

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МЕХАНИКИ им. А.Ю.ИШЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Базилевский Александр Викторович

ДИНАМИКА И РАСПАД СТРУЙ СЛОЖНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Москва – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

АННОТАЦИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СВОБОДНЫЕ СТРУИ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ (ОБЗОР)	16
1.1. РАСПАД СТРУЙ УПРУГОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ	17
1.2. СТРУЙНЫЕ ЭЛОНГАЦИОННЫЕ РЕОМЕТРЫ	29
1.3. САМОУТОНЧАЮЩИЕСЯ КАПИЛЛЯРНЫЕ НИТИ (МОСТИКИ)	32
1.4. КИНЕТИКА САМОУТОНЧЕНИЯ ЖИДКИХ НИТЕЙ	38
1.5. ПРИЛОЖЕНИЯ МЕТОДА САМОУТОНЧАЮЩЕЙСЯ КАПИЛЛЯРНОЙ НИТИ	41
1.6. КОЭЛЕКТРОСПИННИНГ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУЙ	48
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	53
ГЛАВА 2. ДИНАМИКА КАПИЛЛЯРНОГО РАСПАДА УПРУГИХ СТРУЙ И ЖИДКИХ МОСТИКОВ	54
2.1. МЕТОД	58
2.2. ЭКСПЕРИМЕНТ	62
2.3. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА	67
2.4. РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	90
ГЛАВА 3. ДИНАМИКА И РАСПАД ЗИГЗАГООБРАЗНОЙ СТРУИ	91
3.1. ЭКСПЕРИМЕНТ	93
3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ	95
3.3. УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ СТРУИ	97
3.4. ИЗМЕРЕНИЯ НАТЯЖЕНИЯ НИТЕЙ	100
3.5. СТРУЙНАЯ РЕОМЕТРИЯ	104
3.6. РАСЧЕТЫ ПРОФИЛЯ СТРУИ	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
ГЛАВА 4. ДИНАМИКА ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ НИТЕЙ ВЯЗКОУПРУГИХ ЖИДКОСТЕЙ	109
4.1. УРАВНЕНИЕ ОСИ НИТИ	110
4.2. ЭКСПЕРИМЕНТ	113
4.3. РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	130
ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ УТОНЧЕНИЯ И РАСПАДА НИТЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ	131
5.1. РАЗРУШЕНИЕ НИТЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ	131
5.1.1. Экспериментальное исследование распада нитей	134
5.1.2. Деструкция полимерного раствора	144
5.1.3. Формирование жидкой нити	147
5.1.4. Обсуждение экспериментальных данных	153
5.2. РАСПАД МОСТИКА ЖИДКОСТИ ОЛДРОЙДА – МЕТОД ТЕСТИРОВАНИЯ ЭЛОНГАЦИОННОЙ РЕОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ	157
5.2.1. Реологическая модель	157
5.2.2. Динамика нити	160
5.2.3. Алгоритм обработки результатов	164
5.2.4. Предыстория деформации жидкости в нити	166
5.2.5. Конечная растяжимость материала	167
5.2.6. Эксперимент	170
5.2.7. Результаты и обсуждение	170
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	180

ГЛАВА 6. РАСПАД КАПИЛЛЯРНОГО МОСТИКА СУСПЕНЗИЙ.....	181
6.1. ЭЛОНГАЦИОННАЯ И СДВИГОВАЯ РЕОЛОГИЯ СУСПЕНЗИЙ КОМПАКТНЫХ ЧАСТИЦ.....	182
6.1.1. Материалы и сдвиговые измерения.....	182
6.1.2. Поведение при растяжении.....	185
6.1.3. Образование шейки и разрыв мостика.....	191
6.1.4. Мостик степенной жидкости.....	193
6.2. ЭЛОНГАЦИОННАЯ И СДВИГОВАЯ РЕОЛОГИЯ СУСПЕНЗИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	197
6.2.1. Распад мостика степенной жидкости с пределом текучести.....	198
6.2.2. Материалы.....	202
6.2.3. Приготовление суспензий.....	204
6.2.4. Элонгационный реометер.....	205
6.2.5. Сдвиговой реометер.....	208
6.2.6. Результаты измерения в режиме простого сдвига.....	209
6.2.7. Результаты измерений в режиме растяжения.....	213
6.2.8. Элонгационное течение в сравнении со сдвиговым.....	223
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	225
ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОСПИННИНГ КОМПОЗИТНЫХ СТРУЙ.....	227
7.1. УГЛЕРОДНЫЕ МИКРО/НАНОТРУБКИ – РЕЗУЛЬТАТ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА КОМПОЗИТНЫХ СТРУЙ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ.....	227
7.1.1. Эксперимент.....	228
7.1.2. Результаты и обсуждение.....	234
7.2. ЭЛЕКТРОСПИННИНГ СТРУЙ ПОЛИМЕРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ.....	247
7.2.1. Эксперимент.....	248
7.2.2. Результаты.....	250
7.2.3. Анализ результатов.....	251
7.3. ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ И ГАЗА ЧЕРЕЗ ПУЧКИ УГЛЕРОДНЫХ МИКРО/НАНОТРУБОК.....	257
7.3.1. Пучки углеродных трубок.....	258
7.3.2. Эксперимент.....	264
7.3.3. Результаты и анализ.....	270
7.3.4. Распределение трубок по размерам.....	277
7.3.5. Практическое значение.....	280
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	282
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ.....	283
ЛИТЕРАТУРА.....	284

АННОТАЦИЯ

В работе экспериментально исследованы процессы капиллярного распада струй реологически сложных жидкостей – растворов полимеров и суспензий частиц различной геометрии. Особенностью работы является не только регистрация форм распада струи, но и прямое измерение действующих в струе напряжений. Для этого разработано несколько оригинальных экспериментальных методик и методов обработки данных. В результате обнаружены новые гидродинамические эффекты и закономерности, свойственные распаду струй сложных жидкостей, и на основе этого созданы установки и приборы для реологического тестирования жидкостей в условиях растягивающих деформаций. Проведен анализ всех наблюдаемых явлений. Используя обнаруженные особенности распада полимерных струй, реализованы новые гидродинамические технологии получения композитных микро/нановолокон и углеродных микро/нанотрубок и изучены особенности микротечений жидкости и газа через эти трубки.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы обусловлена широким распространением реологически сложных (неньютоновских) жидкостей в природе и технике, разнообразием современных технологий, использующих свободные струи таких жидкостей, – от струйной печати до формирования нановолокон. Растворы полимеров, суспензии, эмульсии – наиболее известные примеры жидкостей данного типа. Картины их течения порой кардинально отличаются от течений ньютоновской жидкости. Отличия особенно заметны при элонгационных деформациях жидкости, в то время как стандартные методы реологических измерений ориентированы преимущественно на сдвиговые течения. Капиллярный распад струи, являющийся преимущественно элонгационным течением, допускает с одной стороны достаточно простой теоретический анализ, а с другой – измерение всех необходимых кинематических и динамических характеристик потока. Поэтому исследование распада струй можно использовать в качестве метода изучения реологических свойств жидкостей при растяжении. Полученные в таких исследованиях данные о поведении жидкости могут затем быть использованы для анализа и расчета более сложных течений. В тоже время исследование распада струй сложных жидкостей представляет и большой самостоятельный научный интерес, так как наблюдаемые при этом фундаментальные гидродинамические эффекты являются прямым следствием реологического поведения жидкости.

Цель работы – установление механизмов капиллярного распада струй сложных жидкостей, выявление роли реологических свойств жидкости, разработка на этой основе методов исследования поведения жидкости при больших растягивающих деформациях и их апробация в различных приложениях.

Направление исследований

1. Поиск струйных течений, включающих растяжение жидкости и допускающих контроль кинематических и динамических параметров потока.
2. Разработка новых экспериментальных методов регистрации распада струй.
3. Экспериментальные наблюдения за распадом струй различных жидкостей и поиск методов получения информации о напряжениях, действующих в струе.
4. Анализ механизмов распада струй жидкостей с различными определяющими уравнениями состояния.
5. Разработка методов, приборов, компьютерных алгоритмов и программ для оперативного измерения вязкоупругих характеристик жидкостей при больших деформациях и их апробация на широком классе жидкостей.
6. Разработка и развитие гидродинамических методов получения микро/нановолокон и углеродных микро/нано трубок различной конфигурации.
7. Исследование возможности управления течением жидкости или газа через полученные макроскопически длинные углеродные микро/нанотрубки.

Методы исследований, достоверность и обоснованность результатов

Основным экспериментальным методом является высокоскоростная фотография и видеосъемка. Широко используется оптическая и электронная микроскопия. Цифровая фототехника высокого разрешения в сочетании с короткими временами экспозиции и компьютерной обработкой изображений позволяет регистрировать изучаемые процессы с высоким пространственным и временным разрешением. Помимо этого, в работе широко применяются цифровые методы сбора и анализа данных измерений на основе оригинальных аналого-цифровых устройств и компьютерных

программ. При построении теоретических моделей и анализе исследуемых явлений используются уравнения сохранения массы и импульса. Достоверность теоретических результатов подтверждается представлением данных прямых наблюдений за распадом струй.

На защиту выносятся

1. Методы и результаты исследования гидродинамики капиллярного распада струй и одиночных мостиков упруговязких жидкостей.
2. Эффекты взаимодействия нитей полимерной струи с примыкающими каплями и их теоретический анализ.
3. Эффект образования зигзагообразной струи при истечении струи из поперечно колеблющегося сопла и его теоретическое описание.
4. Эффекты образования и распада горизонтального жидкого мостика (нити) и их анализ.
5. Закономерности капиллярного распада мостиков (нитей) растворов полимеров, суспензий компактных частиц и нанотрубок. Анализ физических механизмов разрыва самоутончающихся мостиков полимерных растворов.
6. Методы получения композитных микро/нановолокон и полых углеродных микро/нанотрубок.
7. Реализация и закономерности течения жидкости и газа через пучки микро/нанотрубок.

Научная новизна

1. Разработаны методы и проведены измерения напряжений, действующих в распадающейся полимерной струе и одиночном капиллярном мостике (нити).
2. Обнаружены краевые эффекты взаимодействия нитей с примыкающими каплями и дано их физическое объяснение.

3. Обнаружены необычные зигзагообразные формы распада струй и построен алгоритм расчета профилей таких струй.
4. Установлены особенности самоутончения горизонтальных мостиков (нитей) вязкоупругих жидкостей.
5. Созданы методики и приборы для реологического тестирования жидкости на основе слежения за распадом мостика (нити).
6. Разработан и программно реализован алгоритм определения констант реологической модели по экспериментально измеренной зависимости диаметра жидкого мостика (нити) от времени.
7. Экспериментально и теоретически исследованы закономерности утончения капиллярного мостика (нити) растворов полимеров, суспензий частиц различной геометрии. Проанализированы физические механизмы разрыва нити полимерного раствора и нити суспензии частиц.
8. Разработаны новые методы получения композитных микро/нановолокон и углеродных микро/нанотрубок, основанные на растяжении композитной полимерной струи в электрическом поле.
9. Разработан экспериментальный метод управления и контроля течения жидкости или газа через пучки микро/нанотрубок. Изучены закономерности таких течений. Предложен гидродинамический метод определения распределения диаметров микро/нанотрубок в пучке.

Практическая ценность работы

1. Выявленные в диссертации физические механизмы распада капиллярных струй и мостиков сложных жидкостей могут найти применение при разработке и совершенствовании многочисленных технологий, содержащих в качестве рабочего элемента струи или мостики жидкости: струйные принтеры, 3D принтеры, печатная микроэлектроника, глубокая печать, нанесение покрытий, распыливание жидкостей, электроспиннинг нановолокон, производство лекарств и др.

2. Реологические характеристики сложных жидкостей, измеренные в режиме одноосного растяжения, могут быть использованы при построении новых реологических уравнений состояния жидкостей.
3. Созданные в работе экспериментальные методики реализованы в серийно выпускаемом элонгационном реометре HAAKE CaBER1 (Thermo Electron Corporation) и используются в ведущих мировых научных центрах для испытания жидкостей в режиме одноосного растяжения, для изучения физико-химических процессов в жидкостях, для медицинской диагностики и лечения, для разработки искусственных клапанов сердца.
4. Разработанные методы получения композитных микро/нановолокон и углеродных микро/нанотрубок перспективны для многочисленных приложений в микроэлектронике, медицине, и др.
5. Полученные пучки макроскопически длинных микро/нанотрубок и обнаруженные закономерности течения в них жидкости или газа могут быть использованы при разработке различных микро/наноструйных устройств.

Апробация работы. Результаты по теме диссертации получены в ходе выполнения исследовательских работ в рамках плановых тематик ИПМех РАН; грантов РФФИ № 93-013-17689, № 99-01-00474, №12-08-00067а, № 15-08-01365а; грантов Международного научного фонда № М69000, М69300; гранта INTAS № 93-0279; соглашения о научном сотрудничестве между ИПМех РАН и Hewlett Packard Laboratories, USA; сотрудничества с University of Illinois at Chicago и Israel Institute of Technology.

Ниже представлен список публичных научных мероприятий, на которых были доложены материалы по теме диссертации: XI, XII, XIII, XV Всесоюзные симпозиумы по реологии (Суздаль – 1980, Рига – 1982, Волгоград – 1984, Одесса – 1990); V Всесоюзный съезд по теоретической и прикладной механике (Алма-Ата – 1981); Всесоюзная конференция по струйным течениям жидкостей и газов (Новополоцк – 1982); III Всесоюзная

конференция по механике аномальных жидкостей (Баку – 1982). Семинар «Гидродинамика разбавленных растворов высокомолекулярных систем» (Москва – 1982); Всесоюзное совещания «Применение неньютоновских систем для повышения нефтеотдачи в технологических процессах нефтегазодобычи» (Ухта – 1985); II Всесоюзное совещание по приборостроению в области коллоидной химии и физико-химической механики (Яремча – 1990); Всесоюзная конференция с международным участием «Релаксационные явления и свойства полимерных материалов» (Воронеж – 1990); Golden Jubilee Meeting of the British Society of Rheology and Third European Rheology Conference (Edinburgh, UK – 1990); Eighth International Congress of Biorheology (Yokohama, Japan – 1992); IIId International Symposium «Current Problems of Rheology, Biorheology and Biomechanics» (Moscow – 1992). XVIII International Congresses of Theoretical and Applied Mechanics (Haifa – 1992); IIId International Symposium “Current Problems of Rheology, Biorheology and Biomechanics” (Moscow – 1992); International Conference «Porous Media-92» (Moscow – 1992); Seminars in DAMTP and/or ChED of Cambridge University (Cambridge, UK – 1993, 1996, 2000); Seminars in Hewlett Packard Laboratories (Palo Alto and Corvallis, USA – 1993); Seminar in Stanford University (Stanford, USA – 1993); Fourth European Rheology Conference (Sevilla, Spain – 1994); Euromech, European Mechanics Society, Colloquium 355, Interfacial Instabilities (Paris, France – 1996); ASME Symposium on Rheology & Fluid Mechanics of Nonlinear Materials (Atlanta, USA – 1996); Seminars in Isaac Newton Mathematical Institute and Cavendish Laboratory (Cambridge, UK – 1996); NIP13, NIP14: International Conferences on Digital Printing Technologies (Seattle, USA – 1997, Toronto, Canada – 1998); Seminar in Royal Institute of Technology (Stockholm, Sweden – 1997); Выставка РАН «Экология. Здравоохранение» (Москва – 1998); Seminar in Schlumberger company (Cambridge, UK – 2000); 4th Euromech Nonlinear Oscillations Conference (Moscow – 2002); XXI, XXII Symposiums on Rheology (Ostashkov – 2002, Valday – 2004); Third International Symposium on Contact Angle,

Wettability and Adhesion (Providence, Rhode Island, USA – 2002); ASME IMECE Microfluids Symposium (New Orleans, USA – 2002); XVI European Chemistry at Interface Conference (Vladimir – 2003); The Society of Rheology 78th Annual Meeting (Portland, Maine, USA – 2006); 3-я Всероссийская конференция с участием зарубежных ученых «Задачи со свободными границами: теория, эксперимент и приложения» (Бийск – 2008); EUROMECH. 8th European Fluid Mechanics Conference (Bad Reichenhall, Germany – 2010); X Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (Нижний Новгород – 2011); XXVII Симпозиум по реологии (Тверь – 2014). XIX Международная конференция по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (Алушта – 2015).

Семинары лабораторий Термогазодинамики, Прикладной механики сплошных сред, Сложных жидкостей ИПМех РАН (1984 – 2015).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 68 печатных работ, в том числе 27 в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из аннотации, введения, семи глав, заключения (списка основных результатов и выводов работы), списка литературы. Содержание диссертации изложено на 319 страницах, включает 129 иллюстраций, 7 таблиц, и список литературы из 372 наименований.

В первой главе дан обзор литературы по рассматриваемой теме, в котором наряду с обсуждением результатов, полученных другими исследователями, приводятся результаты соискателя.

Во второй главе излагаются результаты измерений силы натяжения нитей, возникающих при капиллярном распаде струй и одиночных мостиков полимерных растворов. Разработан оригинальный метод измерений,

основанный на анализе формы примыкающей к нити капли. Используя данные измерений силы натяжения, определены напряжения, действующие в нити, и количественно оценен эффект гидродинамического взаимодействия нити с примыкающим к ней макрообъемом (капель). В результате теоретического анализа процесса перетекания жидкости из нити в каплю показано, что реология жидкости при ее растяжении в нити отличается от реологии в условиях одноосного сжатия при течении в капле. Анализируются инерционные эффекты и причины распада нити на поздней стадии ее утончения.

Третья глава посвящена зигзагообразным формам распада капиллярных струй. Наблюдаемые зигзагообразные структуры возникают при истечении струи воды с добавками полимера из поперечно колеблющегося капилляра. Фактором, обеспечивающим необычное поведение струи, является упругость полимерной жидкости. Анализ формы зигзагообразной струи позволяет найти распределение упругих напряжений в струе и установить закономерности реологического поведения полимерных растворов в интенсивных струйных течениях. Построен алгоритм численного расчета профилей зигзагообразных струй.

В **четвертой главе** исследуются горизонтальные мостики (нити) полимерных растворов. Измерена сила натяжения таких нитей путем использования самой нити в качестве чувствительного датчика силы. Определены осевые напряжения в нити и эффекты перетекания жидкости из нити в примыкающие капли. Предложена модификация стандартного реологического метода капиллярной нити, позволяющая избежать принятия каких-либо гипотез о характере распределения напряжений в нити. Продемонстрировано существование простого критерия устойчивого утончения горизонтальной нити. Обнаружены и проанализированы периодические поперечные колебания оси нити.

Пятая глава представляет экспериментальное исследование закономерностей самоутончения и разрыва капиллярных мостиков (нитей)

растворов высокомолекулярных полимеров, используя разработанные оригинальные методики и приборы для исследования зависимости диаметра нити от времени.

Анализируются возможные физические механизмы разрыва нити. Измерения зависимости диаметра нити от времени, проведенные для широкого класса полимерных растворов, показали непротиворечивость развитой теоретической модели разрушения нити.

С помощью распада жидкого мостика (нити) изучены реологические свойства полимерной жидкости. Построено теоретическое описание процесса утончения нити с учетом вязкости растворителя и конечной растяжимости макромолекул. Поведение жидкости при ее деформации в мостике (нити) моделируется обобщенным реологическим уравнением Олдройда, учитывающим нелинейные эффекты, конечную растяжимость макромолекул и наличие спектра времен релаксации. Разработан и программно реализован алгоритм определения реологических констант модели по экспериментально измеренной зависимости диаметра нити от времени. Экспериментально изучен процесс утончения нитей растворов полимеров с различной вязкостью растворителя. Установлено, что реологическое поведение исследуемых жидкостей описывается моделью Олдройда с одним временем релаксации. Получены зависимости величин времени релаксации и модуля упругости от концентрации и вязкости растворителя. Результаты сравниваются с предсказаниями молекулярных теорий разбавленных полимерных растворов.

В **шестой главе** распад жидкого мостика под действием капиллярных сил используется для изучения реологии суспензий при растяжении. Эксперименты проведены с суспензиями мелкодисперсного (3–30 мкм) песка в глицерине. Процесс утончения мостика отслеживался с помощью электроннооптической измерительной системы и видеосъемки, а результаты анализировались на основе развитой ранее (глава 5) теории утончения жидкого мостика. Установлено, что реологическое поведение исследованных

суспензий при относительно медленном растяжении, реализуемом на начальной стадии утончения, отвечает модели ньютоновской вязкой жидкости. Вместе с тем измеряемая эффективная вязкость суспензии при растяжении оказалась примерно вдвое больше ее вязкости при сдвиге. Анализируется причина этого расхождения.

Также обнаружено, что при увеличении скорости растяжения на финальной стадии утончения нити происходит разупрочнение суспензии, проявляющееся в формировании быстро утончающейся локальной шейки, наподобие той, что наблюдается при разрушении пластических материалов.

Похожие эксперименты проведены с концентрированными суспензиями углеродных нанотрубок в ньютоновских жидкостях – касторовом масле и его смесях с н-деканом. Для описания процесса самоутончения нити используется квазиодномерная модель, при этом введена коррекция, учитывающая неоднородность нити. Исследованы эффекты концентрации, длины нанотрубок, вязкости базовой жидкости.

Результаты для одноосного растяжения сравниваются с результатами для простого сдвига. Показано, что реологическое поведение суспензий нанотрубок при растяжении и сдвиге описывается реологической моделью Гершеля-Бакли (степенная вязкая жидкость с пределом текучести). Оказалось, что предельные напряжения начала течения при растяжении приблизительно на 40% больше чем при простом сдвиге. Это указывает на необходимость модификации модели.

Седьмая глава посвящена разработке новых гидродинамических методик получения длинных композитных микро/нановолокон и углеродных микро/нано трубок путем электроспиннинга композитных струй полимерных растворов и эмульсий. Анализируются наблюдаемые явления и объясняются механизмы, лежащие в основе формирования композитных волокон и углеродных нанотрубок.

Кроме этого экспериментально реализованы контролируемые ламинарные течения жидкости или газа через полученные макроскопически

длинные (~10мм) углеродные трубки и объясняются характерные свойства таких течений. Создана экспериментальная установка, особенностью которой является использование большого числа параллельных углеродных трубок, объединенных в пучек. Предложена процедура восстановления распределения диаметра пропускающих жидкость трубок, исходя из измеренной зависимости объемного расхода от приложенного перепада давления.

ГЛАВА 1. СВОБОДНЫЕ СТРУИ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ (ОБЗОР)

Вопросам струйного течения жидкости посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, что является естественным отражением их широкого распространения на практике. Помимо внимания, проявляемого к этой проблеме специалистами, занимающимися проектированием соответствующего оборудования, своеобразная гидродинамика струи вызывает и чисто научный интерес.

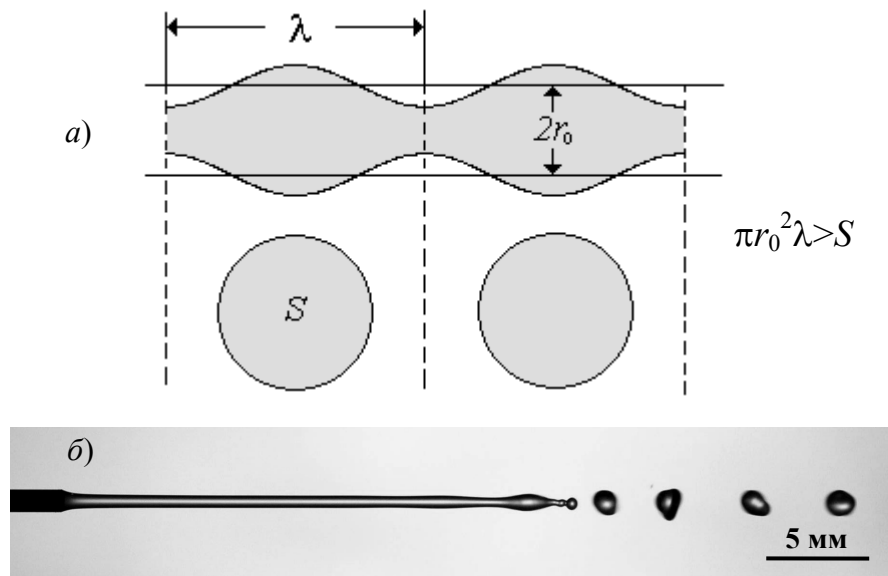
К настоящему времени достаточно хорошо изучены лишь струи ньютоновских жидкостей. Однако исследования, касающиеся струй неньютоновских жидкостей, еще недостаточны, чтобы получить полное представление об этом процессе. Трудность состоит в том, что реологические свойства неньютоновских жидкостей не могут быть полностью определены с помощью стандартных сдвиговых вискозиметрических течений. Кроме этого, до сих пор не существует реологической модели, способной адекватно описать поведение реологически сложной жидкости, например вязкоупругой, в различных режимах деформирования. В связи с этим гидродинамические исследования распада струй оказываются неразрывно связанными с изучением реологических свойств самой жидкости, а зачастую имеют сугубо реологическую направленность. Не случайно поэтому, что результаты исследований струй неньютоновских жидкостей легли в основу многих методов экспериментальной реологии. Ниже рассматриваются результаты исследования распада капиллярных струй реологически сложных жидкостей, связанные с ними методы реологических измерений и приложения. При этом вместе с обсуждением результатов других авторов приводятся результаты соискателя.

1.1. Распад струй упруговязких жидкостей

Капиллярный распад струи – фундаментальный процесс гидродинамики. Несмотря на продолжительную историю, ведущую начало от работ Савара, Плато и Рэлея [*Savart* (1833), *Plateau* (1873), *Rayleigh* (1879)], он и сейчас привлекает внимание многих исследователей. Это объясняется широким распространением капиллярных струй на практике. Достаточно вспомнить о струйных принтерах [*Базилевский и др.* (2005)], струйных радиаторах для космических станций [*Totani et al.* (2006), *Koroteev et al.* (2008), *Konyukhov and Koroteev* (2007)], процессах распыливания топлив [*Дутякин и др.* (1977)], методах обработки поверхностей и нанесения покрытий [*Базилевский и др.* (1989б), *Owens et al.* (2011)], технологиях получения нановолокон [*Yarin et al.* (2014)] и многих других приложениях [*Eggers and Villermaux* (2008)].

Особое место занимают струи упруговязких (полимерных) жидкостей, формы распада которых кардинально отличаются от распада струй ньютоновских жидкостей. Обсуждение результатов, полученных для струй ньютоновских жидкостей, не является задачей настоящего обзора, но основные из них необходимо привести для понимания особенностей распада струй полимерных жидкостей. Подробные обзоры исследований распада струй можно найти в [*Ентов и Ярин* (1984а), *Шкадов и др.* (1982), *Аппо* (1977), *Yarin* (1993), *Li* (2003), *Eggers and Villermaux* (2008)].

1. Ньютоновские жидкости. Если ламинарная струя ньютоновской жидкости вытекает из отверстия, то на ее поверхности развиваются осесимметричные возмущения приблизительно синусоидальной формы. Рост амплитуды возмущений приводит к распаду струи на отдельные капли. Это красивое физическое явление стало предметом классических работ в теоретической и экспериментальной гидродинамике.



Фиг. 1.1. Модель капиллярного распада жидкого цилиндра (а). Распад струи воды (б)

Причины распада струи указаны еще Плато [Plateau (1873)], который предположил, что это следствие капиллярной неустойчивости цилиндрического столба жидкости. Поверхностная энергия жидкого цилиндра не является минимальной для данного объема жидкости (фиг. 1.1, а). Поэтому рост возмущений приводит к уменьшению поверхностной энергии и распаду цилиндра на капли. Подробное теоретическое исследование проведено Рэлеем [Rayleigh (1879), Рэлей (1955), Левич (1959)]. С помощью линейного анализа устойчивости цилиндрического столба идеальной жидкости показано, что в полном спектре возмущений радиуса струи $\Delta r = \delta e^{\gamma t} \cos(2\pi x/\lambda)$ растущими являются только осесимметричные возмущения с волновыми числами $\zeta = 2\pi r_0/\lambda < 1$ (здесь r_0 – начальный радиус струи, λ – длина волны, δ – начальная амплитуда возмущений). Среди возмущений, удовлетворяющих этому условию, наибольшая скорость роста γ_* наблюдается при $\zeta_* = 0.69$ и равна

$$\gamma_* = \left(\frac{8\rho r_0^3}{\alpha} \right)^{-1/2}$$

где ρ – плотность жидкости, α – коэффициент поверхностного натяжения. Предположив, что рост именно этой гармоники приводит к распаду струи, а

линейный подход достаточно точно описывает динамику роста возмущений на протяжении всего процесса распада, можно определить время распада t_* и длину струи до распада L_* :

$$L_* = v_0 t_* = \frac{v_0}{\gamma_*} \ln\left(\frac{r_0}{\delta}\right),$$

где v_0 – скорость струи. Таким образом, согласно теории Рэлея, длина струи до распада линейно возрастает при увеличении скорости струи.

Вебер распространил подход Рэлея на случай ньютоновской вязкой жидкости [Weber (1931)]. Он показал, что вязкость жидкости приводит к замедлению нарастания возмущений и смещению наиболее быстро растущей моды ζ_* в длинноволновую область. Величина смещения определяется числом Онезорге $Oh = \eta / (\rho \alpha r_0)^{1/2}$, η – вязкость жидкости. Также оценено влияние окружающего газа. Оказалось, что при высоких скоростях истечения, аэродинамические эффекты должны приводить к уменьшению времени распада струи.

Теория Рэлея-Вебера рассматривает рост возмущений на неподвижном однородном цилиндре жидкости – «временная» неустойчивость. Это приближение можно применять к реальным струям, только когда скорость распространения капиллярных возмущений вдоль струи $v_c = (\alpha / \rho r_0)^{-1/2}$ много меньше скорости струи v_0 (число Вебера $We = \rho v_0^2 / (\alpha / r_0) \gg 1$). В противном случае нельзя пренебречь эффектами «пространственной» неустойчивости, которые наблюдаются при переходе от струйного режима истечения к капельному [Clanet and Lasheras (1999), Чашечкин и Прохоров (2014)].

Выводы теории Рэлея-Вебера были подвергнуты многочисленным экспериментальным проверкам. Исследовалась как зависимость длины струи от скорости истечения [Генлейн (1936), Grant and Middleman (1966), Iciek (1982), Phinney (1972, 1973), Taler and Watkin (1932)], так и непосредственно процесс нарастания возмущений на поверхности струи [Donnelly and Glaberson (1966), Goedde and Yuen (1970), Lafrance (1974, 1975)]. В последнем случае при помощи механического вибратора или электрического

поля на струю накладывались периодические возмущения, вызывающие ее распад при фиксированной длине волны. Для измерения амплитуды возмущений и длины струи обычно использовалась высокоскоростная фотография. В некоторых случаях [Ентов и др. (1980а), *Cline and Anthony* (1978), *Grover and Wetsel* (1980)] рост возмущений на поверхности струи измерялся с помощью лазерного оптикоэлектронного метода [Taub (1976)].

Несмотря на большое разнообразие экспериментальных данных, довольно отчетливо выделяется несколько режимов распада струи ньютоновской жидкости. В области умеренных скоростей закономерности распада в целом согласуются с выводами теории Рэлея-Вебера – наблюдается линейная зависимость $L^*(\nu_0)$, а экспериментально измеренная дисперсионная кривая $\gamma(\zeta)$ близка теоретической. При увеличении скорости истечения, начиная с некоторого значения скорости, имеет место достаточно резкое замедление роста длины струи, а затем и ее уменьшение. Согласно [Iciek (1982), *Phinney* (1972), *Taub* (1976)] для маловязких ньютоновских жидкостей отход от рэлеевского поведения связан с ростом уровня начальных возмущений в предтурбулентном режиме течения. В случае достаточно вязкой жидкости уменьшение длины струи до распада вызвано аэродинамическим влиянием окружающей атмосферы, которое может приводить к увеличению скорости роста, как осесимметричных, так и изгибных возмущений [Генлейн (1936), Ентов и Ярин (1980б), *Grant and Middleman* (1966), *Fenn and Middleman* (1969), *Sterling and Sleicher* (1975)]. При этом для высокоскоростных струй очень вязких жидкостей ($\eta^2 \gg \rho r_0^2 \rho_g \nu_0^2$, ρ_g – плотность газа) режим изгибного распада является преобладающим [Ентов и Ярин (1980б)].

Необходимо также отметить, что на заключительной стадии распада, когда возмущения нельзя считать малыми, их рост управляется нелинейными механизмами. Эта стадия распада имеет особое значение для струйных печатающих устройств [Basaran et al. (2013)]. В этом случае, одна из целей разработчиков принтеров состоит в исключении появления сателлитных

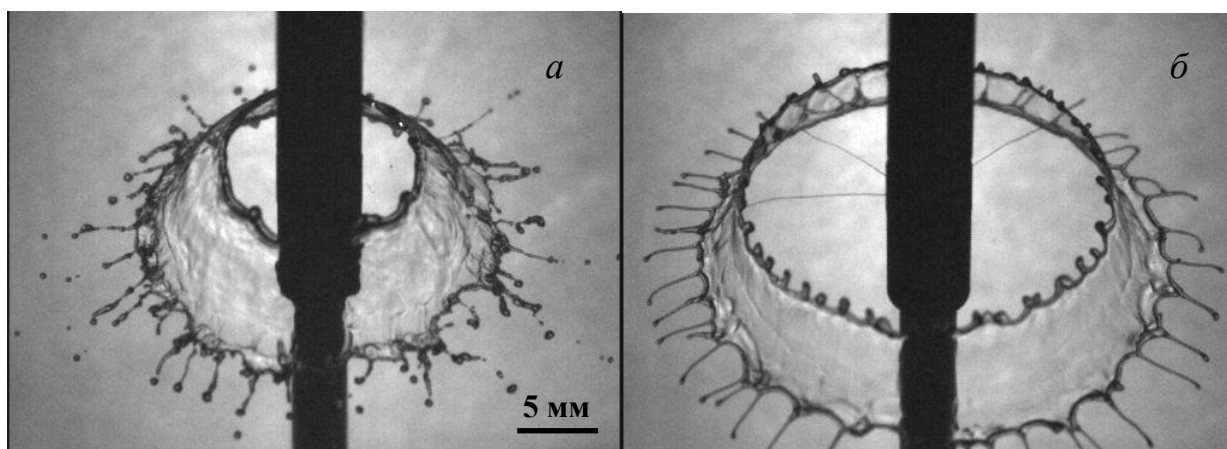
(вторичных) капель, снижающих качество печати [Базилевский и др. (2005), *Dong et al.* (2006)]. В связи с этим проводилось изучение нелинейных эффектов на заключительной стадии распада: влияние амплитуды начальных возмущений, процессы формирования сателлитных капель. Обнаружено отклонение от линейного поведения и выполнены соответствующие теоретические работы, учитывающие эффекты высших порядков [Goedde and Yuen (1970), Маркова и Шкадов (1972), *Pimbley and Lee* (1977), *Yuen* (1968), *Li* (2003)].

2. Упруговязкие (полимерные) жидкости. Первое, что отмечают все исследователи, это принципиально иная по сравнению с ньютоновской жидкостью картина распада струи [Базилевский и др. (1980, 1981а-в, 1982а-б, 1985а, 2005), Базилевский и Рожков (2006, 2014а), *Middleman* (1965), *Goldin et al.* (1969, 1972), *Kroesser and Middleman* (1969), *Lenczyk and Kiser* (1971), *Gordon et al.* (1973), *Hoyt et al.* (1974), *Schummer and Tebel* (1980, 1982, 1983), *Bazilevsky et al.* (1990b), *Mun et al.* (1998), *Christanti and Walke* (2001, 2002), *Clasen et al.* (2009)]. Для струй полимерных растворов с выраженными упругими свойствами, вместо регулярных возмущений постепенно растущей амплитуды неустойчивость струи проявляется в виде образования на некотором расстоянии от сопла одиночного возмущения. При этом образуется нерегулярная последовательность капель, связанных нитями, утончающимися во времени. При небольших скоростях истечения возможно появление отдельных необычно крупных капель, аккумулирующих в себе значительную часть вытекающей жидкости [Clasen et al. (2009)].

Нити, соединяющие капли полимерной струи, обнаруживают удивительную устойчивость – они не разрушаются, даже если испытывают поперечные колебания большой амплитуды [Базилевский и Рожков (2006)] и при высокоскоростном ударе [Духовский и др. (1989, 2004)].

Аналогичные нити возникают при распаде пленки, образующейся в результате удара свободно падающей капли полимерного раствора по небольшой мишени [Рожков (2004), *Rozhkov et al.* (2003, 2006)] или

радиального выброса полимерной жидкости из кольцевого зазора [Базилевский и Рожков (2013)] – фиг. 1.2, б.



Фиг.1.2. Распад пленки (кольцевой струи) воды (а) и 0.1% раствора полиэтиленоксида (б), формирующейся при импульсном выдавливании жидкости из кольцевого зазора [Базилевский и Рожков (2013)]

Для струй полимерных растворов с менее выраженными упругими свойствами (разбавленные растворы) может наблюдаться промежуточное поведение. Сначала возникает аналогичная струям ньютоновской жидкости картина растущих синусоидальных волн, которые затем трансформируются в последовательность капель, связанных цилиндрическими нитями (фиг. 1.3, б).

Сам факт кардинального изменения картины капиллярного распада струи свидетельствует о том, что в полимерной струе появились дополнительные силы, сравнимые по величине с капиллярными. Возможность появления вязкоупругого отклика жидкости при ее деформации (растяжении) в распадающейся струе определяется числом Деборы, которое в данном случае можно ввести как отношение времени релаксации упругих напряжений θ к характерному рэлеевскому времени инерционно-капиллярного распада струи идеальной жидкости $t \sim 1/\gamma^* = (8\rho r_0^3/\alpha)^{1/2}$: $De = \theta(\alpha/8\rho r_0^3)^{1/2}$. Если $De > 1$, то упругие напряжения в распадающейся струе начинают нарастать. Но одного этого недостаточно, так как замедление роста возмущений на поздней стадии распада и их трансформация в систему

капель, связанных утончающимися нитями, контролируется модулем упругости и временем релаксации жидкости. При быстром росте осесимметричных возмущений ($De \gg 1$), т.е. в случае чисто упругого отклика жидкости, начальный радиус образующейся между каплями перемычки (нити) можно оценить как $r_f = (Gr_0^4/\alpha)^{1/3}$, где G – модуль упругости в рамках реологической модели Одройда-Б [Базилевский и др. (1997)].

В работах [Goldin et al. (1969), Kroesser and Middleman (1969), Rubin and Wharshavsky (1970), Rubin (1971)] теоретический подход Рэлея-Вебера обобщен на случай вязкоупругой жидкости. Отказалось, что струя вязкоупругой жидкости может быть лишь менее устойчива по сравнению со струей ньютоновской жидкости, эквивалентной сдвиговой вязкости. Этот вывод подтверждают опыты со струями растворов низкомолекулярных ($M < 1$ млн.) полимеров [Kroesser and Middleman (1969)], но он находится в противоречии с экспериментальными исследованиями распада струй растворов высокомолекулярных ($M = 1-10$ млн.) полимеров [Goldin et al. (1969, 1972), Lenczyk and Kiser (1971), Базилевский и др. (1985a), Bazilevsky et al. (1987, 1992b)]. Выход был найден в [Ентов (1978)] и подтвержден затем в [Ентов и Ярин (1984б), Goren and Gottlieb (1982), Базилевский и др. (1985a)], где теоретически показано, что рост осесимметричных возмущений может существенно замедляться под действием продольного натяжения струи, возникающего при втекании жидкости в сопло и релаксирующего затем в свободной части струи. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют лишь косвенно проверить выводы указанных теорий. Так, отмеченный выше эффект внезапного появления капли на некотором расстоянии от сопла, можно трактовать как момент релаксации начального натяжения струи.

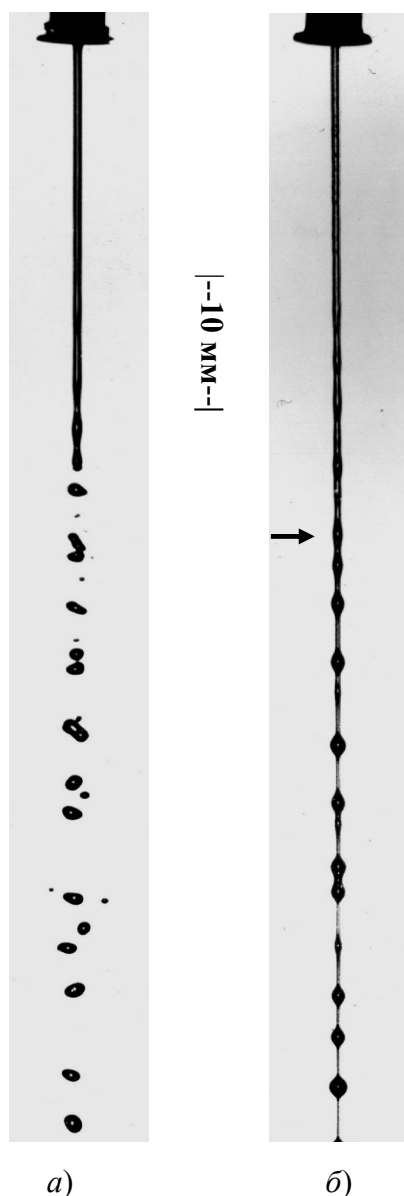
Для ответа на вопрос о причине большей устойчивости полимерных струй необходимо наряду с анализом картины распада исследовать напряженное состояние струи. Такая постановка эксперимента осуществлена в [Базилевский (1984), Базилевский и др. (1985a)]. Измерена зависимость длины устойчивой части струи от скорости истечения $L^{**}(v)$ для полимерных

растворов различных концентраций (фиг. 1.3, 1.4). Видно, что для чистого растворителя (воды) наблюдается типичная для маловязких ньютоновских жидкостей нарастающая линейная зависимость $L_{**}(\nu)$, переходящая в спадающую ветвь при превышении некоторой критической скорости струи. Добавки полимера кардинально изменяют процесс распада. При скоростях истечения, не превышающих критическую скорость для воды, также наблюдается линейный рост длины струи с увеличением скорости. Однако в отличие от результатов для воды, данный характер зависимости сохраняется и для значительно более высоких (вплоть до 30 м/с) скоростей истечения. При этом длина невозмущенной части полимерной струи может существенно (более чем в пять раз) превосходить максимально достижимую длину струи воды. Это свидетельствует о значительно большей устойчивости струй разбавленных растворов полимеров по сравнению со струями маловязких ньютоновских жидкостей при практически одинаковых значениях сдвиговых вязкостей.

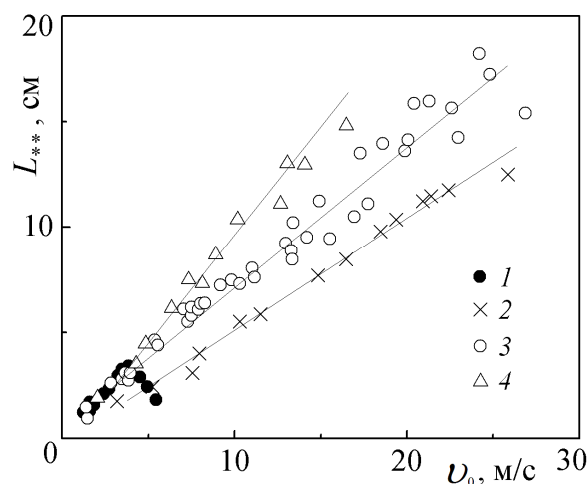
Одно из объяснений данного эффекта состоит в стабилизирующем действии упругого натяжения струи, которое формируется в результате растяжения элементов жидкости в сходящемся течении у входа в сопло (фиг. 1.5). Затем это натяжение уменьшается (релаксирует) в свободной струе и вплоть до момента почти полной релаксации препятствует росту осесимметричных возмущений. Теоретический анализ процесса формирования напряжений в элонгационном входном течении позволил оценить уровень начального натяжения и длину устойчивого участка струи L_{**} [Базилевский и др. (1985a)], исходя из известных априори реологических параметров полимерного раствора (модуля упругости G и времени релаксации θ):

$$L_{**} = v_0 \theta \ln \left(\frac{2G(2\theta v_0 \psi_0 / r_0)^{4/3}}{\alpha / r_0} \right),$$

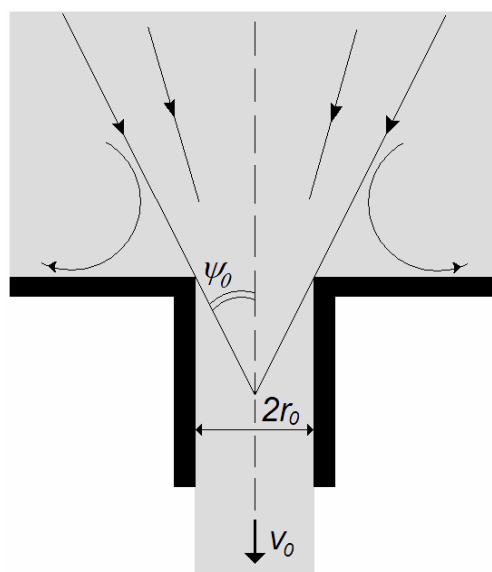
где v_0 – скорость истечения струи, $2\psi_0$ – угол раскрытия входовой струи (фиг. 1.4), r_0 – радиус сопла.



Фиг. 1.3. Фотографии распада струи воды (а), и 0.01%-го раствора полимера в воде (б). Стрелка показывает длину устойчивой части струи (L^{**})



Фиг. 1.4. Зависимость длины устойчивой части струи (L^{**}) полимерных растворов полиэтиленоксида ($M=4$ млн.) от скорости: 1 – вода, 2 – $c=0.01\%$, 3 – 0.03% , 4 – 0.1%



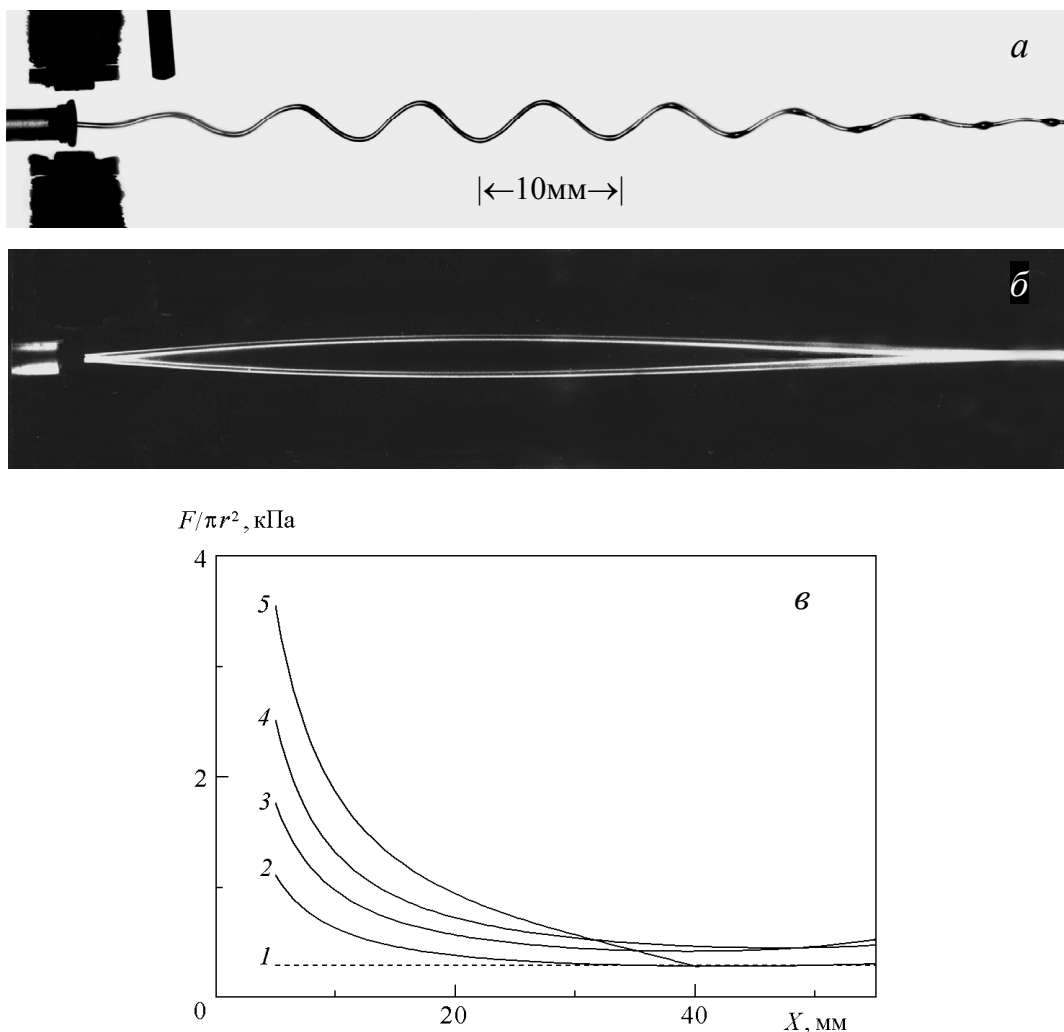
Фиг. 1.5. Структура течения полимерного раствора во входовой области сопла

Из приведенного выше соотношения для L^{**} следует, что при надлежащем выборе величин G и θ принципиально возможно получить гиперустойчивую струю. Проведены эксперименты по проверке этих предсказаний [Базилевский (1984), Базилевский и др. (1985а)]. Планы достичь гиперустойчивости струи не увенчались успехом, но обнаружен значительный рост устойчивой (невозмущенной) части струи (фиг. 1.4).

С целью проверки указанного механизма стабилизации в [Базилевский (1984), Базилевский и др. (1985а)] проведены прямые измерения силы натяжения струи. Для этого при помощи электромагнита инициировались поперечные колебания выходного сопла. В результате на струю накладывались изгибные возмущения, а по струе распространялась поперечная волна (фиг. 1.6, а). Форма огибающей этой волны (фиг. 1.6, б) зависит от натяжения струи [Мидлман (1975)], и поэтому ее анализ позволяет решить обратную задачу – восстановить распределение натяжения вдоль струи. Результаты экспериментов, проведенных с водными растворами полиэтиленоксида ($M=4$ млн.), представлены на фиг. 1.6, в в виде распределения осевого напряжения $T=F/\pi r_0^2=\tau_x+\alpha/r$ (F – натяжение струи, τ_x и α/r – соответственно упругая и капиллярная составляющая напряжения). Видно, что в полимерной струе на выходе из сопла действительно формируются значительные упругие напряжения, но они затем быстро релаксируют. Таким образом, наблюдаемое значительное (пятикратное) увеличение длины струи при добавлении полимера обусловлено не столько ростом времени до распада, сколько возможностью «сохранить» его постоянным до больших скоростей истечения. При этом натянутый участок струи, по-видимому, играет роль подавителя интенсивных возмущений, поступающих из сопла и являющихся основной причиной быстрого распада струи воды при высоких скоростях истечения.

Важно не только установить наличие в полимерной струе значительных продольных напряжений, но и знать характер их релаксации по мере удаления струи от сопла. Для концентрированных полимерных растворов данные такого рода получены в [Gill and Gavis (1956), Мидлман (1975)] при помощи метода распространения поперечных волн [Мидлман (1975), Кордонский и др. (1985), Gill and Gavis (1956), Goren and Gavis (1961), Middleman and Gavis (1965)]. Однако в существующем виде указанный метод неприменим для исследования процесса релаксации напряжений в струях разбавленных полимерных растворов. В связи с этим в [Базилевский и др.

(1985a)] осуществлено его дальнейшее развитие, позволившее значительно расширить диапазон рабочих концентраций и исключить необходимость принятия дополнительных предположений о характере релаксационной зависимости. Удалось получить недоступные ранее данные о величине напряжений, возникающих при формировании полимерной струи, и закономерностях их релаксации (фиг. 1.6, в).



Фиг. 1.6. Фотографии поперечной волны на струе раствора полиэтиленоксида (а) и огибающей волны (б); концентрация полимера $c=0.01\%$, скорость струи 10.5 м/с. Релаксация напряжений вдоль струи растворов ПЭО различных концентраций (в): 1 – вода, 2 – $c=0.005\%$, 3 – 0.01% , 4 – 0.02% , 5 – 0.03% , $X=0$ соответствует срезу сопла

В результате экспериментов с колеблющимися струями обнаружено, что на поздних стадиях распада однородная изгибная полимерная струя трансформируется в необычную зигзагообразную (пилообразную) структуру, состоящую из капель, соединённых утончающимися нитями [Базилевский и

Рожков (2006)]. При распаде изгибной струи гребни волн трансформируются в капли, а мостики между ними – в однородные утончающиеся нити. Нити не позволяют каплям разлетаться в разные стороны и вынуждают их двигаться по криволинейным траекториям. Одновременно с необычностью формы зигзагообразная струя является источником интенсивного деформирования жидкости. Действительно, однородное утончение нити в такой струе – есть в то же время одноосное растяжение жидкости, аналогичное случаю нити в прямолинейной струе [Базилевский и др. (1981а, б)]. Возникающие при такой деформации внутренние напряжения влияют на движение всей структуры и поэтому могут быть оценены путем анализа формы струи. Для водных растворов ПЭО концентрации 0.01% измерена сила натяжения утончающейся нити в зигзагообразной струе. Показано, что в пределах точности измерений ($\sim 10\%$), сила натяжения нити равна капиллярному натяжению ее поверхности $2\pi r\alpha$, где r – радиус нити. Используя полученные данные о динамике нитей, построен алгоритм расчета профилей зигзагообразных струй.

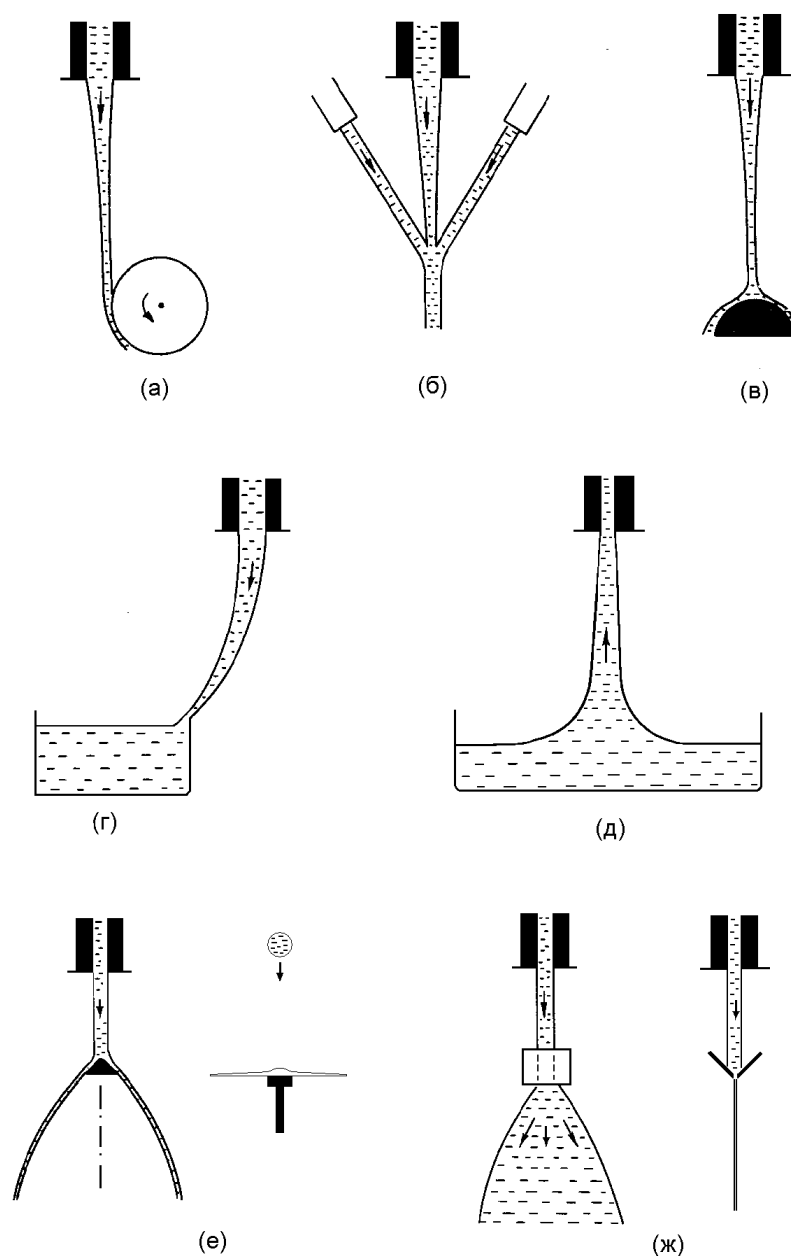
3. Импульсные струи. Примером таких струй являются импульсные микроструи [Meyer et al. (1997, 1999b), Рожков (2004), Базилевский и др. (2005), D eGans et al. (2004)]. В [Рожков (2004), Базилевский и др. (2005)] формирование импульсных микроструй осуществлялось при помощи струйных печатающих головок Hewlett Packard, функционирование которых основано на термоструйном принципе. Согласно этому принципу, выброс струи вызывается быстрорастущим паровым пузырьком, который образуется в жидкости в результате локального перегрева микронагревателем. При этом объем жидкости массой порядка 300 нг быстро (~ 50 мкс) выбрасывается из короткого сопла диаметром 100 мкм со скоростью ~ 10 м/с. Затем газ в пузырьке остывает и атмосферное давление вызывает его схлопывание [Bazilevsky et al. (1998, 2002b), Meyer et al. (1999a), Базилевский и др. (2003)]. Данный цикл выброса струи может повторяться с высокой частотой. Оказалось, что распад импульсной струи ньютоновской жидкости происходит обычным образом – капиллярная неустойчивость разрушает

струи на отдельные капли. Импульсные струи полимерных растворов ведут себя иначе – упругость жидкости препятствует распаду струи и способствует ее стягиванию в компактную каплю. В частности, при добавке низкомолекулярного полиакриламида образуется длинный устойчивый «хвост». Более высокая концентрация полимера обеспечивает формирование единой капли без потерь жидкости из-за вторичных капель. Таким образом, меняя реологию жидкости небольшими добавками полимеров, удастся кардинально изменить характер распада импульсных микроструй. В зависимости от молекулярной массы полимера и его концентрации могут быть реализованы различные режимы распада – от незначительного замедления распада до полного его отсутствия и стягивания струи в одиночную каплю [Рожков (2004), Базилевский и др. (2005)]. Данные результаты имеют большой потенциал для усовершенствования технологии струйной печати.

1.2. Струйные элонгационные реометры

Помимо описанных выше экспериментов по исследованию релаксации напряжений, возникающих при деформировании жидкости во входном течении, специальная постановка опытов позволяет использовать свободный участок струи в качестве реометра одноосного растяжения. Для этого необходимо создать градиент скорости вдоль оси струи и измерить величину возникающего при этом натяжения. В настоящее время известны различные реализации струйных реометров (фиг. 1.7).

Например, медленно вытекающая струя полимера затем вытягивается при помощи быстровращающегося барабана [Hudson *et al.* (1974)] или двух сходящихся струй той же самой жидкости (метод тройной струи) [Bragg and Oliver (1973)] – фиг. 1.7, *а-б*. Измеряя силу, действующую на выходное сопло, расход жидкости и форму струи, из уравнений баланса импульса и массы можно рассчитать распределение напряжений вдоль струи.



Фиг. 1.7. Различные варианты струйных элонгационных реометров

В [Baid and Metzner (1977), Usui and Sano (1981)] растяжение жидкости создавалось в результате ускорения струи в поле тяжести (фиг.1.7, в). Несколько иная (фиг. 1.7, д) схема струйного реометра основана на эффекте жидкого сифона [Леонов и Прокунин (1973), MacSporran (1981), Peng and Landel (1976)].

Интересен эксперимент, предложенный в [Ентов и др. (1978)]. Струя полимерного раствора натекает на кромку сосуда, установленного с

некоторым горизонтальным смещением относительно выходного сопла (фиг. 1.7, *з*). Это приводит к искривлению оси струи, форма которой определяется балансом сил инерции, внутренних напряжений и веса жидкости (для струи достаточно большого радиуса капиллярными силами можно пренебречь). В результате удастся непосредственно по фотографии струи, без каких либо дополнительных предположений, рассчитать распределение напряжений и кинематику деформации жидкости в струе.

Перспективными вариантами элонгационных реометров являются кольцевые и плоские струи. Для получения кольцевой струи цилиндрическую струю или одиночную каплю направляют на препятствие, например, коническую мишень (фиг. 1.7, *е*). Плоскую струю можно получить, направив цилиндрическую струю на узкую щель (фиг. 1.7, *ж*). Особенностью течений данного типа является то, что растяжение жидкости происходит в направлении, перпендикулярном направлению потока. Так как форма этих струй определяется балансом сил инерции, поверхностного натяжения и упругости жидкости, то по ней можно судить о величине возникающих в жидкости напряжений. Соответствующие методики детально разработаны в [*Рожков* (1984, 2004), *Rozhkov et al.* (2003, 2004, 2006)].

Представленная выше методика экспериментов с колеблющимися струями (фиг. 1.6) также является вариантом элонгационного реометра для высокоскоростных деформаций [*Базилевский* (1984, 1987), *Базилевский и др.* (1985a)].

Рассмотренные варианты струйных реометров являются достижением экспериментальной реологии маловязких полимерных систем. В то же время им присущ и ряд недостатков. Прежде всего, во всех случаях (за исключением кольцевых и плоских струй) величина максимально возможной степени деформации жидкости в струе, как правило, не превышает нескольких единиц. Варианты, показанные на фиг. 1.7, *з-д*, не позволяют исследовать разбавленные растворы полимеров. Наконец, существенным ограничением для применения в ряде приложений, например, в биореологии,

является необходимость работы со сравнительно большими количествами исследуемой жидкости (обычно не менее одного литра).

В [Базилевский и др. (1981а–в), *Schumme and Tebel* (1980, 1982, 1983)] предложена схема элонгационного реометра, основанного на изучении капиллярного распада струи полимерной жидкости. Этот подход подробно описан ниже в следующем параграфе обзора. Отметим, что рассмотренная выше зигзагообразная струя по сути дела является модификацией струйного реометра данного типа, так как позволяет измерять не только кинематику деформирования жидкости, но и напряжения, возникающие в результате деформирования [Базилевский и Рожков (2006)].

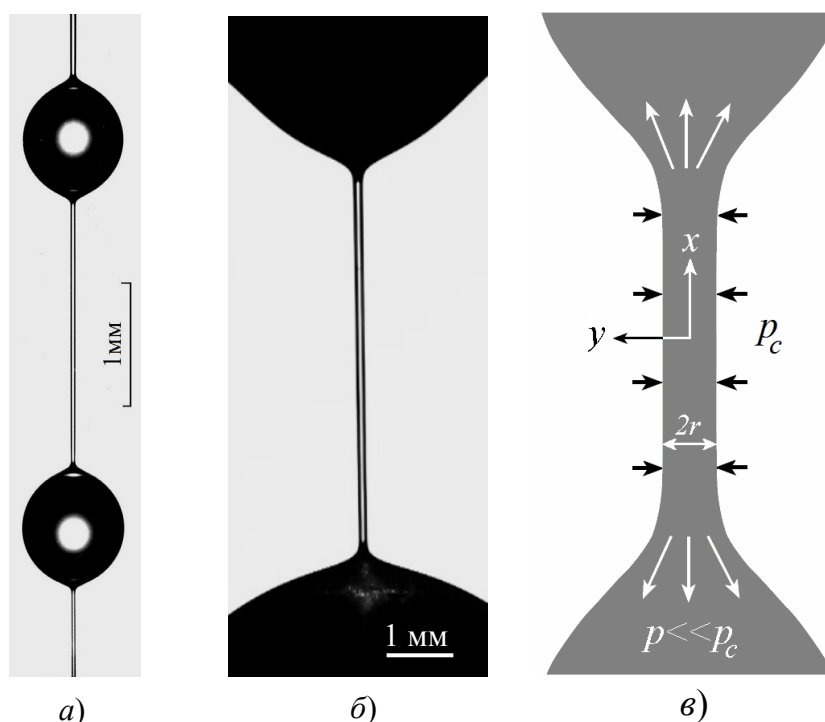
1.3. Самоутончающиеся капиллярные нити (мостики)

Если небольшую каплю жидкости поместить между двумя круглыми пластинами (дисками), которые затем начать медленно отводить друг от друга, то свободная поверхность жидкости в зазоре приобретает характерную вогнутую форму – образуется жидкий мостик. При дальнейшем разведении пластин мостик становится неустойчивым и начинается его распад под действием капиллярных сил. Формируется пережатие, которое в случае обычных жидкостей быстро утончается до разрыва. В случае полимерных жидкостей возможно формирование однородной по длине жидкой нити, утончающейся во времени (фиг. 1.8, б). Процесс распада мостика и нити является элементом многих современных технологий (например, 3D печати). Он определяется конкуренцией капиллярных, инерционных и внутренних реологических сил, возникающих в жидкости при ее деформировании. С другой стороны, наблюдая этот распад можно извлечь информацию о реологических свойствах жидкости. Привлекательность данного подхода прежде всего в том, что он требует ничтожно малого количества жидкости (одна капля), а также в том, что комбинация современной видеотехники с персональным компьютером позволяет легко регистрировать и

анализировать во всех деталях процесс распада мостика. Кроме этого, исследование распада одиночного жидкого мостика по сути дела является моделированием процесса распада элемента непрерывной струи.

Идея использования явления самопроизвольного распада жидких мостиков для исследования реологии жидкости при растяжении впервые предложена и реализована в [Базилевский и др. (1981а–в), *Bazilevsky et al.* (1990а–b)]. В дальнейшем она легла в основу ряда реометрических приборов, использующих различные методы слежения за эволюцией нити во времени [Базилевский и др. (1990б, 2001а, 2011)].

Рассмотрим жидкую нить между каплями полимерной струи или двумя дисками (фиг. 1.8) более подробно, так как за обычным на первый взгляд явлением скрываются интересные физические механизмы.



Фиг. 1.8. Самоутоначающаяся капиллярная нить раствора ПЭО между каплями распадающейся струи (а) и между двумя дисками (б). Модель нити (в)

Общепринята следующая модель процесса. Под действием капиллярного давления в нити жидкость из нее перетекает в примыкающие капли, где давление значительно меньше (фиг. 1.8, в). Диаметр нити уменьшается, а жидкость в ней растягивается. В маловязкой жидкости

процесс управляется конкуренцией капиллярных и инерционных сил. В консистентной жидкости доминируют внутренние силы, а вклад инерции несуществен. Внутренние напряжения уравнивают капиллярное давление и тем самым замедляют течение в нити. Баланс между этими двумя силами сохраняется в течение всего периода однородного утончения нити. В упруговязкой жидкости релаксация напряжений приводит к медленной подстройке (согласованию) баланса сил, которая и определяет скорость утончения нити. Таким образом, эффект образования нитей объясняется способностью полимерных жидкостей накапливать большие обратимые деформации при растяжении. Возникающие упругие силы замедляют течение и жидкий мостик между каплями струи или дисками не разрывается, а трансформируются в однородную нить, которая продолжает утончаться, сохраняя цилиндрическую форму.

Благодаря наличию в нити упругих напряжений, нить оказывается устойчивой к капиллярному распаду. Можно показать [Ентов (1978), Базилевский и др. (1985a)], что нить устойчива до тех пор, пока упругая составляющая осевого напряжения превышает величину $\alpha/2r$, где r – радиус нити. Тем не менее, при достижении некоторого диаметра нить разрушается [Базилевский и Рожков (2014a, 2015)]. Результатом этого может быть новая структура вторичных капель и нитей [Базилевский и др. (1982), Oliveira et al. (2006), Sattler et al. (2008, 2012), Bhat et al. (2010)].

Предложено несколько причин «гибели» нити, и все они связаны с изменением структуры полимерной жидкости на поздней стадии утончения нити. Конечная растяжимость полимерных молекул может приводить к потере их конформационной упругости и полимерная жидкость превращается в суспензию «нерастяжимых частиц» (неупругая вязкая жидкость), что инициирует быстрый распад нити по рэлеевскому механизму [Базилевский и др. (2001a), Entov and Hinh (1997)]. Другой возможный механизм разрушения нити связан с деструкцией макромолекул, испытывающих значительные нагрузки при растяжении в нити [Базилевский

и др. (1990а, 1997)]. В [Sattler et al. (2012), Malkin et al. (2014), Семаков и др. (2015)] рассматривается механизм, связанный с фазовой сепарацией полимера и растворителя [Sattler et al. (2012), Malkin et al. (2014), Семаков и др. (2015)].

В основе простой теории капиллярного утончения однородного мостика лежит предположение, что в процессе утончения нити жидкость в ней подвергается деформации одноосного растяжения, а напряженное состояние описывается диагональным тензором напряжений с нулевой осевой компонентой σ_x .

Если для упрощения выкладок принять, что процесс происходит при нулевом давлении окружающей среды (для несжимаемой жидкости давление окружающей среды несущественно), то на боковую поверхность нити действует только капиллярное давление $p_c = \alpha/r$, которое уравнивается внутренним напряжением в нити $\sigma_y = -\alpha/r$, где σ_y – радиальная физическая компонента тензора напряжений, r – радиус нити. «Выдавливаемая» из нити жидкость беспрепятственно (в первом приближении) перетекает в примыкающие капли, что позволяет предположить, что осевая компонента тензора напряжений равна нулю $\sigma_x = 0$ (точнее, что $\sigma_x \ll \alpha/r$). Это означает, что избыточное напряжение τ_x равно капиллярному давлению: $\tau_x = \sigma_x + p_c = \alpha/r$. При этом скорость продольного растяжения E_x и степень растяжения Λ жидкости, как и τ_x , однозначно определяются зависимостью $r(t)$: $E_x = -(2/r)dr/dt$, $\Lambda = (r_0/r)^2$.

Визуализация течения в утончающейся нити полимерных растворов с помощью флуоресцентных трассирующих частиц и последующий анализ по PIV и PTV алгоритмам подтверждают чисто элонгационный характер течения в нити [Gier and Wagner (2012)].

Таким образом, самоутончающаяся нить объединяет в себе инструмент для растяжения жидкости и датчик возникающих при этом напряжений и деформаций. Поэтому, обеспечив измерение зависимости радиуса нити от времени $r(t)$, можно проводить реологические испытания жидкостей, даже

маловязких, в режиме растяжения, имея в наличии лишь одну каплю тестируемой жидкости.

В [Рожков (1983), Базилевский и Рожков (2014а, б)] теоретически показана возможность сохранения в нити маловязкой упругой жидкости значительного положительного осевого напряжения $\sigma_x > 0$, вызванного не мгновенной релаксацией напряжений при перетекании жидкости из нити в примыкающую каплю. Для вязкой жидкости можно ожидать появления осевого сжимающего напряжения $\sigma_x < 0$ в результате торможения жидкости при ее втекании в каплю [Базилевский и др. (2001а), Александру и др. (2010), Stelter et al. (2000), Базилевский (2013)].

При тестировании на «ниточном» реометре вязкоупругих жидкостей (полимерных растворов) обычно предполагается справедливым условие $\sigma_x = 0$ ($\sigma_x \ll \alpha/r$), а для жидкостей других типов (ньютоновская, вязкая степенная) вводится корректирующий коэффициент, учитывающий реальную величину σ_x [Stelter et al. (2000), Александру и др. (2010), McKinley and Tripathi (2000), Tiwari et al. (2009)]. Поэтому принципиально важно оценить роль краевых эффектов прямыми измерениями величины осевого напряжения в нити σ_x . Для этого нужно измерить силу ее натяжения $F = \sigma_x \pi r^2 + 2\pi r \alpha$.

На этом пути предложено несколько оригинальных методик измерения силы натяжения нити непосредственно в движущейся струе и в одиночном жидком мостике. В [Базилевский и Рожков (2006)] для измерения натяжения нити использовалась описанная выше зигзагообразная струя, компьютерный анализ формы которой позволил определить силу натяжения нити и показать, что для разбавленных полимерных растворов соотношение $\sigma_x \ll \alpha/r$ в первом приближении выполняется. Но точность методики измерений не позволила количественно оценить величину краевых эффектов.

В [Базилевский (2013)] нить формировалась путем растяжения капли в горизонтальном направлении (перпендикулярно действию силы тяжести). Возникла нить с искривленной осью, анализируя форму оси которой можно

определить силу ее натяжения и действующие напряжения. Эксперименты проводились с водными растворами полиэтиленоксида и полиакриламида (ПАА). Также изучались 0.001%-ные растворы ПАА в глицерине. Последний случай это модель жидкости с вязкостью независящей от скорости сдвига, т.е. ведущей себя при сдвиге как ньютоновская жидкость. В тоже время при растяжении данная жидкость демонстрирует неньютоновское поведение и способна накапливать большие упругие деформации.

Эксперименты с горизонтальными жидкими нитями проводились также в [Базилевский (1987), *Anshuman et al.* (2006), *Sachsenheimer et al.* (2012, 2014)].

Еще один метод измерения силы натяжения капиллярных нитей основан на анализе формы капли, к которой примыкает нить [Bazilevsky *et al.* (1994b), Базилевский и Рожков (2014а, б, 2015), Базилевский (2015)]. Аксиальная сила, действующая на каплю со стороны нити, вызывает деформацию капли. Степень отклонения формы капли от равновесной, имеющей место в отсутствии нити, увеличивается с ростом силы натяжения нити. Таким образом, капля является чувствительным датчиком силы натяжения нити.

В результате описанных выше экспериментов с утончающейся нитью полимерных растворов впервые удалось определить величину действующих в нити напряжений и количественно оценить вклад краевого эффекта перетекания жидкости из нити в каплю. Оказалось, что в случае маловязких полимерных растворов, эффект проявляется в упругом подтягивании нити, что приводит к росту осевых напряжений до уровня $\sigma_x = (0.2-0.3)\alpha/r$ [Базилевский (2013), Базилевский и Рожков (2014а, 2015)]. Для разбавленных полимерных растворов в высоковязком растворителе напротив наблюдается тормозящий эффект $\sigma_x \approx -0.5\alpha/r$ [Базилевский (2013)]. Анализ полученных данных позволил сделать вывод о различном реологическом поведении жидкости при ее растяжении в нити и в одноосном сжимающем течении в примыкающей капле. Это различие проявляется в ускорении релаксации напряжений при перетекании жидкости из нити в каплю. Этот факт

позволяет критически взглянуть на имеющиеся в литературе расчеты капиллярного распада полимерных струй, в которых используются реологические модели с одним независимым от типа деформации временем релаксации напряжений. [*Li and Fontelos (2003)*].

Представленные выше методы измерения силы натяжения нити по форме примыкающей капли или по форме оси горизонтальной нити можно рассматривать как дальнейшее развитие ниточного микрореометра [*Bazilevsky et al. (1990a)*], позволяющее определить напряжение в жидкости без каких-либо дополнительных предположений о взаимодействии нити с примыкающими каплями.

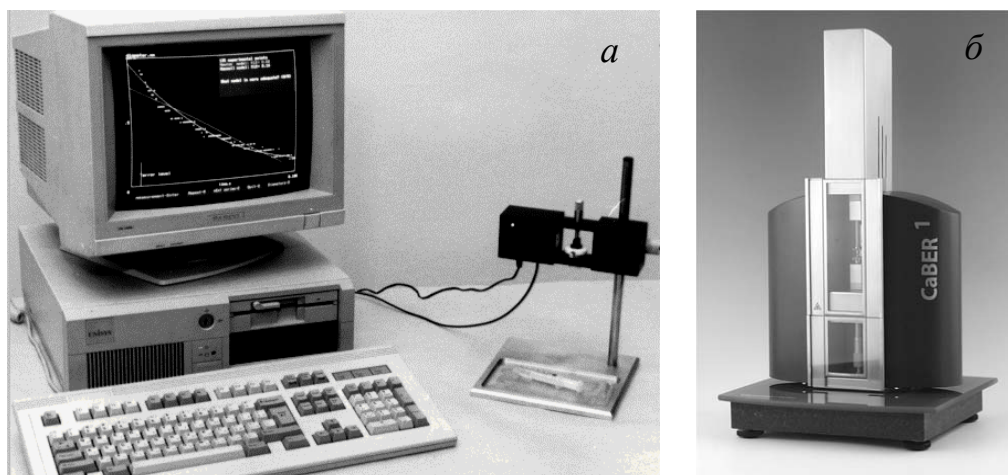
1.4. Кинетика самоутончения жидких нитей

Кинетика утончения нити – это зависимость радиуса нити (мостика) от времени $r(t)$. Если пренебречь инерцией и гравитацией, то эта зависимость определяется реологическими особенностями жидкости (при известном поверхностном натяжении). Это обстоятельство позволяет решить и обратную задачу – по кинетике утончения нити исследовать реологию той или иной жидкой среды в условиях элонгационного течения, которое реализуется при утончении нити. Выше указывалось, что для проведения таких экспериментов нет необходимости формировать струю. Можно поступить иначе – сформировать одиночную нить, растягивая одну каплю жидкости между пластинами (фиг.1.8, б), а затем проследить каким-либо способом ее последующее самоутончение во времени.

Для регистрации зависимости диаметра нити от времени могут быть применены различные технические средства [*Базилевский и др. (2011)*]. На фиг.1.9, а показан разработанный при участии автора компактный прибор *микроРЕОТЕСТЕР* для измерения кинетики утончения нити и автоматического анализа данных. Этот прибор послужил прототипом для

выпускаемого фирмой HAAKE элонгационного реометра CaBER1 (фиг. 1.9, б).

Простота эксперимента с нитью и ясная кинематика движения жидкости в нити объясняет многочисленность экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению зависимости $r(t)$ для различных жидкостей.



Фиг. 1.9. Прибор микроРЕОТЕСТЕР (а), послуживший прототипом элонгационного реометра HAAKE CaBER 1 (б)

В [Базилевский (1987), *Bazilevsky et al.* (1990a), *Базилевский и др.* (2001a)] получен линейный закон утончения нити ньютоновской вязкой жидкости: $r=r_0-(\alpha/6\eta)t$, η – вязкость. В дальнейшем этот результат был уточнен, чтобы учесть краевые эффекты перетекания и неоднородность диаметра нити. В результате линейность зависимости $r(t)$ сохранилась, но был введен корректирующий коэффициент [McKinley and Tripathi (2000), *Stelter et al.* (2000), *Базилевский и др.* (2001a)]. Точные аналитические решения получены и для нити степенной жидкости [Ентов и др. (1980a), *Yarin* (1993), *Yarin et al.* (2004), *Александров и др.* (2010)], нити бингамовской жидкости и жидкости Herschel-Bulkley (степенная жидкость с пределом текучести) [Tiwari et al. (2009)]. Полученные решения находятся в хорошем согласии с измеренными в эксперименте зависимостями $r(t)$ [Tiwari et al. (2009)].

Значительное внимание исследователей уделено зависимости диаметра нити от времени для вязкоупругой жидкости. Для жидкости Олдройда-Б эта

зависимость имеет экспоненциальный характер: $r=r_0\exp(-t/3\theta)$, r_0 – начальный радиус нити, θ – время релаксации упругих напряжений [Базилевский (1987), Базилевский и др. (1987а, б), Bazilevsky et al. (1990а, b), Базилевский и др. (1997, 2001а), Entov and Hinch (1997), Stelter et al. (2000), Arnolds et al. (2010)]. На этом результате основан простой метод определения времени релаксации вязкоупругих жидкостей [Базилевский и др. (1987а), Bazilevsky et al. (1990а)].

Из эксперимента с распадающимся жидким мостиком можно также извлечь информацию о модуле упругости полимерной жидкости [Базилевский и др. (2001а)].

В [Базилевский и др. (2001а)] изучена кинетика самораспада жидкого мостика в случае, когда существенны оба реологических свойства жидкости: сдвиговая вязкость и упругость. Пример такой жидкости – разбавленный раствор полимера в высоковязком растворителе. Предположено, что реологическое поведение таких жидкостей может быть описано моделью Олдройда-Б с сохраненными вязкими членами, причем, чтобы учесть полидисперсность молекулярной структуры, в рассмотрение вводится спектр времен релаксации. Кроме этого исследовано влияние конечной растяжимости макромолекул на кинетику распада нити. Показано, что при достижении предельной вытяжки макромолекул экспоненциальный характер утончения нити переходит в линейный. Эффект объясняется изменением реологического поведения жидкости – от вязкоупругого к ньютоновскому, которому соответствует суспензия полностью вытянутых макромолекул, полностью утративших свое упругое поведение.

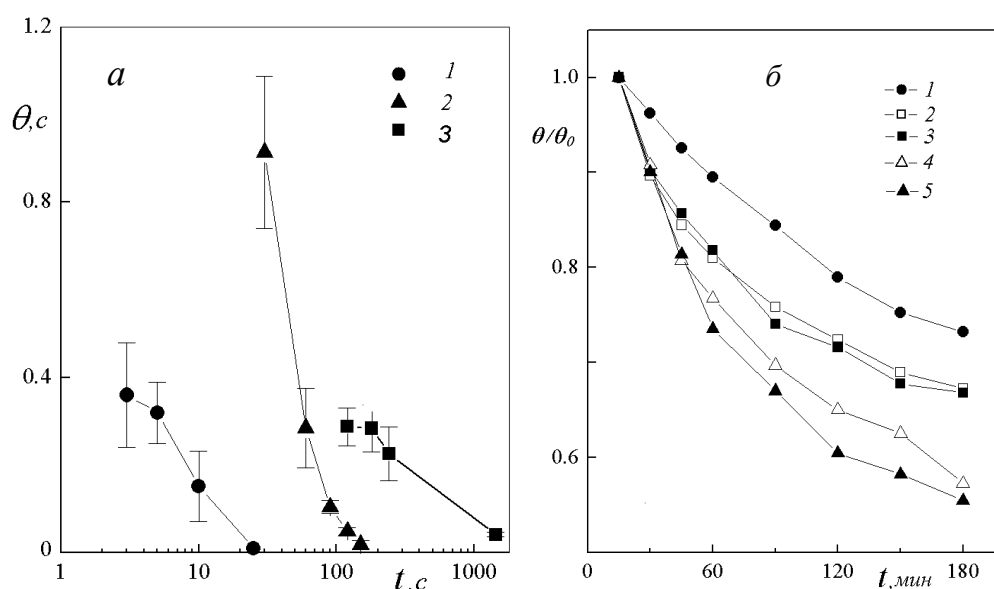
Возможные эффекты деструкции макромолекул при их интенсивном нагружении в нити проанализированы в [Базилевский и др. (1990а, 1997)]. В результате, на основе кинетической теории разрушения материалов [Frenkel (1944), Bueche (1960), Zhurkov (1965), Регель и др. (1974)] удалось получить не противоречащую эксперименту оценку времени жизни нити полимерной жидкости.

1.5. Приложения метода самоутончающейся капиллярной нити

Обеспечив измерение зависимости диаметра нити от времени, можно проводить реологические испытания жидкостей в режиме растяжения, имея лишь одну каплю тестируемой жидкости. Сравнивая результаты этих измерений с теоретическими предсказаниями различных реологических моделей, можно выбрать среди них наиболее адекватную эксперименту, а затем, в рамках выбранной модели определить реологические константы модели (например, вязкость для ньютоновской жидкости или время релаксации θ для жидкости Олдройда). Простота «ниточного» микрореометра объясняет его широкое применение для тестирования элонгационной реологии не только растворов синтетических полимеров, но и жидкостей других типов: пищевых составов [*Chan et al.* (2007, 2009), *Bourbon et al.* (2010), *Torres et al.* (2014)], биологических жидкостей [*Базилевский и др.* (1992, 2001б, 2011), *Bazilevsky et al.* (1992), *Добрых и др.* (1988, 1996), *Zussman et al.* (2007), *Bingöl et al.* (2010)], суспензий и эмульсий [*Alexandrou et al.* (2006), *Ma et al.* (2008), *Tiwari et al.* (2009), *Александрю и др.* (2010), *Niedzwiedz et al.* (2010), *Sinha-Ray et al.* (2011, 2013), *White et al.* (2010), *Huisman et al.* (2012), *Martinie et al.* (2013), *Naccache et al.* (2013), *Kim and Kim* (2014), *Lindner et al.* (2015)]

Время релаксации полимерного раствора θ , определенное по кинетике утончения нити, является структурочувствительной характеристикой, и ее измерение дает возможность косвенно проследить за изменениями, происходящими в растворе при движении и/или химическом воздействии. Преимущества микрореометра – простота, быстроедействие и малый объём образца – становятся при этом особенно привлекательными. Поэтому измерение времени релаксации является средством наблюдения, контроля и подбора новых рецептур в различных отраслях, в том числе и медицинской [*Базилевский и др.* (1992, 2011), *Добрых и др.* (1988, 1996)].

Например, совместно с М.Е. Фаустовой (НИИ пульмонологии РАМН) исследован процесс деструкции (разжижения) мокроты при введении муколитических агентов и бактериальных культур (фиг. 1.10, *а*) [Базилевский и др. (1992)]. Мониторинг деструкции пробы мокроты проводился путем измерения ее времени релаксации через равные промежутки времени. В качестве муколитических агентов использовались 5%-ные растворы ацетилцистеина и мукозольвина. Результаты показали, что скорость уменьшения времени релаксации после введения муколитических агентов зависит как от характера заболевания, так и от типа агента. Аналогичная картина наблюдалась и в случае влияния на микрофлору. Данное простое реологическое тестирование позволяет предварительно оценить методику и эффективность муколитической терапии с учетом характера заболевания. В результате может быть достигнута более точная дозировка лекарств и вовремя проведена корректировка процесса лечения.

