

От капиллярной к упругой неустойчивости струй полимерных жидкостей: роль сетки зацеплений макромолекул¹⁾

А. В. Семаков, И. Ю. Скворцов, В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин²⁾

Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 апреля 2015 г.

После переработки 22 апреля 2015 г.

На примере серии полимеров с молекулярными массами, различающимися в широком диапазоне значений, показано, что при переходе от разбавленных к умеренно концентрированным растворам изменяется механизм неустойчивости струй, образованных полимерными растворами. Переход от капиллярного механизма распада струи к неустойчивости в виде фазового распада, свойственного растворам полимеров, происходит выше критического значения безразмерного параметра – произведения концентрации на характеристическую вязкость. Этот переход определяется условиями возникновения сетки межмолекулярных контактов (зацеплений), которая также ответственна за возможность больших деформаций при растяжении раствора. Стабильность струи достигается только при достаточно высоких скоростях деформации, при которых происходит переход от жидкого раствора к выделившейся из него высокоэластичной ориентированной струе.

DOI: 10.7868/S0370274X15100070

Как известно, жидкая нить неустойчива. Она может существовать лишь конечное время, определяемое соотношением капиллярных, инерционных и вязких сил. Согласно модели Плато–Релея время жизни нити определяется соотношением сил инерции и поверхностного натяжения или вязкости:

$$\tau_{\text{in}}^* = \left(\frac{\rho r^3}{\gamma} \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad \tau_{\text{vis}}^* = \frac{6\eta r}{\gamma}, \quad (1)$$

где ρ – плотность жидкости, r – радиус струи, γ – поверхностное натяжение, η – вязкость. Однако также хорошо известно, что струи полимерных растворов обладают гораздо большей “живучестью” и при определенных условиях могут растягиваться во много раз. При этом сама картина разрушения оказывается иной [1]. Типичные примеры таких явлений – растяжимость нитей, образуемых шелкопрядами и пауками, слюны, а также растяжение струй в производстве химических волокон. В работе [2] было показано, что возможность больших деформаций при растяжении расплавов полимеров связана с тем, что они не обусловлены течением, а являются высокоэластическими деформациями. В работах [3–5] продемонстрировано, что для широкого диапазона концентраций полимерных растворов распад струй опи-

сывается нелинейным уравнением Олдройда с предположением о конечной растяжимости струи. Однако оставалось неясным, каким образом происходит переход от капиллярного к упругому механизму разрушения струй и каков критерий их устойчивости из-за перехода в высокоэластическое состояние, инициированного деформацией. Настоящая работа является попыткой ответить на этот вопрос, опираясь на новые экспериментальные данные, касающиеся установления корреляции между концентрацией раствора полимера, при которой механизм неустойчивости струи меняется с капиллярного на упругий, и концентрацией, при которой образуется сетка зацеплений.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны растворы полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде (ДМСО) марки х.ч. Для исследования использовалась серия из 17 образцов гомо- и сополимеров ПАН со средневесовой молекулярной массой (ММ) M_w в диапазоне от 84 до 836 кДа и степенью полидисперсности от 1.7 до 8.1. Детальные характеристики данных полимеров приведены в дополнительных материалах.

В качестве безразмерной характеристики состояния раствора служило произведение объемной концентрации c и характеристической вязкости $[\eta]$, измеренной по стандартным методикам. Обычно произведение $c[\eta]$ рассматривается как мера объемного

¹⁾ См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru том 101, вып. 10.

²⁾ e-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru

заполнения растворенными макромолекулами. При $c^*[\eta]$ порядка 1 (где c^* часто называют концентрацией кроссовера) наблюдается переход от разбавленных растворов, в которых контакты между макромолекулами отсутствуют, к полуразбавленным, в которых такие контакты имеют место [6].

