

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СТРУИ ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА ПРИ ЭЛЕКТРОСПИННИНГЕ

© 2021 г. А. В. Субботин^{a,b,*}

^a Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр. 29, Россия

^b Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр. 31, Россия

*e-mail: subbotin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 24.09.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 02.11.2020 г.

Методом численного анализа уравнения баланса сил и реологического уравнения модели конечно растяжимых цепей исследована динамика заряженной струи при электроспиннинге полимерного раствора, а также ориентация макромолекул в струе. В относительно слабых электрических полях струя всегда остается прямолинейной, тогда как в сильных полях прямолинейный участок струи имеет конечную длину, после чего движение струи становится неустойчивым. Такое поведение обусловлено конкуренцией между инерционными и вязкоупругими силами, причем вязкоупругость доминирует в сильных полях. Установлено, что полимерные цепи в струе сильно вытягиваются вдоль потока.

DOI: 10.31857/S2308112021020127

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в сильных электрических полях мениски растворов полимеров испускают тонкие струйки, из которых после испарения растворителя формируется волокно [1–3]. Это явление широко используют для получения разнообразных волокнистых материалов, которые нашли применение в медицине, катализе, при создании фильтров и в других областях [3, 4]. Эксперименты показывают, что течение струи под действием электрического поля характеризуется большой скоростью растяжения, которая превышает обратное время релаксации макромолекул, и может сопровождаться фазовым переходом с образованием в ней нитевидных структур [5–7]. Также происходит ориентация макромолекул вдоль оси струи. Ориентация наблюдается и в образующихся на коллекторе нановолокнах [8–10]. Это согласуется с общей картиной поведения растворов полимеров при механическом растяжении, включающем фазовое расслоение и образование волокон [11–15]. Одним из механизмов расслоения растворов при растяжении является изменение баланса между притяжением и отталкиванием макромолекул в результате их ориентации потоком [16–18]. Такой же механизм должен работать и при электроспиннинге.

При типичных условиях проведения процесса электроспиннинга раствор медленно вытекает из сопла электрода и принимает форму конусообразного мениска, вершина которого испускает тонкую струю (рис. 1). Согласно теории Тейлора, стабилизация конусообразного мениска обеспечивается действием нормальной электростатической силы и капиллярной силы [19]. Однако статический конус с углом при вершине 98.6° , который был найден Тейлором, не может испустить струю. Эксперименты показывают, что существует достаточно широкий разброс значений угла [20], и вопрос о предсказании формы мениска пока остается открытым.

Важную роль в поведении струи играет переходная область между конусом и струей. В данной области происходит изменение механизма течения зарядов вдоль струи, а также меняется баланс действующих сил [1, 21–23]. Кроме того, эта область характеризуется максимальной скоростью деформации раствора [24–26].

Полный электрический ток в системе конус–струя включает в себя ток ионов в объеме I_b , который приводит к зарядению свободной поверхности жидкости, ток поверхностных ионов I_s , вызываемый действием поля, и поверхностный конвективный ток I_c , обусловленный потоком жидкости: $I = I_b + I_s + I_c$. Внутри мениска преоб-

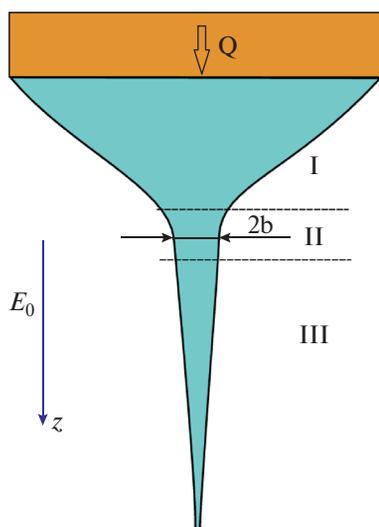


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая процесс истечения струи из конусообразного мениска (область I) при электроспиннинге. Радиус переходной области II равен b . В области III происходит струйное течение. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ладает объемный ток, тогда как в струе он в основном определяется поверхностным током проводимости или конвективным током. В области перехода $I_b \approx I_c$ или $I_b \approx I_s$.

Следуя аргументам Тейлора, плотность свободного электрического заряда σ_f на поверхности струи в зоне перехода находится из баланса капиллярной и нормальной электростатической сил: $\sigma_f \sim (\gamma\epsilon_0/b)^{1/2}$, где γ — поверхностное натяжение, b — радиус переходной области (ϵ_0 — проницаемость вакуума) [1, 2]. Такой заряд создает локальное поле напряженности $E \sim \sigma_f/\epsilon_0$. Наряду с этим полем на жидкость действует поле E_0 , создаваемое электродами. Если электрическое поле внутри переходной зоны в основном определяется поверхностными зарядами, а ток в струе обусловлен конвекцией, то радиус переходной зоны равен $b = b_1 \sim (Q\epsilon_0/K)^{1/3}$. При этом электрический ток изменяется как $I \approx 2I_b \sim (\gamma K Q)^{1/2}$ [21]. Здесь Q — объемный расход жидкости, K — коэффициент электропроводности. Когда электрическое поле в переходной зоне становится порядка внешнего поля, $E \approx E_0$, возникает другой режим, в котором радиус переходной зоны и электрический ток задаются выражениями $b = b_2 \sim \left(\frac{Q}{KE_0}\right)^{2/7} (\gamma\epsilon_0)^{1/7}$ и $I \sim (\gamma\epsilon_0)^{2/7} (KE_0)^{3/7} Q^{4/7}$ соответственно [27]. При заданном поле E_0 и большом расходе радиус переходной зоны равен b_2 , а при

малых расходах — b_1 . Дальнейшее уменьшение расхода жидкости приводит к уменьшению конвективного тока, так что при очень маленьком расходе жидкости радиус переходной зоны определяется условием $I_b \approx I_s$ и равен $b = b_3 \sim (\mu/K)^{2/3} (\gamma\epsilon_0)^{1/3}$ [28, 29]. Здесь μ — подвижность поверхностных зарядов. Ток изменяется как $I \sim e\gamma\mu$, где e — единичный заряд [28].

