

УДК 541.64:532.73

РАСПАД НИТЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ¹

© 1997 г. А. В. Базилевский*, В. М. Ентов*, М. М. Лернер**, А. Н. Рожков*

* Институт проблем механики Российской академии наук
117526 Москва, пр. Вернадского, 101

**Лаборатория информатики и искусственного интеллекта
443010 Самара, а/я 6871

Поступила в редакцию 20.03.96 г.
Принята в печать 20.06.96 г.

Экспериментально и теоретически исследованы закономерности утончения и разрыва капиллярной нити раствора высокомолекулярного полимера. Проанализированы физические механизмы разрыва. Измерения зависимости диаметра капиллярной нити от времени, проведенные для широкого класса полимерных растворов, показали непротиворечивость развитой теоретической модели разрушения нити. Обсуждены дополнительные возможности применения наблюдений процесса формирования, утончения и разрыва нити для оценки реологических характеристик полимерных растворов.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема разрушения полимерных жидкостей (растворов и расплавов) весьма далека от своего решения, хотя очевидно ее научное и прикладное значение, возрастающее по мере развития высокоскоростных процессов современной технологии, например, таких как струйная печать или скоростная вытяжка волокон. Причина этого несоответствия лежит в многообразии возможных форм разрушения жидкости. Некоторые стадии процесса разрушения "типовые". К их числу относится, например, растяжение и разрыв нити полимерной жидкости. Примером может служить капиллярный распад струй и динамических пленок жидкости, на заключительной стадии которого капли оказываются связанными между собой тонкими утончающимися нитями [1, 2]. Процесс образования, эволюции и разрушения нити замечателен и тем, что он может быть воспроизведен "в чистом виде" и детально изучен теоретически и экспериментально.

На рис. 1 показана серия видеограмм нити, образовавшейся при растяжении капли раствора ПЭО при быстром раздвижении пластинок, в зазоре между которыми находилась капля. Очевидно, жидкость выдерживает огромные деформации и весьма значительные напряжения, сохраняя сплошность, и собственно разрушение происходит в процессе утончения жидкой нити под действием капиллярных сил. При этом возможны два сценария разрушения. Один сводится к истинному локальному разрыву нити [3], другой состоит в том,

что диаметр нити стремится к нулю, нить "исчезает" и связанные между собой капли оказываются разделенными. Явление разрушения нитей стало предметом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований.

В частности, из самого факта образования и достаточно длительного существования нитей следует вывод о существенном отличии реологических свойств жидкостей в исходном состоянии и в утончающейся нити. Так, если говорить об эффективной вязкости, то для объяснения факта существования нити в разбавленных растворах следует приписать жидкости вязкость на 3–4 порядка выше той, что регистрируется методами сдвиговой вискозиметрии [4, 5]. Утончающиеся нити проявляют удивительную прочность при сильном ударе [6]. Такое резкое изменение эффективных механических свойств объяснимо исходя из молекуллярных представлений о полимерном растворе. Именно, предполагается [7], что в сильном гидродинамическом поле элонгационного течения макромолекулярные клубки полимера разворачиваются, ориентируясь вдоль направления растяжения. В результате их гидродинамическое взаимодействие с растворителем и окружающими макромолекулами резко усиливается, что препятствует растяжению всего объема жидкости как целого. Внешне это проявляется в существенном возрастании эффективной вязкости, хотя, как следует из представленной выше физической картины явления, корректнее говорить об упругих напряжениях.

Были предприняты попытки количественного описания эффекта образования и утончения нитей растворов полимеров с использованием различных реологических уравнений состояния, сфера применения которых включает течения с большими упругими деформациями [5, 8, 9]. Данные

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-013-17689) и Международного научного фонда (гранты 69000, 69300).

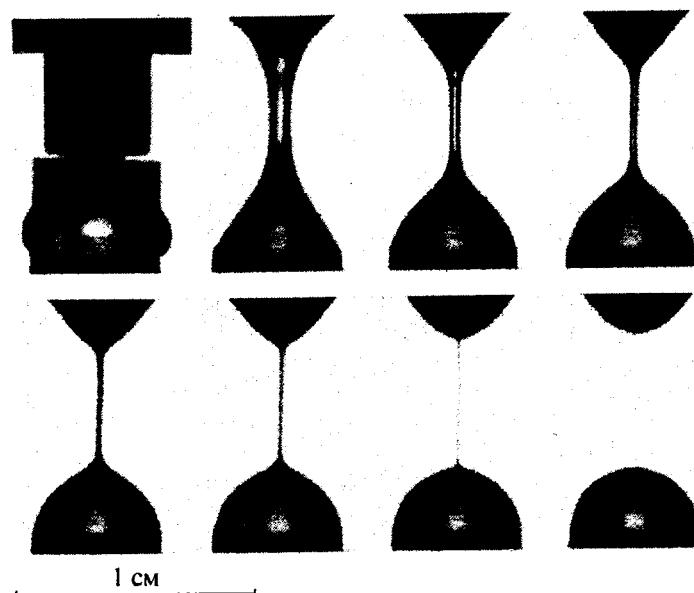


Рис. 1. Последовательность стадий формирования, утончения и распада капиллярной нити раствора ПЭО.