Условия разрушения струй определялись методом визуализации на оригинальной установке, показанной на рис. 1. Растяжение полимерных растворов

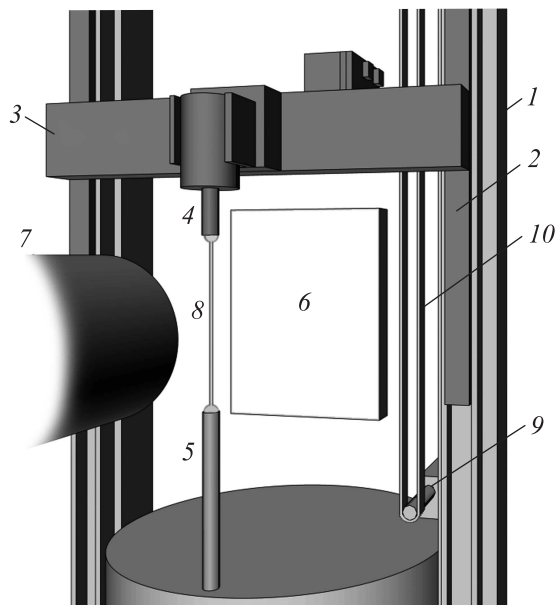


Рис. 1. Установка для визуализации процесса растяжения растворов полимеров и определения начала волокнообразования: 1 – рама, 2 – направляющие, 3 – каретка, 4 – подвижный закрепленный на каретке цилиндр, 5 – неподвижный цилиндр, 6 – светодиодный экран, 7 – фотокамера, 8 – струя раствора полимера, 9 – двигатель, 10 – ременная передача

осуществлялось в режиме равноускоренного движения каретки с фиксированным ускорением $4.3g$ без начальной скорости (g – ускорение свободного падения).

Процесс растяжения струи исследовался методом скоростной видеосъемки с помощью камеры Nikon v2, обеспечивающей съемку со скоростью до 1200 кадр/с. Для макросъемки был использован зум-объектив Tokina 100f 2.8D в положении с максимальным увеличением. Съемка струй осуществлялась в контровом свете на фоне яркого плоского фотодиода, выполняющего роль экрана. В итоге были получены отчетливые изображения струй размером 320×120 пикселей с физическим разрешением снимка 16 мкм на 1 пиксель при временном разрешении процесса растяжения 0.83 мс.

Результаты и их обсуждение. Анализ видеосъемки процесса растяжения струй растворов различной концентрации позволил выделить три основных типа поведения растягиваемых капель. В качестве примера на рис. 2а приведены соответствующие