В большинстве режимов электроспиннинга электрический ток в основном состоит из объемного тока I_b и конвективного тока I_c , тогда как поверхностный ток проводимости I_s относительно невелик. Динамика струи в данном случае определяется балансом тангенциальной электрической силы, с одной стороны, и капиллярной, вязкоупругой и инерционной силами, с другой. Вклад нормальной электрической силы становится несущественным. Это следует из того обстоятельства, что поверхностная плотность заряда струи понижается с уменьшением радиуса струи a как $\sigma_f \sim aI/Q$ [19]. Таким образом, нормальная электрическая сила, действующая на единицу площади свободной поверхности, $F_n \sim \sigma_f^2/\epsilon_0 \propto a^2$, также уменьшается. В то же время давление Лапласа γ/a внутри струи увеличивается и больше не может компенсироваться нормальным электрическим давлением: оно компенсируется за счет действия касательной электрической силы. Чтобы обеспечить плавное изменение баланса сил в переходной зоне, нормальная и тангенциальная составляющие электрической силы, отнесенные к единице площади поверхности, и давление Лапласа должны быть величинами одного порядка. Для устойчивого истечения струи вязкоупругие и инерционные силы не должны превышать капиллярные силы в переходной зоне.

Форма струи была исследована как теоретически [27, 29–34], так и с помощью различных экспериментальных методов [26, 35, 36]. Анализ уравнения баланса сил показал, что при доминировании тангенциальной электрической силы и капиллярной силы радиус струи уменьшается с расстоянием z как $a(z) \propto z^{-1}$. Аналогичное поведение получается из баланса тангенциальной электрической и вязкой сил [27]. При переходе от вязких сил к вязкоупругим, предсказано другое поведение, $a(z) \propto z^{-1/2}$ [35]. Наконец, баланс электрических и инерционных сил дает $a(z) \propto z^{-1/4}$ [30].

Важной проблемой является определение условий устойчивости струи при электроспиннинге. Данному вопросу посвящено большое число работ [37–44]. Основные теоретические результаты получены с использованием метода линейного анализа устойчивости. При этом струя моделируется длинным заряженным цилиндром.

Были рассмотрены случаи как аксиально-симметричных [41, 42], так и изгибных возмущений цилиндрической струи [43, 44].

В настоящей работе на основе численного анализа уравнения баланса электрической, капиллярной, вязкоупругой и инерционной сил и определяющего уравнения модели FENE-P (конечно растяжимой нелинейной упругости) [45], описывающей реологическое поведение раствора полимерных цепей, исследована динамика заряженной струи и ориентация макромолекул в струе. Используемый подход позволяет изучить роль конечной растяжимости в динамике струи при сильном растяжении цепей.

УРАВНЕНИЯ ДИНАМИКИ СТРУИ

Рассмотрим аксиально-симметричную струю полимерного раствора, испускаемую коническим мениском в направлении оси z (рис. 1). Предполагается, что электроды создают электрическое поле напряженности E_0 в направлении z . Поскольку радиус струи $a(z)$ медленно меняется с расстоянием, $\left|\frac{da}{dz}\right| \ll 1$, ее поведение можно описать в приближении тонкого тела [31–34]. В стационарном режиме скорость потока в струе и скорость растяжения струи представляются следующим образом:

$$v_z = \frac{Q}{\pi a^2(z)}, \quad \dot{\epsilon} = \frac{dv_z}{dz} \approx -\frac{2Q}{\pi a^3} \frac{da}{dz} \quad (1)$$

Здесь Q – объемный расход жидкости. Далее будем использовать следующие физические параметры: раствор полимера характеризуется плотностью ρ и поверхностным натяжением γ . Электропроводность ионов в растворе равна K .

Модель FENE-P широко применяется при исследовании динамики растяжения полуразбавленных растворов полимеров [46, 47]. Она также позволяет учитывать конечную растяжимость полимерных клубков. Будем полагать, что полимерные цепи имеют полную длину L и длину сегмента a_s , так что полное число сегментов в цепи равно $N = L/a_s \gg 1$. Зависимость силы растяжения цепи \mathbf{f} от расстояния между ее концами \mathbf{R} описывается нелинейным законом $\mathbf{f}(\mathbf{R}) = \frac{3k_B T}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0} \frac{\mathbf{R}}{1 - \mathbf{R}^2/L^2}$, где k_B – постоянная Больцмана, T – температура и $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0 \approx a_s^2 N = a_s^2 N$. Раствор характеризуется модулем упругости G и временем релаксации τ , а вязкость находится из скейлинговой формулы $\eta \approx G\tau$. В случае полуразбавленных растворов без зацеплений $\tau \propto N^2$ (время Рауза) и $G = nk_B T$, где n – концентрация цепей.