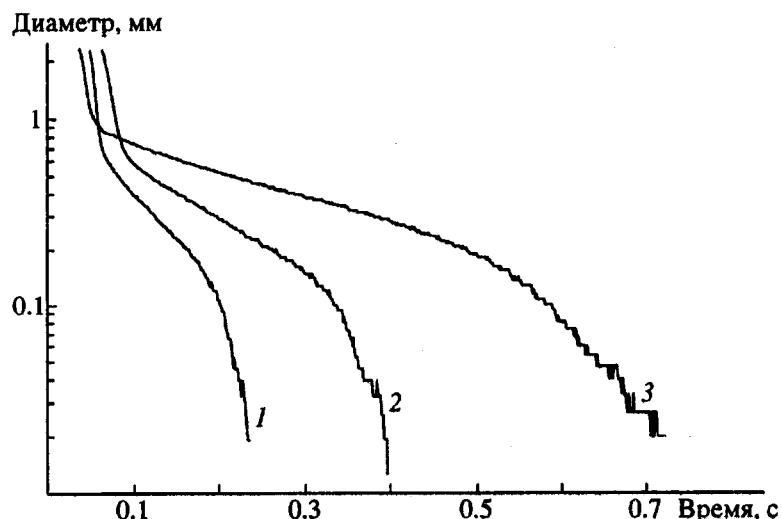


Рис. 2. Зависимости изменения диаметра нити раствора ПАА во времени для концентраций 0.01 (1), 0.02 (2) и 0.05% (3).

соответствующих экспериментов позволили выбрать среди полученных теоретических описаний те, которые наилучшим образом соответствуют опытным наблюдениям. Оказалось [9], что утончение нити в достаточно широком диапазоне диаметров удовлетворительно описывается экспоненциальным законом, который может быть теоретически предсказан при использовании модели упругих гантелей Куна (феноменологический аналог — модель Максвелла с верхней конвективной производной или модель Олдройда-Б):

$$d = d_0 \exp\left(-\frac{t}{3\theta}\right) \quad (1)$$

Здесь d — текущий, а d_0 — начальный диаметр нити, t — время, θ — время релаксации жидкости.

Установленная закономерность позволила превратить достаточно простой опыт в способ определения времени релаксации упруговязких жидкостей, описываемых моделью Максвелла с верхней конвективной производной [10]. Способ допускает различное аппаратурное обеспечение, и в ряде его приложений получены многочисленные эмпирические данные [11–16]. Вместе с тем наблюдения показывают, что выход на экспоненциальный режим утончения происходит лишь спустя некоторое время после формирования нити, а завершается экспоненциальный режим утончения, вопреки предсказаниям формулы (1), разрывом нити. Из зависимостей изменения диаметра нити во времени, представленных на рис. 2, видно, что экспоненциальный режим утончения составляет основную

Данные измерений времени жизни нити t_1 , времени релаксации θ и их отношения $S = t_1/\theta$ для растворов ПАА различной ММ и концентрации c в воде с разным содержанием солей

$M \times 10^{-6}$	Содержание солей, %	$c, \text{ \%}$	$\theta, \text{ с}$	$t_1, \text{ с}$	$S = t_1/\theta$
5	11	0.01	0.017	0.13	7.7
		0.02	0.022	0.20	9.1
		0.05	0.033	0.30	9.1
		0.10	0.055	0.50	9.1
		0.20	0.075	0.90	12.0
		0.30	0.10	1.10	11.0
		0.05	0.06	0.60	10.0
13	11	0.10	0.09	0.90	10.0
		0.20	0.14	1.65	11.8
		0.04	0.025	0.20	8.0
13	0.04	0.02	0.047	0.40	8.5
		0.03	0.060	0.50	8.3
		0.05	0.075	0.75	10.0
		5	0.0225	0.225	10.0
10	5	0.10	0.135	1.20	8.9
		0.30	0.435	3.90	9.0
		0.10	0.010	0.100	10.0
1.4	5	0.15	0.008	0.065	8.1
		0.04	0.50	0.585	9.4

долю времени жизни нити, тогда как характерные времена формирования и разрыва нити относительно малы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЫВА НИТЕЙ

Для изучения разрушения жидких полимерных нитей наряду с нахождением времени релаксации определяли полную кривую утончения нити и измеряли время разрыва. Кроме того, были обработаны многочисленные данные по времени разрыва, накопленные при определении времени релаксации.

Был использован разработанный в Институте проблем механики РАН многофункциональный реологический прибор "Реотестер" [17], работа которого основана на анализе процесса капиллярного утончения нити; в отдельных экспериментах дополнительно проводили детальную цифровую видеозапись процесса.

Использовали водные растворы полиакриламида (ПАА) ($M = 11 \times 10^6$, степень гидролиза 19%) и водные растворы полиэтиленоксида (ПЭО) ($M = 4 \times 10^6$). Прибор позволял детально проследить кинетику утончения нити, начиная с диамет-

ра ~3000 мкм и кончая диаметрами порядка 1 мкм. Зависимость диаметра нити от времени, воспроизведенная на экране дисплея компьютера в логарифмических координатах, дает возможность с определенной степенью точности выделить стадии быстрого инерционно-вязкого утончения, экспоненциальную стадию и заключительную стадию резкого ускорения процесса распада нити (рис. 2). Растяжение капли проводили двумя способами – быстро и медленно для растворов ПЭО и только быстро для ПАА. Количественные критерии понятия "быстро" и "медленно" состоят в том, что в первом случае время растяжения значительно меньше времени распада нити, второй случай отвечает ситуации, когда в результате медленного растяжения формировался жидкий мостик, при определенном сочетании геометрических размеров терявший устойчивость, превращаясь в утончающуюся нить.

