

电流体动力学近场直写射流成形的数值模拟

戴姚波, 张礼兵, 黄凤立, 左春桢, 吴婷
(嘉兴学院, 嘉兴 314001)

摘要: **目的** 研究电流体动力学近场直写的射流成形机理及其规律, 探索电流体动力学近场直写射流成形的影响因素。**方法** 首先对电流体动力学近场直写的射流成形机理进行理论分析, 并构建数学模型, 然后以去离子水为溶剂配成质量分数为 13%~17%的聚氧化乙烯作为模拟材料, 采用有限元数值模拟方法进行仿真试验验证。**结果** 在电场力作用下, 液滴会发生流变形形成弯液面, 随着电荷密度的增大, 弯液面逐渐形成泰勒锥, 当电荷密度进一步增加, 电场力克服了液体表面张力, 在泰勒锥顶端产生射流; 电压、喷射高度和入口压力等工艺参数会影响射流形态。**结论** 电压越大或喷射高度越小, 射流受到的电场力越大; 入口压力越大, 锥形越长; 通过调整工艺参数可以改善射流形态; 电流体动力学近场直写方法可实现聚合物溶液高分辨率的喷墨印刷。

关键词: 电流体动力学; 近场直写; 射流成形; 数值模拟分析

中图分类号: TS853⁺.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)05-0216-06

Numerical Simulation of Jet Forming for Electrohydrodynamic Near-Field Direct Writing

DAI Yao-bo, ZHANG Li-bing, HUANG Feng-li, ZUO Chun-cheng, WU Ting
(Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

ABSTRACT: The work aims to research the mechanism and law of jet forming for the electrohydrodynamic near-field direct writing and explore its influencing factors. Firstly, theoretical analysis on the jet forming mechanism of the electrohydrodynamic near-field direct writing was carried out, and the mathematical model was built. Then, with polyoxyethylene (mass fraction of 13%~17%) as simulation material, which was prepared by deionized water (as solvent), the finite element numerical simulation method was used to carry out experimental verification. Under the action of electric field force, droplet would be subject to flowing deformation and form a meniscus. With the increase in the electric charge density, the meniscus gradually formed the Taylor cone. With a further increase in charge density, electric field force overcame the surface tension of the liquid, and jet flow was generated at the top of Taylor cone. Parameters, such as voltage, jetting height and inlet pressure, would affect the jet pattern. The larger the voltage or the lower the jet height, the greater the electric field force of the jet flow. The greater the inlet pressure, the longer the Taylor cone. The jet pattern can be improved by adjusting the process parameters. The electrohydrodynamic near-field direct writing can achieve the high-resolution ink-jet printing of polymer solution.

KEY WORDS: electrohydrodynamic; near-field direct writing; jet forming; numerical simulation analysis

电流体动力学打印技术在电子器件^[1]、可穿戴设备^[2]、柔性电子显示器^[3]、太阳能薄膜电池^[4]、生物支架^[5]、组织工程^[6]、有机发光二极管^[7-8]、生物传感器^[9]等方面具有广泛的应用前景。传统的功能器件

收稿日期: 2016-08-25

基金项目: 浙江省自然科学基金(LZ14E050002); 浙江省公益性技术应用研究计划(2015C31069); 浙江省教育厅一般科研项目(Y201534088); 国家级大学生创新创业训练计划(201610354017)

作者简介: 戴姚波(1995—), 男, 嘉兴学院本科生, 主攻电流体动力学打印。

制备技术一般是在各种基底上利用光、粒子、机械或者物理接触等工艺进行聚合物器件的制备,如光刻印刷技术^[10]、电子束印刷技术^[11]、干涉光刻技术^[12]、激光直写^[13]等。这些制备技术涉及的步骤繁多,工艺复杂,开发和生产成本高,时间周期长^[14],这些传统的制备技术需要高温条件,但聚合物在高温环境下容易受到损伤,因此,一些研究人员探索了新的制造方法来制备聚合物器件,得出基于溶液的制造方法更加适合制备功能器件^[15]。