Реологическое уравнение FENE-P модели формулируется в терминах тензора $\mathbf{A} = \langle \mathbf{R}\mathbf{R} \rangle$, где угловые скобки обозначают усреднение по конформациям всех цепей. Тензор напряжений определяется формулой

$$\boldsymbol{\Sigma} = G \frac{\mathbf{A}/R_0^2 - \mathbf{I}}{1 - \text{tr}\mathbf{A}/L^2}, \quad (2)$$

где тензор конформаций \mathbf{A} удовлетворяет уравнению

$$\tau \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{A} - (\nabla \mathbf{v})^T \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \nabla \mathbf{v} \right] + \frac{\mathbf{A} - R_0^2 \mathbf{I}}{1 - \text{tr}\mathbf{A}/L^2} = 0, \quad (3)$$

в котором $R_0^2 = \frac{1}{3} \langle \mathbf{R}^2 \rangle_0$, а \mathbf{v} – поле скоростей, причем градиенты скорости равны

$$(\nabla \mathbf{v})_{ij} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i}, \quad (\nabla \mathbf{v})_{ij}^T = \frac{\partial v_i}{\partial x_j}, \quad i, j = 1, 2, 3$$

Продольное электрическое поле E_z , действующее на струю, включает в себя внешнее поле E_0 и поле зарядов конусообразного мениска E_c , $E_z = E_0 + E_c$. Вклад от мениска на масштабах больше радиуса переходной зоны b (как правило $b < 100$ мкм) можно представить в виде [19–21]

$$E_c(z) \approx \kappa \sqrt{\frac{\gamma}{\epsilon_0(b+z)}} \equiv \frac{E^*}{\sqrt{1+z/b}} \quad (4)$$

Здесь численный коэффициент κ зависит от угла при вершине конуса, а $z = 0$ соответствует точке перехода между конусом и струей: $E_c(0) = E^* = \kappa \sqrt{\frac{\gamma}{\epsilon_0 b}}$. Очевидно, что формула (4) перестает быть справедливой на масштабах, превышающих размер мениска. В этой области поле в основном определяется электродами. Формула для суммарного поля E_z дает правильное поведение вблизи переходной зоны и на бесконечности и будет использована для оценки поля вдоль всей струи.

Электрический ток, проходящий через струю, определяется выражением

$$I = I_c + I_b \approx 2\pi a \sigma_f v_z + \pi a^2 K E_z, \quad (5)$$

где σ_f – поверхностная плотность заряда, а токи $I_b = I_b(z)$ и $I_c = I_c(z)$ зависят от z . В точке перехода конуса в струю $I_b(0) = I_c(0) = I/2$. Радиус струи находится из уравнения баланса сил [28]

$$a^2 \frac{d}{dz} (\gamma C - F_n) + \frac{d}{dz} [a^2 (\rho v_z^2 + \Sigma_{rr} - \Sigma_{zz})] = 2a F_z \quad (6)$$

($C \approx 1/a$ – общая кривизна поверхности ($a(0) = b$)). Как уже отмечалось во Введении, вклад нормаль-

ной компоненты электрической силы F_n в общий баланс сил в струе относительно мал, поэтому в дальнейшем мы его опускаем. Касательная компонента поля, действующая на единицу площади поверхности струи, определяется стандартным образом:

$$F_z = \sigma_f E_z \quad (7)$$

Будем предполагать, что величина тока известна, следовательно, поверхностную плотность заряда σ_f можно выразить через ток используя формулу (5). Исключая напряжения из уравнения (6) по формуле (2) и учитывая, что $\gamma \frac{dC}{dz} \approx -\frac{\gamma}{a^2} \frac{da}{dz}$, имеем

$$\frac{da}{dz} \left(\gamma + \frac{2\rho Q^2}{\pi^2 a^3} \right) + G \frac{d}{dz} \left[\frac{a^2 (A_{zz} - A_{rr}) / R_0^2}{1 - (A_{zz} + 2A_{rr}) / L^2} \right] = -\frac{E_z a^2}{Q} (I - \pi a^2 K E_z) \quad (8)$$

Здесь компоненты конформационного тензора удовлетворяют уравнению (3). Выражения (8) и (3) запишем в безразмерном виде с помощью подстановки

$$a = b^* \bar{a}, \quad z = \ell \bar{z}, \quad \mathbf{A} = \bar{\mathbf{A}} R_0^2, \quad (9)$$

где $b^* = \gamma / G$ и $\ell = \frac{Q\tau}{\pi b^{*2}} = \frac{Q\eta G}{\pi \gamma^2}$ – внутренние масштабы длины. После некоторых преобразований, получаем

$$\frac{d\bar{A}_{zz}}{d\bar{z}} + \frac{4\bar{A}_{zz} d\bar{a}}{\bar{a} d\bar{z}} + \frac{\bar{a}^2 (\bar{A}_{zz} - 1)}{1 - \delta (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr})} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{d\bar{A}_{rr}}{d\bar{z}} - \frac{2\bar{A}_{rr} d\bar{a}}{\bar{a} d\bar{z}} + \frac{\bar{a}^2 (\bar{A}_{rr} - 1)}{1 - \delta (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr})} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{d\bar{a}}{d\bar{z}} \left[1 + \frac{\omega}{\bar{a}^3} - \frac{2\bar{a} (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr})}{1 - \delta (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr})} - \frac{4\delta \bar{a} (\bar{A}_{zz} - \bar{A}_{rr})^2}{(1 - \delta (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr}))^2} \right] = \frac{\bar{a}^4 (\bar{A}_{zz} - \bar{A}_{rr}) (1 - 3\delta)}{(1 - \delta (\bar{A}_{zz} + 2\bar{A}_{rr}))^3} - \chi \bar{a}^2 \psi(\bar{z}) \left(1 - \frac{\bar{a}^2 b^{*2} \psi(\bar{z})}{2b^2 \psi(0)} \right) \quad (12)$$