На рис. 3 и 4 показаны концентрационные зависимости изменения диаметра нити d_0 , отвечающего началу экспоненциальной стадии утончения и диаметра d_1 , соответствующего окончанию экспоненциальной стадии и переходу к интенсивному распаду нити. Кроме того, на рис. 4 представлены результаты измерений диаметра нити d_b , отвечающего минимальному диаметру жидкого мостика в момент потери устойчивости при медленном растяжении раствора ПЭО. На рис. 5 и 6 приведены данные по измерению времени релаксации θ и значения отношения времени до разрыва t_1 ко времени релаксации, $S = t_1/\theta$ (коэффициент распада).

Диаметры и параметр S слабо зависят от концентрации; зависимости времен релаксации от концентрации c описываются степенной функцией $\theta = Ac^n$, причем между быстрым и медленным растяжением нет заметной разницы. Для ПАА $n = 0.83 \pm 0.02$, для ПЭО $n = 0.71 \pm 0.03$. Дополнительные эксперименты были проведены по упрощенной методике определения эволюции диаметра нити по ее электрическому сопротивлению [13]. Результаты для различных растворов ПАА представлены в таблице.

Полученные данные указывают на явную корреляцию между временем релаксации жидкости и временем до разрыва нити. Хотя при переходе от одного раствора к другому времена жизни нити и релаксации изменяются на несколько порядков, отношение этих величин с достаточной степенью точности остается постоянным. Эксперименты также показали, что величины θ , t_1 и S не зависят от объема пробы, скорости формирования нити и ее начальной длины. Для представленных трех серий измерений (ПАА – рис. 5; ПЭО – рис. 6; ПАА – таблица) были получены следующие средние в серии значения величины S и средние квадратичные отклонения в серии σ : 8.42 ($\sigma = 1.13$); 10.95

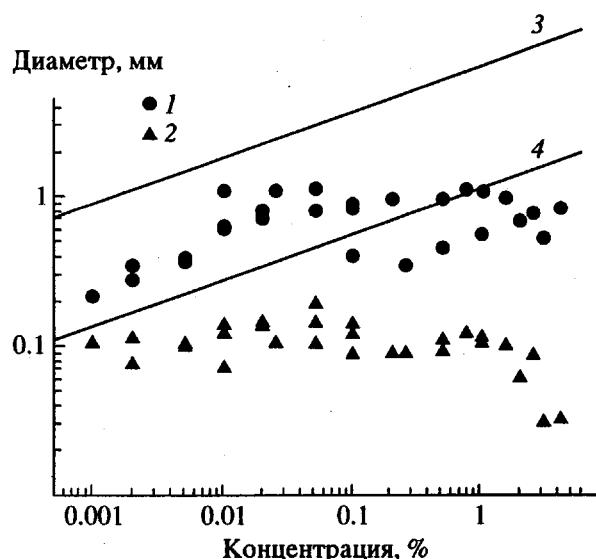


Рис. 3. Результаты измерения значений диаметров нити растворов ПАА d_0 (1) и d_1 (2), между которыми реализуется экспоненциальная фаза утончения нити при "быстром" разведении пластина. Прямые 3 и 4 – теоретические зависимости изменения d_0 при "быстром" и "медленном" разведении пластина соответственно.

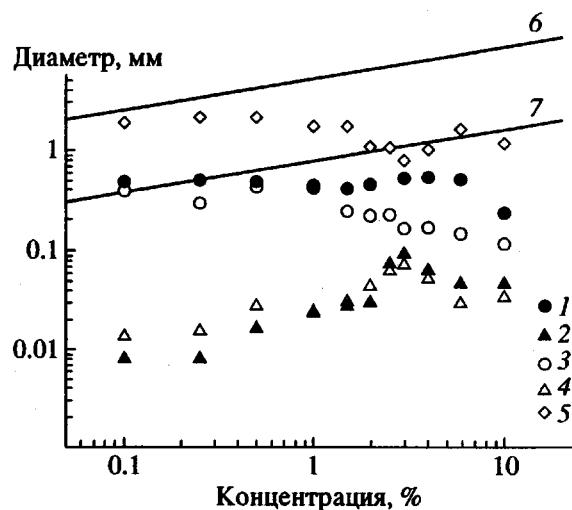


Рис. 4. Результаты измерения значений диаметров нити растворов ПЭО. 1, 3 – значения d_0 для "быстрого" и "медленного" разведения пластина; 2, 4 – значения d_1 для "быстрого" и "медленного" разведения пластина; 5 – значения диаметра жидкого мостика d_b в момент потери устойчивости при "медленном" разведении пластина. Прямые 6 и 7 – теоретические зависимости изменения d_0 при "быстром" и "медленном" разведении пластина.