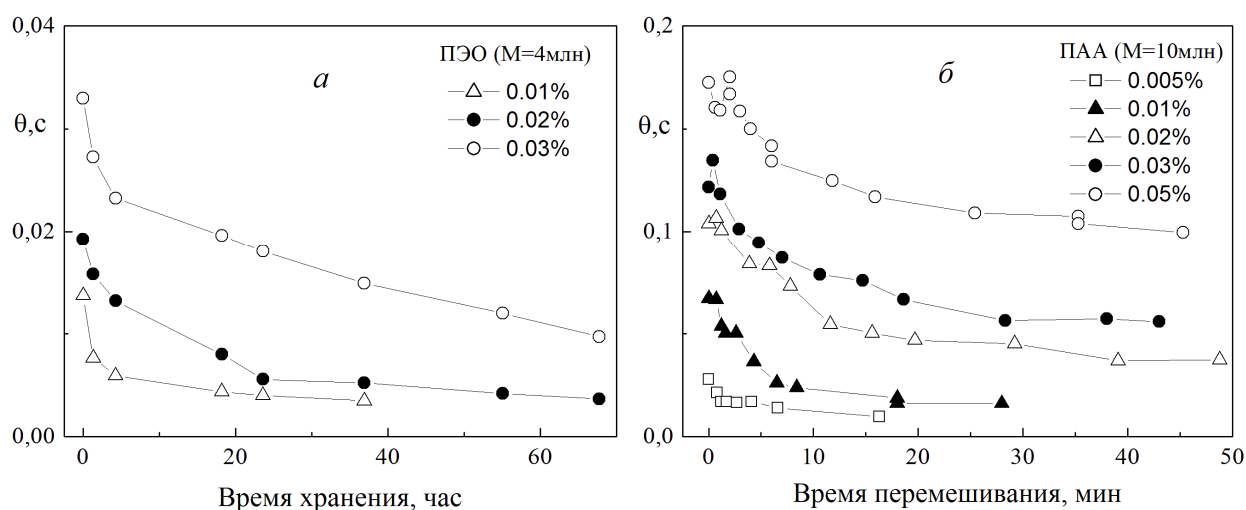


Фиг. 1.10. *а* – уменьшение времени релаксации различных образцов бронхиальной жидкости после обработки ацетилцистеином (1, 2) и бактериями (3); *б* – уменьшение безразмерного времени релаксации полимерного раствора при его прокачке через искусственные клапаны сердца различных типов: 1 – экспериментальный трёхстворчатый клапан, 2 – Carbomedics, 3 – Мединж, 4 – Микс, 5 – Роскардикс

Ещё одно биомеханическое приложение рассматриваемой методики – мониторинг уровня гемолиза в искусственных клапанах сердца при их разработке или модификации [Вильданов и др. (1997)]. Для этого вместо многократной прокачки через клапан крови используется полимерный раствор, степень механической деструкции которого характеризует качество конструкции клапана. Процесс деструкции раствора контролируется путем измерения его времени релаксации по описанной выше методике. Этот подход позволяет значительно ускорить и удешевить разработку клапана. На фиг. 1.10, б приведен пример тестирования различных искусственных клапанов сердца. В качестве рабочей жидкости использовался 0.05%-ный раствор полиэтиленоксида ($M=4$ млн.) в дистиллированной воде. Оценивалась степень деструкции раствора θ/θ_0 при его циркуляции в испытательном гидродинамическом стенде, имитирующем реальный режим работы клапана. Здесь θ , θ_0 – соответственно текущее и начальное значения времени релаксации небольшой (0.5–1 мл) пробы, периодически отбираемой из постоянно циркулирующего раствора. Видно, что тестируемые клапаны по-разному разрушают полимерный раствор и, следовательно, естественно ожидать аналогичного их поведения и при реальном протезировании клапана сердца.

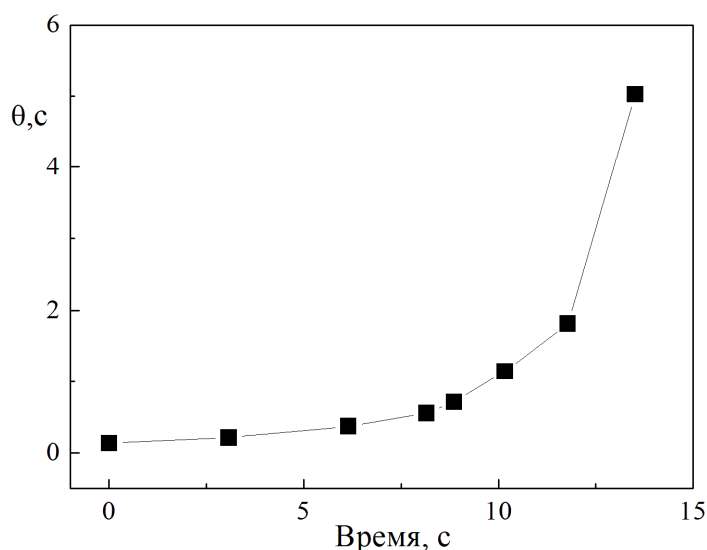
Используя эксперимент с нитью, можно исследовать кинетику химического структурирования или наоборот деструкции полимерной жидкости. Идущие в такой жидкости химические реакции сопровождаются изменением ее реологических свойств [Prudhomme et al. (1983)], что отражается на гидродинамике различных течений жидкости. В частности, по сравнению с исходными сшитые полимерные растворы обладают, например, существенно лучшими нефтевытесняющими свойствами и поэтому используются в технологиях полимерного заводнения и гидроразрыва [Karmakar and Chakraborty (2006)]. Применение самоутончающихся нитей для слежения за процессом гелеобразования возможно только в том случае, когда за характерное время утончения нити θ реологические свойства

жидкости не успевают существенно измениться. Количественно это условие может быть записано следующим образом: $d\theta/dt \ll 1$, где $\theta(t)$ – зависимость времени релаксации от продолжительности реакции t . В случае разбавленных растворов изменение реологических свойств может быть прослежено путем последовательного фотографирования регулярного распада струи, которая непрерывно вытекает из сосуда с реагирующей смесью [Базилевский (1987), Базилевский и др. (1988)]. Для более концентрированных растворов удобнее фиксировать скорость утончения одиночных нитей, формируемых через определенные интервалы времени из микропроб исследуемой жидкости. Примеры применения данных подходов для исследования процесса деструкции полимерных растворов при хранении и механическом перемешивании приведены на фиг. 1.11 [Базилевский (1987), Базилевский и др. (1988), Bazilevsky et al. (1990a)].



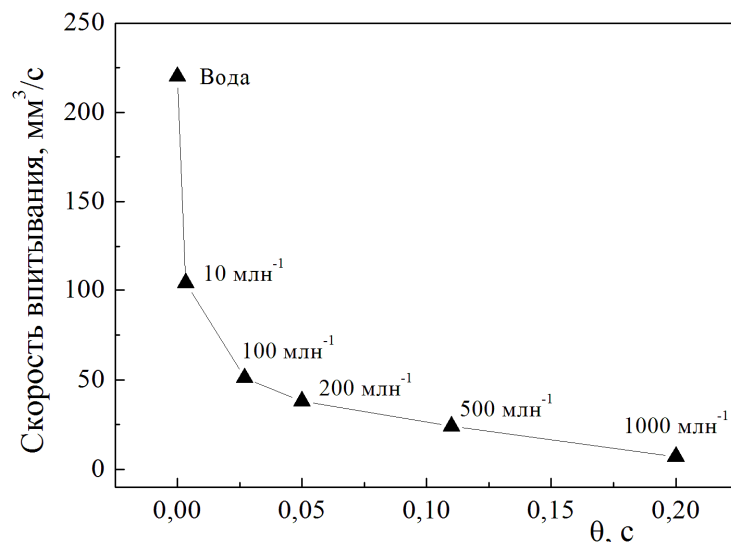
Фиг. 1.11. Уменьшение времени релаксации растворов при хранении (а) и при интенсивном перемешивании (б)

Пример изучения кинетики структурирования (сшивки) нефтewытесняющего раствора полиакриламида при добавлении хромокалиевых квасцов показан на фиг.1.12 [Базилевский (1987), Базилевский и Лернер (1989a), Bazilevsky et al. (1990a)].

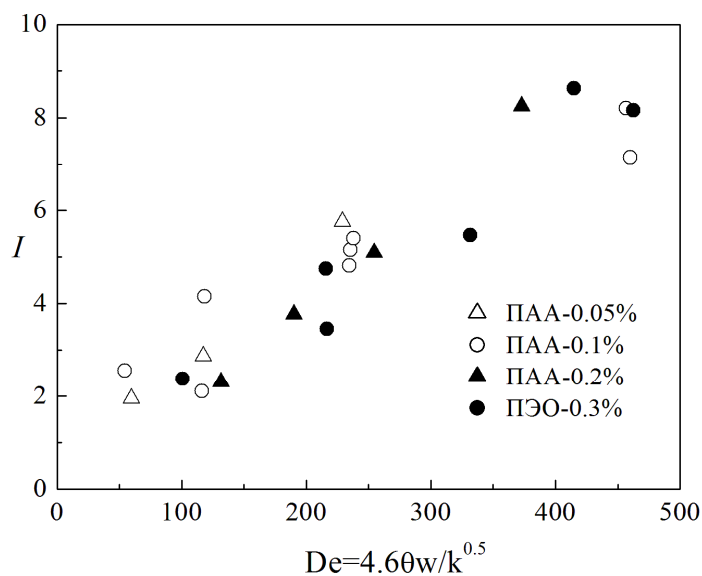


Фиг. 1.12. Рост времени релаксации 0.2% раствора ПАА после добавления сшивающего агента (хромокалиевых квасцов)

Процессы самопроизвольного проникновения (впитывания) жидкостей в капилляры или пористые материалы широко распространены в природе, технике, медицине, сельском хозяйстве. Реологические свойства жидкости напрямую влияют на скорость ее впитывания. Особый интерес представляют неньютоновские жидкости, так как небольшие добавки полимера в воду могут значительно замедлить процесс ее впитывания, практически не изменив сдвиговую вязкость и поверхностное натяжение [Bazilevsky et al. (2003a,b)]. Для маловязких жидкостей начальная скорость впитывания определяется временем релаксации жидкости [Bazilevsky et al. (2003a,b)]. Измеряя с помощью метода утончающейся нити время релаксации жидкости, становится возможным предсказать скорость ее проникновения в пористые материалы. На фиг.1.13 приведен пример корреляции между временем релаксации θ и объемной скоростью впитывания модельных полимерных растворов в стеклянный капилляр [Bazilevsky et al. (2003b)].



Фиг. 1.13. Объемная скорость впитывания растворов полиакриламида ($M=11$ млн.) различных концентраций в стеклянный капилляр диаметром 0.65 мм в зависимости от времени релаксации раствора



Фиг. 1.14. Корреляция между ростом сопротивления при фильтрации полимерных растворов через пористую среду и временем релаксации θ , измеренным по утончению нити

Наконец, использование метода самоутончающейся нити перспективно в нефтяной промышленности, применяющей полимерные растворы и композиты на их основе для повышения нефтеотдачи [Stanislav (1982), Сургучев (1985)]. В этом случае измерение времени релаксации имеет особый смысл, поскольку упругие характеристики полимерного раствора оказывают

непосредственное влияние на сопротивление его движению в пористой среде. При некоторых скоростях фильтрации, когда время движения жидкой частицы между двумя сужениями порового канала $t=k^{0.5}/w$ (k – проницаемость пористой среды, w – линейная скорость фильтрации) становится одного порядка со временем релаксации жидкости θ , может наблюдаться резкий рост гидродинамического сопротивления [Ентов и Рожков (1985)]. Поэтому, естественно ожидать корреляции между дополнительным сопротивлением течению полимерного раствора в пористой среде и безразмерным параметром $De=\theta w/k^{0.5}$ – число Деборы. На фиг.1.14. приведены результаты исследований, проведенных совместно с институтом Гипровостокнефть (СССР) для проверки указанных соображений [Базилевский и др. (1991)]. Прослежена связь между сопротивлением движению полимерного раствора через пористую среду и его релаксационными характеристиками. Фильтрационные эксперименты проводились в диапазоне скоростей фильтрации $w=0.5\text{--}120$ м/сут (0.006–1.4 мм/с). В качестве меры увеличения сопротивления за счет упругих эффектов бралась величина $I=(F-F_{\text{ост}}+1)/(F-F_{\text{ост}}+1)_0$. Здесь $F=(k_e/\eta_e)/(k_p/\eta_p)$ – фактор сопротивления, k_e/η_e и k_p/η_p – определяемые в фильтрационном опыте подвижности воды и полимерного раствора; $F_{\text{ост}}$ – остаточный фактор сопротивления; $(F-F_{\text{ост}}+1)_0$ – минимальное значение, соответствующее переходу от псевдопластического течения к дилатантному. Результаты экспериментов представлены в виде зависимости I от De – фиг. 1.14. Наблюдаемая в широком диапазоне параметров линейная зависимость $I(De)$ указывает на возможность предсказания фильтрационных характеристик полимерных растворов по измеренным значениям времени релаксации. Это обстоятельство позволяет существенно упростить и ускорить процедуру подбора растворов, предназначенных для закачки в пласт [Городнов и др. (1989), Алмаев и др. (1989)]. Таким образом, полученные результаты показывают, что метод утончающейся нити имеет широкие перспективы применения в нефтяной промышленности.

1.6. Коэлектроспиннинг полимерных струй

В последние годы широкое развитие получил так называемый электроспиннинг – метод получения непрерывного нано/микро волокна путем растяжения струй полимерных жидкостей в электрическом поле высокого напряжения [Петрянов и др. (1968), Филатов (1997), Reneker et al.(1996, 2000)]. Детальный обзор приведен в [Li and Xia (2004), Frenot and Chronakis (2003), Huang et al. (2003), Dzenis (2004), Ramakrishna et al. (2005), Subbiah et al. (2005), Reneker et al.(2006), Li et al. (2006), Yarin et al. (2014)].

Процесс электроспиннинга включает в себя истечение с поверхности электрически заряженной жидкой капли тонкой струи (фиг. 1.14, а). Истечение происходит под действием электрических сил и известно под названием «Конус Тейлора» [Taylor (1964), Yarin et al. (2001b)]. Если рабочей жидкостью является раствор полимера, то при определенных условиях струя не распадается на отдельные капли, а, сохраняя сплошность, подвергается спиральной неустойчивости, которая развивается благодаря взаимному электрическому отталкиванию близлежащих участков струи (фиг. 1.15, в). Развитие неустойчивости способствует гигантскому удлинению и, соответственно, многократному утончению элементов струи. Увеличивается свободная поверхность жидкости, и поэтому резко ускоряется испарение растворителя с поверхности струи. В результате растяжения струи и испарения растворителя струя превращается в тонкое микро/нановолокно, которое, в конце концов, попадает на заземленную металлическую поверхность, при этом электрически нейтрализуясь.

Ключевым элементом процесса являются упругие напряжения, возникающие при растяжении полимерной жидкости, которые подавляют развитие осесимметричной капиллярной неустойчивости еще жидкого волокна (струи) [Базилевский и др. (1985а)], обеспечивая тем самым его однородность. С другой стороны слишком большие упругие напряжения могут подавлять и «полезные» изгибные возмущения струи, замедляя или

останавливая процесс электроспиннинга [Баженов (2011), Субботин и Куличихин (2014)]. Необходимым условием успешной реализации данной технологии является точное соответствие между реологическими, капиллярными и электрическими свойствами полимерного раствора, параметрами внешнего электрического поля и скоростью подачи жидкости [Reneker et al. (2000), Yarin et al. (2001a), Shkadov and Shutov (2001), Feng (2002, 2003), Theron et al. (2004), Шутков (2006, 2008), Шутков и Астахов (2006), Баженов (2011), Субботин (2012), Субботин и Куличихин (2014), Subbotin et al. (2013)].

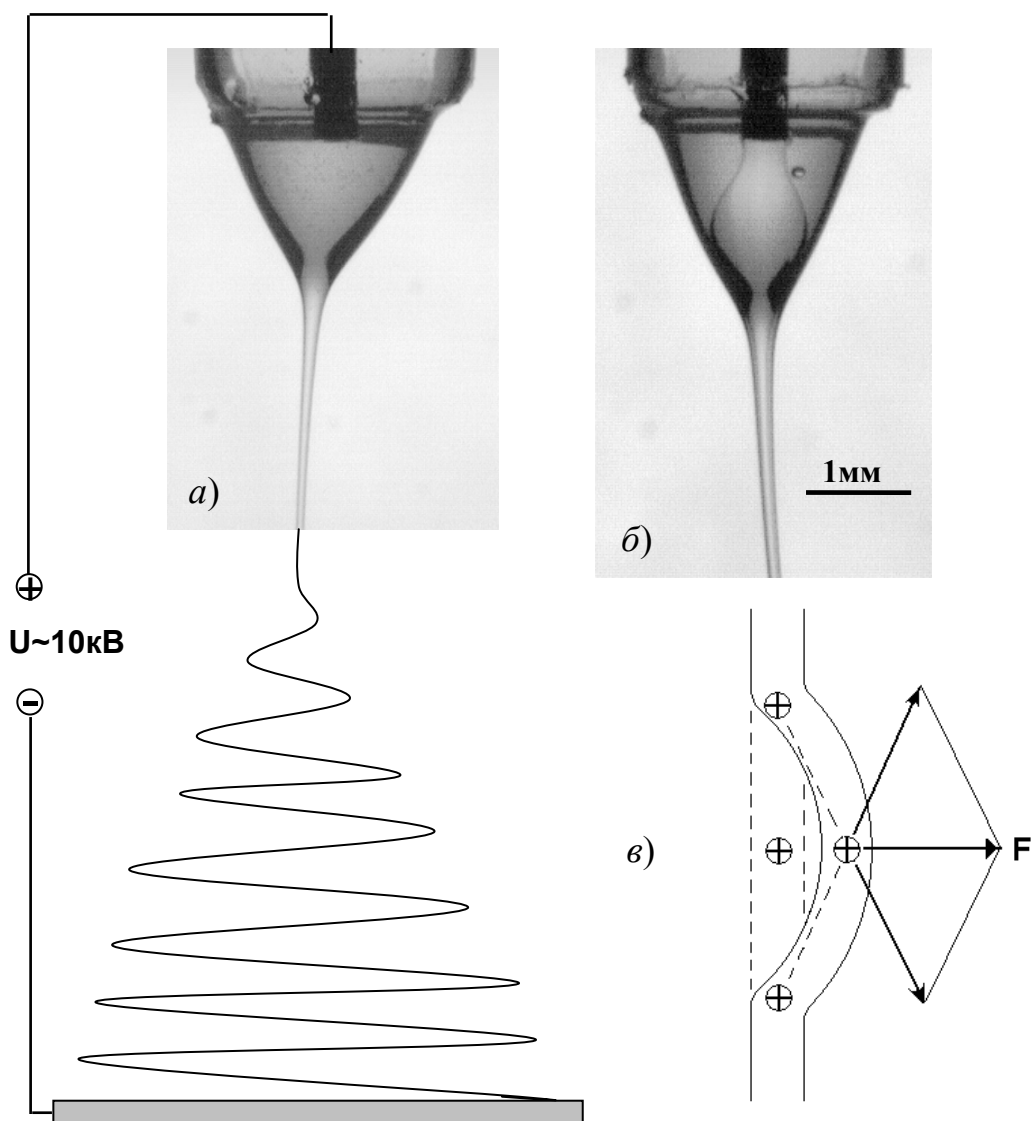
Ситуация значительно усложняется в случае композитного электроспиннинга (коэлектроспиннинг), когда формируется не монолитное волокно, состоящее из одного полимера, а волокно, имеющее сердцевину и внешнюю оболочку (фиг. 1.15, б). При этом материалы внутренней и внешней струи могут обладать различными реологическими и капиллярными свойствами.

Коэлектроспиннинг является современной перспективной нанотехнологией получения композитного полимерного и углеродного нановолокна (нанотрубок), инкапсуляции различных веществ в нановолокне [Yarin et al. (2007, 2014), Fu et al. (2011)].

Физическая картина коэлектроспиннинга аналогична случаю обычного электроспиннинга и включает в себя композитную каплю, висющую на краю композитного сопла (фиг. 1.15, б); композитная капля трансформируется в композитный конус Тейлора с композитной струей, истекающей с его вершины [Reznik et al. (2006)]. Как и при обычном электроспиннинге, композитная струя вытягивается и изгибается электрическими силами. Растворитель испаряется, заставляя внешнюю часть струи затвердевать, формируя композитное микро/нано волокно.

Для того чтобы получить полые полимерные трубки после коэлектроспиннинга следует селективное удаление материала сердцевины (например, путем растворения или тепловой обработки [Dersch et al. (2005)]).

Последующая карбонизация и пиролиз метал-содержащих полимеров трансформирует полимерные нановолокна и нанотрубки в керамические или металлические структуры (золь-гель процедура) [Liu et al. (2002), Li and Xia (2004b), Li et al. (2004, 2005)].



Фиг. 1.15. Истечение тонкой струи раствора полиэтиленоксида и схема последующего развития изгибной неустойчивости (а). Электроспиннинг композитной струи (б). Иллюстрация механизма изгибной неустойчивости заряженной струи (в)

Композитные (Core-shell) волокна были впервые получены в ходе двухстадийного процесса, который заключается в обычном электроспиннинге полимерной сердцевины (стадия 1) и последующем

нанесении покрытия из полимера оболочки (стадия 2) [*Bognitzki et al.* (2000, 2001), *Caruso et al.* (2001), *Hou et al.* (2002), *Liu et al.* (2002), *Dong et al.* (2004)]. Противоположный процесс – заполнение нанотрубок чистыми жидкостями и суспензиями – также приводил к композитным наноструктурам [*Kim et al.* (2004, 2005)].

Предложенный позже одностадийный процесс (коэлектроспиннинг) использует составное сопло, подающее жидкость для сердцевины из внутренней трубки и полимерный раствор для оболочки из кольцевого зазора сопла [*Sun et al.* (2003), *Li and Xia* (2004a, 2004b), *Zhang et al.* (2004), *Loscertales et al.* (2004), *Yu and Fridrikh* (2004)]. При коэлектроспиннинге может быть использована комбинация полимерного раствора в оболочке с неполимерной ньютоновской жидкостью или даже порошком для заполнения сердцевины [*Sun et al.* (2003), *Li and Xia* (2004a, 2004b)]. В некотором смысле коэлектроспиннинг может рассматриваться как перевоплощение и модификация известных методик получения текстильных и оптических волокон [*Ziabicki* (1976), *Doupovec and Yarin* (1991), *Yarin* (1995)], композитной струйной печати [*Hertz and Hermanrud* (1983)].

В [*Zussman, Yarin, Bazilevsky et al.* (2006)] описывается простая двухстадийная методика получения турбостратных углеродных нанотрубок путем коэлектроспиннинга растворов двух полимеров: полиметилметакрилата (ПММА) для сердцевины и полиакрилонитрила (ПАН) для оболочки. На первой стадии методом коэлектроспиннинг получают длинные ПАН/ПММА композитные волокна. Затем с помощью высокотемпературной обработки проводится карбонизация этих волокон, что приводит к удалению ПММА сердцевины и превращению ПАН оболочки в карбоновую стенку. Получаемые этим методом углеродные микро/нанотрубки могут быть длиной до метра и более, сохраняя субмикронный внутренний и внешний диаметры. Другое преимущество данной технологии состоит в том, что она не включает сложные золь-гель процедуры, обычно необходимые для коэлектроспиннинга углеродных

нанотрубок. Из-за своих уникальных характеристик получаемые данным методом углеродные микро/нановолокна могут быть использованы в многочисленных приложениях, например, для доставки лекарств в органы и ткани, для хранения водорода, в микроэлектронике, в армированных волокнами материалах [*Cavaliere et al.* (2011), *Agarwal et al.* (2013), *Joshi et al.* (2014)]. Так, в [*Srikar et al.* (2008)] демонстрируется возможность управления скоростью диффузионного выхода вещества из композитного ПАН/ПММА волокна, а в [*Bazilevsky et al.* (2008a), *Srikar et al.* (2009)] реализованы полностью контролируемые течения жидкости и газа через пучки углеродных микро/нанотрубок.

Коэлектроспиннинг идеально подходит для производства непрерывного волокна, содержащего различные вещества внутри полимерного рукава, но требует применения относительно сложных коаксиальных сопел, которые имеют ряд недостатков. Во-первых, трудно достичь хорошей концентричности материалов сердцевины и оболочки в получаемых волокнах. Вовлечение жидкости сердцевины в композитную струю также не гарантируется автоматически. Для того чтобы облегчить вовлечение жидкости, предложено использовать некоторое выступание внутреннего сопла относительно сопла для оболочки [*Zussman et al.* (2006), *Reznik et al.* (2006)].

В [*Bazilevsky et al.* (2007a)] показано, что принципиально возможно осуществить коэлектроспиннинг композитных волокон и из одиночного сопла. Демонстрируется методика односопельного коэлектроспиннинга, использующая смесь растворов ПММА и ПАН в одном растворителе (диметилформамид). Получаемые волокна имеют внешний диаметр в диапазоне 0.5–5 мкм и обладают композитной структурой, аналогичной структуре, получаемой при помощи коаксиальных сопел. Методика основана на формировании капель раствора ПММА в растворе ПАН. Затем капли ПММА захватываются и удерживаются в основании конуса Тейлора, испускающего со своей вершины струю раствора ПАН. Теоретический

анализ показывает, что внешнее течение раствора ПАН оказывается достаточно сильным, чтобы втягивать в конус Тейлора жидкость из внутренней ПММА капли, формируя, таким образом, композитную полимерную струю.

Заключение

Тема капиллярного распада струй и мостиков (нитей) жидкостей далеко не исчерпывается рассмотренными здесь примерами. Тем не менее, представленные данные показывают, что различные формы распада струй, а также одиночная утончающаяся нить являются эффективными инструментами изучения гидродинамики и реологии сложных жидкостей. Полученные с их помощью результаты позволили объяснить ряд гидродинамических аномалий наблюдаемых при течении реологически сложных жидкостей. Результаты важны для совершенствования таких технологий, как электроспиннинг и струйная печать. Они стали основой новых методик и приборов для измерения реологических параметров жидкости в режиме растяжения. Гидродинамические эффекты при распаде струй постоянно привлекают внимание исследователей, а получаемые результаты публикуются в ведущих отечественных и зарубежных периодических изданиях.

ГЛАВА 2. ДИНАМИКА КАПИЛЛЯРНОГО РАСПАДА УПРУГИХ СТРУЙ И ЖИДКИХ МОСТИКОВ

Главной особенностью распада полимерных струй является трансформация мостиков между каплями струи в однородные жидкие нити, медленно утончающиеся во времени (фиг. 2.1). Самоутончающаяся нить между каплями струи – следствие способности полимерных жидкостей накапливать значительные обратимые деформации при растяжении.

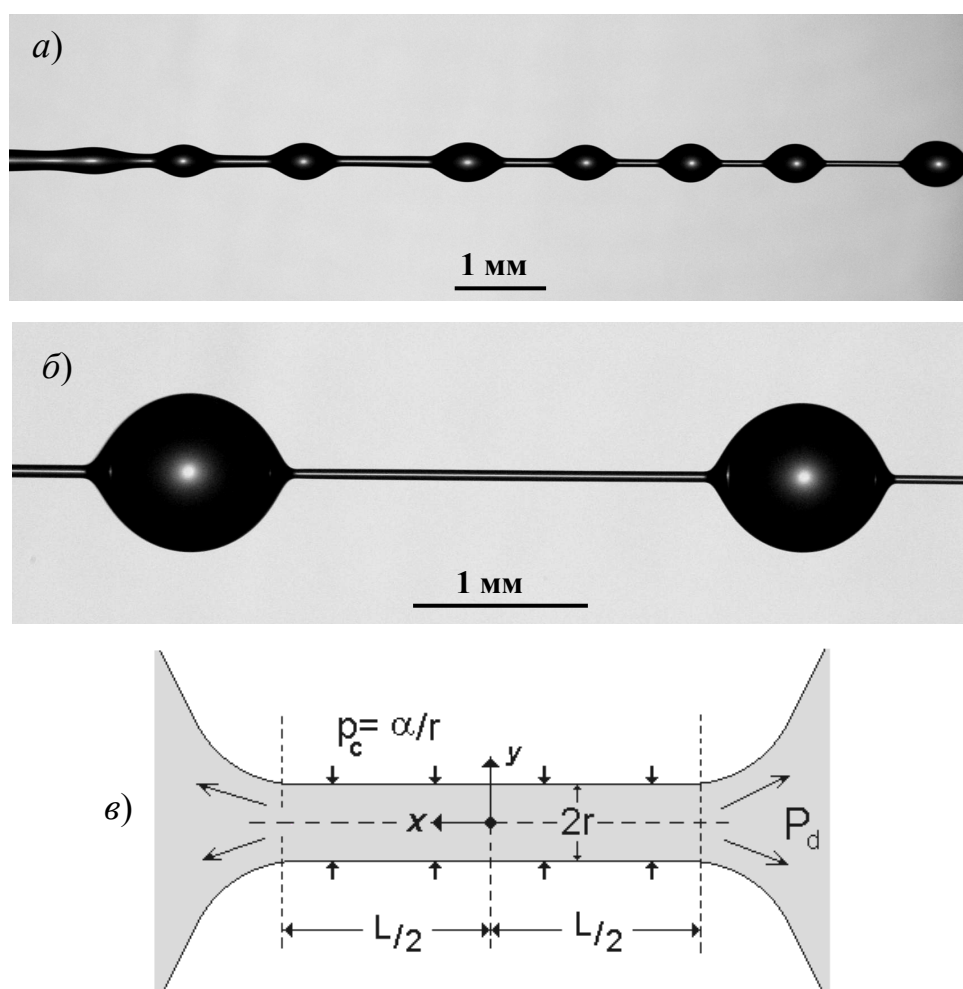
Теоретический анализ процесса утончения нити основывается на определенных предположениях о реологии жидкости, характере течения и распределении сил в нити. В первом приближении считают [Базилевский и др. (1981а-в)], что течение в нити безынерционно, нить однородна по длине и обладает осевой симметрией.

В процессе утончения нити жидкость в ней подвергается деформации растяжения. В цилиндрической системе координат (x, y, φ) с осью x , направленной вдоль оси нити (фиг. 2.1, в), утончение однородной по длине нити формирует поле скоростей $v_x = E_x x$, $v_r = -(1/2)E_x y$, $v_\varphi = 0$, где $E_x = -2r^{-1}dr/dt$ – осевая физическая компонента тензора скоростей деформации E , r – радиус нити. При таком течении все сдвиговые компоненты тензора скоростей деформации равны нулю. Предполагается, что диагональной структуре тензора скоростей деформации соответствует диагональная структура тензора напряжений σ .

Существование нити обусловлено балансом между внешними напряжениями (осевое напряжение σ_x на краях нити, капиллярное давление α/r) и внутренними напряжениями (тензор избыточных напряжений τ , давление p); для упрощения выкладок давление окружающей среды полагается равным нулю

$$\sigma_x = \tau_x - p, \quad -\alpha/r = \sigma_y = \tau_y - p,$$

где α – поверхностное натяжение, а тензоры σ и τ представлены физическими компонентами в цилиндрической системе координат (x, y, φ) (фиг. 2.1, в), причём в силу ориентации полимерных макромолекул вдоль оси нити $\tau_y = 0$ [Базилевский и др. (2001a)].



Фиг. 2.1. Распад струи 0.01% раствора полиэтиленоксида. Струя движется слева направо со скоростью 1.7 м/с (а). Однородная цилиндрическая нить между каплями струи раствора ПЭО- 0.03% (б). Модель нити (в)

Дальнейшее продвижение обеспечивается заданием реологического уравнения для тензора τ и предположением, что осевая физическая компонента σ_x значительно меньше радиальной физической компоненты σ_y : $|\sigma_x| \ll |\sigma_y| = -\alpha/r$ [Базилевский и др. (1981a-в), Базилевский и др. (2001a), *Entov and Hinch* (1997)]. Наряду с приближением $\sigma_x = 0$ существуют и другие гипотезы. Так, в [Stelter et al. (2000)] предполагают, что $\sigma_x = \alpha/r$.

В настоящей главе утверждается, что величина σ_x может быть конечной и определяется процессом перетекания жидкости из нити в каплю, а также действием капиллярного давления в капле P_d . Если при движении в капле жидкость свободна от гравитационных сил (например, в случае вертикально падающей струи) и внутренних напряжений, то $\sigma_x = -P_d$. В случае одиночного вертикального мостика действие гравитации приводит к появлению градиента капиллярного давления в капле. В этом случае $\sigma_x = P_d(z_f)$, где $P_d(z_f)$ – капиллярное давление в точке перехода капля/нить z_f . Однако если при втекании упругой жидкости в каплю напряжения релаксируют на конечной длине, то возможно формирование положительного осевого напряжения σ_x порядка α/r , способствующего перетеканию [Рожков (1983)]. С другой стороны, если жидкость неупругая, а вязкая, то деформация жидкости при втекании в каплю формирует вязкие напряжения, препятствующие течению, $\sigma_x < 0$ [Базилевский и др. (2001), Stelter et al. (2000), Александру и др. (2010), Базилевский (2013)].

Заметим также, что в одиночной вертикальной нити (фиг. 2.2, б) напряжение σ_x несколько изменяется вдоль оси нити из-за действия гидростатического давления. В случае коротких и тонких нитей (для которых выполняется условие $\rho g L \ll \alpha/r$) величина этого изменения незначительна и для упрощения выкладок не учитывается.

Исследования распада полимерных струй обычно ограничиваются регистрацией картин распада и сравнением их с результатами аналитических решений или численных расчетов [Clasen et al. (2006)]. Информация о напряженном состоянии жидкости в нити и капле является ключевой для понимания механизмов распада струи реальной жидкости и построения соответствующих теоретических моделей распада. Кроме того, знания о структуре напряжений в струе необходимы для развития новых реометрических тестов различных жидкостей, осуществляемых с использованием распадающейся струи [Александру и др. (2010), Базилевский и др. (2011)].

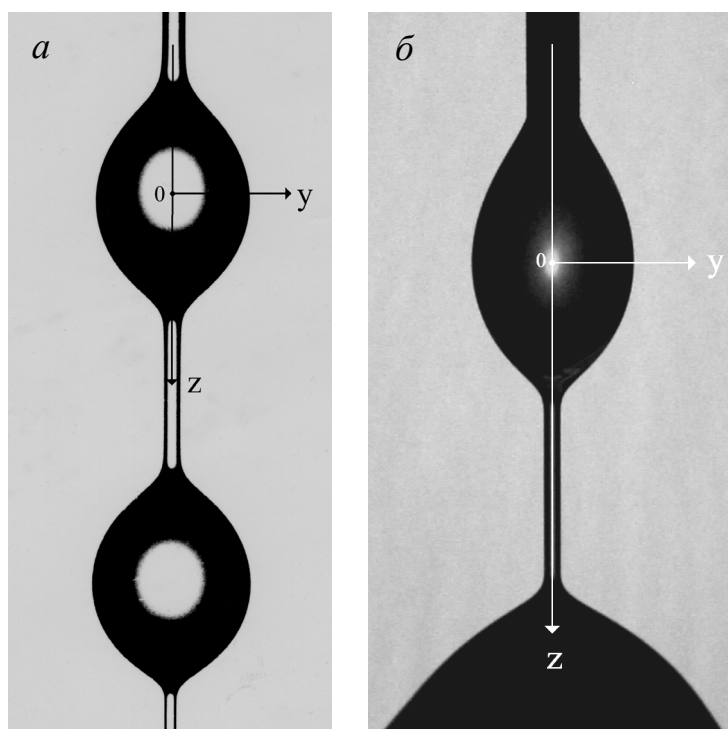
Данное исследование проводилось с целью разработки метода измерения и установления распределения нагрузок в распадающейся струе реальной жидкости. Напряжённое состояние струи – это, прежде всего, сила натяжения F_f капиллярной нити, соединяющей соседние капли. Ее значение $F_f = 2\pi r\alpha + \sigma_x \pi r^2$ определяется как сумма сил, приложенных к поверхности ($2\pi r\alpha$), и сил, действующих в объёме ($\pi r^2 \sigma_x$).

Задача измерения этих сил требует специального подхода, так как применение стандартных методов оказывается невозможным, когда речь идет об измерении малых сил непосредственно в быстро движущейся струе жидкости. Единственная возможность решить эту задачу – так организовать эксперимент и анализ данных, чтобы роль чувствительных датчиков выполняли сами изучаемые объекты [Базилевский (2013), Базилевский и Рожков (2006), Sachsenheimer et al. (2012, 2014)]. В данной главе такой подход реализован. Представлена методика измерения силы натяжения нити непосредственно в полимерной струе, не подвергая ее какому-либо внешнему воздействию, а также в одиночном жидком мостике (нити) между пластинами.

Материалы главы отражены в публикациях: [Bazilevsky et al. (1994b), Базилевский и Рожков (2011, 2014а,б, 2015), Базилевский (2015)].

2.1. Метод

Измерение силы натяжения нити основывается на анализе формы капли, к которой примыкает нить. Аксиальные силы, действующие на каплю со стороны нитей, вызывают деформацию капли и отклонение ее формы от сферической. С ростом силы натяжения в нитях это отклонение увеличивается. Таким образом, сама капля играет роль чувствительного датчика силы, действующей на каплю со стороны нити. Разработано два варианта метода: для нити в распадающейся вертикальной струе (фиг. 2.2, *а*) и одиночной нити, примыкающей к висячей капле (фиг. 2.2, *б*). Последний вариант предпочтителен для исследования концентрированных растворов.



Фиг.2.2. Капли струи с примыкающими нитями (*а*) и одиночная висячая капля с примыкающей нитью (*б*)

Рассмотрим каплю струи с примыкающими к ней двумя нитями (фиг.2.2, *а*) или висячую каплю с примыкающей нитью (фиг.2.2, *б*) в цилиндрической системе координат с осью z , направленной вдоль оси нити и коллинеарной

вектору ускорения свободного падения $\mathbf{g}$. Пусть положение $z=0$ отвечает максимальному радиусу капли $y=R_0$. В случае вертикальной струи (фиг. 2.2, а) предполагается, что обе примыкающие к капле нити одинаковы. Поверхностное натяжение жидкости считаем постоянным и равным его статическому значению. Пренебрегаем движением жидкости в капле и соответствующими силами инерции. Влияние внутренних напряжений предполагается малым. Для вертикально падающих струй (фиг. 2.2, а) гравитационное искажение формы каплей отсутствует, но в тоже время гравитационные силы влияют на форму висячей капли (фиг. 2.2, б). Таким образом, будем рассматривать статическую каплю, находящуюся в равновесии под действием капиллярных и гравитационных сил и некоторой внешней растягивающей силы F , направленной по оси симметрии капли. При указанных допущениях форма капли $R(z)$ определяется из решения уравнения [Ландау и Лифшиц (1986), Бабский и др. (1976)]

$$P_d - \rho g z = \text{const} = P_0$$

$$P_d = \alpha \left(\frac{1}{R} \left[1 + \left(\frac{dR}{dz} \right)^2 \right]^{-1/2} - \frac{d^2 R}{dz^2} \left[1 + \left(\frac{dR}{dz} \right)^2 \right]^{-3/2} \right) \quad (2.1.1)$$

Здесь ρ , g – соответственно плотность жидкости и ускорение свободного падения, $P_0 = P_d(z=0)$ – капиллярное давление в точке максимального радиуса капли.

Уравнение формы капли (2.1.1) может быть представлено в безразмерном виде

$$\frac{dY}{dZ} = Y_1, \quad \frac{dY_1}{dZ} = \frac{1 + Y_1^2}{Y} - (1 + Y_1^2)^{3/2} (K + \text{Bo} Z) \quad (2.1.2)$$

где $Y=R/R_0$, $Z=z/R_0$ – соответственно безразмерные радиальная и аксиальная координаты профиля капли, $K=P_0 R_0/\alpha$, $\text{Bo}=R_0^2 \rho g/\alpha$ – число Бонда. Граничные условия для (2.1.2) имеют вид $Y(0)=1$, $Y_1(0)=0$. Для вертикально движущихся

струй (фиг. 2.2, а) гравитационное искажение формы отсутствует и поэтому в (2.1.2) полагалось $Bo=0$.

Если не учитывать гравитацию ($Bo=0$), то параметр K характеризует степень отклонения формы капли от сферической. Например, $K=2$ для сферической капли, $K=1$ для цилиндрической капли, а для промежуточных вариантов $K \in (1, 2)$. Этот параметр также определяет растягивающую силу

$$F(z) = 2\pi\alpha R_0 - P_0\pi R_0^2 - \rho g \pi \int_0^z R^2 dz = 2\pi\alpha R_0(1 - 0.5K) - \rho g \pi \int_0^z R^2(z) dz \quad (2.1.3)$$

В частности для вертикально движущихся струй: $F=0$ для сферической капли ($K=2$) и $F=2\pi\alpha R_0$ для цилиндрической капли ($K=1$), а интеграл в (2.1.3) полагался равным нулю.

Алгоритм определения F состоит в следующем. Варьируя параметр K и численно решая уравнение (2.1.2), находится такое значение K , при котором теоретический профиль капли $Y(Z, K)$ наиболее близок экспериментальному табличному профилю $Y_i(Z_i)$, $i=1, N$. Наилучшее приближение определяется по методу наименьших квадратов, т.е. по минимуму выражения [Новицкий и Зограф (1991)]

$$\Phi(K) = (1/N) \sum_{i=1}^N [Y(Z_i, K) - Y_i(Z_i)]^2$$

Значение K_* , обеспечивающее минимум функционала $\Phi(K)$, принималось за искомый параметр задачи. Затем по формуле (2.1.3) вычислялась растягивающая сила.

Использование капли в качестве датчика силы имеет определенные ограничения. Во-первых, время внешнего воздействия на каплю должно быть значительно больше периода собственных колебаний капли. Период первой гармоники инерционных колебаний сферической капли составляет $T_i \approx (\rho R_0^3 / 8\alpha)^{1/2}$ [Рэлей (1955)]. Полагая для оценки $\rho=1000$ кг/м³, $\alpha=0.07$ Н/м, $R_0=0.25$ мм, получим $T_i=1.64 \times 10^{-4}$ с. Таким образом, метод применим для процессов, время протекания которых заметно превосходит $T_i=1.64 \times 10^{-4}$ с.

Вязкость жидкости оказывает двойное влияние. С одной стороны она демпфирует собственные колебания капли, что является положительным фактором для применения метода. С другой – задерживает отклик капли на изменение действующей силы. Эту задержку можно оценить как $\Delta t_v \sim \eta R_0 / \alpha$, где η – вязкость жидкости [Александров и др. (2010)]. Например, для $\eta = 0.01$ Па·с, $\alpha = 0.07$ Н/м, $R_0 = 0.25$ мм оценка дает значение $\Delta t_v = 3.6 \times 10^{-5}$ с. Таким образом, небольшая сдвиговая вязкость жидкости практически не замедляет отклик формы капли на приложенную силу.

Учет влияния гравитации в представленном алгоритме повышает точность определения силы натяжения нити, примыкающей к висячей капле (фиг. 2.2, б). Степень этого влияния на результат измерений можно оценить, сравнивая силу, действующую на каплю со стороны примыкающей нити ($\approx 2\pi r\alpha$), с весом висячей капли ($\approx g\rho 4\pi R_0^3/3$): $\nabla = (g\rho 4\pi R_0^3/3)/(2\pi r\alpha) = 2g\rho R_0^3/3r\alpha = (2/3)(R_0/r)Bo$. Для $R_0 \sim 0.5$ мм, $r \sim 0.05$ мм, $\alpha \approx 0.07$ Н/м, $\rho = 1000$ кг/м³, $g = 9.8$ м/с², $Bo = 0.035$, имеем $\nabla = 0.23$. Таким образом, для рассматриваемого случая эффект гравитации невелик, но он существенно возрастает для более крупных капель и тонких нитей.

Пренебрежение внутренними напряжениями в жидкости, очевидно, не выполняется в области перехода из нити в каплю, где упругие напряжения в перетекающей жидкости релаксируют, но могут быть всё ещё велики. Поэтому решение дифференциального уравнения (2.1.2) можно применять для аппроксимации формы капли только вне этой переходной области.

При характерных скоростях струи ~ 1 м/с число Вебера $We = \rho_\epsilon v_0^2 r / \alpha \sim 0.01$ (ρ_ϵ – плотность воздуха) мало. Поэтому влиянием аэродинамических сил на распад струи и форму капель пренебрегаем.

2.2. Эксперимент

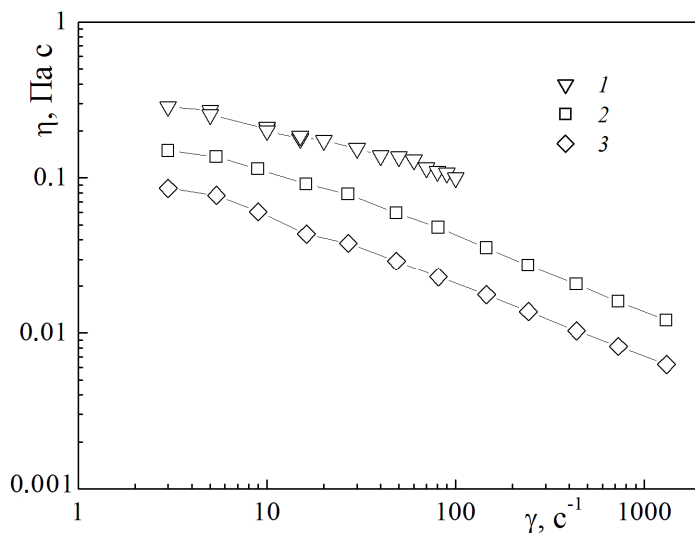
Исследовались водные растворы полиэтиленоксида (ПЭО, средняя молекулярная масса $M=4$ млн.) весовых концентраций 0.003, 0.01, 0.03, 1% и растворы полиакриламида (ПАА, $M=11$ млн.) концентраций 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3%. Статический коэффициент поверхностного натяжения исследуемых жидкостей был измерен методом висючей капли [Адамсон (1979)]. Результаты приведены в таблице 2.1. Статическое поверхностное натяжение растворов ПАА и ПЭО незначительно отличается от натяжения воды (см. таб. 2.1) и поэтому эффекты динамического поверхностного натяжения не учитывались.

Таблица 2.1

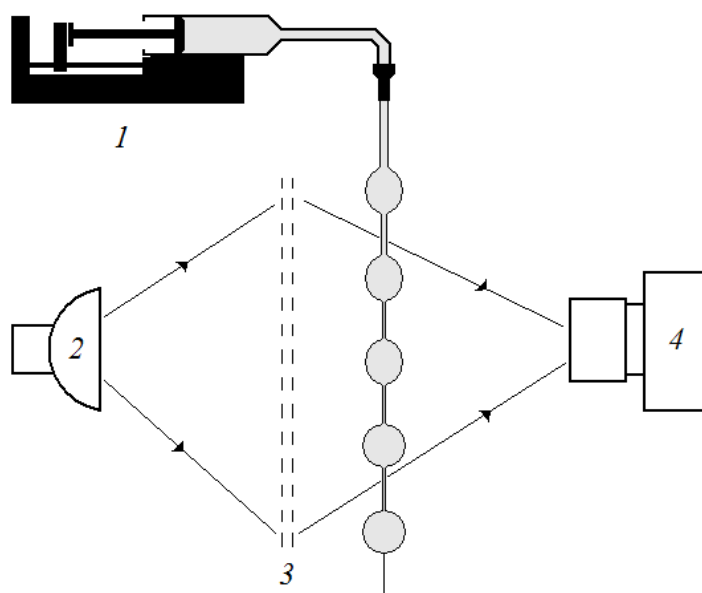
Жидкость	Концентрация полимера, %	α , мН/м
Вода	0	71.8±0.3
ПЭО	0.003	67.3±0.4
ПЭО	0.01	62.2±0.3
ПЭО	0.03	62.1±0.2
ПЭО	1	61.6±0.1
ПАА	0.003	71.8±0.2
ПАА	0.01	72.1±0.1
ПАА	0.03	71.8±0.2
ПАА	0.1	71.6±0.1
ПАА	0.3	70.9±0.3

Сдвиговая вязкость исследуемых растворов ПЭО и ПАА концентраций 0.003, 0.01, 0.03% при скоростях деформации ($100\text{--}1000\text{ с}^{-1}$) не превышает 3 и 10 мПа·с [Rozhkov et al.(2006)]. Сдвиговая вязкость растворов концентраций 0.1–1% измерена на ротационном вискозиметре HAAKE RV-1 (фиг. 2.3). Все измерения и эксперименты проводились при температуре 25–26°C.

Проведены две серии экспериментов. В первом случае исследовались нити, формируемые в результате капиллярного распада струи вытекающей из капилляра. Схема эксперимента показана на фиг. 2.4.



Фиг.2.3. Зависимость сдвиговой вязкости полимерных растворов от скорости сдвига: ПЭО-1% (1), ПАА-0.3% (2), ПАА-0.1% (3)



Фиг. 2.4. Схема эксперимента 1: 1– шприцевой насос, 2 – импульсная лампа, 3 – конденсор (линза Френеля), 4 – фотокамера

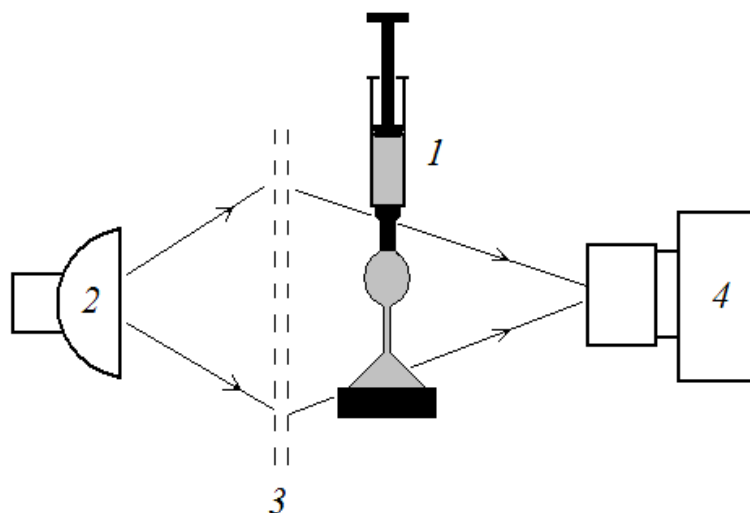
Для формирования струй использовались медицинские иглы с внутренним диаметром $d_i=0.25$ и 0.34 мм. Иглы обрезались до длины 10 мм, а

их торцы шлифовались. Подача жидкости осуществлялась шприцевым насосом KDS-200, соединенным с выходным соплом (иглой) гибкой силиконовой трубкой. Расход жидкости составлял $Q=5$ мл/мин для игл диаметром $d_i=0.25$ мм и $Q=10$ мл/мин для $d_i=0.34$ мм. При этом средняя скорость истечения $v_0=4Q/\pi d_i^2$ равна соответственно 1.69 и 1.84 м/с. Число Рейнольдса, оцененное по минимальной сдвиговой вязкости растворов, составляло $Re \sim 100$. Известная оценка [Bird et al. (1960)] длины формирования пуазейлевского профиля скорости $l=0.035Re \times d_i$ показывает, что профиль успевает сформироваться внутри сопла ($l \sim 1$ мм). После выхода из сопла профиль релаксирует к плоскому виду на той же длине l . Следовательно, в свободной струе профиль скорости можно считать плоским. Обработка фотографий струи показала, что диаметр невозмущенной части струи вблизи сопла отличается от диаметра сопла не более чем на 5%. Поэтому в расчетах начальная скорость струи вблизи сопла принималась равной v_0 .

При проведении экспериментов со струями необходимо учесть следующее обстоятельство. Из-за действия гравитации расстояние между каплями в струе непрерывно увеличивается. Для корректного эксперимента с самоутончающейся нитью необходимо, чтобы скорость капиллярного перетекания жидкости из нити в каплю была больше скорости разлета примыкающих к нити капель. Это будет гарантировать то, что растяжение жидкости в нити происходит преимущественно из-за капиллярного самоутончения нити, а не в результате растяжения нити разлетающимися друг от друга каплями. Скорость разлета примыкающих капель остается постоянной и определяется разницей скоростей капель в момент их появления: $v_1^2 - v_2^2 = 2gL_0$, L_0 – начальное расстояние между каплями. Отсюда имеем оценку $\Delta v = v_2 - v_1 = 2gL_0/(v_1 + v_2) \approx gL_0/v_0$. В рассматриваемом эксперименте ($v_0=1.7$ м/с, $L_0 \sim 1$ мм) $\Delta v \approx 5$ мм/с, что значительно меньше

скорости втекания в каплю (v_i) для исследуемых растворов (см. ниже таб. 2.3).

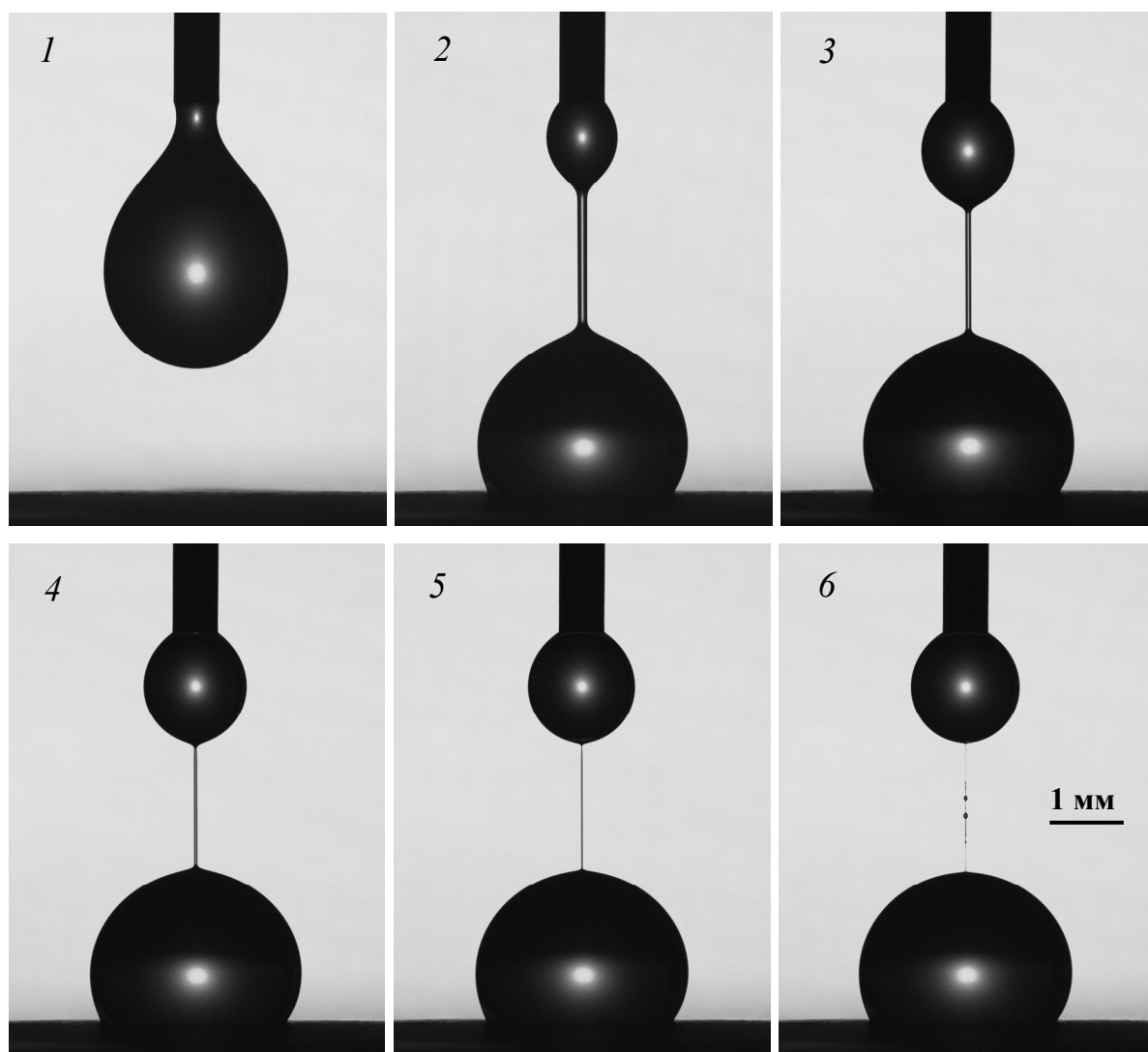
В другом варианте эксперимента, предпочтительного для концентрированных полимерных растворов, формировалась одиночная нить (фиг.2.5). Капля исследуемого раствора при помощи 1-мл шприца вручную выдавливается через стальную иглу (внешний диаметр 0.64 мм). Первоначально капля удерживается на игле силами поверхностного натяжения. При достижении определенного размера капля отрывается и падает на расположенную ниже (4–8 мм) плоскую поверхность. При этом мостик между каплей и иглой превращается в утончающуюся нить. Так как подача раствора продолжается, то на срезе сопла появляется следующая капля, соединённая с упавшей каплей той же нитью. После этого подача раствора прекращается. В результате возникает висячая капля с примыкающей к ней нитью (фиг. 2.6). Последующий процесс самоутончения нити и изменение формы капли регистрируется с помощью цифровой фотокамеры.



Фиг. 2.5 Схема эксперимента 2: 1– шприц, 2 – импульсная лампа, 3 – конденсор (линза Френеля), 4 – фотокамера

Распад струи фотографировался цифровой фотокамерой Canon7D, оснащенной макрообъективом и удлинительными кольцами для увеличения

масштаба изображения. Разрешение составляло 455 пиксел/мм. Применялся режим серийной съёмки с частотой 8к/сек при импульсном (длительность 5 мкс) освещении в проходящем свете. Выходное сопло закреплено на вертикальной направляющей, что позволяло смещать точку наблюдения на расстояние до 100 мм по вертикали и регистрировать различные стадии распада струи.



Фиг. 2.6. Последовательные стадии формирования и распада жидкого мостика раствора ПЭО-1% (1–6). Интервал времени между кадрами 0.125 с

2.3. Обработка результатов эксперимента

Анализ формы капли и вычисление силы натяжения нити осуществлялись при помощи программы обработки изображений, разработанной автором на базе пакета MatLab.

Алгоритм включает выделение границ струи и измерение профиля капли с примыкающими нитями в виде табличной зависимости $R_i(z_i)$ ($i=1, N_1$), где продольная координата z_i первоначально определялась с точностью до константы; $N_1 \sim 300$ – число точек измерения. Интервал $\Delta = z_{i+1} - z_i$ между точками соответствовал размеру пиксела на фотографии.

При измерении профиля нити применялся метод субпиксельного разрешения, состоящий в линейной интерполяции интенсивности между пикселями. Используемый метод обработки изображений был откалиброван путем фотографирования цилиндрических объектов известных диаметров. Точность измерения диаметра нити составляет $\sim 1\%$ для толстых и около 5% для тонких (диаметр 15 мкм) нитей.

Для установления соответствия максимума радиуса капли началу отсчёта $z=0$ использовалась локальная полиномиальная аппроксимация экспериментальной зависимости $R_i(z_i)$. Определялась точка z_* , в которой аппроксимирующая функция достигала максимума. Значение R в этой точке принималось за радиус R_0 . Путём преобразования $z_i = z_i - z_*$ ($i=1, N_1$) достигалось соответствие положения максимального радиуса координате $z=0$.

Как отмечено выше, течение жидкости в капле может приводить к отклонению ее формы от статической. Это отклонение наиболее заметно в области перехода нити в каплю. Чтобы проследить влияние переходной области в капле на результаты измерения натяжения нити, и своевременно удалить ее из анализа, использовалась следующая схема обработки формы капель.

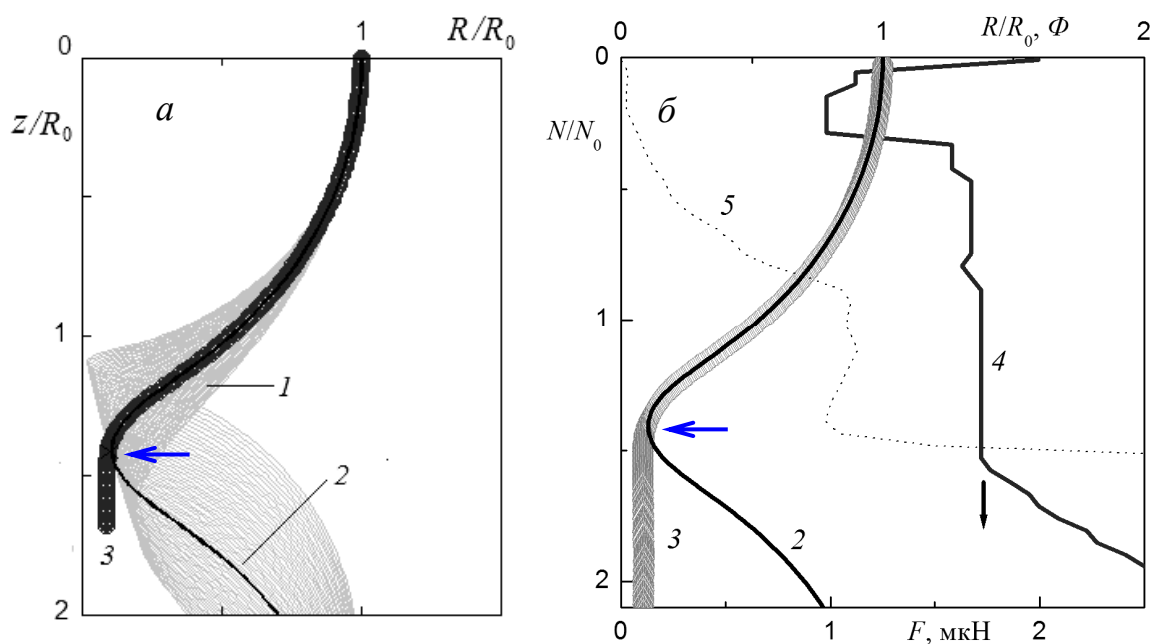
Для каждой капли проводилась минимизация функционала Φ по параметру K на последовательности расширяющихся интервалов z . На каждом шаге N -й интервал начинался с координаты $z=0$, а заканчивался координатой z_N точки N ($N < N_1$), принадлежащей исследуемому профилю. Получались зависимости параметров $K(N)$, $\Phi(N)$, $F(N)$ от числа анализируемых точек N . Типичные примеры обработки для двух вариантов эксперимента показаны на фиг. 2.7, 2.8. Достоверность результатов растёт с расширением выборки, т.е. с ростом N [Новицкий и Зограф (1991)] при условии, что использование статической модели (2.1.2) не выходит за границы ее применимости. Действительно, начиная с некоторого достаточно большого значения N , величины Φ и F стабилизируются. При некотором критическом значении N наблюдается резкий рост значения функционала Φ , что объясняется включением в анализ участка струи с внутренними напряжениями в жидкости. На этом интервале статическая модель становится неприменимой, и теоретическое описание расходится с реальным профилем струи, а Φ стремительно растёт. На фигурах. 2.7, 2.8 граница интервала применимости модели (2.1.2) показана стрелками. За измеренную величину силы принималось значение, соответствующее плато на графике $F(N)$.

Для оценки точности измерения растягивающей силы обработаны изображения сферических капель в струе (и висячих капель) без примыкающих нитей, когда априори известно, что $F=0$. Для этого случая получено значение силы порядка 0.1–0.2 мкН, которое соответствует ошибке отдельного измерения. Диапазон измеренных сил натяжения нитей составляет 5–60 мкН, поэтому точность измерения растягивающего каплю усилия по рассматриваемому методу достаточно высока (~ 0.5 –4%).

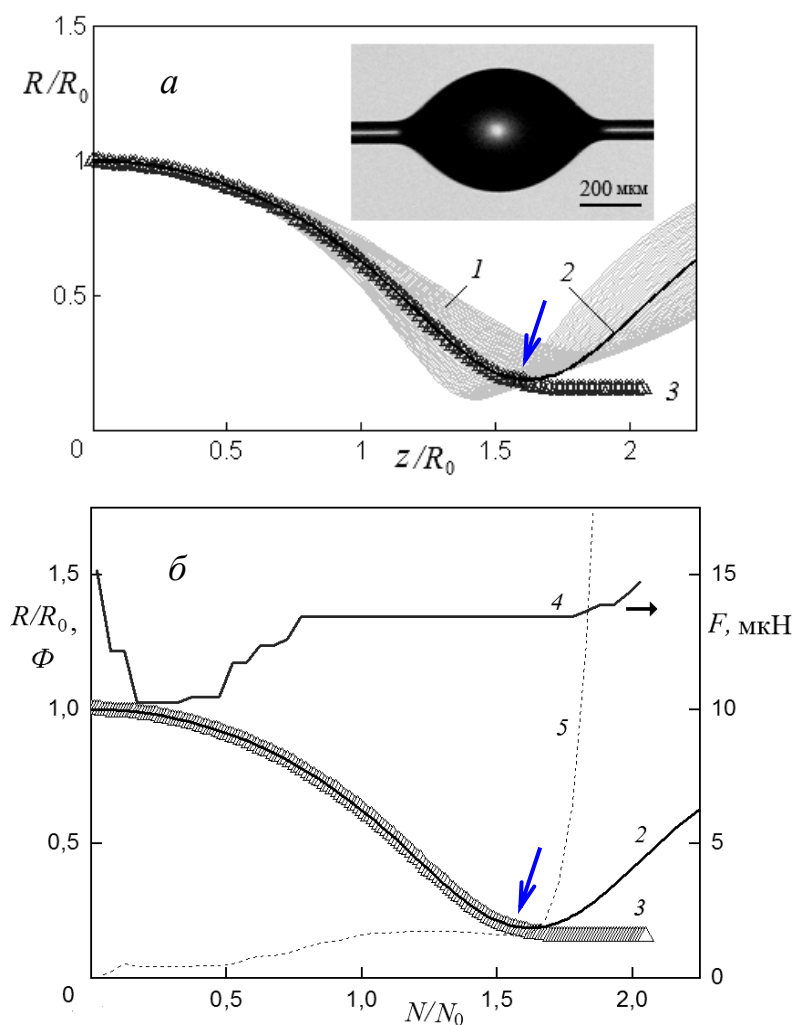
В случае движущейся струи обрабатывались обе нити, примыкающие к одной капле, т.е. анализировались профили $z>0$ и $z<0$. Видимого отличия результатов для нитей, примыкающих к капле сверху и снизу, не

наблюдалось (см. ниже фиг. 2.17). Это показывает отсутствие влияния силы тяжести на форму капель в вертикальной струе.

В случае висячей капли, действие гравитации приводит к некоторому (порядка веса нити) изменению силы натяжения вдоль нити (см. (2.1.3)). Это в свою очередь ведет к изменению диаметра нити (она становится несколько тоньше по мере удаления от висячей капли). Поэтому диаметр нити и сила ее натяжения измерялись в точке по середине между каплями.



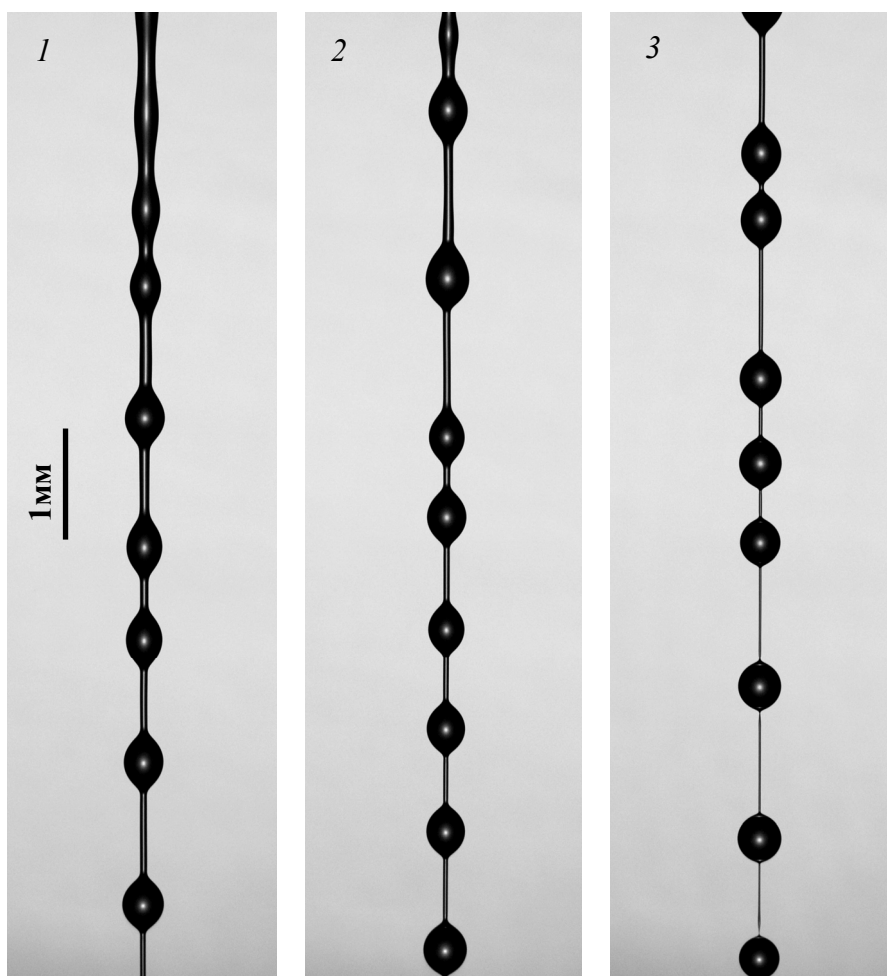
Фиг. 2.7. Пример обработки изображения висячей капли раствора ПЭО-1%. *а* – поиск наилучшего теоретического приближения: 1 – теоретические профили капли для различных значений K ; 2 – наилучший вариант ($K=1.785$) для измеренного профиля капли (3); стрелкой показана последняя анализируемая экспериментальная точка. *б* – зависимость растягивающего усилия F (4) и функционала Φ (5) вдоль длины капли: 2, 3 – теоретический и экспериментальный профили, показанные на *а*; N_0 – число пикселей, приходящихся на R_0 ; стрелкой на графиках показана граница, за которой начинается влияние внутренних сил в жидкости



Фиг. 2.8. Пример обработки изображения капли в вертикальной струе раствора ПЭО-0.01%. *а* – поиск наилучшего теоретического приближения: 1 – теоретические профили капли для различных значений K ; 2 – наилучший вариант ($K=1.685$) для измеренного профиля капли (3); стрелкой показана последняя анализируемая экспериментальная точка. *б* – зависимость растягивающего усилия F (4) и функционала Φ (5) вдоль длины капли: 2, 3 – теоретический и экспериментальный профили, показанные на *а*; N_0 – число пикселей, приходящихся на R_0 ; стрелкой на графиках показана граница, за которой начинается влияние внутренних сил в жидкости

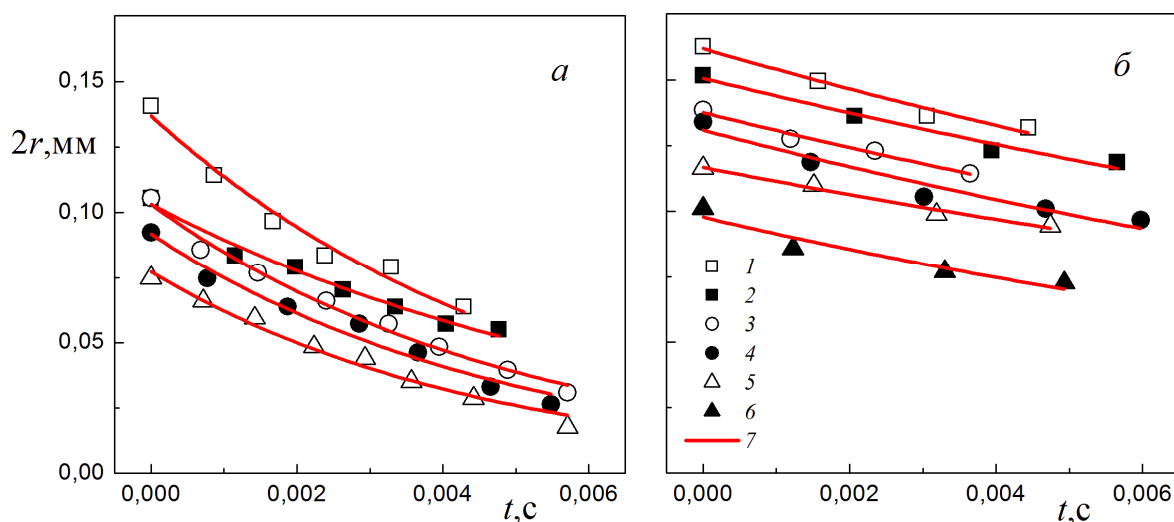
2.4. Результаты и анализ

На фиг. 2.9 показаны примеры фотографий распада струи раствора ПЭО на различном расстоянии от среза сопла. Хотя наложение возмущений для регуляризации распада не производилось, распад носит достаточно регулярный характер (фиг. 2.1, *а*)

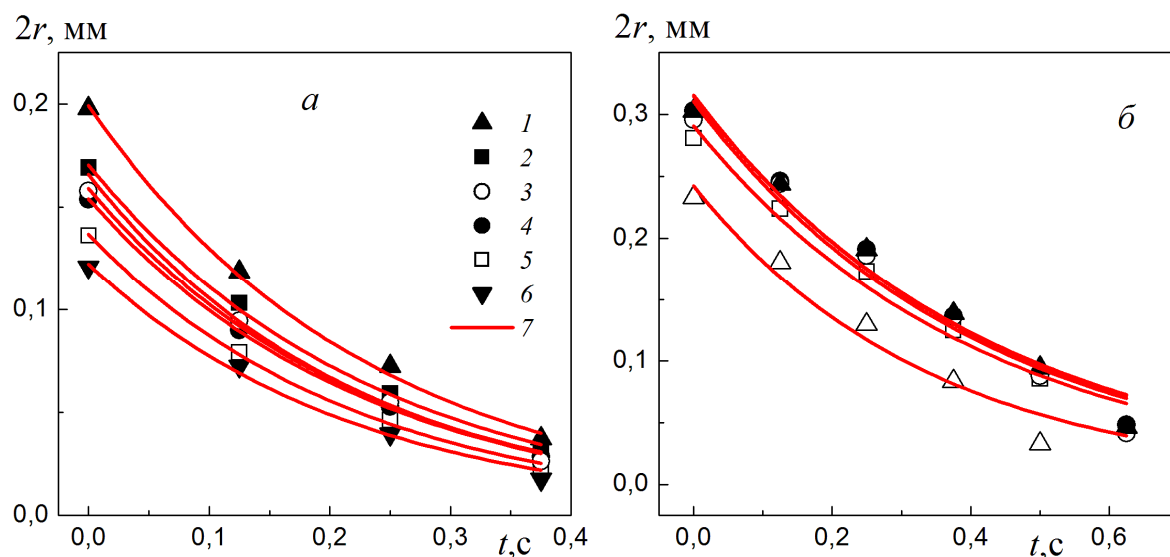


Фиг. 2.9. Фотографии последовательных по вертикали участков струи (1–3) раствора ПЭО-0.01%. Начальная скорость струи 1.7 м/с

1. Скорость распада струи. Прежде всего, определены зависимости $2r(t)$ диаметра нити от времени. Диаметр нити измерялся в середине между каплями. Время t пролёта элемента нити от сопла до актуального положения h определялось путём решения уравнения равноускоренного движения $h = v_0 t + gt^2/2$ относительно t , где $g = 9.8 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения. Данные для струй 0.01% растворов ПЭО и ПАА показаны на фиг. 2.10. На фиг. 2.11 показана временная зависимость диаметра одиночной нити, примыкающей к висячей капле.



Фиг. 2.10 Зависимости диаметра нити от времени по результатам обработки различных фотографий распада струи (1–6) и аппроксимация экспоненциальной функцией $r=r_0 \exp(-t/3\theta)$ (7): а – ПЭО-0.01%, б – ПАА-0.01%. Значения t приведены с точностью до константы



Фиг. 2.11. Зависимость диаметра нити, примыкающей к висячей капле, от времени по результатам обработки различных опытов (1–6) и аппроксимация этих зависимостей экспоненциальной функцией $r=r_0 \exp(-t/3\theta)$ (7): а – ПЭО-1%, б – ПАА-0.1%

Утончение упруговязкой нити, реология которой моделируется моделью Олдройда, описывается функцией [Базилевский и др. (1987a), Bazilevsky et al. (1990a), Базилевский и др. (2001a)]

$$r=r_0 \exp(-t/3\theta) \quad (2.4.1)$$

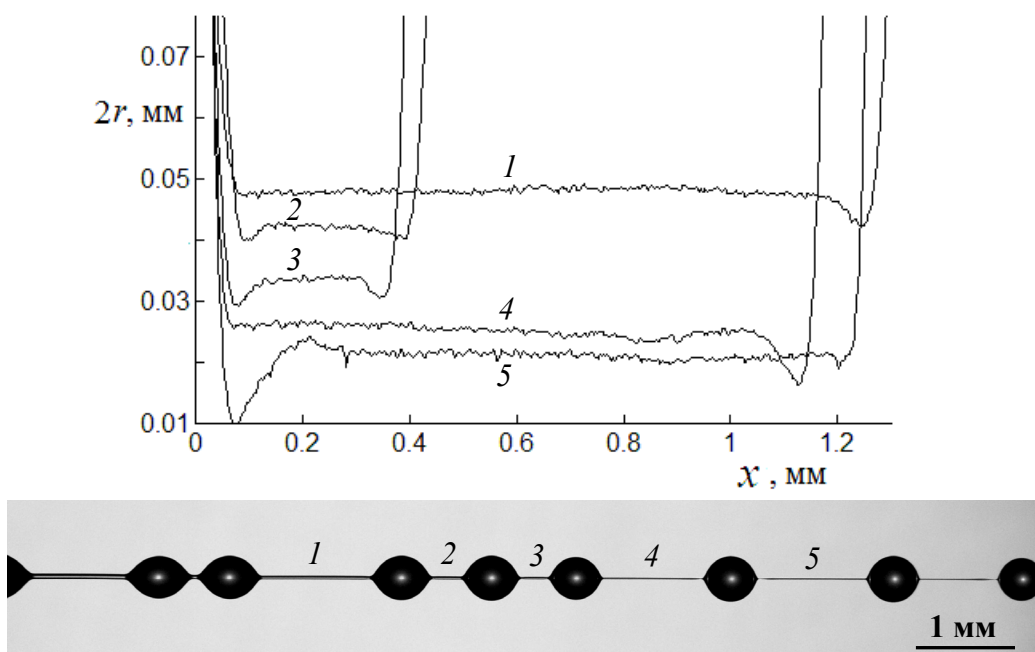
где r_0 – начальный радиус нити, θ – время релаксации. Значения времени релаксации θ исследуемых жидкостей определены путём аппроксимации

экспериментальных данных теоретической зависимостью (2.4.1) – фигуры 2.10, 2.11 и таб. 2.2.

Таблица 2.2

Полимер	Концентрация, %	θ , мс
ПЭО	0.003	0.68 ± 0.06
ПЭО	0.01	1.80 ± 0.14
ПЭО	0.03	4.88 ± 0.20
ПЭО	1	75 ± 1
ПАА	0.003	1.56 ± 0.17
ПАА	0.01	6.44 ± 0.35
ПАА	0.03	16.8 ± 3.70
ПАА	0.1	125 ± 5
ПАА	0.3	242 ± 16

2. Неоднородность диаметра нити. Нити между каплями в распадающейся струе выглядят однородными по длине (см. фиг. 2.9). Увеличенный фрагмент струи более концентрированного раствора представлен на фиг. 2.1, б. Однако цифровая обработка изображений показывает, что вблизи капли на нити могут появляться характерные сужения (фиг. 2.12).



Фиг. 2.12. Последовательные профили нитей (1–5) в распадающейся струе раствора ПЭО-0.01%. Координата x определена с точностью до константы

Неоднородность диаметра является следствием инерции жидкости. Для количественной оценки действия инерции воспользуемся системой квазиодномерных уравнений движения тонкой капиллярной струи [Yarin (1993)], не уточняя реологического уравнения жидкости.

Интегрируя уравнения баланса импульса вдоль оси нити (фиг. 2.1, в) и сравнивая инерционный член с другими членами суммы, получим условие пренебрежения инерционными эффектами

$$\rho \int_x^{L/2} \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} \right) dx \ll \frac{2\alpha}{r} \quad (2.4.2)$$

Здесь x – продольная координата, отсчитываемая от середины нити, L – длина нити, v – осевая скорость (фиг. 2.1, в).

Оценим значение интеграла в левой части (2.4.2), используя измеряемые в эксперименте величины $r(t)$ и L . Для одноосного растяжения из уравнения неразрывности имеем $v = (\partial v / \partial x)x$, $\partial v / \partial x = -2d(\ln r)/dt$, следовательно,

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial t} x + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 x = -2 \frac{d^2 \ln r}{dt^2} x + 8 \left(\frac{d \ln r}{dt} \right)^2 x$$

Подставляя этот результат в (2.4.2), после интегрирования получим

$$\rho \left(\frac{L^2}{4} - x^2 \right) \left[4 \left(\frac{d \ln r}{dt} \right)^2 - \frac{d^2 \ln r}{dt^2} \right] \ll \frac{2\alpha}{r} \quad (2.4.3)$$

Из (2.4.3) следует, что влияние сил инерции наиболее ощутимо в середине нити ($x=0$), и поэтому там нить может утончаться медленнее, чем на краях, становясь неоднородной по длине. Физическое объяснение этого достаточно простое. В середине нити капиллярное давление ускоряет участок нити длиной $L/2$, в то время как на конце нити длина и масса ускоряемой части меньше и нить здесь утончается быстрее. Таким образом, условие пренебрежения инерцией жидкости при утончении нити имеет вид

$$\frac{\rho L^2}{4} \left[4 \left(\frac{d \ln r}{dt} \right)^2 - \frac{d^2 \ln r}{dt^2} \right] \ll \frac{2\alpha}{r} \quad (2.4.4)$$

Если из эксперимента или теории известна кинетика утончения нити $r(t)$, то может быть сделана оценка справедливости приведенного выше неравенства. Для нити, утончающейся по экспоненциальному закону (2.4.1), из (2.4.4) следует

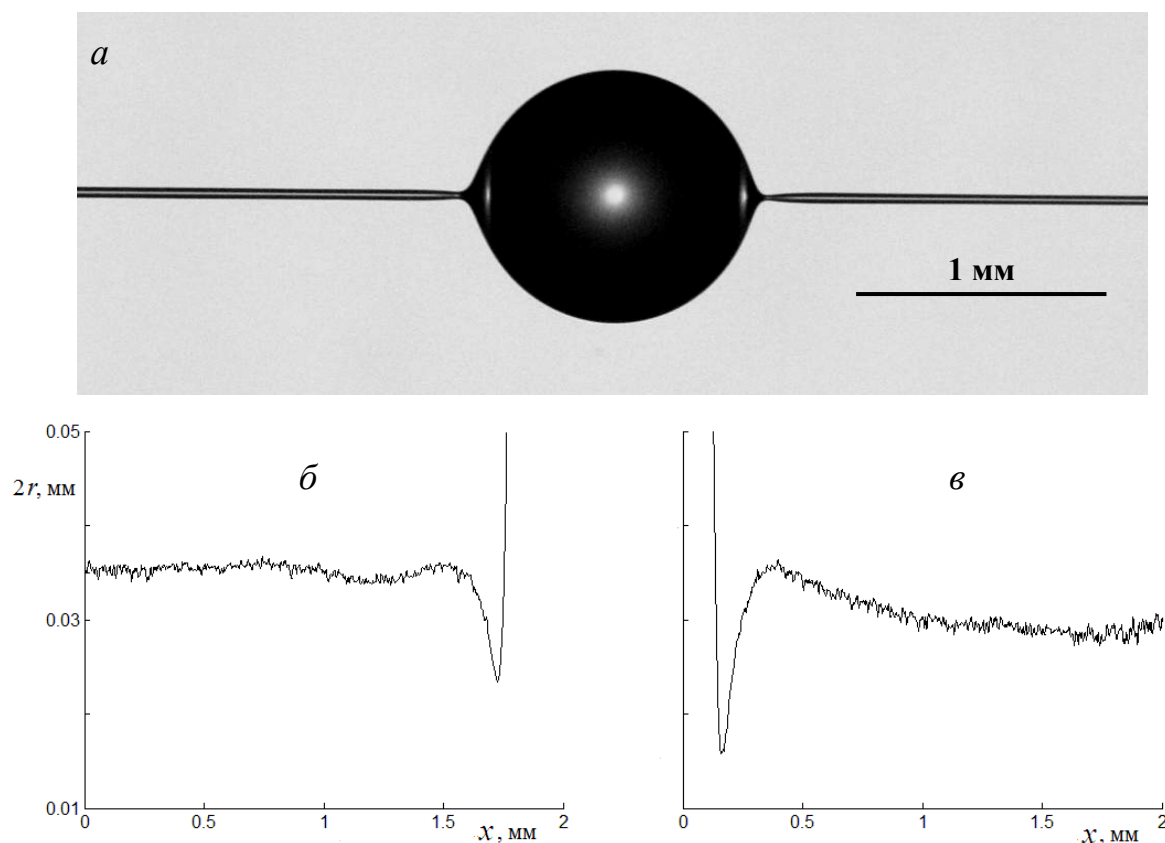
$$\rho v_i^2 \ll 2\alpha/r \quad (2.4.5)$$

где $v_i \equiv v(L/2) = L/3\theta$ – скорость втекания жидкости в каплю. Неравенство (2.4.5) выражает малость динамического напора на краю нити ρv_i^2 по сравнению с удвоенным капиллярным давлением в нити α/r .