喷墨打印技术是一种高效益、灵活和生态的基于溶液的制造技术^[15],主要依靠压电、热气泡或声波等作用,以推挤方式进行喷墨打印,这种方式产生的能量有限,且聚合物溶液具有较高的粘性和表面张力,容易堵塞喷嘴^[16],但是电流体动力学打印技术可实现聚合物溶液的高分辨率喷墨打印^[17],电流体动力学打印技术主要应用于静电纺丝的制备^[18-19]。由于喷头与收集板之间的距离较远,并且射流带有相同的电荷,其内部之间存在较强的排斥力,致使射流在飞行中将容易出现“鞭动”等现象,在垂直轴线的平面内运动,且沿着喷嘴轴线向收集板飘去,最终杂乱无章地沉积在收集板上^[20]。静电纺丝技术难以实现精确定位,并且可控性差。为了实现电流体动力学打印溶液的稳定沉积,Bisht 等^[21]提出了连续近场纺丝的方法,在喷印过程中,首先加载较低的电压保持喷嘴处溶液为悬滴状态,然后采用辅助探针刺穿悬滴的底部,打破表面张力和静电力的平衡,随即喷出连续的射流。为了实现射流的可控性,提高打印图案的质量,采用电流体动力学近场直写技术,其原理是缩短喷嘴与基板之间的距离,利用射流产生鞭动前的一段相对稳定的射流进行图案打印^[22]。

1 数学模型

电流体动力学近场直写打印的工作原理^[22]见图 1,在喷头上施加高电压,收集板接电,使喷头和收集基板之间形成静电电场,在电场力的作用下,移动

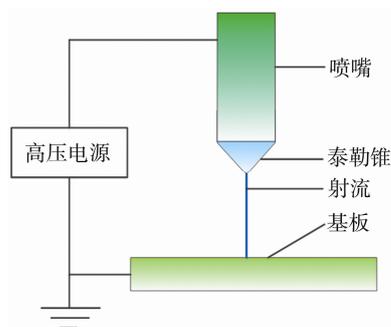


图 1 电流体动力学近场直写的工作原理

Fig.1 Working principle of electrohydrodynamic near-field direct writing

电荷在液体表面聚集,电荷库仑力导致液体表面产生切应力,在剪切力的作用下,溶液在喷嘴处形成泰勒锥,随着电场强度增加,电场作用力克服液体表面张力,在泰勒锥顶端产生射流,该喷射模式称为锥射流模式,喷射液滴直径通常为喷嘴直径的 0.01 ~ 0.2 倍,从而实现高分辨率打印。

电流体动力学近场直写打印涉及流场和电场等多物理场的耦合作用,溶液受到电场力的作用,导致其流动状态受到电场的影响,同时,电场也会受到溶液的流动状态的影响。电场与流场之间的耦合作用的数学模型控制方程包括电动力学控制方程和流体力学控制方程,对于不可压缩、粘性溶液的电流体动力学方程可表示为:

$$\nabla E = \frac{Q}{\varepsilon} \quad (1)$$

$$\vec{E} = -\nabla \varphi \quad (2)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (4)$$

$$\rho \frac{d\vec{u}}{dt} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{g} + \vec{f}_e \quad (5)$$

式中: ∇ 为梯度; \vec{E} 为电场强度; Q 为电荷体密度; ε 为介电常数; φ 为电势; \vec{j} 为电流密度; t 为时间; \vec{u} 为溶液流体的速度; ρ 为溶液流体的密度; p 为压强; μ 为溶液的粘度; \vec{g} 为重力加速度; \vec{f}_e 为电场力。

在电介质溶液流体中,形成电流主要有 3 个方面的原因,即离子的迁移、带电分子的扩散和电对流。电流密度表达式为:

$$\vec{j} = Qk\vec{E} - D_Q \nabla Q + Q\vec{u} \quad (6)$$

式中: k 为离子迁移率; D_Q 为分离扩散系数。

根据 Laudau 理论,溶液流体所受的电场力可以表示为:

$$\vec{f}_e = Q\vec{E} - \frac{1}{2}\vec{E}^2 \nabla \varepsilon + \frac{1}{2} \nabla \left[\rho \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right) \vec{E}^2 \right] \quad (7)$$

