM, R. M.: Simultaneous Formation of Many Droplets in a Single Microfluidic Droplet Formation Unit. *AIChE Journal* (2010), Bd. 56: S. 833–836
- [Vot09] VOT, S. Le; BERTHIER, J.; DAVID, N.; COSTA, G.; ALESSIO, M.; MOURIER, V.; BENHAMOU, P. Y. und RIVERA, F.: Scaling Rules for Flow Focusing

- Devices: From Standard to Large FFDs for Cell Encapsulation in Alginates. *Transducers* (2009): S. 2003–2006
- [Wan01] WANG, J.; BETELU, S. und LAW, B. M.: Line Tension Approaching a First-Order Wetting Transition: Experimental Results from Contact Angle Measurements. *Physical Review E* (2001), Bd. 63: S. 031601–1–031601–10
- [Wan09a] WANG, B.; SHUM, H. C. und WEITZ, D. A.: Fabrication of Monodisperse Toroidal Particles by Polymer Solidification in Microfluidics. *ChemPhysChem* (2009), Bd. 10: S. 641–645
- [Wan09b] WANG, K.-L.; JONES, T. B. und RAISANEN, A.: DEP actuated nanoliter droplet dispensing using feedback control. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 901–909
- [Wan09c] WANG, W.; YANG, C. und LI, C. M.: On-demand microfluidic droplet trapping and fusion for on-chip static droplet assays. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 1504–1506
- [Wan10a] WANG, F. und BURNS, M. A.: Multiphase bioreaction microsystem with automated on-chip droplet operation. *Lab on a Chip* (2010), Bd. 10: S. 1308–1315
- [Wan10b] WANG, W.; YANG, C.; LIU, Y. und LI, C. M.: On-demand droplet release for droplet-based microfluidic system. *Lab on a Chip* (2010), Bd. 10: S. 559–562
- [Was21] WASHBURN, E. W.: The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.* (1921), Bd. 17: S. 273–283
- [Wea03] WEAIRE, D.; HUTZLER, S.; COX, S.; KERN, N.; ALONSO, M. D. und DRENCKHAN, W.: The fluid dynamics of foams. *J. Phys.: Condens. Matter* (2003), Bd. 15: S. S65–S73
- [Wu09a] WU, H.-W.; HUANG, Y.-C.; WU, C.-L. und LEE, G.-B.: Exploitation of a microfluidic device capable of generating size-tunable droplets for gene delivery. *Microfluid Nanofluid* (2009), Bd. 7: S. 45–56
- [Wu09b] WU, N.; BROWN, S.; OAKESHOTT, J.; PEAT, T. S.; SURJADI, R.; EASTON, C.; LEECH, P. W. und SEXTON, A. B.: A PMMA microfluidic droplet platform for in vitro protein expression using crude *E. coli* S30 extract. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 3391–8
- [Xu06] XU, J. H.; LI, S. W.; TAN, J.; WANG, Y. J. und LUO, G. S.: Controllable Preparation of Monodisperse O/W and W/O Emulsions in the Same Microfluidic Device. *Langmuir* (2006), Bd. 22: S. 7943–7946
- [Xu09] XU, Q.; HASHIMOTO, M.; DANG, T. T.; HOARE, T.; KOHANE, D. S.; WHITESIDES, G. M.; LANGER, R. und ANDERSON, D. G.: Preparation of Monodisperse Biodegradable Polymer Microparticles Using a Microfluidic Flow-focusing Device for Controlled Drug Delivery. *small* (2009), Bd. 5: S. 1575–1581
- [Yu09] YU, Y.-S. und ZHAO, Y.-P.: Deformation of PDMS Membrane and Microcantilever by a Water Droplet: Comparison Between Mooney-Rivlin and Linear