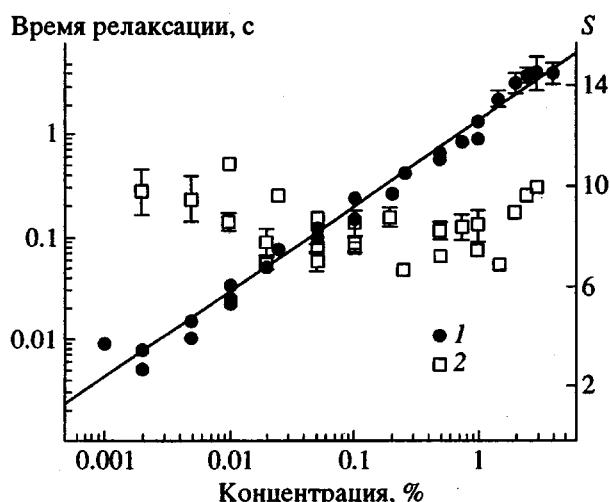


Рис. 5. Концентрационные зависимости изменения времени релаксации (1) и коэффициента распада S (отношение времени жизни нити к времени релаксации) (2) для растворов ПАА при "быстром" разведении пластина.

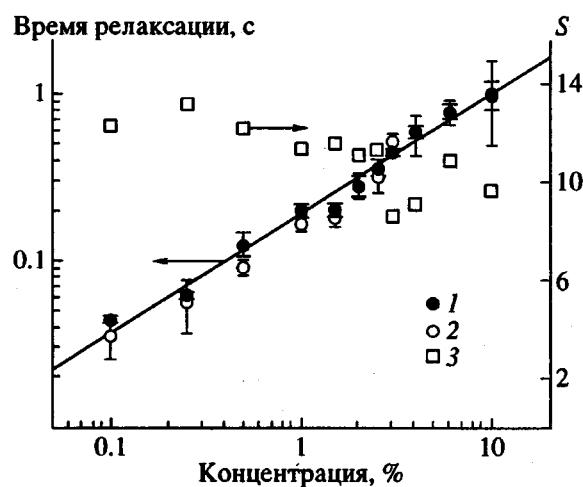


Рис. 6. Концентрационные зависимости изменения времени релаксации растворов ПЭО при "быстром" (1) и "медленном" (2) разведении пластина. 3 – коэффициент распада S (отношение времени жизни нити к времени релаксации) для растворов ПЭО при "быстром" разведении пластина.

($\sigma = 1.38$); 9.47 ($\sigma = 1.20$). Обнаруженная закономерность позволила предложить простой способ измерения времени релаксации путем предварительного лабораторного определения коэффициента S для данного класса полимеров (характеризуемого близостью химического строения), после чего достаточно определить каким-либо спосо-

бом время жизни нити t_1 и найти соответствующее ему значение времени релаксации по формуле $\theta = t_1/S$ [18].

На основе такой упрощенной методики могут быть созданы простые и дешевые приборы для экспресс-контроля свойств полимерных растворов

в производственных (в том числе полевых) условиях [13].

С научной же точки зрения основное значение имеет объяснение наблюдаемой корреляции в рамках теории полимерных растворов. Таких объяснений может быть предложено несколько; все они связаны с тем обстоятельством, что по мере утончения нити на "экспоненциальной стадии" одновременно с убыванием диаметра нити d увеличиваются эффективное осевое напряжение в нити $\sigma = 2\alpha/d$ и степень растяжения макромолекул λ . В рамках модели Максвелла–Олдройда $\lambda \approx (2\alpha/(Gd))^{1/2}$, где G – модуль упругости жидкости. Если d_0 и λ_0 – значения, отвечающие началу "экспоненциальной стадии", то $\lambda \approx \lambda_0(d_0/d)^{1/2}$. Эти оценки показывают, что удлинение макромолекул, или эффективная упругая деформация в утончающейся нити, может стать очень большой – порядка нескольких десятков.

Экспоненциальный режим утончения не может продолжаться бесконечно долго, поскольку в действие вступают факторы, которые несущественны на начальном этапе, но проявляются при высокой ориентации макромолекул, т.е. при малых диаметрах нити. Это прежде всего процессы деструкции, а также кристаллизация, испарение, эффект конечной растяжимости макромолекул и т.д. Указанные нелинейные эффекты не имеют законченного теоретического описания, поэтому однозначно оценить их влияние на кинетику утончения и разрушения нити не представляется возможным. Ниже представлены оценки одной из наиболее вероятных причин разрушения нити, а именно, деструкции молекул.

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА

Для описания процесса разрыва макромолекул в утончающейся нити воспользуемся общим подходом кинетической теории разрушения материалов [19–21]. Для вероятности разрыва отдельной молекулярной связи за единицу времени имеем по формуле Журкова [21]

$$w_1 = v_0 \exp\left(-\frac{U_0 - U}{kT}\right)$$

Здесь $v_0 \approx 10^{13} \text{ 1/c}$ – частота тепловых колебаний, U_0 – энергия активации деструкции, U – работа приложенной силы в расчете на одну связь, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

При невысокой вынужденной ориентации макромолекулы молекулярные связи в скелете макромолекулы нагружены силами порядка $3kT/b$ (b – длина молекулярной связи), имеющими энтропийную природу. При вытяжке, сравнимой по величине с предельной, молекулярные связи нагружены силой, совпадающей с силой растяжения