В приведенных уравнениях обозначения следующие:

$$\delta = \frac{R_0^2}{L^2} = \frac{1}{3N}, \quad \chi = \frac{\eta I E_0}{\pi \gamma^2}, \quad \omega = \frac{2\rho Q^2}{\pi^2 \gamma b^{*3}} = \frac{2\rho Q^2 G^3}{\pi^2 \gamma^4}, \quad (13)$$

$$\psi(\bar{z}) = 1 + \frac{E^*}{E_0} \frac{1}{\sqrt{1 + \ell \bar{z} / b}}$$

Численное решение системы уравнений (10)–(12) будет проведено для цепей с числом сегментов $N = 600$ и $N = 2000$ и с отношением $E^*/E_0 = 2$. Для цепей с $N = 600$ сегментами используем такие значения параметров: $\chi = 2$, $\omega = 0.0095$, $b/b^* = 1/\sqrt{20}$, $\ell/b = 0.2$. Для цепей с числом сегментов $N = 2000$ – $\chi = 3$, $\omega = 0.003$, $b/b^* = 1/\sqrt{40}$, $\ell/b = 0.1$. Указанные величины получены из реальных значений параметров электроспиннинга [1]. При выборе значений параметров мы также исходили из того, что решения уравнений (10)–(12) описывают бесконечно длинную прямолинейную струю.

Далее напряженность внешнего поля увеличивается в v раз, $E_0 \rightarrow v E_0$. При расчетах полагали $v = 2$. После увеличения поля радиус переходной зоны b и поле в переходной зоне E^* изменяются так: $b \rightarrow \beta b$, $E^* \rightarrow E^* / \sqrt{\beta}$. Коэффициент β находится из равенства объемного и конвективного тока

в точке перехода: $\pi \beta^2 b^2 K (v E_0 + E^* / \sqrt{\beta}) = \frac{2Q\sigma_f^*}{\beta b}$, где

$\sigma_f^* \approx \epsilon_0 E^* / \sqrt{\beta}$. Используя последнее равенство для $v = 1$ и произвольного v , можно получить уравнение на β :

$$v\beta^{7/2} - 1 + \frac{E^*}{E_0} (\beta^3 - 1) = 0 \quad (14)$$

Таким образом, значения параметров в формулах (10)–(12), которые зависят от внешнего поля, изменяются следующим образом: $\chi \rightarrow \chi v / \beta^{3/2}$, $E^*/E_0 \rightarrow (E^*/E_0) / (v\beta^{1/2})$, $\bar{a}(0) \rightarrow \bar{a}(0)\beta$, $\ell/b \rightarrow (\ell/b)/\beta$. В точке $z = 0$ конформация полимерных цепей предполагается гауссовой, $\bar{A}_{zz}(0) = \bar{A}_{rr}(0) = 1$, а радиус струи равен $\bar{a}(0) = b/b^*$. Для приведенных значений параметров сила инерции и вязкоупругая сила в переходной зоне сопоставимы с капиллярной силой. Дифференциальные уравнения (10)–(12) с начальными условиями решались с использованием метода Рунге–Кутты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношения (10)–(12) позволяют также найти ориентацию цепей в зависимости от координаты \bar{z} , характеризуемой параметром порядка $s = \sqrt{(A_{zz} - R_0^2)/L} = \sqrt{\delta (\bar{A}_{zz} - 1)}$, который меняется в пределах $0 \leq s \leq 1$. Для сильно вытянутых цепей $s \approx R_z/L$, где R_z – размер цепи вдоль оси струи [16–18].

Расчеты показывают возможность существования двух режимов поведения струи, переход между которыми происходит при изменении ве-

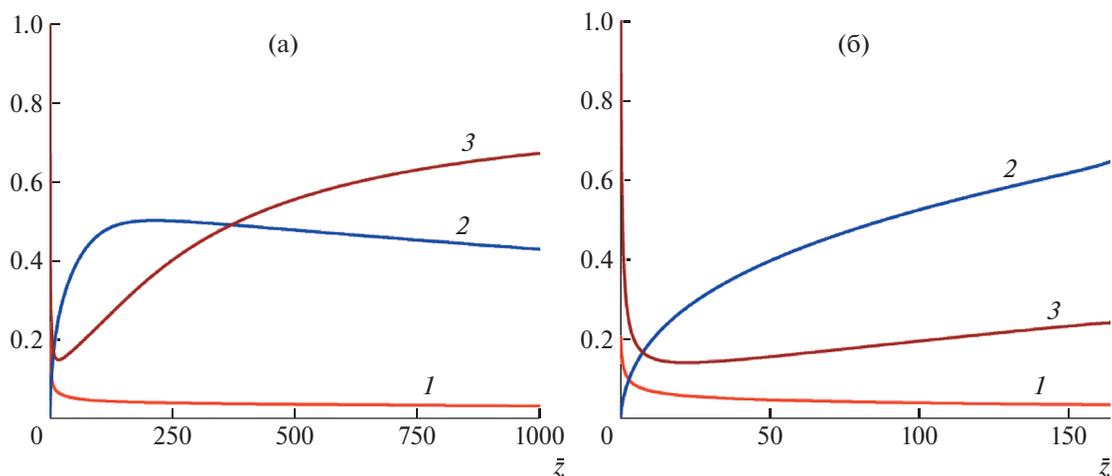


Рис. 2. Зависимость радиуса струи \bar{a} (1), параметра порядка s (2) и компоненты \bar{A}_{rr} (3) тензора конформаций от координаты \bar{z} вдоль оси струи для $N = 600$. $\omega = 0.0095$. а – режим I, б – режим II.