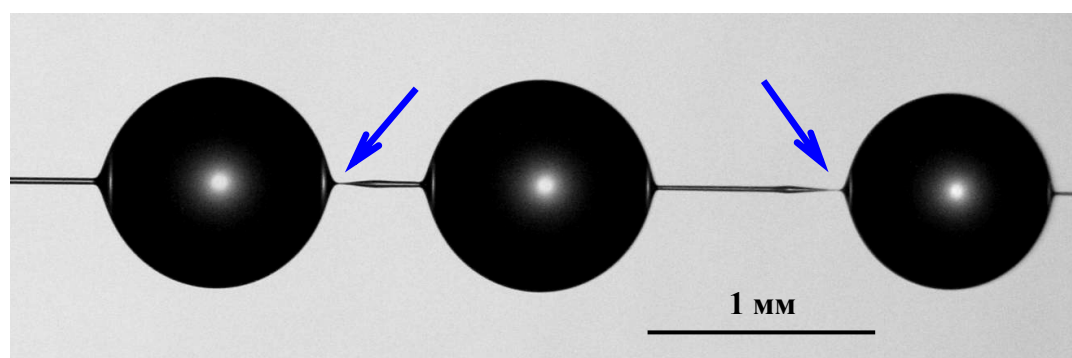
Таким образом, из условия безынерционности течения вытекает однородность нити по длине – каждый элементарный участок нити утончается независимо от соседних. Предполагается, что справедливо и обратное утверждение – однородность по длине указывает на безынерционный характер утончения нити.

Подстановка в (2.4.5) данных $L=1$ мм, $\alpha=62$ мН/м, $\theta=18$ мс, $2r=0.05$ мм для струи ПЭО-0.01% дает $\rho(L/3\theta)^2 = 34.3$ Па, $2\alpha/r=4960$ Па, что свидетельствует о выполнении неравенства (2.4.5). Тем не менее, измеренные профили нитей (фиг. 2.12) показывают, что на фоне сохранения однородности в целом начинает развиваться локальная неоднородность нити. Это указывает на высокую «чувствительность» продольного профиля нити к силам инерции. Появление возмущений на краю нити указывает на начало ее распада. Проявившись еще на начальной стадии утончения нити, неоднородность прогрессирует при дальнейшем утончении нити. Аналогичные картины распада получены и при численном моделировании [Li and Fontelos (2003)]. Локальное сужение на краю нити тормозит течение жидкости вдоль нити, что приводит к появлению каплеобразного возмущения (фиг. 2.13, 2.14). Появление возмущений на краю нити указывает на начало распада нити. Процесс идет быстро, и его трудно уловить одиночными фотографиями. Тем не менее, отдельные кадры показывают (фиг. 2.14), что разрыв нити происходит на ее краях.

Ранее при распаде струи подобные каплеобразные возмущения не наблюдались, и были зарегистрированы только в одиночной нити, формируемой при растяжении капли концентрированного полимерного раствора между двумя дисками [Sattler *et al.* (2008, 2012)].

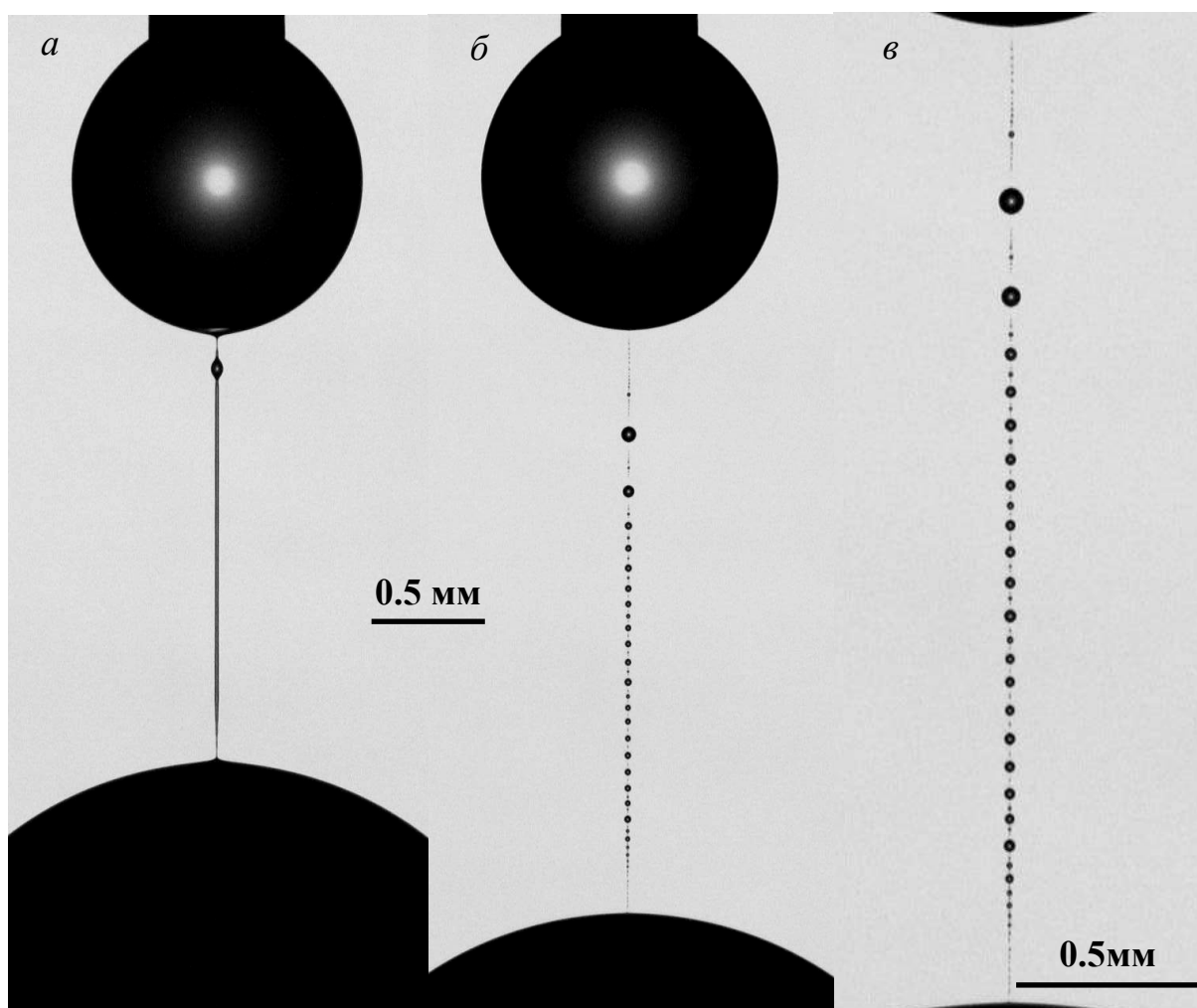


Фиг. 2.13. Осесимметричные возмущения диаметра нити слева и справа от капли (а) и их измеренные профили (б, в). ПЭО-0.03%. Координата x определена с точностью до константы



Фиг. 2.14 . Разрыв (распад) нити вблизи капли. ПЭО-0.03%

Аналогичная картина наблюдается и в случае одиночной нити, примыкающей к висячей капле (фиг. 2.15). На поздней стадии утончения нити происходит перестройка структуры полимерного раствора, вызванная конечной растяжимостью или деструкцией макромолекул [Базилевский и др. (1997, 2001a)], или фазовой сепарацией (осаждением полимера из раствора) [Sattler et al. (2012), Malkin et al. (2014), Семаков и др. (2015)]. Это приводит к ускорению утончения нити и появлению новых (вторичных и далее) структур капель и нитей (фиг. 2.15, в).



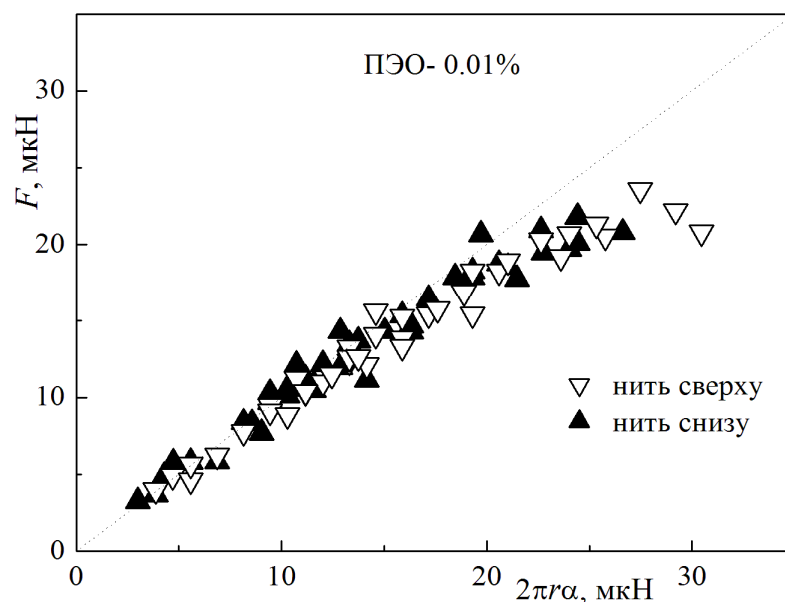
Фиг. 2.15. Распад нити раствора ПЭО-0.3% (а, б). в – увеличенный фрагмент б

3. Сила натяжения нити. Обработка большого числа изображений распада полимерных струй показала, что форма капель хорошо описывается решением уравнения (2.1.2), применимого лишь для статической капли.

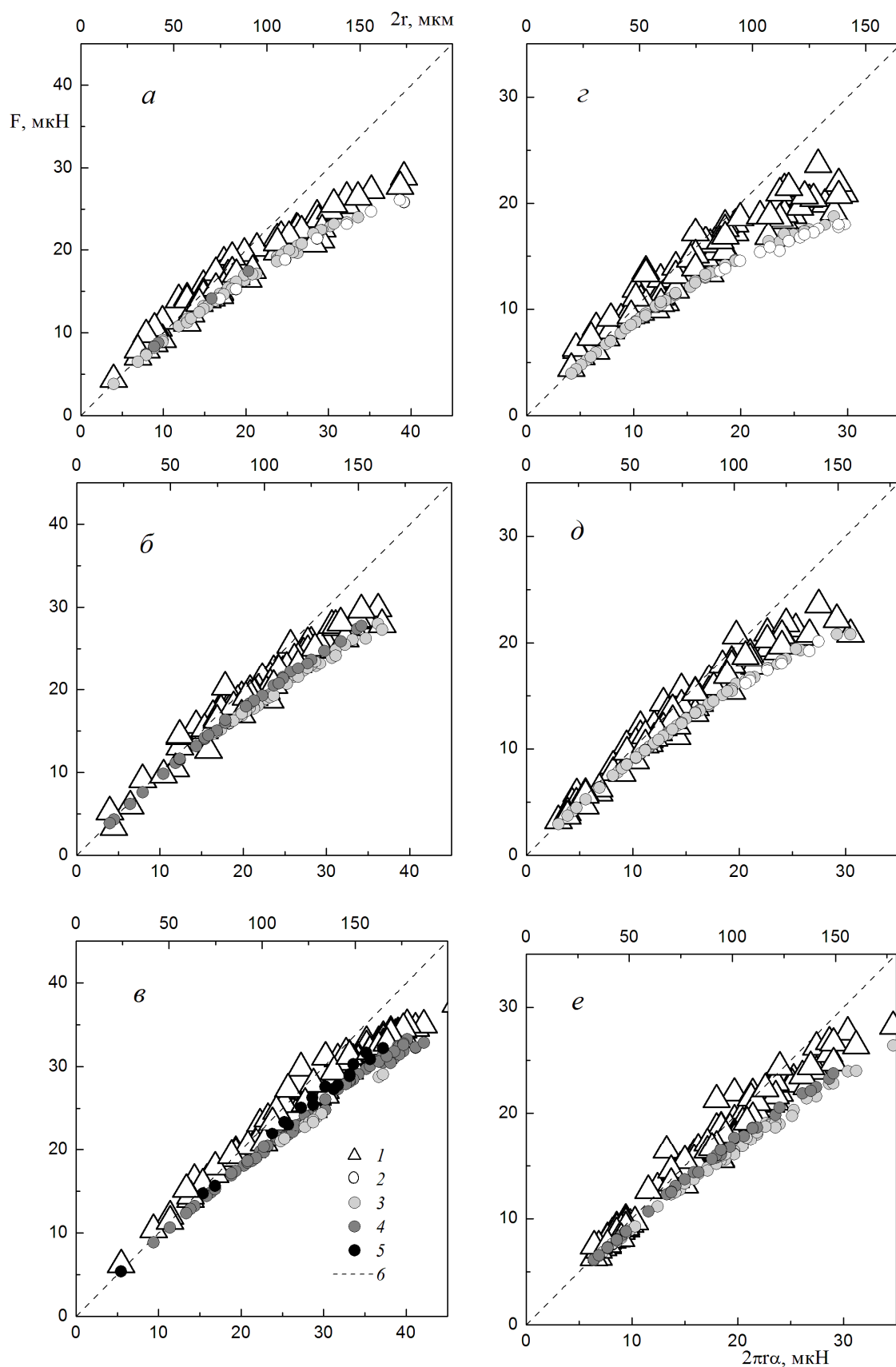
Некоторые отклонения от статического профиля наблюдаются только в области перехода из нити в каплю (на расстоянии 1–2 диаметров нити). Это указывает на то, что движение жидкости в капле не оказывает заметного влияния на ее форму.

Результаты измерения полного растягивающего усилия F от величины $2\pi r\alpha$ для вертикальной струи показаны на фиг. 2.16, 2.17. Графики получены объединением результатов обработки различных капель на мгновенных фотографиях распада струи. За диаметр нити принималось его значение в середине нити. Обрабатывались обе нити, примыкающие к капле. Видимого отличия результатов для нитей, примыкающих к капле сверху и снизу, не наблюдалось (фиг. 2.16). Это показывает отсутствие влияния силы тяжести на форму капель в вертикальной струе.

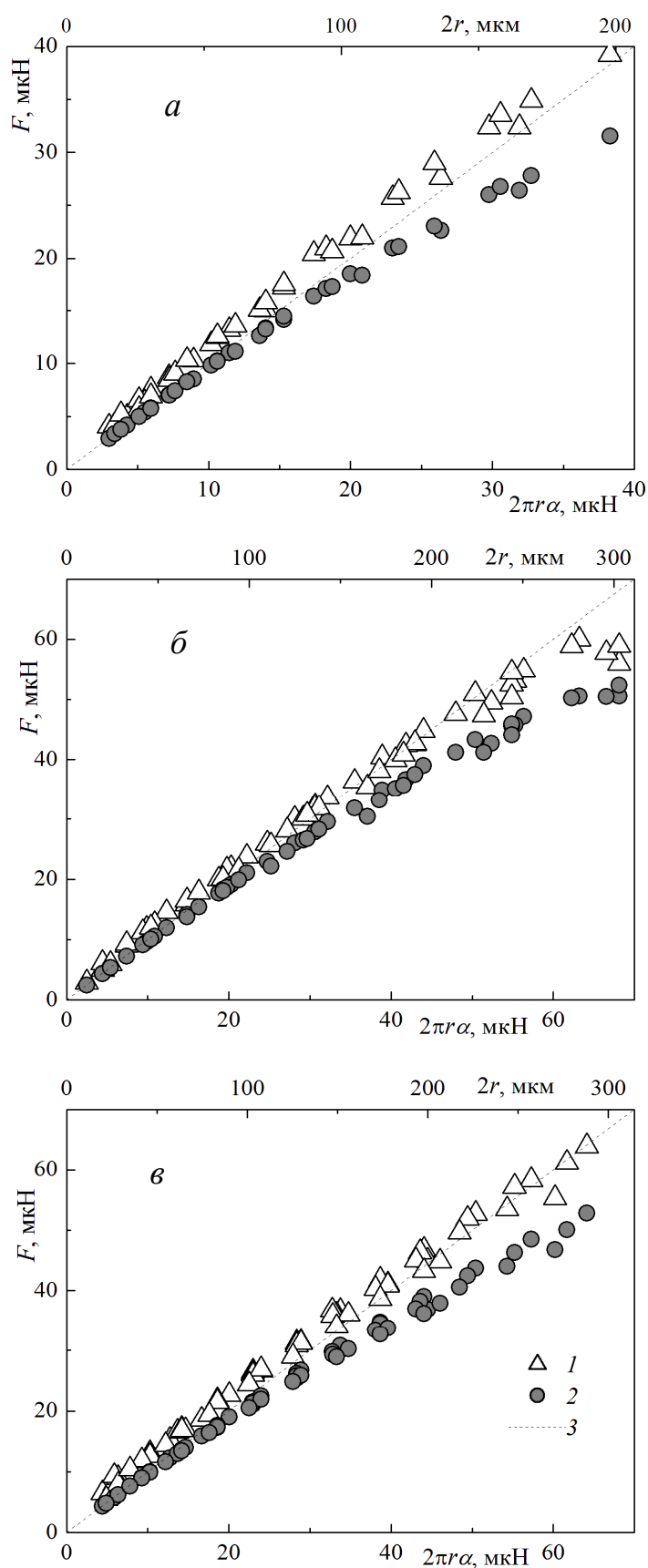
Аналогичные зависимости для нити, примыкающей к висячей капле, приведены на фиг. 2.18.



Фиг. 2.16. Вертикальная струя. Зависимость измеренного растягивающего усилия F от $2\pi r\alpha$ для нитей, примыкающих к капле ПЭО-0.01% с разных сторон



Фиг. 2.17. Вертикальная струя. Зависимости измеренного растягивающего усилия F (1) и теоретической величины $F_{j0}-F_i$ (2–5) от $2\pi r\alpha$ для капель различных диаметров: 2–5 – $2R_0 \leq 0.4$ мм, $0.4 < 2R_0 \leq 0.6$ мм, $0.6 < 2R_0 \leq 0.9$ мм, $2R_0 > 0.9$ мм; 6 – функциональная зависимость $F=2\pi r\alpha$; ПАА – $c=0.003, 0.01, 0.03\%$ (*a*–*c*); ПЭО – $c=0.003, 0.01, 0.03\%$ (*d*–*f*)



Фиг. 2.18. Нить, примыкающая к висючей капле. Зависимость растягивающего усилия F (1) и величины $F_0 - F_i$ (2) от $2\pi r\alpha$; 3 – функциональная зависимость $F=2\pi r\alpha$; ПЭО-1% (*a*), ПАА-0.1% (*б*), ПАА-0.3% (*в*)

На фигурах. 2.17, 2.18 измеренное значение F сравнивается с гипотетической величиной силы, которая есть разность $F_{j0} - F_i$. Здесь F_{j0} – сила натяжения нити, рассчитанная по экспериментальным данным в рамках предположения об отсутствии эффектов перетекания жидкости из нити в каплю, а F_i – реактивная сила, возникающая при втекании жидкости в каплю.

При отсутствии эффектов перетекания и гравитации осевое напряжение в нити струи σ_x равно постоянному капиллярному давлению в капле P_d с обратным знаком $\sigma_x = -P_d$, а сила натяжения равна $F_{j0} = -P_d \pi r^2 + 2\pi r \alpha$. Используя $P_d = P_0 = K\alpha/R_0$, получим $F_{j0} = (2\pi r \alpha) \times (1 - Kr/2R_0)$.

В висячей капле капиллярное давление внутри капли P_d изменяется по вертикали. В этом случае $\sigma_x = -P_d(z_f)$, где $P_d(z_f)$ – капиллярное давление в точке перехода капля/нить. Тогда имеем $F_{j0} = -P_d(z_f) \pi r^2 + 2\pi r \alpha$. Так как $P_d(z_f) = P_0 + \rho g z_f = K\alpha/R_0 + \rho g z_f$, то $F_{j0} = (2\pi r \alpha) \times (1 - Kr/2R_0 + \rho g z_f / 2\alpha)$. Отметим, что для параметров эксперимента $R_0 \sim 0.5$ мм, $\alpha \sim 0.07$ Н/м, $\rho = 1000$ кг/м³, $g = 9.8$ м/с², $K \sim 2$, $z_f \approx R_0$, отношение слагаемых $\rho g z_f / 2\alpha$ и $Kr/2R_0$ равно $\rho g R_0^2 / K\alpha = 0.017$. Таким образом, при расчетах величины F_{j0} для нити, примыкающей к висячей капле, влиянием гравитации можно пренебречь.

Реактивная сила F_i направлена от нити к капле и равна $F_i = \pi r^2 \rho v_i^2$, где v_i – скорость втекания. Для нити длиной L , утончающейся по экспоненциальному закону (2.4.1), скорость втекания постоянна и составляет $v_i = L d \ln r / dt = L / 3\theta$. Средняя длина нитей между каплями струи ~ 1 мм и ~ 2 мм для нити, примыкающей к висячей капле. С учетом представленных в таблице 2.2 значений θ , получим оценки величины скорости втекания и реактивной силы F_i (для нити диаметром 0.1 мм) – таб. 2.3. Видно, что реактивная сила может оказывать заметное влияние только при утончении нитей растворов концентрации 0.003%.

Таблица 2.3

Полимер	Концентрация, %	v_i , мм/с	F_i , мкН ($2r=0.1$ мм)
ПЭО	0.003	490	1.884
ПЭО	0.01	185	0.268
ПЭО	0.03	68.3	0.0366
ПЭО	1	8.88	0.000619
ПАА	0.003	213	0.356
ПАА	0.01	51.7	0.0209
ПАА	0.03	19.8	0.00307
ПАА	0.1	5.33	0.000223
ПАА	0.3	2.75	0.0000593

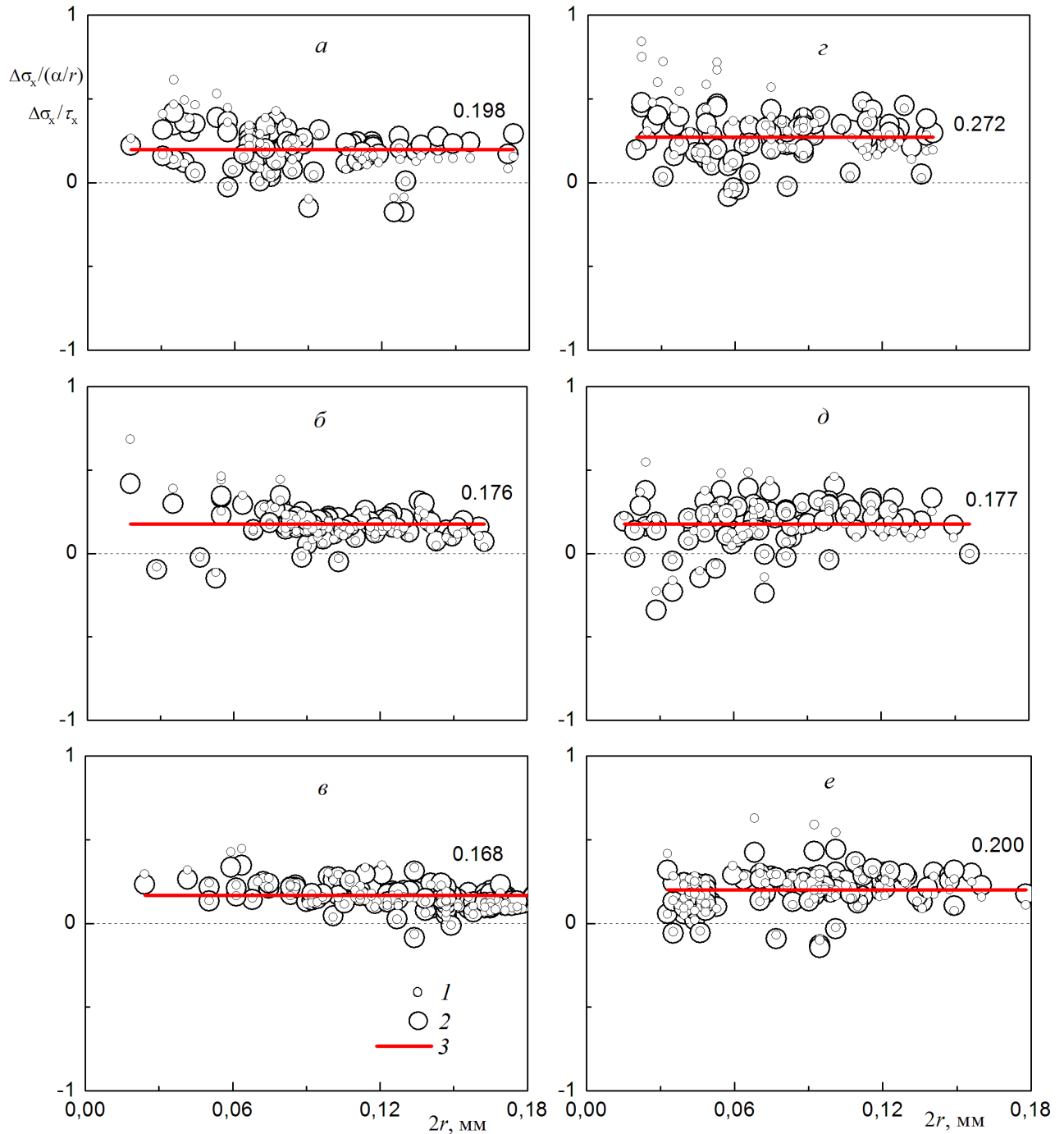
Зависимость величины $F_{j0}-F_i$ от $2\pi r\alpha$, полученная теоретически с учётом влияния капиллярного давления в капле и реактивной силы, но без учёта возможных эффектов перетекания жидкости из нити в каплю, показана на фиг. 2.17 для четырёх диапазонов диаметров измеренных капель: $2R_0 \leq 0.4$ мм, $0.4 < 2R_0 \leq 0.6$ мм, $0.6 < 2R_0 \leq 0.9$ мм, $2R_0 > 0.9$ мм.

Данные демонстрируют небольшое, но регулярное различие между результатами измерений и теоретическими предсказаниями на основе простых гипотез. Предполагается, что расхождение связано с игнорированием процесса перетекания жидкости из нити в каплю.

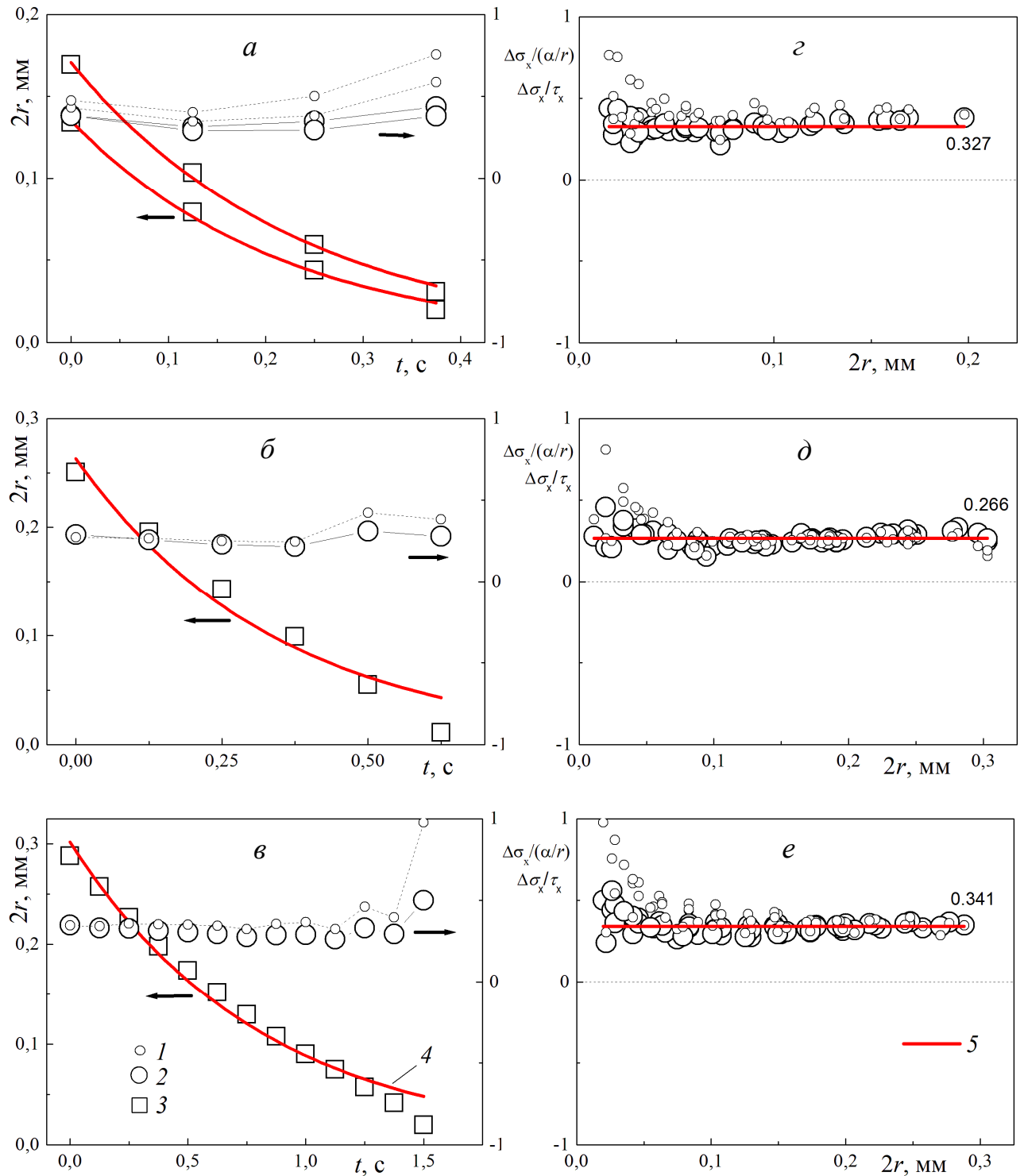
4. Упругие напряжения в нити. Данные на фигурах 2.17, 2.18 позволяют вычислить осевое напряжение в нити $\sigma_x = (F - 2\pi r\alpha + F_i) / \pi r^2$ за пределами предположения о незначительности краевых эффектов $\sigma_x \equiv \Delta\sigma_x - P_d$, где $\Delta\sigma_x = (F - (F_{j0} - F_i)) / \pi r^2$ – вклад в осевое напряжение краевых эффектов. Если $\Delta\sigma_x > 0$, то дополнительное краевое напряжение тянет жидкость из нити в каплю, в противном случае оно препятствует втеканию в каплю.

На фигурах 2.19, 2.20 представлены зависимости величин $\Delta\sigma_x / (\alpha/r)$ и $\Delta\sigma_x / \tau_x$ от диаметра нити, которые показывают уровень эффекта перетекания жидкости из нити в каплю относительно капиллярного давления $p_c = \alpha/r$ и

избыточного осевого напряжения в нити $\tau_x = \sigma_x + \alpha/r = \Delta\sigma_x - P_d + \alpha/r$. Отсутствие краевого эффекта означает $\Delta\sigma_x/(\alpha/r) = \Delta\sigma_x/\tau_x = 0$. При максимальном краевом эффекте: $\Delta\sigma_x/\tau_x = 0.5$ (см. раздел 5), $\Delta\sigma_x/(\alpha/r) = 1 - P_d(z_f)/(\alpha/r)$. Для тонких нитей ($\alpha/r \gg P_d$): $\Delta\sigma_x/(\alpha/r) \cong 1$.



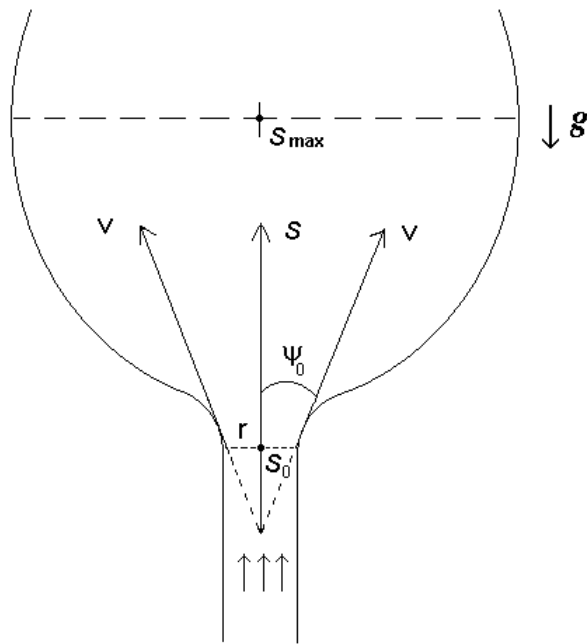
Фиг. 2.19. Вертикальная струя. Зависимости $\Delta\sigma_x/(\alpha/r)$ (1) и $\Delta\sigma_x/\tau_x$ (2) от диаметра нити: ПАА – $c=0.003, 0.01, 0.03\%$ (а–в); ПЭО – $c=0.003, 0.01, 0.03\%$ (г–е); 3 – аппроксимация зависимости $\Delta\sigma_x/\tau_x$ постоянной величиной; значение параметра аппроксимации показано на графиках



Фиг. 2.20. Нить, примыкающая к висючей капле. Примеры зависимостей $\Delta\sigma_x/(\alpha/r)$ (1), $\Delta\sigma_x/\tau_x$ (2), $2r$ (3) от времени: *a–в* – ПЭО-1%; ПАА-0.1%; ПАА-0.3%; 4 – аппроксимация экспериментальной зависимости $2r(t)$ экспоненциальной функцией $r=r_0\exp(-t/30)$. Суперпозиция зависимостей $\Delta\sigma_x/(\alpha/r)$ и $\Delta\sigma_x/\tau_x$ от диаметра нити: *г–е* – ПЭО-1%, ПАА-0.1%, ПАА-0.3%; 5 – аппроксимация зависимости $\Delta\sigma_x/\tau_x$ постоянной величиной; значение параметра аппроксимации показано на графиках

Из фиг. 2.19 и 2.20 следует, что краевой эффект для всех исследуемых жидкостей существенен и в первом приближении не зависит от диаметра нити и концентрации полимера в растворе. На фиг. 2.20 средние значения $\Delta\sigma_x/\tau_x$ и стандартные отклонения (в скобках) для растворов ПЭО-1%, ПАА-0.1% и ПАА-0.3% составляют 0.327 (0.047), 0.266 (0.048), 0.341(0.053), а средняя величина $\Delta\sigma_x/\tau_x$ для всех измерений равна 0.311. Среднее значение $\Delta\sigma_x/\tau_x$ для растворов концентрации 0.003–0.03% равно 0.198 (0.038). Баланс между внутренними и внешними напряжениями в нити принимает вид: $0.198\tau_x - P_c = \tau_x - \alpha/r$ для 0.003–0.03% и $0.311\tau_x - P_c = \tau_x - \alpha/r$ для 0.1–1%. Отсюда для осевой компоненты тензора избыточных напряжений соответственно имеем $\tau_x = 1.25(\alpha/r - P_d)$ и $\tau_x = 1.45(\alpha/r - P_d)$. Таким образом, при изменении концентрации полимера на несколько порядков (от 0.003 до 1%) величина краевого эффекта возрастает не более чем на 50%. Ранее предполагалось, что $\tau_x = \alpha/r - P_d$ [Базилевский и др. (1981а-в), Schuëmmer and Tebel (1983), Базилевский и др. (2001а), Entov and Hinch (1997)]. Заметим, что учёт краевого эффекта не изменяет экспоненциальный закон утончения нити (см. (5.2.9) в Главе 4). В тоже время в 1.25–1.45 раза увеличивается значение элонгационной вязкости жидкости $\eta_{el} = (\tau_x - \tau_y)/E_x$ ($E_x = -2d\ln r/dt$), определяемой из эксперимента с утончающейся нитью.

5. Течение в капле. В безынерционном приближении (при выполнении условия (2.4.5)) и в пренебрежении влиянием гидростатического давления в нити (для случая одиночной вертикальной нити) продольная компонента тензора напряжений σ_x постоянна вдоль оси нити и определяется только процессами перетекания жидкости из нити в примыкающие макрообъемы (капли).



Фиг. 2.21. Схема течения жидкости из нити в каплю

Следуя подходу [Рожков (1983)], рассмотрим движение жидкости вблизи оси симметрии капли (фиг. 2.21), где жидкость испытывает одноосное сжатие, а напряжения в ней релаксируют. Пренебрежем эффектами сдвиговой вязкости, но учтем эффекты ориентационной упругости и действие массовых сил. Тогда уравнение движения, записанное для оси симметрии капли, имеет вид:

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial s} \right) = \frac{\partial}{\partial s} (\tau - p) - \frac{\tau}{v} \frac{\partial v}{\partial s} \quad (2.4.6)$$

где s – продольная координата, v – скорость на оси капли, τ – осевая компонента тензора избыточных напряжений внутри капли. Величины v , τ полагаются постоянными по сечению потока.

Уравнение (2.4.6) соответствует уравнению А.Ю. Ишлинского для процесса волочения материала [Ишлинский (1943)] и использовалось для описания движения упругих жидкостей в каналах переменного сечения [Ентов и др. (1985), Ентов и Рожков (1985), Ентов и Костенбойм (1987), Рожков (2003)].

В безынерционном приближении интегрирование (2.4.6) от s_0 до $s_{\max}$ дает значение полного осевого напряжения в нити

$$\begin{aligned}
\sigma_x &\equiv (\tau - p)_{s=s_0} = (\tau - p)_{s=s_{\max}} - \int_{s_0}^{s_{\max}} \frac{\tau}{v} \frac{\partial v}{\partial s} ds - \rho g(s_{\max} - s_0) = \\
&= -P(s_{\max}) - \rho g(s_{\max} - s_0) - \int_{s_0}^{s_{\max}} \frac{\tau}{v} \frac{\partial v}{\partial s} ds = \\
&= -P(s_0) - \int_{s_0}^{s_{\max}} \frac{\tau}{v} \frac{\partial v}{\partial s} ds
\end{aligned} \tag{2.4.7}$$

Для оценки интеграла (2.4.7) примем радиальный характер течения на оси капли

$$v = \frac{Q}{s^2}, \quad v_\psi = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial s} = -\frac{2Q}{s^3}, \quad Q = \frac{q}{2\pi(1 - \cos \psi_0)} \tag{2.4.8}$$

где $q = \pi r^2 v_i$ – объемный расход втекающей жидкости, v_i – скорость на краю нити ($v_i = L/3\theta$ при экспоненциальном утончении (2.4.1)), r – радиус нити, ψ_0 – половина угла при вершине конуса (фиг. 2.21).

Для описания реологии при течении в макрообъеме воспользуемся реологическим соотношением Олдройд-Б [Базилевский и др. (2001a)]

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial t} + v \frac{\partial \tau}{\partial s} \right) = 2\tau \frac{\partial v}{\partial s} - \frac{\tau}{\theta_1} \tag{2.4.9}$$

где θ_1 – время релаксации напряжений в макрообъеме, которое может отличаться от времени релаксации при растяжении в нити θ .

Предположим далее, что напряжения начинают релаксировать в точке, где радиус конической струи равен радиусу нити: $s_0 = r/\sin \psi_0 \cong r/\psi_0$. Считаем течение внутри капли квазистационарным. Условие стационарности выполняется, когда время движения жидкой частицы внутри капли R_0/v_i много меньше характерного времени утончения нити $3\theta = L/v_i$, т.е. когда радиус капли много меньше длины нити: $R_0 \ll L$.

Подставляя кинематические соотношения (2.4.8) в (2.4.9), имеем дифференциальное уравнение

$$\frac{d \ln \tau}{ds} = -\frac{4}{s} - \frac{s^2}{\theta_1 Q}, \quad \tau(s_0) = \tau_x$$

Интегрируя и учитывая, что $Q \cong r^2 v_i / \psi_0^2$ при малых ψ_0 , получим распределение напряжений в капле

$$\tau = \tau_x \xi^{-4} e^{A(1-\xi^3)}, \quad \xi = \frac{s}{s_0}, \quad A = \frac{r}{3v_i \theta_1 \psi_0} = \frac{r}{\psi_0 L} \frac{\theta}{\theta_1}$$

Подстановка этого решения в (2.4.7) с учетом $P_d(s_0) = P_d(z_f)$ дает для случая $s_{\max} \gg s_0$

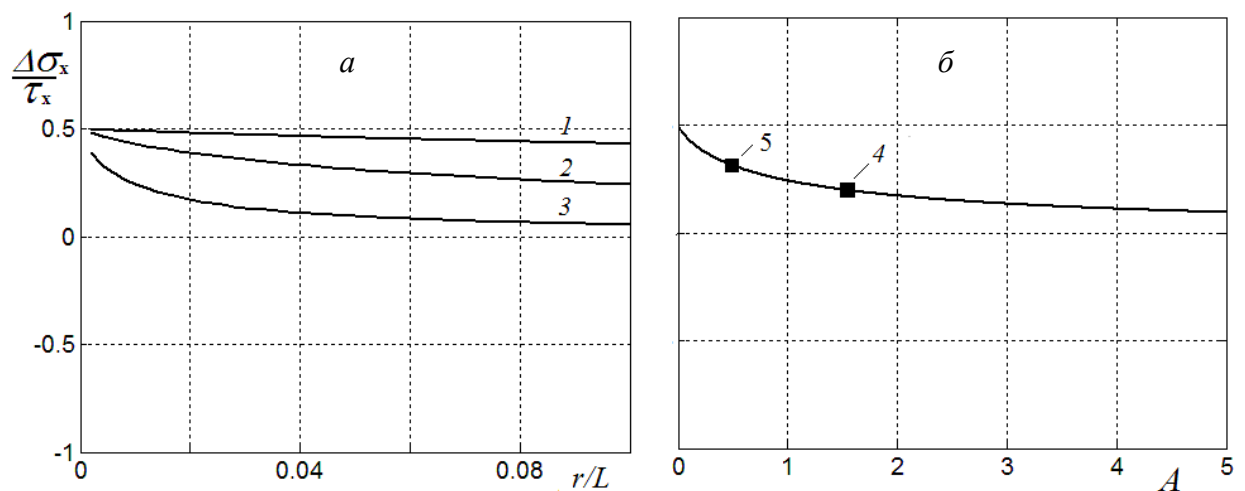
$$\sigma_x = -P_d(z_f) + 2\tau_x \int_1^\infty \frac{e^{A(1-\xi^3)}}{\xi^5} d\xi, \quad (2.4.10)$$

Учет эффекта вязких сил при втекании в каплю приведет к добавлению в (2.4.10) члена порядка $\sigma_{x\eta} \sim -\eta v_i / r$. Сравнивая его с $P_d \approx 2\alpha / R_0$, получим $|\sigma_{x\eta} / P_d| \approx \eta v_i R_0 / (2\alpha r)$. Полагая для раствора ПЭО-1% $\eta = 0.2$ Па·с, $\alpha = 0.061$ Н/м, $R_0 = 0.5$ мм, $r = 0.05$ мм, $v_i = 8.8$ мм/с, получим $|\sigma_{x\eta} / P_d| = 0.14$. Поэтому пренебрежение вязкими силами в уравнении (2.4.6) можно считать вполне оправданным.

Таким образом, краевой эффект определяется интегралом $\Delta\sigma_x / \tau_x = 2 \int_1^\infty \frac{e^{A(1-\xi^3)}}{\xi^5} d\xi$. Эффект максимален в случае упругого поведения жидкости ($\theta_1 = \infty$) при втекании в каплю $A = \psi_0^{-1}(\theta / \theta_1) \times (r/L) \rightarrow 0$ и составляет $\Delta\sigma_x / \tau_x = 0.5$. Минимальный эффект, $\Delta\sigma_x / \tau_x = 0$, наблюдается при мгновенной ($\theta_1 = 0$) релаксации напряжений внутри капли $A = \psi_0^{-1}(\theta / \theta_1) \times (r/L) \rightarrow \infty$.

Характер показанной на фиг. 2.22, а зависимости $\Delta\sigma_x / \tau_x$ от r/L близок (если считать длину нити L постоянной) наблюдаемой в эксперименте (фиг. 2.19, 2.20). Результат вычислений для различных значений параметра A приведен на фиг. 2. 22, б. Полученная в эксперименте средняя величина $\Delta\sigma_x / \tau_x$ составляет 0.198 для $c = 0.003$ –0.03% и 0.311 для 0.1–1%, чему соответствуют значения $A \approx 1.55$ и $A \approx 0.50$, соответственно. В эксперименте отношение радиуса нити к ее длине r/L изменяется в интервале 0.01–0.1. Примем $\psi_0 \approx 1$, т.е. почти максимально возможный (115 град) угол радиального течения в нити. Тогда, чтобы описать экспериментальные

результаты для вертикальной струи, надо принять $\theta/\theta_1=15.5-155$, а для нити, примыкающей к висячей капле, $\theta/\theta_1=5-50$, т.е. время релаксации напряжений при сжимающем течении в капле во много раз меньше времени релаксации при растяжении в нити. О быстрой релаксации напряжений в капле также свидетельствует тот факт, что ее форма вдоль всей своей длины (вплоть до области перехода в нить) хорошо аппроксимируется решением уравнения (2.1.2), описывающим форму статической капли.



Фиг. 2.22. Краевой эффект перетекания в зависимости от отношения радиуса нити к ее длине (а) при $\psi_0=1$, $\theta/\theta_1=1, 10, 100$ (1-3) и от безразмерного параметра $A=(r/L) \times (\theta/\theta_1) \times (1/\psi_0)$ (б), 4 – значение $A=1.55$ для $\Delta\sigma_x/\tau_x = 0.198$, 5 – значение $A=0.50$ для $\Delta\sigma_x/\tau_x = 0.311$

Утверждение о том, что напряжения в капле мгновенно релаксируют при втекании жидкости в каплю, и поэтому в нити $\sigma_x = -P_d$ ($\ll p_c$) [Базилевский и др. (1981а-в, 2001б), *Schummer and Tebel* (1983), *Entov and Hinch* (1997)] постулировались ранее только как гипотеза. В настоящей работе получены экспериментальные данные для обоснованного использования данного приближения. Физические причины такого поведения полимерного раствора пока неясны, и их объяснение выходит за рамки работы.

Полученные результаты позволяют по-новому взглянуть на реологическое поведение полимерных растворов в элонгационных течениях. В частности отметим, что имеющиеся в литературе расчеты распада

полимерных струй, использующие реологические модели с одним временем релаксации, не соответствуют реальному процессу распада струи. Более того, можно утверждать, что расчет любых элонгационных течений, включающих в себя переход от деформации растяжения к деформации сжатия (например, движение жидкости через каналы переменного сечения), должен учитывать изменение реологического поведения жидкости при смене типа деформации.

Заключение

Созданная методика анализа форм капиллярного распада струй и мостиков полимерных растворов позволила измерить силу натяжения нитей, возникающих на поздней стадии распада струи или одиночного мостика. Удалось определить величину напряжений, действующих в нити, и количественно оценить величину краевого эффекта перетекания жидкости из нити в каплю. Эффект проявляется в упругом подтягивании нити, что приводит к дополнительному росту напряжений. Величина эффекта оказалась значительной для исследованных полимерных растворов и это обстоятельство необходимо учитывать при использовании распада струи или мостика в качестве метода тестирования реологии жидкости при растяжении. В тоже время, разработанный алгоритм анализа форм распада струи или мостика позволяет извлекать из последовательности фотографий или видеозаписи их распада всю необходимую информацию о внутренних напряжениях в жидкости без принятия каких либо гипотез о краевом эффекте. Это открывает новые возможности данного реологического метода.

Теоретический анализ полученных экспериментальных данных позволил сделать вывод о различном реологическом поведении исследованных полимерных жидкостей при их течении в нити и в примыкающей капле, что проявляется в уменьшении времени релаксации жидкости при ее втекании в каплю, по сравнению со временем релаксации при растяжении в утончающейся нити. Это указывает на неизвестные ранее особенности реологического поведения полимерных жидкостей.

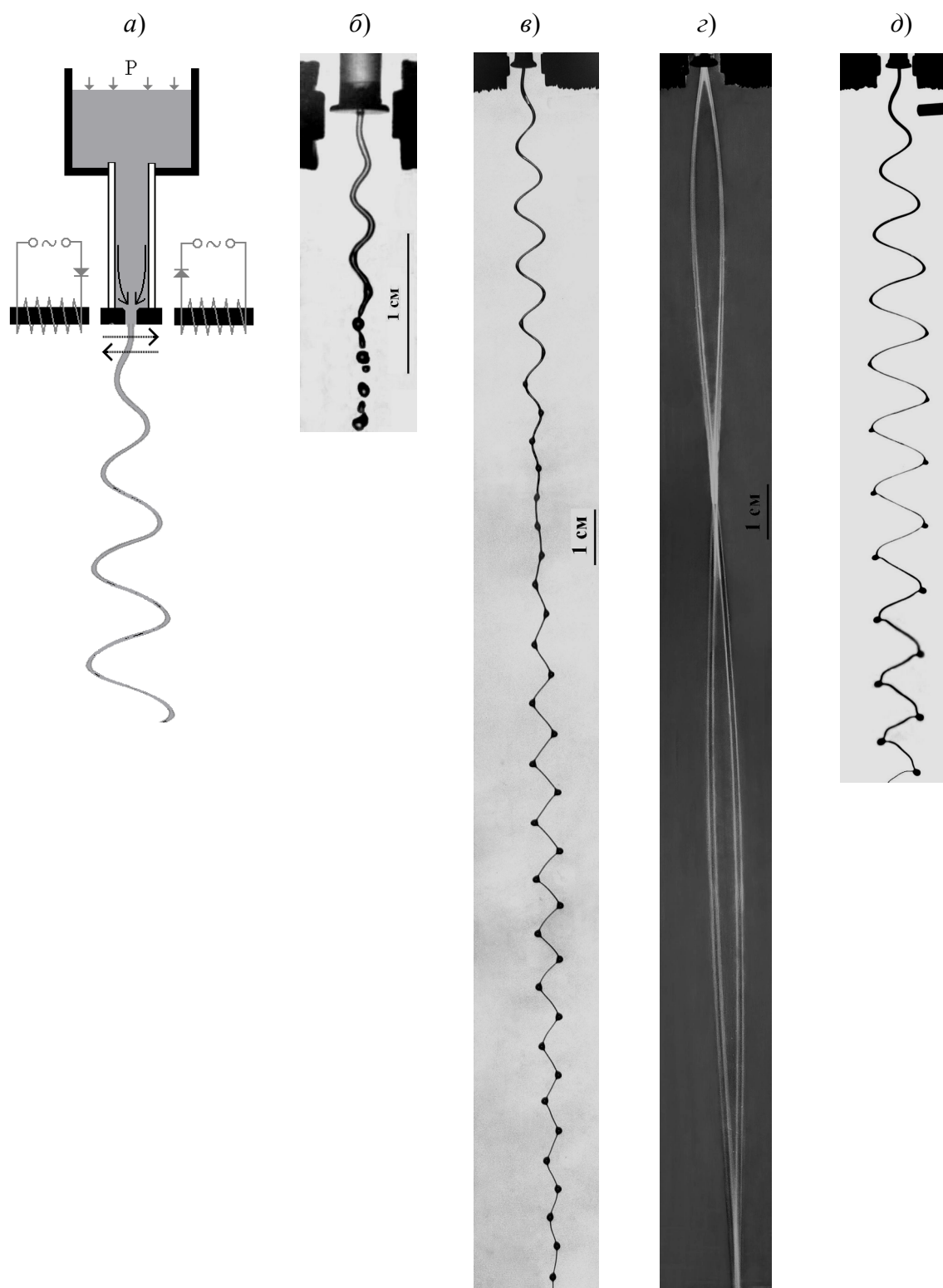
ГЛАВА 3. ДИНАМИКА И РАСПАД ЗИГЗАГООБРАЗНОЙ СТРУИ

Предмет данной главы – один из необычных вариантов течения жидкости, а именно, непрерывная зигзагообразная струя. Такая струя наблюдается на заключительной стадии распада капиллярной струи полимерного раствора, когда сопло, из которого вытекала струя, вынужденно колеблется в поперечном направлении (фиг. 3.1, *a*). Под действием колебаний сопла ось струи подвергается изгибным деформациям. При распаде изгибной струи гребни волн трансформируются в капли, а мостики между ними – в однородные утончающиеся нити. Нити не позволяют каплям разлетаться в разные стороны, а вынуждают их двигаться по криволинейным траекториям (фиг. 3.1). Ранее сообщалось об изгибных колебаниях лишь однородных по длине струй [Ентов и Ярин (1988), Yarin (1993), Goren and Gavis (1961), Middleman and Gavis (1965), Базилевский и др. (1985a), Entov and Yarin (1984)].

Одновременно с необычностью формы зигзагообразная струя является источником интенсивного деформирования жидкости. Действительно, однородное утончение нити – есть в то же время одноосное растяжение жидкости. Возникающие при такой деформации внутренние напряжения влияют на движение всей структуры и поэтому могут быть оценены путем анализа формы струи.

Цель данной части работы – выявление механизмов, ответственных за формирование обнаруженной нелинейной структуры, и создание на ее основе метода испытаний упруговязких жидкостей в режиме интенсивного растяжения.

Материалы главы отражены в публикациях: [Базилевский (1984), Базилевский и др. (1981a, 1985a), Bazilevsky et al. (1990b), Базилевский и Рожков (2006, 2011, 2012), Bazilevsky and Rozhkov (2002), Bazilevsky et al. (2002)].



Фиг. 3.1. Схема эксперимента (а) и фотографии зигзагообразных струй: б – струя воды, частота колебаний капилляра $f=685.7$ Гц, скорость истечения $v=3.18$ м/с, диаметр струи $d=0.5$ мм; в – струя 0.01%-го водного раствора ПЗО, $f=802.2$ Гц, $v=8.22$ м/с; г – та же струя, сфотографированная с экспозицией 1/30 с; д – большая амплитуда колебаний сопла

3.1. Эксперимент

Эксперименты проводились с водным раствором полиэтиленоксида марки WSR-30I концентрации 0.01%. Использовалась следующая процедура приготовления раствора. Предварительно готовился концентрированный (концентрация $c=1\%$) раствор путем достаточно длительного (1–2 недели) растворения порошка полимера в дистиллированной воде. Непосредственно перед экспериментом этот раствор быстро (приблизительно за 60 мин) разбавлялся до нужной концентрации ($c=0.01\%$). В экспериментах раствор использовался однократно и в течение одного часа после приготовления. Последние условия необходимы для того, чтобы уменьшить влияние механической и временной нестабильности, свойственной разбавленным полимерным растворам [Базилевский (1987), Базилевский и др. (1987б)].

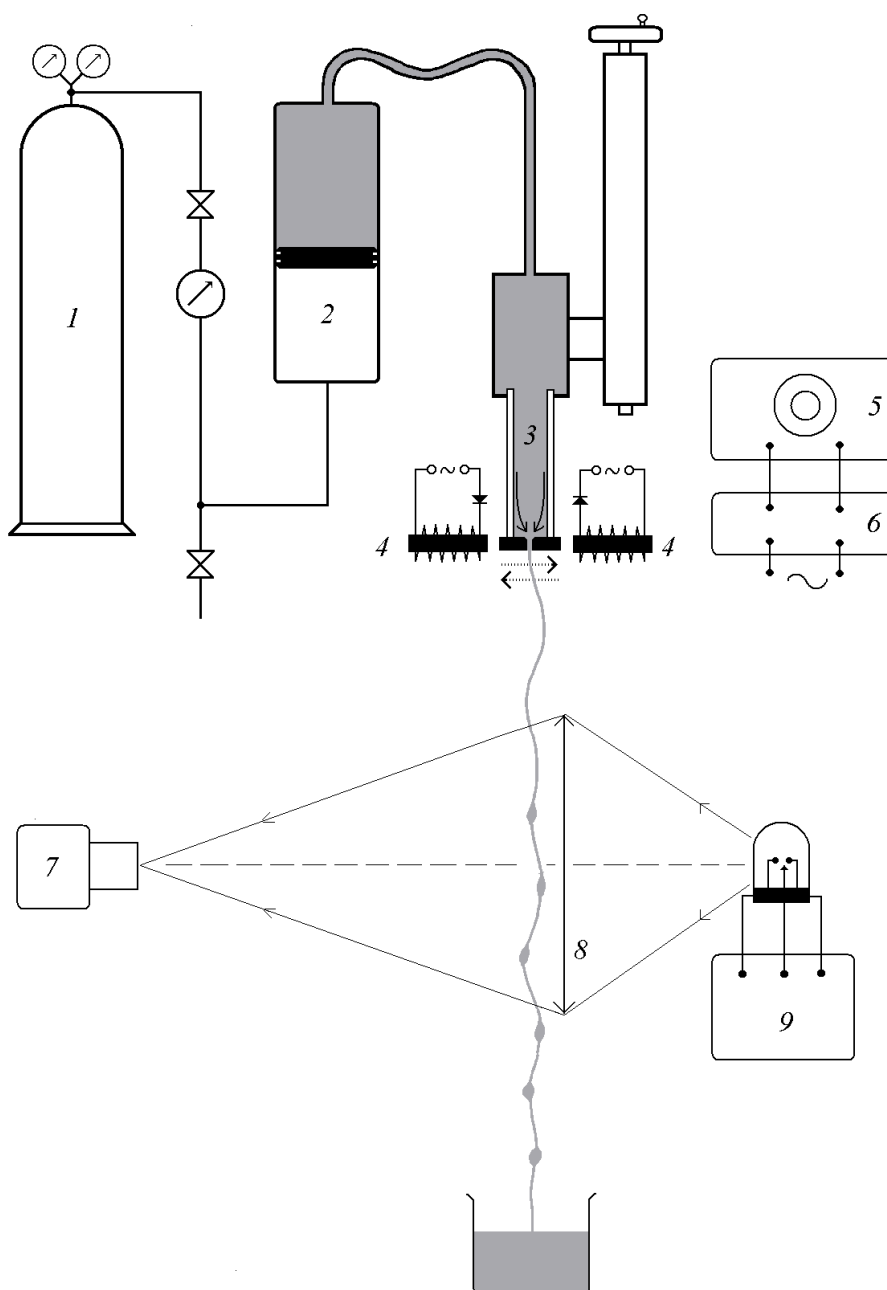
Измерения вязкости на вискозиметре Реотест-2 с коаксиальными цилиндрами показали, что сдвиговая вязкость полимерного раствора при скоростях сдвига, характерных для исследуемого процесса ($>10^3 \text{ с}^{-1}$), практически не отличается от вязкости чистой воды (1 мПа·с). Поверхностное натяжение $\alpha=0.066 \text{ Н/м}$ также близко к значению для чистой воды.

Схема экспериментальной установки показана на фиг. 3.2. Под действием давления сжатого воздуха струя вытекала вертикально вниз со скоростью $U=1\text{--}10 \text{ м/с}$ через цилиндрическое стальное сопло с внутренним диаметром 0.5 мм и длиной 1.5 мм. Сопло сделано из магнитомягкой стали. Короткая длина сопла выбрана для того, чтобы исключить наличие в вытекающей струе параболического профиля скорости и возможных эффектов его релаксации. Сопло закреплялось на конце упругой пластмассовой трубки с внутренним диаметром 2.5 мм. Вся конструкция помещалась в зазор между полюсами двух электромагнитов. Так как находящееся в зазоре между электромагнитами стальное сопло могло лишь притягиваться к электромагниту, цепь питания содержала диоды, для

включения каждого из электромагнитов только на соответствующий полупериод колебаний питающего напряжения. Для получения необходимой амплитуды колебаний использовался режим резонанса, частоту которого можно регулировать, меняя длину трубки. Подавая на электромагниты электрическое напряжение частотой 500–1500 Гц, удавалось вызвать поперечные колебания выходного сопла, которые передавались струе и распространялись вдоль ее длины. Слишком большая амплитуда колебаний сопла приводила к искривлению оси нитей (фиг. 3.1, д).

Для фоторегистрации распада струи использовались три вида освещения: (1) стробоскопическое для визуального наблюдения и контроля; (2) одиночная импульсная подсветка длительностью не более 3 мкс для фотографирования мгновенной формы струи (фиг. 3.1, в); (3) непрерывное освещение, позволяющее при выдержке $\Delta t \approx 1/30$ с зафиксировать непрерывную траекторию полета капли (фиг. 3.1, г). При этом для получения равномерного освещения большого участка струи (до 200 мм) и максимального использования световой энергии импульсной лампы световой поток фокусировался на объективе фотокамеры при помощи линзы Френеля диаметром 300 мм. Указанное значение времени экспозиции ($\Delta t \approx 1/30$ с) и интенсивность освещения подбирались опытным путем, но с учетом следующих соображений. В области малых экспозиций ($\Delta t < L/v$, L – длина струи) нельзя получить на негативе непрерывный «след» огибающей $A(x)$. При больших временах экспозиций некоторая нестабильность волновой картины приведет к снижению четкости (размытию) изображения. Поэтому оптимальное значение лежит в интервале $\Delta t \sim (1-3)L/v$.

В экспериментах использовалась широкоформатная пленочная зеркальная фотокамера Салют-С с размером кадра 60×60 мм.



Фиг. 3.2. Схема экспериментальной установки для исследования распада колеблющихся струй: 1 – баллон сжатого воздуха, 2 – гидрогазовый цилиндр, 3 – пластмассовая трубка с металлическим выходным соплом, 4 – электромагниты, 5 – звуковой генератор, 6 – усилитель низкой частоты, 7 – фотоаппарат, 8 – линза Френеля, 9 – импульсная лампа подсветки с блоком питания и управления

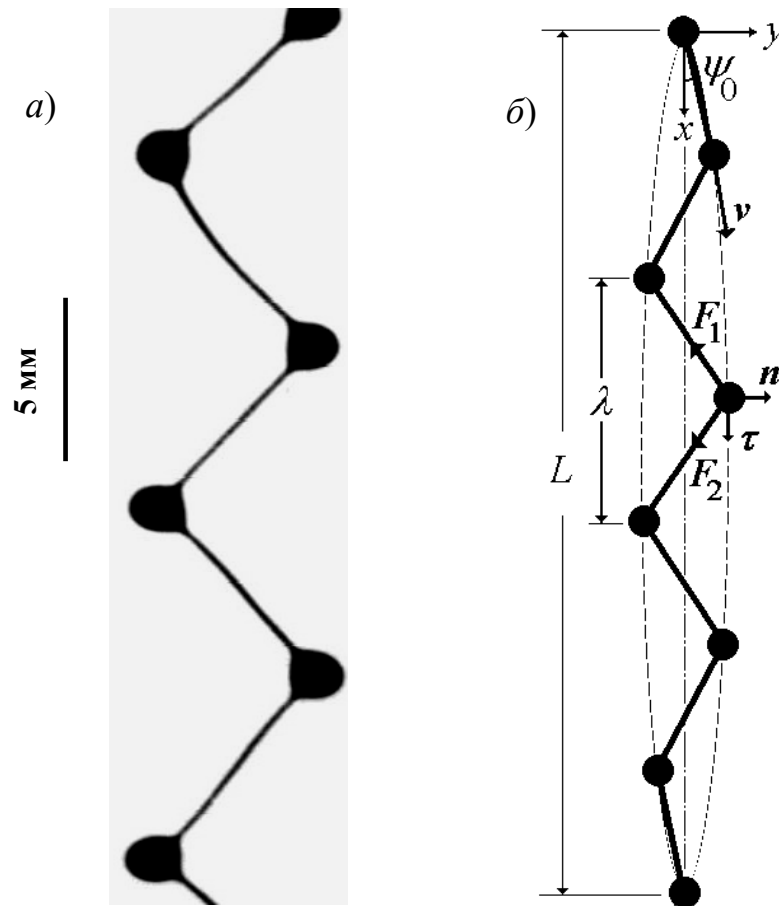
3.2. Результаты наблюдений

При истечении струи чистой воды из колеблющегося сопла формируются изгибные возмущения оси струи синусоидального вида (фиг. 3.1, а). Возмущения переносятся струей, причем амплитуда возмущений

меняется вдоль струи таким образом, что огибающая волн оказывается неподвижной в лабораторной системе отсчета, а ее форма также имеет синусоидальный характер, но с большей длиной волны. Небольшие добавки (0.01%) высокомолекулярного полимера модифицируют ту часть струи, которая в случае воды подвержена распаду (фиг. 3.1, б). Распад струи происходит таким образом, что капли образуются на гребнях волн, а жидкие мостики между ними, которые в случае обычных жидкостей разрываются, превращаются в однородные утончающиеся жидкие нити, как и в случае прямолинейной струи полимерного раствора (см. Главу 2). Наблюдаемые утончающиеся нити есть проявление упругости жидкости, обусловленной деформацией гибкоцепных макромолекул [Базилевский и др. (1981а-в)]. Следствием формирования нитей является образование пространственной зигзагообразной структуры, состоящей из движущихся капель (в углах зигзага) и соединяющих их жидких нитей (фиг. 3.1, 3.3). Структура характеризуется величинами: m – масса капли, v – скорость капли, λ – длина поперечной волны, y – отклонение капли от прямолинейной траектории, r – радиус нити. Для данного эксперимента типичны порядки величин: $m \sim 1$ мг, $v \sim 10$ м/с, $\lambda \sim 10$ мм, $y \sim 2$ мм, $r \sim 0.1$ мм.

Движение капель происходит по двум симметричным траекториям, которые постоянны в лабораторной системе координат x, y и одновременно являются огибающими перемещающихся волн (фиг. 3.3). В силу симметрии движения рассматривается одна из траекторий $y=y(x)$, другая траектория есть зеркальное отражение первой относительно оси x . Зависимость $y=y(x)$ по форме близка к синусоидальной и распадается на последовательность волновых пакетов длины L . В данных экспериментах $L \sim 100$ мм.

Дальнейшее изложение посвящено изучению механизмов, управляющих движением струи.



Фиг. 3.3. Увеличенный фрагмент фотографии зигзагообразной струи (а) и модель струи (б)

3.3. Уравнения движения струи

Для типичных условий истечения струи числа Фруда $Fr = v^2/gL \sim 100$ и Вебера $We = \rho v^2 r / \alpha \sim 100$ достаточно велики, поэтому влиянием гравитационных и капиллярных сил на изменение модуля скорости v можно пренебречь. Далее v полагается постоянным. Также не учитываются аэродинамические эффекты, так как число Вебера $We_\epsilon = \rho_\epsilon v^2 r / \alpha \sim 0.5$, основанное на плотности воздуха ρ_ϵ , мало. Хотя число Рейнольдса $Re \sim 1000$ велико, движение имеет ламинарный характер. Это связано с указанной выше способностью полимерных растворов подавлять развитие инерционной турбулентности (глава 1). В этих условиях траектория движения отдельной капли определяется только силами натяжения примыкающих нитей и импульсом, передаваемым жидкостью при перетекании из нитей в капли.

Уравнения движения капли переменной массы имеют вид:

$$m \frac{dv}{dt} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_p \quad (3.1)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2, \quad \mathbf{F}_p = \pi r_1^2 \rho u_1 \mathbf{u}_1 + \pi r_2^2 \rho u_2 \mathbf{u}_2 \quad (3.2)$$

Здесь $m=m(t)$ – масса капли, $\mathbf{v}$ – скорость капли, t – время, $\mathbf{F}$ – сила натяжения нити, $\mathbf{F}_p$ – реактивная сила, обусловленная перетеканием жидкости из нитей в каплю, ρ – плотность жидкости, πr^2 – площадь сечения нити, $\mathbf{u}$ – скорость перетекания жидкости из нити в каплю в системе отсчета, связанной с каплей, Величины, отмеченные индексами 1 и 2, относятся к двум разным нитям, примыкающим к капле (фиг. 3.3).

Далее предполагается, что длина волнового пакета L велика по сравнению с длиной волны λ ($L \gg \lambda$) и амплитудой колебаний y ($dy/dx \ll 1$), а нить утончается на длине волны незначительно, так что $\pi r_1^2 = \pi r_2^2 = \pi r^2$, $u_1 = u_2 = u$, $F_1 = F_2 = F$.

Спроектируем (3.1)-(3.2) на нормаль к траектории $\mathbf{n}$ (фиг. 3.3). В промежуточных вычислениях воспользуемся тем, что

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \boldsymbol{\tau} \frac{d^2 s}{dt^2} + \mathbf{n} \frac{v^2}{R}, \quad \boldsymbol{\tau} = \frac{\mathbf{v}}{v}, \quad \mathbf{n} = R \frac{d\boldsymbol{\tau}}{ds}, \quad \frac{1}{R} = \frac{d^2 y}{dx^2} \left(1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right)^{-3/2},$$

$$\mathbf{n}(\mathbf{F} + \mathbf{F}_p) \cong -2(F - \rho u^2 f) \frac{y}{\sqrt{(\lambda/4)^2 + y^2}}$$

где $\boldsymbol{\tau}$, $\mathbf{n}$ – касательная и нормаль к траектории, s – продольная координата вдоль траектории капли, R – радиус кривизны траектории. В результате получим

$$\frac{mv^2 \lambda}{8} \left(1 + \left(\frac{4y}{\lambda} \right)^2 \right)^{1/2} \frac{d^2 y}{dx^2} + (F - \rho u^2 \pi r^2) y = 0 \quad (3.3)$$

Масса капли m и скорость втекания в каплю u определяются условиями

неразрывности:

$$m(t) = \rho \frac{\pi \lambda}{2} \left(r_0^2 - r^2 (1 + (4y/\lambda)^2)^{1/2} \right) \quad (3.4)$$

$$u = -l \frac{d \ln(r)}{dt} - \frac{1}{2} \frac{dl}{dt} = - \left(1 + (4y/\lambda)^2 \right)^{1/2} \frac{\lambda}{2} \frac{d \ln(r)}{dt} - \frac{1}{\left(1 + (4y/\lambda)^2 \right)^{1/2}} \frac{4vy}{\lambda} \frac{dy}{dx} \quad (3.5)$$

где r_0 – начальный радиус струи, r – текущий радиус нити, l – текущая длина нити.

Система уравнений (3.3)-(3.5) замыкается соотношениями для зависимостей изменения силы натяжения F и радиуса нити r во времени t (или, что эквивалентно, вдоль координаты $x=vt$), а также граничным (начальным) условием

$$x=0, y=0, dy/dx = v_{y0}/v_x = \operatorname{tg} \psi_0 \quad (3.6)$$

где v_{y0} – начальная поперечная скорость капли, ψ_0 – угол разлета струи (фиг. 3.3).

Зависимости $F(t)$, $r(t)$ и соответствующие решения обсуждаются ниже. Пока же представим асимптотическое решение (3.3) для случая малой амплитуды волн $4y/\lambda \ll 1$ и незначительности изменения диаметра нитей в рамках одного волнового пакета. Последнее условие одновременно означает постоянство силы натяжения нити F в волновом пакете и отсутствие вклада реактивной силы. Поскольку характерное время изменения радиуса нити, а, следовательно, и величины F есть утроенное время релаксации 3θ [Базилевский и др. (1997, 2001a)], то условием пренебрежения изменением величины F в волновом пакете является малость времени пролета капель одного волнового пакета по сравнению со временем релаксации $L/v \ll \theta$. В таких условиях (3.3) преобразуется в уравнение

$$d^2 y / dx^2 + \delta y = 0, \quad \delta = \frac{8F}{mv^2 \lambda}, \quad (3.7)$$

решение которого описывает форму волнового пакета

$$y = \frac{v_{y0}}{v_x \sqrt{\delta}} \sin(\sqrt{\delta}x) = \frac{tg\psi_0}{\sqrt{\delta}} \sin(\sqrt{\delta}x) \quad (3.8)$$

Уравнения (3.8) показывает, что амплитуда $y_{\max}=(v_{y0}/v_x)\delta^{-1/2}$ и длина волнового пакета $L=\pi\delta^{-1/2}$ падают с ростом параметра δ .

3.4. Измерения натяжения нитей

Ответ на вопрос о величинах силы натяжения струи F и радиуса нити r в случае, когда эти величины меняются в рамках одного волнового пакета, может дать сама струя. Действительно, величины v , λ , y , r могут быть измерены экспериментально, а все остальные неизвестные величины, включая величину F , могут быть рассчитаны при помощи соотношений (3.3)-(3.5).

Сначала по фотографии волнового пакета определяются дискретные выборки x_i , y_i , r_i , t_i для всех капель пакета, а также длина волны λ . Далее путем численного дифференцирования можно рассчитать величины dy/dx , d^2y/dx^2 , $d\ln(r)/dt$, входящие в формулы (3.3)-(3.5).

Целесообразно, однако, избежать численного дифференцирования дискретной зависимости $r_i(t_i)$, приводящего к большой ошибке в определении величины производной (пример некорректно поставленной задачи [Вапник (1984)]). Для этого воспользуемся тем фактом, что для нитей полимерных растворов изменение радиуса нити во времени описывается экспоненциальной зависимостью [Базилевский (1987), Базилевский и др. (1987a), Bazilevsky et al. (1990a,b), Базилевский и др. (1997, 2001a)]

$$r=r_0 \exp(-t/3\theta) \quad (3.9)$$

где r_0 – радиус нити в момент начала отсчета времени, θ – время релаксации жидкости. Последовательность нитей на фотографии соответствует временной развертке процесса утончения нити с дискретностью $\Delta t=1/(2f)$, где

f – частота колебаний сопла. Поэтому, проведя измерения радиусов последовательных нитей в волновом пакете, полученную дискретную зависимость $r_i(t_i)$ можно затем аппроксимировать функцией (3.9) и далее использовать это приближение для определения тех величин в уравнениях (3.4) и (3.5), которые зависят от радиуса r . В частности, $d\ln(r)/dt = -1/(3\theta)$.

В качестве аппроксимирующей функции для зависимости $y(x)$ целесообразно использовать функцию синусоидального вида, близкую решению (3.8), но обладающую большими степенями свободы. Такая функция может быть получена модификацией аналитического решения для частного случая постоянной силы (3.8) заменой постоянного значения силы F на функцию $F(x)$:

$$y = C \sin((Ax+B)x) \quad (3.10)$$

где C , A , B – константы аппроксимирующей функции, которые подлежат определению.

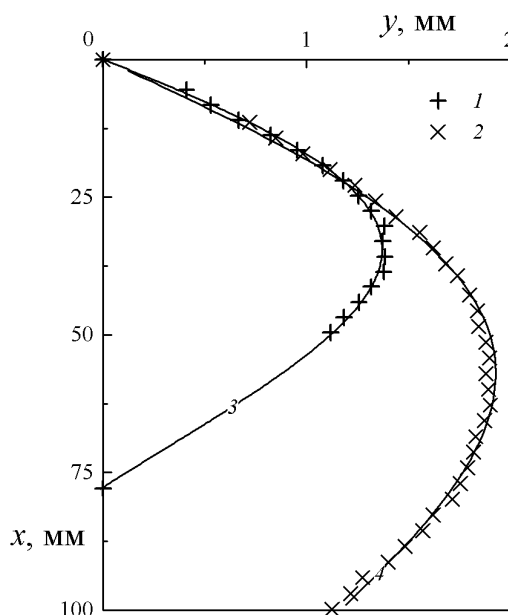
Профили зигзагообразных струй на фотографиях оцифровывались с помощью цифрового измерительного проектора ПИ-360Ц. Затем по формулам (3.3) - (3.5) проведен расчет сил натяжения нитей F . При этом для дискретных наборов экспериментальных точек, диаметров нитей и координат капель, восстанавливались аппроксимирующие функции, соответственно, экспоненциального (3.9) и синусоидального (3.10) вида (см. фиг. 3.4, 3.5). В расчетах силы натяжения нити использовались следующие соотношения:

$$\begin{aligned} y' &= (2A + B)C \cos(Ax^2 + Bx) \\ \frac{y''}{y} &= 2A \left(\tan(Ax^2 + Bx) \right)^{-1} - (2Ax + B)^2 \\ F &= -m(\lambda v)^2 \frac{\lambda}{8} \frac{y''}{y} \sqrt{1 + (4y/\lambda)^2} \end{aligned}$$

На фиг. 3.4-3.7 показаны результаты анализа двух фотографий струи раствора полиэтиленоксида концентрации 0.01 % со скоростями истечения 6.27 и 8.33 м/с.

Фигура 3.4 представляет профили огибающих или, что эквивалентно, траектории капель в струях, а также их аппроксимации зависимостями (3.10) $y=1.37\sin(0.0497x-0.000119x^2)$, $y=1.93\sin(0.031x-0.0000605x^2)$.

Качество изображений не позволило достаточно точно измерить траектории в области, лежащей ниже точки максимального отклонения капель от прямолинейной траектории (фиг. 3.1, з). Вместе с тем положение узла траектории $y=0$ определяется достаточно точно.

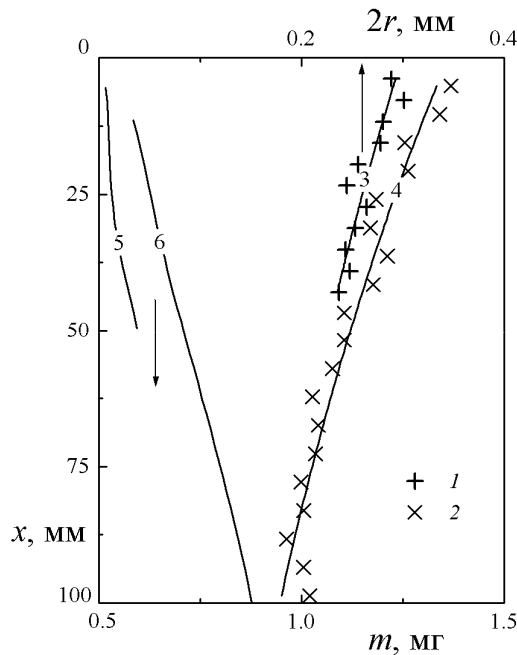


Фиг. 3.4. Траектория полета капли $y=y(x)$ в зигзагообразной струе 0.01 %-го раствора ПЭО: точки 1, 2 – данные измерений траекторий полета капли для струй $v=6.27$ и 8.33 м/с; кривые 3, 4 – соответствующие аппроксимации (3.10)

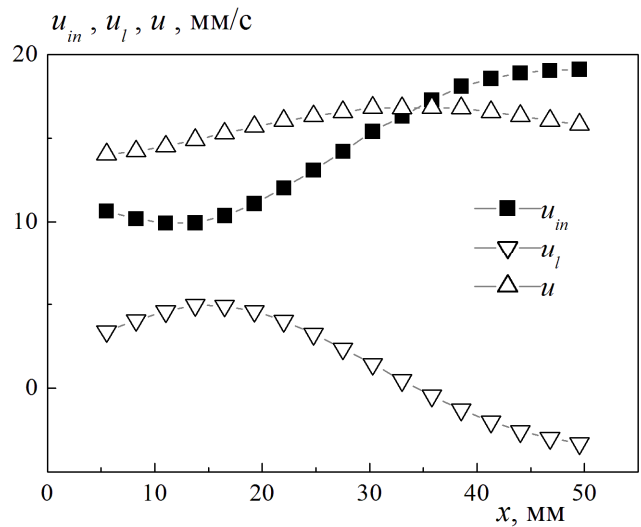
Фигура 3.5 демонстрирует экспоненциальное утончение нитей между каплями и монотонный рост масс капель вдоль вертикальной координаты. Зависимости аппроксимируются представленными на фигуре кривыми $2r=0.345\exp(-x/152.25)$ и $2r=0.299\exp(-x/178.47)$.

Увеличение масс капель свидетельствует о том, что результирующая скорость втекания жидкости в каплю $u_{in}=u-u_l$ положительна, т.е. скорость жидкости на краю нити в результате капиллярного самоутончения нити $u = -l d\ln(r)/dt$ превышает скорость удлинения нити за счет разлета капель $u_l=0.5dl/dt$ (фиг. 3.6). Это свидетельствует о том, что в нити соединяющей

капли зигзагообразной струи, реализуется одноосное растяжение жидкости аналогичное случаю прямолинейной струи.



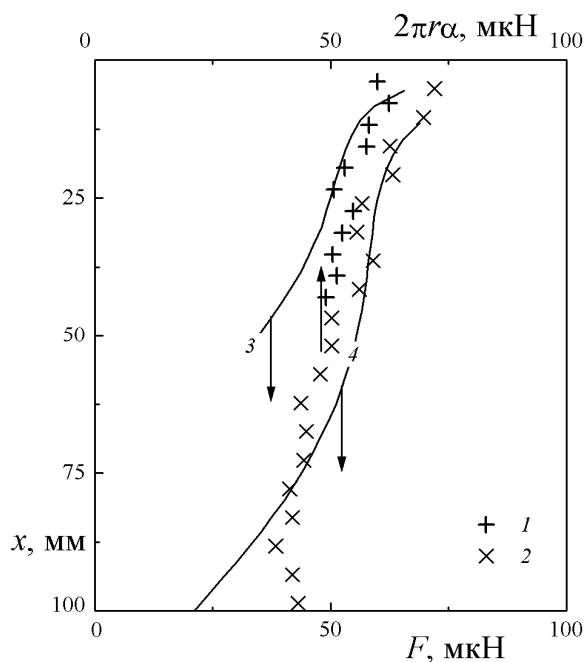
Фиг. 3.5. Изменение диаметра нити и массы примыкающей к ней капли вдоль колеблющейся струи: точки 1, 2 – зависимости изменения диаметра нити вдоль струй при $\nu=6.27$ и 8.33 м/с ; кривые 3, 4 – соответствующие аппроксимации (3.9); кривые 5, 6 – результаты расчетов по формулам (3.4), (3.9) изменения массы капель m



Фиг. 3.6. Сравнение скорости втекания за счет капиллярного утончения нити u со скоростью ее удлинения u_l ; $u_{in}=u-u_l$; $\nu=6.27\text{ м/с}$

Согласно существующим гипотезам [Базилевский и др. (1981, 2001a)] и результатам главы 2, величина осевого натяжения капиллярных нитей полимерных растворов F близка к $2\pi r\alpha$, где α – поверхностное натяжение

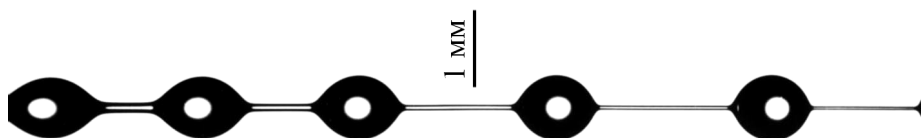
жидкости. С целью проверки справедливости этого соотношения для зигзагообразной струи по измеренным величинам диаметра нити рассчитана величина $2\pi r\alpha$ и сравнена с найденной при помощи развитого здесь алгоритма величиной F (фиг. 3.7). Сравнение показывает, что с точностью $\sim 10\%$ обе рассматриваемые величины совпадают и каждая из них изменяется незначительно в рамках одного волнового пакета.



Фиг. 3.7. Точки 1, 2 – величины $2\pi r\alpha$; кривые 3, 4 – величины осевого натяжения F для зигзагообразных струй при $v=6.27$ и 8.33 м/с, рассчитанные по экспериментальным данным фиг. 3.5-3.6

3.5. Струйная реометрия

Утончающиеся нити между каплями при регулярном распаде струи полимерного раствора (фиг. 3.8) могут рассматриваться как последовательные состояния одного и того же цилиндрического образца жидкости, подвергнутого растяжению [Базилевский и др. (1981а-в)]. Каждому состоянию «образца» соответствует момент времени наблюдения $t=T \times N$, где $N=1, 2, 3, \dots$ – порядковый номер нити в струе, T – период распада струи. Но для получения количественных данных о реологическом отклике жидкости необходимо знать изменение деформации и напряжений в «образце».



Фиг. 3.8. Регулярный распад струи раствора ПЭО-0.1%. Струя движется слева направо

Установленная закономерность $F \cong 2\pi r\alpha$ означает, что разность между осевой (σ_1) и радиальной (σ_2) компонентами тензора напряжений близка к величине капиллярного давления в нити (см. главу 2):

$$\sigma_1 - \sigma_2 \cong \alpha/r \quad (3.11)$$

Соотношение (3.11) свидетельствует, что растяжение жидкости в утончающейся нити струи полимерного раствора осуществляется растягивающим напряжением, равным капиллярному давлению в нити α/r . При этом кинематические характеристики растяжения, а именно, степень удлинения образца Λ и скорость осевой деформации E_1 , определяются изменением радиуса нити r

$$\Lambda = r_0^2/r^2, \quad E_1 = -2d\ln r/dt \quad (3.12)$$

Если исследуется класс жидкостей, отличный от растворов полимеров и вместе с тем образующих утончающиеся нити при распаде струй, утверждение $\sigma_1 - \sigma_2 \cong \alpha/r$ может быть подвергнуто экспериментальной проверке при помощи представленной выше методики. Если оно не выполняется, то актуальная величина растягивающего напряжения $\sigma_1 - \sigma_2$ рассчитывается как $\sigma_1 - \sigma_2 = F/\pi r^2 - \alpha/r$, где величина F определяется представленным выше алгоритмом.

Таким образом, зигзагообразная струя представляет собой струйный элонгационный реометр, т.е. может быть использована в качестве разрывной машины, поскольку позволяет одноосно растягивать жидкие материалы, измеряя при этом все кинематические и динамические величины. В результате определяются зависимости деформации, скорости деформации и напряжения от времени.

«Классический» струйный реометр (фиг. 3.8, [Базилевский и др. (1981а-в), *Schummer and Tebel* (1981, 1983)]) определяет лишь изменение кинематических переменных по формулам (3.12), а динамические переменные (напряжение) определяются исходя из не всегда достаточно обоснованных гипотез. Дополнительное наложение на распадающуюся струю поперечных колебаний в сочетании с соответствующим анализом позволяет устранить этот недостаток классического струйного реометра и измерить недостающую переменную – напряжение в жидкости. В результате получаем полностью контролируемый реогидродинамический процесс. Аналогичный подход реализован в главе 2, где исследуется прямолинейная струя, а информация о действующих напряжениях извлекается из анализа формы примыкающей к нити капли.