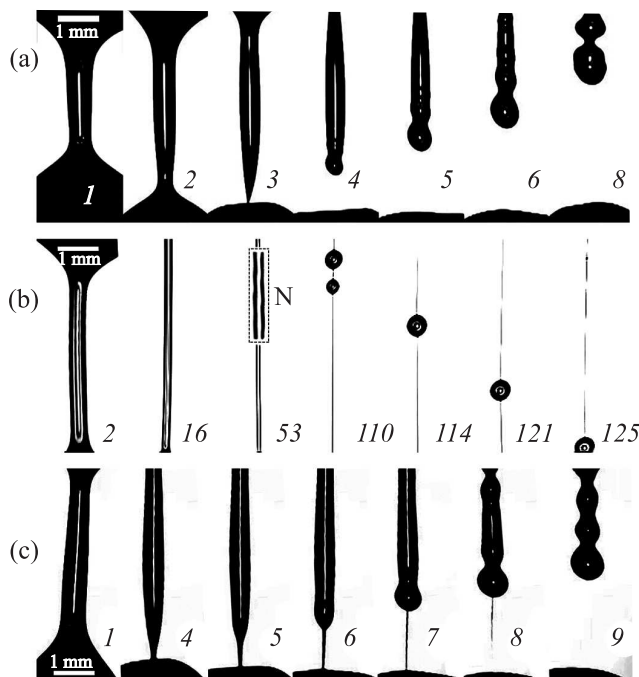


Рис. 2. Кадры скоростной съемки растяжения растворов ПАН с концентрацией 0.001 % (а), 1 % (б) и 0.05 % (в). Цифры означают номера кадров. Отсчет времени во всех случаях начинается после разведения цилиндров на 5 мм (15.4 мс после начала эксперимента). Снимки 1–6, 8 соответствуют моментам времени 0.8, 1.7, 2.5, 3.3, 4.2, 5 и 6.7 мс; снимки 2, 16, 53, 110, 114, 121, 125 – моментам времени 1.7, 13.3, 44, 95, 100.8, 104.2 мс; символ “N” указывает область, в которой начинается релеевская неустойчивость оболочки, образованной растворителем; снимки 1, 4–9 соответствуют моментам времени 0.8, 3.3, 4.2, 5, 5.8, 6.7, 7.5 мс

кадры скоростной съемки для растворов разной концентрации полимера с $M_w = 836$ кДа.

Струя раствора предельно низкой концентрации ($c = 0.001\%$) растягивается и распадается на отдельные капли по механизму релеевской неустойчивости (рис. 2а). Оценки характерных времен неустойчивости жидкой нити данного раствора по формулам (1), $\tau_{in} = 0.3$ мс и $\tau_{vis} = 0.4$ мс, соответствуют экспериментальным данным: нить утоняется на втором и смыкается на третьем кадре (время одного кадра 0.83 мс); следующий кадр уже фиксирует разрыв струи.

При высокой, в тысячу раз большей концентрации этого полимера, равной 1%, наблюдается качественное изменение поведения нити полимерного раствора (рис. 2b). На начальных кадрах (2, 16) видна контракция жидкой нити. Затем, при достижении определенного диаметра образуется ориентированное волокно, на поверхности которого выделяется растворитель, сначала в виде цилиндрической оболочки, а потом – распадающейся по механизму релеевской неустойчивости с образованием отдельных капель. На кадре 53 приведен увеличенный фрагмент участка струи, обозначенный символом “N”, на котором видна волнистость поверхности, характерная для начальной стадии неустойчивости. В дальнейшем мелкие капли растворителя, подобно бусинкам на нитке (кадр 110), сливаются в более крупные и скатываются по волокну вниз под действием силы тяжести (кадры 114, 121, 125). Это является проявлением упругой неустойчивости, выражающейся в фазовом распаде раствора с образованием волокна высокоориентированного полимера с неограниченным “временем жизни” (см. [7]). Ее деформации вполне подобны высокоэластическим деформациям расплава при высоких скоростях растяжения.

Наконец, выделим промежуточный случай – момент перехода от релеевской неустойчивости жидкой нити полимерного раствора к образованию тонкого упругого волокна с конечным “временем жизни”. Соответствующая серия снимков представлена для 0.05-процентного раствора на рис. 2с. При этой концентрации образуется тонкая перемычка, соединяющая половинки растягиваемой капли раствора (кадры 5–8). Перемычка постепенно утоняется и исчезает из поля зрения при достижении разрешения камеры (кадр 9).

Таким образом, разработанная методика позволяет четко зафиксировать момент перехода от релеевской неустойчивости к образованию упругих “мостиков” (перемычек), подобрав экспериментально соответствующую минимальную концентрацию раствора. Тогда поставленная задача исследования сводится к определению минимальных концентраций полимера в растворе, при которых начинают образовываться волокна. Для этого рассматривается деформационное поведение растворов исследуемого ряда полимеров и определяется набором минимальных концентраций, при которых начинается волокнообразование. Методом постепенного сужения коридора концентраций, ограниченного с одной стороны релеевской неустойчивостью, а с другой – образованием волокон, определяется минимальная концентрация раствора, вызывающая волокнообразование.

Полученные экспериментальные данные позволили построить корреляционную диаграмму в координатах минимальная концентрация волокнообразования – концентрация кроссовера для всех исследованных полимеров (рис. 3).