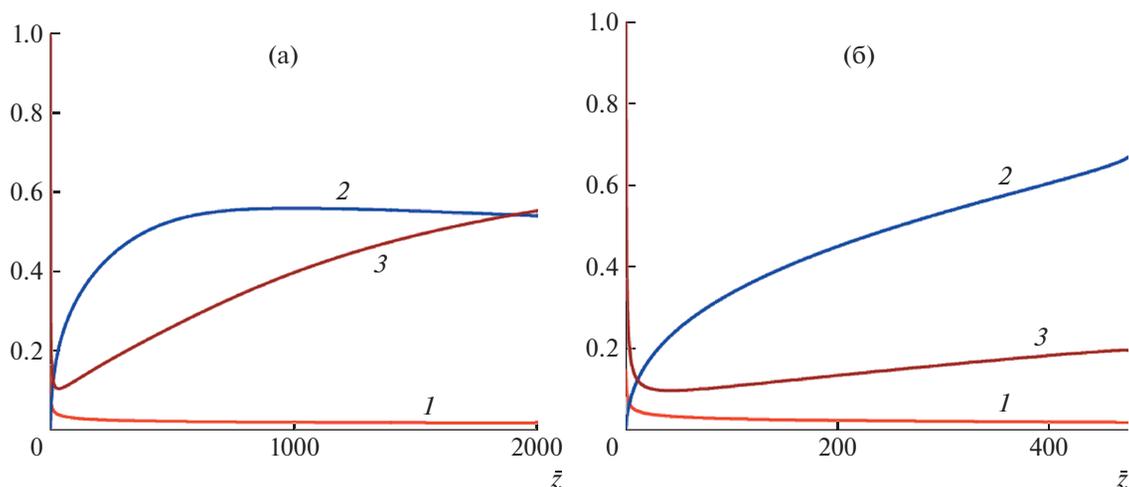


Рис. 3. Зависимость радиуса струи \bar{a} (1), параметра порядка s (2) и компоненты \bar{A}_{rr} (3) тензора конформаций от координаты \bar{z} вдоль оси струи для $N = 2000$. $\omega = 0.003$. а – режим I, б – режим II.

личины внешнего электрического поля в ν раз ($\nu = 2$). В слабых полях струя остается прямолинейной и бесконечно длинной (режим I). Графики функций $\bar{a}(\bar{z})$, $s(\bar{z})$, $\bar{A}_{rr}(\bar{z})$ для $N = 600$ и $N = 2000$ показаны на рис. 2а и рис. 3а соответственно. Радиус струи монотонно уменьшается, а параметр порядка $s(\bar{z})$ сначала возрастает вдоль оси струи и после достижения максимального значения начинает убывать. Компонента $\bar{A}_{rr}(\bar{z})$ тензора конформаций также ведет себя немонотонно: сначала уменьшается, а затем растет к равновесному значению, соответствующему состоянию клубка. Такое поведение свидетельствует о протекании процессов релаксации цепей после их растяжения и продольного сжатия. Интересно

отметить, что релаксация поперечного размера макромолекул начинается раньше, чем продольного.

После увеличения напряженности поля в 2 раза поведение струи качественно изменяется: струя остается прямолинейной только на конечном отрезке (режим II). На конце отрезка ее поведение становится сингулярным, $\frac{d\bar{a}}{d\bar{z}} \rightarrow -\infty$. Поведение функций $\bar{a}(\bar{z})$, $s(\bar{z})$, $\bar{A}_{rr}(\bar{z})$ в данном случае показано на рис. 2б и рис. 3б. Параметр порядка монотонно увеличивается вдоль оси струи и достигает максимального значения на конце прямолинейного участка. Радиус струи уменьшается. Функция $\bar{A}_{rr}(\bar{z})$ сначала убывает, а затем растет.

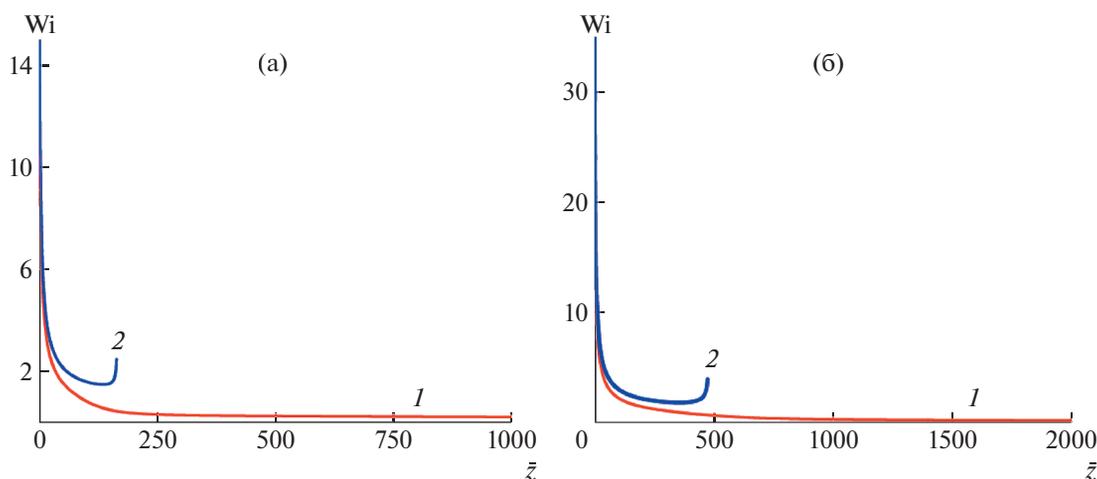


Рис. 4. Зависимость числа Вейссенберга Wi от координаты \bar{z} . а: $N = 600$, $\omega = 0.0095$; б: $N = 2000$, $\omega = 0.003$. Кривая 1 соответствует бесконечно длинной прямолинейной струе, кривая 2 – струе с ограниченным прямолинейным участком.

Появление сингулярности связано с конечной растяжимостью цепей и математически это происходит за счет обращения в ноль суммы в скобках в левой части уравнения (12). Движение струи после прохождения точки сингулярности должно быть неустойчивым: наиболее вероятный сценарий – изгибание струи. Очевидно, что приближение тонкого тела перестает здесь работать.