3.6. Расчеты профиля струи

Установленные механизмы формирования зигзагообразной струи позволяют рассчитать профиль струи для волн конечной амплитуды. Уравнения (3.3)-(3.5) с учетом (3.9) и $F=2\pi r\alpha$ в безразмерном виде представляются как

$$\left(1 + (4Y)^2\right)^{1/2} \frac{d^2Y}{dX^2} + \frac{16}{M} \left(2R/We - R^2U^2\right)Y = 0 \quad (3.13)$$

$$U = \left(1 + (4Y)^2\right)^{1/2} \frac{1}{6De} - \frac{4Y}{\left(1 + (4Y)^2\right)^{1/2}} \frac{dY}{dX} \quad (3.14)$$

$$M = 1 - R^2 \left(1 + (4Y)^2\right)^{1/2}, \quad R = \exp\left(-\frac{X}{3De}\right) \quad (3.15)$$

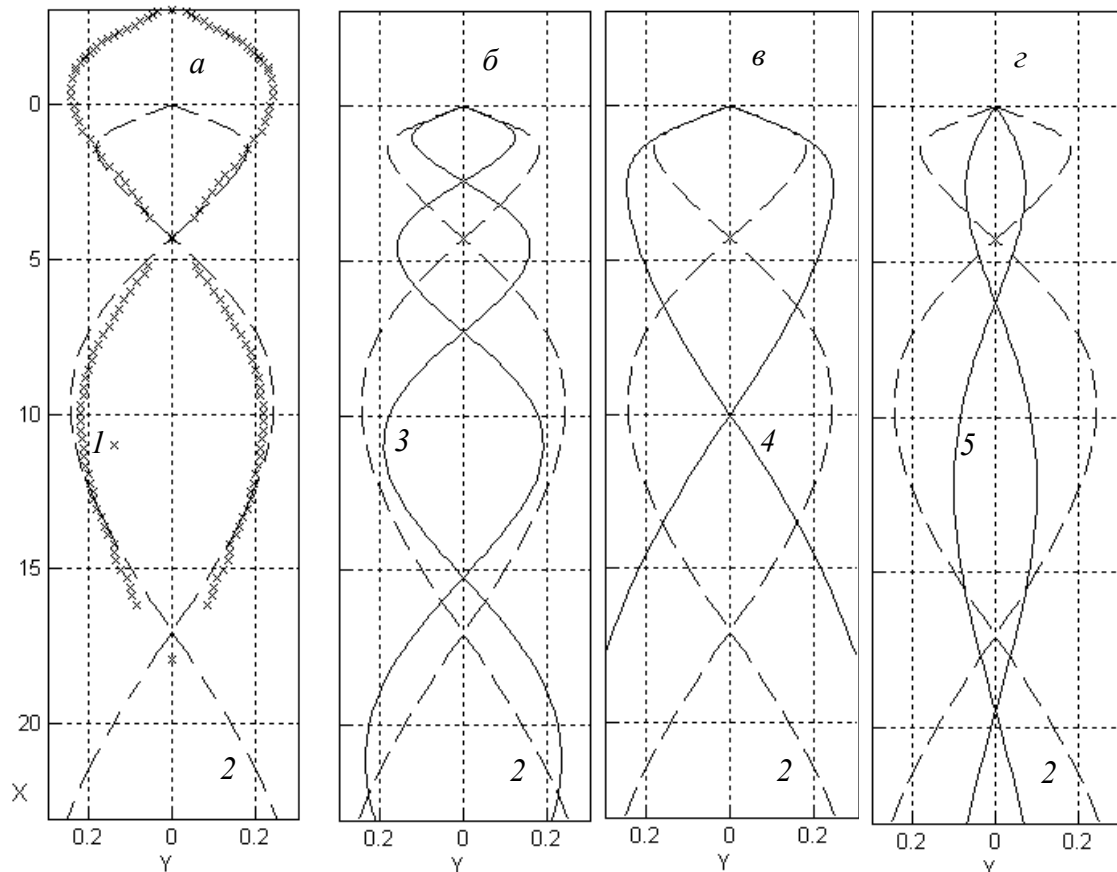
$$X = \frac{x}{\lambda}, \quad Y = \frac{y}{\lambda}, \quad U = \frac{u}{v}, \quad M = \frac{2m}{\rho\pi r_0^2\lambda}, \quad R = \frac{r}{r_0},$$

где $We = \rho v^2 r_0 / \alpha$ и $De = \theta v / \lambda$ – числа Вебера и Деборы. Граничные условия: $X=0, Y=0, dY/dX = \tan\psi_0$.

Для струи на фиг. 3.1, в имеем: $\alpha=0.066$ Н/м, $r_0=0.25$ мм, $v=8.22$ м/с,

$\lambda=10.25$ мм, $\theta=0.006$ с, $\text{tg}\psi_0=0.2$ и $We=256$, $De=4.81$.

На фиг. 3.9 представлены примеры численного решения уравнений (3.13)-(3.16) для ряда определяющих безразмерных параметров We , De и $\text{tg}\psi_0$, а также сопоставление расчетных и экспериментальных данных (фиг. 3.9, а). Сопоставление данных представлено совмещением узлов между первым и вторым волновыми пакетами, так как согласно фиг. 3.1, в, рассмотренный выше механизм реально управляет движением распадающейся струи лишь начиная со второго волнового пакета, в то время как первый волновой пакет описывается уравнениями «гладкой» изгибающей струи (4.1) библиографического источника [Базилевский и др. (1985а)].



Фиг. 3.9. Профили огибающих волн зигзагообразной струи: точки 1 – измеренный профиль реальной струи, представленной на фиг. 3.1, г; кривые 2 – рассчитанный профиль этой струи, для которой $(We, De, \text{tg}\psi_0)=(256, 4.81, 0.2)$; профили 3 – 5 отвечают наборам параметров $(We, De, \text{tg}\psi_0)=(100, 4.81, 0.2)$, $(256, 3.00, 0.2)$, $(256, 4.81, 0.05)$

Результаты на фиг. 3.9 показывают, что во всех случаях размеры волновых пакетов, т.е. их длина и амплитуда, увеличиваются по мере удаления от капилляра. Для конкретного волнового пакета оба этих размера увеличиваются с ростом числа Вебера (We) и падением числа Деборы (De). Естественно, что амплитуды волновых пакетов растут с увеличением угла разлета струи ψ_0 , в то время как влияние этого угла на соответствующие длины волновых пакетов незначительно (ε).

Таким образом, изменяя режим истечения и реологические параметры (θ) полимерной жидкости (которые, в свою очередь, управляются молекулярной массой и концентрацией полимера в растворе), можно получать различные формы распада зигзагообразной струи. Например, осуществить постоянный рост амплитуды поперечной волны (4 на фиг. 3.9), что можно рассматривать как еще один способ распыливания полимерной жидкости. При этом обеспечивается большая удельная свободная поверхность жидкости, что является определяющим фактором для многих приложений.

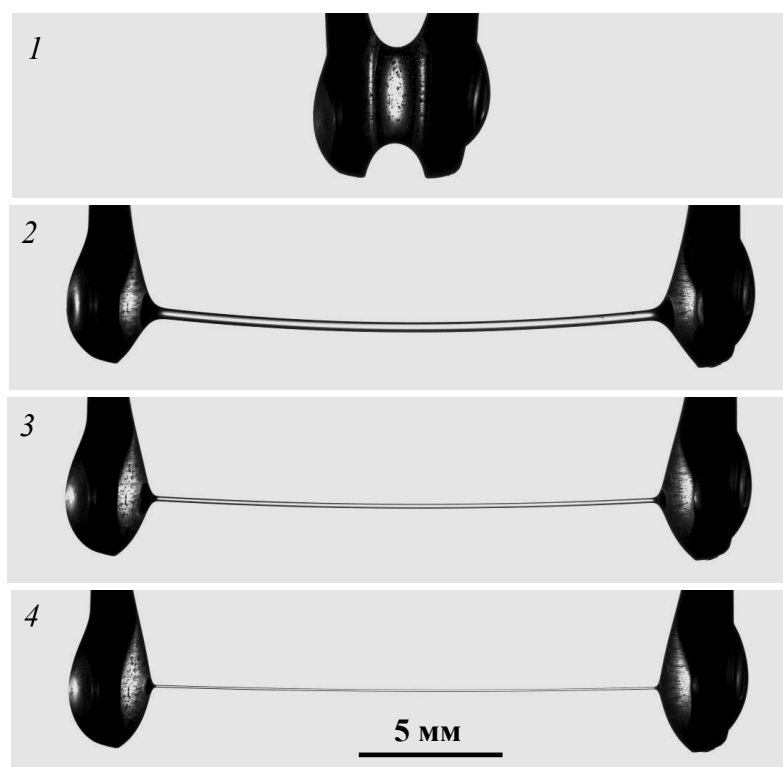
Заключение

Обнаружены новые зигзагообразные формы распада полимерных струй. Течение управляется действием сил упругости в утончающихся нитях. Анализируя профиль зигзагообразной струи, удастся определить изменения всех кинематических и динамических величин, описывающих деформацию жидкости в струе. Указанная возможность позволяет использовать зигзагообразную струю как метод реологического тестирования маловязких жидкостей, обладающих упругими свойствами.

С другой стороны, форма распада зигзагообразной струи контролируется реологическими свойствами полимерной жидкости, что открывает возможность планомерного воздействия на характеристики распада.

ГЛАВА 4. ДИНАМИКА ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ НИТЕЙ ВЯЗКОУПРУГИХ ЖИДКОСТЕЙ

В главе 2 исследуемые нити ориентированны вертикально, а сила их натяжения определялась путем анализа формы капли, к которой примыкает нить, т.е. капля являлась индикатором силы, действующей в нити. В данной части работы осевое напряжение в нити определяется, используя саму нить в качестве чувствительного датчика силы. Для этого обращено внимание на случай, когда растяжение образца жидкости при формировании нити происходит в горизонтальном направлении (перпендикулярно действию силы тяжести) – фиг. 4.1.

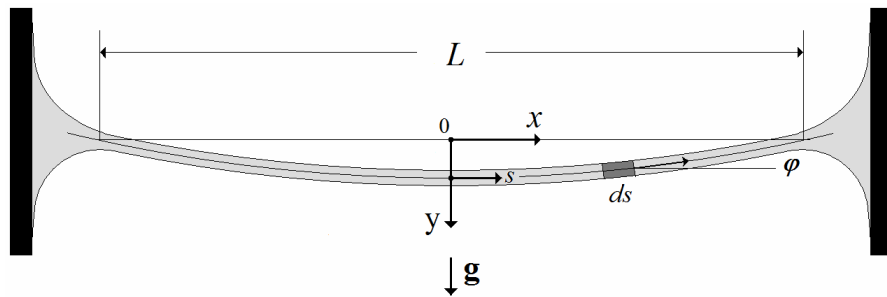


Фиг. 4.1. Последовательные фотографии 1–4 процесса формирования и утончения горизонтальной нити раствора ПЭО-1%; интервал времени между кадрами 0.125 с

Видно, что после остановки пластин формируется нить с искривленной осью. В дальнейшем по мере утончения, величина прогиба оси уменьшается. Форма оси нити зависит от силы ее натяжения. Используем данное обстоятельство для определения напряженного состояния жидкости в нити.

Уравнение оси нити

Форма оси нити в каждый момент времени рассматривается как равновесная и определяемая балансом силы тяжести, осевого натяжения и сил инерции, связанных с движением жидкости вдоль нити. Также предполагается, что продольная скорость и осевая компонента тензора напряжений σ_s постоянны по сечению нити.



Фиг. 4.2. Модель горизонтальной жидкой нити

Пусть $y=y(x)$ – уравнение оси нити в выбранной декартовой системе координат (фиг. 4.2). Продольная координата s отсчитывается вдоль оси нити, φ – угол, составляемый осью с горизонталью. Баланс импульса жидкого элемента длиной ds по нормали и касательной к оси, а также уравнение неразрывности, соответственно дают

$$\rho\pi r^2 g \cos \varphi - \frac{d\varphi}{ds}(F - \rho v^2 \pi r^2) = 0 \quad (4.1)$$

$$\rho\pi r^2 g \sin \varphi - \frac{d}{ds}(F - \rho v^2 \pi r^2) = 0 \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial r^2}{\partial t} + \frac{\partial(vr^2)}{\partial s} = 0 \quad (4.3)$$

где $r(s)$ – радиус нити, $\pi r^2(s)$ – площадь сечения нити, $v(s)$ – скорость жидкости вдоль оси, $F(s)$ – сила натяжения нити, ρ – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения.

Уравнение (4.2) показывает, что F изменяется вдоль нити из-за действия силы тяжести и инерции жидкости, а величина этого изменения приближённо составляет: $\Delta F \approx \rho \pi r^2 g y_{\max} + \rho \pi r^2 \Delta v^2 \approx \rho g \pi r^2 y_{\max} + \rho \pi L^2 (dr/dt)^2$, $y_{\max}$ – максимальный прогиб. Сравнивая ΔF с $2\pi r \alpha$, получим $\Delta F / 2\pi r \alpha \approx \rho g r y_{\max} / 2\alpha + \rho L^2 (dr/dt)^2 / 2r \alpha$. Для типичных параметров $\rho = 1000$ кг/м³, $\alpha = 70$ мН/м, $L \sim 20$ мм, $r \sim 0.1$ мм, $dr/dt \sim 1$ мм/с, $y_{\max} \sim 1$ мм, $g = 9.8$ м/с² имеем $\Delta F / 2\pi r \alpha = 0.035$. Таким образом, сила натяжения меняется незначительно вдоль нити.

Определим форму нити. Если диаметр нити меняется плавно, то ее натяжение равно $F = \sigma_s \pi r^2 + 2\pi r \alpha$. В приближении $\sigma_s \ll \alpha/r$ имеем $F = 2\pi r \alpha$. Пренебрежем инерцией движения жидкости в нити ($\rho v^2 \pi r^2 \ll F$). Подставляя (4.1) в (4.2), получим $F \cos \varphi = \text{const} = F_{\min}$, где $F_{\min} = 2\pi r_{\min} \alpha$ – значение силы натяжения в точке максимального прогиба (минимального радиуса нити $r_{\min}$). С учетом этого из (4.1) следует дифференциальное уравнение оси нити

$$\frac{d\varphi}{ds} = -\frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} = \frac{\rho g r_{\min}}{2\alpha} = \text{const} \quad (4.4)$$

здесь $y' = dy/dx$. Согласно (4.4) кривизна $d\varphi/ds$ постоянна. Следовательно, при выполнении условия $\sigma_s \ll \alpha/r$ форма оси нити отличается от цепной линии и в каждый момент времени представляет собой дугу окружности радиуса $R = 2\alpha / \rho g r_{\min}$, уравнение которой

$$(y + R - y_{\max})^2 + x^2 = R^2 \quad \text{или} \quad \left(y + \sqrt{R^2 - (L/2)^2}\right)^2 + x^2 = R^2$$

При этом закон изменения радиуса нити вдоль оси имеет вид

$$r(s) = r_{\min} / \cos \left(\frac{r_{\min} \rho g}{2\alpha} s \right) \quad \text{или} \quad r(x) = r_{\min} \left(1 - (x/R)^2 \right)^{-1/2} \quad (4.5)$$

Из (4.5) видно, что степень неоднородности нити $r_{\min}/r(L/2)$ увеличивается с ростом ее радиуса. Например, для $\rho = 1000$ кг/м³, $\alpha = 70$ мН/м, $s = L/2 = 10$ мм, $r_{\min} = 0.1$ мм (4.5) даёт $r_{\min}/r(L/2) = 0.99$, а для $r_{\min} = 0.5$ мм имеем $r_{\min}/r(L/2) = 0.94$; т.е. в рассматриваемых условиях, можно ожидать лишь незначительного изменения диаметра нити по длине.

В общем случае из (4.1) и (4.3) следует

$$F(s) = -\rho g \pi r^2 \frac{1 + y'^2}{y''} + \rho v^2 \pi r^2, \quad v(s) = -2s \frac{d \ln r(s)}{dt} \quad (4.6)$$

Соотношения (4.6) позволяют найти распределение натяжения нити вдоль оси, зная из эксперимента $y(x)$, $r(s, t)$.

Обратимся к ситуации небольших изгибов оси $|y'| \ll 1$ ($y_{\max}/L \ll 1$), приблизительного постоянства диаметра и натяжения нити. Учтём, что исследуются достаточно медленно утончающиеся ($dr/dt < 1 \text{ мм/с}$) и не слишком тонкие нити, для которых вклад слагаемого $\rho v^2 \pi r^2$ в баланс сил незначителен, т.е. $\rho v^2 \pi r^2 \ll 2\pi r \alpha$ или $dr/dt \ll (2r\alpha/\rho L^2)^{0.5}$. В этом приближении интегрирование (4.6) с граничными условиями $y(L/2)=0$, $y'(0)=0$ дает параболическую форму оси нити $y - y_{\max} = -4y_{\max}x^2/L^2$ и выражения для силы натяжения и внутренних напряжений

$$F = \rho g \pi r^2 \frac{L^2}{8y_{\max}}, \quad \sigma_s = \rho g \frac{L^2}{8y_{\max}} - \frac{2\alpha}{r} \quad (4.7)$$

С помощью соотношений (4.7) можно определить силу натяжения нити, измерив только ее радиус, расстояние между концами и величину максимального прогиба. Если из эксперимента известна вся форма оси $y(x)$, то вместо (4.7) лучше использовать непосредственно уравнение (4.6), из которого следует

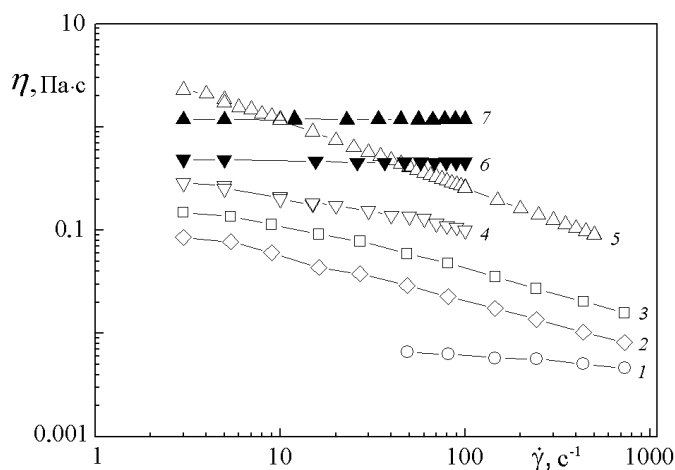
$$F(s) = -\rho g \pi r^2 \frac{1 + y'^2}{y''}, \quad \sigma_s = -\rho g \frac{1 + y'^2}{y''} - \frac{2\alpha}{r} \quad (4.8)$$

В этом случае полученную из эксперимента табличную зависимость $y_i(x_i)$ целесообразно аппроксимировать параболой $y = A_2 x^2 + A_1 x + A_0$, являющейся решением уравнения (4.6) при $|y'| \ll 1$; тогда $F \cong -\rho g \pi r^2 / 2A_2$.

Преимущества обработки всей формы нити – более высокая точность результатов и их независимость от возможной в эксперименте некоторой «негоризонтальности» нити, т.е. когда примыкающие к ней капли расположены на разной высоте.

4.2. Эксперимент

Исследовались водные растворы полиэтиленоксида (ПЭО) молекулярной массы 4 млн. и концентраций 0.25 и 1%, растворы полиакриламида (ПАА) молекулярной массы 11 млн. и концентраций 0.1, 0.25, 1%. Также изучались 0.001%-ные растворы ПАА в чистом глицерине вязкостью $\eta=1.18$ Па·с и в глицерине с небольшой добавкой воды ($\eta=0.46$ Па·с). Кривые течения растворов, полученные на ротационном вискозиметре НААКЕ RV-1, представлены на фиг. 4.3. Коэффициент поверхностного натяжения исследуемых жидкостей измерен методом висячей капли и равен 62.4 ± 0.8 мН/м для водных растворов ПЭО, 70.0 ± 0.8 мН/м для водных растворов ПАА, 62.6 ± 0.5 мН/м для растворов ПАА в глицерине. Плотность водных растворов полимеров полагалась равной 1000 кг/м^3 , а растворов в глицерине – 1260 кг/м^3 . Все измерения и эксперименты проводились при температуре 20–22°C.



Фиг. 4.3. Зависимость сдвиговой вязкости η исследуемых жидкостей от скорости сдвига $\dot{\gamma}$: 1– ПЭО-0.25%, 2– ПАА-0.1%, 3 – ПАА-0.25%, 4– ПЭО-1%, 5 – ПАА-1%, 6 – ПАА-0.001% в глицерине с добавкой воды, 7– ПАА-0.001% в чистом глицерине

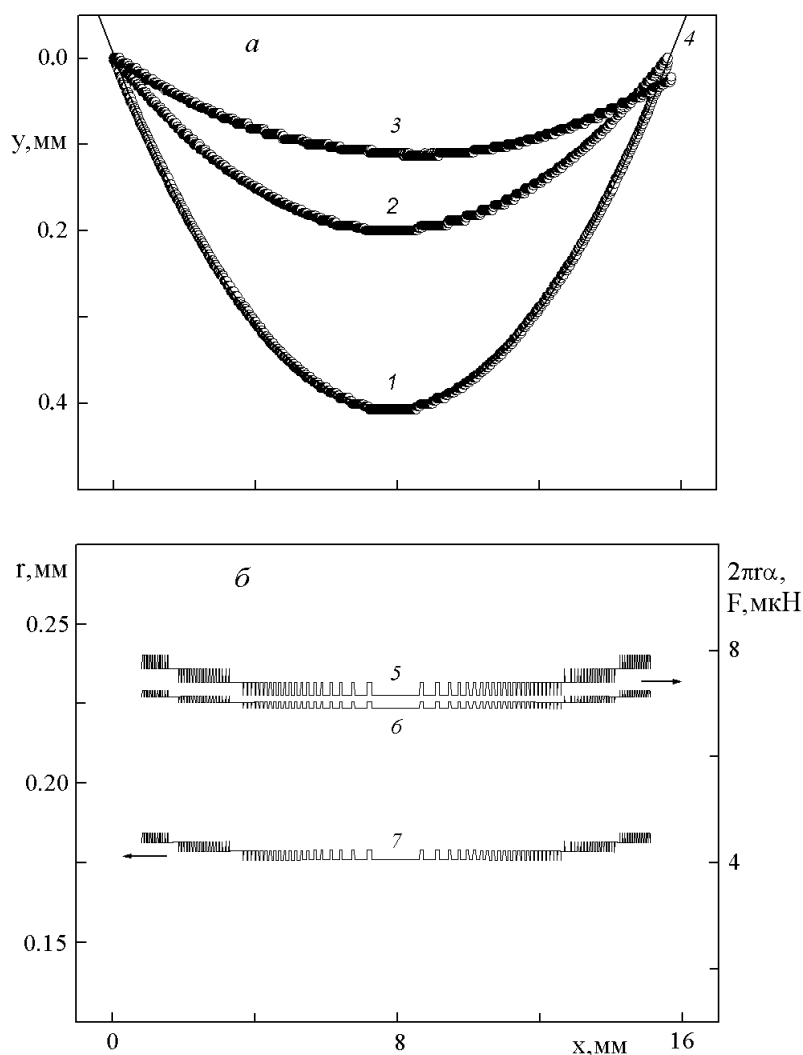
В качестве устройства для формирования горизонтальной нити применялся обычный медицинский пинцет, закрепленный на штативе вертикально и снабженный двумя винтовыми упорами для регулировки минимальной (1–2 мм) и максимальной (10–25 мм) величины раскрытия его

«лапок». Сведенные вместе лапки пинцета кратковременно погружались в ёмкость с полимерным раствором, а затем отпускались. В результате формировалась горизонтальная нить, форма которой снималась на цифровую фотокамеру Canon 7D. Использовались режим серийной съёмки с частотой 8 кадр/с при разрешении 5184×3456 пиксел и синхронизированное с затвором фотоаппарата импульсное освещение в проходящем свете. Фотографии нити в масштабе близком к 1:1 позволили измерить ее диаметр и форму оси с точностью ± 0.005 мм. Для детализации процесса эволюции нити во времени помимо фотосъёмки высокого разрешения в ряде случаев проводилась и скоростная видеосъёмка камерой Optronis CR3000x2 в режиме $500 \div 1000$ кадр/с при разрешении 1690×512 .

Анализ формы нити и вычисление силы натяжения осуществлялись с помощью программы обработки изображений, разработанной автором на базе пакета MatLab. Алгоритм включал в себя выделение границ нити, определение ее диаметра и формы оси. Программа позволяла за 1–2 с измерить около 2500 точек зависимости $y_i(x_i)$ и вычислить значение силы натяжения нити. Эта же программа, после незначительной модификации, использовалась и для анализа формы висячей капли при измерении коэффициента поверхностного натяжения исследуемых жидкостей.

4.3. Результаты и анализ

На фиг.4.4 показан пример обработки трёх последовательных кадров процесса утончения горизонтальной нити раствора ПЭО-1%. Наблюдается хорошее совпадение измеренных и предсказанных параболических форм оси нити при небольшом прогибе (фиг. 4.4, а). Из фиг. 4.4, б видно, что диаметр и натяжение нити изменяются незначительно вдоль оси. Это подтверждает справедливость сделанных оценок и принятых при выводе уравнения (4.8) допущений и дает основание использовать данное соотношение для расчета натяжения нити.

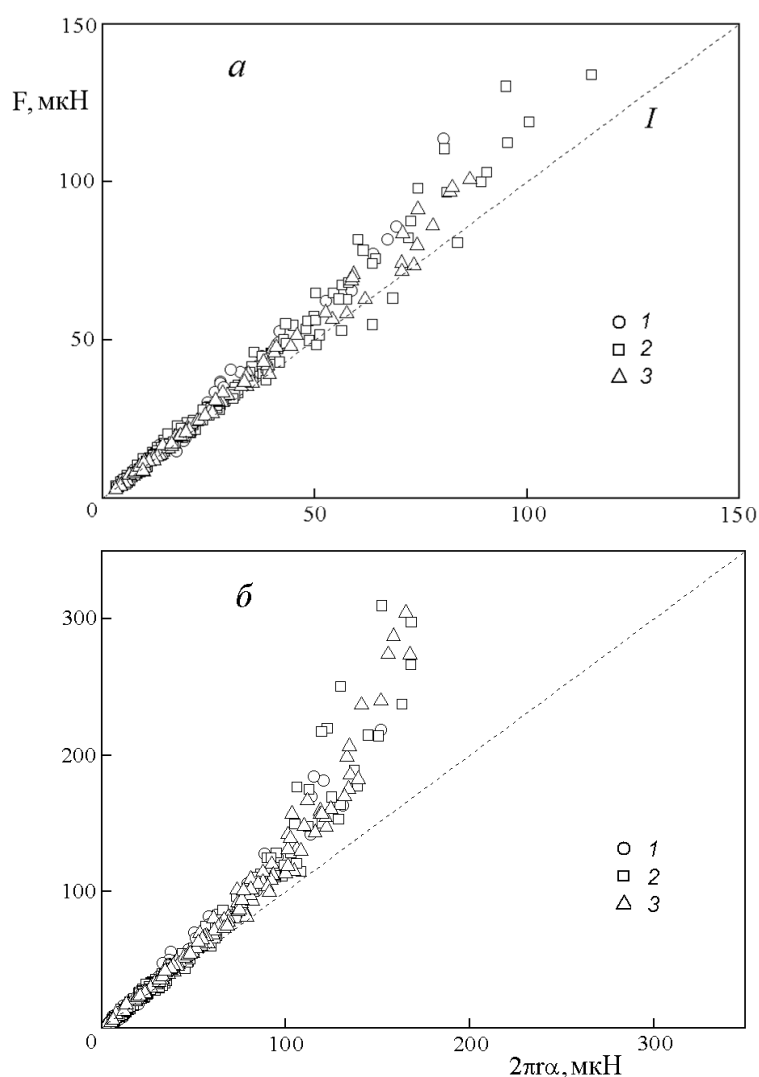


Фиг. 4.4. Последовательные формы оси нити (а), изменение силы натяжения и радиуса нити вдоль оси для ПЭО-1% (б): 1–3 – экспериментальные точки, 4 – аппроксимация данных 1 квадратичной параболой; 5–7 – соответственно сила натяжения F , $2\pi r\alpha$ и радиус нити r для данных 1

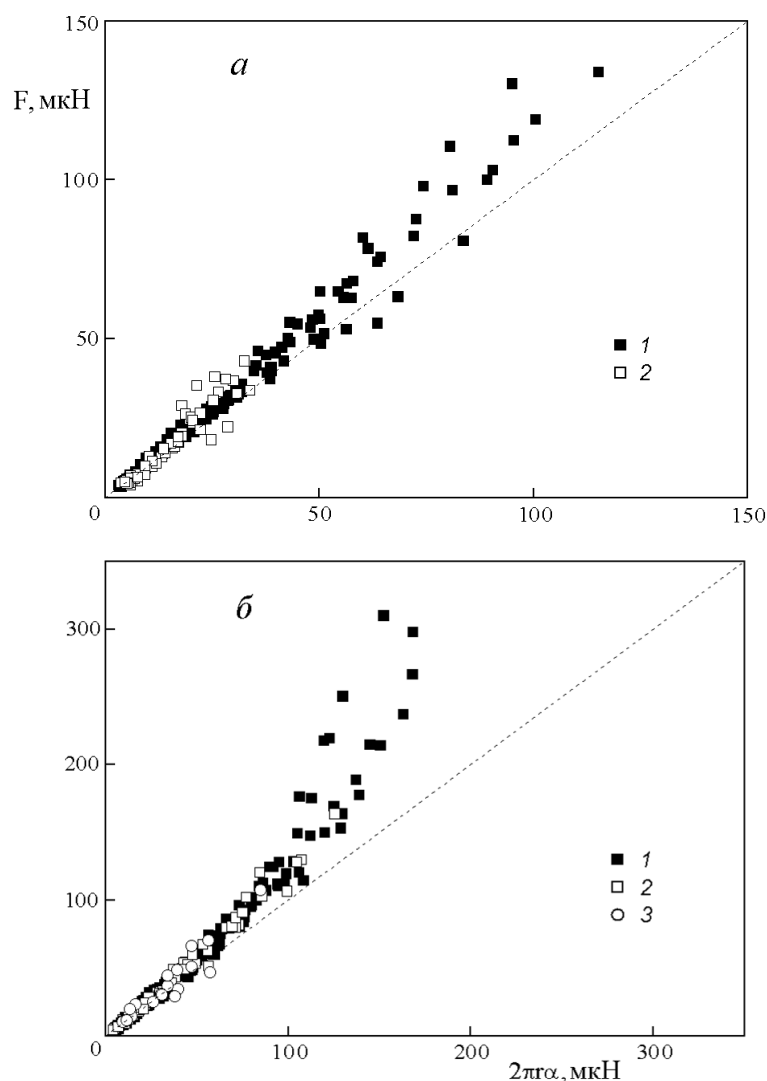
1. Сила натяжения нити. Результаты измерений приводятся в виде зависимости средней по длине нити силы натяжения F от средней величины $2\pi r\alpha$. Графики на фиг. 4.5–4.8, 4.10, 4.11 – суперпозиция данных нескольких серий опытов, каждая из которых состоит из 3–10 последовательных фотографий процесса утончения одной нити. За длину нити (L) принималось расстояние между горизонтальными апексами капель, оставшихся на лапках пинцета после разрыва нити. Ниже приводятся средние значения длины нити и стандартные отклонения.

В предположении отсутствия эффектов перетекания жидкости из нити в примыкающую каплю, сила натяжения нити равна $F_0 = -P_d \pi r^2 + 2\pi r\alpha \approx 2\pi r\alpha(1 -$

r/R_0), P_d – капиллярное давление в примыкающей капле, R_0 – радиус капли. В рассматриваемом эксперименте с горизонтальной нитью нельзя измерить давление P_d , как это сделано в главе 2 для висячей капли и капли в струе. Можно лишь утверждать, что оно значительно меньше капиллярного давления в нити $p_c = \alpha/r$, так как радиус капли значительно превышает радиус нити. Поэтому зависимость $F = 2\pi r\alpha$, показанную на фигурах 4.5, 4.6, 4.10 пунктирной линией, будем рассматривать как силу натяжения нити в рамках предположения об отсутствии эффектов перетекания жидкости из нити в каплю.



Фиг. 4.5. Зависимость силы натяжения F от $2\pi r\alpha$ при различных длинах нити 10.1 ± 0.3 , 13.7 ± 0.3 , 16.4 ± 0.5 мм ($1-3$): a – ПЭО-1%, $б$ – ПАА-1%; I здесь и на фиг. 4.6, 4.10 обозначает функциональную зависимость $F = 2\pi r\alpha$



Фиг. 4.6. Зависимость силы натяжения нити от $2\pi r\alpha$ для растворов различных концентраций: *а* – ПЭО-1% (1), ПЭО-0.25% (2); *б* – ПАА-1% (1), ПАА-0.25% (2), ПАА-0.1% (3); длина нити 13.7 ± 0.3 мм

Данные для растворов полимеров в воде (фиг. 4.5, 4.6) указывают на близость натяжения нити к величине $2\pi r\alpha$ на поздних стадиях утончения нити (малые значения $2\pi r\alpha$). Этот результат не зависит ни от длины нити (*а*), следовательно, скорости втекания жидкости в примыкающие капли), ни от концентрации полимера.

На начальной стадии процесса наблюдается превышение F над $2\pi r\alpha$, которое достигает 100% для ПАА-1%. Считая, что это отклонение есть следствие упругих напряжений, возникших ещё в процессе формирования нити из капли, оценим величину модуля упругости G полимерных растворов при растяжении. Если пренебречь релаксацией напряжений при быстром

(~0.1 с) формировании нити, то значение модуля определяется как $G \approx \tau_s (L_t/L_0)^{-2}$, где $\tau_s = \sigma_s + p_c$ – упругая составляющая осевого напряжения σ_s , а L_0 , L_t – соответственно начальная и конечная длина нити. Величину τ_s вычислим, используя соотношение, связывающее τ_s с измеряемыми F и $2\pi r\alpha$: $\tau_s = 4\pi\alpha^2(F - 0.5(2\pi r\alpha))/(2\pi r\alpha)^2$.

В данных экспериментах $L_0 \approx 2$ мм, $L_t \approx 14$ мм, $(L_t/L_0)^2 \approx 50$. Для ПАА-1% из фиг. 4.5 следует $\tau_s = 4\pi \times 70^2 (300 - 0.5 \times 150) / 150^2 = 615$ Па, что дает $G = 615 / 50 = 12.3$ Па. Аналогично для ПЭО-1%, имеем $G = 7.5$ Па. Эти значения модуля более чем на порядок превышают величины, полученные в главе 5 при исследовании капиллярного распада жидкого мостика раствора полиакриламида концентрации 1%. В тоже время, они существенно ниже результатов измерения модуля упругости 2%-ных растворов ПЭО и ПАА методом высокоскоростного одноосного растяжения образца [Ентов и др. (1988)].

Различие значений модуля упругости, полученных в разных экспериментах, подтверждает факт зависимости реологических параметров полимерной жидкости от режима деформирования [Рожков (2005)]. Реализуемый режим растяжения жидкости (скорость деформации ~ 10 с⁻¹) при формировании горизонтальной нити близок, например, к режиму, характерному для начальной стадии электроспиннинга [Reneker et al. (2000)]. Поэтому рассматриваемый эксперимент с горизонтальной нитью может быть применён для реологической характеристики полимерных растворов, используемых при производстве нановолокна методом электроспиннинга.

Данные на фиг. 4.5 и 4.6 позволяют определить осевое напряжение в нити $\sigma_s = (F - 2\pi r\alpha) / \pi r^2$ и оценить величину краевых эффектов перетекания из нити в каплю. При этом действием реактивной силы при перетекании можно смело пренебречь ($\rho v^2 \pi r^2 \ll 2\pi r\alpha$), так как она пренебрежимо мала для исследуемых растворов (см. главу 2). Ввиду того, что в рассматриваемом случае величина P_d неизвестна, уровень краевого эффекта перетекания

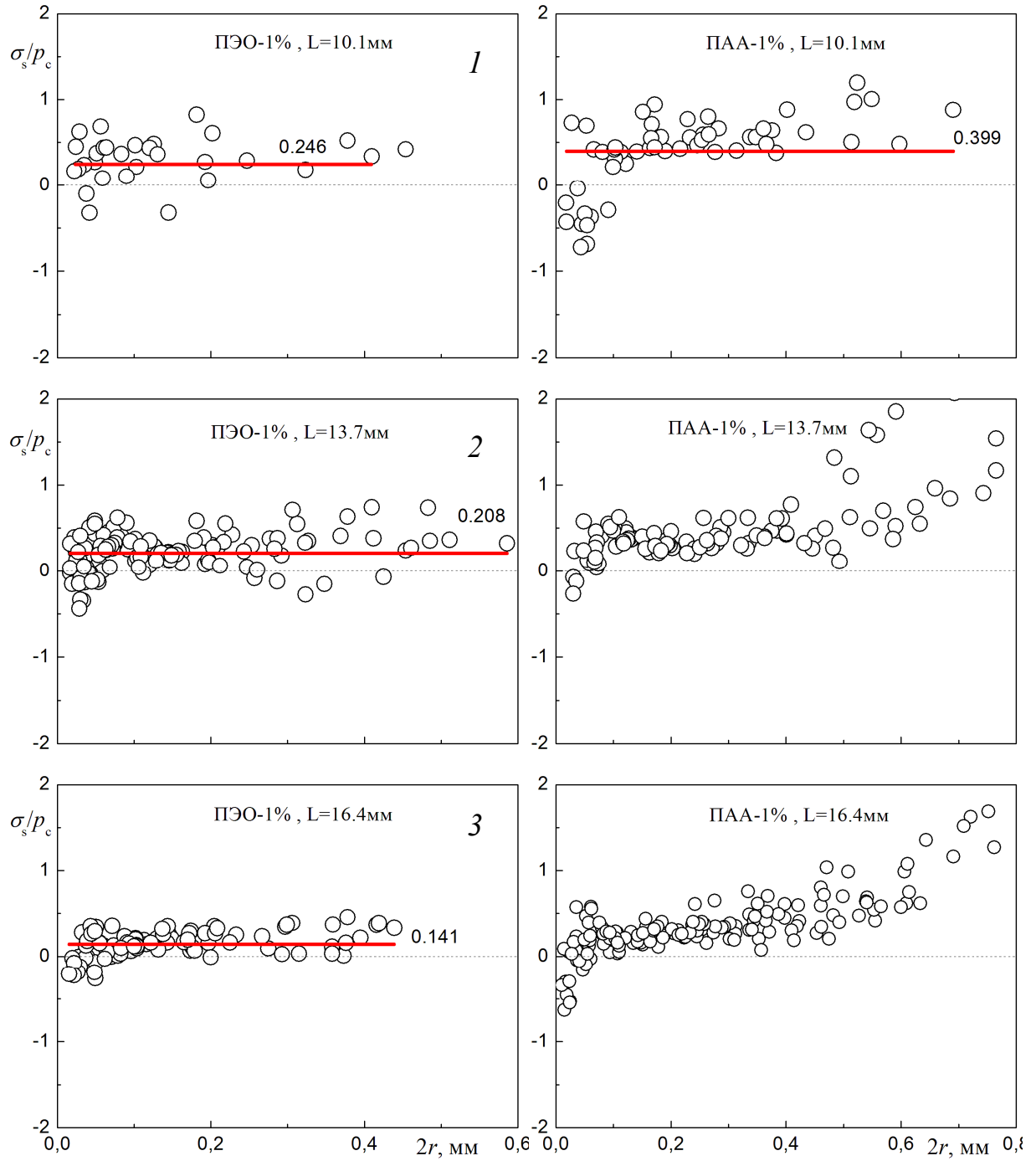
жидкости из нити в каплю $\Delta\sigma_s \equiv \sigma_s + P_d$ будем оценивать величиной σ_s/p_c . При отсутствии эффекта $\sigma_s/p_c = -P_d/p_c$; для тонких нитей ($p_c \gg P_d$) $\sigma_s/p_c \approx 0$. Максимальному эффекту соответствует $\sigma_s/p_c = 1 - 2P_d/p_c$; для тонких нитей $\sigma_s/p_c \approx 1$.

Зависимость величины σ_s/p_c от диаметра нити показана на фиг. 4.7. Видно, что величина σ_s/p_c для растворов ПЭО в первом приближении не зависит от диаметра нити. Среднее значение σ_s/p_c несколько уменьшается с увеличением длины нити. Это противоречит модели перетекания жидкости из нити в каплю, согласно которой эта величина должна возрастать при увеличении длины нити (см. главу 2). В тоже время, большой разброс экспериментальных данных не позволяет достоверно обнаружить эффект влияния длины нити. Возможно, он связан с ростом вклада отрицательного вязкого напряжения при увеличении длины нити. Величину эффекта сдвиговой вязкости при перетекании можно оценить как $\sigma_\eta \sim -\eta v_i/r$ или $\sigma_\eta/p_c \sim -\eta v_i/\alpha$, $v_i = L/3\theta$ скорость перетекания, т.е. тормозящие вязкие напряжения увеличиваются с ростом длины нити. Полагая для раствора ПЭО-1%: $\eta = 0.3$ Па·с, $\alpha = 0.06$ Н/м, $L = 20$ мм, $\theta = 0.075$ с, получим $\sigma_\eta/p_c = -0.044$.

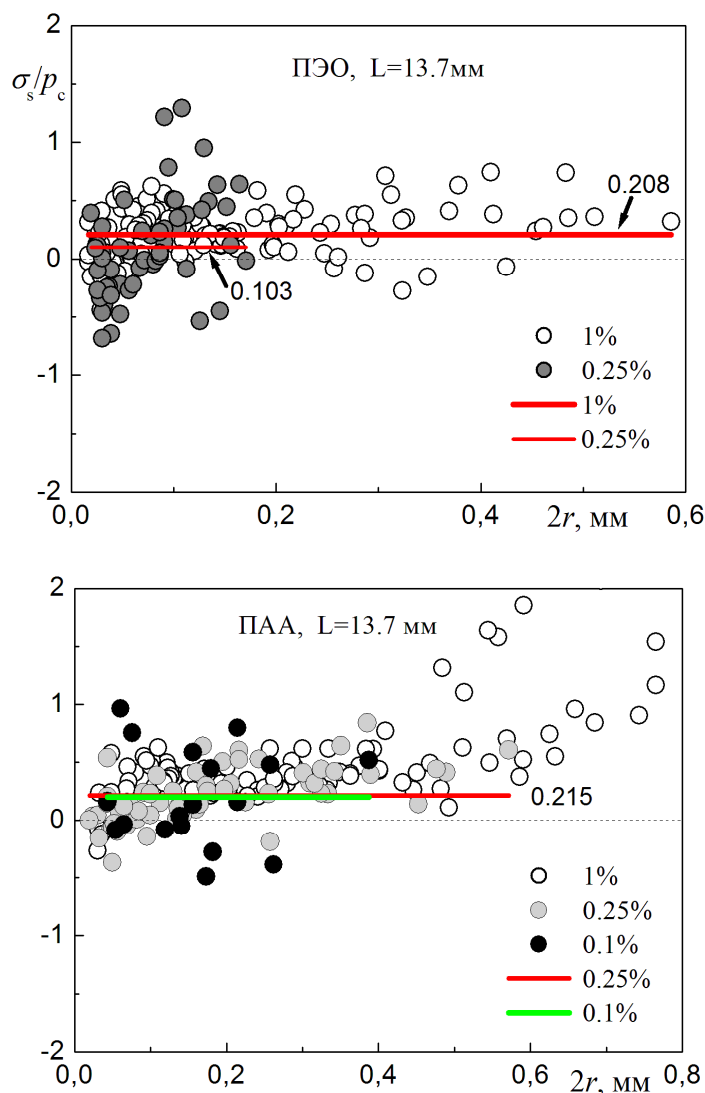
Для раствора ПЭО-1% среднее значение σ_s/p_c для нитей разной длины равно 0.198 ± 0.053 (фиг. 4.7), что несколько меньше величины $\Delta\sigma_x/p_c = 0.327$, полученной в эксперименте с вертикальным жидким мостиком (глава 2).

Для раствора ПАА-1% участок приблизительно постоянного значения σ_s/p_c сменяется резким ростом при больших диаметрах нити (фиг. 4.7). Как отмечалось выше этот рост, по-видимому, есть следствие начальных упругих напряжений, возникших в процессе формирования нити при растяжении капли между лапками пинцета.

Из фиг. 4.8 видно, что σ_s/p_c увеличивается с ростом концентрации полимера в растворе.

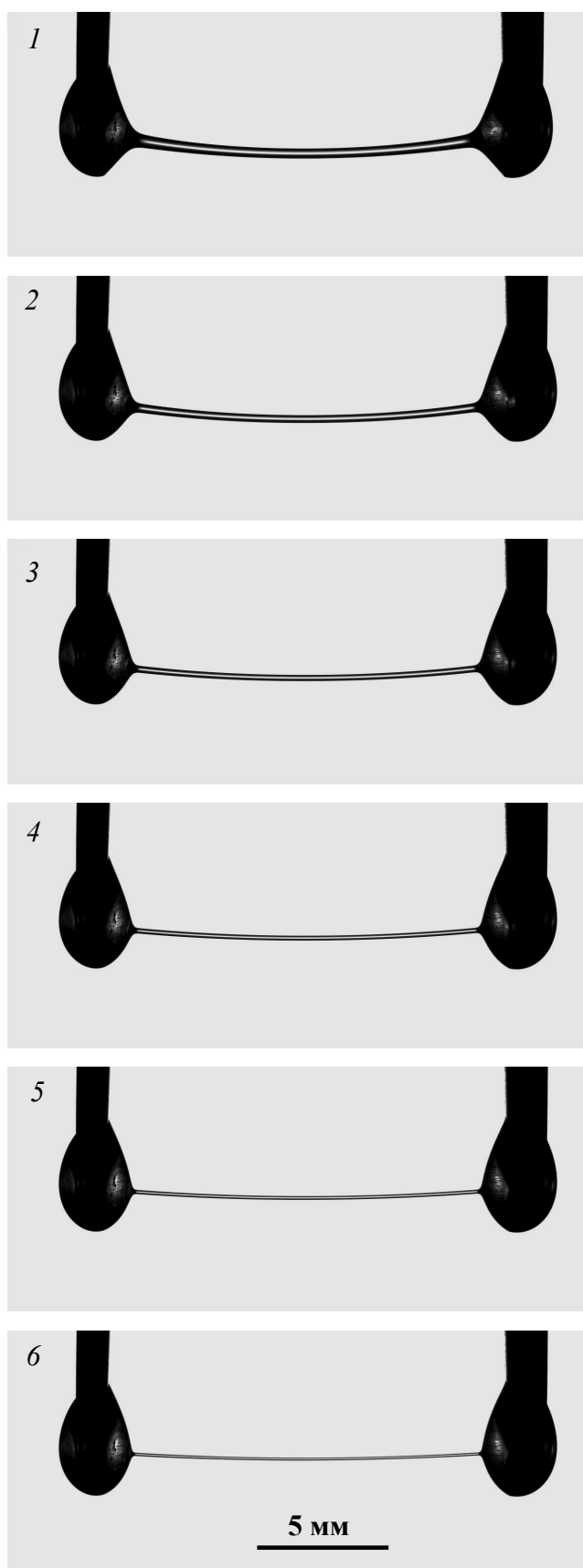


Фиг. 4.7. Зависимость σ_s/p_c от диаметра нити при различных длинах нити $L=10.1\pm0.3$, 13.7 ± 0.3 , 16.4 ± 0.5 мм (1–3) для ПЭО-1% и ПАА-1%. Сплошная горизонтальная линия – аппроксимация зависимости σ_s/p_c постоянным значением. Значение параметра аппроксимации показано на графиках

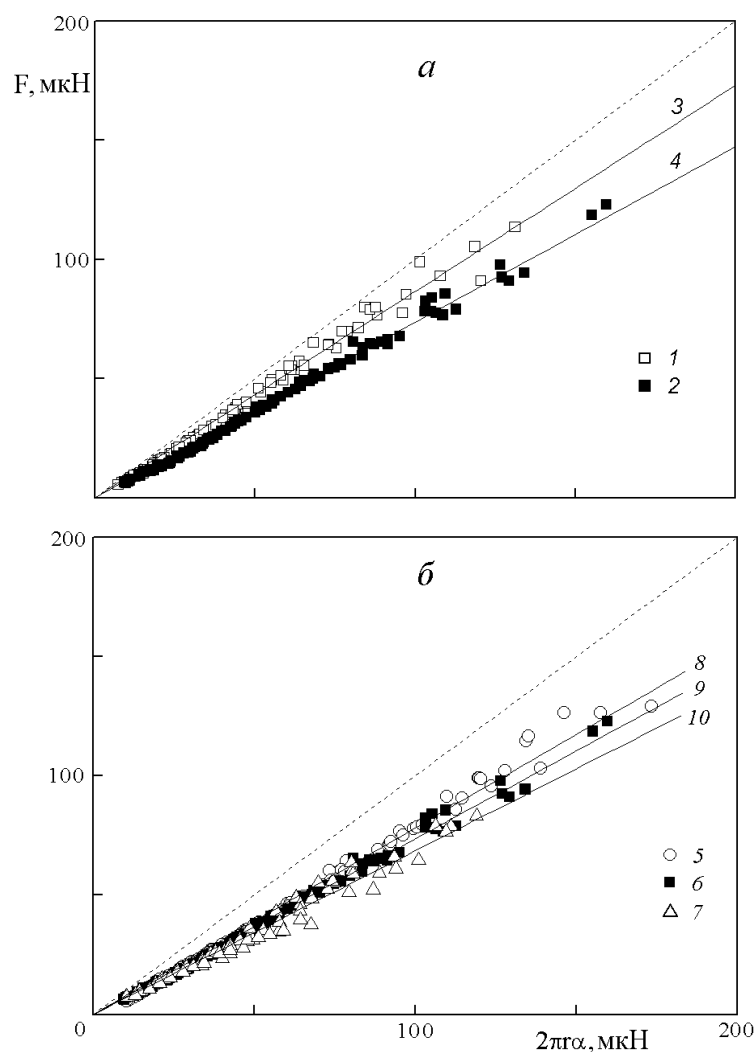


Фиг. 4.8. Зависимость σ_s/p_c от диаметра нити для растворов ПЭО и ПАА различных концентраций. Длина нити 13.7 ± 0.3 мм. Сплошная горизонтальная линия – аппроксимация зависимости σ_s/p_c постоянным значением. Значение параметра аппроксимации показано на графиках

Разбавленные (0.001%) растворы полиакриламида в глицерине демонстрируют ньютоновское поведение (постоянство вязкости) при сдвиге (см. фиг. 4.3) и неньютоновское (экспоненциальный характер зависимости $r(t)$) при растяжении в нити ([Базилевский и др. (2001a)], глава 5). Нити однородны по длине (фиг. 4.9), а сила их натяжения меньше величины $2\pi r\alpha$ (фиг. 4.10). Это свидетельствует о наличии отрицательного осевого напряжения, вызванного торможением высоковязкой жидкости при перетекании из нити в концевые капли.



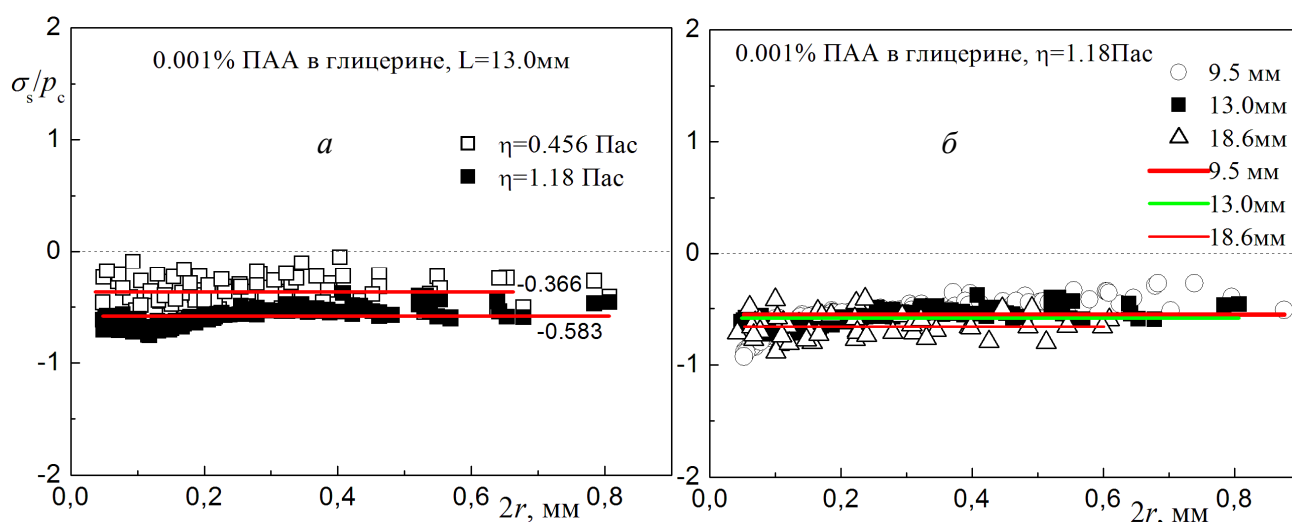
Фиг. 4.9. Последовательные фотографии (1–6) процесса утончения горизонтальной нити 0.001%-ного раствора ПАА в глицерине; вязкость раствора $\eta=1.18\text{Па}\cdot\text{с}$; интервал времени между кадрами 0.125с; длина нити 13.6 мм



Фиг. 4.10. Зависимость F от $2\pi r\alpha$ для 0.001%-ных растворов ПАА в глицерине различной вязкости (а) и для нитей разной длины (б): 1 – $\eta=0.46$ Па·с, 2 – $\eta=1.18$ Па·с, 3,4 – линейная аппроксимация данных 1,2 при $X=0.865$, 0.736 , длина нити 13 ± 0.4 мм; 5–7 – длина нити 9.5 ± 0.4 , 13 ± 0.4 , 18.6 ± 0.4 мм, 8–10 – аппроксимация данных 5–7 при $X=0.782$, 0.736 , 0.686 , $\eta=1.18$ Па·с

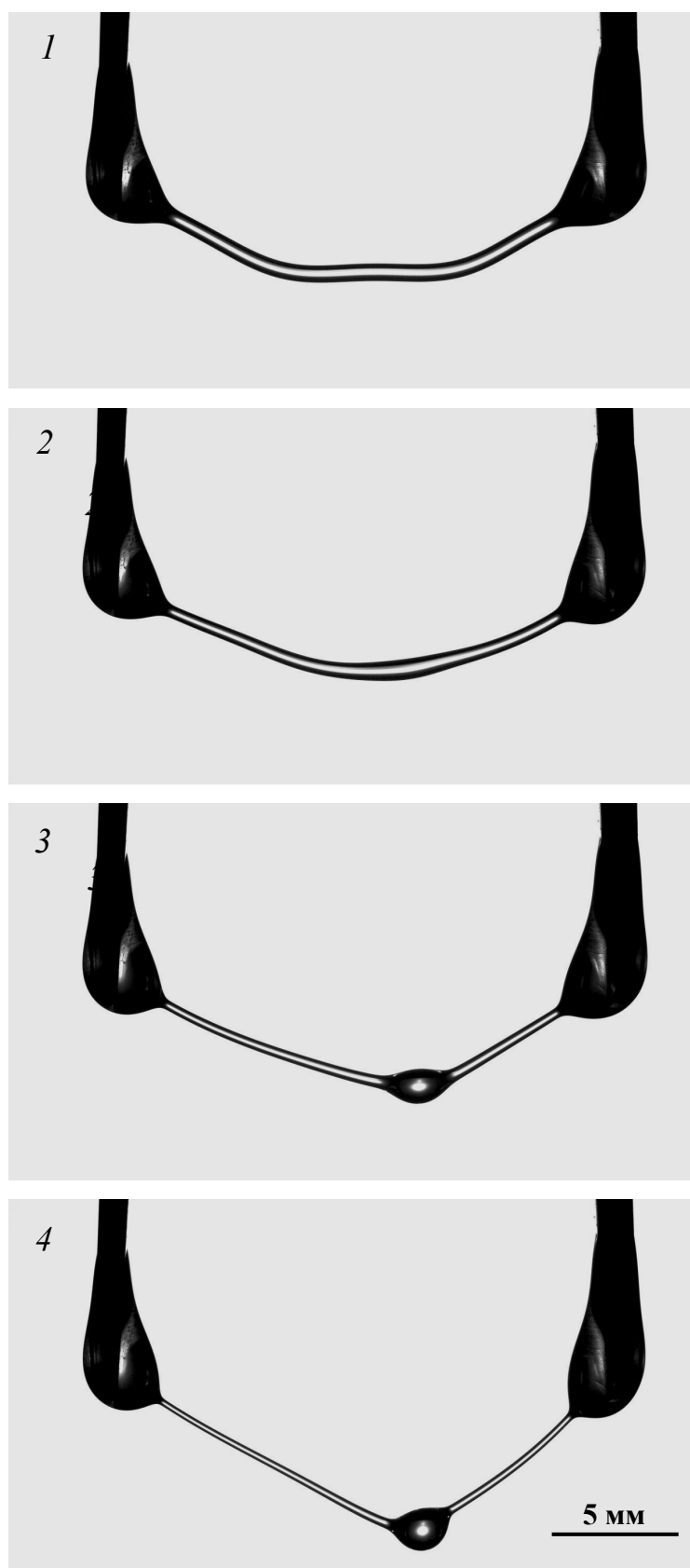
Экспериментальные данные для растворов ПАА в глицерине (фиг. 4.10) хорошо аппроксимируются линейной зависимостью $F=X(2\pi r\alpha)$, $X=\text{const}$ и, следовательно, отношение $\sigma_s/p_c=2(X-1)$ изменяется незначительно в ходе утончения нити. В тоже время (см. фиг. 4.11), средняя величина $-\sigma_s/p_c=-\sigma_s/(\alpha/r)$ увеличивается с 0.366 до 0.583 (в 1.6 раза) при росте сдвиговой вязкости в 2.5 раза и с 0.553 до 0.659 (приблизительно на 20%) с увеличением длины нити в 2 раза. Слабая зависимость величины σ_s/p_c от диаметра и рост при увеличении длины нити согласуются с предложенным ранее механизмом

утончения нитей высоковязких ньютоновских жидкостей, учитывающим эффект перетекания жидкости из нити в капли [Базилевский и др. (2001), *Stelter et al.* (2000), *Александрю и др.* (2010)]. Тем не менее, обнаруженная зависимость σ_s/p_c от сдвиговой вязкости является, по-видимому, следствием вязкоупругого поведения исследуемых полимерных растворов и противоречит простой модели перетекания ньютоновской жидкости из нити в каплю [Базилевский и др. (2001a), *Stelter et al.* (2000), *Александрю и др.* (2010)], согласно которой такая зависимость должна отсутствовать. Отметим также, что среднее значение $X=0.735$ для нитей различной длины (фиг. 4.10, б), близко к величине $X=0.712$, полученной в [McKinley and Tripathi (2000)] теоретически и экспериментально для нитей высоковязких ньютоновских жидкостей.



Фиг. 4.11. Зависимость σ_s/p_c от диаметра нити 0.001%-го раствора ПАА в глицерине: а – для различной вязкости глицерина (0.46 и 1.18 Па·с) при фиксированной длине нити; б – для различных длин нити (9.5 ± 0.4 , 13 ± 0.4 , 18.6 ± 0.4 мм) при фиксированной вязкости глицерина. Сплошная горизонтальная линия – аппроксимация зависимости σ_s/p_c постоянным значением. Значение параметра аппроксимации показано на графиках

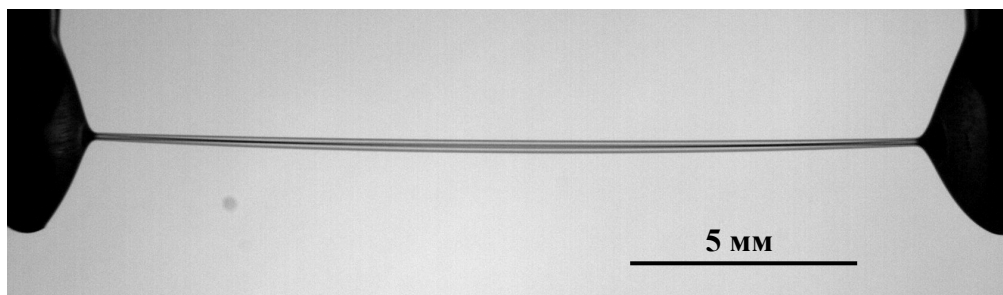
2. Поперечная устойчивость нити. Эксперименты с растворами ПАА в глицерине и воде показали, что не удастся сформировать длинные (>25 мм) устойчивые горизонтальные нити диаметром более 1 мм. Возможный характер развивающейся при этом неустойчивости показан на фиг. 4.12.



Фиг. 4.12. Развитие неустойчивости и распад горизонтальной нити 0.001% раствора ПАА в глицерине (1–4); вязкость раствора $\eta=1.18$ Па·с; интервал времени между кадрами 0.125 с; длина нити 17.8 мм

Если не принимать во внимание начальные упругие напряжения, то, очевидно, должны существовать некоторые критические длина $2L^*$ и начальный радиус нити r^* , выше которых уменьшение прогиба при утончении нити невозможно. Это произойдет, когда натяжение на концах нити ни при каких условиях (краевых углах наклона оси) не компенсирует силу тяжести: $4\pi r\alpha < \rho\pi r^2 Lg$. Отсюда следует условие устойчивости: $Lr < L^*r^* = 4\alpha/\rho g = 2a^2$, где $a = (2\alpha/\rho g)^{1/2}$ – капиллярная постоянная. В свою очередь, начальный радиус нити r^* зависит от объема и скорости растяжения капли, длины нити, реологии и поверхностного натяжения жидкости; значение r^* увеличивается с уменьшением длины нити, ростом объема и скорости растяжения капли. Полагая для рассматриваемого случая $\alpha = 62.6$ мН/м, $\rho = 1260$ кг/м³, $r^* \sim 0.5$ мм, $a = 3.2$ мм, получим следующую оценку максимальной устойчивой длины горизонтальной нити: $L^* \sim 40$ мм. Действительная величина L^* должна быть ещё меньше из-за концевых эффектов перетекания, приводящих к снижению натяжения нити приблизительно в 1.4 раза по сравнению с $2\pi r\alpha$. Наличие краевых углов наклона оси ($\ll 90^\circ$) ведет к ещё большему уменьшению реального значения L^* .

3. Поперечные колебания нити. Скоростная видеосъемка процесса утончения горизонтальных нитей обнаружила, что в процессе утончения нити могут испытывать периодические поперечные колебания оси подобно натянутой струне (фиг. 4.13).



Фиг. 4.13. Поперечные колебания нити раствора ПАА-1%. Изображение получено наложением двух кадров скоростной видеосъемки, соответствующих минимальному и максимальному прогибу оси колеблющейся нити. Интервал времени между кадрами 0.015с

На фиг. 4.14 показаны примеры измерения натяжения осциллирующих нитей. Как для раствора ПАА, так и для раствора ПЭО период колебаний не зависит от диаметра нити и составляет около 0.027 с, отвечающий частоте $f_0=37$ Гц. Данное значение в точности соответствует независимо измеренной частоте неощутимых тактильно вибраций экспериментального стенда (их источник – вентилятор охлаждения лампы подсветки), что свидетельствует о вынужденном характере колебаний нити.

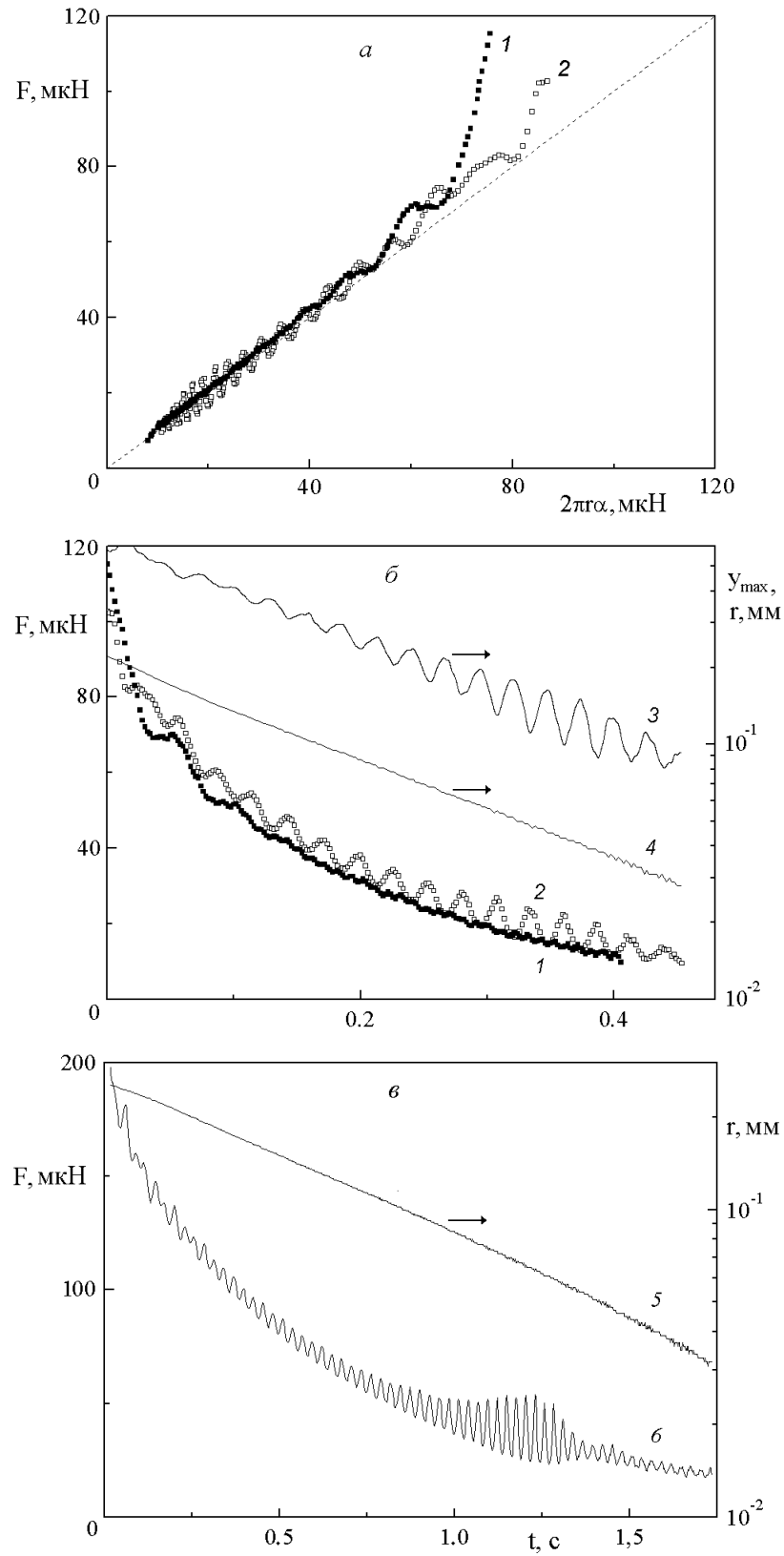
На фиг. 4.14, б обращает на себя внимание отсутствие видимых колебаний радиуса нити (4) при отчетливо регистрируемых колебаниях максимального прогиба нити (3). Это связано с малостью амплитуды колебаний. Действительно, если $\Delta y_{\max}$ – амплитуда колебаний прогиба, l – текущая длина оси нити, то степень удлинения нити при колебаниях равна $\Delta l/l \cong 4y_{\max}\Delta y_{\max}/L^2$, а степень изменения радиуса – $\Delta r/r = 0.5\Delta l/l = 2y_{\max}\Delta y_{\max}/L^2$. Полагая $y_{\max} \approx 1$ мм, $\Delta y_{\max} \approx 0.1$ мм, $L \approx 20$ мм (фиг. 4.14, б), имеем $\Delta r/r = 5 \times 10^{-4}$, что лежит за пределами чувствительности и точности используемого метода измерения радиуса нити.

Частота главной гармоники собственных колебаний натянутой силой F струны длиной L и массой m описывается известной формулой $f=(F/4mL)^{1/2}$. Если применить это соотношение к жидкой нити, пренебрегая продольным движением жидкости в нити ($\rho v^2 \pi r^2 \ll F$) и считая, что время ее утончения значительно больше периода колебаний, а $F = \sigma_s \pi r^2 + 2\pi r \alpha$, получим

$$f = \sqrt{\frac{F}{4\rho\pi r^2 L^2}} = \sqrt{\frac{\sigma_s r + 2\alpha}{4\rho r L^2}} \quad (4.9)$$

Для $\sigma_s \ll \alpha/r$ из (4.9) следует

$$f = \sqrt{\frac{\alpha}{2\rho r L^2}} \quad (4.10)$$



Фиг. 4.14. Натяжение нити как функция $2\pi r\alpha$ для ПЭО-1% (*a*) и как функция времени для ПЭО-1% (*б*) и ПАА-1% (*в*): 1 – без вибрации, 2 – с вибрацией, 3 – колебания прогиба, 4, 5 – радиус нити, 6 – развитие резонансных колебаний; длина нити 17.6–19.0 мм

Согласно (4.10) собственная частота колебаний нити увеличивается по мере ее утончения. При достижении нитью радиуса $r^{**}=\alpha/(2\rho L^2 f_0^2)$, соответствующего частоте внешних возмущений f_0 , наблюдается резонансная раскачка оси нити. Резонанс хорошо заметен на нитях 1%-ного раствора ПАА (фиг. 4.14, в) и практически отсутствует на нитях раствора ПЭО (фиг. 4.14, б). Это объясняется тем, что нить раствора ПАА утончается значительно медленнее нити раствора ПЭО, позволяя колебаниям успеть развиваться (необходимое условие – $1/f_0 \ll t_l$, t_l – время жизни нити). Вычисленное значение $r^{**}=0.083$ мм (для $L=17.6$ мм, $\alpha=70$ мН/м) совпадает с измеренным значением радиуса нити раствора ПАА в области резонанса (фиг. 4.14, в).

При устранении источника вибраций, колебания оси нити практически отсутствуют (фиг. 4.14, а, б). Лишь сразу после формирования нити (остановка пластин пинцета) наблюдаются затухающие колебания с частотой около 21 Гц (фиг. 4.14, б). Оценка частоты собственных колебаний нити на этом участке ($F=50\text{--}70$ мкН, $r=0.012\text{--}0.016$ мм, $L=18.3$ мм) по формуле (4.9) даёт близкое значение – 25–28 Гц. Некоторое расхождение, по-видимому, связано с тем обстоятельством, что в соотношении (4.9) не учтены диссипативные эффекты. Тем не менее, полученный результат показывает, что сила натяжения медленно утончающихся нитей может оцениваться и путём измерения частоты изгибных колебаний.

Заметим, что наблюдаемый разброс экспериментальных данных измерения силы натяжения и напряжений в горизонтальных нитях связан с влиянием поперечных колебаний ее оси. Это обстоятельство надо учитывать в экспериментах с такими нитями и принимать меры для уменьшения уровня внешних вибраций.

Интересно также отметить, что исследуемые здесь колебания самоутончающейся нити напоминают известную задачу о поперечных колебаниях участка трубопровода с текущей внутри него жидкостью [Housner (1952), Dodds and Runyan (1965), Акуленко и др. (2013)]. Однако,

скорость движения жидкости вдоль нити не превышает $v_i = L/3\theta \sim 100$ мм/с и вклад инерционного слагаемого $\rho v^2 \pi r^2 \sim 2$ мкН в силу натяжения нити $F \approx 2\pi r \alpha \sim 100$ мкН мал. Поэтому движение жидкости вдоль нити не оказывает влияния на характер ее колебаний.

Заключение

Использование нестандартной схемы эксперимента с горизонтальными одиночными жидкими капиллярными мостиками (нитеями) позволило измерить силу их натяжения и оценить влияние краевых эффектов. Для нитей полимерных растворов в маловязком растворителе (воде) наблюдается эффект упругого подтягивания нити, в то время как для растворов полимеров в высоковязком растворителе (глицерине) имеет место торможение жидкости при ее втекании в каплю, что приводит к отрицательному значению напряжения в нити. Эти обстоятельства должны учитываться при тестировании полимерных жидкостей, например, введением поправочного коэффициента к величине осевого напряжения в нити. Другой вариант – одновременно с диаметром нити регистрировать изменение формы горизонтальной нити во времени, подобно тому, как это сделано в данной работе. Такой вариант можно рассматривать как модификацию метода утончающейся нити. В этом случае напряжение в жидкости определяется без каких-либо предположений о механизме взаимодействия нити с примыкающими каплями. Современный уровень развития видеотехники и компьютеров позволяет это легко осуществить, сохранив простоту и быстроедействие стандартной реологической методики капиллярной нити.

Обнаруженные режимы поперечных колебаний нитей вязкоупругих жидкостей адекватно описываются простыми соотношениями, полученными из формулы для частоты главной моды колебаний струны.

ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ УТОНЧЕНИЯ И РАСПАДА НИТЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Глава посвящена поиску закономерностей капиллярного самоутончения и распада мостика (нити) полимерной жидкости, анализу физических механизмов разрушения нити, разработке методик и приборов для исследования зависимости диаметра нити от времени, методам извлечения информации о реологических параметрах жидкости из измеренной зависимости диаметра нити от времени.

Материалы главы отражены в публикациях: [Базилевский и Лернер (1989а), Базилевский и др. (1987а, 1990а-в, 1991, 1997, 2001а-б, 2011)].

5.1. Разрушение нитей полимерных растворов

Проблема разрушения жидкостей, в частности, полимерных растворов и расплавов весьма далека от своего решения, хотя очевидно ее научное и прикладное значение, возрастающее по мере развития высокоскоростных процессов современных технологий, таких как струйная печать или скоростная вытяжка волокон. Причина этого несоответствия лежит в многообразии возможных форм разрушения жидкости. Некоторые стадии процесса разрушения являются «типовыми», и к их числу относится растяжение и разрыв нити полимерной жидкости. На фиг. 5.1 показаны последовательные кадры видеозаписи утончения нити, образовавшейся при растяжении капли полимерного раствора при быстром раздвижении пластинок, в зазоре между которыми находилась капля. Очевидно, жидкость выдерживает огромные деформации и весьма значительные напряжения, сохраняя сплошность. Разрушение происходит в процессе самоутончения жидкой нити под действием капиллярных сил. При этом возможны два сценария разрушения. Один сводится к истинному локальному разрыву нити

[Виноградов и Малкин (1977)], другой состоит в том, что диаметр нити стремится к нулю, нить исчезает, и связанные между собой капли оказываются разделенными. Это явление 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 разбавленных растворов следует приписать жидкости вязкость на 3–4 порядка выше той, что регистрируется методами сдвиговой вискозиметрии [Базилевский и др. (1981а-в), *Schumme and Tebel* (1982)]. Утончающиеся нити проявляют удивительную прочность при высокоскоростном ударе [Духовский и др. (1989, 2004)]. Такое резкое изменение эффективных механических свойств объяснимо, исходя из молекулярных представлений о полимерном растворе. Предполагается [Hinch (1977)], 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 и 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 избыточных упругих напряжениях. Указанная физическая картина подтверждается прямой визуализацией процесса растяжения макромолекул в утончающейся нити [Ingreteau and Kellay (2013)].

В случае нитей концентрированных полимерных растворов возможны явления фазовой сепарации на поздней стадии утончения нити [Sattler et al. (2012), Malkin et al. (2014), Семаков и др. (2015)] при которой полимер концентрируется в центре сечения нити, а растворитель на периферии. В

результате возникает неоднородная по сечению нить, что приводит к быстрому развитию капиллярной неустойчивости на ее поверхности.

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. Данные экспериментов позволили выбрать среди теоретических описаний те, которые наилучшим образом соответствуют опытным наблюдениям. Оказалось, что утончение нити в достаточно широком диапазоне диаметров удовлетворительно описывается экспоненциальным законом [Базилевский (1987), Базилевский и др. (1987а, б), Bazilevsky et al. (1990а,б), Базилевский и др. (1997, 2001а)], который может быть теоретически предсказан при использовании модели упругих гантелей Куна, феноменологическим аналогом которой является модель Максвелла с верхней конвективной производной и модель Олдройда-Б:

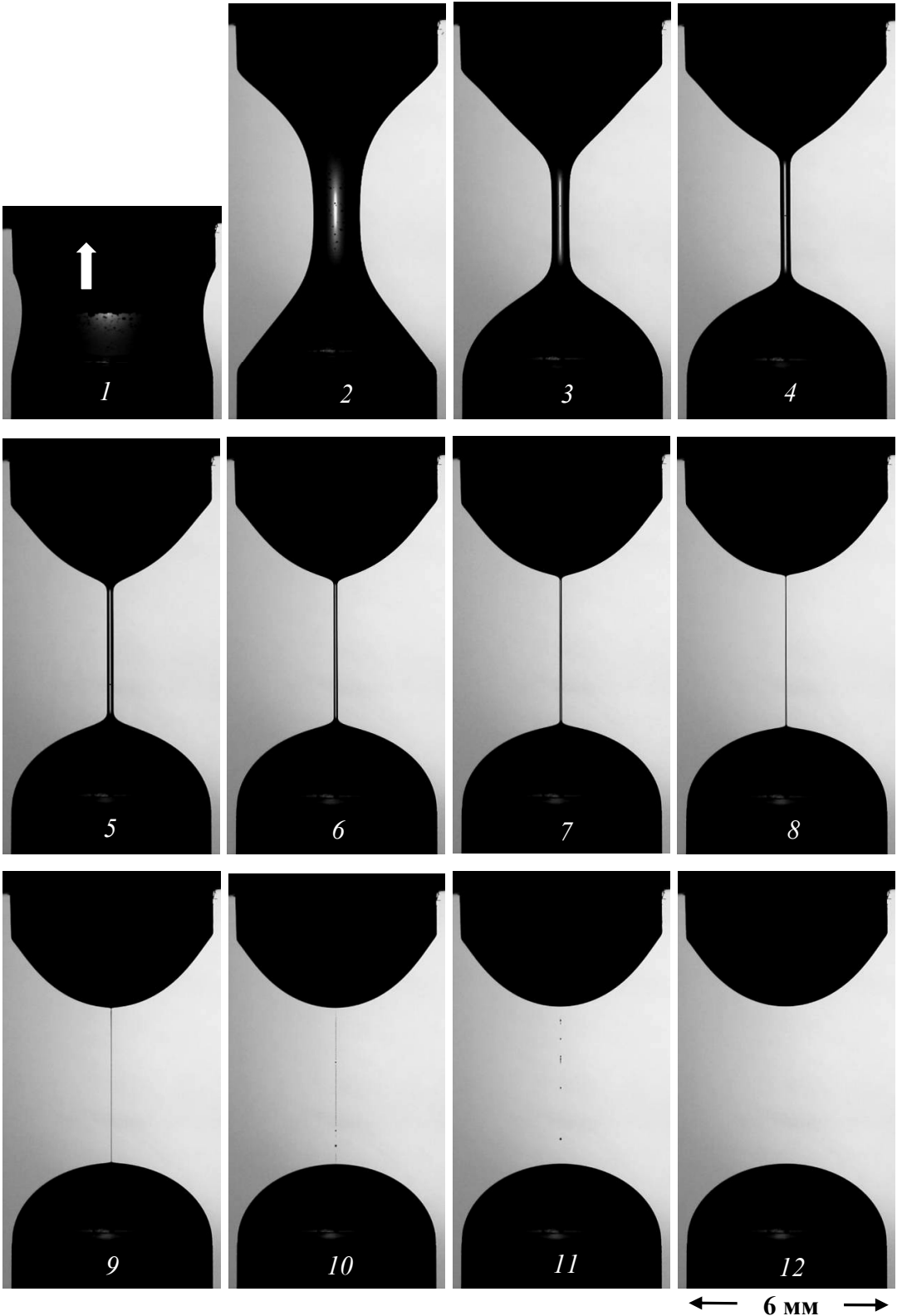
$$r=r_0 \exp(-t/3\theta) \quad (5.1.1)$$

Здесь r – текущий, r_0 – начальный радиус нити, t – время, θ – время релаксации жидкости.

Установленная закономерность позволила превратить достаточно легко осуществимый опыт с нитью в способ определения времени релаксации упруговязких жидкостей [Базилевский (1987), Базилевский и др. (1987а, 1997, 2001а)]. 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 (5.1.1), разрывом нити. При этом экспоненциальный режим утончения составляет основную долю времени жизни нити, тогда как характерные времена формирования и разрыва нити относительно малы.

В данном параграфе экспериментально исследуется процесс разрушения самоутончающейся нити полимерных растворов и представлена

теоретическая оценка одной из возможных причин ее разрушения – деструкции молекул.



Фиг. 5.1. Кадры (1–12) видеозаписи быстрого формирования нити и ее последующего утончения и распада. ПЭО-1%. Интервал времени между кадрами 0.066с

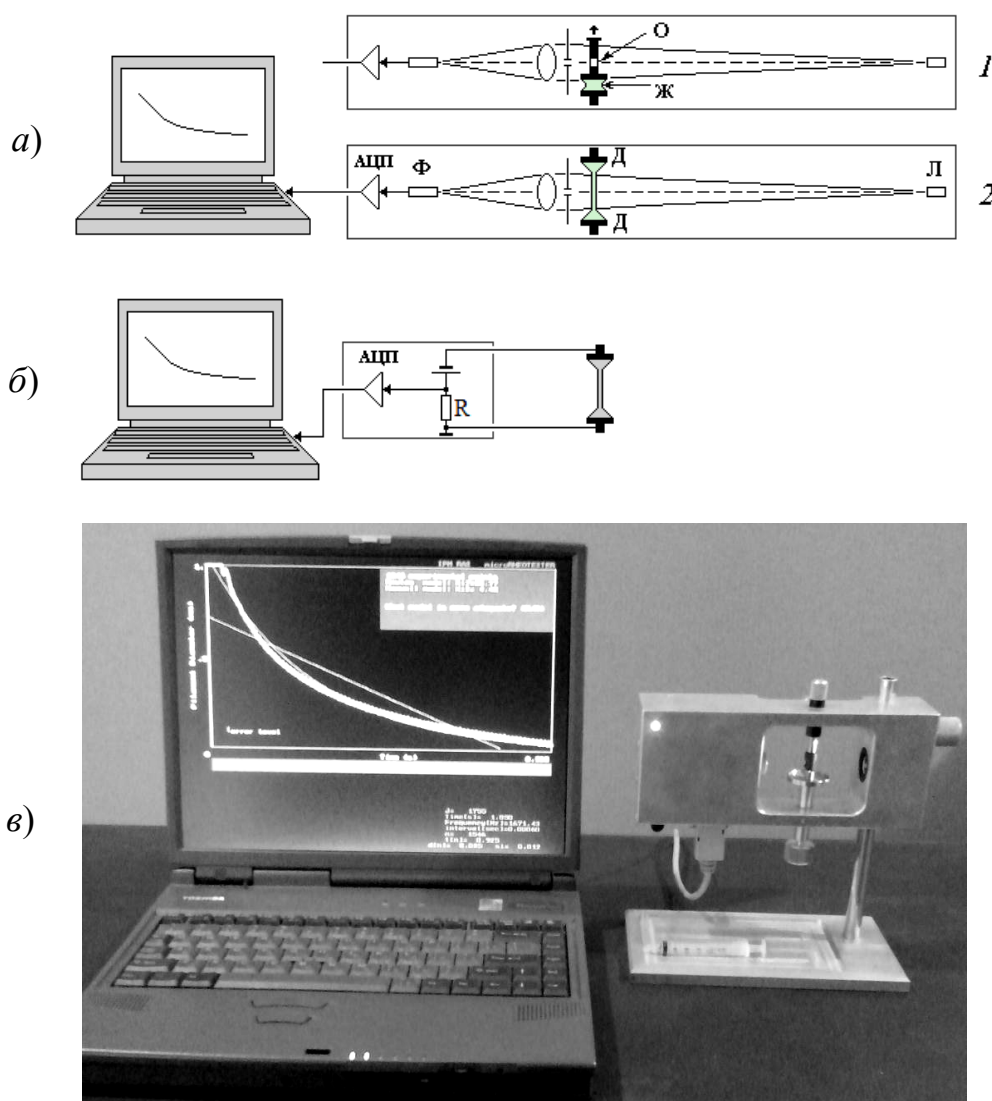
5.1.1. Экспериментальное исследование распада нитей

Для изучения распада жидких полимерных нитей были поставлены специальные эксперименты, в которых, наряду с нахождением времени релаксации, определялась полная кривая утончения нити, и измерялось время до ее разрыва. Кроме того, обработаны многочисленные данные по времени до разрыва, накопленные при определении времени релаксации. В качестве растворов полимеров использовались в основном водные растворы полиакриламида (ПАА, $M=11$ млн.) и полиэтиленоксида (ПЭО, $M=4$ млн.).

1. Экспериментальная установка. Для проведения экспериментов разработан прибор *микроРЕОТЕСТЕР* [Bazilevsky et al. (1990a), Базилевский и др. (2001a, 2011)], принципиальная схема которого показана на фиг. 5. 2, а.