макромолекулы. В этом случае изменение потенциальной энергии, приходящейся на одну межатомную связь в скелете макромолекулы, имеет порядок [21]

$$U \approx \frac{fz}{N_s}, \quad (2)$$

где f – растягивающаяся сила, z – длина субцепи, т.е. участка макромолекулы между двумя соседними точками зацепления макромолекулярной цепи с другими макромолекулами, N_s – число молекулярных связей в субцепи. В случае разбавленного раствора N_s равно числу связей во всей макромолекуле N . С помощью элементарных оценок легко найти вклад полимерных молекул в напряжение в жидкости (упругое напряжение σ_e)

$$\sigma_e = fzn \frac{N}{N_s}$$

На стадии равновесного утончения нити капиллярные силы уравновешены внутренними упругими силами [22, 23]

$$\frac{2\alpha}{d} = \sigma_e = fzn \frac{N}{N_s}, \quad (3)$$

(α – коэффициент поверхностного натяжения, n – число макромолекул в единице объема). Из уравнений (2) и (3) получаем

$$U \approx \frac{2\alpha}{dNn} \quad (4)$$

Примечательно, что микромасштабный кинетический параметр U оказался полностью выражен через измеримые в эксперименте макроскопические величины.

Порядок вероятности разрыва отдельной субцепи, состоящей из N_s связей, $w_s \approx N_s w_1$. Для скорости распада субцепей, число которых в единице объема $n_s = nN/N_s$, имеем следующую кинетическую зависимость:

$$-\frac{1}{n_s} \frac{dn_s}{dt} = N_s w_1 = N_s v_0 \exp\left(\frac{U - U_0}{kT}\right)$$

Интегрируя по времени, получим

$$\ln\left(\frac{n_s}{n_{s0}}\right) = -\tau_0 \int_0^t \exp\left(\frac{U}{kT}\right) dt, \quad \frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{v_0 n_s} \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right) \quad (5)$$

Здесь τ_0 – характерное время деструкции полимерного раствора при хранении, а интегральный множитель описывает ускорение деструкции под действием механической нагрузки.

Влияние деструкции существенно, когда значительная часть субцепей разорвалась. В соотношении (5) этому отвечает значение $\ln(n_{s0}/n_s)$

порядка единицы. Отсюда имеем следующее уравнение для оценки времени жизни нити t_1 :

$$\int_0^{t_1} \exp\left(\frac{U}{kT}\right) dt \approx \tau_0$$

С учетом формулы (4), воспользовавшись очевидным соотношением, $nN = n_s N_s = cN_A/M$, перейдем к макроскопически измеряемым параметрам

$$I \equiv \int_0^{t_1} \exp\left(\frac{2\alpha M}{cN_A k T d}\right) dt \approx \tau_0, \quad (6)$$

где N_A – число Авогадро, c – массовая концентрация полимера в растворе, M – молекулярная масса мономерного звена. Здесь мы пренебрегли изменением числа субцепей в единице объема, вызванным деструкцией. Оценим отношение

$$\frac{2\alpha M}{cN_A k T d} \equiv \frac{D}{d}$$

Положим $\alpha = 0.07$ Н/м, $M = 14$ (данные для ПЭО), $c = 1$ кг/м³ (0.1%), $N_A = 6 \times 10^{26}$ кмоль⁻¹, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/град, $d = 10^{-4}$ м, $T = 300$ К. В результате имеем $D/d \approx 10^{-2}$. Приведенная величина слишком мала для того, чтобы существенно влиять на скорость деструкции. Поэтому в рамках предположения о равномерно напряженных связях не удается описать распад нити. Подобная трудность часто встречается при анализе разрушения реальных полимерных материалов и обычно обходится введением коэффициента перенапряжения связей q [21]. Для разных веществ он изменяется в диапазоне 10–1000. Легко видеть, что, согласно формуле (6), величина t_1 может стать во много раз меньше τ_0 . Примем, что время жизни нити определяется исключительно продолжительностью экспоненциальной стадии утончения (условие $t = 0$, $d = d_0$ соответствует началу экспоненциальной стадии, а $t = t_1$, $d = d_1$ – ее окончанию). При $D/d_1 \gg 1$, с учетом формулы (1), справедлива следующая оценка интеграла (6):

$$I \approx 3\theta \frac{\exp(D/d_1)}{D/d_0} g,$$

где $D = 2q\alpha M/(cN_A k T)$, $g \in (d_1/d_0, 1)$.

Так как d_0 и d_1 – величины одного порядка (рис. 3 и 4), в соответствии с выражением (1) получаем оценку для времени жизни нити

$$t_1 \approx 3\theta \ln\left(\frac{d_0}{D} \ln\left(\frac{D \tau_0}{d_0 3\theta}\right)\right)$$

или

$$S = t_1/\theta \approx 3 \ln\left(\frac{d_0}{D} \ln\left(\frac{D \tau_0}{d_0 3\theta}\right)\right) \quad (7)$$

Как показывает формула (7), коэффициент S не зависит от ММ полимера и слабо зависит от концентрации c , коэффициента перенапряжения q , диаметра d_0 , а также ряда других слабо меняющихся величин. Этот вывод согласуется с приведенными экспериментальными данными. Одновременно он показывает, что трудно надеяться извлечь детальную информацию о параметрах кинетики деструкции из измерений параметра S .