- Elastic Constitutive Models. *Journal of Colloid and Interface Science* (2009), Bd. 332: S. 467–476
- [Zha01] ZHAO, B.; MOORE, J. S. und BEEBE, D. J.: Surface-Directed Liquid Flow Inside Microchannels. *Science* (2001), Bd. 291: S. 1023–1026
- [Zha09a] ZHAN, Y.; WANG, J.; BAO, N. und LU, C.: Electroporation of Cells in Microfluidic Droplets. *Anal. Chem.* (2009), Bd. 81: S. 2027–2031
- [Zha09b] ZHANG, K.; LIANG, Q.; MA, S.; MU, X.; HU, P.; WANG, Y. und LUO, G.: On-chip manipulation of continuous picoliter-volume superparamagnetic droplets using a magnetic force. *Lab on a Chip* (2009), Bd. 9: S. 2992–2999
- [Zhe04] ZHENG, B.; TICE, J. D. und ISMAGILOV, R. F.: Formation of Droplets of Alternating Composition in Microfluidic Channels and Applications to Indexing of Concentrations in Droplet-Based Assays. *Anal. Chem.* (2004), Bd. 76: S. 4977–4982
- [Zou06] ZOUROB, M.; MOHR, S.; MAYES, A. G.; MACASKILL, A.; PEREZ-MORAL, N.; FIELDEN, P. R. und GODDARD, N. J.: A micro-reactor for preparing uniform molecularly imprinted polymer beads. *Lab on a Chip* (2006), Bd. 6: S. 296–301

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Der Marangoni Effekt: Bewegung von Flüssigkeit entlang seiner Oberfläche auf Grund lokaler Temperaturgradienten. . . . .	14
2.2	Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Surfactant-Konzentration	15
2.3	Schema der Oberflächenspannungen am Tripelkontaktpunkt. . . . .	20
2.4	Das Volumen eines Droplets ist abhängig von Kontaktkreisradius $D$ und Kanalhöhe $h$ . Aus [Nie08b]. . . . .	22
2.5	<i>Droplets</i> werden von der kontinuierlichen Phase umflossen, während <i>Plugs</i> die Kanalwände berühren und so den Kanal für die kontinuierliche Phase „versiegeln“. Dies führt zu Unterschieden im hydrodynamischen Verhalten zwischen den beiden Fluss-Regimen. . . . .	24
2.6	Hysterese des Kontaktwinkels. . . . .	26
2.7	Ein Plug in einem Mikrokanal . . . . .	27
2.8	Drei Arten der Droplet-Entstehung: Squeezing, Jetting und Dripping. . . . .	28
2.9	Schema einer T-Junction . . . . .	29
2.10	Schema eines <i>Flow Focusing Devices</i> . . . . .	31
2.11	Schema eines <i>Step Emulsification Devices</i> . [Cho08] . . . . .	32
3.1	Molekulare Struktur von Span80, bestehend aus hydrophiler Kopfgruppe (Sorbitan) und hydrophoben Schwanz (Ölsäure). . . . .	37
3.2	Herstellungsprozesse . . . . .	38
3.3	Links: Schema der Halterung. Rechts: Bild der Halterung. . . . .	40
3.4	<b>Links:</b> I: Öl-Inlet II: Wasser-Inlet III: Outlet und Dropletbeobachtungsfeld. Die Kanalbreite ist (5, 30, 50) $\mu\text{m}$ . Die Verbreiterungen sind (18, 55, 260) $\mu\text{m}$ breit. Alle Kanäle sind 20 $\mu\text{m}$ hoch. Die Inlets (Kreise) haben einen Durchmesser von 1-2 mm. (nicht maßstabsgetreu) <b>Rechts:</b> PDMS-Chip mit 50 $\mu\text{m}$ Kanalgeometrie. . . . .	41
3.5	Querschnitt der drei untersuchten Kanalgeometrien bei IV (maßstabsgetreu). . . . .	41
3.6	Abhängigkeit der Kapillarzahl ( $\circ$ ) und der Reynoldszahl ( $\Delta$ ) von der Flussrate $Q = Q_d/Q_c$ im 50 $\mu\text{m}$ Kanal. . . . .	42
3.7	50 $\mu\text{m}$ -Kanal: Droplettdurchmesser als Funktion der Flussrate $Q = Q_d/Q_c$ für die Experimente ( $\circ$ ) mit Standardabweichung und Simulation ( $\Delta$ ). Kontaktwinkel für Simulation und Experiment $135^\circ$ . Die durchgezogene Linie ist der Fit der experimentellen Daten an (2.94). . . . .	43
3.8	Der Plugdurchmesser $L$ wächst mit steigendem $Q$ . Skala: 50 $\mu\text{m}$ . . . . .	43