式中: 等式右边各项分别为库仑力、束缚电荷作用力和由于电介质溶液密度变化引起的作用力。

2 数值模拟实验

为了研究不同的电压、喷射高度和入口压力等工艺参数对电流体动力学近场直写射流形态的影响规律,利用数值计算方法,采用多物理场耦合分析软件 COMSOL Multiphysics 5.2,使用 CFD 模块中的层流两相流的相场法接口和 AC/DC 模块中的静电接口建立多场耦合数值模拟模型。

2.1 几何建模

为了减少多物理场耦合的计算量,采用二维几何模

型进行建模, 设喷嘴的内部直径为 $D=0.26\text{ mm}$, 喷嘴的长度 $L=1.0\text{ mm}$, 喷嘴初始的喷射距离 $h=2.2\text{ mm}$, 喷嘴的壁厚 $d=0.12\text{ mm}$, 基板的水平尺寸 $b=1.6\text{ mm}$, 电流体动力学近场直写喷印的二维几何模型见图 2。

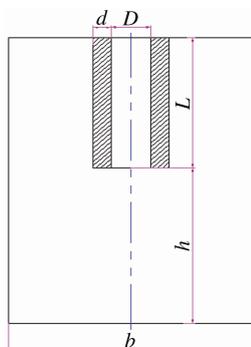


图 2 电流体动力学近场直写的二维几何模型

Fig.2 Two-dimensional geometric model of electrohydrodynamic near-field direct writing

2.2 初始与边界条件

二维几何模型的边界条件见图 3, 喷嘴的材料为不锈钢, A 为喷嘴内部的打印溶液, B 为喷嘴壁, C 为空气, D 为打印基板, 喷嘴接正电极, 电压为 U , 打印基板接地, 电压为 0 , 边界条件见表 1。打印溶液材料采用以去离子水为溶剂配成的质量分数为 13%~17% 的聚氧化乙烯, 其电导率为 $1.07 \times 10^{-4}\text{ S/m}$, 相对介电常数为 37.7, 电荷松弛时间为 $3.1 \times 10^{-6}\text{ s}$, 表面张力为 0.048 N/m , 粘度为 $17.3\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 密度为 1113 kg/m^3 , 沸点为 $197.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

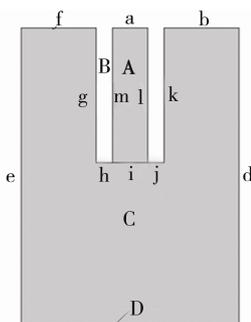


图 3 二维几何模型的边界条件

Fig.3 Boundary conditions of two-dimensional geometric model

表 1 边界条件

Tab.1 Boundary conditions

边界	流体条件	电势
a	入口, $p=150\text{ Pa}$	0
b, d, e, f	开边界, $p=0$	0
g, h, j, k, l, m	壁, 无滑移, 速度 $u=0$	V
i	初始界面	V
D	出口, $p=0$	0

2.3 数值模拟二维模型的控制方程

2.3.1 层流两相流的相场法接口

打印溶液流体为不可压缩粘性流体, 在电流体动力学近场直写射流成形过程中, 质量和动量均守恒, 根据流体力学 Navier-Stokes 方程, 在层流两相流的相场法接口中, 建立流体运动方程为:

$$\rho_r(\vec{u}_c \cdot \nabla)\vec{u}_c = \nabla \left[-p_c \vec{I} + \mu_r (\nabla \vec{u}_c + (\nabla \vec{u}_c)^T) \right] + \vec{F}_{st} + \rho_r \vec{g} + \vec{F} \quad (8)$$

$$\nabla \cdot \vec{u}_c = 0 \quad (9)$$

式中: \vec{u}_c 为打印溶液的速度; ρ_r 为打印溶液的密度; p_c 为压强; \vec{I} 为电流; μ_r 为溶液的粘度; \vec{F}_{st} 为溶液的表面张力; \vec{F} 为附加的体积力。