Для более детального анализа динамики струи была рассмотрена зависимость числа Вейссенберга $Wi = \dot{\epsilon}\tau = \frac{2}{\bar{a}^3} \left| \frac{d\bar{a}}{d\bar{z}} \right|$ от координаты \bar{z} (рис. 4), величины $\bar{A}_{zz}^{1/4}$ от $1/\bar{a}$ (рис. 5), и скорости потока $\bar{v}_z(\bar{z}) = \frac{v_z \tau}{\ell} = \frac{1}{\bar{z}^2}$ от $\bar{z}^{1/2}$ (рис. 6). Расчеты показывают, что число Вейссенберга в переходной зоне велико, $Wi \gg 1$, что согласуется с экспериментом [3–5]. Затем оно начинает уменьшаться по мере удаления от переходной зоны (рис. 4а, б). Падение значений Wi всегда происходит в режиме I, когда электрическое поле слабое (рис. 4, кривые 1). Однако после увеличения напряженности внешнего поля в 2 раза (режим II) картина качественно другая и уменьшение числа Вейссенберга сменяется его быстрым ростом (рис. 4, кривые 2). Это связано с приближением к точке сингулярности. При этом число Вейссенберга всегда больше единицы, $Wi > 1$.

При больших числах Вейссенберга ($Wi > 1$) раствор должен деформироваться упруго. Для проверки этого факта рассмотрели зависимость величины $\bar{A}_{zz}^{1/4}$ от $1/\bar{a}$, которая при упругом деформировании (область высокоэластичности) должна быть линейной. Действительно, если внутри переходной зоны взять маленький участок

струи длины $\Delta\bar{z}_0$ и объема $\pi\bar{a}_0^2\Delta\bar{z}_0$, то в силу сохранения объема его длина после перемещения на

некоторое расстояние составляет $\Delta\bar{z} = \frac{\bar{a}_0^2}{\bar{a}^2} \Delta\bar{z}_0$, где

\bar{a} – текущий радиус. Таким образом, продольный размер полимерных цепей увеличивается в \bar{a}_0^2/\bar{a}^2 раз [24]. Поскольку \bar{A}_{zz} пропорциональна квадрату продольного размера цепи, должна быть справедлива оценка $\bar{A}_{zz} = \bar{a}_0^4/\bar{a}^4$. На рис. 5 видно, что функция $\bar{A}_{zz}^{1/4}$ зависит от $1/\bar{a}$ практически линейно, как в режиме I до момента достижения цепями максимальной длины (кривые 1), так и в режиме II (кривые 2). Таким образом, параметр порядка изменяется по закону $s = \bar{a}_0^2 \sqrt{\delta}/\bar{a}^2$.

При упругой деформации раствора, когда цепи еще не слишком сильно растянуты, вязкоупругие силы меняются практически так же, как и силы инерции, но с противоположным знаком. Это следует из левой части уравнения (12), где второе и третье слагаемые в скобках показывают одинаковую зависимость от радиуса струи $\sim 1/\bar{a}^3$. Очевидно, что четвертое слагаемое, которое также обусловлено вязкоупругостью, должно быть относительно малым. Такое поведение влияет и на скорость потока в струе. Зависимость безразмерной скорости от расстояния показана на рис. 6. Видно, что в режиме II (кривые 2) скорость практически линейно зависит от координаты, а в режиме I (кривые 1) можно выделить две области, в которых скорость меняется практически линейно с координатой, однако наклон линий разный. Это связано с тем обстоятельством, что в близкой к переходной зоне области инерция частично компенсируется вязкоупругостью, тогда как в

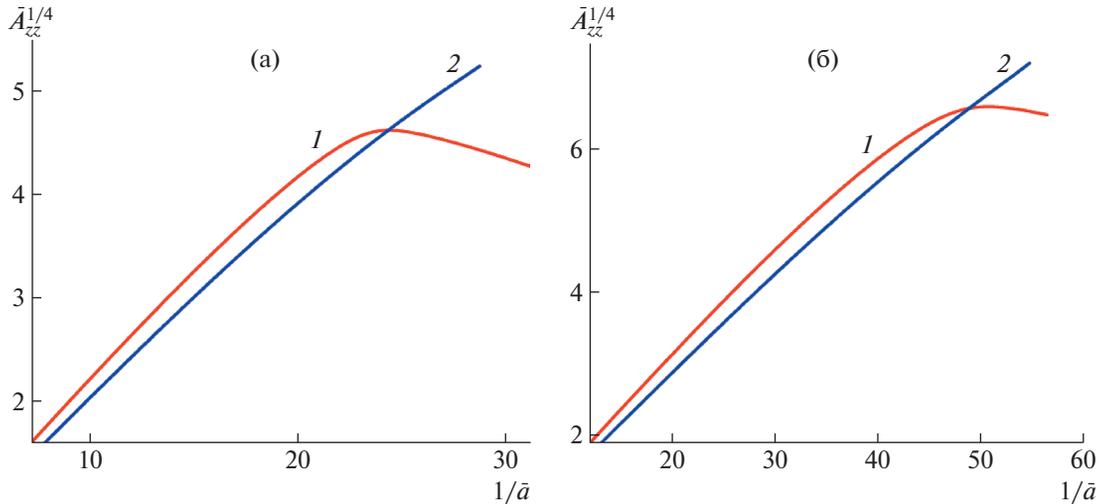


Рис. 5. Зависимость величины $\bar{A}_{zz}^{1/4}$ от $1/\bar{a}$. а: $N = 600$, $\omega = 0.0095$; б: $N = 2000$, $\omega = 0.003$. Кривая 1 соответствует бесконечно длинной прямолинейной струе, кривая 2 – струе с ограниченным прямолинейным участком.