3.9	50 $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuationen des Droplettdurchmessers über die Dauer einer Messung. . . . .	44
3.10	Vergleich zwischen Simulation (links) und Experiment (rechts). $Q_c = 0.03\mu\text{l/s}$ , $Q_d = 0.015\mu\text{l/s}$ . Zeitlicher Abstand zwischen den Bildern ist 1.25 s, das korrespondiert mit 0.75, 1.0, 1.25 in der Simulation. Skala: 50 $\mu\text{m}$	45
3.11	50 $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuation der Geschwindigkeit der Droplets in Region IV über die Dauer einer Messung. <b>x-Achse:</b> Zeit in Sekunden. <b>y-Achse:</b> Geschwindigkeit in mm/s. . . . .	46
3.12	50 $\mu\text{m}$ Kanal: Mittlere Geschwindigkeit der Droplets während sie IV durchlaufen in Abhängigkeit zu $Q = Q_d/Q_c$ . . . . .	47
3.13	30 $\mu\text{m}$ -Kanal: Mittlerer Droplettdurchmesser als Funktion der Flussrate $Q = Q_d/Q_c$ mit Standardabweichung. Die durchgezogene Linie ist der Fit der Daten an (2.94). . . . .	49
3.14	30 $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuationen des Droplettdurchmessers über die Dauer einer Messung. <b>x-Achse:</b> Zeit in Sekunden. . . . .	50
3.15	30 $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuation der Geschwindigkeit der Droplets in Region IV über die Dauer einer Messung. <b>x-Achse:</b> Zeit in Sekunden. <b>y-Achse:</b> Geschwindigkeit in mm/s. . . . .	50
3.16	30 $\mu\text{m}$ -Kanal: Mittlere Dropletgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Flussrate $Q$ . . . . .	51
3.17	5 $\mu\text{m}$ -Kanal: Mittlerer Droplettdurchmesser als Funktion der Flussrate $Q = Q_d/Q_c$ mit Standardabweichung. Die durchgezogene Linie ist der Fit der Daten an (2.94). . . . .	52
3.18	5 $\mu\text{m}$ -Kanal: Mittlere Dropletgeschwindigkeit als Funktion der Flussrate $Q = Q_d/Q_c$ mit Standardabweichung. . . . .	53
3.19	5 $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuationen des Droplettdurchmessers über die Dauer einer Messung. <b>x-Achse:</b> Zeit in Sekunden. . . . .	53
3.20	5 $\mu\text{m}$ -Kanal: Fluktuationen des Dropletgeschwindigkeit in Region IV über die Dauer einer Messung. <b>x-Achse:</b> Zeit in Sekunden. <b>y-Achse:</b> Geschwindigkeit in mm/s. . . . .	54
3.21	Die fluoreszierenden Nanopartikel verbleiben in der wässrigen Phase, sogar bei lokal großen Scherkräften. . . . .	56
3.22	Das Verschmelzen und Teilen von Droplets ist eine grundlegende Operation. . . . .	58
3.23	<i>Jetting</i> (a,b) und <i>Dripping</i> (c) in einem unvollständig hydrophoben Kanal. . . . .	59
3.24	Öl und Wasserphase bei einer Surfactant-Konzentration von (0, 1, 2, 4, 10) % w/w. Alle Experimente wurden bei einer Konzentration von 2% w/w durchgeführt. . . . .	61
3.25	a) Ein Droplet wird vom Sediment „eingefangen“ und verzerrt das Flussfeld für das nachfolgende Droplet. b) und c) Span80 bildet mit Fluoreszin einen festen Schaum, der sich an den Kanalwänden ablagert. d) In sehr kleinen Kanalgeometrien kann der Fluoreszenzfarbstoff aus der dispersiven Phase ausgeschieden werden. . . . .	62