ФОРМИРОВАНИЕ ЖИДКОЙ НИТИ

Рассмотрим теперь стадию формирования однородной нити в основном эксперименте, когда нить формируется при растяжении капли двумя пластилинами (рис. 1). Найдем условия перехода к экспоненциальному фазе утончения нити, т.е. оценим тот диаметр нити, начиная с которого выполняется экспоненциальный закон (1).

Процесс формирования нити можно разделить на последовательные стадии. Сначала из капли в результате медленного раздвижения пластина принудительно формируется жидкий мостик (второй кадр на рис. 1). Если мостик достаточно вытянутый, начинается его быстрый распад, обусловленный стремлением к уменьшению площади свободной поверхности. Время распада определяется конкуренцией между капиллярными, вязкими и инерционными силами. Благодаря способности жидкости накапливать при интенсивном растяжении большие обратимые деформации, на определенной стадии деформирования упругие напряжения оказываются доминирующими, они резко замедляют процесс распада и формируется жидкая нить, в которой капиллярные силы уравновешены исключительно упругими силами.

Рассмотрим условия такого перехода.

Мостик становится неустойчивым, когда длина жидкого столбика оказывается равной периметру его сечения так, что

$$\pi d \frac{\pi d^2}{4} \approx V,$$

где d – диаметр мостика, V – объем капли. Поэтому можно считать, что процесс формирования нити и накопление упругих деформаций начинается при достижении диаметра

$$d_b = (4V/\pi^2)^{1/3} \approx V^{1/3}, \quad (8)$$

причем до этого момента жидкость находится в разгруженном состоянии.

Эти оценки относятся к формированию нити при медленном раздвижении пластина. При быстром

растяжении, когда время растяжения много меньше всех других характерных времен процесса, жидкость разгружена лишь до момента начала раздвижения пластин. Поэтому можно считать, что стадия накопления упругих деформаций начинается с раздвижением пластин. Обычно в экспериментах жидкость заполняет весь зазор между пластинами, так что d_b приблизительно равен диаметру пластин. В настоящей работе использовали пластины диаметром 6 мм, а начальный зазор составлял ≈ 2 мм, т.е. объем жидкой пробы был порядка 56 мм³. Согласно формуле (8), начальный диаметр распада жидкой пробы в случае медленного растяжения $d_b = 2.84$ мм, в то время как для быстрого растяжения следует положить $d_b = 6$ мм. Усреднение данных измерений значения d_b при медленном растяжении растворов ПЭО (рис. 4) дает 1.44 ± 0.14 мм. Несколько меньшее экспериментальное значение по сравнению с теоретическим объясняется тем, что в момент потери устойчивости жидкий мостик не остается строго цилиндрическим, как это предполагается оценкой (8), а имеет форму, близкую к гиперболоиду вращения.

Рассмотрим теперь, как происходит накопление упругих деформаций на начальной стадии деформирования жидкости. Будем использовать реологическое соотношение модели Олдройда-Б, для которой получен экспоненциальный закон изменения диаметра жидкой нити (1). В случае интенсивного одностороннего растяжения оно имеет вид

$$\sigma = -p + 3\mu E + \sigma_e, \quad \sigma_e = G(\lambda^2 - 1) \quad (9)$$

$$\frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dt} = E - \frac{1}{2\theta}, \quad E = -\frac{2\partial d}{\partial t}$$

Здесь σ – осевая компонента тензора напряжений, σ_e – упругая составляющая осевого напряжения, p – изотропное давление, μ – вязкость, G – модуль упругости, E – осевая компонента тензора скоростей деформации, λ – упругое удлинение, θ – время релаксации, d – диаметр мостика в его срединной части. Из соотношений (9) следует, что при накоплении значительных упругих деформаций ($\lambda^2 \gg 1$) величина упругой составляющей напряжений определяется изменением диаметра d

$$\sigma_e \approx G \frac{d^4}{d^4} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right), \quad (10)$$

где $d = d_b$, $t = 0$ отвечает начальному разгруженному состоянию жидкости. Для достаточно концентрированных полимерных систем быстро нарастающие упругие напряжения в распадающемся мостике на определенном этапе утончения уравновешивают дестабилизирующее капиллярное давление, после чего процесс распада замедляется и формируется однородная по длине жидккая нить.

Как показывают экспериментальные наблюдения и простейшие оценки, в нитях водных растворов полимеров влияние инерционных и вязких сил несущественно [8]. В этом случае баланс сил в нити с учетом граничных условий на боковой поверхности нити описывается простыми соотношениями

$$\sigma_{xx} \equiv \sigma = -p + \sigma_e, \quad (11)$$

$$-2\alpha/d = \sigma_{rr} = -p \quad (12)$$

(σ_{xx} и σ_{rr} – осевая и радиальная компоненты тензора напряжений). Граничное условие на боковой поверхности нити заключается в равенстве радиальной компоненты тензора напряжений и капиллярного давления с обратным знаком.