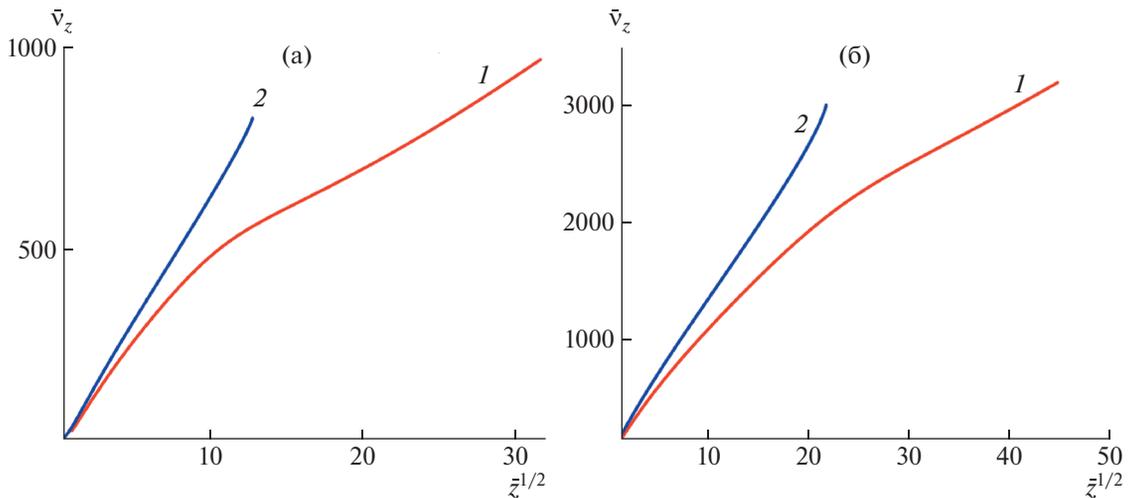


Рис. 6. Скорость струи в зависимости от $\sqrt{\bar{z}}$. а: $N = 600$, $\omega = 0.0095$; б: $N = 2000$, $\omega = 0.003$. Кривая 1 соответствует бесконечно длинной прямолинейной струе, кривая 2 – струе с ограниченным прямолинейным участком.

дальней зоне вклад вязкоупругих сил относительно мал. Таким образом, скорость и радиус струи изменяются примерно так: $\bar{v}_z(\bar{z}) \propto \bar{z}^{1/2}$ и $\bar{a}(\bar{z}) \propto \bar{z}^{-1/4}$, что согласуется с зависимостями скорости от осевой координаты, полученными экспериментально [35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование изменений конформаций полимерных цепей в струе методом численного анализа уравнения баланса сил и реологического уравнения модели конечно растяжимых цепей

(FENE-P) позволило установить связь между ориентацией цепей и динамикой струи, а также проанализировать роль нелинейной вязкоупругости, связанной с конечной длиной макромолекул, и ее корреляцию с капиллярными силами и силами инерции. Показано, что полимерные цепи в струе могут сильно вытягиваться вдоль оси растяжения. Обнаружен новый тип неустойчивости струи, который отличается от неустойчивости Рэлея, а также от осесимметричной и неосесимметричной неустойчивостей, возникающих из-за отталкивания между зарядами на поверхности струи [1, 2, 41–44]. При фиксированном объеме расхода жидкости такая неустойчивость по-

является при увеличении напряженности внешнего поля, когда число Вейссенберга $Wi > 1$ и раствор находится в области высокоэластичности. В данном режиме полимерные цепи монотонно растягиваются до некоторого максимального значения, после чего их дальнейшее растяжение становится невозможным, а струя больше не может оставаться прямолинейной. При этом число Вейссенберга изменяется немонотонно: сначала уменьшается, а затем начинает расти. Такое поведение согласуется с экспериментально полученной в работе [36] зависимостью скорости растяжения от аксиальной координаты. Ориентационный параметр порядка, определяемый как отношение продольного размера цепочки к ее контурной длине, монотонно увеличивается вдоль оси струи как $s \approx \bar{a}_0^2 \sqrt{\delta/\bar{a}^2} \propto (z/N)^{1/2}$ и достигает максимального значения на конце прямолинейного участка струи. Дальнейшее движение струи становится неустойчивым, и она начинает изгибаться: при этом происходит релаксация полимерных цепей.

В относительно слабых электрических полях роль инерции является определяющей, и струя всегда остается прямолинейной. В таком режиме ориентационный параметр порядка меняется вдоль струи немонотонно: сначала он повышается до некоторого максимального значения (число Вейссенберга уменьшается до $Wi \sim 1$), а затем понижается. Уменьшение параметра порядка обусловлено релаксацией полимерных цепей и характеризуется временем Пауза. Таким образом, динамика роста и релаксации параметра порядка замедляется с увеличением ММ полимера.

Переход от прямолинейной струи к струе, в которой возникает изгибная неустойчивость (whipping) с увеличением напряженности внешнего электрического поля, экспериментально исследовали, например, при электроспиннинге 2%-ных водных растворов ПЭО [48, 49] и концентрированных растворов полистирола в диметилформамиде [50]. На основе полученных результатов можно предположить, что причина изгибной неустойчивости прямолинейной струи в сильных полях может быть связана не только с отталкиванием между зарядами на ее поверхности [1, 43], но и с ее высокоэластичностью и ориентацией макромолекул вдоль оси струи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-19-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Reneker D.H., Yarin A.L., Zussman E., Xu H.* // Adv. Appl. Mech. 2007. V. 41. P. 43.