Прибор работает следующим образом. Образец исследуемой жидкости $Ж$ помещается в зазор между двумя круглыми дисками $Д$ (диаметр 6 мм). Затем верхний диск отводится вверх и фиксируется на некотором расстоянии от нижнего диска. В результате этого мостик теряет устойчивость, формируется жидкая нить, которая затем начинает утончаться под действием капиллярных сил. Диаметр нити определяется по степени перекрытия нитью светового потока. Для этого применена оптикоэлектронная система, состоящая из источника освещения $Л$, щели, линзы, фотодиода $Ф$ с предварительным усилителем. В качестве светового источника могут быть использованы миниатюрные лампы накаливания, светодиоды, лазерные диоды. В держателе верхнего диска имеется окно, $О$, которое пропускает световой поток при сведенных дисках, позволяя определить момент начала растяжения образца (движения верхнего диска), а также оценить точность измерения диаметра, связанную с шумами электроники. Для автоматической обработки данных электрический сигнал с фотоприемника посредством аналого-цифрового преобразователя (АЦП) передается в компьютер. Разработанное программное обеспечение дает возможность проводить в автоматическом режиме сравнение получаемой экспериментальной

зависимости $2r(t)$ с теоретическими предсказаниями для жидкостей различного реологического поведения, выбор наиболее адекватной реологической модели и определение ее реологических констант. Прибор позволяет детально проследить кинетику утончения нити, начиная с больших диаметров ~ 3 мм и кончая диаметрами порядка 3 мкм. Конструктивно устройство состоит из измерительного модуля, соединенного с компьютером (фиг. 5.2, в)

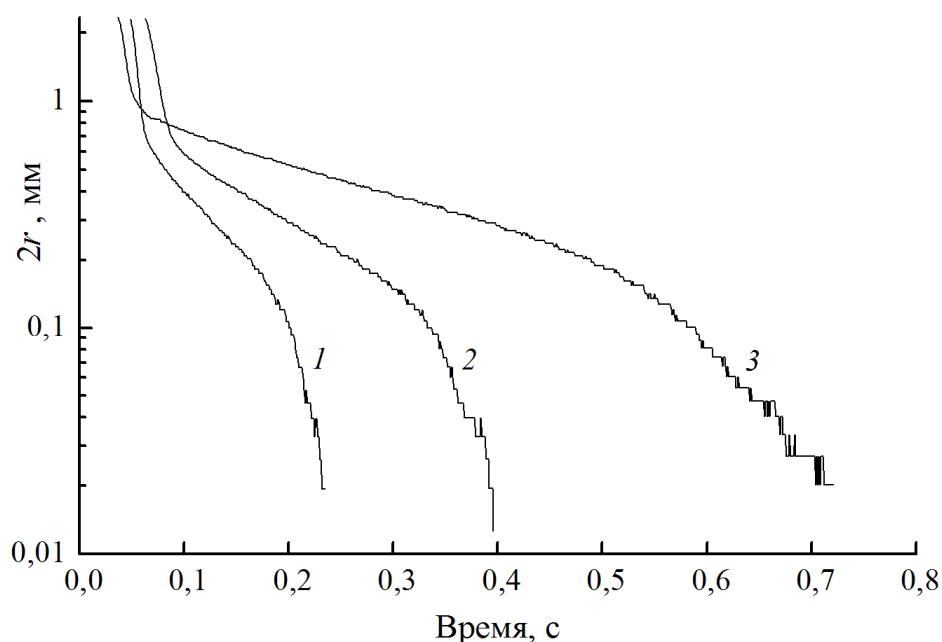


Фиг. 5.2. Принципиальные схемы оптической (а) и электрической (б) версий прибора *микроРЕОТЕСТЕР*: 1 – исходное положение при сведенных дисках Д, 2 – положение после разведения дисков. в – фотография оптического варианта прибора, подключенного к компьютеру

Дополнительно в экспериментах был использован упрощенный вариант прибора (фиг. 5.2, б), где эволюция диаметра нити определялась по ее электрическому сопротивлению, которое обратно пропорционально квадрату диаметра нити [Базилевский и др. (1991, 2011)].

Кроме этого в отдельных экспериментах проводилась видеозапись процесса утончения нити. Использовался видеорежим (1280×720, 60 к/с) цифровой камеры Canon 7D, синхронизированный с импульсной подсветкой длительностью 5 мкс.

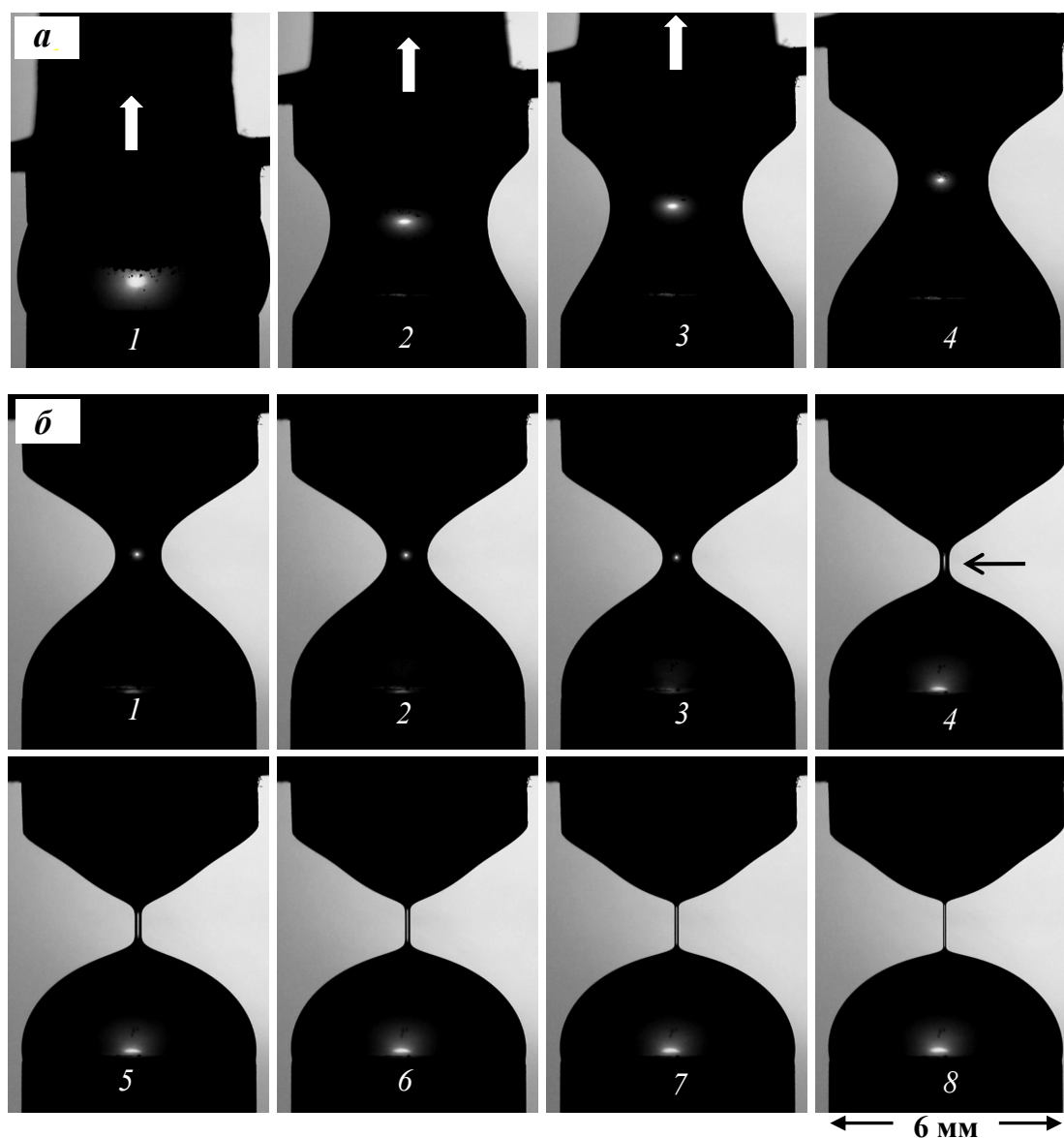
2. Результаты. Зависимость диаметра нити от времени воспроизводится на экране компьютера в логарифмических координатах (фиг. 5.3). Она позволяет с определенной степенью точности выделить стадии быстрого инерционно-вязкого утончения, экспоненциальную стадию и заключительную стадию резкого ускорения процесса распада нити.



Фиг. 5.3. Зависимость диаметра нити от времени: ПАА ($M=11$ млн.), $c - 0.01\%$ (1), 0.02% (2), 0.05% (3)

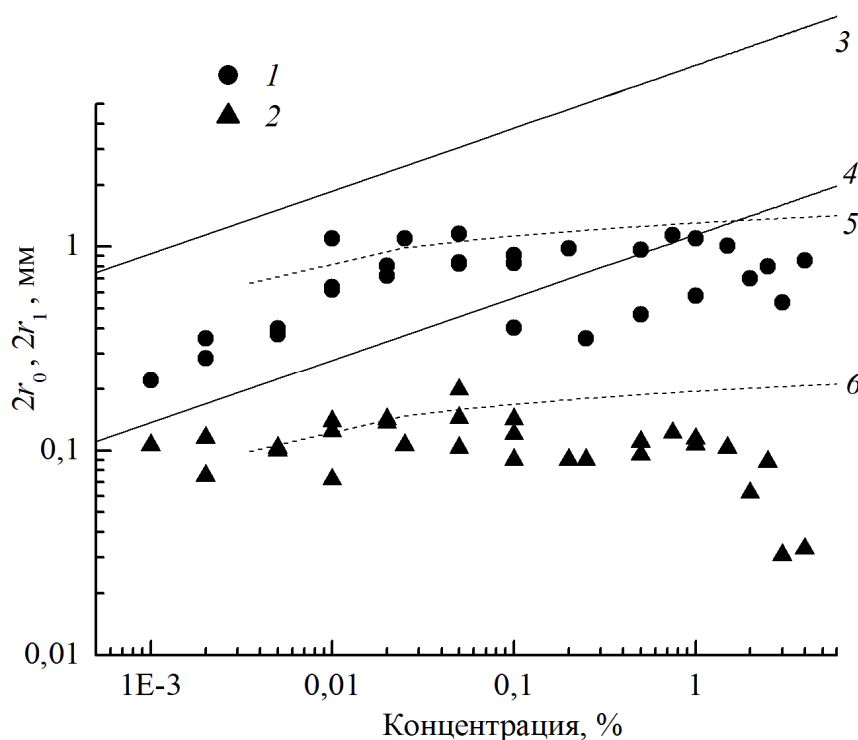
Растяжение капли при формировании нити осуществлялось двумя способами – быстро и медленно для растворов ПЭО и только быстро для ПАА. Количественные критерии понятия «быстро» и «медленно» состоят в

том, что в первом случае время растяжения капли значительно меньше общего времени распада нити (фиг. 5.1), второй случай отвечает ситуации, когда в результате медленного растяжения формировался жидкий мостик, который при определенном сочетании геометрических размеров терял устойчивость, превращаясь в утончающуюся нить (фиг. 5.4).

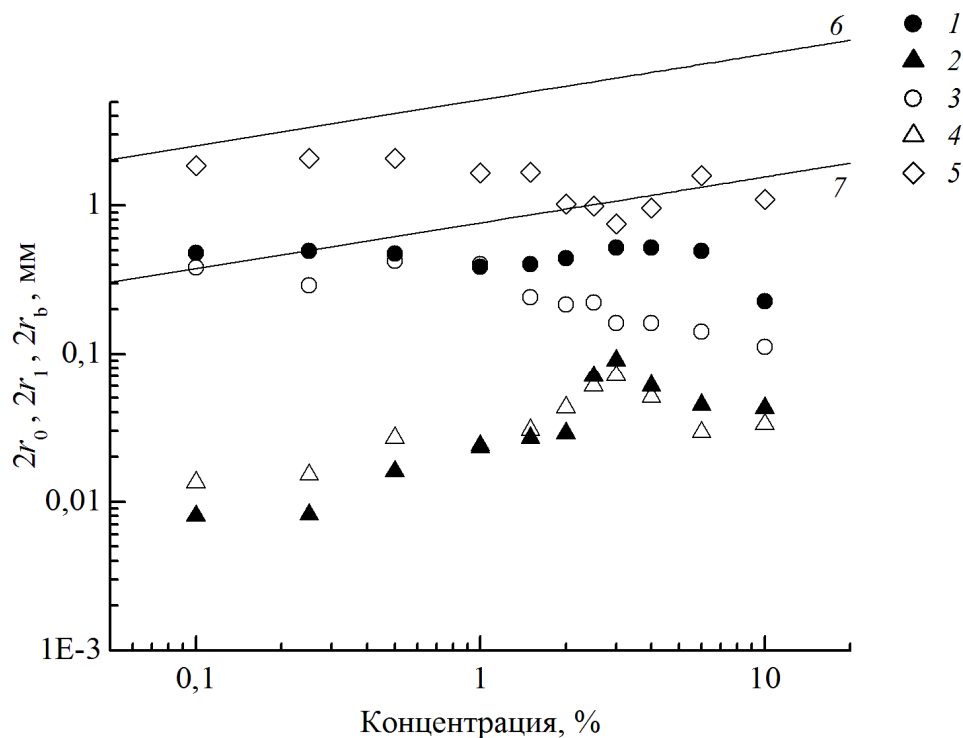


Фиг. 5.4. Формирование жидкого мостика (1–4) раствора ПЭО-1% при медленном растяжении капли между двумя дисками (а) и его последующий самораспад (1–8) с образованием цилиндрической нити (б). Интервал времени между кадрами на (а) равен 1.6 с; (б) – 0.066 с. Стрелка на кадре 4 показывает начало экспоненциальной стадии утончения нити

На фиг. 5.5 и 5.6 представлены концентрационные зависимости диаметра нити $2r_0$, отвечающего началу экспоненциальной стадии утончения, и диаметра $2r_1$, соответствующего окончанию экспоненциальной стадии и переходу к интенсивному распаду нити. Кроме того, на фиг. 5.6 представлены данные измерений диаметра нити $2r_b$, соответствующего минимальному диаметру жидкого мостика в момент потери устойчивости при медленном растяжении раствора ПЭО.



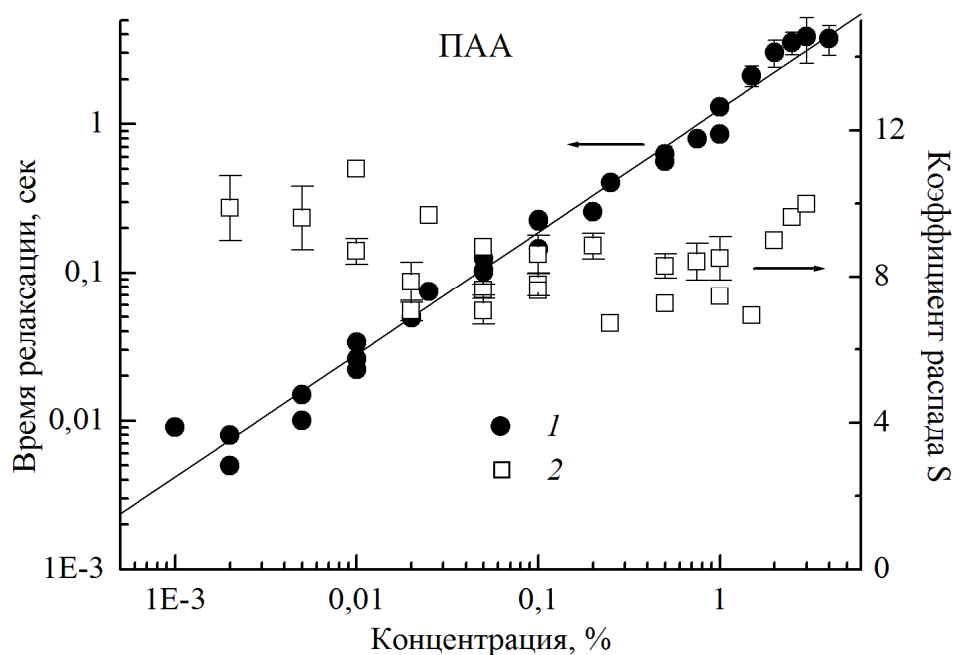
Фиг. 5.5. Результаты измерения диаметров нити растворов ПАА ($M=11$ млн.) $2r_0$ (1) и $2r_1$ (2), между которыми реализуется экспоненциальная фаза утончения нити при быстром разведении пластин. Кривые 3 и 4 — теоретические зависимости $2r_0$ при быстром и медленном разведении пластин, рассчитанные по уравнению (5.1.14) с использованием значений модуля из литературных источников; 5 и 6 — теоретические зависимости $2r_1$ при быстром и медленном разведении пластин, рассчитанные с использованием измеренных (фиг. 5.20) значений модуля.



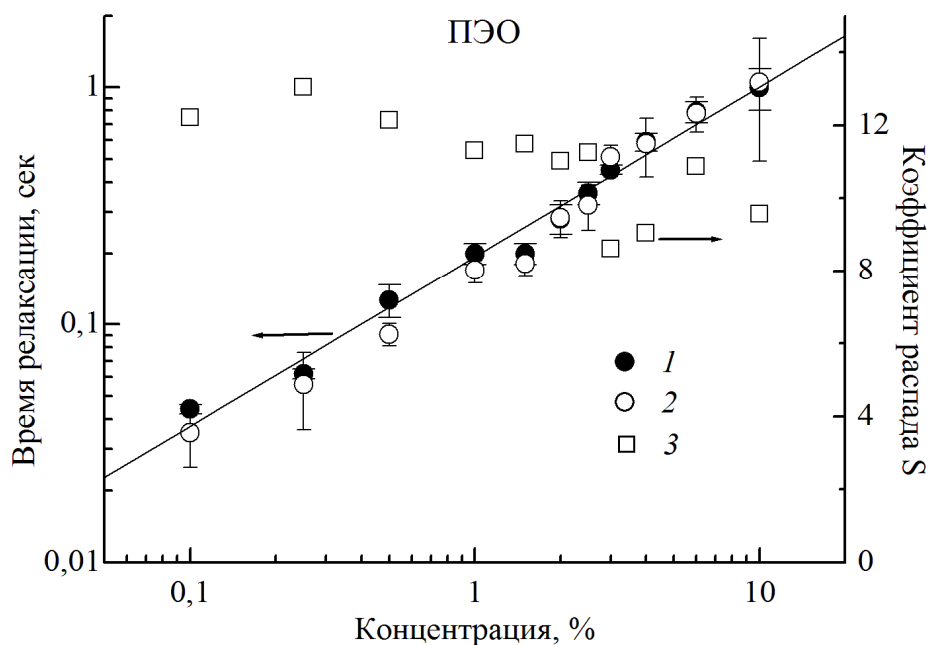
Фиг. 5.6. Результаты измерения диаметров нити растворов ПЭО: 1 и 3 – значения $2r_0$ для быстрого и медленного разведения пластин, соответственно; 2 и 4 – значения $2r_1$ для быстрого и медленного разведения пластин, соответственно; 5 – значения диаметра жидкого мостика $2r_b$ в момент потери устойчивости при медленном разведении пластин. Кривые 6 и 7 – теоретические зависимости $2r_0$ при быстром и медленном разведении пластин, рассчитанные по уравнению (5.1.14) с использованием значений модуля из литературных источников

На фиг. 5.7 и 5.8 представлены данные по измерению времени релаксации θ и значения отношения времени до разрыва t_1 ко времени релаксации, $S=t_1/\theta$ (коэффициент распада).

Диаметры $2r_0$, $2r_1$, $2r_b$ и параметр S слабо зависят от концентрации полимера. Зависимости времени релаксации от концентрации c описываются степенной функцией $\theta=Ac^n$, причем между случаями быстрого и медленного растяжения нет заметной разницы. Для ПАА $n=0.83\pm 0.02$, а для ПЭО $n=0.71\pm 0.03$.



Фиг. 5.7. Концентрационные зависимости времени релаксации (1) и коэффициента распада S (отношения времени жизни нити к времени релаксации) (2) для растворов ПАА ($M=11$ млн.) при быстром разведении пластин



Фиг. 5.8. Концентрационные зависимости времени релаксации растворов ПЭО при быстром (1) и медленном (2) разведении пластин, соответственно. Показан также коэффициент распада S (отношение времени жизни нити к времени релаксации) для растворов ПЭО при быстром разведении пластин (3)

Дополнительно проведены эксперименты с растворами полиакриламида различной молекулярной массы. В этих опытах использовалась упрощенная методика определения диаметра нити по ее электрическому сопротивлению (фиг. 5.2, б). Результаты представлены в табл. 5.1.

Приведенные 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 – фиг. 5.7, ПЭО – фиг. 5.8, ПАА – таблица 5.1), получены следующие средние в серии значения величины S и соответствующие стандартные отклонения (в скобках): 8.42 (1.13), 10.95 (1.38), 9.47 (1.20).

Таблица 5.1. Данные измерений времени жизни нити t_1 , времени релаксации θ и их отношения $S=t_1/\theta$ для растворов ПАА различной молекулярной массы M и концентрации c в воде с различным содержанием солей

M , млн.	Содержание солей, %	c , %	θ , сек	t_1 , сек	$S=t_1/\theta$
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
		0.1	0.055	0.50	9.1
		0.2	0.075	0.90	12.0
		0.3	0.10	1.10	11.0
13	11	0.05	0.06	0.60	10.0
		0.10	0.09	0.90	10.0
		0.20	0.14	1.65	11.8
13	0.04	0.01	0.025	0.20	8.0
		0.02	0.047	0.40	8.5
		0.03	0.060	0.50	8.3
		0.05	0.075	0.75	10.0
10	5	0.01	0.0225	0.225	10.0
		0.10	0.135	1.20	8.9
		0.30	0.435	3.90	9.0
1.4	5	0.10	0.010	0.100	10.0
		0.15	0.008	0.065	8.1
13	0.04	0.50	0.585	5.5	9.4

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 способом время жизни нити t_1 и найти соответствующее ему значение времени релаксации по формуле $\theta = t_1/S$ [Лернер и др. (1990), Базилевский и др. (1991, 1997)]. На основе такого упрощенного подхода могут быть созданы простые приборы для экспресс-контроля свойств полимерных растворов в производственных (в том числе полевых) условиях [Базилевский и др. (1991)].

С научной точки зрения основное значение имеет объяснение наблюдаемой корреляции в рамках теории полимерных растворов. Таких объяснений может быть предложено несколько, и все они связаны с тем обстоятельством, что по мере утончения нити одновременно с убыванием диаметра увеличиваются эффективное осевое напряжение $\tau_x = \alpha/r$ (α – коэффициент поверхностного натяжения) и степень растяжения макромолекул λ . Если r_0 и λ_0 – значения, отвечающие началу экспоненциальной стадии, то $\lambda \sim \lambda_0 (r_0/r)^2$. Эти оценки показывают, что удлинение макромолекул в утончающейся нити может стать очень большой – порядка нескольких десятков. Поэтому 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 (разрушения полимерных молекул), а также процессы кристаллизации, испарения, фазовой сепарации, эффекты 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 эффектов одной из вероятных причин разрушения нити, а именно, деструкции молекул.

5.1.2. Деструкция полимерного раствора

Для описания процесса разрыва макромолекул в утончающейся нити воспользуемся общим подходом кинетической теории разрушения материалов [*Frenkel* (1944), *Zhurkov* (1965), *Bueche* (1960), *Регель и др.* (1974)]. Для вероятности разрыва отдельной молекулярной связи за единицу времени имеем по формуле Журкова [*Регель и др.* (1974)]:

$$w_1 = \nu_0 \exp\left(-\frac{U_0 - U}{kT}\right)$$

Здесь $\nu_0 \approx 10^{13}$ 1/с – частота тепловых колебаний атомов, 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 [*Регель и др.* (1974)]

$$U \approx \frac{f z_s}{N_s}, \quad (5.1.2)$$

где f – растягивающая сила, z_s – 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 $N_s = N$ – числу связей во всей макромолекуле. С помощью элементарных оценок легко показать, что вклад полимерных молекул в напряжение в жидкости (упругое избыточное напряжение τ_x)

$$\tau_x = f z_s n \frac{N}{N_s},$$

где n – число макромолекул в единице объема.

На стадии равновесного утончения нити капиллярные силы уравновешены внутренними упругими силами (главы 2–4, [Bazilevsky *et al.* (1994b), *Базилевский и др.* (2006, 2014), *Базилевский* (2013)]):

$$\frac{\alpha}{r} = \tau_x = f z_s n \frac{N}{N_s} \quad (5.1.3)$$

Из уравнений (5.1.2) и (5.1.3) получаем:

$$U \approx \frac{\alpha}{r N n} \quad (5.1.4)$$

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

Вероятность разрыва отдельной субцепи, состоящей из N_s связей, имеет порядок $w_s \approx N_s w_1$. 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

$$\ln\left(\frac{n_s}{n_{s0}}\right) = -t_d \int_0^t \exp\left(\frac{U}{kT}\right) dt, \quad \frac{1}{t_d} = \frac{1}{v_0 n_s} \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right) \quad (5.1.5)$$

Здесь t_d – характерное время деструкции полимерного раствора при хранении, а интегральный множитель характеризует ускорение скорости деструкции при наложении механической нагрузки.

Влияние деструкции существенно, когда значительная часть субцепей разорвалась. В соотношении (5.1.5) этому отвечает значение $\ln(n_{s0}/n_s)$ порядка единицы. Отсюда имеем следующее уравнение для оценки времени жизни нити t_1 :

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

С учетом формулы (5.1.4), воспользовавшись очевидным соотношением $nN = n_s N_s = c N_A / M_m$, перейдем к макроскопически измеряемым параметрам

$$I \equiv \int_0^{t_1} \exp\left(-\frac{M_m \alpha}{c N_A k T r}\right) dt \approx t_d \quad (5.1.6)$$

Здесь N_A – число Авогадро, c – весовая концентрация полимера в растворе, M_m – молекулярная масса мономерного звена. Здесь мы пренебрегли изменением числа субцепей в единице объема, вызванным деструкцией.

Оценим отношение

$$\frac{M_m \alpha}{c N_A k T r} \equiv \frac{D}{r}$$

Положим $\alpha = 0.07$ Н/м, $M_m = 14$ (данные для ПЭО), $c = 1$ кг/м³ (0.1%), $N_A = 6 \cdot 10^{26}$ кмоль⁻¹, $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $2r = 10^{-4}$ м, $T = 300^\circ$ К. В результате имеем $D/r \approx 10^{-2}$. Эта величина слишком мала для того, чтобы существенно влиять на скорость деструкции. Поэтому в рамках предположения о равномерно напряженных связях не удастся описать распад нити на основе гипотезы о кинетическом механизме распада внутримолекулярных связей. Подобная трудность часто встречается при анализе разрушения реальных полимерных материалов и обычно обходится введением коэффициента перенапряжения связей q [Регель и др. (1974)]. Для разных веществ он изменяется в диапазоне 10–1000. Легко видеть, что, согласно формуле (5.1.6), величина t_1 может стать во много раз меньше t_d . Примем, что время жизни нити определяется исключительно продолжительностью экспоненциальной стадии утончения (условие $t=0$, $r=r_0$ соответствует началу экспоненциальной стадии, а $t=t_1$, $r=r_1$ – ее окончанию). При $D/r_1 \gg 1$, с учетом (5.1.1), справедлива следующая оценка интеграла (5.1.6):

$$I \approx 3\theta \frac{\exp(D/r_1)}{D/r_0} g,$$

где $D = q \alpha M_m / (c N_A k T)$, $g \in (r_1 / r_0, 1)$.

Так как r_0 и r_1 – величины одного порядка (фиг. 5.5 и 5.6), то в соответствии с формулой (5.1.1) получаем следующую оценку для времени жизни нити

$$t_1 \approx 3\theta \ln \left(\frac{r_0}{D} \ln \left(\frac{D}{r_0} \frac{t_d}{3\theta} \right) \right)$$

или

$$S = t_1 / \theta \approx 3 \ln \left(\frac{r_0}{D} \ln \left(\frac{D}{r_0} \frac{t_d}{3\theta} \right) \right) \quad (5.1.7)$$

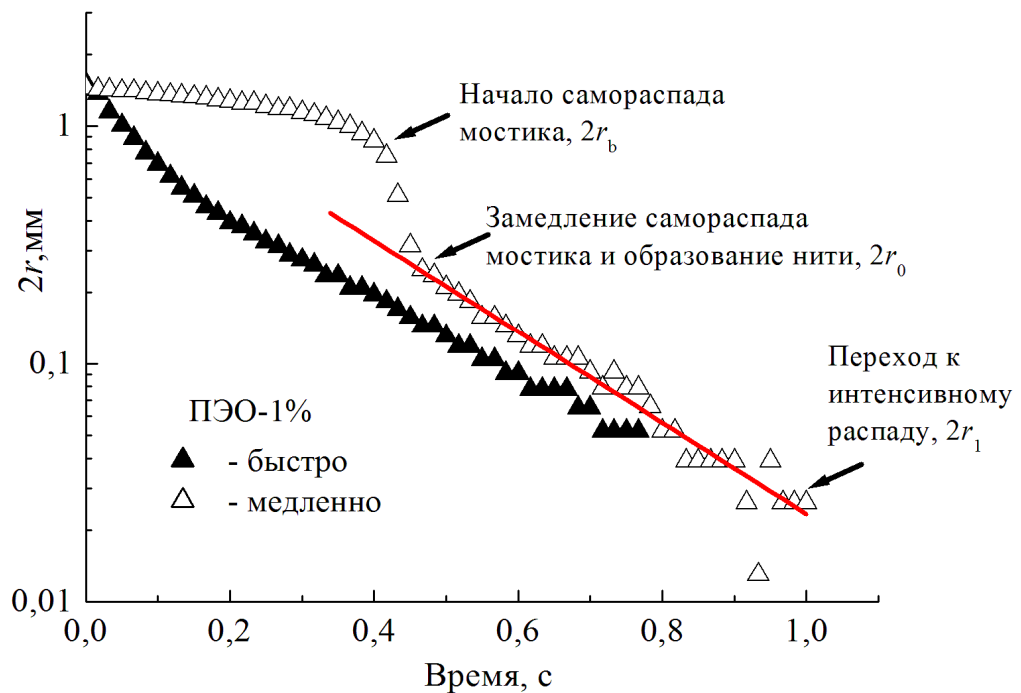
Как показывает формула (5.1.7), коэффициент S не зависит от молекулярной массы полимера и слабо зависит от концентрации c , коэффициента перенапряжения q , радиуса r_0 , а также ряда других слабо меняющихся величин. Этот вывод вполне согласуется с приведенными экспериментальными данными. Одновременно он показывает, что трудно надеяться извлечь детальную информацию о параметрах кинетики деструкции из измерений параметра S .

5.1.3. Формирование жидкой нити

Рассмотрим теперь стадию формирования однородной нити в основном эксперименте, когда нить формируется в результате растяжения капли между двумя пластинами. Найдем условия перехода к экспоненциальной фазе утончения нити, т.е. оценим диаметр нити, начиная с которого выполняется экспоненциальный закон (5.1.1).

Процесс формирования нити можно разделить на следующие последовательные стадии. Сначала из капли в результате медленного раздвижения пластин принудительно формируется жидкий мостик (фиг. 5.4). Если мостик достаточно вытянутый, то начинается его распад. Сначала медленный, а потом быстрый, обусловленный стремлением к уменьшению площади свободной поверхности (фиг. 5.4, 5.9). 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.



Фиг. 5.9. Формирование нити при быстром и медленном разведении пластин. Обработка видеозаписей, выборочные кадры которых представлены на фиг. 5.1, 5.4

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

$$2\pi r \cdot \pi r^2 \approx V,$$

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

$$2r_b \approx (4V / \pi^2)^{1/3} \approx V^{1/3}, \quad (5.1.8)$$

причем до этого момента жидкость находится в разгруженном состоянии.

Эти оценки относятся к формированию нити при медленном раздвижении пластин. 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 началом раздвижения пластин. Обычно в экспериментах жидкость заполняет весь зазор между пластинами, так что r_b приблизительно равен радиусу пластин. В настоящей работе использовались пластины диаметром 6 мм, а начальный зазор составлял ≈ 2 мм, т.е. объем жидкой пробы был порядка 56 мм^3 . Согласно формуле (5.1.8), начальный диаметр распада жидкой пробы в случае медленного растяжения $2r_b = 2.84$ мм, в то время как для быстрого растяжения следует положить $2r_b = 6$ мм. Усреднение данных измерений значения $2r_b$ при медленном растяжении растворов ПЭО (фиг. 5.6) дает $2r_b = 1.44 \pm 0.14$ 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 (5.1.8), а имеет форму близкую к гиперболоиду вращения.

Из фиг. 5.6. также видно, что для менее концентрированных растворов значения диаметра нити $2r_0$, отвечающих началу экспоненциальной стадии утончения, примерно одинаковы для случаев быстрого и медленного растяжения капли. Это связано с тем, что для маловязких растворов скорость самораспада жидкого мостика высока и сравнима со скоростью формирования нити при быстром разведении пластин.

Для более высоких концентраций полимера значение $2r_0$ при быстром растяжении капли больше чем при медленном (фиг. 5.6, 5.9). Значительное количество жидкости вовлекается в формирование нити еще до начала самораспада мостика. Нужно лишь быстро «пройти» начальный участок капиллярной неустойчивости мостика. При этом скорость растяжения капли несколько влияет на величину начального диаметра нити и ее распределение по длине.

Рассмотрим теперь, как происходит накопление упругих деформаций на начальной стадии деформирования жидкости. Будем использовать реологическое соотношение Олдройда-Б. В случае интенсивного одноосного растяжения оно имеет вид (общая форма модели представлена ниже в параграфе 5.2):

$$\sigma_x = -p + 2\eta E_x + \tau_x, \quad \tau_x = G(\lambda^2 - 1), \quad (5.1.9)$$

$$\frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dt} = E_x - \frac{1}{2\theta}, \quad E_x = -\frac{2dr}{r dt},$$

где σ_x – осевая компонента тензора напряжений, τ_x – упругая составляющая осевого напряжения, p – изотропное давление, η – вязкость, G – модуль упругости, E_x – осевая компонента тензора скоростей деформации, λ – упругое удлинение, θ – время релаксации, r – радиус мостика в его срединной части. Из соотношений (5.1.9) следует, что при накоплении значительных упругих деформаций ($\lambda^2 \gg 1$), величины упругой деформации и упругой составляющей напряжений определяются изменением радиуса r

$$\lambda \approx \frac{r_b^2}{r^2} \exp\left(-\frac{t}{2\theta}\right), \quad \tau_x \approx G \frac{r_b^4}{r^4} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right), \quad (5.1.10)$$

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

Как показывают экспериментальные наблюдения и простейшие оценки, в нитях водных растворов полимеров влияние инерционных и вязких сил несущественно [Рожков (1983), Базилевский (1987), Базилевский и Рожков (2015), глава 2]. В этом случае баланс сил в нити, с учетом граничных условий на боковой поверхности нити, описывается простыми соотношениями (см. глава 2)

$$\sigma_x \equiv -p + \tau_x \quad (5.1.11)$$

$$-\alpha/r = \sigma_y = -p \quad (5.1.12)$$

где σ_x и σ_y осевая и радиальная физические компоненты тензора напряжений. Граничное условие на боковой поверхности нити заключается в равенстве радиальной физической компоненты тензора напряжений и капиллярного давления с обратным знаком.

Экспериментальные измерения сил натяжения нити показали, что величина осевого напряжения σ_x мала по сравнению с капиллярным давлением α/r (главы 2, 3, 4 [Bazilevsky *et al.* (1990b, 1994b), *Базилевский* (2013), *Базилевский и др.* (2006, 2014)]). С другой стороны, теоретические оценки и экспериментальные наблюдения (например, фиг. 5.3), показывают, 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 (5.1.10)-(5.1.12) закон равновесного утончения нити

$$r = \left(\frac{Gr_b^4}{\alpha} \right)^{1/3} \exp\left(-\frac{t}{3\theta}\right) \quad (5.1.13)$$

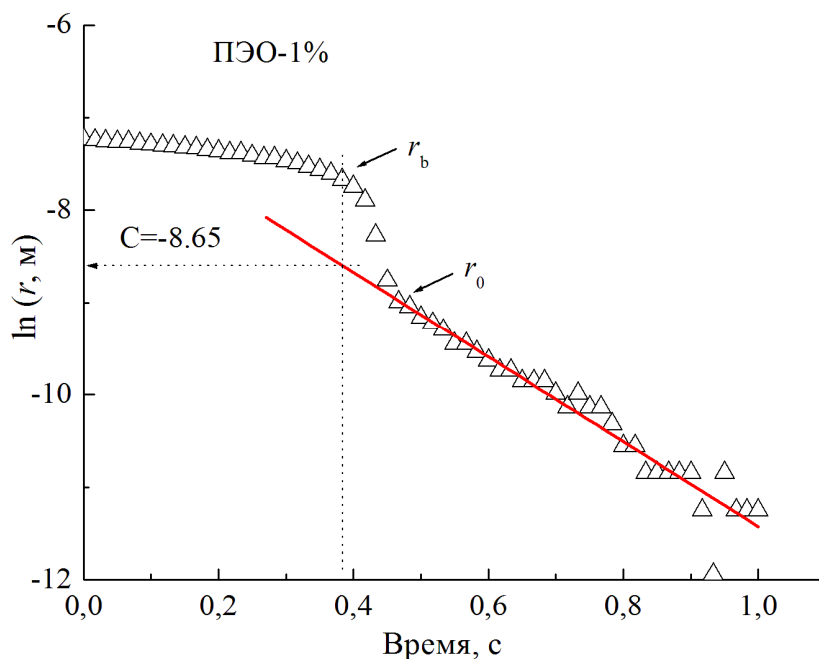
Сравнение (5.1.13) с формулой (5.1.1) показывает, что предэкспоненциальный множитель в (5.1.13) соответствует радиусу r_0 – началу равновесной (экспоненциальной) стадии утончения нити, т.е.

$$r_0 = \left(Gr_b^4 / \alpha \right)^{1/3} \quad (5.1.14)$$

Используя соотношение (5.1.14) можно оценить модуль упругости раствора, как $G = \alpha r_0^3 / r_b^4$. Такая оценка является оценкой снизу, так как в ней предполагается, что переход от устойчивого мостика к экспоненциально утончающейся нити происходит быстро (по сравнению с θ) и без релаксации упругих напряжений во время этого перехода. Для более точной оценки модуля с учетом релаксации напряжений при формировании нити из (5.1.13) имеем

$$\ln r = \frac{1}{3} \ln \left(\frac{Gr_b^4}{\alpha} \right) - \frac{t}{3\theta}$$

Чтобы определить модуль упругости надо построить экспериментальную зависимость $\ln r(t)$ (фиг. 5.10) и найти значение $C = \frac{1}{3} \ln(Gr_b^4 / \alpha)$, соответствующее началу быстрого самораспада мостика. Тогда $G = (\alpha/r_b^4) \exp(3C)$.

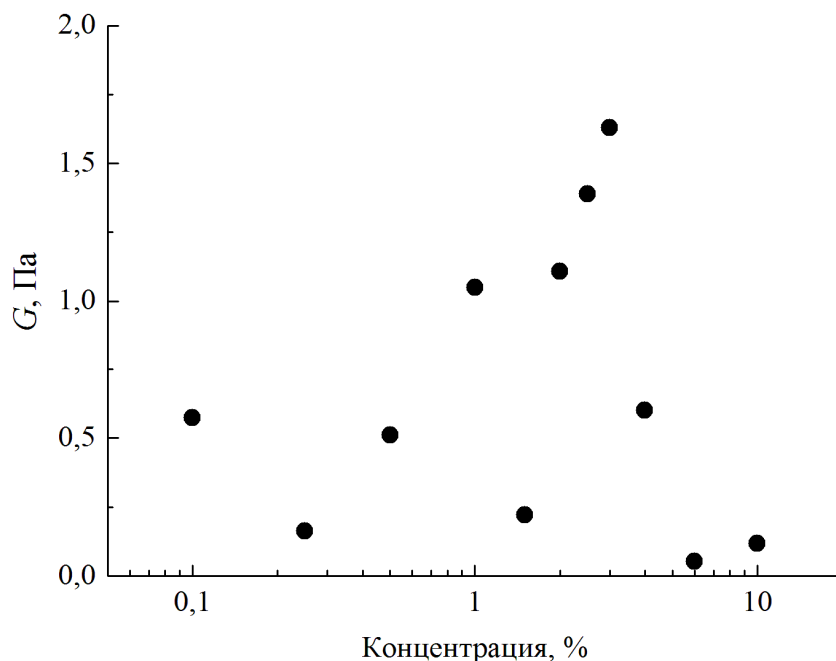


Фиг. 5.10. Определение модуля упругости по измеренной зависимости $r(t)$ при медленном разведении пластин (самораспад мостика)

Для данных, приведенных на фиг. 5.10, $C \approx -8.65$, $r_b \approx 0.00044$ м, $r_0 = 0.000121$ м, $\alpha = 0.0616$ Н/м, что дает $G = \alpha r_0^3 / r_b^4 = 2.2$ Па и $G = (\alpha/r_b^4) \exp(3C) = 6.7$ Па.

На фиг. 5.11 представлены результаты расчета по формуле $G = \alpha r_0^3 / r_b^4$ модуля упругости растворов ПЭО, используя данные представленные на фиг. 5.6 для медленного разведения пластин (самораспад мостика). Видно, что имеет место большой разброс данных, который связан с неточностью определения значений r_0 и r_b . Наблюдаемое уменьшение модуля упругости при высоких концентрациях объясняется тем, что соотношение $G = \alpha r_0^3 / r_b^4$ дает заниженное значение модуля из-за игнорирования учета в нем

релаксации напряжений, имеющей место при медленном переходе мостик—нить в случае концентрированных растворов. Более точная методика определения модуля упругости, использующая компьютерную обработку данных и учитывающая всю предысторию деформации мостика, описана ниже в параграфе 5.2 данной главы.



Фиг. 5.11. Модуль упругости растворов ПЭО, вычисленный по данным фиг. 5.6

Отметим также, что рассмотренный выше механизм формирования нити при распаде одиночного мостика справедлив и для капиллярного распада струи полимерной жидкости, когда растущие на струе осесимметричные возмущения трансформируются в систему капель связанных утончающимися нитями [Базилевский и др. (1981а-в)]. В этом случае формула (5.1.14) дает значение начального радиуса таких нитей, если в ней в качестве r_b положить радиус цилиндрической части струи.

5.1.4. Обсуждение экспериментальных данных

1. Проследим, как зависит теоретически оцененная величина r_0 от концентрации для исследуемых в данной работе полимерных растворов,

используя имеющиеся в литературе данные о зависимости модуля упругости G от концентрации. По имеющимся теоретическим представлениям зависимость $G(c)$ линейна для разбавленных растворов [Hinch (1977)]. В [Ентов и др. (1988)] методом принудительного одноосного растяжения измерены модули упругости ряда растворов полимеров, исследуемых в настоящей работе. Так, для растворов ПАА концентраций $c=2, 4, 6$ % получены следующие значения модуля упругости G : 87.07, 153.8, 285.0 Па, соответственно. Для того же набора концентраций ПЭО модули упругости G оказались равными 20.17, 41.8, 116.0 Па. В [Ентов и др. (1980б), Рожков (1984), Bazilevsky et al. (1994a)] при помощи метода осесимметричной пленки оценена величина модуля упругости разбавленных полимерных растворов. Для ПАА концентраций 0.01 – 0.02 %, она оказалась порядка 1 Па [Bazilevsky et al. (1994a)], а для 0.05 %-ных растворов ПАА и ПЭО: 2 и 1 Па [Ентов и др. (1980б)], соответственно. Указанные экспериментальные данные для растворов ПАА удовлетворительно аппроксимируются функцией $G=Bc^k$, с $B=49.3$, $k=0.92$, если c выражено в весовых процентах. Аналогично, для раствора ПЭО получим $G=14.8c^{0.925}$. Используя эти функции на фиг. 5.5 и 5.6 показаны рассчитанные на основе формулы (5.1.14) зависимости $2r_0(c)$ для начальных значений диаметра жидкого объема $2r_b=1.44$ мм и $2r_b=6$ 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 (5.1.14) весьма слабая зависимость $2r_0$ от модуля упругости G . Вместе с тем результаты сравнения показывают, что в случае низких концентраций измеренные значения $2r_0$ не отличаются существенно в случае быстрого и медленного растяжения растворов ПЭО, а их численные значения ближе к предсказаниям модели медленного растяжения. Подобная картина наблюдается и в случае разбавленных растворов ПАА, для которых

экспериментальные данные быстрого растяжения лучше описываются теорией медленного растяжения, чем теорией быстрого. Отмеченная особенность объясняется тем, что для разбавленных растворов время релаксации мало (фиг. 5.7 и 5.8) и, вероятно, скорость раздвижения пластин при попытках организовать быстрое растяжение все-таки недостаточно высока, чтобы пренебречь релаксацией на ранних стадиях растяжения. В результате, эффективное накопление упругих деформаций начиналось с диаметра нити, отвечающего моменту потери устойчивости жидкого мостика, т.е. также как и в случае медленного растяжения.

Для высоких концентраций экспериментальная зависимость $2r_0(c)$ для медленного растяжения лежит ниже соответствующей зависимости для быстрого растяжения, как это предсказано формулой (5.1.14), однако значения оказались заметно ниже предсказанных теоретически. Расхождение может быть объяснено релаксацией упругих деформаций на стадии формирования нити. Действительно, наличие довольно высокой вязкости у концентрированных растворов ведет к затягиванию процесса самопроизвольного распада жидкого мостика, а, следовательно, и к дополнительной релаксации упругих деформаций на этой стадии. Ранее предполагалось, что переход мостик-нить происходит практически мгновенно. Для учета этого эффекта формула (5.1.13) может быть преобразована к виду

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

где t_0 – время от момента начала интенсивного растяжения до момента формирования нити. Ясно, что если это время сравнимо по величине со временем релаксации, то радиус r_0 , определяемый соотношением (5.1.14), следует уменьшить на соответствующий экспоненциальный множитель

$$r_0 = \left(Gr_b^4 / \alpha \right)^{1/3} \exp\left(-\frac{t_0}{3\theta}\right)$$

Если при вычислении r_0 использовать значения модуля, полученные с помощью самого метода распадающегося мостика, то следует ожидать хорошего совпадения экспериментальных и теоретических значений r_0 . На фиг.5.5 представлены результаты такого расчета. Использованы данные, полученные в параграфе 5.2 (фиг.5.20) для ПАА в воде и аппроксимированные зависимостью $G/\alpha=3.420+1.209\cdot\lg(c)$, где c выражено в весовых процентах. Видно, что в этом случае согласие действительно имеет место.

2. В соответствии с соотношением (5.1.7) рассмотренной выше модели кинетического механизма деструкции, имеем

$$S = \frac{t_1}{\theta} = \frac{3\theta \ln(r_0/r_1)}{\theta} \approx 3 \ln \left(\frac{cN_A k T r_0}{q\alpha M_m} \ln \left(\frac{q\alpha M_m}{cN_A k T r_0} \frac{t_d}{3\theta} \right) \right) \quad (5.1.15)$$

Постоянство экспериментальных значений коэффициента S при изменении концентрации c свидетельствует о слабом изменении подлогарифмического выражения в формуле (5.1.15). Поскольку, как показано теоретически и экспериментально, величина r_0 слабо 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 и позволяют считать на данной стадии исследования эту модель, по крайней мере, не противоречащей экспериментальным данным. Иная возможность, а именно, влияние ограниченной растяжимости макромолекул, обсуждается в следующем параграфе данной главы.

5.2. Распад мостика жидкости Олдройда – метод тестирования элонгационной реологии полимерных растворов

Цель данного параграфа – расширить возможности метода самораспадающегося жидкого мостика на случай, когда существенны оба реологических свойства жидкости – сдвиговая вязкость и упругость. Пример такой жидкости – разбавленный раствор полимера в высоковязком растворителе. Предполагается, что реологическое поведение таких жидкостей может быть описано моделью Олдройда с сохраненными вязкими членами, причем, чтобы учесть возможную полидисперсность молекулярной структуры в рассмотрение вводится спектр времен релаксации [*Entov and Hinch* (1997)]. Другой целью исследования было получение из экспериментальных данных по кинетике утончения нити информации о других физических свойствах полимерной жидкости, а именно, модуле упругости и конечной растяжимости упругой макромолекулярной структуры.

5.2.1. Реологическая модель

Внимание было сконцентрировано на растворах высокомолекулярных полимеров. В настоящее время предполагается [*Рожков* (2005)], что основные гидродинамические эффекты в полимерных растворах вызваны упругой деформацией макромолекул и значительным ростом эффективной вязкости в потоках с высокими продольными градиентами скорости. В «интенсивном течении» (т.е., когда скорость деформации превышает обратное время релаксации жидкости, а степень растяжения намного больше единицы), гибкие макромолекулярные клубки существенно растягиваются, армируя жидкость [*De Gennes* (1974), *Hinch* (1977), *Bird e.al* (1977) *Гросберг и Хохлов* (1989)]. Их гидродинамическое взаимодействие с окружающим растворителем и другими макромолекулярными клубками приводит к высокому сопротивлению растяжению, что, в конечном счете, проявляется в

росте эффективной продольной вязкости [Базилевский и др. (1981а-в), Hinch (1977)]. Именно такие большие деформации макромолекулярных клубков и рассматривает модель Олдройда [Hinch (1977), Bird et al. (1977), Entov and Hinch (1997)]:

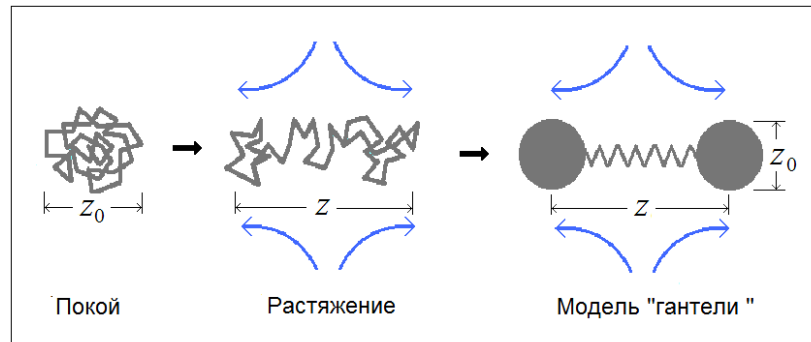
$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + 2\eta_0\mathbf{E} + \sum_{i=1}^n G_i(\mathbf{A}_i - \mathbf{I}) \quad (5.2.1)$$

$$\frac{d\mathbf{A}_i}{dt} = \mathbf{A}_i \nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T \mathbf{A}_i - \frac{1}{\theta_i}(\mathbf{A}_i - \mathbf{I}) \quad (5.2.2)$$

Здесь и далее i идентифицирует отдельную релаксационную моду, которая в рамках модели невзаимодействующих друг с другом упругих полимерных клубков, соответствует фракции полимера с определенной молекулярной массой (предполагается, что для монодисперсного полимера существует только одна релаксационная мода); $\boldsymbol{\sigma}$ – тензор напряжений; p – давление; η_0 – сдвиговая вязкость растворителя; G – модуль упругости, $\mathbf{E}$ – тензор скорости деформации; $\mathbf{A}$ – тензор упругой деформации; $\mathbf{I}$ – единичный тензор; t – время; $\nabla \mathbf{v}$ – градиент скорости; θ – время релаксации. Из уравнений (5.2.1), (5.2.2) следует, что разгруженному состоянию жидкости соответствует равенство $\mathbf{A}=\mathbf{I}$.

Определяющие уравнения (5.2.1) и (5.2.2) вытекают из моделирования раствора полимера как набора упругих гантелей (фиг. 5.12). Эти соотношения могут рассматриваться также как феноменологическое описание. Используемая модель выражает два главных свойства раствора полимера: возможность накопления упругой деформации под действием потока – первый член в правой части уравнения (5.2.2) и релаксацию упругой деформации – второй член в правой части уравнения (5.2.2). Накопление упругой деформации происходит тогда, когда наибольшая вещественная часть собственного значения тензора $\nabla \mathbf{v}$ превышает обратное время релаксации $1/\theta$. Для больших упругих деформаций, когда влияние сдвиговой вязкости незначительно, они соответствуют общеизвестной модели Максвелла с верхней конвективной производной. При незначительных

упругих деформациях рассматриваемая модель переходит в модель вязкой жидкости. Существуют и другие варианты описания движения растворов полимеров, например [Божков и Пухначев (2014)].



Фиг. 5.12. Гидродинамическая модель полимерного раствора

Для разбавленного раствора монодисперсного полимера, когда макромолекулярные клубки изолированы ($n z_0^3 \leq 1$, n – число макромолекул в единице объема, z_0 – размер клубка в равновесной конформации), реологические константы модели G и θ оцениваются как $G = 3nkT$, $\theta = \pi \eta_0 z_0^3 / kT$, где kT – температура Больцмана [Де Жен (1982)]. Эти зависимости не согласуются количественно с немногочисленными экспериментальными данными [Базилевский и др. (1985a), Bazilevsky et al. (1994a), Rozhkov et al. (2006)], а дают лишь порядки величин констант. Согласно приведенным соотношениям, упругий модуль и время релаксации зависят от концентрации полимера в растворе c и молекулярной массы полимера M как $G \sim c/M$, $\theta \sim M^{3/2}$.

Если жидкость подвергается интенсивному растяжению вдоль одной оси, например, x ($\partial v / \partial x \gg 1/\theta$, $\Lambda \gg 1$, Λ – степень растяжения жидкого элемента), то компонента A_i становится много больше единицы. Принимая во внимание соотношение $\partial v / \partial x = (1/\Lambda) d\Lambda / dt$, из уравнений (5.2.1), (5.2.2) можно получить следующие оценки диагональных членов тензора $\mathbf{A}$:

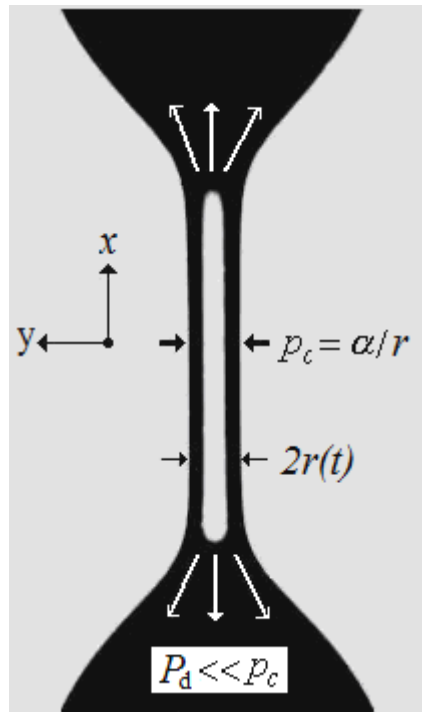
$$A_{ix} = \Lambda^2 \exp(-t/\theta_i) \gg A_{iy}, A_{iz} \rightarrow \frac{1}{1 + \frac{\partial v}{\partial x} \theta_i} \quad (5.2.3)$$

$$\tau_i \equiv G_i (A_{ix} - 1) \approx G_i \Lambda^2 \exp(-t/\theta_i)$$

В рамках молекулярной интерпретации A_x – квадрат степени растяжения макромолекулярного клубка в x -направлении: $A_x = (z/z_0)^2$, где z является x – проекцией длины макромолекулы.

5.2.2. Динамика нити

Пусть ось x цилиндрической системы координат (x, y, φ) совпадает с осью нити (фиг. 5.13). Нить однородна вдоль своей оси, и ее текущий радиус $r=r(t)$ зависит только от времени.



Фиг. 5.13. Фотография жидкой нити со схематическими пояснениями: p_c – капиллярное давление в нити, P_d – капиллярное давление в примыкающем макрообъеме (капле), $r(t)$ – радиус нити

В этом случае

$$\nabla v = E = \begin{pmatrix} E_x & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{E_x}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{E_x}{2} \end{pmatrix}, \quad E_x = -\frac{2}{r} \frac{dr}{dt} \quad (5.2.4)$$

Уравнение (5.2.1) определяет поле напряжений

$$\begin{aligned}\sigma_x &= -p + 2\eta_0 E_x + \sum_i G_i (A_{ix} - 1) \\ \sigma_y &= -p - \eta_0 E_x + \sum_i G_i (A_{iy} - 1)\end{aligned}$$

Или

$$\sigma_x - \sigma_y = 3\eta_0 E_x + \sum_i G_i (A_{ix} - A_{iy}) \quad (5.2.5)$$

Простые оценки показывают, что гибкие макромолекулы в утончающейся капиллярной нити сильно растянуты вдоль ее оси [Базилевский и др. (1981а-в), *Entov and Hinch* (1997), *Рожков* (1983)]. Это означает, что в выражении (5.2.5) $A_i \equiv A_{ix} \gg 1 \geq A_{iy}$. Уравнение для упругой деформации следует из кинематики утончения нити (5.2.4) и уравнения (5.2.2)

$$\frac{dA_i}{dt} = -\frac{4}{r} \frac{dr}{dt} A_i - \frac{1}{\theta_0} (A_i - 1) \quad (5.2.6)$$

Интегрирование последнего уравнения в случае больших упругих деформаций дает (ср. с формулой (5.2.3))

$$A_i \approx \frac{A_{is} r_s^4}{r^4} \exp\left(-\frac{t - t_s}{\theta_i}\right) \quad (5.2.7)$$

(индекс s идентифицирует некоторое промежуточное состояние нити).

Рассматривается равновесное состояние нити, когда капиллярные силы уравновешиваются внутренними реологическими силами, в то время как силы инерции незначительны. В этом случае граничное условие на поверхности нити имеет вид $\sigma_y = -p_c = -\alpha/r$, где p_c – капиллярное давление и α – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Тогда с учетом выражений (5.2.4) и (5.2.7) уравнение (5.2.5) преобразуется к виду

$$\frac{r\sigma_x}{\alpha} + 1 + \frac{6\eta_0}{\alpha} \frac{dr}{dt} = \frac{1}{\alpha} \frac{r_s^4}{r^3} \sum_i G_i A_{is} \exp\left(-\frac{t - t_s}{\theta_i}\right) \quad (5.2.8)$$

Ключевой проблемой является значение осевой компоненты σ_x в уравнениях (5.2.5) и (5.2.8). Если ограничиться рассмотрением только поздней стадии распада мостика или больших капель, когда капиллярное

давление в капле (макрообъеме) много меньше капиллярного давления в нити, то величина σ_x определяется главным образом процессом перетекания жидкости из нити в каплю (краевой эффект) и, как показано ранее теоретически (глава 2, [Рожков (1983), *Stelter et al.* (2000), *Александров и др.* (2010)]), может в общем случае иметь порядок радиального напряжения σ_y . Для разбавленных растворов высокомолекулярных полимеров, способных к большим упругим деформациям на фоне малой сдвиговой вязкости, естественно предположить, что $|\sigma_x| \ll |\sigma_y| = \alpha/r$ [Базилевский и др. (1981а-в)]. Это соответствует свободному, без торможения, втеканию жидкости в каплю и мгновенной релаксации упругих напряжений в капле. Указанное предположение проверялось в эксперименте с помощью прямых измерений напряжений в нитях полимерных растворов (главы 2–4, [Bazilevsky et al. (1990b, 1994b), Базилевский и др. (2006, 2014, 2015), Базилевский (2013)]). Показано, что оно выполняется лишь приближенно. Имеет место определенный краевой эффект, $\sigma_x/(\alpha/r) = \kappa_{el} = 0.2–0.3$, который проявляется в упругом подтягивании нити и вызван не мгновенной релаксацией напряжений при втекании в каплю. При этом значение κ_{el} остается постоянным в процессе утончения нити и не зависит от концентрации полимера в растворе.

Для предельного случая маловязкого полимерного раствора, полагая в уравнении (5.2.8) $\eta_0 \rightarrow 0$ и $\sigma_x = 0$, в результате интегрирования получаем экспоненциальный закон утончения нити

$$r = \sum_i r_{is} \exp\left(-\frac{t-t_s}{3\theta_i}\right), r_{is} = \left(\frac{G_i A_{is} r_s^4}{\alpha}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5.2.9)$$

а с учетом краевого эффекта

$$r = \sum_i r_{is} \exp\left(-\frac{t-t_s}{3\theta_i}\right), r_{is} = \left(\frac{G_i A_{is} r_s^4}{(1 + \kappa_{el})\alpha}\right)^{\frac{1}{3}}$$

В частности, закон утончения нити полимерной жидкости с одним временем релаксации имеет вид

$$r = r_s \exp\left(-\frac{t-t_s}{3\theta}\right), \quad (5.2.10)$$

а скорость деформации остается постоянной в процессе утончения нити

$$E_x = -(2/r)dr/dt = (2/3)\theta.$$

Заметим, что учет краевого эффекта перетекания не изменяет экспоненциальный характер зависимостей (5.2.9-5.2.10), а только уменьшает значение r_s на множитель $(1+\kappa_{el})^{1/3} \approx (1+0.3)^{1/3} = 1.40$. В уравнении (5.2.9) краевой эффект можно учесть введением эффективного поверхностного натяжения $\alpha_e = (1+\kappa_{el})\alpha$. Кроме этого, если принимать во внимание краевой эффект, то представленные ниже значения G/α следует увеличить в $(1+\kappa_{el}) = 1.2-1.3$ раза.

В другом предельном случае – нить неупругой вязкой жидкости ($G_i \rightarrow 0$ или $\theta_i \rightarrow 0$) – осевое сжимающее напряжение в нити является следствием торможения жидкости при ее втекании в каплю. Поэтому естественно предположить, что величина напряжения пропорциональна вязкости жидкости и скорости ее втекания в каплю v_i : $\sigma_x \sim \eta_0 v_i$, где $v_i = -\frac{L}{r} \frac{dr}{dt}$, L – длина нити. Иначе говоря, $\sigma_x = 3\kappa(L, \dots) \frac{\eta_0}{r} \frac{dr}{dt}$, $\kappa(L, \dots)$ – коэффициент пропорциональности, зависящий, по крайней мере, от длины нити. С учетом этого уравнение (5.2.8) преобразуется к виду

$$1 + \frac{6\eta}{\alpha} \frac{dr}{dt} = \frac{1}{\alpha} \frac{r_s^4}{r^3} \sum_i G_i A_{is} \exp\left(-\frac{t-t_s}{\theta_i}\right), \quad (5.2.11)$$

где $\eta = (1 + \kappa)\eta_0$.

Предполагая коэффициент κ постоянным, получим линейный закон утончения нити ньютоновской вязкой жидкости ($G_i \rightarrow 0$ или $\theta_i \rightarrow 0$)

$$r = r_s - \frac{\alpha}{3\eta}(t-t_s) \quad (5.2.12)$$

Имеющиеся многочисленные экспериментальные данные подтверждают предсказываемые формулами (5.2.10) и (5.2.12) законы утончения нити:

экспоненциальный для упругой маловязкой жидкости и линейный для вязкой жидкости. Это подтверждает правомерность предположений, сделанных при выводе уравнения (5.2.11). На основе данного уравнения можно построить процедуру определения реологических констант жидкости η/α , G_i/α , θ_i по экспериментально измеряемой зависимости диаметра нити от времени методами регрессионного анализа.

5.2.3. Алгоритм обработки результатов

Рассмотрим случай полимерной жидкости с одним временем релаксации. Пусть имеется экспериментально измеренная зависимость диаметра нити от времени. Задача состоит в том, чтобы найти константы уравнения (5.2.11), соответствующие наилучшему приближению решения уравнения к экспериментальным точкам. Для выполнения регрессионного анализа «монодисперсный» вариант уравнения (5.2.11) удобно представить в форме

$$r^3 + \frac{6\eta}{\alpha} r^3 \frac{dr}{dt} = \frac{r_s^4}{\alpha} G A_s \exp\left(-\frac{t-t_s}{\theta}\right)$$

Интегрирование этого уравнения дает

$$F = -C \left(\exp\left(-\frac{t-t_s}{\theta}\right) - 1 \right), \quad (5.2.13)$$

где

$$F = B(r^4 - r_s^4) + \int_{t_s}^t r^3 dt, \quad B = \frac{6\eta}{4\alpha}, \quad C = \frac{G\theta A_s r_s^4}{\alpha} \quad (5.2.14)$$

Интегрируя уравнение (5.2.13) и комбинируя его с исходным выражением, получим

$$W(t) \equiv \int_{t_s}^t F dt + \theta F - Ct = 0 \quad (5.2.15)$$

Для упрощения регрессионного анализа и повышения точности ограничимся случаем, когда величина B известна, а определению подлежат

параметры θ и C , характеризующие упругие свойства раствора. Если бы зависимость $r=r(t)$, а, следовательно, и $F=F(t)$, были точно известны, то в качестве значений θ и C следовало бы выбрать такие, при которых равенство (5.2.15) выполняется для любых t . Однако мы имеем лишь экспериментально измеренную зависимость (r_k, t_k) , содержащую ошибки измерения. В связи с этим входящая в соотношение (5.2.15) величина F может быть рассчитана лишь приближенно. Основная идея данного регрессионного анализа состоит в нахождении величин θ и C , обеспечивающих наилучшее приближенное выполнение равенства (5.2.15). Для оценки качества приближения используется χ^2 -статистика [Тейлор (1985)]

$$Y = \frac{1}{N-2} \sum_{k=1}^{k=N} \frac{W_k^2(\theta, C)}{(\Delta W_k)^2} \quad (5.2.16)$$

где W_k рассчитывается по экспериментальной зависимости (r_k, t_k) в соответствии с соотношениями (5.2.14) и (5.2.15) для данного набора дискретных моментов измерения t_k , N – число экспериментальных точек, $N-2$ – число степеней свободы, ΔW_k – априорная точность определения W_k .

В качестве значений θ и C выбираются значения, минимизирующие функционал (5.2.16).

Величины ΔW_k рассчитывали в предположении, что основной источник экспериментальных ошибок – ошибка измерения радиуса нити Δr , являющаяся постоянной для данного прибора. Детальный анализ показывает, что погрешность определения ΔW_k определяется главным образом членом θF в уравнении (5.2.15). Это утверждение следует из процедуры сглаживания ошибок интегрированием, а также из близости порядков величин θ и t_N (см. параграф 5.1). Следовательно,

$$\begin{aligned}
(\Delta W_k / \theta)^2 &= (\Delta F_k)^2 = \\
(4Ba_k^3 \Delta a)^2 &+ (4Ba_s^3 \Delta a)^2 + \sum_1^k (3a_j^2 \frac{t_N}{N} \Delta a)^2 = \\
(\Delta a)^2 &\left[(4Ba_k^3)^2 + (4Ba_s^3)^2 + \left(\frac{t_N}{N} \right)^2 \sum_1^k (3a_j^2)^2 \right]
\end{aligned} \tag{5.2.17}$$

В эксперименте интервал времени между последовательными измерениями диаметра нити постоянен $\Delta t = t_N / N$. Из условий минимума величины Y

$$\frac{\partial Y}{\partial \theta} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial Y}{\partial C} = 0$$

имеем систему линейных уравнений

$$\begin{cases}
\theta \left[\sum_1^N \frac{F_k^2}{(\Delta F_k)^2} \right] + C \left[\sum_1^N \frac{-t_k F_k}{(\Delta F_k)^2} \right] = - \sum_1^N \frac{F_k \int_{t_s}^{t_k} F dt}{(\Delta F_k)^2} \\
\theta \left[\sum_1^N \frac{-t_k F_k}{(\Delta F_k)^2} \right] + C \left[\sum_1^N \frac{t_k^2}{(\Delta F_k)^2} \right] = \sum_1^N \frac{t_k \int_{t_s}^{t_k} F dt}{(\Delta F_k)^2}
\end{cases} \tag{5.2.18}$$

Коэффициенты системы (5.2.18) вычисляются из экспериментально измеренной зависимости (r_k, t_k) . Решение этой системы дает значения θ и C , обеспечивающие наилучшее приближение.

5.2.4. Предыстория деформации жидкости в нити

Из формулы (5.2.14) следует, что для вычисления величины модуля упругости G (или G/α) недостаточно определить лишь значения C и θ . Необходимо также знать величины A_s и r_s , отвечающие моменту t_s . Удобно выбрать состояние t_s, r_s, A_s , соответствующим равновесному состоянию однородной нити, когда внутренние реологические силы уравновешиваются исключительно капиллярными силами. Предположим, что жидкий мостик (а затем и нить) формируются в результате растяжения капли жидкости между

двумя пластинами (дисками). Начальный радиус жидкого элемента равен R_0 . Момент времени $t=0$ соответствует началу процесса растяжения. При этом величину A_s можно определить, используя соотношение (5.2.3). Но если предыстория деформации (т.е. временная зависимость минимального радиуса мостика от начала деформирования вплоть до формирования однородной нити) известна, то может быть получена более точная формула. Действительно, поиск решения уравнения (5.2.6) в виде $A_i = y(t)\exp(-t/\theta)r^4(t)$ ведет к следующему выражению

$$A_i = \frac{\left(R_0^4 + \frac{1}{\theta_i} \int_0^t r^4(\tau) \exp\left(\frac{\tau}{\theta_i}\right) d\tau \right) \exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right)}{r^4} \quad (5.2.19)$$

Формула (5.2.19) справедлива не только для больших, но и для любых значений A_i . Это позволяет определить величины A_i в процессе неравновесного перехода капля (образец) - мостик - нить, когда инерционные и внешние движущие силы существенны. Из уравнения (5.2.19) следует, что при постепенном изменении r $(R_0^4/r^4 - 1)\exp(-t/\theta_i) < A_i < R_0^4/r^4$. При расчетах более удобна преобразованная форма уравнения (5.2.19)

$$A_i = 1 - \frac{\exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right)}{a^4} \int_0^t \exp\left(\frac{\tau}{\theta_i}\right) \frac{dr^4}{d\tau} d\tau \quad (5.2.20)$$

5.2.5. Конечная растяжимость материала

Уравнения (5.2.8), (5.2.9), (5.2.10) предсказывают бесконечное время жизни нити полимерной жидкости. Однако в действительности время жизни полимерной нити конечно и лишь в несколько раз превосходит время релаксации (см. параграф 5.1 и ниже фиг. 5.17, 5.18). Для объяснения этого факта предложены два возможных механизма. Первый связан с конечной упругой растяжимостью макромолекулы [Рожков (1983), Entov and Hinch (1997)], второй – с механической деструкцией макромолекул при большом

растяжении (см. параграф 5.1 данной главы). В настоящее время невозможно однозначно определить, какой из механизмов является преобладающим. Здесь рассмотрим только первый и для простоты ограничимся случаем жидкости с одним временем релаксации, хотя данный анализ может быть легко обобщен на случай полидисперсной жидкости.

Чтобы учесть конечную растяжимость материала, умножим последние члены уравнений (5.2.1) и (5.2.2) на некоторую функцию $f(A)$, равную единице всюду за исключением окрестности предельного значения $A=A_\infty$, где она резко возрастает и влияние конечной растяжимости становится существенным. Тогда уравнения (5.2.5) и (5.2.6) могут быть преобразованы к виду ($A \gg 1$)

$$\frac{\alpha}{r} = - \frac{6\eta}{r} \frac{dr}{dt} + GAf(A)$$

$$\frac{d}{dt} \ln(Ar^4) = - \frac{1}{\theta} f(A)$$

Исключение отсюда функции $f(A)$ приводит к уравнению, справедливому для любого A :

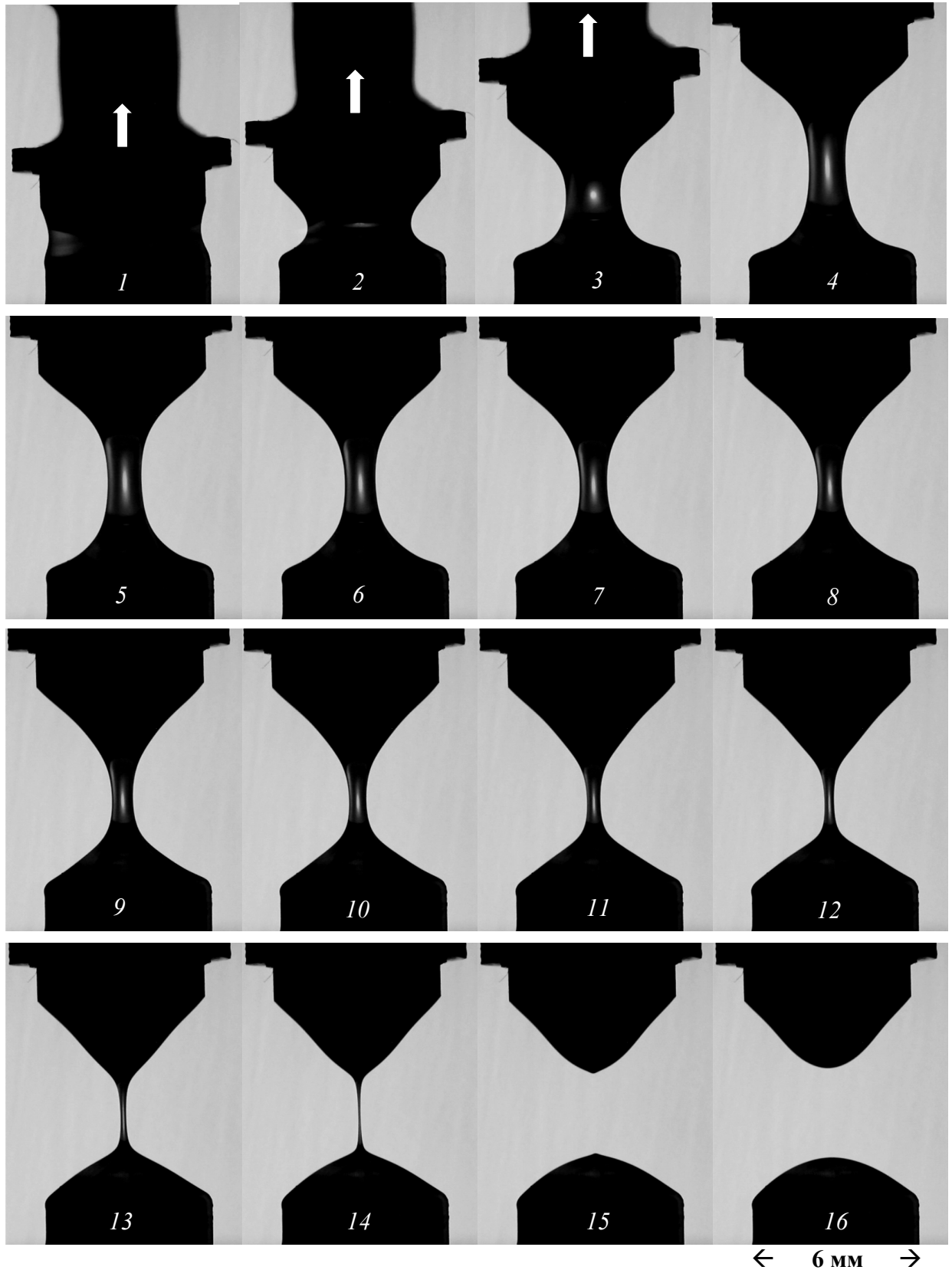
$$\frac{\alpha}{r} = - \frac{6\eta}{r} \frac{dr}{dt} - G\theta A \frac{d}{dt} \ln(Ar^4) \quad (5.2.21)$$

Предположим далее, что влияние конечной растяжимости (функция f отличается от единицы) проявляется только в достаточно узком диапазоне значений $A \in (A_1, A_\infty)$, $A_\infty - A_1 \ll A_\infty$. Тогда в уравнении (5.2.21) при $A \in (A_1, A_\infty)$ можно положить $A=A_\infty$. В результате получаем уравнение утончения нити аналогичное уравнению для ньютоновской вязкой жидкости

$$\frac{dr}{dt} = - \frac{\alpha}{6\eta + 4G\theta A_\infty} = - \frac{\alpha}{6\eta_{эфф}}, \quad (5.2.22)$$

где $\eta_{эфф} = \eta + \frac{2}{3} G\theta A_\infty$ – эффективная вязкость, многократно превосходящая исходную при больших A_∞ . Таким образом, утончение нити описывается

уравнением (5.2.8) если $A < A_\infty$, и уравнением (5.2.22), если $A = A_\infty$.
 Существенно, что это немедленно ведет к разрыву за конечное время.



Фиг. 5.14. Кадры (1–16) видеозаписи формирования и распада мостика чистого глицерина. Интервал времени между кадрами 0.0166с

5.2.6. Эксперимент

Исследованы растворы полиакриламида (ПАА) с $M=1.1$ млн. и степенью гидролиза 19%. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода (W), глицерин (G0, G1, G2), водно-глицериновые смеси (GW2, GW3). Сдвиговая вязкость исследуемых жидкостей измерялась на ротационном вискозиметре Реотест-2. Все эксперименты проводились при 18.5–21°C.

Слежение за эволюцией мостика осуществлялось двумя способами. Для анализа общей картины распада мостика применялась видеозапись (фиг. 5.14) с последующей обработкой видеоизображений. В основном же с помощью прибора *микроРЕОТЕСТЕР* (см. параграф 5.1) фиксировалось изменение минимального (срединного) диаметра мостика.

5.2.7. Результаты и обсуждение

Приведенный выше теоретический анализ основан на предположении, что величина η/α известна для каждого растворителя. Чтобы ее определить, предварительно исследовалось утончение нитей чистого растворителя (глицерина и водно-глицериновых смесей). В согласии с формулой (5.2.12) зависимости диаметра нити от времени оказались линейными (типичный результат показан на фиг. 5.15). Поэтому экспериментальные данные аппроксимировались уравнением (5.2.12), а величина η/α находилась методом регрессионного анализа. Здесь и далее степень адекватности теории эксперименту определялась критерием χ^2 [Тейлор (1985)]

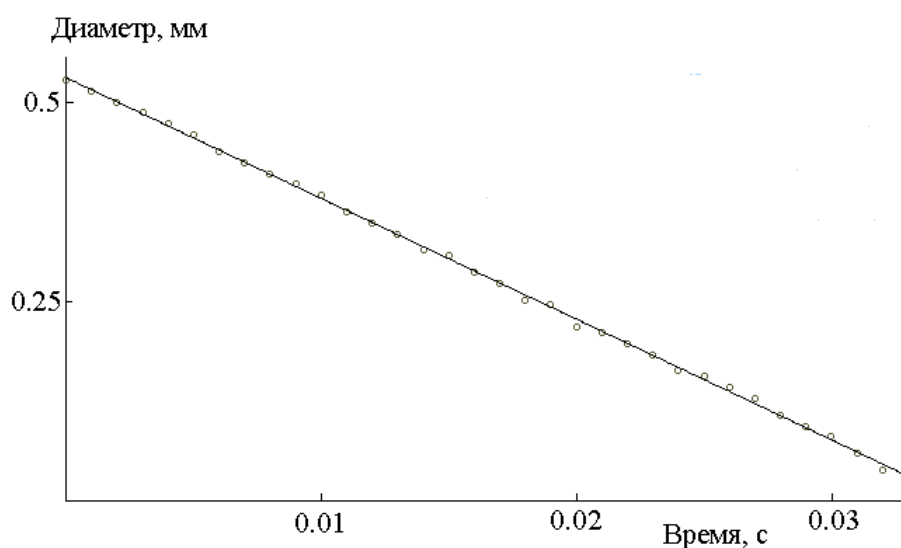
$$\chi^2 = \frac{1}{N - \nu} \sum_1^N \frac{(r(t_k) - r_k)^2}{(\Delta r)^2}, \quad (5.2.23)$$

где N – число анализируемых экспериментальных точек; ν – число констант, определяемых в процессе регрессии (в случае формулы (5.2.12) $\nu=2$); $r(t_k)$ и r_k

– соответственно теоретические и экспериментальные значения радиуса нити в одни и те же моменты времени t_k ; Δr – точность измерения.

Результаты экспериментов дают следующие значения величины η/α :

Жидкость:	G0	G1	G2	GW2	GW3
η/α , с/м:	$28.5 \pm 4\%$	$32.7 \pm 2\%$	$24.3 \pm 3\%$	$13.0 \pm 3\%$	$18.0 \pm 3\%$



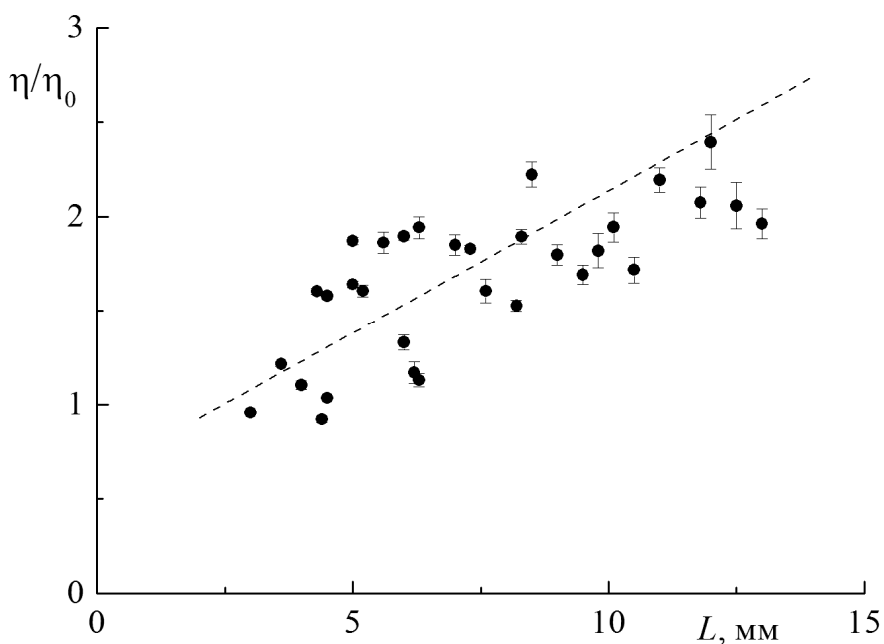
Фиг. 5.15. Пример результатов тестирования глицерина G2. Зависимость диаметра нити от времени. Кружки – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация реологической моделью Ньютона ($\chi^2=0.23$, $\eta/\alpha=22.04$ с/м; среднее из 32 измерений значение $\eta/\alpha=24.38 \pm 3\%$)

Здесь и ниже точность результатов определялась, как мера разброса экспериментальных точек (диаметров нити), и она не связана с ошибками при приготовлении растворов, их деградации и т.п.

Литературные значения поверхностного натяжения и вязкости глицерина таковы: $\alpha=0.0647$ Н/м, $\eta_0=1.47$ Па·с. Измерения на ротационном вискозиметре вязкости ряда образцов глицерина дали значения 1.25 Па·с, 1.30 Па·с, 1.45 Па·с при 21°C. Расхождение со справочными данными можно отнести к высокой гигроскопичности глицерина, а также к более высокой

температуре измерения. Используя указанные значения η_0 и α , полагаем для глицерина $\eta_0/\alpha=19.3 - 22.4$ с/м.

Так как скорость втекания в каплю прямо пропорциональна длине нити, то естественно предположить зависимость получаемых результатов от длины нити. Для проверки этого предположения проведены эксперименты с нитями различной длины. Результаты в виде зависимости отношения вязкости η , измеряемой по распаду мостика, и η_0 показаны на фиг. 5.16. За длину нити принималось расстояние между апексами верхней и нижней капель после распада нити. Несмотря на значительный разброс данных, отчетливо видна тенденция к сближению значений вязкости по мере уменьшения длины нити. Это косвенно подтверждает предложенный выше механизм замедления распада нити вязкой жидкости.



Фиг. 5.16. Отношение вязкости глицерина η , определенной по утончению нити, к сдвиговой вязкости η_0 , измеренной на ротационном вискозиметре, в зависимости от длины нити L . Штриховая прямая – аппроксимация линейной функцией $\eta/\eta_0=0.626+0.151L$

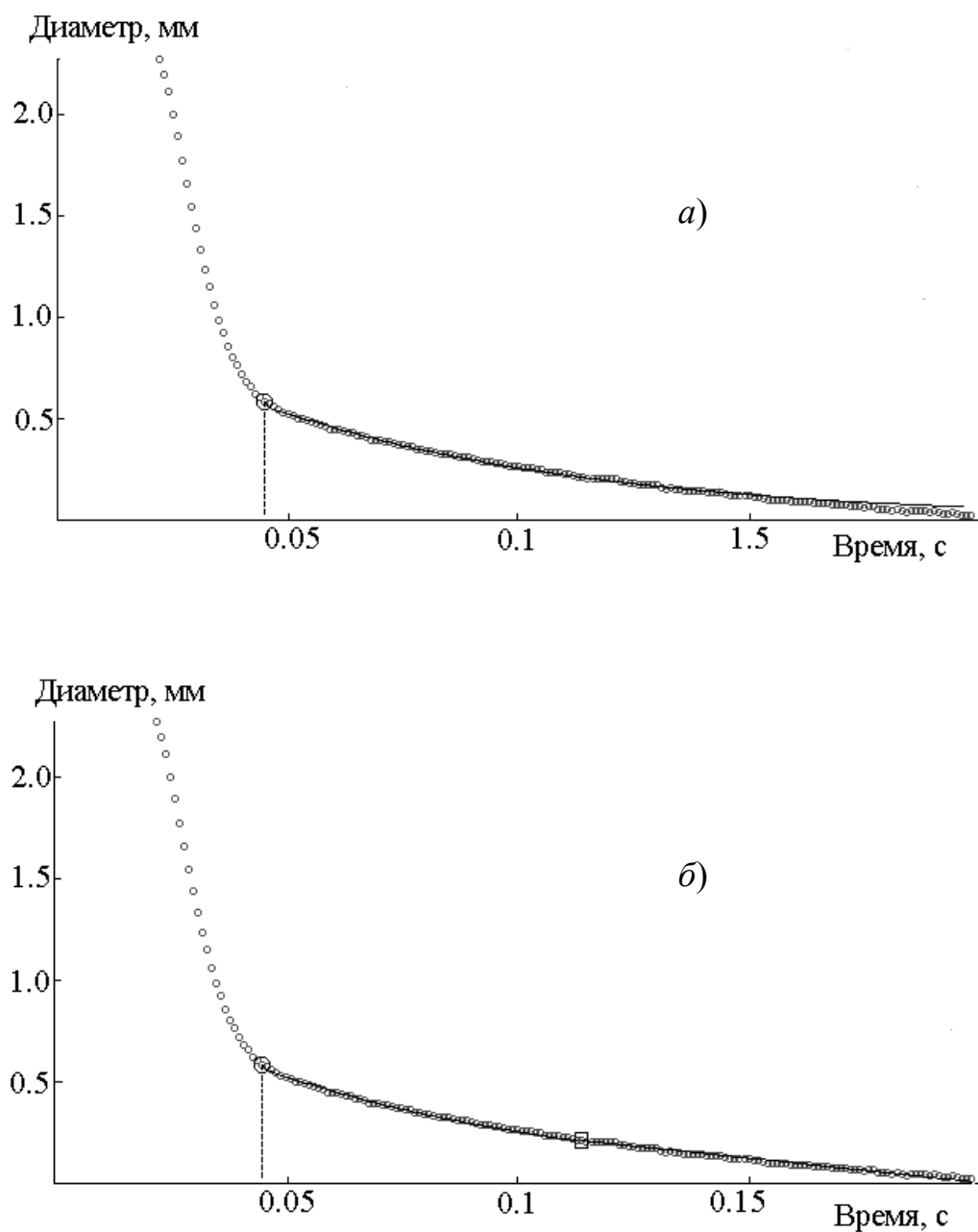
Представленные выше значения η/α растворителя использовались затем для обработки экспериментов с растворами полимеров. Следует отметить, что из-за низкой вязкости и, следовательно, преобладания инерционных сил,

не удастся сформировать нити из чистой воды. Для воды известны следующие значения констант: $\eta = 0.001$ Па·с, $\alpha = 0.071$ Н/м, тогда $\eta/\alpha = 0.0141$ с/м.