- 4.1 Unterschiedliche Geometrien zur Umverteilung von Droplets. Oben links: Durch hintereinander schalten von T-Junctions lassen sich Droplets multiplizieren [Lin04]. Oben rechts: Einfangen von Droplets durch anlegen einer Spannung [Wan09c]. Unten: Ein Knick im Kanal erlaubt es Droplets umzusortieren [Sur09a]. . . . . 66
- 4.2 Sortiermechanismen. Oben links: Passives sortieren von Droplets nach Größe durch ausnutzen des Gesetz von Young [Maz09b]. Oben rechts: Droplets werden abhängig von ihrem hydrodynamischen Widerstand entweder nach oben oder unten abgelenkt oder sammeln sich in der Mitte [Tan05]. Unten links: Thermisch induzierte Variation des Kontaktwinkels erlaubt asymmetrische Droplet-Trennung [Tin06]. Unten rechts: Mit Hilfe von pneumatischen Ventilen lassen sich 2-Bit Mikroprozessoren realisieren [Rhe09]. . . . . 67
- 4.3 Optisch induzierte Dielektrophorese. Links: Durch einen Laserstrahl induzierte lokale elektrische Felder sortieren Droplets nach ihrer Größe [Hun10]. Rechts: Der dielektrophoretische Effekt erlaubt das indirekte Dirigieren von Droplets durch Laser, ähnlich eines Optical Tweezers [Lee09b]. . . . . 69
- 4.4 Oben links: Funktionsweise eines integrierten mikrofluidischen Ventils [Lee07]. Unten links: Durch hintereinander schalten von Luftkammern lässt sich der Fluss in einem Kanal „zerhacken“, um so Droplets zu generieren [Lai08]. Rechts: Automatisches sortieren von Droplets durch verschließen eines Kanals [Aba10a]. . . . . 71
- 4.5 Methoden zur Mikrostrukturierung von Polymerpartikeln. Links: Photohärtbare Silikon-Suspensionen erlauben die Herstellung von Polymer „Golfbällen“ mit mikrostrukturierten Oberflächen. [Kim09b] Rechts: Herstellung von anisotropen Polymerpartikeln aus Janus-Droplets. Die tiefe des „Schnitts“ wird über  $Q$  bestimmt. Skala  $100 \mu\text{m}$ . [Nis10] . . . . . 74



# Tabellenverzeichnis

2.1	HLB Gewichte einiger ausgewählter chemischer Gruppen . . . . .	16
3.1	Phys. Parameter der verwendeten Stoffe . . . . .	41
3.2	Übersicht über die ermittelten physikalischen Parameter der drei Kanal- geometrien. . . . .	55



## A Abkürzungen

TPF	Zwei-Phasen-Fluss (Two Phase Flow)
SPF	Ein-Phase-Fluss (One Phase Flow)
TJ	T-Junction
FFD	Flow Focusing Device
SED	Step Emulsification Device
NSE	Navier Stokes Gleichung
$Q_{cont}$	Flussrate der kontinuierlichen Phase (Öl)
$Q_{dis}$	Flussrate der dispersiven Phase (Wasser)
$Q$	$Q_{dis} / Q_{cont}$
$\gamma$	Oberflächenspannung
$Ca$	Kapillarzahl
$Re$	Reynoldszahl
$L$	Durchmesser des Droplet-Kontaktkreises mit der oberen Kanalwand (Dropletdurchmesser)
$W$	Kanalbreite
$h$	Kanalhöhe