为了跟踪流体界面, 层流两相流的相场界面采用相场法, 满足下列关系:

$$\frac{\partial \phi_c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \phi_c = \nabla \cdot \frac{3\chi\sigma_b\delta}{2\sqrt{2}} \nabla \psi \quad (10)$$

$$\psi = -\nabla \cdot \delta^2 \nabla \phi_c + (\phi_c^2 - 1)\phi_c \quad (11)$$

式中: ϕ_c 为相场变量, 在打印溶液中, $\phi_c = -1$, 在空气中, $\phi_c = 1$; σ_b 为表面张力系数; δ 为两相流界面厚度, $\delta \in [-1, 1]$; χ 为两相流界面移动系数。

2.3.2 静电接口

在静电场中, 根据电场强度向量的环路线积分恒等于 0, 得到静电场接口中的控制方程:

$$-\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \nabla V) = 0 \quad (12)$$

$$\epsilon_r = \epsilon_{rf} V_f + \epsilon_{rg} V_g \quad (13)$$

式中: V 为电势; ϵ_0 为真空介电常数; ϵ_r 为相对介电常数; ϵ_{rf} 为打印溶液的相对介电常数; ϵ_{rg} 为空气的相对介电常数; V_f 为两相流界面中打印溶液的体积分; ϵ_{rg} 为两相流界面中空气的体积分。

2.3.3 流场和静电场的耦合

在电流体动力学近场直写过程中, 打印溶液流体在电场力、表面张力、内外压力等作用力的共同作用下形成射流, 将电场力作为 Navier-Stokes 方程的附加体积力, 即 $\vec{f}_e = \vec{F}$, 从而形成流场和静电场的耦合作用。根据麦克斯韦应力张量, 得到静电场的电场力, 满足下列关系:

$$\vec{f}_e = \nabla \cdot \vec{T} \quad (14)$$

式中: \vec{f}_e 为静电场的电场力; \vec{T} 为麦克斯韦应力张量。

麦克斯韦应力张量满足下列关系:

$$\vec{T} = \vec{E}\vec{D}^T - \frac{1}{2}(\vec{E} \cdot \vec{D})\vec{I} \quad (15)$$

式中: \vec{E} 为电场强度; \vec{D} 为电位移矢量。 \vec{E} 和 \vec{D} 分别满足下列关系:

$$\vec{E} = -\nabla V \quad (16)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (17)$$

在二维平面中,麦克斯韦应力张量用矩阵表示为:

$$\vec{T} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} \\ T_{yx} & T_{yy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_0 \epsilon_r E_x^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r (E_x^2 + E_y^2) & \epsilon_0 \epsilon_r E_x E_y \\ \epsilon_0 \epsilon_r E_x E_y & \epsilon_0 \epsilon_r E_y^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r (E_x^2 + E_y^2) \end{bmatrix} \quad (18)$$

2.4 数值计算结果与分析

数值模拟条件:电压为 4.5 kV;喷射高度为 2.2 mm;喷嘴入口压力为 150 Pa。电流体动力学近场直写打印过程射流成形随时间的变化规律见图 4。喷嘴中的打印溶液在电场力的作用下,喷嘴处的液滴逐渐发生流变形弯液面,随着弯液面处的电荷密度的增大,在电场力的作用下,弯液面逐渐变成泰勒锥,随着电荷密度的进一步增加,电场力进一步增大,电场作用力克服液体表面张力,在泰勒锥的顶端产生射流。