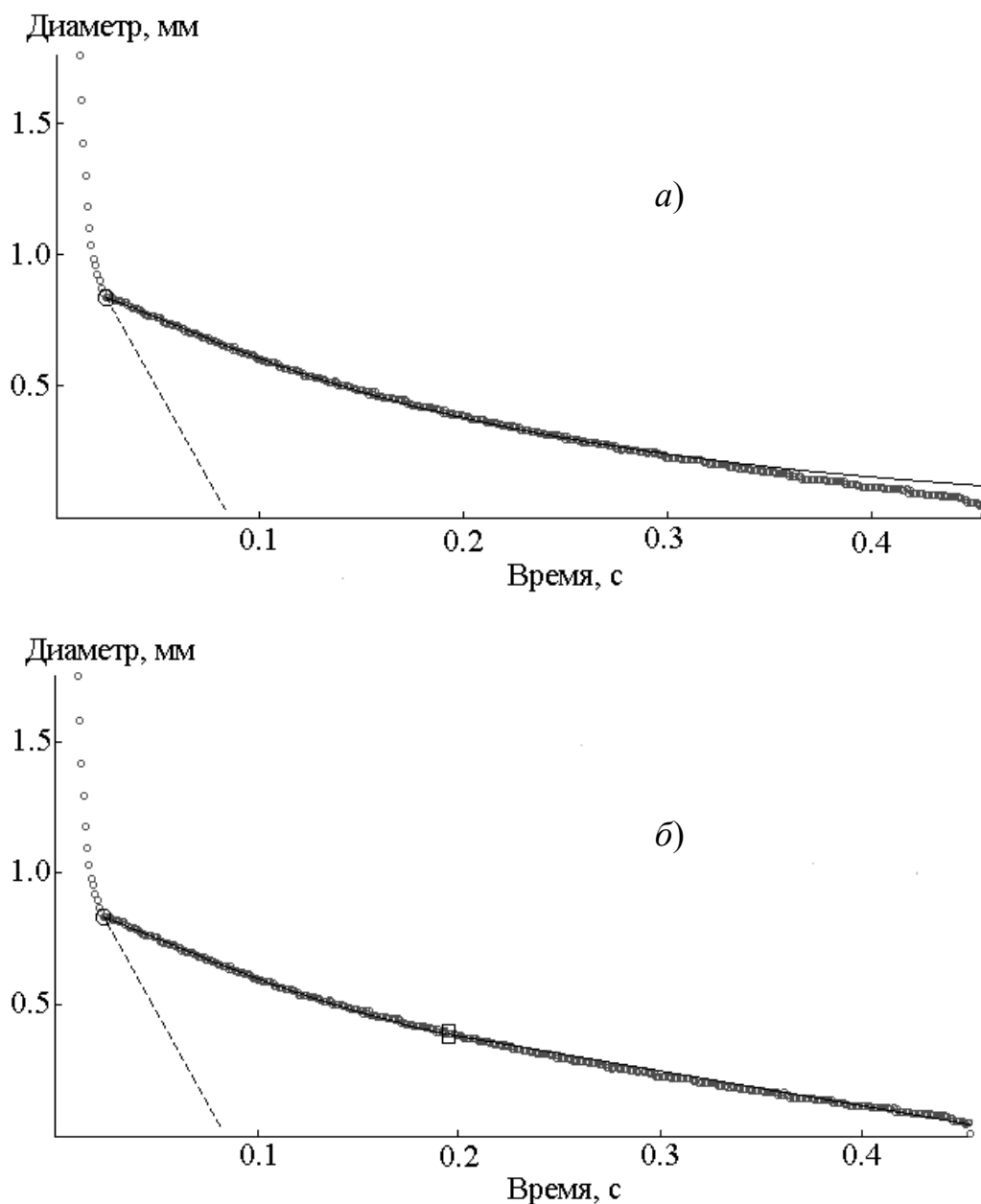
Типичные кривые утончения нитей полимерных растворов показаны на фиг. 5.17, 5.18. Во всех случаях наблюдается участок быстрого утончения, который соответствует неравновесному режиму, когда капиллярные силы уравниваются инерционными силами, а упругие напряжения еще не успели развиваться. Также имеется участок достаточно медленного утончения. Это равновесное утончение соответствует ситуации, когда капиллярные силы уравновешены внутренними напряжениями в жидкости, а инерционные силы несут существенны из-за замедления всего процесса.

Точка t_s, r_s выбирается как одна из экспериментальных точек t_k, r_k на равновесной ветви кривой. Чтобы в регрессионном анализе участвовало максимальное число экспериментальных точек, момент t_s, r_s следует выбирать близко к точке перехода от неравновесного к равновесному участку кривой утончения нити. Для этого использовалась процедура сканирования (последовательного перебора) всех экспериментальных точек, и за точку t_s, r_s принималась последняя точка в последовательности (t_k, r_k) , для которой наклон экспериментальной кривой $r(t)$ больше соответствующего наклона для чистого растворителя, $dr/dt = -\alpha/6\eta$. Оказалось, что результаты тестовых вычислений для различного выбора точек t_s, r_s на равновесной ветви кривой различаются незначительно. На фиг. 5.17, 5.18 точки t_s, r_s отмечены кружками.

Таким образом, процедура вычислений включала обработку массива данных t_k, r_k ($t_k \in [t_s, t_N]$) при помощи уравнений (5.2.14), (5.2.17), (5.2.18) и определение величин θ и C . Затем, чтобы найти A_s , данные t_k, r_k ($t_k \in [0, t_s]$) численно интегрировались и обрабатывались с использованием уравнения (5.2.20). Уравнение (5.2.14) давало величину модуля упругости G .



Фиг. 5.17. Пример результатов тестирования раствора ПАА в воде ($c=100$ млн⁻¹) без учета (а) и с учетом (б) конечной растяжимости. Зависимость диаметра нити от времени. Кружки – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация моделью Олдройда, штриховая прямая – используемая в алгоритме обработки кривая утончения нити чистого растворителя (вода). Большим кружком отмечена точка начала равновесной стадии утончения. На кривой б прямоугольником показана точка t_f , r_f перехода в область конечной растяжимости. Результат обработки: $\chi^2=4.47$ для а и $\chi^2=1.05$ для б, $\theta=0.023$ с, $G/\alpha=1.067$ м⁻¹, предельная растяжимость $\sqrt{A_\infty}=90.8$.



Фиг. 5.18. Пример результатов тестирования раствора ПАА в глицерине ($c=5$ млн⁻¹) без учета (а) и с учетом (б) конечной растяжимости. Зависимость диаметра нити от времени. Кружки – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация моделью Олдройда, штриховая прямая – используемая в алгоритме обработки кривая утончения нити чистого растворителя (глицерин G2). Большим кружком отмечена точка начала равновесной стадии утончения. На кривой б прямоугольником показана точка t_f , r_f перехода в область конечной растяжимости. Результат обработки: $\chi^2=8.03$ для а и $\chi^2=1.66$ для б, $\theta=0.077$ с, $G/\alpha=0.906$ м⁻¹, предельная растяжимость $\sqrt{A_\infty}=69.8$.

Чтобы учесть эффекты конечной растяжимости упругой структуры полимерного раствора, использовалось уравнение (5.2.22). Предполагалось, что имеется некоторая точка t_f , r_f ($t_f \in [t_s, t_N]$), такая, что утончение нити

соответствует “монодисперсному” варианту уравнения (5.2.8) для $\eta t \in [t_s, t_f]$ и уравнению (5.2.22) для $t \in [t_f, t_N]$, т.е. $A(t_f) = A_\infty$. Анализ данных при $t \in [0, t_f]$ давал величины θ , G , A_s , t_s , a_s . Затем, интегрируя уравнение (5.2.8), можно определить значение $r(t_f)$, соответствующее последней точке аппроксимирующей кривой.

Экспериментальные точки в диапазоне $t_k \in [t_f, t_N]$ аппроксимировались зависимостью, вытекающей из уравнения (5.2.22)

$$r = r_f - \frac{\alpha}{6\eta + 4G\theta A_f} (t - t_f)$$

Получаемая таким способом общая аппроксимирующая зависимость ($t \in [t_s, t_N]$) сравнивалась с экспериментальными данными в соответствии с уравнением (5.2.23). Сканирование (последовательный перебор) точек в интервале $t_f \in [t_s, t_N]$ позволяет найти время t_f , обеспечивающее минимальное значение χ^2 в уравнении (5.2.23). Принималось, что именно эта точка является точкой перехода к конечной растяжимости. Фигуры 5.17, б и 5.18, б демонстрируют результат обработки эксперимента с учетом эффектов конечной растяжимости. При этом использованы те же экспериментальные данные, что и показанные на фигурах 5.17, а и 5.18, а. Уменьшение величины χ^2 указывает на явное улучшение соответствия теории эксперименту при учете эффектов конечной растяжимости. В частности, заметно улучшается аппроксимация последних экспериментальных точек на кривой утончения нити.

Из представленных выше данных видно, что уравнения (5.2.1) и (5.2.2) модели Олдройда позволяют достаточно хорошо описать экспериментальные данные по утончению нитей. Поэтому, следя за процессом утончения нитей растворов ПАА в вязком растворителе, можно вычислить реологические константы модели. Результаты таких исследований в виде зависимости времени релаксации от концентрации полимера в растворе показаны на фиг.

5.19. Экспериментальные данные могут быть аппроксимированы степенным законом $\theta = Kc^n$. Значения параметра n для исследуемых жидкостей таковы:

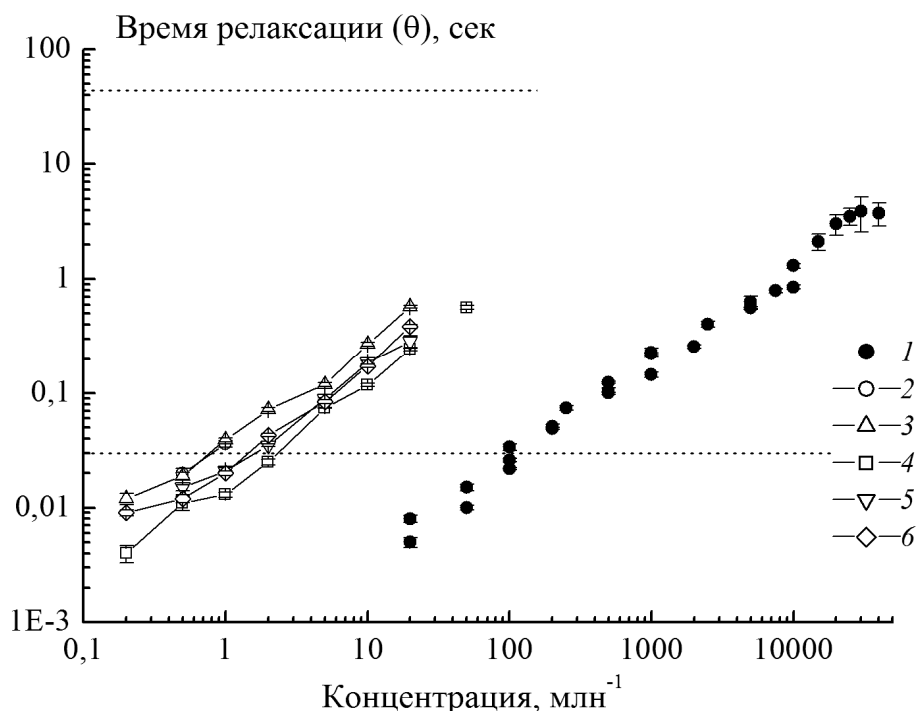
Растворитель:	G0	G1	G2	GW2	GW3	W
n :	0.85 ± 0.06	0.77 ± 0.05	0.89 ± 0.03	0.85 ± 0.05	0.84 ± 0.05	0.83 ± 0.02

Отметим, что даже для очень разбавленных растворов время релаксации зависит от концентрации. Это означает, что имеет место взаимодействие между макромолекулами, хотя молекулярные клубки удалены друг от друга.

Оценка концентрации, при которой клубки начинают перекрываться, дает для используемого ПАА значение $c_* \approx 3M / (4\pi r z_0^3 N_A) = 100 \text{ млн}^{-1}$, N_A – число Авогадро. Если $c < c_*$, то раствор принято считать разбавленным. Когда расстояние между отдельными макромолекулами значительно больше диаметра, то время релаксации упругих напряжений такого раствора пропорционально времени сворачивания молекулярных клубков и не должно зависеть от их концентрации. В частности, для модели молекулярных клубков с линейным коэффициентом упругости характерное время сворачивания клубка определяется как $\theta = \pi \eta_0 z_0^3 / kT$ [Де Жен (1982)], что дает для ПАА ($M=11\text{млн.}$) в воде значение $\theta \approx 3 \times 10^{-2} \text{с}$. При увеличении концентрации полимера свыше c_* , то есть при взаимном сближении макромолекул, время релаксации раствора может превышать величину θ из-за гидродинамического влияния клубков друг на друга.

Зависимость времени релаксации от вязкости растворителя оказалась значительно слабее ожидаемой (согласно молекулярной теории для разбавленного раствора, время релаксации раствора прямо пропорционально вязкости растворителя). Так, вязкость глицерина превышает вязкость воды в 1000 раз, а время релаксации растворов на основе глицерина больше времени релаксации водных растворов только приблизительно в 10 раз. Существует

также значительное расхождение между экспериментально наблюдаемыми и теоретическими ($\theta_0 \approx 30$ с) величинами времени релаксации.



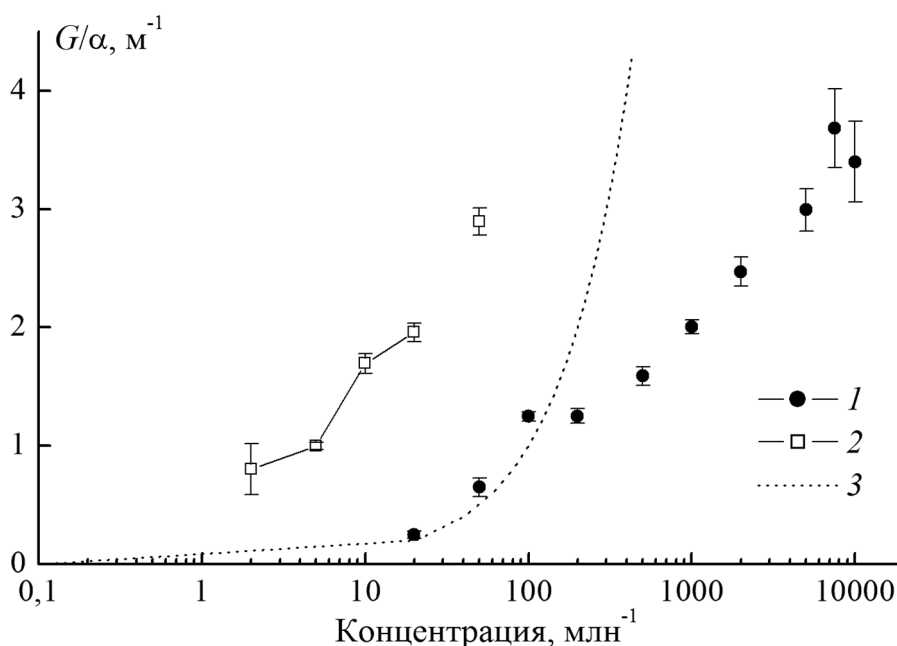
Фиг. 5.19. Зависимость времени релаксации θ от концентрации с раствора ПАА в воде W (1), в глицерине G0 (2), G1 (3), G2 (4) и в водно-глицериновой смеси GW2 (5), GW3 (6). Штриховые кривые – теоретические значения, рассчитанные по формуле $\theta = \pi \eta z_0^3 / kT$ для раствора ПАА в глицерине (верхняя кривая) и в воде (нижняя кривая)

Зависимость модуля упругости от концентрации полимера показана на фиг. 5.20. Видна зависимость модуля от вязкости растворителя и весьма слабая зависимость от концентрации. Это также противоречит молекулярным теориям, которые предсказывают линейную зависимость модуля от концентрации и его независимость от вязкости растворителя.

Предельная степень растяжения макромолекулярного клубка определяется как отношение длины полностью растянутой макромолекулы z_∞ к начальному размеру клубка z_0 , т.е. $\sqrt{A_\infty} = z_\infty / z_0$. Согласно модели свободно сочлененной цепи [Флори (1971), Мидлман (1971)], в которой полимерная молекула рассматривается как цепь свободносочлененных сегментов (такие сегменты обычно называют сегментами Куна), имеем: $z_0 = bN^{1/2}$, $z_\infty = Nb$, где N

и b – соответственно число и длина сегментов Куна в макромолекуле. Для ПАА (11 млн.): $b=3 \times 10^{-8}$ мм, $z_{\infty}=3.86 \times 10^{-2}$ мм, $z_0=3.4 \times 10^{-4}$ мм. Таким образом, имеем оценку $\sqrt{A_{\infty}}=z_{\infty}/z_0 \sim 100$.

Для диапазона концентраций от 0.5 до 500 млн $^{-1}$ полученные значения предельной растяжимости $\sqrt{A_{\infty}}$ лежат в узком диапазоне от 50 до 90, что соответствует теоретическим оценкам.



Фиг. 5.20. Зависимость отношения модуля упругости G к поверхностному натяжению от концентрации раствора ПАА в воде W (1) и в глицерине G2(2). (3) – результат расчета по формуле $G=3nkT$ и $\alpha=0.066$ Н/м

Полученные величины времени релаксации и модуля упругости отличаются от результатов других экспериментов. Так, например, полученные методом принудительного одноосного растяжения образца значения модуля упругости водных растворов ПАА концентраций $c=2, 4, 6$ % составляют соответственно 87.07, 153.8, 285.0 Па [Ентов и др. (1988)]. Метод осесимметричной пленки дает для растворов ПАА концентраций 0.01 – 0.02 %, $G \sim 1$ Па [Рожков (1984), Bazilevsky et al. (1994a)], а для 0.05%-ных растворов $G \sim 2$ Па [Ентов и др. (1980б)], что значительно больше величин представленных на фиг. 5.20. Расхождения, по-видимому, связаны с

наличием у полимерной системы релаксационного спектра, по-разному проявляющегося в различных течениях. Создается впечатление, что при быстрых деформациях ($\sim 10^3 \text{ с}^{-1}$), характерных для цитируемых выше экспериментов, проявляется дополнительное «ужесточение» или «внутренняя вязкость» раствора, обусловленная короткоживущими связями и не обнаруживающая себя в более медленном процессе капиллярного распада мостика.

Заключение

Созданные методы, приборы и алгоритмы обработки экспериментальных данных позволяют детально исследовать зависимость диаметра нити от времени для широкого класса полимерных растворов.

Одной из возможных причин разрыва нити на поздних стадиях ее утончения является деструкция макромолекул под действием напряжений в жидкости. Предложенная модель кинетической деструкции макромолекул полимерной жидкости не противоречит полученным экспериментальным данным.

Обнаруженная корреляция между временем релаксации жидкости и временем до разрыва нити позволяет создать простой метод определения релаксационных свойств полимерных растворов на основе измерения времени жизни нити до разрыва.

Полученные экспериментальные данные показывают, что реологическое поведение исследуемых полимерных жидкостей удовлетворительно описывается моделью Олдройда с одним временем релаксации.

Измеренные зависимости времени релаксации и модуля упругости от концентрации и вязкости растворителя расходятся с предсказаниями молекулярных теорий разбавленных полимерных растворов.

ГЛАВА 6. РАСПАД КАПИЛЛЯРНОГО МОСТИКА СУСПЕНЗИЙ

Реология концентрированных суспензий важна для многих приложений – от переработки пищевых продуктов до формования изделий из металлических сплавов в полутвердом состоянии [*Barnes et al.* (1989), *Flemings et al.* (1991)]. Большинство из этих приложений основано на собственном материалу вязкопластическом поведении, в котором сочетаются свойства жидкости и твердого тела. Такое поведение неявно подразумевает наличие структурных изменений, индуцированных течением, и эти изменения должны учитываться при расчете течения.

В настоящее время за отсутствием теории таких структурных изменений необходимы прямые реологические измерения. В то же время, стандартные методы изучения суспензий ориентированы преимущественно на сдвиговые течения. Остается неясным, применимы ли результаты этих методик для описания иных, в частности, элонгационных течений (течений растяжения), имеющих место в реальных технологических процессах. Более того, не исключены реологические особенности, проявляющиеся именно в элонгационном режиме деформации, как это наблюдается, например, в случае растворов полимеров. Действительно, исследование элонгационной реологии концентрированной суспензии пигмента каолина, проведенное методом оппозитных отверстий продемонстрировало эффект упрочнения суспензии при высоких скоростях растяжения, когда элонгационная вязкость суспензии увеличивалась на порядки [*O'Brien et al.* (2002)]. Однако такие единичные исследования не объясняют насколько универсален обнаруженный эффект и возможно ли его проявление в других деформационных режимах и для других типов суспензий.

Цель данной части работы – создание и апробация метода реологического тестирования суспензий в режиме растяжения, и выявление реологических особенностей суспензий при таком режиме деформирования. Предлагаемый подход основан на наблюдении за изменением формы

жидкого мостика между двумя дисками после того, как эти диски разведены на некоторое расстояние. Это вариант жидкостно-нитяного микрореометра, разработанного для исследования реологии растворов полимеров в условиях одноосного растяжения (глава 5). Исследовались суспензии частиц двух типов, кардинально отличающейся геометрии: компактные частицы (мелкодисперсный песок) и сильно удлиненные частицы (углеродные нанотрубки).

Материалы главы отражены в публикациях: [*Alexandrou et al.* (2006); *Tiwari, Bazilevsky et al.* (2009); *Александров и др.* (2010)].

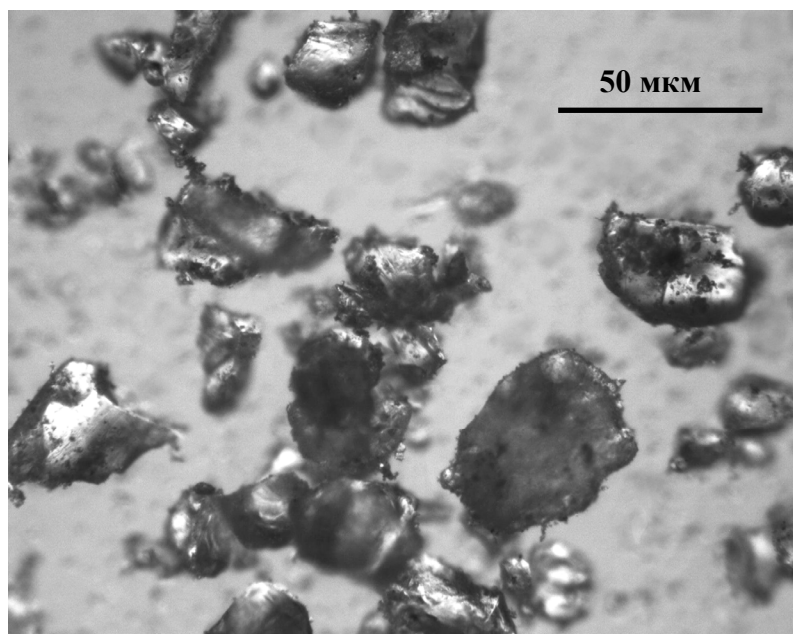
6.1. Элонгационная и сдвиговая реология суспензий компактных частиц

6.1.1. Материалы и сдвиговые измерения

Исследовались суспензии молотого песка в глицерине. Выбраны две фракции песка с плотностью $\rho_p = 2350 \pm 100$ кг/м³ и с удельными поверхностями $A = 850\text{--}856$ и $86\text{--}88$ м²/кг. Соответствующие эффективные диаметры частиц имеют порядки $d \approx 6/(\rho_p A) = 3$ и 30 мкм. Далее эти два варианта суспензий обозначены С1 и С2. Частицы имели нерегулярную, но достаточно компактную форму (фиг. 6.1).

Скорость оседания (седиментации) частиц, характеризующая однородность суспензии во времени [*Базилевский и др.* (2010)], была оценена при помощи закона Стокса и составляет для используемых частиц около 10^{-6} и 10^{-4} мм/с, соответственно.

Чтобы уменьшить неоднородность суспензий, они непрерывно перемешивались магнитной мешалкой вплоть до начала измерений. Эксперименты проводились при температуре $18\text{--}20^\circ\text{C}$.



Фиг. 6.1. Микрофотография частиц молотого песка суспензии С2

В вычислениях полагалось, что плотность глицерина составляет 1260 кг/м^3 , а величина поверхностного натяжения исследуемых суспензий равна значению для глицерина $\alpha=0.0647 \text{ Н/м}$. На графиках концентрация частиц представлена в виде объемной доли твердой фазы ϕ , хотя для приготовления суспензий применялся весовой метод. При этом для получения желаемой объемной концентрации использовалось следующее расчетная формула, связывающая ϕ с весовой концентрацией c_w :

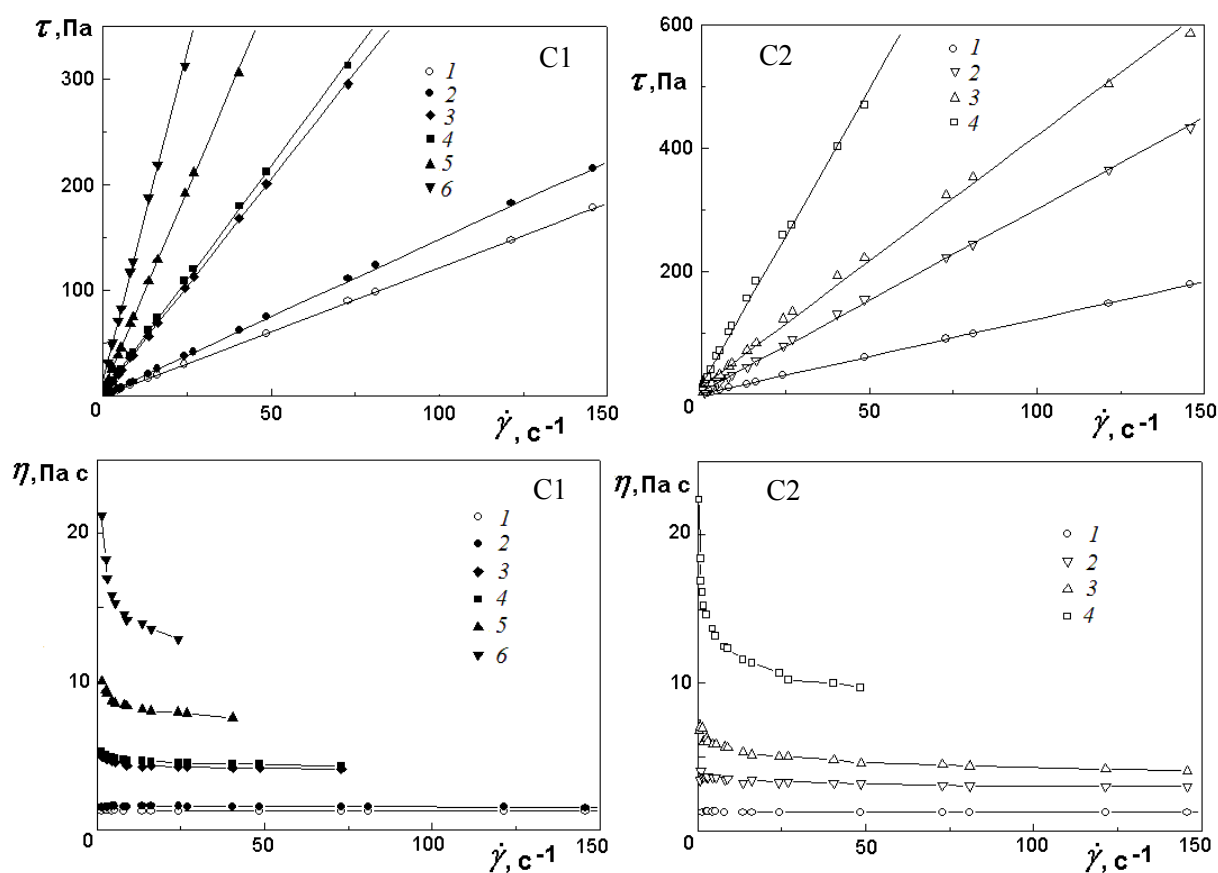
$$c_w = \left(1 + \frac{\rho_f}{\rho_p} \left(\frac{1}{\phi} - 1 \right) \right)^{-1}, \quad \rho_f - \text{плотность жидкости (глицерина)}$$

Суспензии предварительно исследованы в условиях сдвигового течения с помощью ротационного вискозиметра с коаксиальными цилиндрами Реотест-2. Измерены зависимости сдвиговых напряжений τ и сдвиговой вязкости $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (фиг. 6.2). Кривые $\tau(\dot{\gamma})$ оказались линейными в диапазоне $\dot{\gamma}=0.5\text{--}150 \text{ с}^{-1}$. Видно, что вязкость суспензий постоянна во всем интервале исследуемых скоростей сдвига за исключением областей близких к нулевой скорости сдвига. При этом можно отметить, что

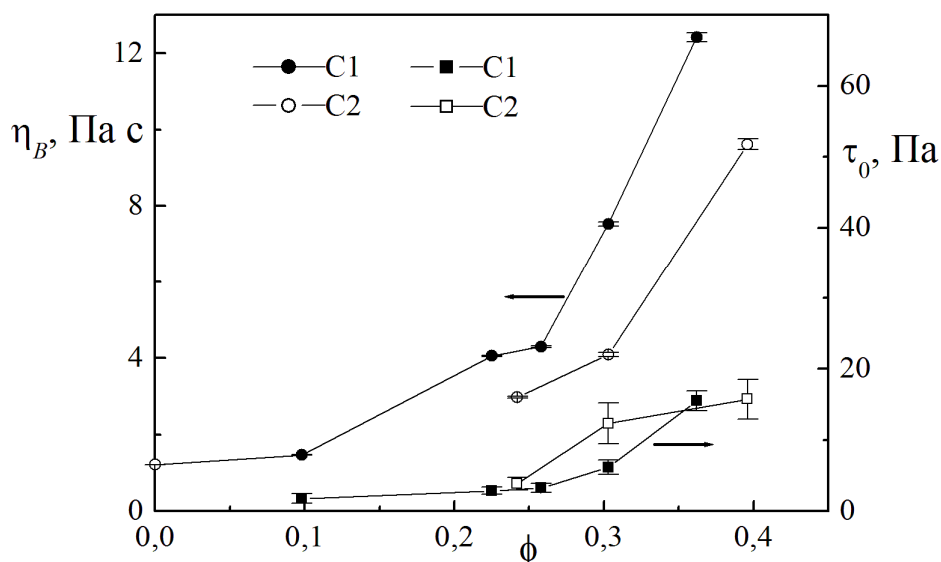
диапазон скоростей сдвига, соответствующий переменной вязкости, расширяется с ростом концентрации суспензии. Данные $\tau(\dot{\gamma})$ аппроксимированы моделью Бингама-Шведова [Виноградов и Малкин (1977), Малкин и Исаев (2007)]

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma} \quad (6.1.1)$$

Значения предельного напряжения сдвига τ_0 и пластической (Бингамовой) вязкости η_B , найденные методом наименьших квадратов, показывают, что величины η_B и τ_0 увеличиваются с ростом концентрации (фиг.6.3).



Фиг. 6.2. Реологическое поведение суспензий при сдвиге: суспензия C1 – $\phi=0, 0.098, 0.225, 0.258, 0.303, 0.362$ (1–6); суспензия C2 – $\phi=0, 0.242, 0.303, 0.396$ (1–4)



Фиг. 6.3. Зависимость пластической вязкости и предельного напряжения сдвига суспензий C1 и C2 от объемного содержания твердой фазы

6.1.2. Поведение при растяжении

Элонгационная реология суспензий исследовалась при помощи микрореометра (прибор *микроРЕОТЕСТЕР*, см. главу 5). Образец жидкости помещался в зазор 2 мм между двумя параллельными дисками диаметром 6 мм. Затем диски быстро раздвигались и удерживались на заданном расстоянии (3–15 мм). В результате образовывался жидкий мостик, который при достаточно большом отношении его длины к диаметру оказывался неустойчивым и постепенно утончался под действием капиллярных сил. Процесс утончения мостика управляется капиллярным давлением $p_c = \alpha/r$, где r – локальное значение радиуса мостика. Радиус реального мостика минимален, а давление p_c максимально в середине мостика. Именно здесь микрореометр измеряет его радиус.

Вместе с тем, простые модели распада мостика (глава 5) рассматривают мостик, как однородный по длине: $\partial r / \partial x = 0$, где x – продольная координата (фиг. 6.9). Согласно теории утончения однородного мостика вязкой жидкости под действием бокового капиллярного давления $\sigma_y = -p_c$ и в отсутствие

осевого напряжения $\sigma_x=0$, эволюция радиуса описывается уравнением (глава 5, [Базилевский (1987), *Bazilevsky et al.* (1990a), *Базилевский и др.* (2001a)])

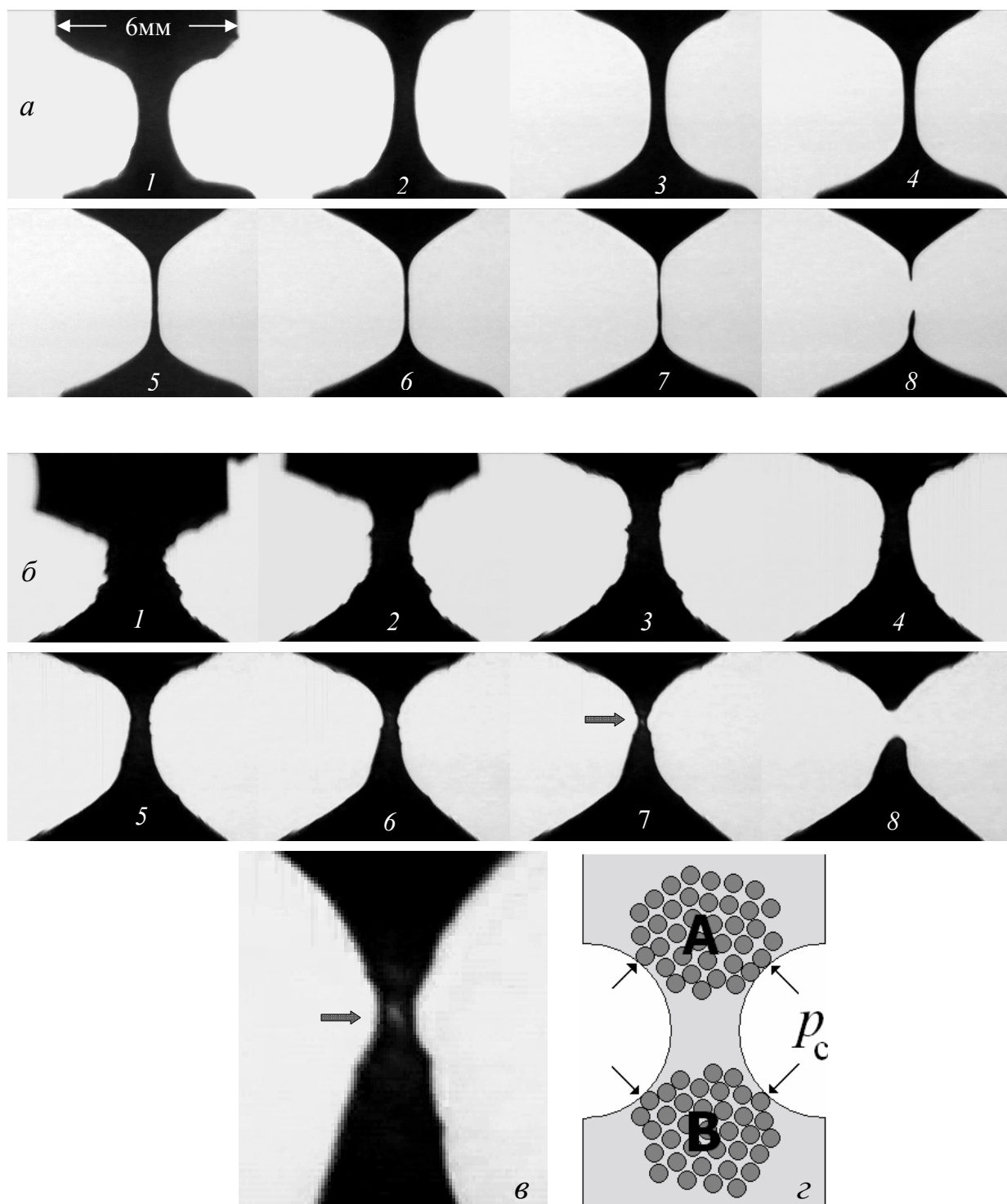
$$\frac{d(2r)}{dt} = -\frac{\alpha}{3\eta_e} \quad (6.1.2)$$

где η_e – кажущая вязкость при растяжении, t – время. Если вязкость η_e постоянна, то из уравнения (6.1.2) следует линейная зависимость $r(t)$

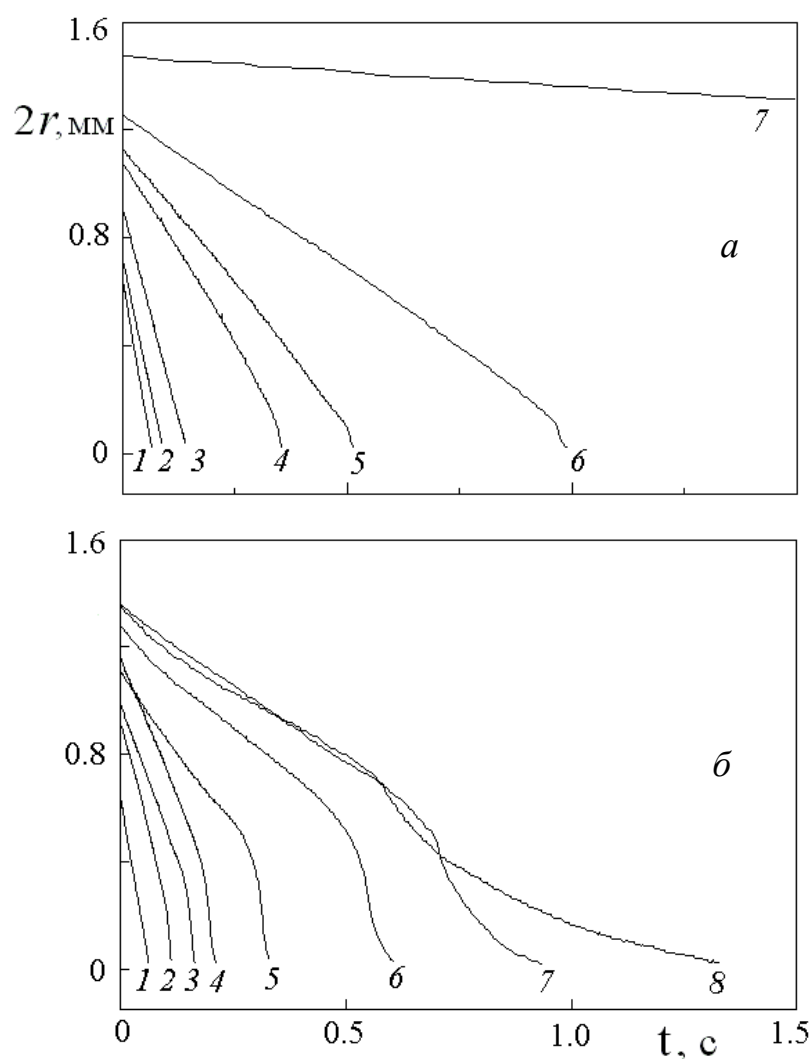
$$r = r_0 - \frac{\alpha}{6\eta_e}t, \text{ где } r_0=r(0)$$

Таким образом, кажущуюся вязкость жидкости при растяжении η_e можно определить, проследивая капиллярный распад мостика и используя соотношение (6.1.2). Постоянство η_e , т.е. линейность $r(t)$, указывает на ньютоновское поведение жидкости. Но, если по мере утончения нити значение η_e изменяется, то это свидетельствует об отклонении от ньютоновского поведения на данной стадии утончения.

Последовательные стадии распада мостика суспензии в типичном эксперименте (суспензий С1 и С2 концентрации $\phi=0.465$) показаны на фиг. 6.4. На фотографиях хорошо видна стадия приблизительно однородного утончения мостика, отвечающая постулированной картине деформации. На фиг. 6.5 приведены графики зависимости радиуса мостика от времени $r(t)$ для суспензий различной концентрации. Эти графики имеют достаточно длинные линейные участки, позволяющие оценить вязкость суспензии, используя соотношение (6.1.2). Из наблюдаемой линейности следует, что кажущаяся вязкость остается практически постоянной во время утончения мостика до некоторого, достаточно малого критического радиуса. Ввиду этого в данных экспериментах поведение исследуемых жидкостей в широком диапазоне скоростей деформации оказывается эффективно ньютоновским.

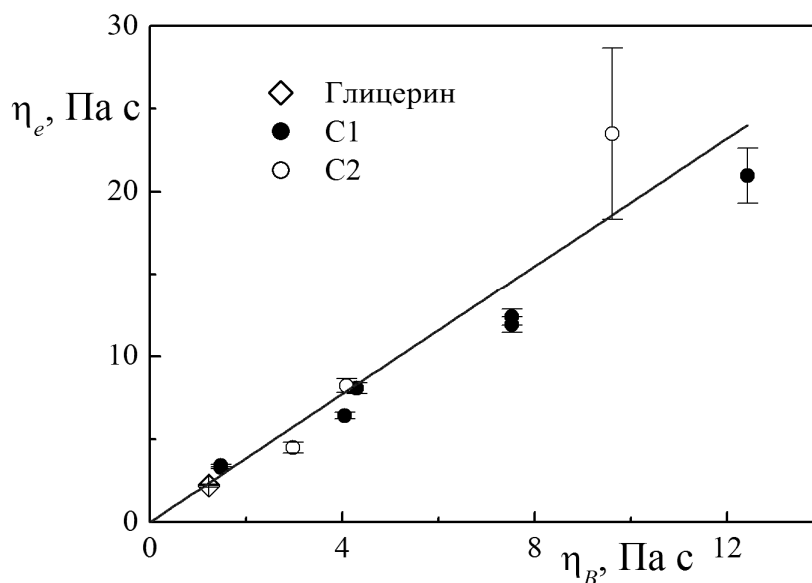


Фиг. 6.4. Эволюция жидкого мостика суспензии: *a* – C1, $\phi=0.465$ 2–8 – $t = 0, 1.4, 2.8, 4.2, 5.6, 7.0, 8.4$ с; *б* – C2, $\phi=0.465$ 2–8 – $t = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$ с, стрелка – локальная шейка, сформировавшаяся в мостике; *в* – шейка в увеличенном масштабе; *г* – под действием капиллярного давления начальный кластер частиц A+B распадается на два независимых кластера A и B



Фиг. 6.5. Зависимость диаметра мостика суспензии при различной объемной доли твердой фазы: *a* – С1 1–7 – $\phi=0, 0.0265, 0.098, 0.258, 0.303, 0.362, 0.465$; *б* – С2 1–8 – $\phi=0, 0.110, 0.179, 0.258, 0.303, 0.362, 0.401, 0.467$

Фигура 6.6 демонстрирует зависимость между сдвиговой пластической вязкостью суспензии η_B и вязкостью η_e , определенной из опытов на растяжение. Зависимость линейна в широком диапазоне концентраций и описывается соотношением $\eta_e=(1.934\pm0.022)\eta_B$. Однако тот факт, что эти данные не согласуются с теоретическим соотношением $\eta_e=\eta_B$ даже для чистого глицерина ($\phi=0$), показывает, что течение в мостике не соответствует тем предположениям, которые использованы при выводе соотношения (6.1.2).

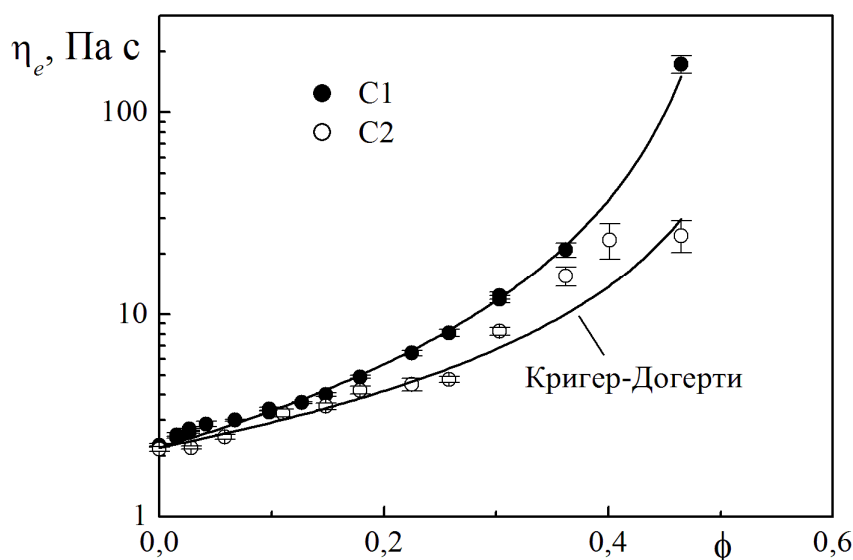


Фиг. 6.6. Зависимость между сдвиговой пластической вязкостью η_B и кажущейся вязкостью при растяжении η_e для исследованных жидкостей. Кривая – линейная аппроксимация данных функцией $\eta_e = (1.934 \pm 0.022)\eta_B$

Механизм увеличения кажущейся вязкости в мостике может быть качественно описан следующим образом [Базилевский и др. (2001a), *Stelter et al.*(2000)]. После разведения пластин возникает неустойчивый мостик, который, в конечном счете, должен распасться на две концевые капли, прикрепленные к пластинам. Переход концевой капли в равновесное состояние происходит за время порядка $t_d \sim R\eta/\alpha$, определяемое конкуренцией капиллярных и вязких сил. Для относительно больших капель это время оказывается значительно больше характерного времени распада нити $t_0 \sim 6r_0\eta/\alpha$. В результате жидкость, выдавливаемая из нити, втекает в медленно эволюционирующие концевые капли, продуцируя сжимающее аксиальное вязкое напряжение $\sigma_x < 0$, тормозящее утончение нити, вызывая рост кажущейся вязкости. Это сжимающее напряжение тем больше, чем выше относительная скорость втекающей в каплю жидкости. В результате для данной скорости утончения мостика это дополнительное напряжение увеличивается с ростом его длины. Результаты экспериментов с распадающимися мостиками чистого глицерина указывают на тот же уровень кажущейся вязкости и тенденцию роста отношения вязкостей с увеличением

длины образца (глава 5, [Базилевский и др. (2001a)]).

Из представленных на фиг. 6.7 зависимостей вязкости η_e от концентрации твердой фазы ϕ видно, что при малых концентрациях частиц наблюдается медленный рост вязкости с концентрацией, в то время как в диапазоне высоких концентраций имеет место значительно более быстрый рост. При одной и той же концентрации суспензия малых частиц С1 имеет большую кажущуюся вязкость при растяжении, чем суспензия больших частиц С2. Кроме этого, экспериментальные данные для больших частиц подвержены большому разбросу, что, по-видимому, связано с большей временной нестабильностью суспензии крупных частиц.



Фиг. 6.7. Зависимость кажущейся вязкости η_e от концентрации твердой фазы ϕ и аппроксимация данных формулой Кригера-Догерти

Экспериментальные данные фиг. 6.7 аппроксимированы формулой Кригера-Догерти [Barnes et al. (1989)]

$$\eta_e = \eta_{e0} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m},$$

где $\eta_{e0}=2.193$ Па·с – кажущаяся вязкость чистого глицерина (фиг. 6.6), параметры ϕ_m и $[\eta]$ подлежат определению в ходе аппроксимации, ϕ_m – объемная концентрация при максимальной упаковке, $[\eta]$ –

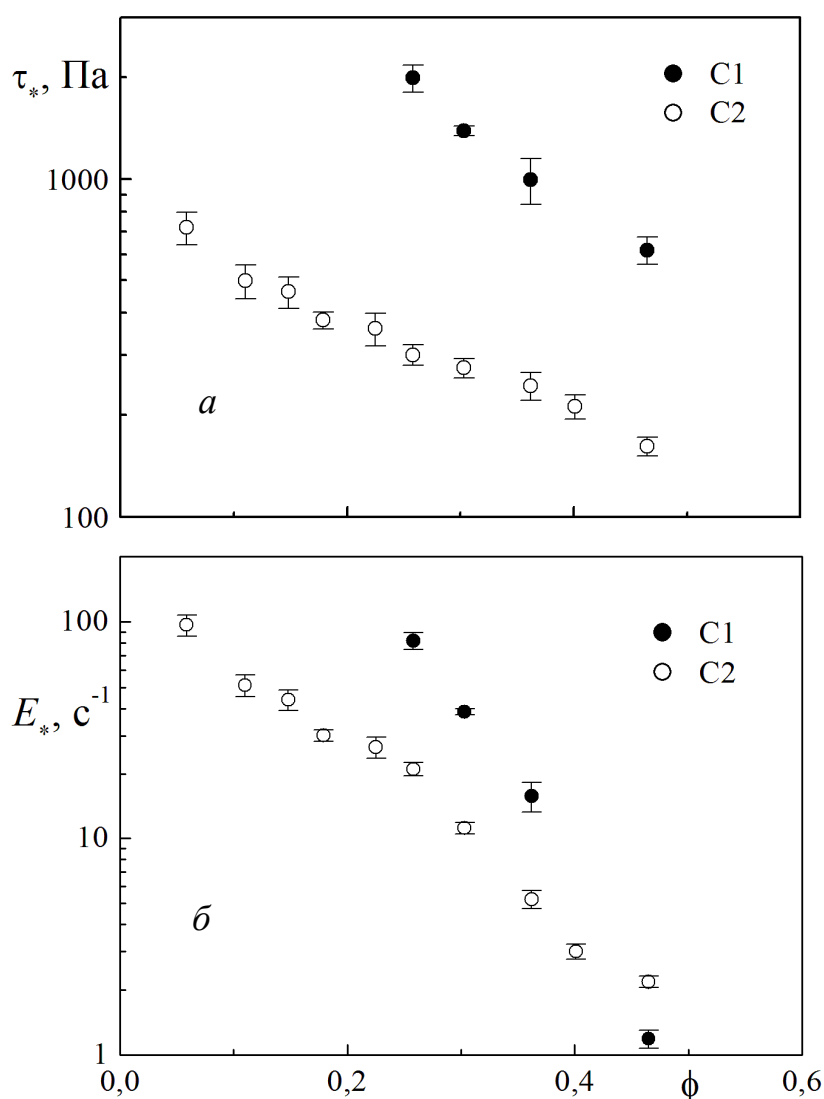
характеристическая вязкость $[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} (\eta - \eta_0) / \eta_0 \phi$; для разбавленной суспензии твердых сфер $[\eta] = 5/2$). При малых ϕ формула Кригера-Догерти с $[\eta] = 5/2$ переходит в формулу Эйнштейна $\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi)$ [Barnes et al. (1989)]. В результате аппроксимации получены следующие значения параметров: $\phi_m = 0.530 \pm 0.003$, $[\eta] = 3.77 \pm 0.09$ для C1 и $\phi_m = 0.56 \pm 0.01$, $[\eta] = 2.60 \pm 0.09$ для C2. Эти результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными по реологии суспензий при сдвиге [Barnes et al. (1989)].

6.1.3. Образование шейки и разрыв мостика

На поздней стадии распада мостика развивается локальное сужение – шейка, которая затем быстро разрывается. Шейка показана на фиг. 6.4, б стрелкой и в увеличенном виде на фиг. 6.4, в. При этом соответствующая зависимость $r(t)$ испытывает излом (фиг. 6.5). Формирование локализованной шейки более выражено в концентрированных суспензиях крупных частиц C2. Указанный процесс разрушения мостика суспензии визуально похож на процесс разрушения пластических материалов при растяжении. Таким образом, в экспериментах с песком и глицерином выявлен эффект разупрочнения суспензии при растяжении. Ускорение поздней стадии распада мостика суспензий сферических частиц также обнаружено в [Lindner et al. (2015)]. Наблюдаемые эффекты абсолютно противоположны эффекту упрочнения в суспензиях пигмента каолина [O'Brien et al. (2002)], обнаруженного при помощи метода оппозитных отверстий.

Для того чтобы количественно охарактеризовать условия разрушения, измерены радиусы мостика r^* , соответствующие началам отклонения кривых утончения от линейной зависимости (фиг. 6.5) и формирования шейки. Можно ввести критическое напряжение в мостике, связанное с появлением шейки и оцениваемое из соотношения $\tau^* = \alpha / r^*$ (здесь индекс * означает критическую величину). Полученные в результате этого зависимости критических напряжений от концентрации суспензий показаны на фиг. 6.8, а.

Имеет место уменьшение прочности исследуемых суспензий с увеличением концентрации. Кроме этого, наблюдается существенная разница в прочности суспензий С1 и С2. Для одной и той же концентрации суспензия малых частиц С1 значительно прочнее, чем суспензия крупных частиц С2. Можно оценить и величину критической скорости деформации E_* , при которой достигается критическое напряжение τ_* , используя соотношение $E_* = \tau_*/3\eta_e$. Результаты такой оценки для суспензий различных концентраций представлены на фиг. 6.8, б. Определенные таким образом критические продольные напряжения τ_* оказываются значительно больше, чем предельные напряжения сдвига τ_0 (фиг. 6.3).



Фиг. 6.8. Критическое напряжение образования локальной шейки (а) и соответствующая критическая скорости деформации (б) при различном содержании твердой фазы

Причина резкого ускорения распада мостика и появления характерной шейки может быть связана с локальной перестройкой структуры суспензии, ведущей к локальному снижению концентрации суспензии, и далее к уменьшению ее вязкости вплоть до вязкости растворителя – глицерина. То, что жидкость в шейке выглядит прозрачной (фиг. 6.4, *в*), а скорость утончения шейки (наклон правых частей кривых на фиг. 6.5) близка к значению для чистого глицерина, согласуется с этим предположением. Механизмы структурных перестроек в концентрированных суспензиях при быстрых деформациях связаны с формированием кластеров частиц, обусловленных взаимным трением частиц [Баширцева и др. (2009)]. Действие капиллярных сил в шейке на немногочисленное семейство частиц в приповерхностном слое может вызвать перемещение значительного кластера частиц из шейки в соседние области мостика (фиг. 6.4, *г*), освобождая тем самым жидкость в шейке от присутствия твёрдых частиц и формируя локальное разупрочнение суспензии.

6.1.4. Мостик степенной жидкости

Приведенные выше результаты показывают, что при тестировании ньютоновских и нелинейно-вязких жидкостей с помощью капиллярного мостика взаимодействие между мостиком и концевыми каплями оказывает значительное влияние на его распад. Поэтому, чтобы быть примененным в качестве реометрического метода, эксперимент с мостиком должен допускать простую процедуру обработки результатов с учетом этих эффектов взаимодействия. При этом желательно для получения информации о реологии жидкости использовать лишь данные об эволюции формы мостика во времени. В главе 5 такая возможность продемонстрирована на примере вязкоупругих жидкостей (полимерных растворов). Чтобы изучить возможность реализации этого подхода для неупругих жидкостей, в [Александров и др. (2010)] выполнено численное моделирование распада

мостика для различных нелинейно-вязких жидкостей, подчиняющихся модели степенной жидкости [Астарита и Марруччи (1978)], которая для случая одноосного растяжения со скоростью деформации $E_x = \partial v / \partial x$ преобразуется к виду

$$s = 3^{(n+1)/2} K |E_x|^{n-1} E_x \quad (6.1.3)$$

где n – индекс течения, K – консистентность, $s = \sigma_x - \sigma_y$ – разность главных напряжений.

Простая теория утончения однородного мостика степенной жидкости (6.1.3) без учета концевых эффектов, когда $s = p_c = \alpha/r$, показывает, что между r и $((t_0 - t)/2n)^n$ существует линейная зависимость

$$r = \frac{\alpha}{3^{(n+1)/2} K} \left(\frac{t_0 - t}{2n} \right)^n, \quad (6.1.4)$$

где $t_0 = 2n(3^{(n+1)/2} K r_0 / \alpha)^{1/n}$ – время до разрыва мостика начального радиуса r_0 . Если из эксперимента известна зависимость $r(t)$, то константа модели n равна наклону линейной аппроксимации зависимости $\log(r)$ от $\log(t_0 - t)$, а константа K определяется через линейную аппроксимацию зависимости r от $(t_0 - t)^n$.

При численном моделировании по проверке соотношения (6.1.4) предполагалось [Александрю и др. (2010)], что все образцы жидкости имели одинаковый объем, но разные начальные удлинения, и поэтому различные начальные радиусы шейки и времена распада. Тем не менее, перестроенный в зависимость r от $((t_0 - t)/2n)^n$ график оказался близким к единой кривой для всех случаев [Александрю и др. (2010)]. Эта единая кривая, однако, имеет намного меньший наклон, чем величина $\alpha/3^{(n+1)/2} K$, предсказываемая (6.1.4). Следовательно, в случае степенной жидкости эксперимент с утончающимся мостиком может быть применен для оценки реологических констант жидкости лишь при условии, что в соотношения, используемые для обработки экспериментальных данных, вводится корректирующий

коэффициент. Возможный путь сделать это заключается в том, чтобы ввести эффективную разность главных напряжений в шейке s_{ef} , определяемую как некоторая часть капиллярного давления в нити $p_c = \alpha/r$.

Для любой реологии жидкости при утончении мостика реализуется ее растяжение с переменной в общем случае скоростью

$$E_x(t) = -\frac{2}{r} \frac{dr}{dt} = -2 \frac{d \ln r}{dt}$$

В рамках модели степенной жидкости (6.1.3) это соответствует растягивающему напряжению

$$s_{ef} = 3^{(n+1)/2} K E_x^n$$

а отношение

$$S_0 = \frac{s_{ef}}{p_c} = \frac{r s_{ef}}{\alpha} = \frac{3^{(n+1)/2} K r}{\alpha} \left(-2 \frac{d \ln r}{dt}\right)^n$$

характеризует эффективное напряжение, как часть общего капиллярного давления p_c , используемого для растяжения. Если бы это отношение оставалось постоянным, то капиллярный распад мостика обеспечивал бы точный тест на растяжение жидкости, а теоретическая зависимость $r(t)$ (6.1.4) для степенной жидкости приобрела бы вид

$$r_m = \frac{S \alpha}{3^{(n+1)/2} K} \left(\frac{t_0 - t}{2n} \right)^n, \quad t_0 = 2n \left(3^{(n+1)/2} \frac{K r_0}{S \alpha} \right)^{1/n} \quad (6.1.5)$$

В результате численного моделирования показано [Александров и др. (2010)], что коэффициент S_0 не остается постоянным в ходе утончения мостика. Он меняется, как от радиуса мостика, так и от реологических характеристик жидкости (величины n). Однако это изменение происходит (при не слишком сильной нелинейности кривой течения) в относительно

узком диапазоне ($S_0 = 0.35 \pm 0.1$).

В [McKinley *et al.* (2000), Yarin *et al.* (2004)] также сделана попытка сохранить простоту эксперимента с мостиком, используя теоретические результаты работ [Eggers (2000), Papageorgiou (2000)], и, по существу, введен корректирующий коэффициент в выражение для напряжения в шейке, чтобы учесть отмеченные выше взаимодействия. Получено выражение, эквивалентное следующему

$$s_{ef} = (2X - 1) \frac{\alpha}{r}, \quad X = 0.7127$$

Это выражение согласуется с экспериментальными данными для ньютоновских и неньютоновских жидкостей [Tiwari *et al.* (2009), Ma *et al.* (2008), McKinley *et al.* (2000), Yarin *et al.* (2004)] и эквивалентно соотношению $s_{ef} = S_0 \times p_c$ при $S_0 \approx 0.42$. Это значение близко к величине $S_0 = 0.35$, полученной в [Александров и др. (2010)] на основе моделирования.

Таким образом, полагая, что $s_{ef} \approx 0.35 p_c$, можно оценивать элонгационную вязкость $\eta_{el} = s_{ef} / E_x = -0.5 S_0 \alpha (dr/dt)^{-1}$ нелинейно-вязких неупругих жидкостей с ошибкой порядка 30% путем слежения за утончением мостика. Так как корректирующий коэффициент S_0 зависит не только от свойств жидкости, но и от относительного удлинения мостика, то соответствующий выбор стандартного (эталонного) соотношения между объемом тестируемой жидкости, радиусом пластин и длиной мостика может оказаться полезным для уменьшения разброса экспериментальных данных. Для того чтобы получить более точные результаты, следует фиксировать и обрабатывать не только минимальный радиус мостика, но и всю его форму в сочетании с оперативным моделированием, например, аналогичным представленному в [Александров и др. (2010)]. Затем реологические константы могут быть определены, используя технику наилучшего приближения.

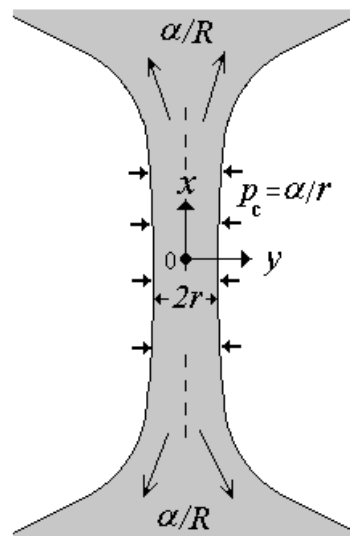
6.2. Элонгационная и сдвиговая реология суспензий углеродных нанотрубок

С момента открытия углеродные нанотрубки находятся в фокусе интенсивных исследований благодаря своим уникальным механическим, электрическим и оптическим свойствам. Новые технологические применения суспензий нанотрубок делают их реологическое исследование чрезвычайно важным. По-существу, все имеющиеся работы в этой области были направлены на реологические измерения в режиме простого [Kinloch *et al.* (2002), Yang *et al.* (2005, 2006), Hobbie and Fry (2007)] или осциллирующего [Hough *et al.* (2004, 2006), Hobbie and Fry (2007), Khalkhal *et al.* (2011)] сдвига. Однако, в некоторых приложениях, таких, например, как печатная электроника, основанная на технологии струйной печати [Szczech *et al.* (2002, 2004)], реализуются течения, носящие преимущественно элонгационный характер. В указанных работах показано, что суспензии нанотрубок ведут себя в режиме сдвига как неньютоновские жидкости. Однако, измерения в режиме сдвига в целом недостаточны, чтобы пролить свет на реологическое поведение этих жидкостей в элонгационных потоках [Ma *et al.* (2008)]. Например, высокая продольная вязкость суспензии может задержать капиллярный распад струи или мостика и поэтому явиться главным препятствием в приложениях, основанных на генерации капель [Sankaran and Rothstein (2012)], даже несмотря на то, что сдвиговая вязкость суспензии обычно уменьшается со скоростью сдвига (псевдопластическое поведение).

В данном параграфе исследуется реологическое поведение концентрированных суспензий углеродных нанотрубок при одноосном растяжении и простом сдвиге. Как и в первом параграфе данной главы, элонгационные измерения выполнены путем анализа самоутончения мостиков (нитей) суспензий.

6.2.1. Распад мостика степенной жидкости с пределом текучести

Настоящий раздел описывает теорию капиллярного самоутончения мостика жидкости Герше ля-Бакли (Herschel-Bulkley – степенная жидкость, обладающая пределом текучести). Эта теория важна для интерпретации и обработки экспериментальных данных, полученных в следующих разделах параграфа.



Фиг. 6.9. Схема самоутончения мостика (нити) суспензии под действием градиента капиллярного давления ($\alpha/r > \alpha/R$)

В одноосном элонгационном потоке внутри самоутончающейся жидкой нити (фиг.6.9) осевая скорость деформации выражается через продольный градиент скорости $\partial v / \partial x > 0$, в то время как $v=0$ в точке стагнации $x=0$. Это течение может быть аппроксимировано как квазиодномерное вдоль аксиальной координаты x , т.е. $v(x,t)$, t обозначает время. Самоутончение нити описывается следующими квазиодномерными уравнениями неразрывности и импульса в безынерционном приближении (см., например, [Yarin (1993)])

$$\frac{\partial r^2}{\partial t} + \frac{\partial v r^2}{\partial x} = 0 \quad (6.2.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\sigma_x r^2 + 2\alpha r \left\{ 1 + \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 \right\}^{-1/2} \right] = 0 \quad (6.2.2)$$

где r – радиус сечения нити, σ_x – осевое напряжение в сечении нити, α – коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Силы инерции и гравитации в уравнении импульсов (6.2.2) не учитываются, так как предполагается, что медленное течение контролируется только капиллярными и вязкими напряжениями. В данных экспериментах капля суспензии сначала помещается в зазор между пластинами, которые затем быстро разводятся на расстояние порядка 10мм в момент $t=0$. В результате этого формируется жидкая нить (схематически показана на фиг.6.9). Жидкость смачивает пластины и поэтому радиус нити в концевой области R много больше, чем в середине. Капиллярное давление в середине нити, α/r , много выше чем в краевых областях, α/R . Градиент капиллярного давления выдавливает жидкость из центра нити в направлении к концевым областям. Как и в параграфе 6.1, здесь предполагается, что в первом приближении нить однородна в центральной области, так что $\partial r/\partial x=0$. В этом случае уравнение неразрывности (6.2.1) дает для скорости растяжения E_x в центральной области

$$E_x = \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{2}{r} \frac{dr}{dt} \quad (6.2.3)$$

Исходя из результатов предварительных экспериментов и имеющихся в литературе данных о реологии суспензий нанотрубок [Kinloch et al. (2002), Hobbie and Fry (2007)], можно ожидать, что их поведение близко к степенному закону с пределом текучести (жидкость Гершеля-Бакли). Трехмерное реологическое уравнение состояния таких жидкостей может быть записано в форме [Herschel and Bulkley (1926)]

$$\boldsymbol{\tau} = 2 \left[\frac{\tau_0}{|\boldsymbol{\Pi}_{2E}|^{1/2}} + m |\boldsymbol{\Pi}_{2E}|^{(n-1)/2} \right] \boldsymbol{E} \quad \text{для } \boldsymbol{\Pi}_{\tau} > \tau_0^2, \quad (6.2.4)$$

где $\boldsymbol{\tau}$ – тензор избыточных напряжений, $\boldsymbol{E}$ – тензор скоростей деформации, τ_0 , m , n – основные (инвариантные, т.е. независящие от течения) реологические параметры суспензии (в частности, τ_0 – предельное

напряжение), а запись II_X означает второй инвариант тензора X .

Уравнение (6.2.4) претендует на описание течений всех типов при одном и том же наборе трех основных параметров (τ_0 , m , n). Цель настоящей части работы – проверить применимость данного определяющего соотношения для суспензии углеродных нанотрубок в двух предельных случаях деформирования: при простом сдвиге и при одноосном растяжении, т.е. определить действительно ли это соотношение описывает поведение суспензий углеродных нанотрубок как при одноосном растяжении, так и простом сдвиге с одними и теми же значениями реологических параметров (последнее доказало бы полную применимость уравнения (6.2.4) для таких жидкостей).

Для одноосного течения растяжения имеем

$$II_{2E} = \frac{1}{2} \left[\text{tr}(2E)^2 - \text{tr}(2E)^2 \right] = -3 \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \quad (6.2.5)$$

В квазиодномерном случае осевые напряжения могут быть записаны как

$$\sigma_x = -\frac{\alpha}{r} + \tau_x - \tau_y, \quad (6.2.6)$$

где использован тот факт, что $\partial r / \partial x = 0$; y – радиальная координата в сечении нити. Напряжения τ_x и τ_y находятся из (6.2.4) и (6.2.5). Результирующее выражение для σ_x должно удовлетворять граничному условию $\sigma_x = 0$ в концевой области, где жидкость предполагается разгруженной. Согласно (6.2.2) это означает, что $\sigma_x = 0$ везде в нити. Это приближение проверено экспериментально только для нескольких типов полимерных растворов (главы 2–4). однако, из-за присутствия течения внутри концевых областей, приближение $\sigma_x = 0$ может не быть абсолютно справедливым (главы 2, 4 и параграф 6.1 данной главы). Тем не менее при выводе теоретических соотношений будем считать, что $\sigma_x = 0$. Ниже при анализе экспериментальных данных будет введена поправка, учитывающая концевые эффекты в мостике.

Таким образом, используя для скорости деформации (6.2.3), из (6.2.6) следует

$$3^{(n+1)/2} m \left(-\frac{2}{r} \frac{dr}{dt} \right)^n + \sqrt{3} \tau_0 - \frac{\alpha}{r} = 0 \quad (6.2.7)$$

Интегрирование этого выражения дает

$$\int_{r_0}^r \frac{r^{(1/n-1)}}{(r_* - r)^{1/n}} dr = -\frac{1}{2} \frac{1}{3^{(n+1)/2n}} \frac{t}{t_*^{1/n}} \quad (6.2.8)$$

где r_0 – начальный ($t=0$) радиус нити и

$$r_* = \frac{\alpha}{\sqrt{3} \tau_0}, \quad t_* = \frac{m}{\sqrt{3} \tau_0}, \quad (6.2.9)$$

Критический радиус текучести обозначен r_* . Константа t_* имеет размерность c^n и соответствует характеристическому Бингамовскому времени при $n=1$. Критический радиус текучести указывает максимально возможный радиус мостика при котором его распад ещё возможен, т.е. когда внутренние напряжения все еще могут быть преодолены капиллярными силами.

Для целых значений $1/n$ и $1/n \neq 1$ интеграл в левой части уравнения (6.2.8) может быть вычислен аналитически. В этом случае с учетом начального условия $r=r_0$ при $t=0$ (6.2.8) дает [Tiwari, Bazilevsky et al. (2009)]

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{r_*}{r_* - r} \right)^{(1/n-1)} - \left(\frac{r_*}{r_* - r_0} \right)^{(1/n-1)} \right] / (1 - 1/n) + \\ & \sum_{i=1}^{(1/n-2)} (-1)^i \frac{\left(\frac{r_* - r}{r_* - r_0} \right)^{(i+1-1/n)} - 1}{i!(i+1-1/n) \left(\frac{r_*}{r_* - r_0} \right)^{(i+1-1/n)}} \prod_{j=1}^i \left(\frac{1}{n} - j \right) + \\ & (-1)^{(1/n-1)} \ln \left(\frac{r_* - r}{r_* - r_0} \right) = \frac{1}{2} \frac{1}{3^{(n+1)/2n}} \frac{t}{t_*^{1/n}} \end{aligned} \quad (6.2.10)$$

Аналитическое решение (6.2.10) использовалось в качестве теста для

численного решения уравнения (6.2.7) в общем случае. Численное решение применялось для фитинга полученных экспериментальных зависимостей $r=r(t)$ с целью определения реологических констант модели (6.2.4).

В частном случае Бингамовской жидкости ($1/n=1$), интегрирование (6.2.7) приводит к соотношению

$$r = r_* - (r_* - r_0) \exp\left(\frac{t}{6t_*}\right) \quad (6.2.11)$$

Для ньютоновской жидкости ($n=1, \tau_0=0$) из (6.2.7) имеем

$$r = r_0 - \frac{\alpha}{6\eta_e} t, \quad (6.2.12)$$

где η_e – эффективная (кажущаяся) вязкость жидкости при растяжении (соответствует m в уравнениях (6.2.4) и (6.2.7)).

Наконец, для $\tau_0=0$ и $n \neq 1$, т.е. в случае степенных жидкостей, интегрирование (6.2.7) дает

$$r = \left(r_0^{1/n} - \left(\frac{\alpha}{3^{(n+1)/2} m} \right)^{1/n} \frac{t}{2n} \right)^n \quad (6.2.13)$$

или в виде

$r = \frac{\alpha}{3^{(n+1)/2} m} \left(\frac{t_0 - t}{2n} \right)^n$, где $t_0 = 2n \left(3^{(n+1)/2} m r_0 / \alpha \right)^{1/n}$ – время до разрыва мостика начального радиуса r_0 . Последний результат совпадает с уравнением (6.1.4), полученным в параграфе 6.1 для степенной жидкости.

6.2.2. Материалы

В экспериментах использованы два различных типа аморфных углеродных нанотрубок (ACNTs) PR-24 (Pyrograph III), произведенных методом *chemical vapor deposition* (CVD) – химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) [Pierson (1999)]. Трубки отличаются продолжительностью

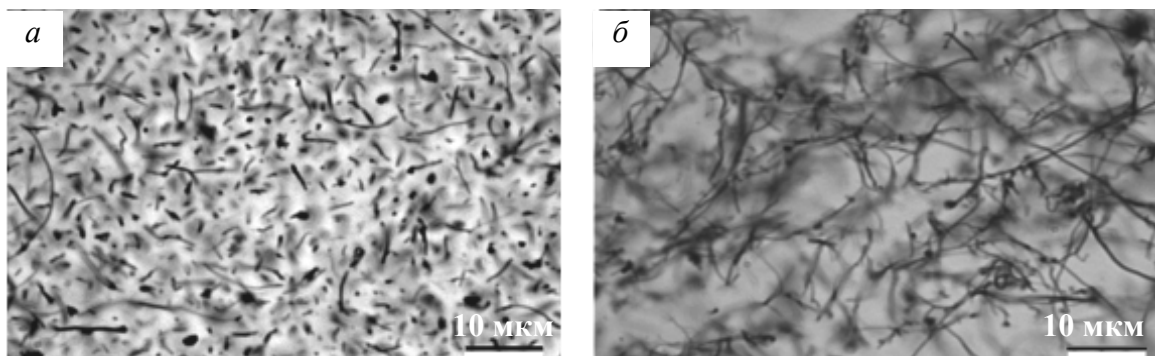
стадии тепловой обработки после CVD процедуры. Первый тип, обозначенный PR24AG, это трубки, полученные непосредственно после выращивания и содержащие некоторое количество железа ($<14000 \text{ млн}^{-1}$) и менее 5% влажности. Второй тип нанотрубок, обозначенный PR24XT, это трубки, подвергнутые после выращивания тепловой обработке при температуре 3000°C . Эта обработка нужна, для того чтобы удалить любые примеси. Оба типа нанотрубок – трубки с открытыми концами, внутренним диаметром 60–150 нм и средней толщиной стенки приблизительно 30 нм (данные производителя). Длины трубок, измеренные с помощью оптического микроскопа Olympus BX51, различаются на порядок (от нескольких микрон до нескольких десятков микрон); при этом PR24XT нанотрубки более длинные. Последний тип нанотрубок также прочнее и менее подвержен разрушению при механическом перемешивании, используемом для приготовления суспензий. В качестве несущей (базовой) жидкости суспензий использовалось касторовое масло. Касторовое масло имеет достаточно высокую вязкость $790.2 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при 23°C , низкое поверхностное натяжение $\alpha=39 \text{ мН/м}$ и плотность $\rho=960 \text{ кг/м}^3$. Кроме этого, касторовое масло негигроскопично, что делает его поведение стабильным и неподверженным влиянию атмосферной влажности (в отличие от глицерина). Использование относительно вязкой базовой жидкости уменьшает седиментацию нанотрубок и, следовательно, устраняет необходимость применения сурфактантов (ПАВ) и специальной обработки нанотрубок для получения стабильных суспензий. Чтобы иметь возможность варировать (уменьшать) вязкость базовой жидкости, использовались смеси касторового масла с н-деканом. Все измерения и эксперименты выполнялись при температуре $22.7\text{--}23.2^\circ\text{C}$.

6.2.3. Приготовление суспензий

Все представленные концентрации – весовые части нанотрубок на единицу веса суспензии. Процедура приготовления суспензии нанотрубок R24AG состояла из следующих шагов. Сначала, нанотрубки добавлялись в касторовое масло и перемешивались магнитной мешалкой в течение 2 часов. Чтобы уменьшить вязкость масла и обеспечить тем самым более хорошее перемешивание, температура нагревательной поверхности мешалки поддерживалась в интервале 55–60°C. Затем, суспензии обрабатывались ультразвуком в ультразвуковой ванне (Branson 8200) в течение 90–120 минут. После этого, суспензии опять перемешивались на нагретой поверхности мешалки в течение более двух часов. Окончательно, суспензии охлаждались до комнатной температуры и перемешивались вручную вплоть до использования в элонгационных измерениях. Было обнаружено, что интенсивное перемешивание нанотрубок PR24AG приводит к их разрушению, уменьшая их относительную длину (отношение длины к внешнему диаметру) до значений ~20–50.

Суспензии нанотрубок PR24XT приготавливались путем аккуратного перемешивания на нагретой до 55°–60°C плите магнитной мешалки. Перемешивание продолжалось в течение 12–24 часов в зависимости от концентрации нанотрубок (дольше для более высоких концентраций).

Чтобы проиллюстрировать различие в относительной длине нанотрубок в суспензиях, на фиг. 6.10 представлены микрофотографии структуры суспензий; фотографии получены на оптическом микроскопе Olympus BX51. Относительная длина нанотрубок PR24XT лежит в интервале 200–500, что приблизительно в 10 раз больше относительной длины нанотрубок PR24AG. Из фигуры 6.10 видно, что ни у того, ни у другого типа суспензии не наблюдается какой либо видимой ориентации нанотрубок. Таким образом, до начала экспериментов исследуемые суспензии имели изотропную структуру.



Фиг. 6.10. Оптические изображения суспензий нанотрубок: *а* – PR24AG со средней относительной длиной 20–50; *б* – нанотрубки PR24XT со средней относительной длиной 200–500. Указанные значения длин получены, используя предоставленные производителем данные о структуре нанотрубок. Эти данные подтверждены измерениями, выполненными с помощью сканирующего электронного микроскопа

В элонгационных и сдвиговых экспериментах исследовались суспензии нанотрубок PR24AG концентраций до 10% ($c=0.1$) и суспензии нанотрубок PR24XT концентраций до 1% ($c=0.01$). Эффект влияния вязкости базовой жидкости на элонгационные свойства суспензий был изучен на 0.5% суспензии нанотрубок PR24XT.

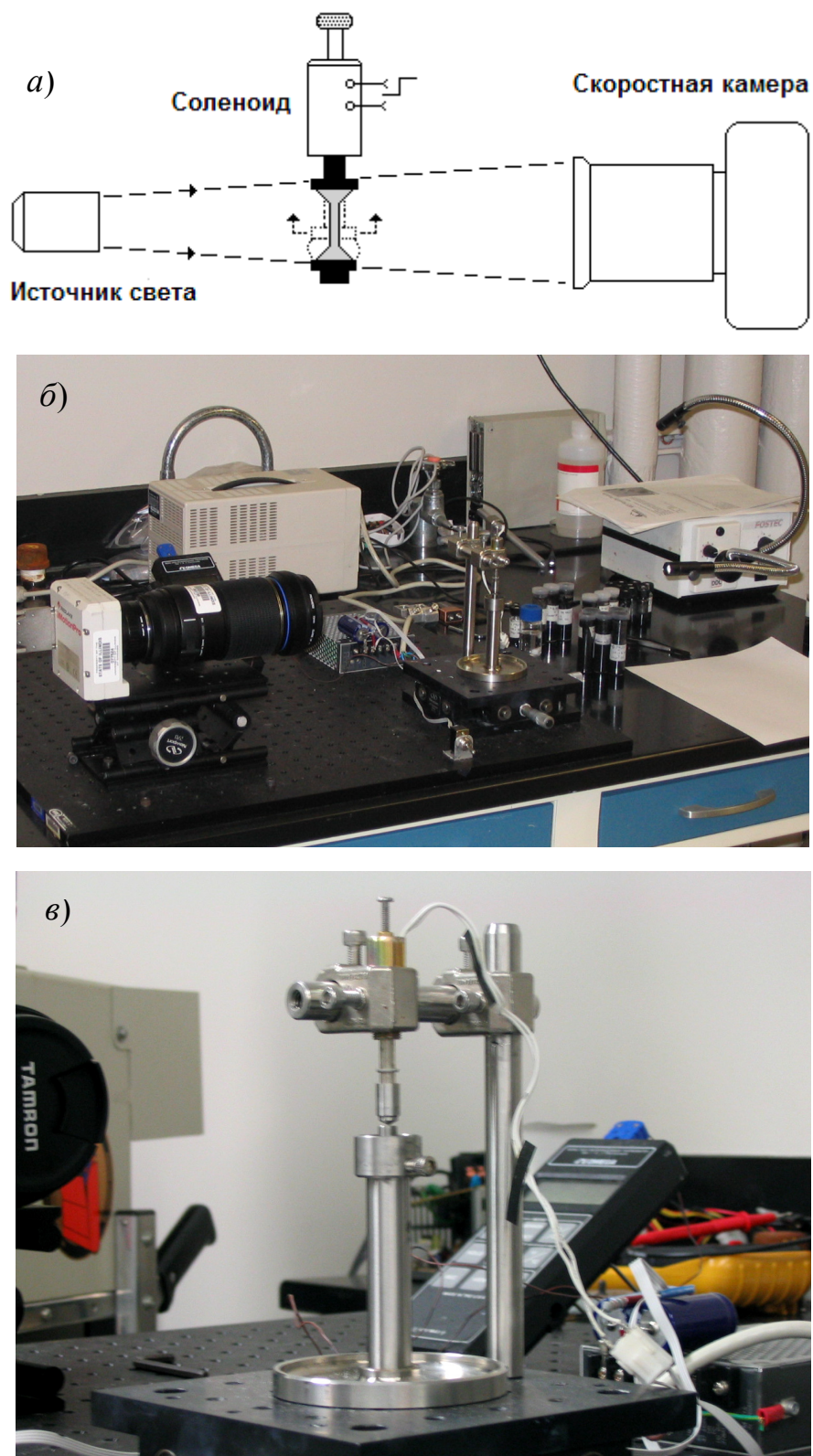
Суспензии использовались сразу после их приготовления. До и после проведения тестов видимой седиментации частиц не обнаружено. Тем не менее, после продолжительного хранения суспензий заметны признаки седиментации. Процесс осаждения частиц в суспензии идет постоянно, но характерное время осаждения много больше продолжительности сдвиговых и элонгационных экспериментов.

6.2.4. Элонгационный реометр

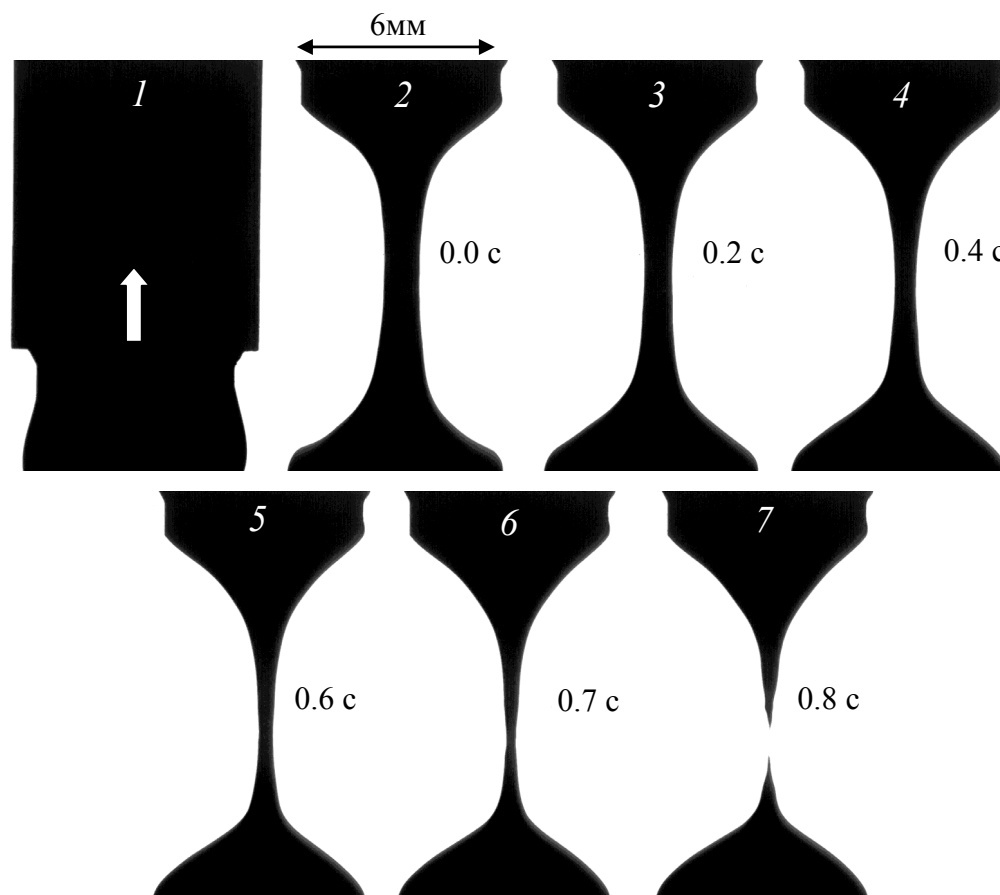
Элонгационный реометр (фиг. 6.11) состоял из неподвижной нижней пластины и приводимой в движение с помощью соленоида верхней пластины, источника непрерывного освещения, высокоскоростной видеокамеры. Диаметр пластин 6 мм. Капля исследуемой жидкости помещалась между пластинами. Затем верхняя пластина быстро

отводилась вверх с помощью соленоида, формируя жидкую нить. После остановки верхней пластины нить начинала самоутончаться под действием капиллярных сил, подвергая жидкость в нити одноосному растяжению. Высокоскоростная видеокамера Redlake MotionPro, снабженная макрообъективом Tamron с фокусным расстоянием 185 мм, записывала процесс формирования и самоутончения нити с разрешением 1024×1024 пиксел в масштабе 1:1. Скорость записи составляла 125–500 к/с, а время экспозиции кадра – $1/2500$ с.