2. *Lauricella M., Succi S., Zussman E., Pisignano D., Yarin A.L.* // Rev. Mod. Phys. 2020. V. 92. № 3. P. 035004.
3. *Xue J., Wu T., Dai Y., Xia Y.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 8. P. 5298.
4. Energy Harvesting Properties of Electrospun Nanofibers / Ed. By J. Feng, T. Lin. Bristol: IOP Publ., 2020.
5. *Wang C., Hashimoto T.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 12. P. 4502.
6. *Wang Y., Wang C.* // Macromol. Mater. Eng. 2019. V. 304. № 9. P. 1900281.
7. *Wang C., Hashimoto T., Wang Y., Lai H.-Y., Kuo C.-H.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 18. P. 7876.
8. *Kakade M.V., Givens S., Gardner K., Lee K.H., Chase D.B., Rabolt J.F.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 10. P. 2777.
9. *Richard-Lacroix M., Pellerin C.* // Macromolecules. 2015. V. 48. № 13. P. 4511.
10. *Wang Z., Sun B., Lu X., Wang C., Su Z.* // Macromolecules. 2019. V. 52. № 24. P. 9639.
11. *Bazilevskii A.V., Voronkov S.I., Entov V.M., Rozhkov A.N.* // Sov. Phys. Dokl. 1981. V. 26. № 4. P. 333.
12. *Sattler R., Gier S., Eggers J., Wagner C.* // Phys. Fluids. 2012. V. 24. № 2. P. 023101.
13. *Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Tereshin A.K., Antonov S.V., Malkin A.Ya.* // J. Polym. Sci., Phys Ed. 2015. V. 53. № 8. P. 559.
14. *Malkin A.Ya., Semakov A.V., Skvortsov I.Yu., Zaton-skikh P., Kulichikhin V.G., Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 20. P. 8231.
15. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Subbotin A.V., Kotomin S.V., Malkin A.Ya.* // Polymers. 2018. V. 10. № 8. P. 856.
16. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // J. Polym. Sci., Phys Ed. 2016. V. 54. № 11. P. 1066.
17. *Semenov A.N., Subbotin A.V.* // J. Polym. Sci., Polym Phys. 2017. V. 55. № 7. P. 623.
18. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Polymer Science C. 2018. V. 60. № 1. P. 106.
19. *Fernández de la Mora J.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 2007. V. 39. P. 217.
20. *Fernández de la Mora J.* // J. Fluid Mech. 1992. V. 243. P. 561.
21. *Fernández de la Mora J., Loscertales I.G.* // J. Fluid Mech. 1994. V. 260. P. 155.
22. *Higuera F.J.* // J. Fluid Mech. 2003. V. 484. P. 303.
23. *Gañán-Calvo A.M.* // J. Fluid Mech. 2004. V. 507. P. 203.
24. *Han T., Yarin A.L., Reneker D.H.* // Polymer. 2008. V. 49. № 6. P. 1651.
25. *Yu J.H., Fridrikh S.V., Rutledge G.C.* // Polymer. 2006. V. 47. № 13. P. 4789.
26. *Wang Y., Hashimoto T., Li C.-C., Li Y.-C., Wang C.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2018. V. 56. № 4. P. 319.
27. *Reznik S.N., Zussman E.* // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. № 2. P. 026313.
28. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Proc. Roy Soc. London. A. 2015. V. 471. № 2182. P. 20150290.
29. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // JETP Lett. 2015. V. 102. № 12. P. 815.

30. Kirichenko N., Petryanov-Sokolov I.V., Suprun N.N., Shutov A.A. // Sov. Phys. Dokl. 1986. V. 31. № 6. P. 611.
31. Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner M.P. // Phys. Fluids. 2001. V. 13. № 8. P. 2221.
32. Feng J.J. // Phys. Fluids. 2002. V. 14. № 11. P. 3912.
33. Carroll C.P., Joo Y.L. // Phys. Fluids. 2006. V. 18. № 5. P. 053102.
34. Subbotin A., Kulichikhin V.G. // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 2. P. 211.
35. Helgeson M.E., Grammatikos K.N., Deitzel J.M., Wagner N.J. // Polymer. 2008. V. 49. № 12. P. 2924.
36. Greenfeld I., Fezzaa K., Rafailovich M.H., Zussman E. // Macromolecules. 2012. V. 45. № 8. P. 3616.
37. Reneker D.H., Yarin A.L. // Polymer. 2008. V. 49. № 10. P. 2387.
38. Zhakin A.I. // Phys. Usp. 2013. V. 56. № 2. P. 141.
39. Wang C., Cheng Y.-W., Hsu C.-H., Chien H.-C., Tsou S.-Y.J. // Polym. Res. 2011. V. 18. № 1. P. 111.
40. Shenoy S.L., Bates W.D., Frisch H.L., Wnek G.E. // Polymer. 2005. V. 46. № 10. P. 3372.
41. Carroll C.P., Joo Y.L. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2008. V. 153. № 2–3. P. 130.
42. Deshwar D., Chokshi P. // Polymer. 2017. V. 131. P. 34.
43. Reneker D.H., Yarin A.L., Fong H., Koombhongse S. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 9. P. 4531.
44. Shariatpanahi S.P., Bonn D., Ejtehadi M.R., Zad A.I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2016. V. 54. № 11. P. 1036.
45. Larson R.G., Desai P.S. // Annu. Rev. Fluid Mech. 2015. V. 47. P. 47.
46. Bazilevskii A.V., Rozhkov A.N. // Dynamics of Capillary Breakup of Elastic Jets, Fluid Dynamics. 2014. V. 49. № 6. P. 827.
47. Szabo P., McKinley G.H., Clasen C. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2012. V. 169–170. № 2. P. 26.
48. Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., Rutledge G.C. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. № 8. P. 1149.
49. Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., Rutledge G.C. // Polymer. 2001. V. 42. № 25. P. 9955.
50. Xin Y., Reneker D.H. // Polymer. 2012. V. 53. № 19. P. 4254.