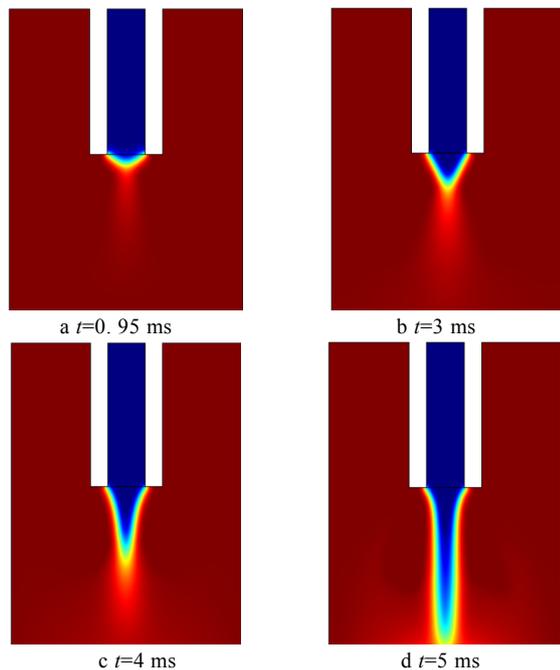


图 4 射流形态变化的数值模拟
Fig.4 Numerical simulation of jet flow configuration

电流体动力学近场直写打印的工艺参数对射流成形产生影响,如电压、喷射高度和入口压力等参数影响近场直写的射流形态。

2.4.1 工作电压的作用规律

喷射高度为 2.2 mm,喷嘴入口压力为 150 Pa,

在不同工作电压 ($t=4$ ms 时, $U=4.1, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 5.1$ kV) 下的电流体动力学近场直写打印状态见图 5。工作电压的变化主要产生的影响为随着工作电压的增大,射流受到的电场力增大。当工作电压过小时,电场力难以克服表面张力的作用,不能产生锥射流,见图 5a;当工作电压过大时,射流会出现不稳定现象,不能进行正常打印,见图 5f。另外,随着工作电压的增大,射流受到的电场力增大,射流轴向加速度变大,因此射流到达基板时的速度也随着电压的增大而变快。

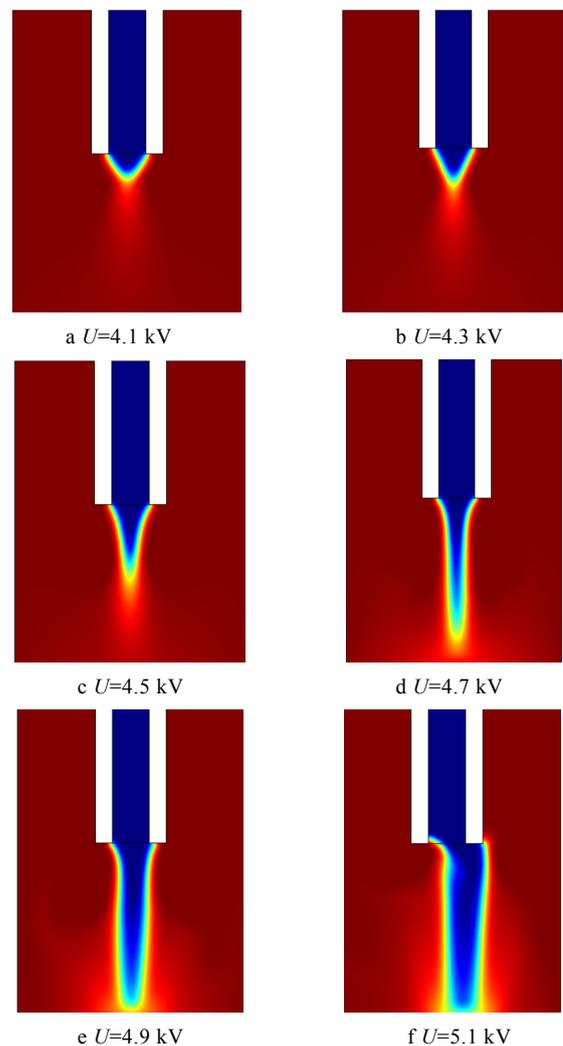


图 5 模拟不同电压的电流体动力学近场直写的射流状态
Fig.5 Simulation of different voltages of electrohydrodynamic near-field direct writing