Измерения сил натяжения нити показали, что величина осевого напряжения σ мала по сравнению с капиллярным давлением $2\alpha/d$ [22, 23]. Из теоретических оценок и экспериментальных наблюдений (например, рис. 2) следует, что первичный капиллярно-инерционный распад мостика и переход к равновесной капиллярно-упругой стадии утончения нити происходит достаточно быстро по сравнению с другими характерными временами процесса. Учет указанных факторов позволяет получить из уравнений (10), (11) закон равновесного утончения нити

$$d = \left(\frac{Gd_b^4}{2\alpha} \right)^{1/3} \exp\left(-\frac{t}{3\theta}\right) \quad (13)$$

Сравнение этого соотношения с формулой (1) показывает, что предэкспоненциальный множитель соответствует диаметру d_0 – началу равновесной (экспоненциальной) стадии утончения нити.

$$d_0 = (Gd_b^4/(2\alpha))^{1/3} \quad (14)$$

В заключение данного раздела заметим, что в ряде работ по изучению кинетики утончения капиллярной нити [10, 13, 18] вместо времени релаксации жидкости θ использовали близкую по физическому смыслу величину релаксации упругого удлинения, численное значение которой, как очевидно из представленной модели (9), в 2 раза больше.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Проследим, как зависит теоретически оцененная величина d_0 от концентрации для исследуемых в данной работе полимерных растворов. Зависимость модуля упругости G от концентрации неизвестна. По имеющимся теоретическим представлениям для разбавленных растворов эта зависимость линейна [7]. В работе [24] методом принудительного одностороннего растяжения измерены модули упругости ряда растворов полимеров, исследуемых

в настоящей работе. Так, для растворов ПАА с концентрацией $c = 2, 4$ и 6% были получены следующие значения модуля упругости G : 87.07, 153.8 и 285.0 Па соответственно. Для того же набора концентраций ПЭО модули упругости G оказались равными 20.17, 41.8 и 116.0 Па. Кроме того, при помощи метода динамической осесимметрической пленки оценена величина модуля упругости низкоконцентрационных растворов. Для растворов ПАА с концентрацией 0.01–0.02% она оказалась порядка 1 Па [25], а для 0.05%-ных растворов ПАА и ПЭО – 2 и 1 Па [26] соответственно. Экспериментальная зависимость $G(c)$ для растворов ПАА удовлетворительно аппроксимируется функцией $G = Bc^k$ при $B = 49.3$ и $k = 0.92$, если c выражено в мас. %. Аналогично, для раствора ПЭО получим $G = 14.8c^{0.925}$. На рис. 3 и 4 представлены рассчитанные на основе формулы (14) зависимости $d_0(c)$ для начальных значений диаметра жидкого объема $d_b = 1.44$ и 6 мм. Первая величина соответствует медленному, а вторая – быстрому режимам растяжения.

Сопоставление теоретических и опытных данных позволяет сделать вывод о качественном соответствии теоретических представлений реальному процессу. В частности, наблюдается предсказываемая формулой (14) весьма слабая зависимость d_0 от модуля упругости G . Вместе с тем сравнение показывают, что в случае низких концентраций измеренные значения d_0 существенно не отличаются в случае быстрого и медленного растяжения растворов ПЭО, а их численные значения ближе к предсказаниям модели медленного растяжения. Подобная картина наблюдается и в случае низкоконцентрированных растворов ПАА, для которых экспериментальные данные для стадии быстрого растяжения лучше описываются теорией медленного, чем быстрого растяжения. Это объясняется тем, что для низкоконцентрированных растворов время релаксации мало (рис. 5 и 6) и, вероятно, скорость раздвижения пластин при попытках организовать быстрое растяжение была все же недостаточна высока, чтобы пренебречь релаксацией на ранних стадиях растяжения. В результате эффективное накопление упругих деформаций началось с диаметра нити, отвечающего моменту потери устойчивости жидкого мостика, т.е. так же как и в случае медленного растяжения.

Для высоких концентраций экспериментальная зависимость $d_0(c)$ для медленного растяжения лежит ниже соответствующей зависимости для быстрого растяжения, как это было предсказано формулой (14), однако численные значения оказались заметно ниже теоретических. Расхождение может быть объяснено релаксацией упругих деформаций на стадии формирования нити. Действительно, наличие довольно высокой вязкости у концентрированных растворов ведет к затягива-

нию процесса самопроизвольного распада жидкого мостика, следовательно, и к дополнительной релаксации упругих деформаций на данной стадии (ранее предполагалось, что переход мостик–нить происходит практически мгновенно). Для учета этого эффекта формула (13) может быть преобразована к виду

$$d = \left(\frac{Gd_b^4}{2\alpha} \right)^{1/3} \exp\left(-\frac{t_0}{3\theta}\right) \exp\left(-\frac{t-t_0}{3\theta}\right),$$

где t_0 – время от момента начала интенсивного растяжения до момента формирования нити. Ясно, что если время t_0 сравнимо по величине с временем релаксации, то диаметр d_0 , определяемый соотношением (14), следует уменьшить на соответствующий экспоненциальный множитель.