Записанные видеоклипы процесса утончения нити преобразовывались в последовательность кадров эволюции нити. Чтобы получить зависимость изменения минимального диаметра нити от времени, эти кадры обрабатывались в автоматическом режиме при помощи программы обработки изображений, разработанной автором на базе пакета MATLAB. Отметим, что видимые на обсуждаемых ниже фиг. 6.17-6.20 последовательные горизонтальные участки кривых $2r(t)$ – следствие дискретной природы записываемых цифровых изображений и соответствуют изменениям диаметра нити в пределах одного пиксела. Очевидно, что этот эффект тем более выражен чем медленнее утончается нить и ниже разрешение матрицы используемой видеокамеры. Имеются два возможных пути поднять пространственное разрешение видеореометра. Первый – использовать камеру с большим разрешением матрицы. Второй – использовать большее оптическое увеличение и регистрировать только форму центральной части нити. Однако, последний вариант ведет к потере информации об общей форме нити. Использованный вариант регистрации процесса утончения нити обеспечивает достаточную информативность и точность. На фиг. 6.12 представлены несколько последовательных изображений процесса утончения нити 0.5% суспензии нанотрубок PR24XT.



Фиг. 6.11. Схема элонгационного реометра (а), общий вид установки (б) и узла формирования мостика (в). Пунктирные линии на а ниже соленоида показывают начальную конфигурацию жидкости до начала движения верхней пластины.



Фиг. 6.12. Кадры видеозаписи утончающейся нити 0.5% суспензии нанотрубок PR24XT в касторовом масле: 1 – конфигурация до начала растяжения; 2 – нить, сформированная сразу после быстрого отведения верхней пластины соленоида; 3–7 – эволюция нити под действием поверхностного натяжения (самоутончение); некоторая асимметрия положения разрыва нити на кадре 7 вероятно является следствием действия гравитации

6.2.5. Сдвиговой реометр

Исследование реологии суспензий при сдвиге выполнялось на вискозиметрах Brookfield LV-II+ и HA-II+ с измерительной геометрией конус/плоскость. Эти два варианта вискозиметра отличаются только чувствительностью датчика измерения момента и поэтому их совместное использование позволяет охватить более широкий диапазон скоростей сдвига исследуемых жидкостей.

Для течения простого сдвига соотношение (6.2.4) даёт следующее выражение для сдвиговой вязкости η

$$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + m\dot{\gamma}^{n-1}, \quad \dot{\gamma} - \text{скорость сдвига} \quad (6.2.13)$$

Это уравнение использовалось для аппроксимации кривых течения $\eta(\dot{\gamma})$ при простом сдвиге.

В сдвиговых экспериментах скорость сдвига увеличивалась ступенчато и оставалась постоянной в течении 2 минут при каждом значении скорости сдвига. Общая продолжительность теста составляла 20 мин. На каждом шаге увеличения скорости сдвига, сдвиговая вязкость испытывала короткое переходное изменение, после которого (вплоть до конца 2-х минутного интервала) она достигала стационарного значения. Это значение принималось за сдвиговую вязкость при данной скорости сдвига.

6.2.6. Результаты измерения в режиме простого сдвига

Фигуры 6.13- 6.16 демонстрируют результаты исследования поведения суспензий при простом сдвиге. Они показывают влияние концентрации и относительной длины нанотрубок на зависимость $\eta(\dot{\gamma})$. Сдвиговые измерения выполнялись сразу после приготовления суспензии, поэтому их гомогенность не нарушена седиментацией. Индуцированную сдвигом радиальную миграцию нанотрубок к стенкам вискозиметра можно не учитывать, так как она незначительна для ньютоновских базовых жидкостей в однородных сдвиговых течениях [Aksel and Heymann (2007)]. С другой стороны, хорошо известна флокуляция углеродных нанотрубок в слабых сдвиговых потоках (с скоростями сдвига порядка 0.03 c^{-1}), ведущая к формированию связанных кластеров на временных масштабах порядка 45 минут [Lin Gibson et al. (2004)]. Вероятно, в данных сдвиговых экспериментах этого не происходило, так как скорости сдвига были значительно выше ($0.1\text{--}103 \text{ c}^{-1}$), а типичное время эксперимента много

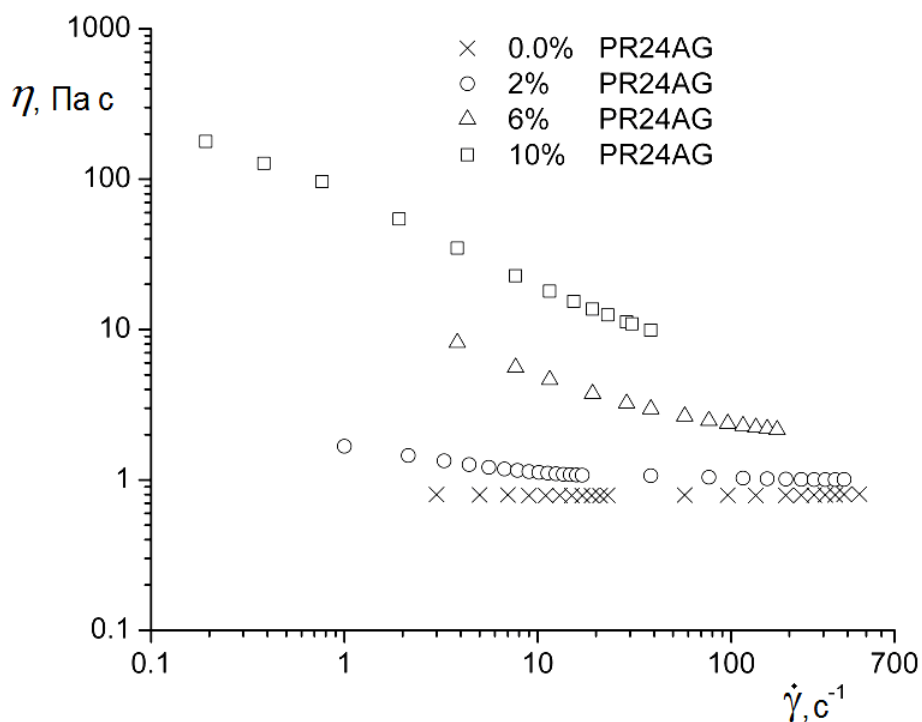
короче (порядка 1 мин). Кроме того, вытянутые асимметричные частицы (фиг. 6.10) должны испытывать хаотическое вращение в течениях простого сдвига [*Yarin et al.* (1997)], что также способствует сохранению однородной концентрации частиц.

На фигуре 6.13 показаны кривые течения суспензий нанотрубок PR24AG в касторовом масле. Чтобы охватить более широкий диапазон скоростей сдвига, вязкость 2% суспензии измерена на вискозиметрах Brookfield LV-II+ и Brookfield HA-II+. Диапазоны скоростей сдвига, доступные на этих двух приборах для 2% суспензии и чистого касторового масла, не перекрываются. Из-за этого в результатах, представленных на фиг. 6.13 для этих жидкостей, существует небольшой зазор. Суспензии 6% и 10% оказалось возможным охарактеризовать с помощью одного HA-II+ вискозиметра.

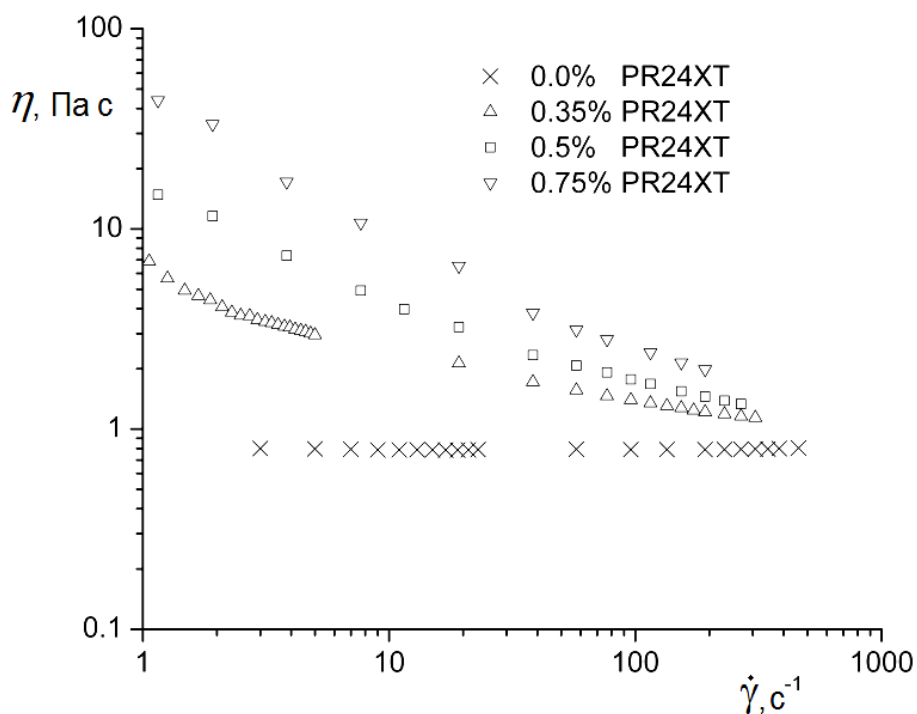
Кривая течения для 2% суспензии довольно плоская и подобна ньютоновской зависимости (фиг. 6.13). Результаты для 6% и 10% суспензий напротив показывают нелинейное поведение (псевдопластическое) – уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига.

На фиг. 6.14 показан результат измерений для суспензий нанотрубок PR24XT в касторовом масле. В данном случае псевдопластическое поведение наблюдается для всех не равных нулю концентраций нанотрубок. Измерения выполнены на вискозиметрах LV-II+ и HA-II+ для самой низкой концентрации (0.35%) и только на HA-II+ для более высоких концентраций (0.5% и 0.75%).

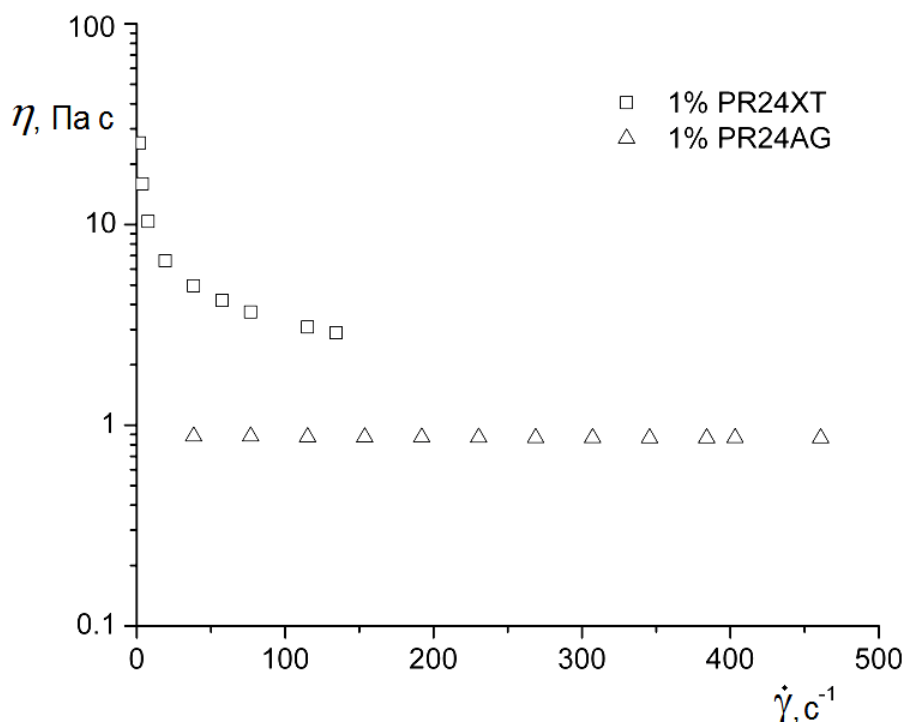
Для обоих типов нанотрубок (PR24AG – фиг. 6.13 и PR24XT– фиг. 6.14) рост концентрации нанотрубок усиливает псевдопластическое поведение при простом сдвиге.



Фиг. 6.13. Зависимость сдвиговой вязкости от скорости сдвига для суспензий углеродных нанотрубок PR24AG (небольшая относительная длина, 20–50) в касторовом масле



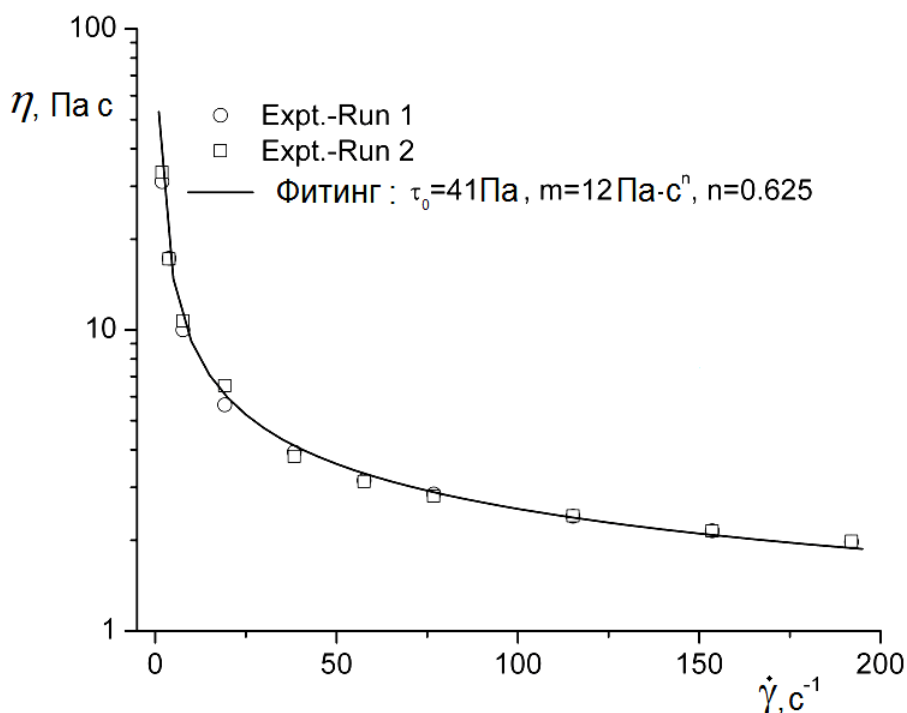
Фиг. 6.14. Зависимость сдвиговой вязкости от скорости сдвига для суспензий углеродных нанотрубок PR24XT (большая относительная длина, 200–500) в касторовом масле



Фиг. 6.15. Влияние относительной длины нанотрубок на сдвиговую вязкость суспензий концентрации 1%. Вязкость суспензии трубок PR24AG с относительной длиной 20–50 остается постоянной при изменении скорости сдвига, тогда как суспензия нанотрубок PR24XT большой относительной длины (200–500) демонстрирует выраженное псевдопластическое поведение

На фиг. 6.15 сравниваются кривые течения двух суспензий одной и той же концентрации (1%), но для нанотрубок различной относительной длины. Суспензия нанотрубок PR24AG меньшей относительной длины (20–50) имеет практически постоянную вязкость, что указывает на ньютоновское поведение. С другой стороны, суспензия нанотрубок PR24XT более высокой относительной длины (200–500) демонстрирует выраженное псевдопластическое поведение при простом сдвиге.

Фигура 6.16 показывает кривую течения 0.75% суспензии PR24XT и величины параметров, полученные путем аппроксимации экспериментальных данных уравнением (6.2.14). Чтобы продемонстрировать повторяемость измерений, на фиг. 6.16 представлены два набора данных.



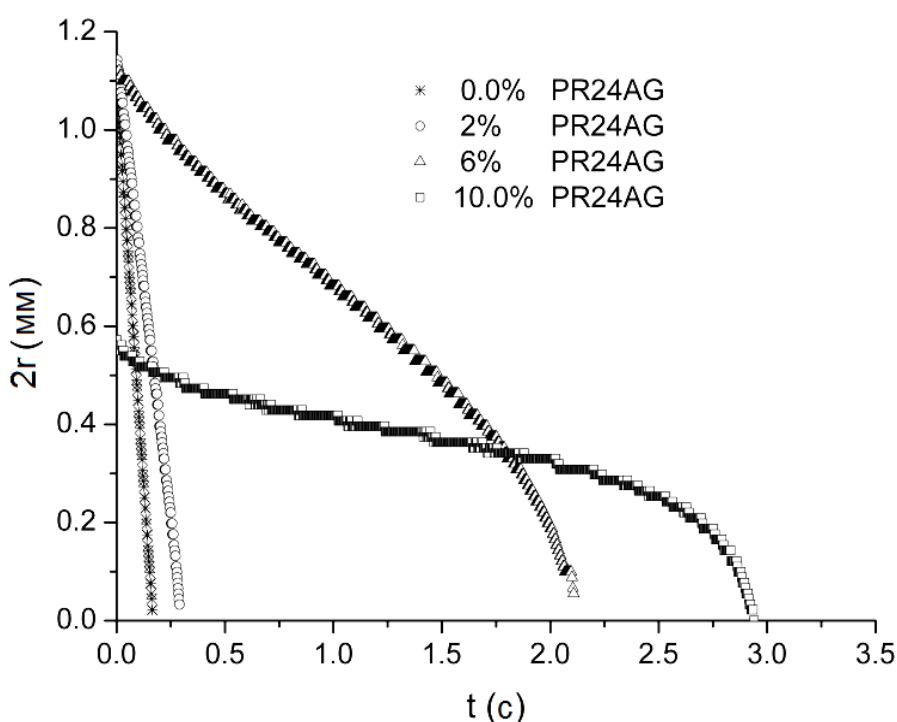
Фиг. 6.16. Кривая течения 0.75% суспензии трубок PR24XT. Символы представляют данные двух экспериментов, использующих два различных образца суспензии. Сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных уравнением (6.2.14), которое следует из определяющего реологического соотношения (6.2.4). Параметры аппроксимации указаны на графике

6.2.7. Результаты измерений в режиме растяжения

1. Влияние относительной длины нанотрубок. На фигуре 6.17 показаны зависимости изменения минимального диаметра нити от времени для суспензий PR24AG нанотрубок в касторовом масле. Интенсивное перемешивание и обработка ультразвуком при приготовлении этих суспензий приводили к разрушению нанотрубок и уменьшению их относительной длины (отношение длины к внешнему диаметру) до величин ~ 20 – 50 . При низких концентрациях нанотрубок (2%), суспензии ведут как ньютоновские жидкости, что следует из линейного изменения диаметра нити во времени (фиг. 6.17). Чтобы проиллюстрировать эффект добавки нанотрубок на процесс самоутончения нити приведены данные для чистого касторового масла (0% на фиг. 6.17). Ясно видно, что добавление нанотрубок замедляет процесс утончения нити, указывая на рост эффективной вязкости при растяжении, если предположить, что поверхностное натяжение

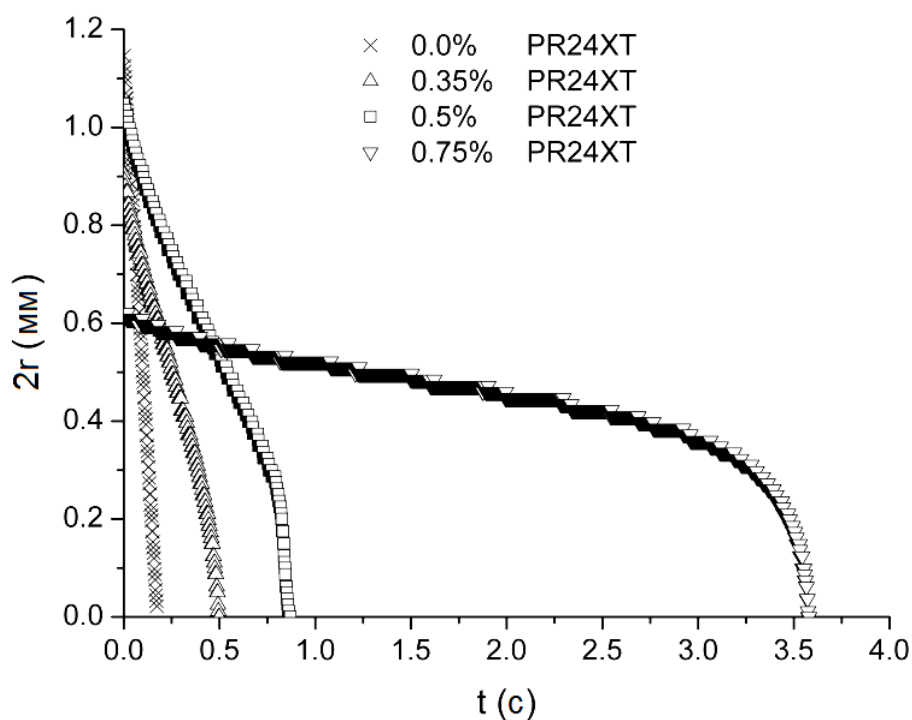
суспензий остается близким к поверхностному натяжению чистого касторового масла. Это предположение оправдано для рассматриваемых здесь изотропных суспензий вытянутых частиц (трубок). В [Miller and Donald (2002), Xue et al. (2006)] показано, что для суспензий аналогичных частиц поверхностное натяжение суспензии отклоняется не более чем на 10% от поверхностного натяжения базовой жидкости, что лежит в пределах точности проведенных элонгационных экспериментов.

При концентрациях частиц выше 6% эволюция диаметра нити во времени становится нелинейной. При 8% и более высоких концентрациях, нити с относительно большим начальным диаметром (~ 1 мм) вообще не испытывают капиллярного распада, что указывает на наличие в жидкости предельных напряжений τ_0 . Для нитей меньшего начального диаметра (таких как на фиг. 6.17) из-за большей разницы в радиусах сечений между центральной и концевой областью нити возрастает градиент капиллярного давления. Он уже способен преодолеть предельное напряжение τ_0 даже при 10% наполнении и инициировать тем самым элонгационное течение в направлении от центра к периферии нити.



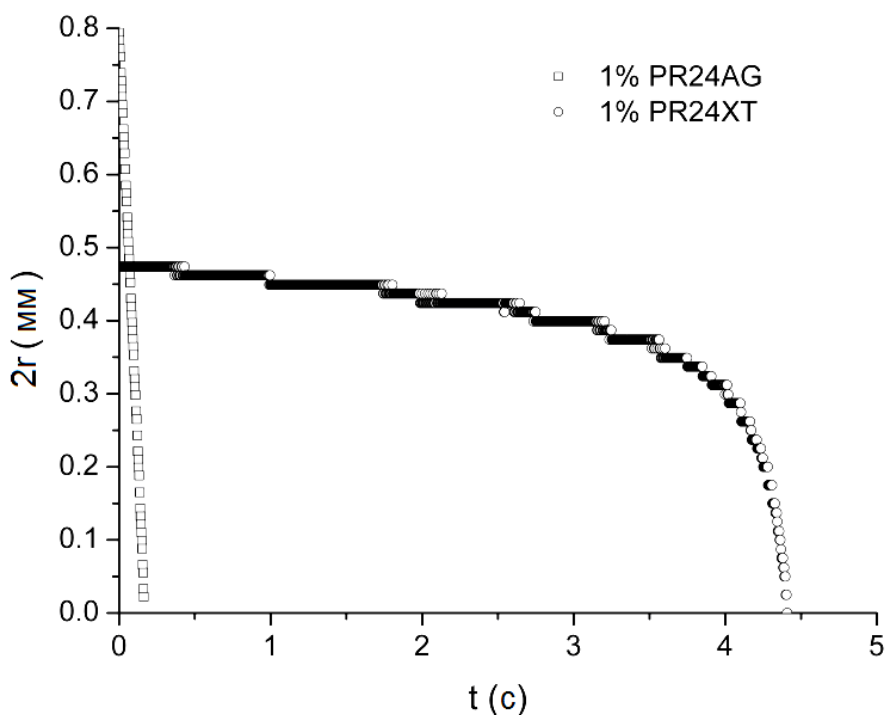
Фиг. 6.17. Зависимость диаметра нити $2r$ от времени для суспензий углеродных нанотрубок PR24AG (небольшая относительная длина, 20–50) в касторовом масле

На фиг. 6.18 показан процесс самоутончения нитей PR24XT суспензий, приготовленных без обработки ультразвуком. Нанотрубки в этих суспензиях имеют более высокие значения относительной длины (200–500), что достигнуто приготовлением суспензий путем аккуратного перемешивания. Видно, что в этом случае эффект добавок нанотрубок выражен более заметно и нелинейный характер зависимости $2r(t)$ появляется уже для концентрации 0.75% (на порядок ниже чем для суспензии PR24AG). Как и в случае с суспензией PR24AG, нити больших начальных диаметров (~ 1 мм) не распадаются при 0.75% и более высокой концентрации нанотрубок PR24XT. Значение диаметра шейки мостика, выше которого он не распадается, определяет критический диаметр начала течения $2r^*$. Соответствующее критическое напряжение τ_0 дается уравнением (6.2.9). Заметим, что при этом геометрическое условие начала капиллярной неустойчивости мостика, согласно которому он начинает распадаться, когда его длина превышает периметр шейки (см. главу 5), всегда выполняется.



Фиг. 6.18. Зависимость диаметра нити от времени для суспензий нанотрубок PR24XT (большая относительная длина, 200–500) в касторовом масле

Фигура 6.19 демонстрирует сравнение эволюции диаметра нити во времени суспензий двух различных типов нанотрубок одинаковой концентрации (1%). Суспензия нанотрубок меньшей относительной длины (PR24AG) демонстрирует практически ньютоновское поведение (это видно из линейного характера зависимости $2r(t)$), в то время как нити суспензии более длинных нанотрубок (PR24XT) эволюционируют выражено нелинейно, показывая свое неньютоновское поведение. Аналогичное различие в поведении суспензий наблюдается и при сдвиге (фиг. 6.15). Таким образом, форма частиц (относительная длина) при фиксированной концентрации имеет определяющее влияние на реологическое поведение рассматриваемых суспензий.



Фиг. 6.19. Влияние относительной длины нанотрубок на самоутончение нити суспензии концентрации 1%. Суспензия нанотрубок PR24AG с относительной длиной 20–50 показывает практически линейную (ньютоновскую) зависимость $2r(t)$, тогда как эта зависимость для суспензии нанотрубок PR24XT с относительной длиной 200–500 сильно нелинейная (неньютоновская)

Чтобы объяснить значительную разницу в концентрации частиц, требуемой исследуемым типам суспензий для начала проявления неньютоновского поведения ($c=0.1$ для PR24AG против $c=0.01$ для PR24XT), сначала оценим соответствующие объемные доли твердой фазы ϕ . Величина ϕ , основанная на исключенном объеме, может быть оценена как $\phi=c/[c+(1-c)\rho_{ce}/\rho]$. Здесь $\rho_{ce}=\rho_c[1-(D_1/D_2)^2]$ – эффективная плотность нанотрубок, ρ_c – плотность материала трубок (углерода), ρ – плотность базовой жидкости (касторовое масло), D_1 и D_2 – внутренний и внешний диаметр нанотрубок, соответственно. В нашем случае $\rho_c=2260$ кг/м³ [Pierson (1994)], $\rho=960$ кг/м³, средние величины диаметров $D_1=40$ нм и $D_2=100$ нм, что дает $\rho_{ce}=1932$ кг/м³. Поэтому ϕ составляет 0.052 для $c=0.1$ и 0.005 для $c=0.01$.

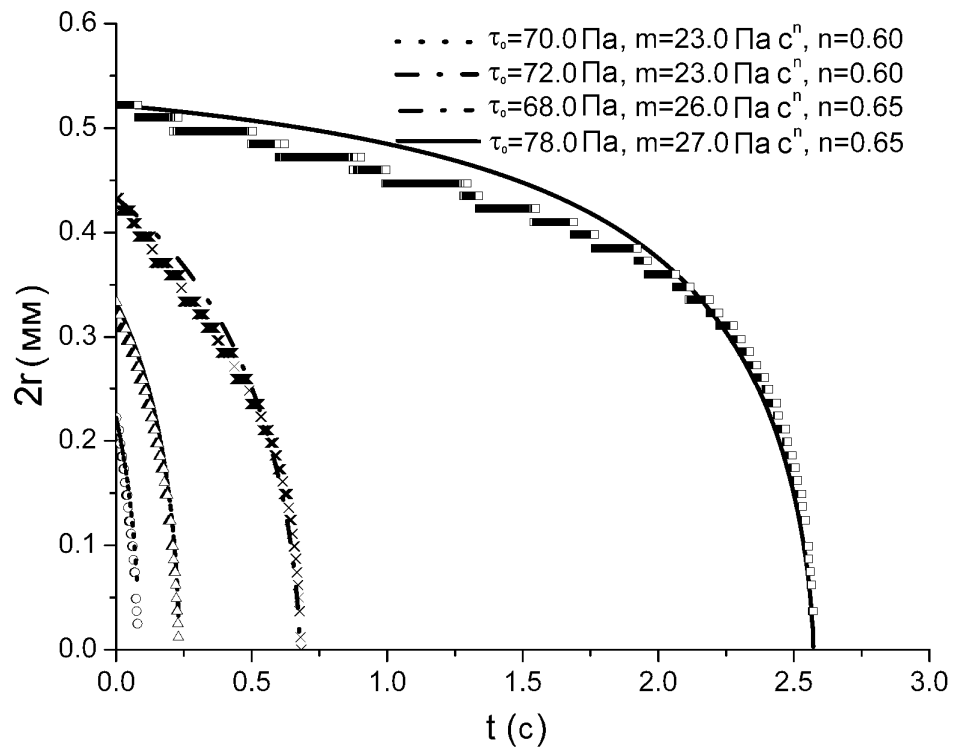
Вычислим относительную длину $\delta=L/D_2$ этих двух типов нанотрубок, беря среднюю длину нанотрубки $L=3000$ нм и средний диаметр $D_2=100$ нм для PR24AG и $L=30000$ нм и $D_2=100$ нм для PR24XT. Тогда имеем для PR24AG трубок $\delta=30$, а для трубок PR24XT $\delta=300$.

В качестве критерия концентрированных суспензий (частицы суспензии существенно перекрываются) в [Doi and Edwards (1986), Petrie (1999)] предложено условие $\phi \geq 1/\delta$. Это неравенство выполняется как для 10% суспензии нанотрубок PR24AG, так и для 1% суспензии нанотрубок PR24XT. Таким образом, обе эти суспензии являются концентрированными. Они демонстрируют в эксперименте нелинейное реологическое поведение. С другой стороны, 2% и 6% PR24AG суспензии (фиг. 6.17) имеют ϕ из интервала $\delta^{-2} < \phi < \delta^{-1}$. Это означает, что данные суспензии являются полуразбавленными [Doi and Edwards (1986), Petrie (1999), Aksel and Heumann (2007)]. Тем не менее, их реологическое поведение разное: 2% PR24AG суспензия ведет себя как ньютоновская жидкость (линейная зависимость $2r(t)$), в то время как 6% суспензия демонстрирует нелинейное поведение. Это показывает, что у суспензий частиц с низким δ , таких как

PR24AG, нелинейные эффекты проявляются только при относительно высоких концентрациях в полуразбавленном диапазоне и простираются в область концентрированных суспензий. Для суспензий нанотрубок с большим δ , таких как PR24XT, весовые концентрации 0.35 и 0.5% попадают в диапазон полуразбавленных суспензий, в то время как концентрация 0.75% принадлежит диапазону концентрированных суспензий. При этом все суспензии длинных нанотрубок демонстрируют нелинейное реологическое поведение (фиг. 6.18).

2. Влияние начального диаметра нити. Фигура 6.20 показывает эволюцию во времени минимального диаметра нити 0.75% суспензии нанотрубок PR24XT при различных значениях начального диаметра нити. Начальный диаметр нити варьировался путем изменения объема капли, помещаемой на нижнюю пластину реометра (фиг. 6.11). Большой объем капли дает больший начальный диаметр нити. Из фиг. 6.20 видно, что нелинейный характер утончения становится более выраженным при больших начальных диаметрах нити. Казалось бы, это обстоятельство указывает на плохую повторяемость измерений при помощи элонгационного реометра данного типа. Однако ниже показано, что экспериментальные данные для различных начальных диаметров нити содержат одну и ту же информацию о реологии исследуемой жидкости.

Теоретические кривые $2r(t)$ на фиг. 6.20 получены путем поиска наилучшего приближения численного решения уравнения (6.2.7) к экспериментальным данным. Аппроксимация оказывается довольно хорошей и дает приблизительно один и тот же ряд трех реологических параметров (n , m , τ_0) для всех представленных на этой фигуре случаев. Это показывает, что модель Гершеля-Бакли способна описать результаты элонгационного эксперимента. Таким образом, различные сценарии эволюции диаметра нити во времени одной и той же суспензии при различных начальных условиях хорошо описываются уравнением (6.2.7), полученным для модели жидкости с пределом текучести.

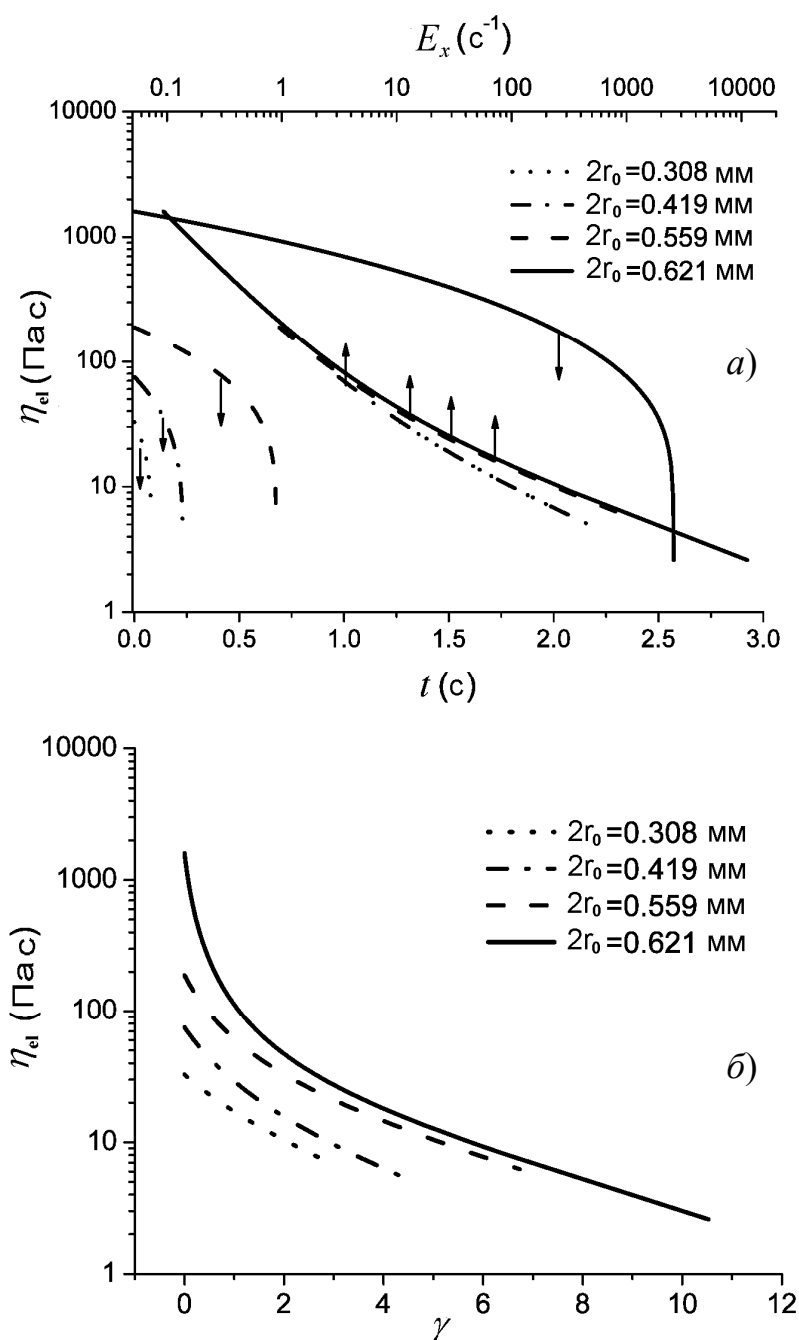


Фиг. 6.20. Влияние начального диаметра нити $2r_0$ на самоутончение 0.75 % суспензии нанотрубок PR24XT в касторовом масле. Экспериментальные данные представлены символами: кружки – $2r_0 = 0.308$ мм, треугольники – 0.419 мм, крестики – 0.559 мм, квадраты – 0.621 мм; данные показаны без первоначального участка эволюции диаметра нити. Аппроксимация уравнением (6.2.7) показана линиями; параметры аппроксимации (реологические параметры m , n , τ_0) приведены на графике

Элонгационная вязкость суспензии может быть введена как $\eta_{el} = (\tau_x - \tau_y) / (\partial v / \partial x)$. Используя (6.2.3) и учитывая, что $\tau_x - \tau_y = \alpha / r$, имеем $\eta_{el} = -0.5\alpha(dr/dt)^{-1}$. Зависимость η_{el} от времени и скорости растяжения $E_x = -(2/r)dr/dt$ представлена на фиг. 6.21, а. Зависимость η_{el} от деформации растяжения по Генке $\gamma = \int_0^t (\partial v / \partial x) dt = 2 \ln(r_0 / r)$ показана на фиг. 6.21, б.

Видно, что в ходе утончения нити элонгационная вязкость суспензии уменьшается во времени, а также при увеличении степени и скорости растяжения. Это кардинально отличается от поведения вязкоупругих полимерных растворов для которых при утончении нити η_{el} растет экспоненциально во времени со скоростью зависящей от времени релаксации упругих напряжений [Базилевский и др. (1981a), Stelter et al. (2000)]. В рассматриваемом случае нельзя ввести никакого времени

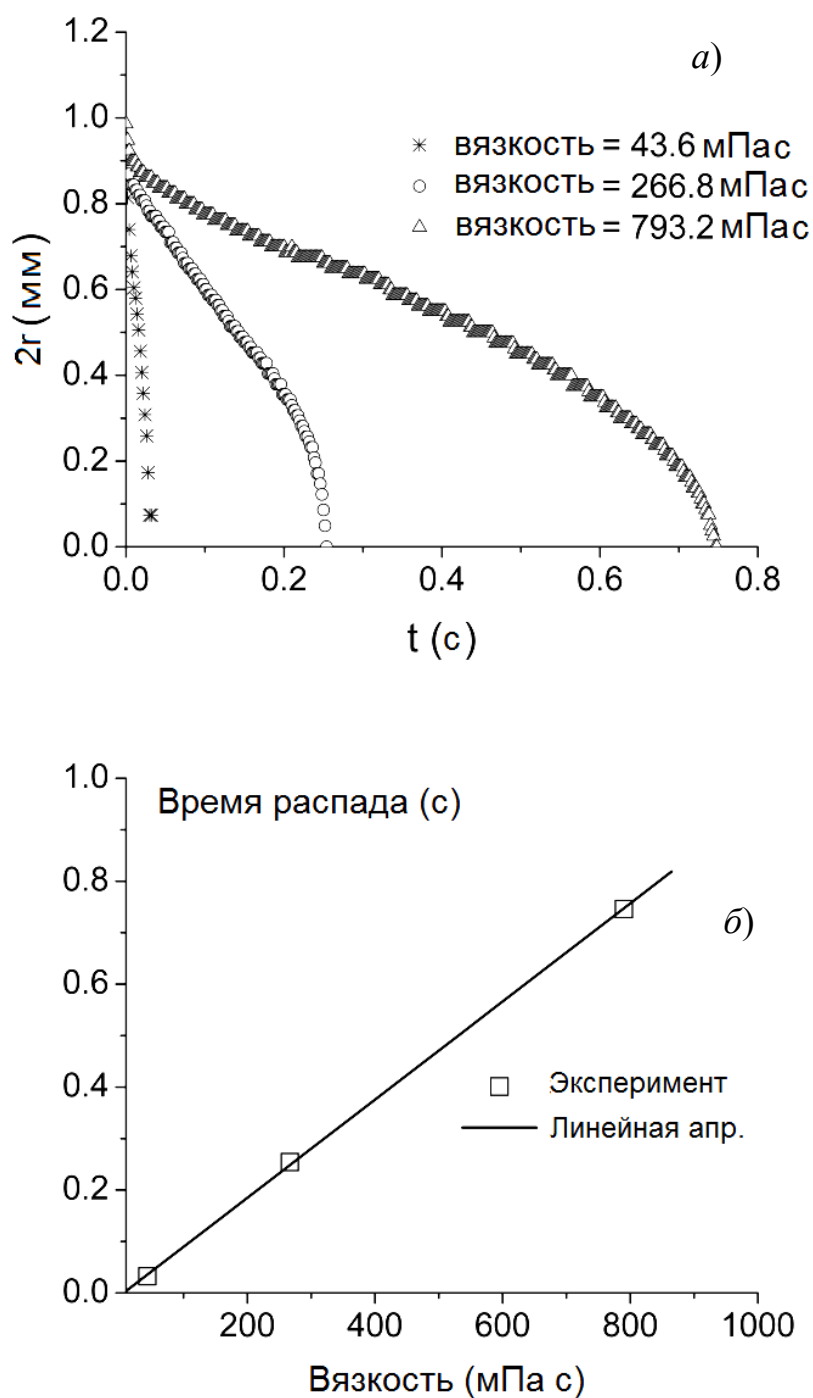
релаксации, так как реологическое поведение исследуемых суспензий не является вязкоупругим. Это вывод подтверждается тем фактом, что диаметр нити на фиг. 6.20 уменьшается неэкспоненциально, в то время как в случае вязкоупругой жидкости зависимость $2r(t)$ следует экспоненциальному закону с постоянной времени обратно пропорциональной времени релаксации (глава 5, [Базилевский и др. (2001a)]).



Фиг. 6.21. Зависимость (рассчитанная на основе данных фиг. 6.20) элонгационной вязкости η_{el} от времени и скорости растяжения $E_x = -(2/r)dr/dt$ (a), от деформации растяжения по Генки $\gamma = 2\ln(r_0/r)$ (б)

3. Влияние вязкости базовой жидкости. На фигуре 6.22 представлены результаты для 0.5% суспензий нанотрубок PR24XT, приготовленных в различных базовых жидкостях. Вязкость базовой жидкости изменялась путем смешивания касторового масла с н-деканом. Н-декан был выбран из-за низкого давления насыщенных паров, что позволило избежать влияния его испарения в процессе утончения нити. Эти две жидкости лишь частично смешиваемы (растворимы), причем оказалось, что максимальная весовая пропорция н-декана к касторовому маслу в стабильной смеси составляет 32:68. Эти смеси обеспечивают диапазон вязкости от наименьшей для смеси 32:68 до наибольшей, соответствующей чистому касторовому маслу. Вязкость смеси 32:68 составляет 43.6 мПа·с. Вязкость 266.8 мПа·с получена для смеси 10:90, тогда как вязкость чистого касторового масла равна 793.2 мПа·с при 23°C. Эти значения вязкостей являются средними величинами, измеренными в интервале скоростей сдвига $2\text{--}25\text{с}^{-1}$ на вискозиметрах Brookfield LV-II+ и HA-II+ с измерительной системой конус/плоскость. Значения вязкости, полученные при разных скоростях сдвига, отличаются от средних значений на фиг. 6.22, *а* не более чем на 3%. Это подтверждает ньютоновское поведение данных базовых жидкостей.

Для наименее вязкой жидкости, зависимость $2r(t)$ близка к линейной зависимости – фиг. 6.22, *а*. Низкая вязкость базовой жидкости уменьшает гидродинамическое взаимодействие между нанотрубками в суспензии и ее реологическое поведение становится ньютоновским. Высокая вязкость базовой жидкости приводит к неньютоновскому поведению суспензий на ее основе, что проявляется в нелинейных кривых утончения нити (фиг. 6.22, *а*). Рост вязкости базовой жидкости увеличивает общее время распада нити (фиг. 6.22, *б*).



Фиг. 6.22. *a* – влияние вязкости базовой жидкости на самоутончение нити 0.5% суспензии нанотрубок PR24ХТ. *б* – время распада нити (согласно данным, показанным на *a*) в зависимости от вязкости базовой жидкости

6.2.8. Элонгационное течение в сравнении со сдвиговым

В элонгационных экспериментах обнаружено, что 2% суспензия нанотрубок PR24AG ведет себя как ньютоновская жидкость (см. фиг. 6.17), что согласуется с ньютоновским поведением этой суспензии в простом сдвиговом течении (фиг. 6.13). Средняя величина сдвиговой вязкости этой суспензии составляет $\eta=1.13$ Па·с. Эффективная вязкость суспензии при растяжении, полученная аппроксимацией экспериментальной зависимости $2r(t)$ линейной функцией (6.2.12), равна $\eta_e=3.31$ Па·с. Коррекция элонгационных измерений для ньютоновских жидкостей, учитывающая отклонение формы нити от однородной из-за пережатия в центре (краевой эффект) [McKinley and Tripathi (2000)], дает $\eta_e=0.426 \times 3.31$ Па·с=1.41 Па·с, что весьма близко к измеренной сдвиговой вязкости $\eta=1.13$ Па·с. Как и ожидалось, для «почти ньютоновской жидкости» измеренные величины вязкостей при сдвиге и растяжении (η , η_e) оказались близки.

С другой стороны, 6% и 10% суспензии трубок PR24AG демонстрируют неньютоновское (псевдопластическое) поведение, как при простом сдвиге, так и при растяжении (фиг. 6.13 и 6.17, соответственно). Далее обсуждается возможность унифицированного описания неньютоновского поведения суспензий при простом сдвиге и одноосном растяжении с помощью реологического уравнения Herschel-Bulkley.

Кривые течения $\eta(\dot{\gamma})$ для 0.75% суспензии нанотрубок PR24XT при простом сдвиге описываются в рамках уравнения (6.2.14) – фиг. 6.16. Зависимость (6.2.14) следует из определяющего соотношения (6.2.4), которое показало хорошее согласие и с элонгационными измерениями для той же суспензии. Средние величины параметров реологической модели Herschel-Bulkley, полученные путем аппроксимации результатов элонгационных экспериментов, следующие: $\tau_0=72.0$ Па, $m=24.75$ Па·сⁿ, $n=0.625$ (см. фиг. 6.20). Для сдвиговых экспериментов эти параметры

равны: $\tau_0=41.0$ Па, $m=12.0$ Па·сⁿ, $n=0.625$. Величины индекса течения n одинаковы для сдвига и растяжения, в то время как величины предела текучести τ_0 и консистенции m отличаются. Отличие в консистенции может быть объяснено краевыми эффектами при утончении нити. Эти эффекты для нити ньютоновской жидкости впервые обсуждались в [Papageorgiou (1995)] и были затем учтены путем введения корректирующего коэффициента в закон утончения нити $r(t)$ [McKinley and Tripathi (2000)]. В зависимость $r(t)$ для нитей степенных жидкостей корректирующий коэффициент 2.35 введен в [Yarin et al. (2004), Александру и др. (2010)], см. также раздел 6.1.4 данной главы:

$$r = \frac{\alpha}{3^{(n+1)/2} m (2.35)} \left(\frac{t_0 - t}{2n} \right)^n \quad (6.2.15)$$

Уравнение (6.2.15) представляет собой скорректированную версию (6.2.13) и учитывает тот факт, что самоутончающаяся нить формирует шейку вместо однородного утончения. Уравнение (6.2.15) при $n=1$ соответствует коррекции, введенной [McKinley and Tripathi (2000)] для ньютоновских жидкостей. Сравнивая уравнения (6.2.13) и (6.2.15), мы видим, что консистенция в первом уравнении соответствует некоторой эффективной m_{eff} , которая равна действительной величине m , умноженной на 2.35. Величина консистенции, полученная в эксперименте, есть m_{eff} . Действительная величина консистенции равна $m=m_{\text{eff}}/2.35=0.425m_{\text{eff}}=0.425 \times 24.75 \text{ Па} \cdot \text{с}^n = 10.5 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$, что весьма близко к значению $12 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$, полученному в сдвиговых экспериментах.

В тоже время, значение предела текучести при растяжении не может быть скорректировано только учетом локального сужения нити. Действительно, для значений $r \sim r_*$, что соответствует рассматриваемому здесь случаю, вклад предельного напряжения в динамическое поведение на стадии образования локального сужения пренебрежимо мал и не влияет на соотношение (6.2.15).

Критический радиус r^* , выше которого нить не будет утончаться из-за действия предельных напряжений, дается уравнением (6.2.9). Используя величины предельного напряжения установленные для 0.75 % суспензии PR24XT, можно предсказать величину r^* теоретически. Действительно, для величины $\tau_0=72.0$ Па, полученной в элонгационных экспериментах, (6.2.9) предсказывает $r^*=0.31$ мм. Это дает значение критического диаметра $2r^*=0.62$ мм. В экспериментах с 0.75 % суспензией PR24XT (фиг. 6.20) критический диаметр был около 0.621 мм. Данная величина близка к предсказанию $2r^*=0.62$, основанному на значении предела текучести измеренного при растяжении. С другой стороны, при использовании значения $\tau_0=41$ Па, полученного для течения простого сдвига, (6.2.9) предсказывает критический диаметр $2r^*=1.1$ мм.

Полученные результаты указывают на то, что предел текучести зависит от типа течения, что подтверждается некоторыми другими данными, например, [Husband et al. (1993), Niedzwiedz et al. (2011), Martinie et al. (2013)]. Можно предположить, что модифицированная модель Herschel–Bulkley с пределом текучести, зависящим от второго инварианта тензора избыточных напряжений, могла бы обеспечить описание, как простого сдвига, так и одноосного растяжения при полностью одинаковом наборе реологических параметров.

Интересно отметить, что, аналогично рассмотренному здесь случаю распада одиночного мостика суспензий с предельными напряжениями, непрерывные струи таких суспензий, вероятно, могут быть свободны от капиллярной неустойчивости. Однако этот вопрос заслуживает отдельного внимания и исследования.

Заключение

Исследование показало, что капиллярный распад жидкого мостика может быть использован для изучения реологии суспензий разных типов и других нелинейно-вязких жидкостей при растяжении.

Установлено, что реологическое поведение исследованных суспензий песка в высоковязкой ньютоновской базовой жидкости при относительно медленном растяжении отвечает модели ньютоновской жидкости. При этом эффективная вязкость суспензии при растяжении оказалась примерно вдвое больше вязкости при сдвиге. Причина этого расхождения связана со сжимающими аксиальными вязкими напряжениями, которые возникают при перетекании жидкости из нити в концевые капли. Эти напряжения тормозят утончение нити, вызывая рост кажущейся вязкости.

На финальной стадии утончения мостика происходит разупрочнение суспензии песка, приводящее к появлению быстро утончающейся локальной шейки.

Реологическое поведение концентрированных суспензий нанотрубок (с относительными длинами в интервалах 20–50 и 200–500) в высоковязкой ньютоновской базовой жидкости описывается реологическим определяющим соотношением Гершеля-Бакли в двух предельных случаях – одноосном растяжении и простом сдвиге. Эти суспензии проявляют предел текучести и степенное поведение при наложении течения. Индекс течения и консистенция, определенные в элонгационных и сдвиговых экспериментах, имеют близкие значения, в то время как величины предела текучести различаются приблизительно на 40%. Это указывает на то, что предел текучести, вероятно, не является одним из основных реологических параметров, а может зависеть от типа течения.

ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОСПИННИНГ КОМПОЗИТНЫХ СТРУЙ

Глава посвящена: 1) разработке методик получения длинных микро/нановолокон и углеродных трубок путем коэлектроспиннинга струй полимерных растворов; 2) анализу наблюдаемых при этом явлений; 3) поиску физических механизмов, лежащих в основе формирования углеродных микро/нанотрубок данными методами; 4) экспериментальной реализации контролируемых ламинарных течений жидкости и газа через полученные макроскопически длинные углеродные трубки; 5) объяснению характерных особенностей и свойств таких течений.

Материалы главы отражены в публикациях: [Zusman, Yarin, Bazilevsky *et al.* (2006), Bazilevsky *et al.* (2007a, 2008b)].

7.1. Углеродные микро/нанотрубки – результат электроспиннинга композитных струй полимерных растворов

Композитные микро/нановолокна и микро/нанотрубки имеют большие перспективы применения в многочисленных областях: катализе, медицине, фармакологии, в системах медленного выхода феромонов для защиты урожая, сенсорике и фотонике [Dersch *et al.* (2005), Kohli *et al.* (2004), Martin *et al.* (2003), Darhuber *et al.* (2005), Korneva *et al.* (2005), Sanchez-Castillo *et al.* (2004), Bazilevsky *et al.* (2007b, 2008b), Srikar *et al.* (2008), Agarwal *et al.* (2013)]. И все это благодаря их высокой анизотропии [Гольдштейн и др. (2008)], огромной удельной площади поверхности, высокой скорости абсорбции и эффективности процессов переноса как внутри, так и через стенки трубок [Steinhart *et al.* (2003)].

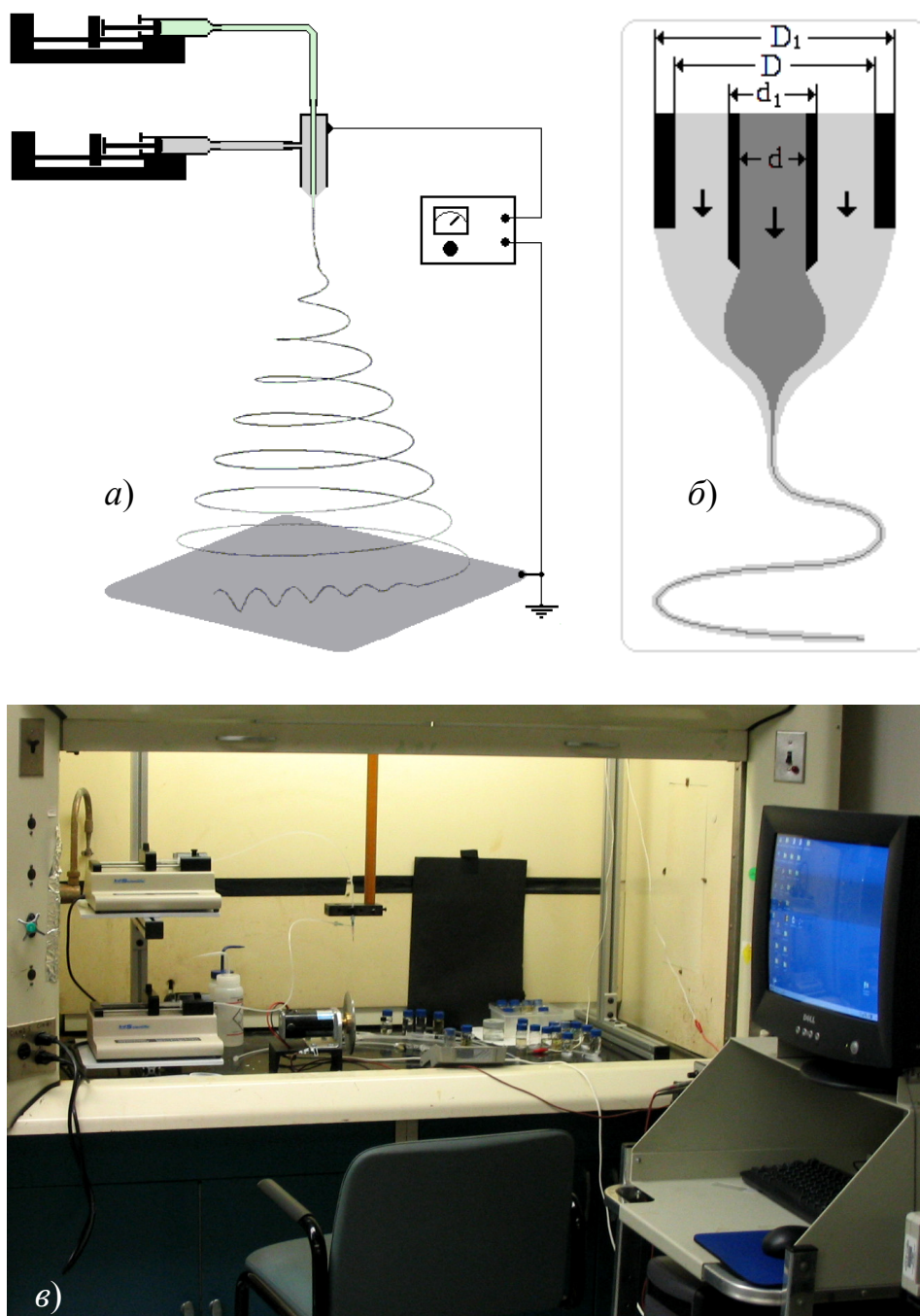
В этом параграфе описывается методика получения композитных микро/нановолокон и турбостратных углеродных микро/нанотрубок путем коэлектроспиннинга растворов двух полимеров (полиметилметакрилата

(ПММА) для сердцевины и полиакрилонитрила (ПАН) для оболочки) с последующей карбонизацией полученного композитного волокна. Эти прочные углеродные трубки могут быть произведены длиной до метра и более, сохраняя субмикронный внутренний и внешний диаметры. Метод представляется перспективным для многочисленных приложений, использующих макроскопически длинные радиально неоднородные микро/нановолокна. и углеродные трубки.

7.1.1. Эксперимент

1. Электроспиннинг. Для получения микро/нановолокон использовался метод электроспиннинга [Sun et al. (2003)]. Экспериментальная установка (фиг. 7.1) состояла из системы коаксиальных сопел, двух шприцевых насосов для подачи полимерных растворов, источника высокого напряжения. Соплом для жидкости сердцевины служила игла из нержавеющей стали с внутренним и внешним диаметром $d=0.42$ и $d_1=0.64$ мм, соответственно. Внешний край иглы (0.64 мм) заточен на конус до диаметра ≈ 0.42 мм. В качестве сопла оболочки использовалась пластмассовая игла внутренним и внешним диаметром $D=1.2$ и $D_1=1.75$ мм, соответственно. Край внутреннего сопла выступает на 1 мм ниже среза внешнего сопла. Процедура нахождения оптимального положения внутреннего сопла обсуждается ниже. Также использовался вариант выходных сопел из двух металлических игл (см. табл.7.3), позволивший получить лучшие результаты. Полимерные растворы подавались двумя шприцевыми насосами (KDS200). Диапазон исследованных расходов жидкостей сердцевины и оболочки составлял 0.1–2 мл/ч.

Стальная внутренняя игла соединена с источником высокого напряжения 0–25 кВ, 0–2 мА. В ходе коэлектроспиннинга растворы подвергались действию электростатического поля напряженностью порядка 30 кВ/м (6–8 кВ на расстоянии 180 мм). Получаемые волокна собирались на алюминиевом диске, который располагался на 180 мм ниже выходных сопел.



Фиг. 7.1. Схемы экспериментальной установки (а) и коаксиальных сопел (б).
Общий вид установки (в)

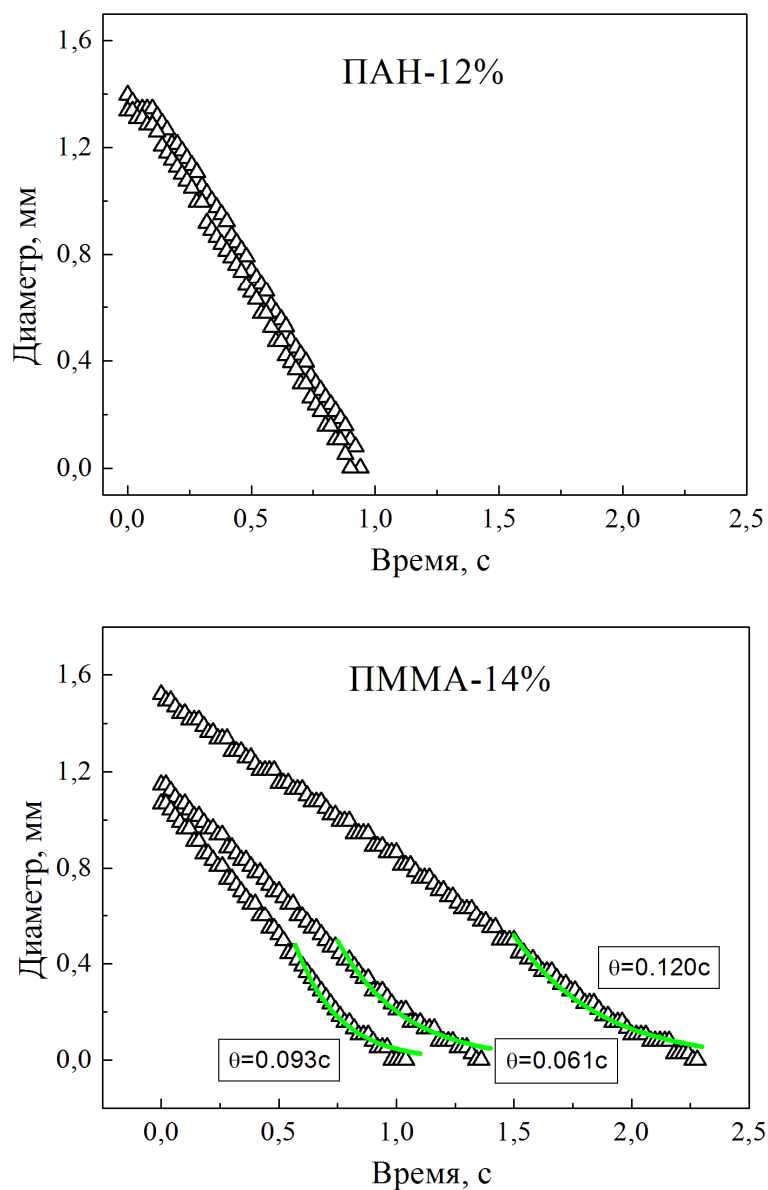
В ряде случаев для сбора волокна использовалась электростатическая линза [Theron *et al.* (2001)] – вращающийся в вертикальной плоскости заземленный диск с острым краем, на котором собираются одноосно ориентированные волокна (фиг. 7.10 в следующем параграфе). Эксперименты проводились при комнатной температуре 25–26°C в воздухе с относительной влажностью 40–50%. Определенная токсичность

применяемых растворителей потребовала размещения экспериментальной установки в вытяжном шкафу.

Для контроля и регистрации процесса электроспиннинга вблизи выходных сопел использовалась скоростная видеокамера RedLake MotionScope, оснащенная макрообъективом Nikon. Для того чтобы сделать течение внутри капли видимым (фиг. 7.3), в ряде экспериментов жидкость внутренней струи подкрашивалась красителем Малахитовый зеленый (Malachite green).

2. Материалы. В качестве жидкости оболочки использовались растворы полиакрилонитрила (ПАН, молекулярная масса 0.15 млн.) концентраций 8–15% в диметилформамиде (ДМФА). Жидкость сердцевины – растворы полиметилметакрилата (ПММА, молекулярная масса 1 млн.) концентраций 8–15% в диметилформамиде (ДМФА) или его смесях с ацетоном в различных пропорциях. Дающие наилучший результат параметры использованной полимерной композиции и величины объемных расходов приведены в таблицах 7.1–7.3. Все химические материалы приобретены у фирмы Sigma-Aldrich. Сдвиговая вязкость растворов измерена на вискозиметре Brookfield с коаксиальными цилиндрами. В таблице приведены значения максимальной сдвиговой вязкости при минимально возможной для данного прибора скорости сдвига. Помимо сдвиговых измерений реология растворов изучалась и в режиме растяжения, используя метод самоутончающейся капиллярной нити (глава 5). Результаты тестирования показаны на фиг. 7.2. Видно, что раствор ПАН демонстрирует ньютоновское поведение при медленном растяжении в нити (линейная зависимость диаметра нити от времени), в то время как раствор ПММА показывает слабо выраженную вязкоупругость на поздней стадии утончения нити (экспоненциальная зависимость диаметра нити от времени). Различное реологическое поведение растворов – следствие значительной разницы молекулярных масс данных полимеров. Среднее значение времени релаксации раствора ПММА-14% – $\theta = 0.091$ с (фиг. 7.2, б).

При быстрой элонгационной деформации ($\sim 1000\text{с}^{-1}$), имеющей место в ходе электроспиннинга, оба полимерных раствора должны проявлять выраженное вязкоупругое поведение с характерными временами релаксации порядка $\theta=0.01\text{--}0.1\text{с}$ [Xu et al. (2003), Theron et al. (2004)]. Также можно ожидать, что поверхностное натяжение исследуемых растворов близко к поверхностному натяжению растворителей: ДМФА (36.4 мН/м) и ацетон (23.7 мН/м).



Фиг. 7.2. Зависимость диаметра нитей растворов ПАН-12% и ПММА-14% в ДМФА от времени $2r(t)$ и ее аппроксимация экспоненциальной функцией $r=r_0 \exp(-t/3\theta)$

Таблица 7.1

Положение	Материал (M)	Растворитель	c , %	σ_{el} , мСм/м	η , Пас
оболочка	ПАН (0.15млн.)	ДМФА	12	3.5	5.2 при 0.04 с^{-1}
сердцевина	ПММА (1 млн.)	ДМФА/Ацетон (40/60)	15	0.3	3.8 при 0.09 с^{-1}
сердцевина	ПММА (1млн.)	ДМФА	15	—	7.9 при 0.09 с^{-1}

Таблица 7.2

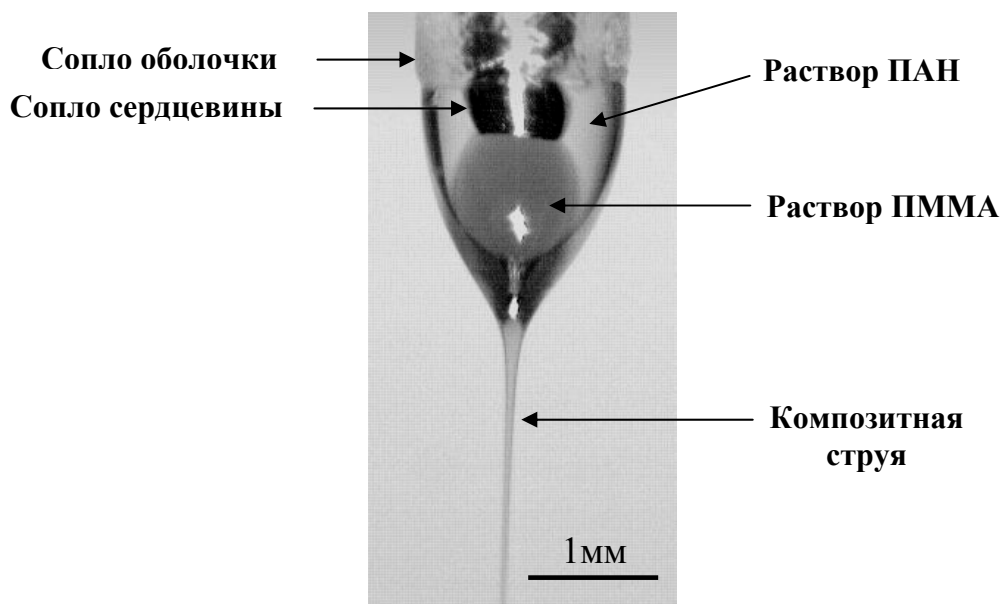
Положение	Материал (M)	Растворитель	c , %	D_1, d_1 , мм	D, d , мм	Q , мл/ч	$\langle v \rangle$, мм/с
оболочка	ПАН (0.15млн.)	ДМФА	12	1.75	1.2	0.6	0.21
сердцевина	ПММА (1млн.)	ДМФА/Ацетон (40/60)	11- 12	0.64	0.42	0.2-0.3	0.4-0.6

Таблица 7.3

Положение	Материал (M)	Растворитель	c , %	D_1, d_1 , мм	D, d , мм	Q , мл/ч	$\langle v \rangle$, мм/с
оболочка	ПАН (0.15 млн.)	ДМФА	12	1.27	0.84	1-2	0.8-1.6
сердцевина	ПММА (1млн.)	ДМФА	11- 12	0.51	0.25	0.2-0.4	1.1-2.2

Таблицы 7.1-7.3. Стандартные характеристики тестируемых материалов и параметров эксперимента: Молекулярный вес (M), весовая концентрация (c), удельная электрическая проводимость (σ_{el}), вязкость при малой скорости сдвига (η), диаметры сопел (фиг. 7.1), расход через сопла Q , средние скорости жидкости в соплах $\langle v \rangle = 4Q/\pi(D^2 - d_1^2)$ или $\langle v \rangle = 4Q/\pi d^2$

3. Карбонизация. Для превращения полученных композитных полимерных волокон в углеродные трубки, волокна подвергались температурной обработке (карбонизации) [Симакура (1987)]. Процесс карбонизации композитного волокна проводился следующим образом. Волокна, находящиеся на алюминиевых или керамических подложках, помещались в муфельную (либо трубчатую) печь с микроконтроллерным управлением и выдерживались (стабилизировались) в воздухе в течение 30 мин при 250°C, что приводило к термическому разложению ПММА сердцевины. Затем волокна карбонизировались путем дальнейшего нагревания уже в атмосфере азота сначала при 750°C в течение 1 часа, а потом при 1100°C в течение еще одного часа. Скорость подъема температуры между постоянными уровнями 250, 750 и 1100°C составляла 5°C/мин. Полученные карбонизированные образцы помещались на углеродную ленту для последующего изучения на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения (Leo Gemini 982 HRSEM). Некоторые из пучков нановолокон были разорваны вручную и тоже помещены на карбоновую ленту. Микрофотографии получены посредством вторично рассеянных электронов при ускоряющем напряжении от 2 до 4 кВ и расстоянии между образцом и детектором 1–4 мм. При получении некоторых микрофотографий, на поверхность полимерных волокон предварительно напылялась тонкая пленка золота, увеличивающая их проводимость и улучшающая качество изображений. Образцы также исследовались на оптическом микроскопе Olympus BX51 при увеличении до $\times 1000$; микроскоп оборудован цифровой камерой Olympus DP12 с матрицей 3.3 Мпикс.



Фиг. 7.3. Картина течения в композитной капле, примыкающей к составному соплу с 12%-ным раствором ПАН (оболочка) и окрашенным красителем 15% раствором ПММА (сердцевина)

7.1.2. Результаты и обсуждение

1. Композитные капли, струи, волокна. Фигура 7.3 показывает типичную картину процесса коэлектроспиннинга вблизи составной фильеры. Сопло подачи полимера сердцевины выступает на 0.5мм ниже среза сопла оболочки. Хорошо видно, что внутренняя струя испытывает резкое увеличение диаметра после выхода из сопла, что может быть связано с *die swell* эффектом [Чанг Дей Хан (1979), Лодж (1969)]. Ниже точки максимального разбухания внутренней струи внешний раствор (ПАН) формирует тонкий слой, примыкающий к этой струе. В результате наведенного электрического поля обе жидкости сильно вытягиваются в композитный конус Тейлора. Вычисления, аналогичные [Reznik et al. (2003, 2004)], показывают, что практически все свободные заряды в ионных проводниках очень быстро (по сравнению со временем их нахождения внутри капли) покидают границу жидкость-жидкость и мигрируют к свободной поверхности. Этот результат подтверждается следующей оценкой. Характерное время релаксации заряда равно $t_c = \varepsilon / 4\pi\sigma_{el}$ (в системе единиц

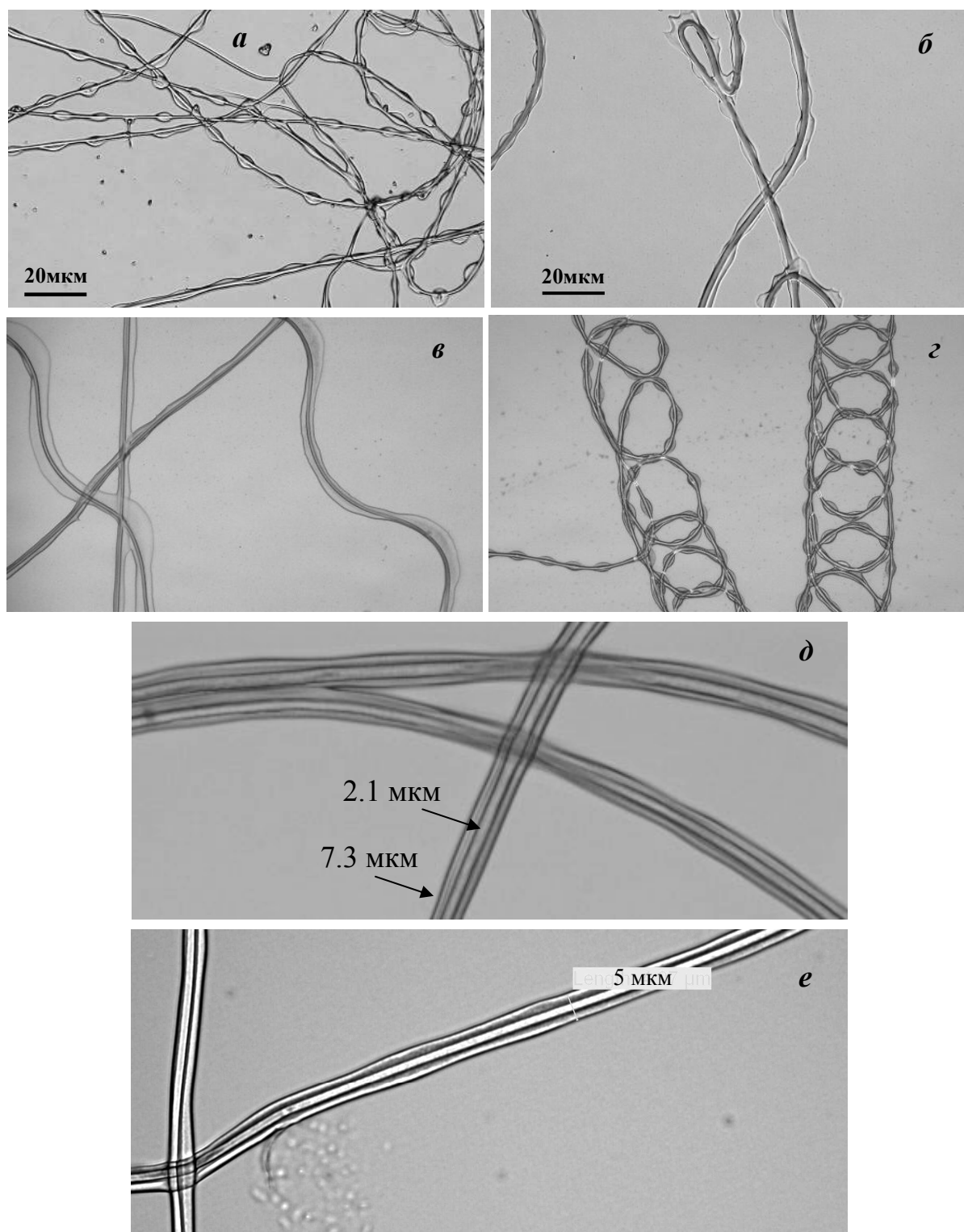
Гаусса), где ε – безразмерная относительная диэлектрическая проницаемость растворов ($\varepsilon \sim 25-30$), σ_{el} – удельная электрическая проводимость ($1 \text{ миллисименс/м в СИ} = 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}/\text{м в СИ} = 9 \times 10^6 \text{ с}^{-1} \text{ в СГС}$). Для растворов, представленных в табл. 7.1, $t_c = 10^{-7} - 10^{-6} \text{ с}$. С другой стороны, характерное гидродинамическое время (время установления равновесной формы капли) есть $t_h = \eta R_0 / \alpha$, где R_0 – характерный размер внешней капли, α – поверхностное натяжение. Полагая $R_0 \sim 10^{-3} \text{ м}$ и $\alpha = 0.021 \text{ Н/м}$, имеем $t_h \sim 10^{-1} \text{ с}$. Условие $t_c / t_h \ll 1$ гарантирует, что все заряды быстро мигрируют на свободную поверхность. Их наличие приводит к появлению сил, которые растягивают внешнюю жидкость (оболочку) во внешнем электрическом поле. Жидкость сердцевины растягивается (увлекается) только силами вязкого трения, приложенными к ней со стороны внешней жидкости. Однако высокая вязкость или упругость сердцевинной жидкости, а также межфазное поверхностное натяжение могут замедлить (и даже остановить) этот процесс. Численные расчеты [Reznik et al. (2003, 2004)] показывают, что необходимое увлечение достигается, когда внутреннее сопло выступает вперед относительно внешнего сопла на расстояние приблизительно равное нескольким десяткам процентов радиуса внешнего сопла. Оптимальная величина этого расстояния зависит от нескольких факторов: отношения вязкостей жидкостей, межфазного натяжения, объемных расходов внутренней и внешней жидкостей. Экспериментальные результаты настоящей работы показывают, что именно при таком расстоянии между торцами сопел стабильно формируются композитные волокна.

Вытекающая из вершины конуса Тейлора прямолинейная композиционная струя (фиг. 7.3) на некотором расстоянии от конуса начинает испытывать изгибную неустойчивость, вызванную электрическими силами [Reneker et al. (2000)]. Развитие неустойчивости приводит к гигантскому растяжению струи и формированию композитного микро/нановолокна. Однако результат этого процесса может быть разным в зависимости от реологических параметров растворов (варьировались

изменением концентрации полимера), типа растворителя, конструкции выходных сопел, объемных расходов жидкости оболочки и сердцевины. На фиг. 7.4. представлены некоторые из возможных сценариев развития процесса.

Из представленных на фиг.7.4 фотографий видно, что во всех случаях формируется однородная цилиндрическая сердцевина, что объясняется низким поверхностным натяжением границы раздела внутренней и внешней жидкостей, приготовленных на базе одного растворителя. В тоже время, внешняя граница композитной струи может испытывать значительную капиллярную неустойчивость (фиг. 7.4, а) вплоть до разрыва (фиг. 7.4, б). При больших расходах подачи внешней жидкости существенно нарушается центровка внутренней струи (фиг. 7.4, в). Фиг. 7.4, е демонстрирует возможность образования спиральных волокон в результате баклинга композитной струи при ее натекании на предметное стекло (на нем собирается контрольный образец волокна).

Для получения однородного композитного волокна необходимо учитывать следующие обстоятельства. Упругие напряжения в струе останавливают рост осесимметричных возмущений (глава 1, [Базилевский и др. (1985а)]). Поэтому необходимо обеспечить достаточное натяжение струи, что можно достичь увеличением концентрации полимера (ПАН) во внешней жидкости. Увеличение концентрации подавляет капиллярную неустойчивость внешней границы только при условии достаточного растяжения струи в электрическом поле. В свою очередь, растяжению струи препятствует высокая концентрация ПАМ и ПММА, так как возможности увеличения напряженности электрического поля ограничены процессами потери устойчивости конуса Тейлора (образование нескольких струй). Только правильный (оптимальный) выбор параметров эксперимента (таб. 7.2, 7.3) позволяет получить достаточно однородные композитные волокна (фиг. 7.4, д-е).



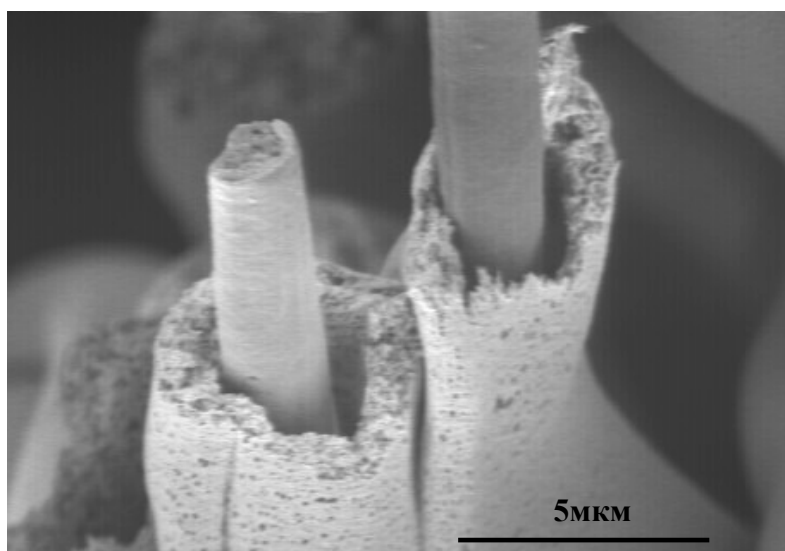
Фиг. 7.4. Оптические изображения композитных волокон, полученных путем коэлектроспиннинга растворов ПАН и ПММА при различных параметрах эксперимента: *а* – 15%ПММА в ДМФА(90)/ацетон(10) + 12%ПАН в ДМФА, $Q_c=0.3$ мл/ч, $Q_o=0.6$ мл/ч; *б* – 15%ПММА в ДМФА(90)/ацетон(10)+12% ПАН в ДМФА, $Q_c=0.6$ мл/ч, $Q_o=0.6$ мл/ч; *в* – 15%ПММА в ДМФА(70)/ацетон(30) +12%ПАН в ДМФА, $Q_c=0.6$ мл/ч, $Q_o=1.5$ мл/ч; *г* – 14%ПММА в ДМФА + 12%ПАН в ДМФА, $Q_c=0.3$ мл/ч, $Q_o=0.6$ мл/ч; *д* – 15%ПММА в ДМФА(60)/ацетон(40) + 12%ПАН в ДМФА, $Q_c=0.3$ мл/ч, $Q_o=0.6$ мл/ч; *е* – 12%ПММА в ДМФА + 12%ПАН в ДМФА, $Q_c=0.2-0.4$ мл/ч, $Q_o=1-2$ мл/ч; Q_c , Q_o обозначают расход жидкости сердцевин и оболочки

При указанных в таб. 7.2, 7.3 параметрах электроспиннга, между краем композитной капли и заземленным электродом устанавливалась изгибная неустойчивость, приводящая к формированию однородного композитного волокна (фиг. 7.4, *д-е*). Граница между сердцевиной и оболочкой хорошо видна, диаметр сердцевины и толщина стенки составляют 2.1 и 2.6 мкм соответственно. В среднем же, диаметр сердцевины был 1.9 мкм (стандартное отклонение 0.2 мкм), а диаметр оболочки – 6.5 мкм (стандартное отклонение 0.8 мкм).

В стандартном варианте (таб. 7.2) 15% ПММА растворялся в смеси ДМФА (40%) и ацетона (60%). Добавка ацетона имеет два важных следствия. Во-первых, увеличение содержания ацетона в растворителе для полимера сердцевины существенно уменьшает сдвиговую вязкость раствора (таб. 7.1). Другой эффект ацетона заключается в его химическом взаимодействии с полимером оболочки. Дело в том, что ацетон не является растворителем для ПАН. Поэтому, однородный раствор ПАН при контакте с ацетоном разделяется на две фазы: фазу, насыщенную ПАН, и фазу, менее насыщенную ПАН. Первая затвердевает и формирует твердую структуру возможно с некоторой степенью пористости. Предположение состоит в том, что и в ходе коэлектроспиннинга имеет место химическое взаимодействие между ПАН и ацетоном, которое стабилизирует поверхность раздела между сердцевинной и оболочкой, благодаря частичному осаждению ПАН на границе раздела. Это может быть решающим фактором для формирования однородного композитного волокна.

При использовании в качестве растворителя для полимера сердцевины смеси ДМФА/ацетон в весовой пропорции 90/10 и 70/30 наблюдаются волокна с хорошей цилиндрической сердцевинной, но неоднородной оболочкой, вплоть до появления капель (фиг. 7.4 *а*). Этот результат, по-видимому, следствие слишком высокой вязкости и упругости раствора сердцевины. Поэтому в процессе коэлектроспиннинга сердцевина «тормозит» растяжение всей композитной струи, не позволяя ей

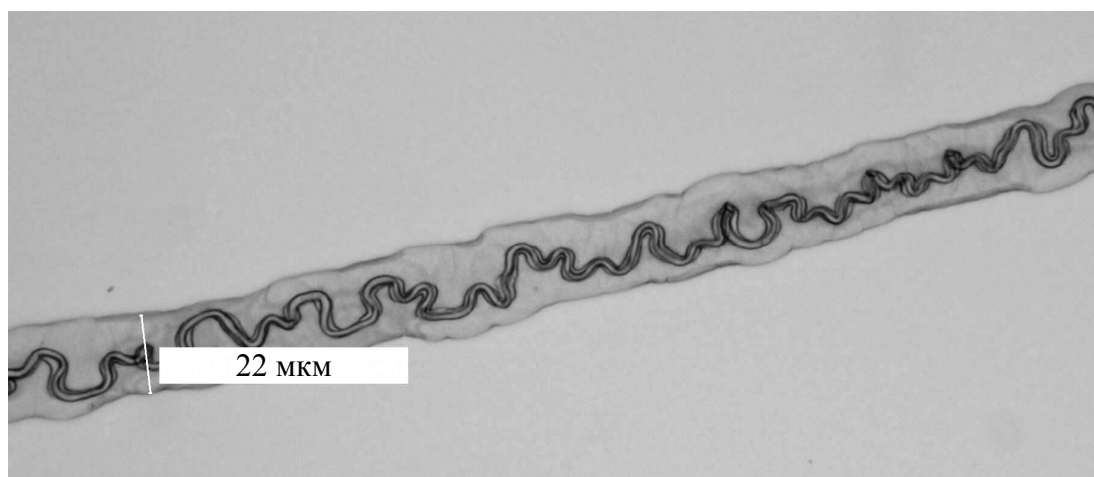
растягиваться в необходимой для подавления капиллярной неустойчивости оболочки степени. Следует отметить, что позднее удалось получить достаточно хорошую композитную структуру волокна (фиг. 7.4 *e*), используя растворы ПММА в ДМФА. Для этого была уменьшена концентрация ПММА в ДМФА до 11–12%, изменена конструкция выходных сопел (таб. 7.3) и несколько увеличена напряженность электрического поля (9–11 кВ на расстоянии 140–150 мм).