2.4.2 喷射高度的作用规律

工作电压为 4.5 kV,喷嘴入口压力为 150 Pa,在不同喷射高度 ($t=4$ ms 时, $h=2.1, 2.2, 2.3, 2.4$ mm) 下的电流体动力学近场直写打印状态见图 6。改变喷射高度的本质与改变工作电压类似,都会直接影响电场强度,随着喷射高度的降低,电场力逐渐增加。当喷射高

度过低时,射流会出现不稳定现象,不能进行正常打印,见图 6a;当喷射高度过高时,电场力难以克服表面张力的作用,不能产生锥射流,见图 6d。另外,随着喷射高度的增大,射流受到的电场力逐渐减小,射流轴向加速度随之减小,因此射流到达基板时的速度也随着喷射高度的增大而变慢。

2.4.3 入口压力的作用规律

工作电压为 4.5 kV,喷射高度为 2.2 mm,喷嘴

入口压力为 150 Pa,在不同的入口压力 ($t=5\text{ ms}$ 时, $P_0=100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240\text{ Pa}$) 下电流体动力学近场直写打印状态见图 7。随着入口压力的逐渐增加,锥射流的锥形逐渐变长,另外,当入口压力为 240 Pa 时,电流体动力学近场直写打印状态的锥射流的锥形开始变得不明显,因此当入口压力过高时,将会影响电流体动力学近场直写打印状态的稳定性。

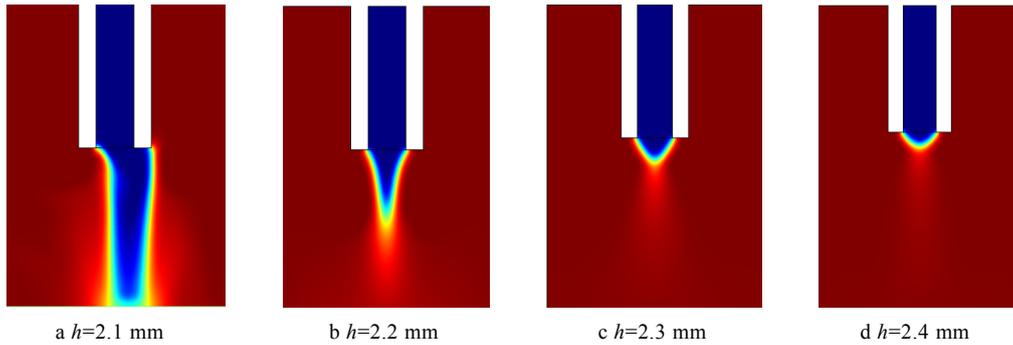


图 6 模拟不同喷射高度的电流体动力学近场直写的射流状态

Fig.6 Simulation of different heights of electrohydrodynamic near-field direct writing