Учитывая рассмотренную модель кинетического механизма деструкции, имеем

$$\begin{aligned} S &= \frac{t_1}{\theta} = \frac{3\theta \ln(d_0/d_1)}{\theta} \approx \\ &\approx 3 \ln\left(\frac{cN_A k T d_0}{2q\alpha M} \ln\left(\frac{2q\alpha M}{cN_A k T d_0} \frac{t_0}{3\theta}\right)\right) \end{aligned} \quad (15)$$

Постоянство коэффициента S при изменении концентрации c свидетельствует о слабом изменении логарифмического выражения в формуле (15). Поскольку, как показано теоретически и экспериментально, величина d_0 мало зависит от концентрации, для постоянства S необходима слабая зависимость отношения c/q от концентрации. Такая ситуация вполне реальна, поскольку по мере разбавления растворов макромолекулы деформируются все более независимо друг от друга, что ведет к выравниванию нагрузок на молекулярные связи.

В заключение необходимо отметить, что предложенная здесь модель кинетической деструкции в полимерной нити представляет собой лишь один из возможных механизмов распада нити. Иная возможность, а именно влияние ограниченной растяжимости макромолекул, обсуждается в работах [8, 27]. Полученные результаты позволяют считать на данной стадии исследования эту модель по крайней мере не противоречащей экспериментальным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goldin M., Yerushalmi J., Pfeffer R., Shinnar R.J. // Fluid Mech. 1969. V. 38. Pt 4. P. 689.
2. Gordon M., Yerushalmi J., Shinnar R. // Trans. Soc. Rheol. 1973. V. 17. № 2. P. 303.
3. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
4. Базилевский А.В., Воронков С.И., Ентов В.М., Рожков А.Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 336.

5. Schummer P., Tebel K.H. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1983. V. 12. № 3. P. 331.
6. Духовский И.А., Ковалев П.И., Рожков А.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 865.
7. Hinch E.J. // Phys. Fluids. 1977. V. 20. № 10. Pt 2. P. 22.
8. Рожков А.Н. // Инж.-физ. журн. 1983. Т. 45. № 1. С. 72.
9. Ентов В.М. // Тепло- и массообмен в полимерных системах и суспензиях. Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова АН БССР, 1984. С. 15.
10. Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н. А. с. 1318845 СССР // Б. И. 1987. № 23. С. 144.
11. Добрых В.А., Базилевский А.В., Рожков А.Н. // Лабораторное дело. 1988. № 7. С. 26.
12. Базилевский А.В., Лернер М.М. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1989. № 6. С. 41.
13. Базилевский А.В., Ентов В.М., Карпов А.В., Лернер М.М., Швецов И.А. Время релаксации растворов полимеров. Методика измерения и некоторые ее приложения. Препринт Ин-та проблем механики АН СССР. № 485. 1991.
14. Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N. // Biorheology. 1992. V. 29. № 1. P. 157.
15. Базилевский А.В., Рожков А.Н., Фаустова М.Е. // Пульмонология. 1992. № 4. С. 17.
16. Liang R.F., Mackley M.R. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1994. V. 52. P. 387.
17. Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N. // Proc. of the Golden Jubilee Meeting of the British Society of Rheology and Third European Rheology Conference. Edinburgh, UK, 1990. P. 41.
18. Лернер М.М., Швецов И.А., Масленников В.А., Ентов В.М., Соляков Ю.В., Базилевский А.В., Кабо П.Я., Рожков А.Н. А. с. 1539591 СССР // Б. И. 1989. № 4. С. 156.
19. Frenkel J. // Acta Physicochimica USSR. 1944. V. 19. P. 51.
20. Bueche F. // J. Appl. Polym. Sci. 1960. V. 4. № 10. P. 101.
21. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
22. Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N., Yarin A.L. // Proc. of the Golden Jubilee Meeting of the British Society of Rheology and Third European Rheology Conference. Edinburgh, UK, 1990. P. 44.
23. Bazilevsky A., Rozhkov A., Stavitsky A. // Progress and Trends in Rheology IV, Proc. of the Fourth European Rheology Conference. Darmstadt: Steinkopff, 1994. P. 468.
24. Ентов В.М., Кордонский В.И., Прохоров И.В., Рожков А.Н., Торопов А.И., Шульман З.П., Ярин А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2486.
25. Bazilevsky A., Entov V., Rozhkov A. // Progress and Trends in Rheology IV, Proc. of the Fourth European Rheology Conference. Darmstadt: Steinkopff, 1994. P. 466.
26. Ентов В.М., Кестенбойм Х.С., Рожков А.Н., Шарчевич Л.И. // Изв. АН СССР. Механика жидкостей и газов. 1980. № 2. С. 9.
27. Гордеев Ю.Н., Ентов В.М. // Изв. АН СССР. Механика жидкостей и газов (в печати).

Degradation of Polymer Solution Filaments

A. V. Bazilevkii*, V. M. Entov*, M. M. Lerner**, and A. N. Rozhkov*

*Institute of Problems of Mechanics, Russian Academy of Sciences,
pr. Vernadskogo 101, 117526 Russia

**Laboratory of Information Science and Artificial Intelligence,
P.O.B. 6871 Samara, 443010 Russia

Abstract—The laws of thinning and breaking of a capillary filament of a high-molecular-weight polymer solution were experimentally and theoretically investigated. Physical mechanisms involved in the filament breaking are analyzed. Measurements of the time variation of the capillary filament diameter, performed for a variety of polymer solutions, gave results consistent with the theoretical model developed. Possibilities to use observations of the formation, thinning, and breakage of polymer filaments for evaluation of the rheological characteristics of polymer solutions.