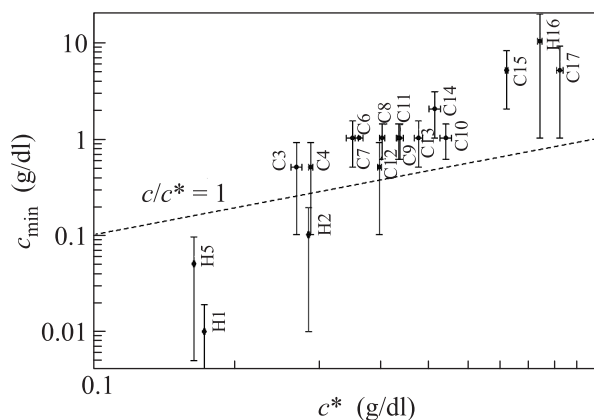


Рис. 3. Корреляционная диаграмма “минимальная концентрация волокнообразования–концентрация кроссовера”

Концентрацию кроссовера определяли как $c^* = 0.77/[\eta]$ [8]. При концентрациях, превышающих $c/c^* \approx 1$, возникают контакты между макромолекулярными клубками и формируется сетка зацеплений. На плоскости состояний корреляционной диаграммы проведена линия $c/c^* = 1$. Как видно, c_{min} , при которой происходит переход от капиллярной неустойчивости к формированию упругой нити, для всех полимеров, кроме трех наиболее высокомолекулярных, находится при $c/c^* > 1$.

В этом отношении растворы с концентрацией, превосходящей некоторый порог, по механизму развития больших деформаций вполне подобны расплавам полимеров. Это является необходимым условием формирования упругой струи/нити. Однако кроме реализации больших деформаций, требуется выполнение важного достаточного условия – реализации высокой скорости деформации, определяемой критерием Вайссенберга [2].

Таким образом, отвечая на вопрос, поставленный в заглавии статьи, относительно условий перехода от капиллярной к упругой неустойчивости струй полимерных жидкостей, можно полагать, что необходимым условием здесь является образование сетки межмолекулярных зацеплений, которая, в свою очередь, предопределяет возможность больших упругих (высокоэластических) деформаций раствора при высоких скоростях растяжения.

Вместе с тем точки на корреляционной диаграмме для трех полимеров с наибольшими ММ и широкими ММР оказались в зоне разбавленных растворов. Возможно, здесь имеет место эффект структурирования при очень высоких степенях разбавления с образованием супрамолекулярных структур [9]. Можно также полагать, что для полимеров с очень высокой ММ граница “разбавленных” растворов при растяжении смещается в сторону более низких концентраций, ниже линии $c/c^* = 1$, в силу того что оценки взаимодействия макромолекул при растяжении могут быть иными, чем при сдвиговом течении [10].

Авторы выражают благодарность д.х.н. Нифантьеву И.Э. и д.х.н. Черниковой Е.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова) за любезно предоставленные образцы ПАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение # 4-23-00003, 7 августа 2014 г.).

1. J. Eggers and E. Villermeau, Rep. Prog. Phys. **71**, 03660/179 (2008).
2. A. Ya. Malkin and C. J. S. Petrie, J. Rheol. **41**, 1 (1997).
3. А. В. Базилевский, С. И. Воронков, В. М. Ентов, А. Н. Рожков, Докл. АН СССР **257**, 336 (1981).
4. V. M. Entov and E. J. Hinch, J. Non-Newton. Fluid Mech. **72**, 31 (1997).
5. А. В. Базилевский, В. М. Ентов, А. Н. Рожков, Высокомол. соедин. Сер. А **43**, 1161 (2001).
6. M. Doi and S. W. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1986).
7. A. V. Semakov, V. G. Kulichikhin, A. K. Tereshin, S. V. Antonov, and A. Ya. Malkin, J. Polym. Sci.: Part B: Phys Ed. **53**, 559 (2015).
8. W. W. Graessley, Polymer **21**, 258 (1980).
9. A. Ya. Malkin, S. O. Pyin, T. B. Roumyantseva, and V. G. Kulichikhin, Macromolecules **46**, 257 (2013).
10. C. Clasen, J. P. Plog, W.-M. Kulicke, M. Owens, C. Macosko, L. E. Scriven, M. Verani, and G. H. McKinley, J. Rheol. **50**, 849 (2006).