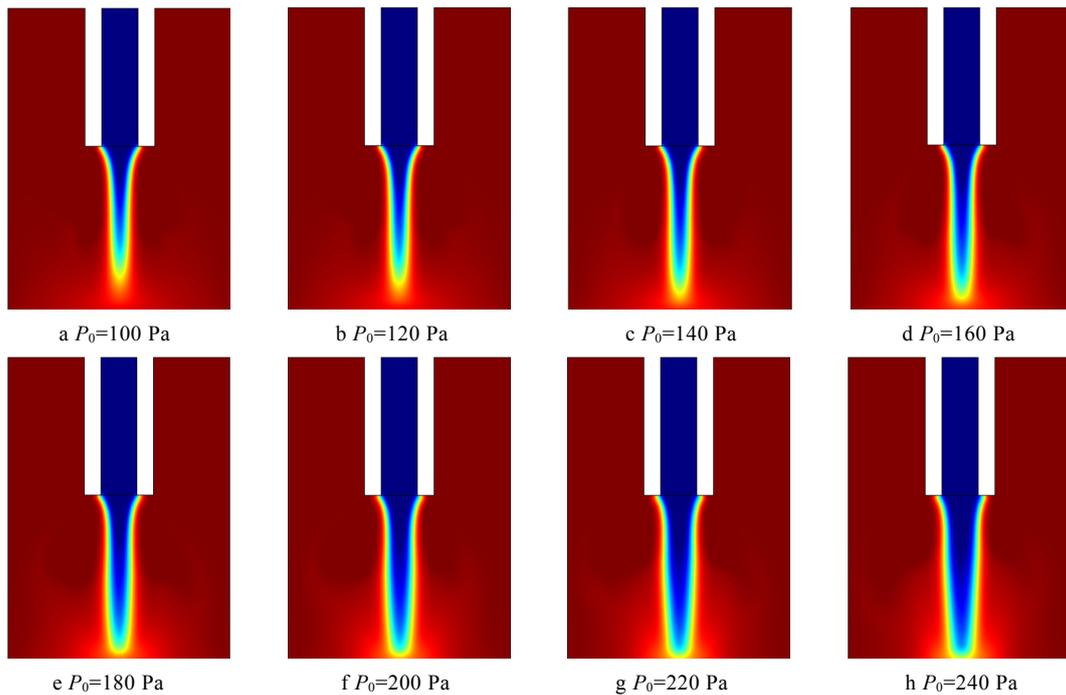


图 7 模拟不同入口压力的电流体动力学近场直写的射流状态

Fig.7 Simulation of different inlet pressures of electrohydrodynamic near-field direct writing

3 结语

对电流体动力学近场直写的射流成形机理和射流模式的受力情况进行了分析,探讨了电流体动力学近场直写打印涉及流场和电场等多物理场耦合作用的机理,并构建了电流体动力学近场直写射流模式的理论模型,揭示了近场直写射流成形的作用机理。建立了

电流体动力学近场直写射流成形的数值计算模型,通过数值模拟得到,溶液在电场力的作用下,液滴逐渐发生流变形成弯液面,随着弯液面处电荷密度的增大,在电场力的作用下,弯液面逐渐变成泰勒锥,随着电荷密度的进一步增加,电场力进一步增大,电场作用力克服液体表面张力,在泰勒锥的顶端产生射流。通过数值计算验证了电流体动力学近场直写工艺参数(电

压、喷射高度、入口压力)对射流形态的影响,模拟了不同的工作电压、喷射高度、入口压力等参数的电流体动力学近场直写射流状态,得到了电流体动力学近场直写的射流模式的变化规律:工作电压越大或喷射高度越小,射流受到的电场力越大;入口压力越大,锥形越长;通过调整工艺参数可以改善近场直写的射流形态。电流体动力学近场直写方法通过调整其工艺参数控制近场直写的射流形态,可实现柔性电子、太阳能薄膜电池、生物支架、组织工程、有机发光二极管、生物传感器等功能器件的高分辨率喷墨印刷。

参考文献:

- [1] CHEN D, LIANG J, PEI Q. Flexible and Stretchable Electrodes for Next Generation Polymer Electronics: a Review[J]. *Science China Chemistry*, 2016, 59(1): 659—671.
- [2] GAO W, EMAMINEJAD S, NYEIN H Y, et al. Fully Integrated Wearable Sensor Arrays for Multi-plexed in Situ Perspiration Analysis[J]. *Nature*, 2016(7): 509—514.
- [3] PARK H G, BYUN S U, JEONG, H C, et al. Photo-reactive Spacer Prepared Using Electrohydrodynamic Printing for Application in a Liquid Crystal Device[J]. *Ecs Solid State Letters*, 2013, 12(2): 52—54.
- [4] SHIN D Y, SEO J Y, TAK H, et al. Bimodally Dispersed Silver Paste for the Metallization of a Crystalline Silicon Solar Cell Using Electrohydrodynamic Jet Printing[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 136(5): 148—156.
- [5] AHN S H, LEE H J, KIM G H. Polycaprolactone Scaffolds Fabricated with an Advanced Electrohydrodynamic Direct-printing Method for Bone Tissue Regeneration[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(12): 256—263.
- [6] KIM M S, KIM G H. Electrohydrodynamic Direct Printing of PCL/Collagen Fibrous Scaffolds with a Core/Shell Structure for Tissue Engineering Applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279(1): 317—326.
- [7] KIM K, KIM G, LEE B R, et al. High-resolution Electrohydrodynamic Jet Printing of Small-Molecule Organic Light-emitting Diodes[J]. *Nanoscale*, 2015, 32(7): 410—415.
- [8] KIM B H, ONSER M S, LIM J B, et al. High-resolution Patterns of Quantum Dots Formed by Electrohydrodynamic Jet Printing for Light-emitting Diodes[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 969—973.
- [9] KESIK M, KANIK F E, TURAN J, et al. An Acetylcholinesterase Biosensor Based on a Conducting Polymer Using Multiwalled Carbon Nanotubes for Amperometric Detection of Organophosphorous Pesticides[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2014(12): 39—49.
- [10] CARBAUGH D J, WRIGHT J T, PARTHIBAN R, et al. Photolithography with Polymethyl Methacrylate (PMMA)[J]. *Semiconductor Science & Technology*, 2016, 31(2): 25.
- [11] SCHNAUBER P, SCHMIDT R, KAGANSKIY A, et al. Using Low-contrast Negative-tone PMMA at Cryogenic Temperatures for 3D Electron Beam Lithography[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(19): 195.
- [12] KARIM W, TSCHUPP S A, OEZASLAN M, et al. High-resolution and Large-area Nanoparticle Arrays Using EUV Interference Lithography[J]. *Nanoscale*, 2015, 16(7): 386—393.
- [13] AMINUZZAMAN M, WATANABE A, MIYASHITA T. Laser Direct Writing of Conductive Silver Micropatterns on Transparent Flexible Double-Decker-Shaped Polysilsesquioxane Film Using Silver Nanoparticle Ink[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, 44(12): 4811—4818.
- [14] 张乃柏, 郭秋泉, 杨军. 数字打印柔性电子器件的研究进展[J]. *中国科学*, 2016, 46(4): 608.
ZHANG Nai-bo, GUO Qiu-quan, YANG Jun. The Development of Digital Printing Technologies for Flexible Electronics Devices[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2016, 46(4): 608.
- [15] JANG S, KIM Y, OH J H. Influence of Processing Conditions and Material Properties on Electrohydrodynamic Direct Patterning of a Polymer Solution[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, 45(4): 291—298.
- [16] JANG D, KIM D, MOON J. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-jet Printability[J]. *Langmuir*, 2009(5): 2629—2635.
- [17] GANS B D, SCHUBERT U S. Inkjet Printing of Polymer Micro-Arrays and Libraries: Instrumentation, Requirements, and Perspectives[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2003, 24(11): 659—666.
- [18] COLLINS R T, JONES J J, HARRIS M T, et al. Electrohydrodynamic Tip Streaming and Emission of Charged Drops from Liquid Cones[J]. *Nature Physics*, 2008, 4(4): 149—154.
- [19] RENEKER D H, YARIN A L. Electrospinning Jets and Polymer Nanofibers[J]. *Polymer*, 2008, 49(10): 2387—2425.
- [20] MATTHEWS J A, WNEK G E, SIMPSON D G, et al. Electrospinning of Collagen Nanofibers[J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(2): 232—238.
- [21] BISHT G S, CANTON G, MIRSEPASSI A, et al. Controlled Continuous Patterning of Polymeric Nanofibers on Three-Dimensional Substrates Using Low-Voltage Near-Field Electrospinning[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(4): 1831—1837.
- [22] HUANG Y A, BU N B, DUAN Y Q, et al. Electrohydrodynamic Direct-writing[J]. *Nanoscale*, 2013(5): 7—17.