Фиг. 7.5. Электронная микрофотография разрезанных и покрытых золотом композинтных полимерных волокон

Фигура 7.5 показывает фотографию предварительно разрезанных композитных волокон. Фотография получена с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Для улучшения качества изображения волокна покрыты (напыление) слоем золота. Фотография подтверждает формирование композитной структуры. Однако, диаметр сердцевины заметно меньше внутреннего диаметра оболочки, что, по-видимому, вызвано относительно высоким давлением паров ацетона в сердцевине по сравнению с давлением паров ДМФА в оболочке. Внутренняя часть оболочки выглядит однородной и не разрушенной, несмотря на то, что она или раздувалась быстро испаряющимся ацетоном, или сердцевина сокращалась быстрее оболочки.

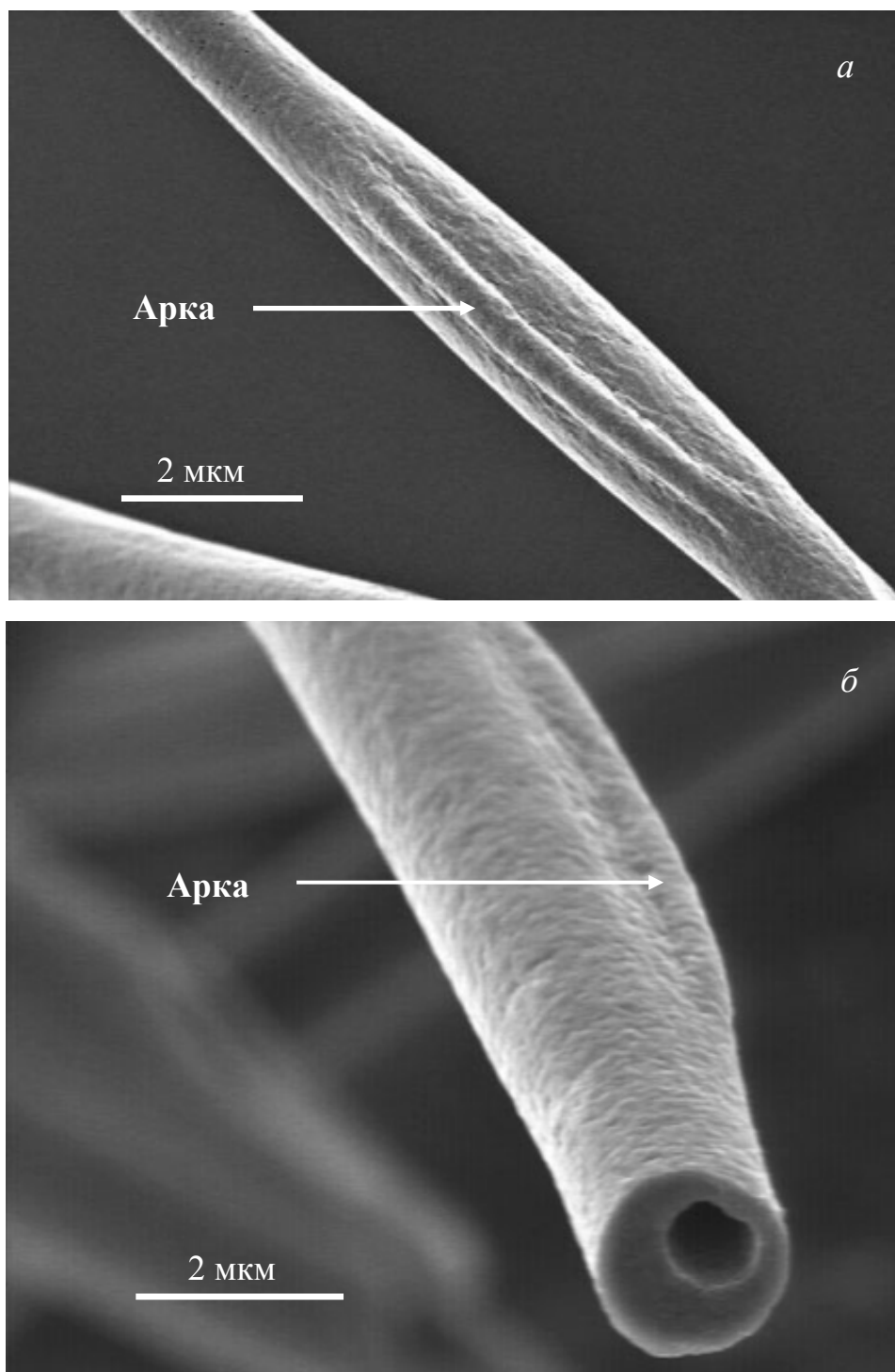
В некоторых случаях изгибная неустойчивость не возникала, и прямая вертикальная композитная струя падала на заземленный алюминиевый диск. В таких случаях, оптическое исследование получаемых толстых (диаметр около 30 мкм) микроволокон с помощью оптического микроскопа обнаружило извилистую структуру сердцевины внутри оболочки (фиг. 7.6). Эффект может быть объяснен так называемым баклингом – потерей продольной устойчивости высоковязких струй под действием осевой сжимающей силы [Taylor (1968), Yarin (1993), Tchavdarov et al. (1993), Han et al. (2007)]. В данной ситуации, баклинг сердцевины внутри оболочки возникал в те моменты, когда композитная струя тормозилась при столкновении с заземленным коллектором. Очевидно, что такой баклинг может происходить только в том случае, если в момент падения волокна на коллектор его оболочка все еще остается жидкой и поэтому не препятствует изгибам сердцевины.



Фиг.7.6. Оптическое изображение композитного микроволокна с баклингом сердцевины внутри оболочки (волокно лежит на предметном стекле)

Изображения полученных волокон указывают на то, что баклинг сердцевины мог возникать и внутри относительно тонких оболочек. Действительно, в нескольких случаях, можно видеть, как сердцевина

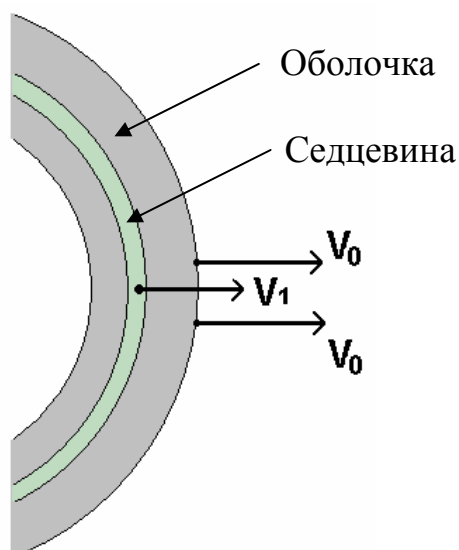
выступает через оболочку, образуя сводчатую структуру (арку) – фиг. 7.7, *а-б*. Однако, доля этих эффектов незначительна.



Фиг. 7.7. *а* – электронное (SEM) изображение полимерного волокна с видимой аркой, *б* – арка на карбонизированном волокне (углеродной трубке)

Другая причина локального выпучивания сердцевины может быть связана с ее инерционным отставанием от жидкости оболочки при развитии изгибной неустойчивости композитной струи (фиг.7.8). Возникает смещение Δs , вызванное конечным временем разгона сердцевины до скорости оболочки при внезапном начале или смене направления поперечного движения оболочки. Оценим возможную величину смещения Δs по этому механизму.

Электрические силы, вызывающие поперечное движение композитной струи, приложены только к поверхности оболочки. При этом сердцевина увлекается в движение силами вязкого трения между жидкостью оболочки и сердцевины. Для оценки воспользуемся законом нарастания скорости v_1 сферической частицы радиусом a , внезапно помещенной в поток вязкой жидкости (v_0): $v_1 = v_0(1 - \exp(-t/(2\rho a^2/9\eta)))$ [Базилевский и Рожков (2009)]. Отсюда имеем характерное время разгона сердцевины $\Delta t \sim 2\rho a^2/9\eta$ (η – вязкость жидкости оболочки, a – радиус сердцевины) и величину ее смещения $\Delta s \approx v_0 \Delta t = 2v_0 \rho a^2/9\eta$. Для условий эксперимента $\rho = 1150 \text{ кг/м}^3$, $\eta = 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $v_0 \sim 2 \text{ м/с}$ [Reneker et al. (2000)], $a \sim 0.01 \text{ мм}$, получаем время разгона сердцевины $\Delta t \sim 10^{-7} \text{ с}$ и смещение $\Delta s \sim 0.2 \text{ мкм}$. Полученная величина Δs оказалась значительно меньше начального радиуса сердцевины a . При дальнейшей вытяжке струи можно ожидать, что соотношение между Δs и a сохраняется и в финальном волокне. Поэтому выпучивание по рассмотренному механизму возможно только в том случае если в еще прямолинейной композитной струе имеет место существенная начальная асимметрия сердцевины.



Фиг. 7.8. Модель смещения сердцевины волокна при поперечном движении оболочки

2. Углеродные трубки. В результате температурной обработки (см. раздел 7.1.1) полученного ПАН-ПММА композитного волокна ПММА сердцевина разлагалась, а ПАН оболочка карбонизировалась, образуя турбостратную углеродную структуру (отличается от структуры графита тем, что слои в ней смещены хаотически относительно друг друга, и поэтому является только двухмерно упорядоченной [Мелешко и Половников (2007)]).

Механические и структурные характеристики монолитного карбонового волокна, полученного с помощью электроспиннинга раствора ПАН, исследованы в [Zussman et al. (2005)]. Используя метод собственных резонансных колебаний, измерен модуль упругости при изгибе – 63 ГПа. С помощью теста на растяжение определена прочность монолитного карбонизированного волокна. Средний предел прочности на растяжение оказался равным 0.64 ГПа. Так как материалы оболочки (ПАН) и параметры процесса получения волокна в данной работе и в [Zussman et al. (2005)] одинаковы, естественно предположить, что механические свойства полученных полых волокон близки к свойствам монолитных волокон. Кроме того, на основании работ [Gupta et al. (1994), Chand (2000)], можно

предположить, что полученные волокна должны иметь вытянутые в аксиальном направлении пустоты с пористостью вплоть до 18%.

В ходе термической обработки, одновременно с процессом карбонизации ПАН, ПММА сердцевина подвергается естественным процессам термической деградации – деполимеризация, случайное расщепление, уничтожение боковых групп. В результате этого появляются летучие продукты деградации [Lewis (1997)], такие как остаточный растворитель и низкомолекулярные компоненты, например, мономеры. Они проникают через внутреннюю поверхность раздела и диффундируют к внешней поверхности ПАН оболочки, где они испаряются. В тех случаях, когда транспорт газа через слой оболочки блокируется из-за ее большой толщины или низкой проницаемости, внутреннее давление в сердцевине увеличивается, приводя к росту внутренних тангенциальных напряжений в оболочке. Очевидно, этот тип нарастания давления наблюдается, только если концы полых волокон заблокированы, а оболочка неповреждена. Нарастание давления может быть оценено, используя закон идеального газа

$$P = \frac{\rho_g}{\mu} R_g T,$$

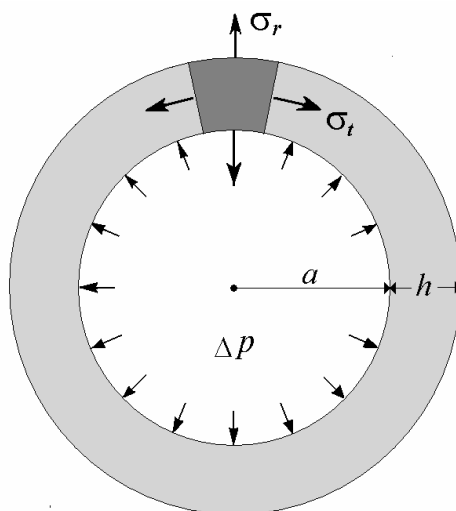
где R_g – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, ρ_g – плотность газа в полой сердцевине, а μ – молярная масса газа. Если предположить, что газ в сердцевине состоит только из мономеров метилметакрилата (ММА) и использовать значения $\rho_g = 1190 \text{ кг/м}^3$, $\mu = 100 \text{ г/моль}$ [Lewis (1997)], $T = 500 \text{ °K}$, то получим $P = 49.5 \text{ МПа}$.

Более реалистичная оценка уровня давления паров в трубке может быть получена, используя уравнение Энтони [Reid et al. (1987)]. В этом случае давление мономеров метилметакрилата при абсолютной температуре 550 °K (277 °C) может достигать 3.5 МПа [Yaws (1999)]. Предполагая, что перепад давления Δp , действующий на стенку полого волокна радиусом $a = 0.5 \text{ мкм}$ и толщиной $h = 0.03 \text{ мкм}$, имеет порядок 3.4 МПа , в рамках приближения тонкой

оболочки можно найти тангенциальные напряжения (фиг. 7.9) в стенке волокна [Новожилов (1962)]

$$\sigma_t = \frac{\Delta p a}{h},$$

что дает $\sigma_t = 0.056$ ГПа. Эта величина меньше средней прочности турбостратного углерода (0.64 ГПа). Однако дефекты структуры полых волокон могут приводить к значительному уменьшению прочности, и тогда стенка полого волокна становится уязвимой к действию пара высокого давления. Более того, мы использовали нижнюю оценку давления, тогда как реальное давление будет быстро нарастать при высоких температурах. Обсуждаемые ниже фотографии показывают, что действительно имеет место процесс разрушения композитного волокна.



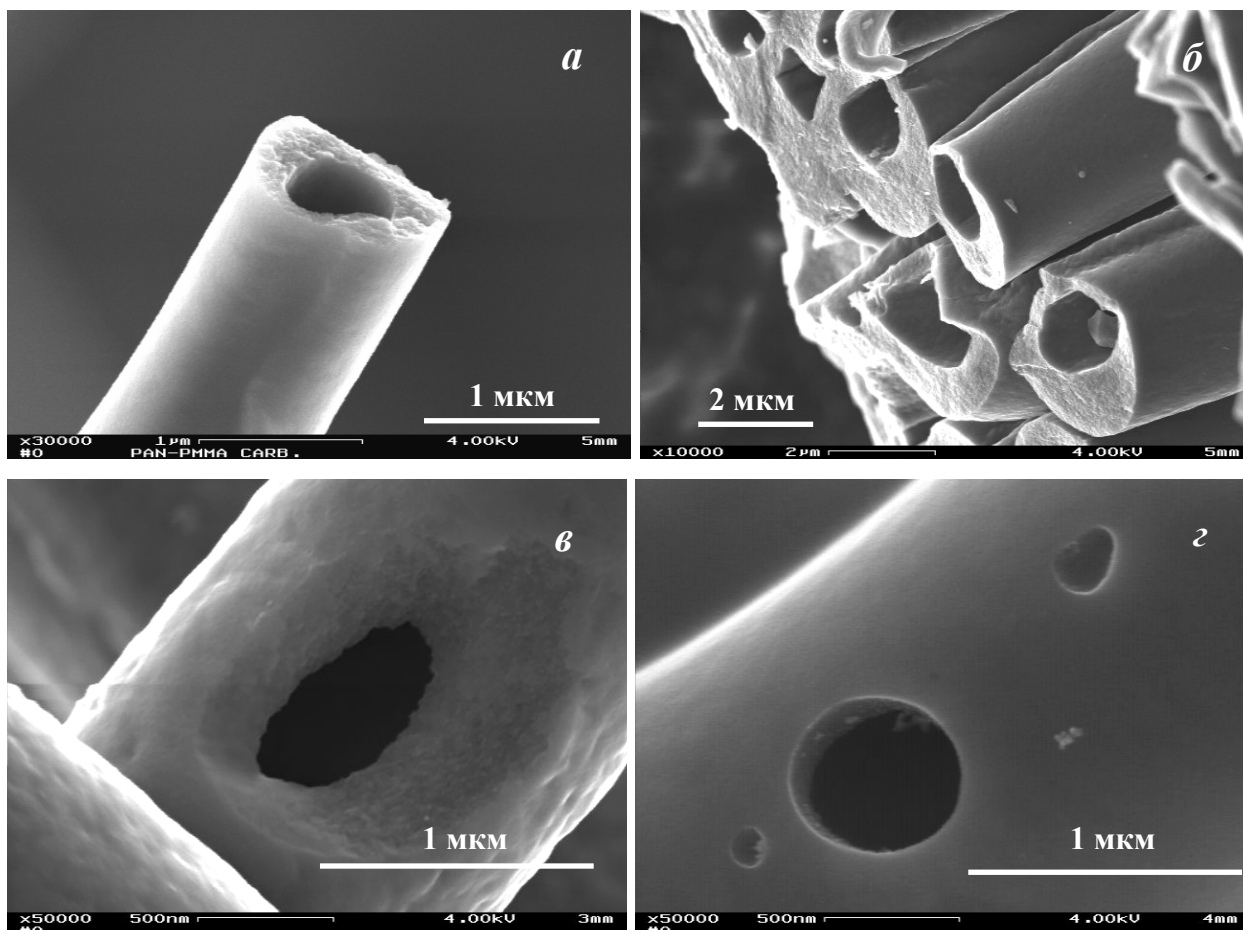
Фиг. 7.9. Напряжения в стенке полого волокна в результате действия давления паров полимера сердцевины

Фигура 7.10 показывает SEM изображения нескольких карбонизированных волокон ПАН. Они ясно демонстрируют формирование полых структур. Средний внутренний диаметр равен 500 нм (стандартное отклонение равно 100 нм), а средняя толщина стенки – 200 нм (стандартное отклонение 50 нм). Сердцевинное отверстие расположено приблизительно концентрично в пределах оболочки, причем наблюдаемое смещение,

вероятно, является результатом рассмотренного выше баклинга струи сердцевины или начальной неконцентричности сопел.

На фиг. 7.10, б представлена электронная SEM фотография образца, который был получен в форме пучка волокон, собранных на вертикально вращающемся диске. Отдельные композитные волокна длиной в десятки сантиметров могут быть отделены от этого диска и затем карбонизированы, используя представленную выше методику, что приводит к получению углеродных микро/нанотрубок длиной в десятки сантиметров.

Ответ на вопрос о том, как разлагающийся при нагреве ПММА выходит из очень длинных карбонизированных ПАН оболочек, дается на фиг. 7.10, в–г. Ясно видны отдельные отверстия в стенках в целом неповрежденных микро/нанотрубок. Образование отверстий снижает давление газа и ему уже не надо проходить большие расстояния вдоль оболочки. Картины разрушения оболочки согласуются с данной выше оценкой напряжений в оболочках. Наблюдаются два типа разрывов. Изображение на фиг 7.10, в напоминает хрупкий разрыв, тогда как отверстия на фиг. 7.10, г почти идеальны, что может быть следствием выхода наружу пузырей газообразного ПММА на начальной стадии нагрева, когда ПАН оболочка еще пластична. Проверка получаемых карбонизированных трубок показала, что все еще остаются достаточно длинные неповрежденные участки, которые могут быть использованы в приложениях. Возможно, что путем более медленного нагрева волокна в ходе его карбонизации можно значительно уменьшить или полностью исключить появление отверстий в оболочке. Однако поиск оптимальной процедуры карбонизации не входил в цели настоящего исследования.



Фиг. 7.10. *а* – электронное изображение карбонизированного полого волокна (трубка), *б* – ориентированный пучок карбонизированных полых волокон, *в* – карбонизированная трубка с хрупким разрывом, *г* – волокно с почти идеальными отверстиями

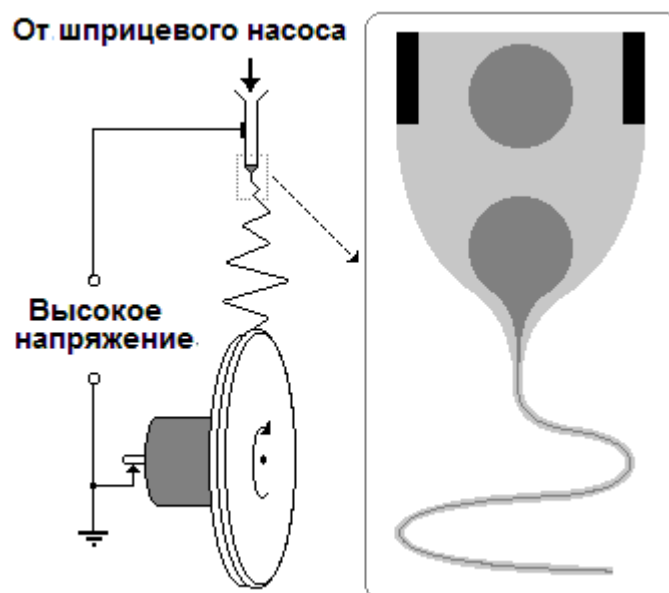
7.2. Электроспиннинг струй полимерных эмульсий

Коаксиальные сопла, применяемые в коэлектроспиннинговых экспериментах (см. параграф 7.1), имеют ряд недостатков. Во-первых, трудно достичь хорошей concentricности сердцевины и оболочки в получаемых волокнах, что может приводить к выпячиванию длинных сегментов материала сердцевины из оболочки. Вовлечение сердцевины в композитную струю также не гарантируется автоматически. Для того чтобы ее облегчить, используется выступание внутреннего капилляра относительно сопла для жидкости оболочки [см. параграф 7.1, *Reznik et.al* (2006), *Zussman et.al* (2006)]. Таким образом, очевидно, что исключение необходимости применения коаксиальных капилляров для коэлектроспиннинга ускорило бы

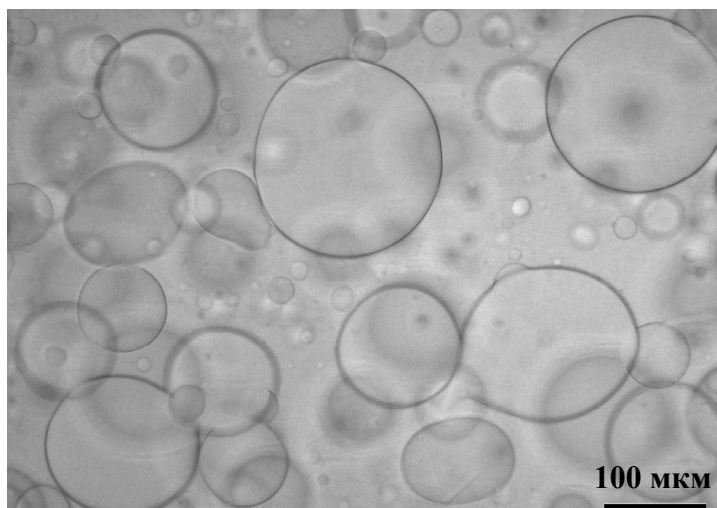
прогресс в этой области. Ниже показано, что можно осуществить коэлектроспиннинг композитных волокон, используя только одно сопло для подачи жидкости.

7.2.1. Эксперимент

Схема экспериментальной установки показана на фиг. 7.11. Рабочая жидкость подается шприцевым насосом (KDS200) в иглу из нержавеющей стали, находящуюся под напряжением 7–9 кВ относительно вращающегося в вертикальной плоскости заземленного дискового электрода-коллектора. Заостренный край диска расположен на расстоянии 120 мм от среза иглы. Внешний и внутренний диаметры иглы равны 0.82 и 0.51 мм соответственно. Объемный расход через иглу варьировался в диапазоне 0.3–0.6 мл/ч. Диск вращался с постоянной скоростью 1000 об/мин, аккумулируя кольца получаемого волокна на своем заостренном крае. Затем получаемые пучки волокон снимались с диска для исследования их топологии и последующей карбонизации.



Фиг. 7.11. Схема коэлектроспиннинга смеси ПММА/ПАН в ДМФА с использованием одиночного сопла. Вставка справа показывает детали течения вблизи сопла (показано черным цветом). ПММА/ДМФА капли изображены темно серыми, а ПАН/ДМФА жидкость выглядит светлее. Композитные волокна, истекающие из вершины конуса Тейлора, собираются на заостренной кромке вращающегося диска

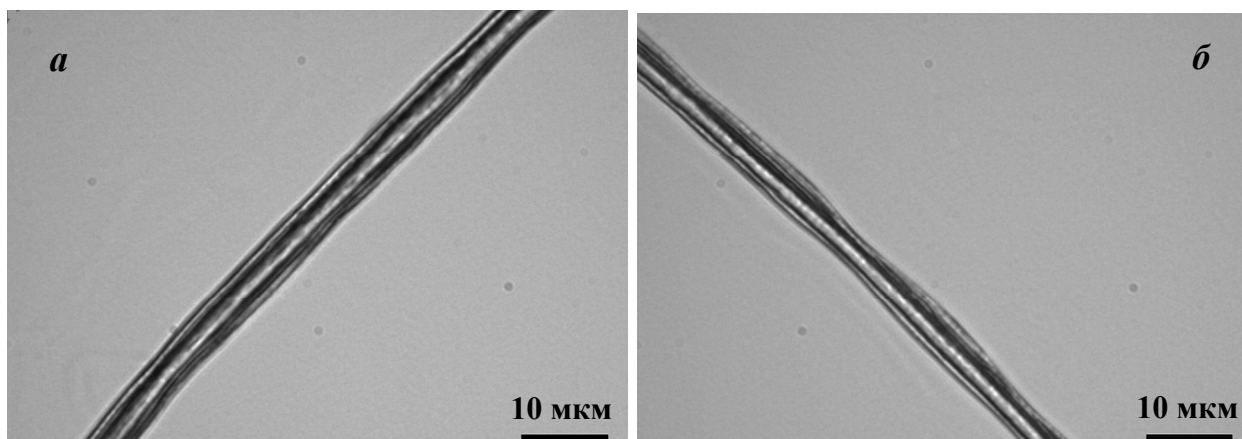


Фиг. 7.12. Оптическая микрофотография структуры смеси равных весовых количеств ПАН и ПММА в ДМФА через один день от момента смешения. Капли ПММА/ДМФА диспергированы в окружающей ПАН/ДМФА матрице

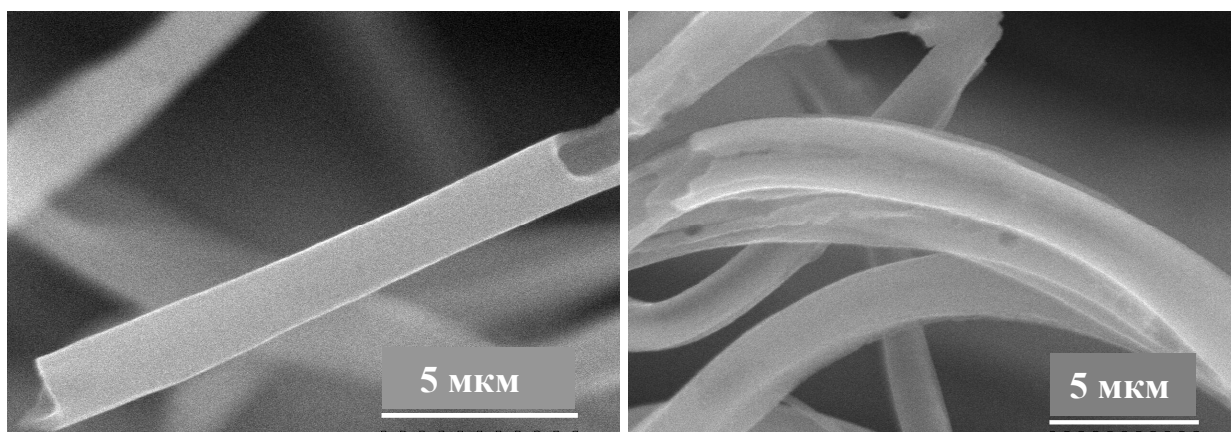
Рабочая жидкость – смесь растворов ПАН ($M=0.15$ млн.) и ПММА ($M=1$ млн.). Общая весовая концентрация смеси ПАН/ПММА составляла 12% (6% + 6%). В качестве растворителя использовался ДМФА. Применялись две различных процедуры приготовления смеси. Согласно первой, сначала смешивались сухие порошки обоих полимеров, а уже затем эта смесь растворялась в ДМФА. В другом случае, сначала приготавливались растворы ПАН и ПММА в ДМФА, которые затем перемешивались магнитной мешалкой. Обнаружено, что оба варианта приводят к нестабильной смеси, имеющую структуру эмульсии. В течение приблизительно одного дня после смешения эмульсия состоит из 100–200 мкм капель раствора ПММА/ДМФА в ПАН/ДМФА матрице (фиг. 7.12). Еще приблизительно через один день эмульсия трансформируется в два отдельных гомогенных слоя. Более легкий раствор ПАН (плотность ПАН равна 1500 кг/м^3) располагается выше более тяжелого слоя раствора ПММА (плотность ПММА – 1200 кг/м^3). При этом толщина нижнего слоя (ПММА/ДМФА) составляет около половины толщины верхнего слоя (ПАН/ДМФА).

7.2.2. Результаты

Электроспиннинг эмульсии (фиг. 7.12) привел к неожиданному результату. Получаемые волокна имеют композитную (сердцевина-оболочка) структуру (фиг. 7.13), аналогичную той, что получается при обычном коэлектроспиннинге из составных сопел (раздел 7.1). Внешний диаметр волокна составляет 0.5–5 мкм, а толщина стенки варьируется от 200 нм до 1 мкм. Большинство получаемых волокон однородны по длине (фиг. 7.13, *а*), тогда как некоторые из них имеют волнистости (фиг. 7.13, *б*), вызванные капиллярной неустойчивостью поверхности внешней жидкости. Как и в случае композитных волокон, рассмотренных в параграфе 7.1, нагрев полученного волокна в атмосфере азота при 750°C, следуя описанной выше процедуре карбонизации, приводит к формированию углеродных трубок – фиг. 7.14. Заметим, что ПММА/ПАН композитные волокна, полученные методом коэлектроспиннинга из составного сопла (предыдущий параграф), имеют размеры близкие к данным волокнам. С другой стороны, монолитные ПАН волокна, получаемые из раствора ПАН в ДМФА, имеют диаметр 50–200 нм [Ko *et al.* (2003), Ge *et al.* (2004)]. Последние, однако, получены при много более высоком напряжении (25кВ) и не имели какой либо высокомолекулярной сердцевины, создающей значительное вязкоупругое сопротивление растяжению. Также подчеркнем, что в настоящей работе иногда получались композитные волокна диаметром ниже 500 нм, но их внутренняя структура неразличима на оптических изображениях, аналогичных представленным на фиг. 7.13. В принципе, нет физических ограничений для уменьшения диаметра ПММА/ПАН композитных волокон до значений 100 нм и ниже. Возможный путь заключается в использовании растворов ПММА и ПАН различных молекулярных весов и концентраций (см. оценки ниже), а также более высокого напряжения.



Фиг. 7.13. Оптические изображения композитных ПММА/ПАН микроволокон, собранных на стеклянном слайде, помещенном между соплом и вращающимся коллектором. Волокно, показанное на *а*, имеет относительно однородный внутренний и внешний диаметр по сравнению с волокном, показанным на *б*. Оба волокна имеют диаметр близкий к верхнему пределу диапазона, покрываемого рассматриваемым методом, потому что растяжение волокна в точке расположения стеклянного слайда еще не завершилось. Эти относительно толстые волокна выбраны, чтобы показать детали их структуры



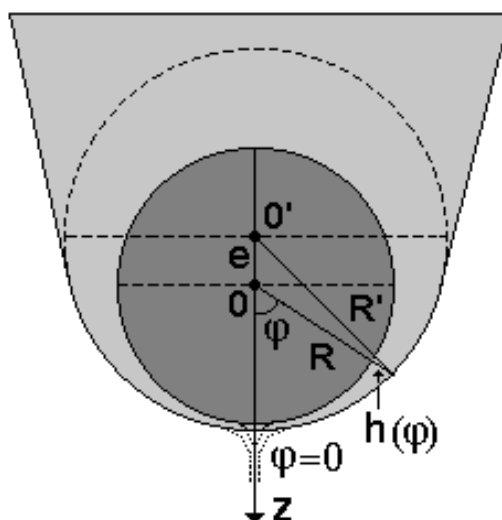
Фиг. 7.14. Термическая обработка в атмосфере азота превращает композитные ПММА/ПАН волокна в углеродные трубки. Микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Дефекты углеродных волокон сделаны специально, чтобы продемонстрировать их внутреннее строение (трубку)

7.2.3. Анализ результатов

Физический механизм, предположительно ответственный за формирование композитных волокон при электроспиннинге эмульсий (фиг. 7.11), заключается в следующем. В то время когда однородная внешняя жидкость (ПАН в ДМФА) подвергается обычному электроспиннингу, капли диспергированной фазы (ПММА в ДМФА) время от времени захватываются

и удерживаются у основания конуса Тейлора. Электрические заряды покидают ПММА/ПАН границу и быстро (по сравнению со временем существования внутренней ПММА капли) движутся к поверхности внешней жидкости (ПАН). Межфазные капиллярные силы очевидно слабы, так как оба полимера растворены в одном и том же растворителе (ДМФА). Следовательно, на внутреннюю каплю действуют только силы, приложенные к ее поверхности от движущегося раствора ПАН, который растягивается электрическими силами, формируя внешнюю струю. Если эти силы достаточно велики, то они будут вытягивать струю с апекса внутренней ПММА капли, приводя к формированию композитной струи, и, в конечном счете, композитного волокна. Композитная структура волокна сохраняется до тех пор, пока захваченная (внутренняя) капля полностью не «израсходуется». Затем композитная структура возникает вновь, когда новая ПММА капля оказывается захваченной внутри конуса Тейлора (фиг.7.11).

При оптическом контроле полученных волокон установлено, что число их дефектов (разрывов сердцевины) относительно мало. Действительно, длина непрерывного отрезка волокна диаметром $d \sim 1 \text{ мкм}$, полученного из одной внутренней ПММА капли диаметром $D \sim 100 \text{ мкм}$, составляет около $D^3/d^2 \sim 1 \text{ м}$. Принимая во внимание используемые объемные расходы жидкости, можно показать, что такая капля «расходуется» в течение нескольких миллисекунд. В рассматриваемом случае коэлектроспиннинга из одиночного сопла не обнаружено длинных отрезков волокна без материала сердцевины, тогда как в стандартном коэлектроспиннинге с композитными соплами появление таких участков довольно обычное явление [Reznik *et al.* (2006), Zussman *et al.* (2006)]. Таким образом, рассматриваемый процесс вполне устойчив.



Фиг 7.15. Модель течения раствора ПАН вокруг сферической ПММА/ДМФА капли, удерживаемой внутри конуса Тейлора, испускающего композитную струю. Конус Тейлора и вытекающая струя ориентированы вдоль оси z . Отверстие сопла (не показано) находится сразу выше края композитной капли

Ниже представлен теоретический анализ предложенного механизма формирования композитных волокон из одиночного сопла. С точки зрения гидродинамики рассматриваемый процесс имеет сходство с характеристиками течения в сферическом подвесе (гидростатический подшипник) [Лойцанский (1987)]. Только в последнем случае направление течения противоположно направлению течения в конусе Тейлора.

Нижняя часть внешнего объема (капли раствора ПАН) может быть аппроксимирована сферой (фиг. 7.15). Предполагается, что захватываемый внутренний объем (капля раствора ПММА) сохраняет первоначальную сферическую форму. Кроме того, пренебрегается вовлечением в движение раствора ПММА из-за действия сдвиговых напряжений, вызванных внешним течением раствора ПАН, т.е. отсутствует движение жидкости внутри внутренней капли. Таким образом, рассматривается течение внутри внешней сферы (радиуса R') и вокруг фиксированной сферической капли радиуса R , чей центр смещен на величину e в направлении z (фиг. 7.15). В настоящем анализе внутренняя капля считается фиксированной в пространстве. Ниже показано, что это условие может быть ослаблено без последствий для получаемых выводов.

Зазор h между внутренней сферой и внешней жидкость/газ поверхностью раздела, в котором течет раствор ПАН, изменяется приблизительно как $h(\varphi) = \Delta R - e \cos \varphi$, где $\Delta R = R' - R \ll R$, а φ – угловое отклонение от оси z (фиг.7.15). Считая течение раствора ПАН в зазоре осесимметричным и безынерционным, в [Bazilevsky et al. (2007a)] из упрощенных для малого зазора уравнений Навье-Стокса получено распределение давления в зазоре вблизи конуса Тейлора, т.е. когда $\varphi \ll 1$

$$p = - \frac{3\eta Q}{2\pi(\Delta R)^3 (1 - e/\Delta R)^3} \ln \varphi \quad (7.2.1)$$

где η – вязкость раствора ПАН, Q – расход (идет целиком через зазор h), обеспечиваемый шприцевым насосом. Отметим, что Q отрицательно в выбранной системы координат ($Q = 2\pi R h v_\varphi$, $v_\varphi < 0$, v_φ – угловая компонента скорости в зазоре), и поэтому $p < 0$. Это означает, что поверхность внутренней капли вытягивается вниз (фиг. 7.15).

Подчеркнем, что сдвиговое напряжение трения $\tau_{r\varphi} = \eta(\partial v_\varphi / \partial \zeta)_{\zeta=0} \sim \eta Q / (R(\Delta R)^2)$ в зазоре много меньше давления $p \sim \eta Q / (\Delta R)^3$, т.е. $\tau_{r\varphi} / p \sim \Delta R / R \ll 1$. Здесь $\zeta = r - R$, r – радиальная сферическая координата относительно центра капли. Таким образом, действием сдвиговых напряжений трения можно пренебречь, и считать, что внутренняя капля подвергается только действию растягивающего эффекта отрицательного давления (вытяжка).

Согласно уравнению (7.2.1), растяжение поверхности внутренней капли становится очень сильным в окрестности конуса Тейлора, где $\varphi \ll 1$. Среднее давление на сегменте $0 < \varphi < \varphi_* \ll 1$ равно $P = -3\eta Q (\ln \varphi_* - 1) / [2\pi(\Delta R)^3 (1 - e/\Delta R)^3]$, где, например, для $\varphi_* = 1^\circ (= \pi/180)$, $(\ln \varphi_* - 1) = -5.05$.

Захваченная ПММА капля может деформироваться в ответ на вытягивающий эффект давления, но вязкоупругий отклик раствора ПММА препятствует такой деформации. Межфазное натяжение – другая сила, которая направлена против деформации капли. Однако в данном случае,

межфазное натяжение слишком мало (один и тот же растворитель на обеих сторонах границы раздела), чтобы оказать заметное влияние. В интенсивном элонгационном течении вблизи вершины конуса Тейлора (фиг. 7.11) вязкоупругий отклик внутренней жидкости должен быть преимущественно упругим и определяться балансом $G\Lambda^2 = -P$, где G – модуль упругости раствора ПММА, а Λ – степень растяжения жидкости у апекса капли ПММА. Последнее соотношение дает $\Lambda \sim [\eta(-Q)/(\Delta R)^3 G]^{1/2}$. Поэтому растворы ПММА с более низким G и растворы ПАН с большей вязкостью η , а также течение с большим Q , будут приводить к более легкому растяжению ПММА сердцевины и, следовательно, к более тонким композитным волокнам. Причем, G и η можно варьировать, изменяя молекулярный вес и концентрацию полимера в растворе. Вводя вязкоупругое время релаксации $\theta \sim \eta/G$, степень растяжения может быть представлена как $\Lambda \sim [(-Q)\theta/(\Delta R)^3]^{1/2}$. Полагая $Q \sim -1$ мл/час, $\theta \sim 0.1$ с, $\Delta R \sim 0.05$ мм, получим $\Lambda \sim 15$. Это указывает на высокую степень растяжения и реальную возможность втянуть раствор ПММА в струю раствора ПАН, что ведет к формированию композитной струи и последующему формированию композитного волокна.

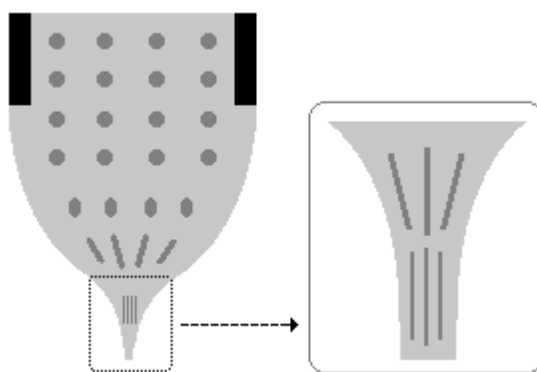
Общая сила, тянущая ПММА каплю вдоль оси z , равна $F_z \approx 3\eta(-Q)R^2\varphi_*^2/((\Delta R)^3(1-e/\Delta R)^3)$. Эта сила стремится вытолкнуть каплю вниз и в безынерционном приближении уравнивается только вязким трением. Для оценки силы вязкого трения воспользуемся формулой для силы сопротивления сферы радиуса R , медленно движущейся со скоростью U внутри другой соосной сферы, заполненной жидкостью [Лойцанский (1987)]

$$F = 8\pi\eta R^4 U / (\Delta R)^3, \quad (7.2.2)$$

где ΔR – зазор между сферами. Отметим, что величина этой силы приблизительно в $(R/\Delta R)^3$ раз больше силы сопротивления сферы движущейся в безграничной жидкости (формула Стокса). Беря в качестве U скорость центра масс ПММА капли относительно ПАН жидкости $U = de/dt$ и приравнявая (7.2.2) к F_z , получим $U \approx (-Q)\varphi_*^2/R^2$, что дает $U \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ мм/с.

Столь низкая скорость движения внутренней капли означает малость ее смещения в течение нескольких миллисекунд, имеющих в ее распоряжении до того как быть полностью «израсходованной». Это подтверждает первоначальное предположение об отсутствии движения внутренней капли в пределах внешней ПАН/ДМФА жидкости.

Возможности рассмотренной техники одиночного капилляра не ограничиваются показанной на фиг.7.11 конфигурацией эмульсии больших капель. В принципе, может быть получена эмульсия мелких ПММА/ДМФА капель в ПАН/ДМФА растворе (или другая пара полимеров в одном растворителе). Электроспиннинг такой эмульсии должен привести к образованию волокна, имеющего мультикомпонентную структуру, когда формируемые в элонгационном потоке внутри конуса Тейлора нити раствора ПММА выстраиваются вдоль ПАН матрицы (фиг. 7.16). Можно ожидать, что карбонизация таких волокон приведет к образованию многоканальных карбоновых микро/нанотрубок. Эта концепция подтверждена получением пористых углеродных нановолокон путем электроспиннинга смеси ПАН и ПММА в ДМФА [Peng et al. (2006)].



Фиг. 7.16. Электроспиннинг тонкой ПММА/ПАН/ДМФА эмульсии. Вставка показывает детали элонгационного течения в конусе Тейлора, которое приводит к образованию струи, содержащей большое количество сильно вытянутых ПММА/ДМФА капель (более темные вертикальные линии) в окружающей ПАН/ДМФА матрице

Наконец, полученные результаты позволяют предположить, что помимо коэлектроспиннинга возможен и коэлектроспреинг двух несмешивающихся жидкостей, вытекающих из одиночного сопла. Это может привести к формированию композитных капель, аналогичных тем, которые получаются при помощи электрораспыливания двух жидкостей из составных сопел [Loscertales *et al.* (2002)].

7.3. Течение жидкости и газа через пучки углеродных микро/нанотрубок

Многие современные приложения используют для подачи жидкости микроскопические каналы диаметром порядка 10–100 мкм. Такими приложениями являются: анализ ДНК и протеинов, разработка лекарств, технологии оптических дисплеев и настраиваемых оптоволоконных световодов, отвод тепла от электронных чипов и полупроводниковых лазеров, мониторинг опасных химических соединений в зонах общественного пользования (аэропорты), биотехнологические и судебно-медицинские экспертизы, хранение водорода в топливных элементах, биология и манипулирование клетками, технологии лаборатория-на-чипе (*lab on a chip*), разработка новых материалов в ограниченном пространстве, проточные реакторы. Все эти технологии основаны на принципах микро/нано течений жидкостей [Stone *et al.* (2004), Greiner *et al.* (2006), Huang *et al.* (2006), Phillip *et al.* (2006)].

Настоящая часть главы фокусируется на доставке жидкости через макроскопически длинные углеродные трубки, внутренний диаметр которых достаточно мал, чтобы задержать бактерии (включая наиболее маленькие, например, кишечную палочку), но в тоже время достаточен для пропуска растворенных ионов, солей и лекарств (конечная цель ультрафильтрации [Phillip *et al.* (2006)]). Эти трубки имеют диаметр порядка 1 мкм, т.е. они

значительно крупнее однослойных углеродных нанотрубок диаметром порядка 1 нм, привлекающих внимание при создании высокопроницаемых мембран [Sholl and Johnson (2006)]. В данной работе регулировка скорости подачи жидкости осуществляется числом трубок объединенных в пучок (высокие скорости достигаются большим количеством трубок, и наоборот). В принципе, общий диаметр такого пучка может быть уменьшен до 10 мкм и менее. Это делает его применимым для подачи/удаления различных жидких составов в/из одиночной большой клетки, или для непрерывной точной подачи нескольких несмешивающихся компонентов на лабораторию-на-чипе. Цель данной части работы – создать такой пучок и изучить гидродинамические особенности контролируемого течения в трубках пучка. Кроме этого, полученные гидродинамические данные затем используются для определения распределения внутреннего диаметра трубок по размерам, исходя из измеренной в эксперименте зависимости объемного расхода от приложенного перепада давления.

7.3.1. Пучки углеродных трубок

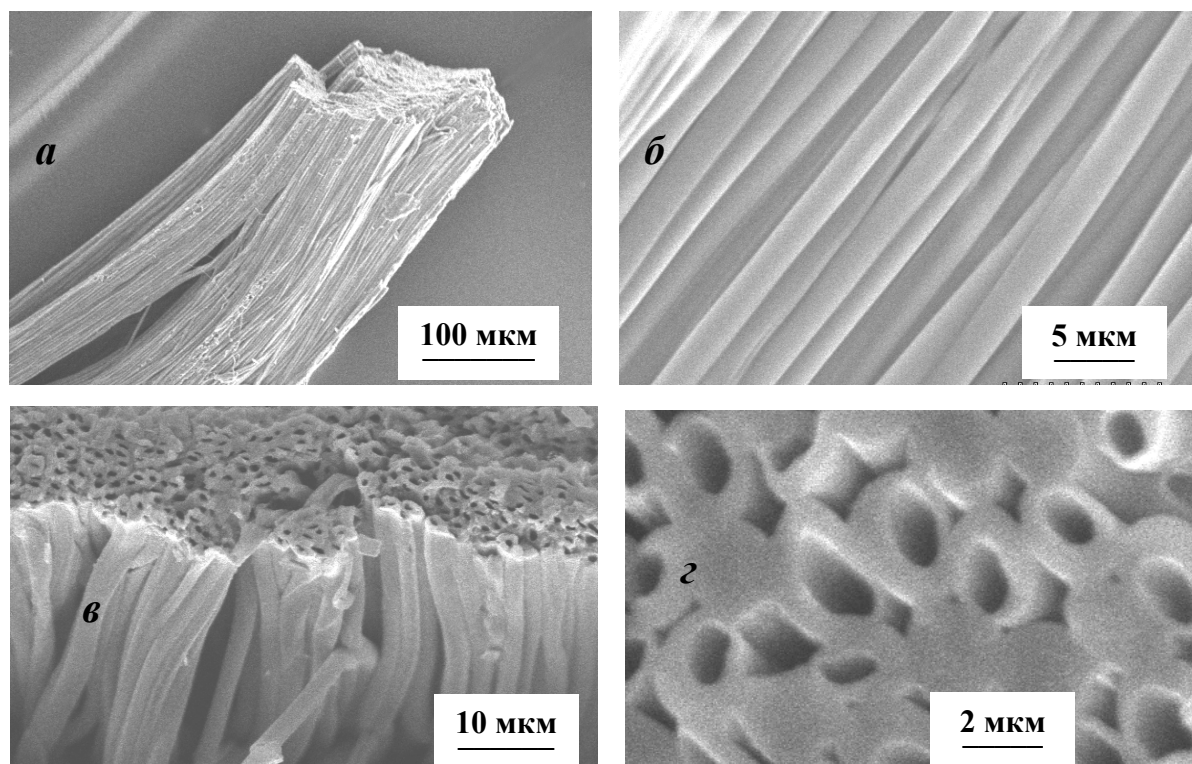
Карбоновые трубки производились с помощью несколько модифицированной методики, описанной в параграфе 7.1. Сначала, путем коэлектроспиннинга были получены композитные РММА/ПАН волокна. В качестве заземленного электрода служил вертикально расположенный заостренный вращающийся диск (фиг. 7.11), что позволяло получать одноосно ориентированные пучки из десятков тысяч композитных волокон. Затем эти пучки разрезались на куски длиной ~10–20 мм и подвергались высокотемпературной обработке в атмосфере азота (см. параграф 7.1). В результате нагрева РММА сердцевина полностью удалялась, а ПАН оболочка карбонизировалась. Получаемые углеродные трубки имели внутренний радиус в диапазоне 0.5–1.8 мкм и объединены в пучки, состоящие

из большого числа параллельных трубок. Типичный пучок показан на фиг. 7.17. Можно видеть, что стенки соседних трубок частично слиты вместе (фиг. 7.17, *з*). При электроспиннинге расстояние (120–140 мм) между составным соплом и вращающимся дисковым электродом выбрано с таким расчетом, чтобы волокно, наматываемое на край диска, оставалось еще частично влажным, т.е. чтобы не весь растворитель испарился. Слияние стенок соседних трубок частично устраняло зазоры между трубками и препятствовало появлению больших зазоров между ними. Эти зазоры имели размеры сравнимые с самими трубками (см. фиг. 7.17, *з*) и могли действовать как дополнительные каналы в пучке. Перед гидродинамическими экспериментами каждый пучок вставлялся в стеклянный капилляр и фиксировался эпоксидной смолой, которая смачивает карбоновые трубки и заполняет зазоры между ними, блокируя, таким образом, поток жидкости через зазоры.

Следует отметить, что не все волокна в пучке на фиг. 7.17, *з* полые, что связано либо с прерыванием коэлектроспиннинга [Reznik *et al.* (2006)], либо, что более вероятно, с деформацией концов трубок при их обрезке. Более того, не все карбоновые трубки, которые выглядят открытыми на фиг. 7.17, *з*, на самом деле открыты для пропуска потока на всей их длине, на что указывают обсуждаемые ниже результаты.

Изображение отдельного сечения трубок в пучке не может однозначно доказать, что они открыты от начала до конца. Поэтому такие изображения не могут быть использованы, для того чтобы дать информацию о количестве трубок, способных проводить поток на всей их длине. Трубка может быть заблокирована где угодно внутри, несмотря на открытые на вид вход и выход трубки. В таком случае, измерение расхода дает более надежный способ определения распределения пропускающих жидкость трубок по размерам (см. ниже раздел 7.3.4).

Полученные пучки макроскопически длинных трубок идеально подходят для микро/наноструйных систем, которые требуют широкого диапазона расходов жидкости и относительно простого монтажа и обращения. Если удастся осуществить контролируемое течение через такие трубки, то низкие расходы могут быть достигнуты путем использования пучков, состоящих только из нескольких открытых трубок. С другой стороны, высокие расходы реализуются увеличением количества активных (т.е. открытых для потока) трубок в пучке. Эта особенность подчеркивает масштабируемость данного подхода по расходу жидкости.



Фиг. 7.17. Типичные электронные изображения (SEM) пучка углеродных трубок, полученных методом коэлектроспиннинга: боковой вид пучка при малом (*a*) и большом (*б*) увеличении; малое (*в*) и большое (*г*) увеличение поперечного сечения на конце пучка; большой зазор, видимый вверху по середине *в*, – результат манипулирования с пучком. Несколько неполых волокон, видимых на *г*, могли быть результатом прерывания коэлектроспиннинга или обрезки еще некарбонизированного пучка. Конкретно для данного пучка, внутренний диаметр трубки, измеренный по изображениям, составляет 1.1 ± 0.3 мкм (среднее значение и стандартное отклонение)

Течение в трубках, вызванное внешним давлением, привлекательно тем, что оно не зависит от смачиваемости и электрокинетического (Зета)

потенциала, как в случае течений, возникающих в результате капиллярного впитывания или электрокинетических явлений. В качестве текущей среды могут быть использованы как газы, так и жидкости. На течения в микроскопических каналах, кроме сил давления и вязкости могут влиять и ряд других факторов [Harley et al.(1995)]. Оценим значимость этих факторов в рассматриваемом случае. Для газов, тип течения определяется величиной средней длины свободного пробега молекул l_m . Для воздуха при атмосферном давлении и комнатной температуре $l_m=60$ нм [Patterson (1956)]. Величина l_m обратно пропорциональна давлению и таким образом при 5атм $l_m=12$ нм. Режим течения в микроканалах характеризуется числом Кнудсена $Kn=l_m/(2a)$, где $2a$ – характерный размер сечения канала, например диаметр. Беря в качестве оценки $2a=1-3$ мкм, и используя ранее указанную величину l_m , можно найти $Kn=0.004-0.06$. Проскальзывание на стенке канала существенно в интервале $Kn>0.1$ [Lauga et al. (2007)]. Следовательно, течение газа в рассматриваемых трубках должно происходить в непрерывном (не разреженном) режиме. Это, очевидно, справедливо и для жидкостей, которые имеют много меньшее значение l_m . Для характеристики течений в микроканалах с проскальзыванием также вводится длина проскальзывания λ , которая для случая диффузионных столкновений молекул газа со стенками канала равна $\lambda=2l_m/3$ [Lauga et al. (2007)]. Из-за проскальзывания объемный расход увеличивается на множитель $\psi=(1+4\lambda/a)=(1+8l_m/3a)$ [Lauga et al. (2007)]. В нашем случае, для $l_m=12-60$ нм и $a=0.5-1.8$ мкм, объемный расход газа через трубку мог бы возрасти в результате проскальзывания в $\psi=1.018-1.32$ раза. Нижнее значение ψ соответствует наибольшим каналам, в то время как верхнее – самым маленьким из них. В случае пучка, состоящего из каналов различных диаметров, и выхода газа в воду, газ будет двигаться преимущественно через большие каналы. Поверхностное натяжение воды делает течение в самых маленьких каналах еще менее значительным (см. детальное обсуждение ниже). Поэтому отклонение от течения без проскальзывания (если таковое имеет место) вряд ли превысит несколько

процентов. Кроме этого, внутри каналов давление выше и соответственно l_m а, следовательно, ψ ниже по сравнению с их значениями на выходе. Все вышеперечисленное делает отклонения от течения без проскальзывания мало вероятными в исследуемом случае.

Как показывают измерения, для обсуждаемых ниже экспериментов характерная скорость течения в канале имеет порядок $v_g=10^{-1}$ м/с для газа и $v_f=10^{-3}$ м/с для воды. Значения числа Маха имеют порядок 10^{-4} и 10^{-6} для газа и воды, соответственно. При таких малых числах Маха любые связанные со сжимаемостью (в газодинамическом смысле) эффекты пренебрежимо малы. С другой стороны, плотность газа может изменяться с падением давления вдоль канала и поэтому газ может испытывать определенное ускорение. Стационарные уравнения движения показывают, что этот эффект порядка $\rho_g v_g^2 / \Delta p$ относительно вытесняющего давления Δp , где ρ_g – плотность газа (переменная вдоль трубки). Беря значение плотности воздуха при комнатной температуре в диапазоне $\Delta p=1-4$ атм и $v_g=10^{-1}$ м/с, получаем $\rho_g v_g^2 / \Delta p \sim 10^{-7}$. Таким образом, ускорением газа из-за изменения плотности вдоль канала можно смело пренебречь.

Входная длина установления профиля скорости в каналах с ламинарным течением имеет порядок $0.1a \times Re$ [Prandtl and Tietjens (1957)]. Числа Рейнольдса в рассматриваемом случае имеют порядок 10^{-2} и 10^{-3} (ламинарный режим) для газа и жидкости, соответственно. Таким образом, входная длина оказывается много меньше 1 мкм и незначительна по сравнению с длиной канала (~ 10 мм). Поэтому течение в рассматриваемых каналах можно считать полностью развитым.

Фигура 7.17, *г* показывает, что некоторые каналы могут иметь эллиптические, а не круговые поперечные сечения. Заметим, что это может быть связано и с тем, что образец на фиг. 7.17, *г* был разрезан не перпендикулярно по отношению к оси трубки, что визуально увеличивает эллиптичность. Если ϵ есть отношение главных осей эллиптического поперечного сечения, то можно показать [Лойцанский (1987)], что при

одинаковом перепаде давления объемный расход через канал эллиптического сечения отличается от расхода через канал круговой формы эквивалентной площади сечения на коэффициент $2/(r+r^{-1})$. Коэффициент равен 0.995 для $r=1.1$, и 0.967 для $r=1.3$. Поэтому в рассматриваемом случае отклонения от круглой формы сечения оказывают незначительное влияние на измеряемые объемные расходы.

Вышеприведенные оценки показывают, что для определения объемного расхода в каналах интересующего масштаба ($a=0.5\text{--}1.8$ мкм) при стационарных условиях следует использовать закон Пуазейля

$$Q = \frac{\pi a^4}{8\eta} \left| \frac{dp}{dx} \right| N \quad (7.3.1)$$

Здесь Q – суммарный объемный расход через N идентичных параллельных углеродных трубок радиусом a , η – вязкость жидкости, x – координата, отсчитываемая вдоль длины канала. В случае несжимаемой жидкости объемный расход постоянен вдоль канала (так как массовый расход $Q_m = \rho Q$ остается постоянным) и поэтому постоянен и локальный градиент давления $|dp/dx| = \Delta p/L$, где $\Delta p = p_i - p_e$ – перепад давления (разность между давлениями на входе и выходе) приложенный к пучку длиной L .

При течении газа (т.е. сжимаемой среды) вдоль канала постоянен только массовый расход Q_m . Для изотермического течения идеального газа через пучок из N трубок из (7.3.1) следует

$$Q_m = \rho(p)Q = \frac{\pi a^4}{16\eta R_g T} \frac{dp^2}{dx} N \quad (7.3.2)$$

где R_g – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

В стационарном и изотермическом случае для газа постоянная массовая скорость Q_m обеспечивает постоянство dp^2/dx вдоль канала, а распределение давления вдоль x дается $p(x) = [p_i^2 + (p_e^2 - p_i^2)x/L]^{1/2}$, вместо $p(x) = p_i + (p_e - p_i)x/L$ для несжимаемого случая. При $x=L$ получаем $|dp/dx|_{x=L} = 0.5(1 + p_i/p_e)\Delta p/L$, которое показывает что отклонение $p(x)$ от линейности незначительно, когда $p_i \sim p_e$. В таком случае $|dp/dx|_{x=L} \approx \Delta p/L$.

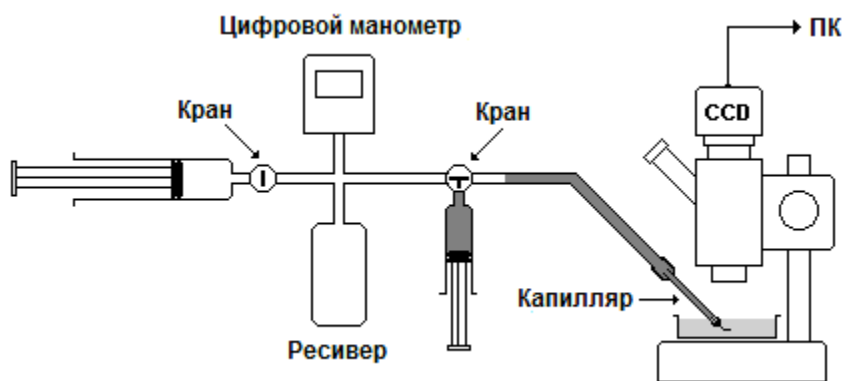
Таким образом, для изотермического течения газа через рассматриваемые пучки трубок при $p_i \sim p_e$ ($p_e=1\text{ атм}$) объемная скорость Q может быть достаточно точно оценена через уравнение (7.3.1), используя приближение $|dp/dx| \approx \Delta p/L$. Эта оценка становится прогрессивно менее точной, если отношение p_i к p_e увеличивается. Поэтому, в случаях аналогичных [Harley et al. (1995)], где давление газа больше 21 атм, линеаризация такого рода невозможна.

Подчеркнем, что уравнения (7.3.1) и (7.3.2) справедливы только для пучков идентичных каналов (предполагается, что каждый из них открыт от начала до конца). Используем эти соотношения для предварительных оценок. Полагая радиус сечения пучка $R=100$ мкм (фиг.7.17, а) и используя величину радиуса трубки $a=0.5$ мкм, получаем число углеродных трубок в пучке $N \sim (R/a)^2 = 40000$. Для жидкости н-декан ($\eta=0.907 \times 10^{-3}$ Па·с, плотность $\rho_f=730$ кг/м³ при 20°C) и приложенного на длине $L=10$ мм перепада давления $\Delta p=3$ атм, получаемая из уравнения (7.3.1) объемная скорость равна $Q=32$ нл/с (2.24×10^{-8} кг/с). Эта величина расхода получена в предположении, что все 40000 трубок в пучке открыты (т.е. пропускают жидкость). Полученное значение значительно больше расходов ~ 0.25 нл/с, реализуемых в некоторых микроструйных приборах [Huang et al.(2006b)]. Следовательно, даже если 99% рассматриваемых трубок оказались бы заблокированными, то прибор, использующий показанный на фиг. 7.17 пучок (~ 40000 трубок), будет еще способен доставлять жидкость со скоростью достаточной для многих практических приложений.

7.3.2. Эксперимент

Схема экспериментальной установки показана на фиг. 7.18. Типичный пучок карбоновых трубок имел длину около 10 мм и диаметр 200 мкм. Пучок вставлялся в кончик стеклянного капилляра (внешний диаметр 1 мм, внутренний 0.58 мм) и фиксировался там эпоксидным компаундом (фиг.

7.19). Эпоксидная смола помещалась таким образом, чтобы она не контактировала с входами и выходами трубок в пучке, но проникала в зазоры между трубками. Таким образом, отверстие капилляра надежно герметизировано, и жидкость могла выходить только через пучок трубок.



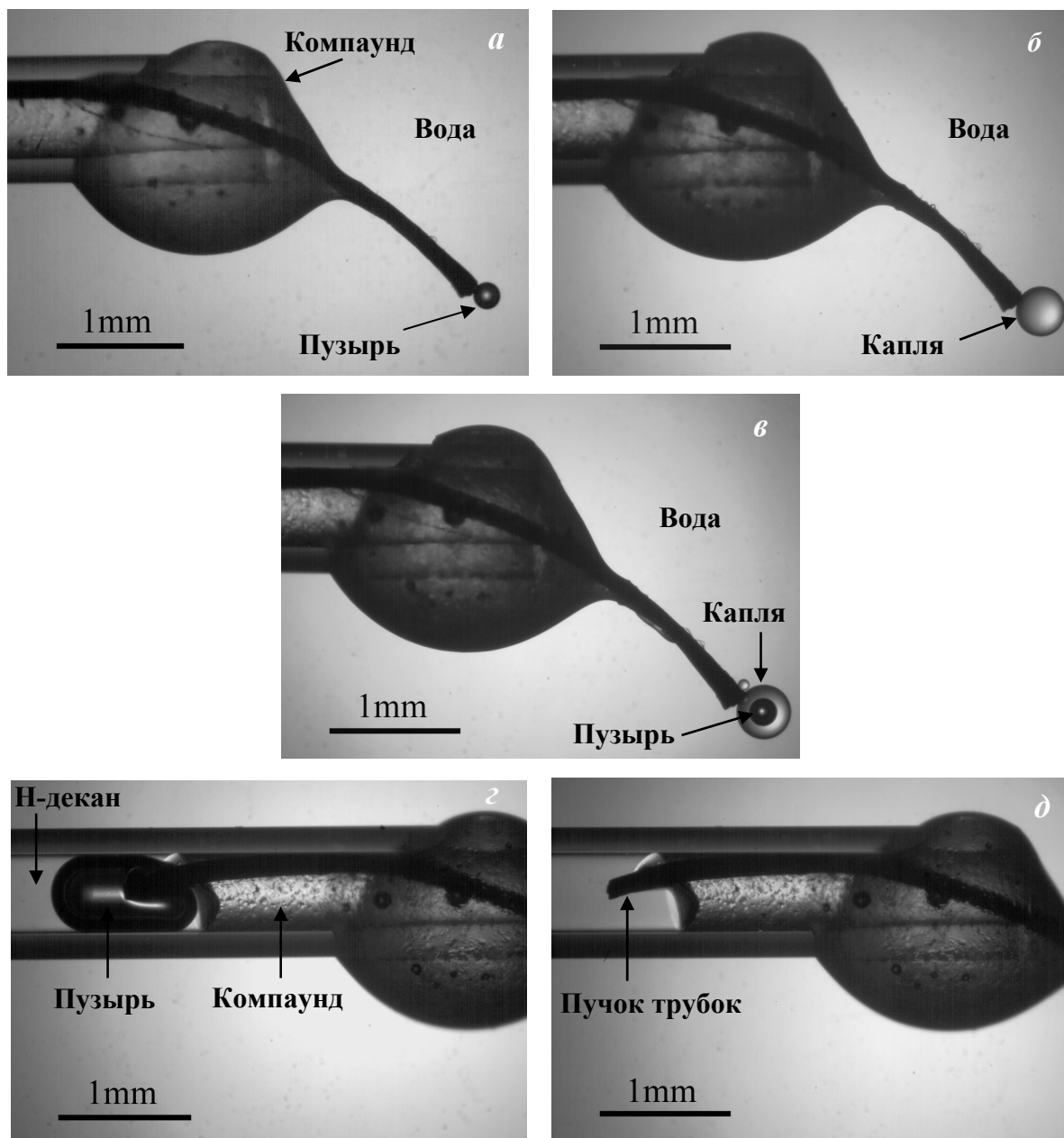
Фиг. 7.18. Схема экспериментальной установки

Система подачи жидкости состояла из двух медицинских пластмассовых шприцев объемом 10 и 1 мл, цифрового манометра, двух краников и 7-мл пластмассового сосуда. Этот сосуд использовался в качестве ресивера, чтобы плавно регулировать давление воздуха и поддерживать его на постоянном уровне в ходе эксперимента. После накачки воздушного ресивера с помощью 10-мл шприца (слева на фиг. 7.18), однонаправленный кран закрывался. Чтобы достичь более высокого давления, шаги накачки повторялись несколько раз. Накаченный воздухом ресивер поддерживал практически постоянное напорное давление в течение продолжительных тестов, когда воздух вытекал в стеклянный капилляр и затем в пучок карбоновых трубок. Второй шприц (вертикальный на фиг. 7.18) подсоединен непосредственно к трехходовому крану и использовался только в экспериментах с жидкостью для начального заполнения силиконовой трубки, ведущей к стеклянному капилляру. Потери давления при движении жидкости в подводящих трубках пренебрежимо малы по сравнению с потерями давления на исследуемом пучке и поэтому не учитывались. Эта простая напорная система позволяла

создавать на входе в пучок давление (избыточное по отношению к атмосферному) вплоть до 4–5 атм.

Чтобы визуализировать выход газа (воздух) или жидкости (н-декан) из пучка, кончик стеклянного капилляра погружался в плоскую кювету с водой и наблюдался в микроскоп (фиг. 7.18). Когда из кончика пучка выходит воздух, видны пузыри (фиг. 7.19, *а*). В случае выхода н-декана, который не смешивается с водой, на кончике пучка отчетливо видна растущая капля н-декана (фиг. 7.19, *б*). При выходе н-декана встречалась ситуация, когда капля н-декана содержала внутри себя пузырек газа (фиг. 7.19, *в*). Этот газ захвачен из большого пузыря запертого в стеклянном капилляре в области, где заканчивается эпоксидная пробка (фиг. 7.19, *г*); большой пузырь, в конце концов, истощался (фиг. 7.19, *д*). Таким образом, во всех случаях можно визуализировать и записывать на видео процесс выходы газа или жидкости из пучка углеродных трубок.

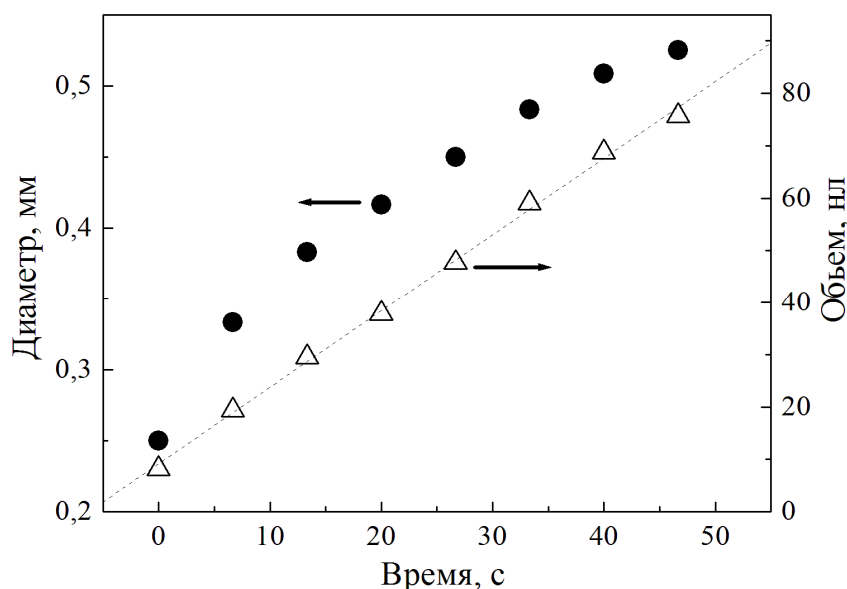
Последовательное появление отдельных пузырей или капель на кончике пучка указывало на то, что газ или жидкость вытекает из индивидуальных трубок, образуя один макроскопический объект – фиг. 7.19. В случае течения газа, маленькие пузырьки были иногда видны и на внешней поверхности вдоль пучка. Однако, такие пузырьки при давлении $\Delta p < 2$ атм росли медленно, не оказывая заметного влияния на измеряемую объемную скорость выхода газа. Но как показано ниже, и при более высоких давлениях эти пузырьки не влияют на точность измерения расхода. Следует также отметить, что попытки наблюдать каплю н-декана, формирующуюся на кончике пучка трубок в воздухе (без погружения в воду), оказались безуспешными. Это указывает на то, что объемные скорости выхода жидкости порядка или менее скорости ее испарения.



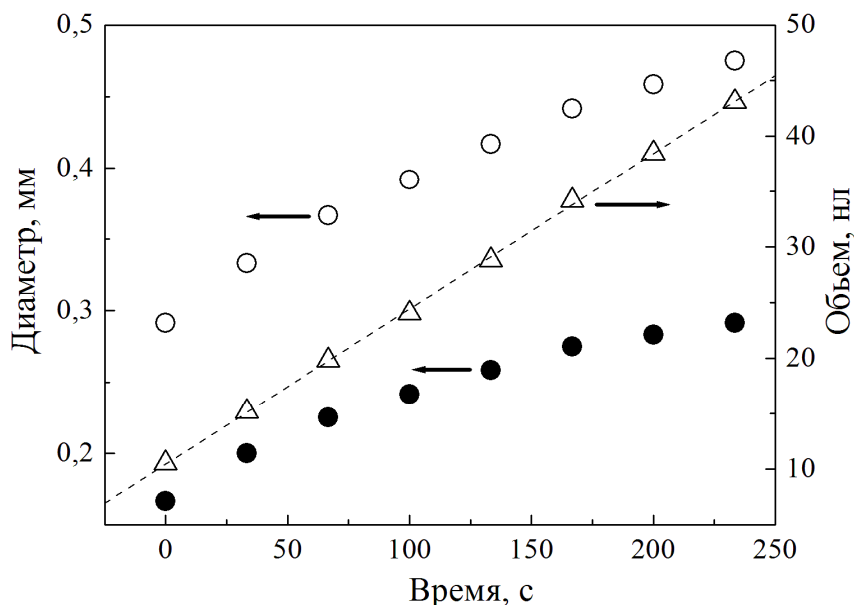
Фиг. 7.19. *а* – воздушный пузырь, растущий на кончике погруженного в кювету с водой пучка карбоновых трубок (фиг. 7.13); эпоксидный компаунд фиксирует пучок на конце стеклянного капилляра. *б* – растущая капля *н*-декана в кювете с водой. *в* – растущая капля *н*-декана с газовым пузырьком внутри нее. *г* – газовый пузырь, запертый в стеклянном капилляре у эпоксидной пробки. *д* – этот кадр получен, после того, как показанный на *г* газовый пузырь был полностью «израсходован»

Процесс выхода жидкости или газа из пучка наблюдался и записывался при комнатной температуре (20–21°C) с помощью стереомикроскопа (10–40×, Edmund Scientific), оснащенного видеокамерой. Записанные изображения обрабатывались, чтобы найти зависимость диаметра капли D_1 или газового пузыря D_2 от времени (фиг. 7.20, 7.21). Для определения

объемного расхода Q (выходное значение при течении воздуха; для жидкости $Q=\text{const}$ вдоль пучка) строились зависимости объемов $\pi D_2^3/6$ или $\pi D_1^3/6$, или $\pi(D_1^3-D_2^3)/6$ от времени. Наклон линейной аппроксимации этих зависимостей давал величину расхода. Типичный результат таких измерений представлен на фиг. 7.20 и показывает эволюцию объема и диаметра воздушного пузыря, формируемого на выходе из пучка при вытесняющем давлении $\Delta p = p_t - p_e = 0.85$ атм. Видно, что объем пузыря увеличивается линейно во времени, что указывает на постоянство скорости выхода воздуха. Так как измеряемые диаметры пузырей больше 0.2 мм, то избыточное капиллярное давление внутри пузырей ($\sim 4\alpha/D$) мало (менее 0.01 атм для $\alpha=0.072$ Н/м) по сравнению с прикладываемым давлением Δp . Глубина погружения пучка в воду не превышала 5 мм, и соответствующий гидростатический напор менее 0.001 атм. Поэтому, избыточное давление в пузыре не принималось во внимание и для построения графиков $Q(\Delta p)$ использовался измеряемый цифровым манометром перепад давления Δp (точность измерения $\sim 0.5\%$).



Фиг. 7.20. Диаметр воздушного пузыря D_2 (сплошные кружки) и его объем $\pi D_2^3/6$ (треугольники) в зависимости от времени. Экспериментальные данные показаны символами. Прямая линия – линейная аппроксимация объема пузыря. Ее наклон определяет объемный расход газа на выходе ($Q=1.46$ нл/с, $Q_m=1.77 \times 10^{-12}$ кг/с=const). Прикладываемый перепад давления $\Delta p=0.85$ атм



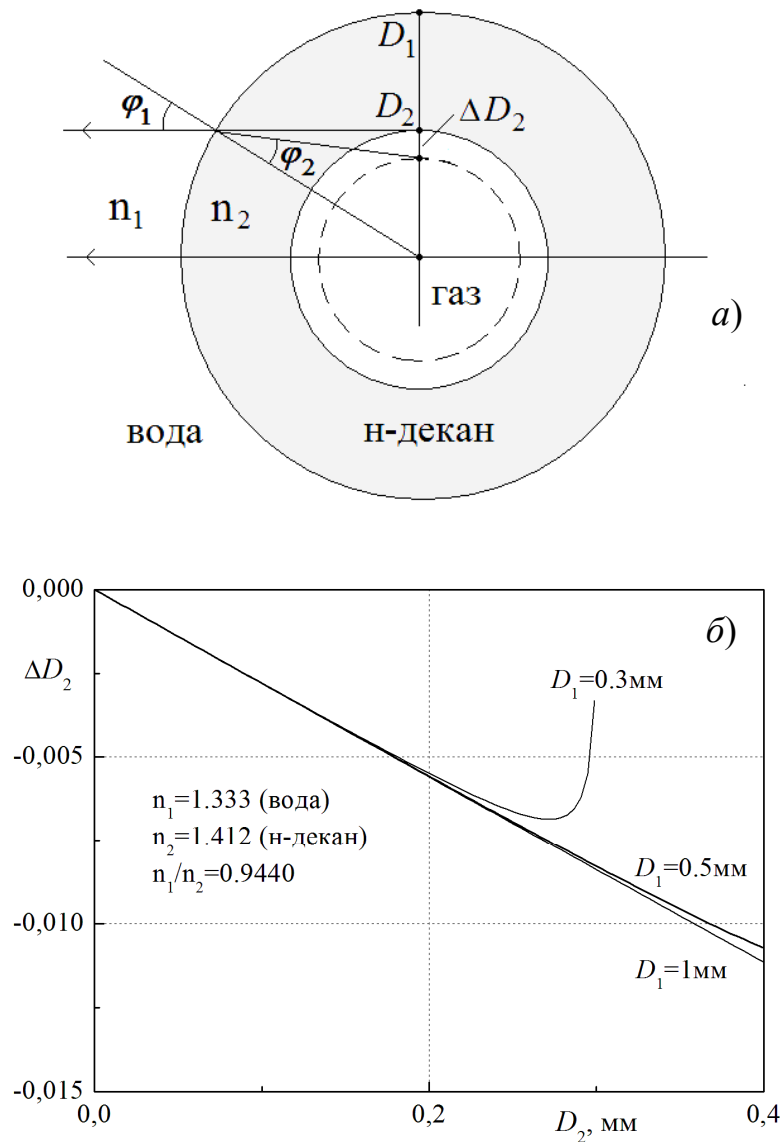
Фиг. 7.21. Внешний диаметр D_1 капли н-декана (открытые кружки) в зависимости от времени для ситуации, показанной на фиг. 7.18, в. Диаметр D_2 внутреннего газового пузыря (фиг. 7.18, в) показан сплошными символами. Соответствующий объем н-декана $\pi(D_1^3 - D_2^3)/6$ показан открытыми треугольниками. Прямая линия – линейная аппроксимация объема н-декана от времени. Ее наклон характеризует объемную скорость н-декана, а именно $Q=0.14$ нл/с ($Q_m=1.02 \times 10^{-10}$ кг/с). Перепад давления в данном случае равен $\Delta p=1.53$ атм

При измерении диаметра газового пузыря D_2 внутри капли н-декана (фиг. 7.19, в) возникают оптические искажения в результате преломления света на сферической поверхности капли. Эти искажения приводят к уменьшению видимого диаметра пузыря. Величину этого уменьшения ΔD_2 легко получить, рассматривая ход лучей в капле (фиг. 7.22, а) и используя закон преломления света $\sin \phi_1 / \sin \phi_2 = n_2 / n_1$ ($n_1=1.333$ и $n_2=1.412$ – коэффициенты преломления воды и н-декана, соответственно)

$$\Delta D_2 = 0.5(D_1^2 - D_2^2)^{0.5} \tan \left[\arcsin\left(\frac{n_1}{n_2} \frac{D_2}{D_1}\right) - \arcsin\left(\frac{D_2}{D_1}\right) \right]$$

Результат вычислений, приведенный на фиг. 7.22, б, показывает, что для параметров рассматриваемого эксперимента относительная величина кажущегося уменьшения диаметра ($\Delta D_2/D_2$) практически не зависит от диаметра капли н-декана (D_1) и составляет $\cong 2.7\%$ (для объема пузыря –

8.1%). Данная поправка на преломление света принималась во внимание при определении диаметра газового пузыря внутри капли н-декана.



Фиг.7.22. К вычислению оптического уменьшения диаметра газового пузыря внутри сферической капли (а) и результат вычислений (б)

7.3.3. Результаты и анализ

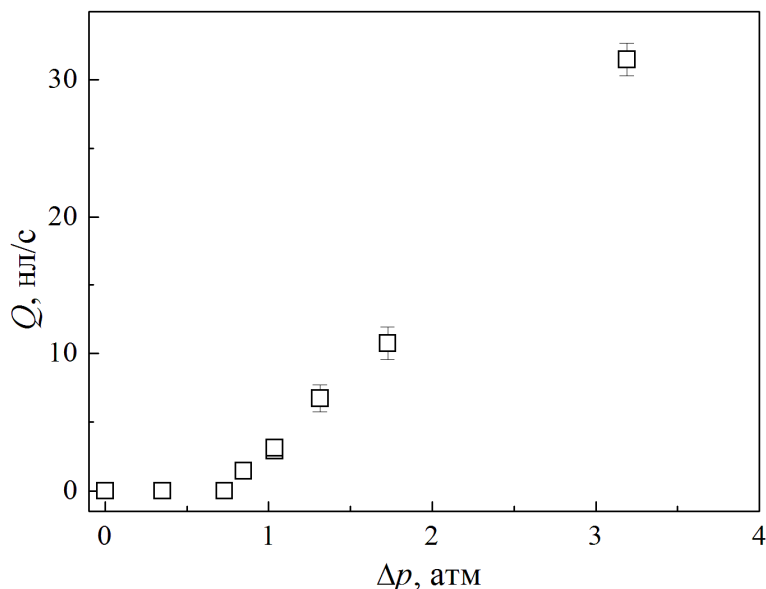
Повторяя эксперимент по выходу воздуха (фиг. 7.20) при различных значениях Δp , прикладываемых к одному и тому же пучку, получена зависимость $Q(\Delta p)$ – фиг. 7.23. Течение начиналось при пороговом давлении несколько выше $\Delta p^* = 0.8$ атм, которому согласно методу первого пузырька

(bubble point method) [Washburn (1921), Mulder (1996)] соответствует открытие трубок с капиллярным радиусом $a=2\alpha/\Delta p^*=1.8$ мкм (для воды $\alpha=0.072$ Н/м). Эта оценка радиуса является верхней границей данной величины и основывается на предположении, что открытие канала происходит, когда граница раздела газ/жидкость формирует полусферу радиусом равным внутреннему радиусу индивидуальной трубки. Отметим, что оценка применима как для ситуации полного смачивания (контактный угол $\theta=0^\circ$; полусфера первоначально формируется на входе в пучок, после того как вода уже проникла в трубку) так и для несмачиваемого случая ($\theta=180^\circ$; полусфера формируется на выходном конце пучка, когда окружающая вода препятствует выходу газа из трубки).

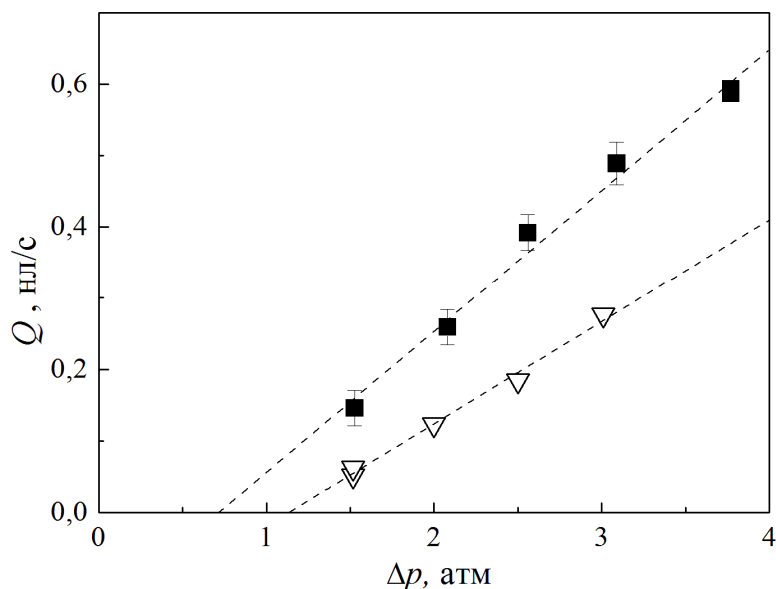
На фиг. 7.23 при давлениях $\Delta p > 0.8$ атм расход газа возрастает почти линейно вплоть до 3.19 атм. Первый признак отклонения от линейного поведения виден при давлении около 3 атм. Ожидаемое изменение давления газа $p(x)=[p_i^2 + (p_e^2 - p_i^2)x/L]^{1/2}$ указывает на нелинейное поведение при высоких величинах Δp . Но отклонение, видимое на фиг. 7.23 при $\Delta p \approx 3$ атм, не столь сильно. Это связано с недооценкой (занижением) измеренной величины Q при высоких давлениях из-за присутствия небольших вторичных пузырьков вдоль внешней поверхности пучка и невозможности определить вклад этих пузырьков в измеряемый расход. Хотя вклад таких «утечек» в измеряемый Q не поддавался количественному измерению, отметим, что заниженное значение расхода при 3 атм все же выше линейного тренда, наблюдаемого при низких давлениях.

Результаты для течения н-декана через тот же пучок трубок представлены на фиг. 7.24. Как и в случае течения воздуха (фиг. 7.23) имеет место порог начала течения $\Delta p^*=0.7$ атм, которому соответствует открытие трубок с капиллярным радиусом $a=2\alpha/\Delta p^*=1.5$ мкм (для границы раздела н-декан /вода $\alpha=0.053$ Н/м [Goebel and Lunkenheimer (1997)]). Выше этого порога наблюдается линейная зависимость Q от Δp . Можно видеть, что для

одного и того же пучка трубок, при одних и тех же приложенных давлениях, расход н-декана (фиг. 7.24) много ниже расхода воздуха (фиг. 7.23). Это объясняется тем, что н-декан, как жидкость, является много более вязкой средой, нежели воздух ($\eta=0.907 \times 10^{-3}$ Па·с для н-декана против $\eta=1.8 \times 10^{-5}$ Па·с для воздуха).



Фиг. 7.23. Измеренные объемные расходы воздуха на выходе из пучка карбоновых трубок в зависимости от перепада давления Δp



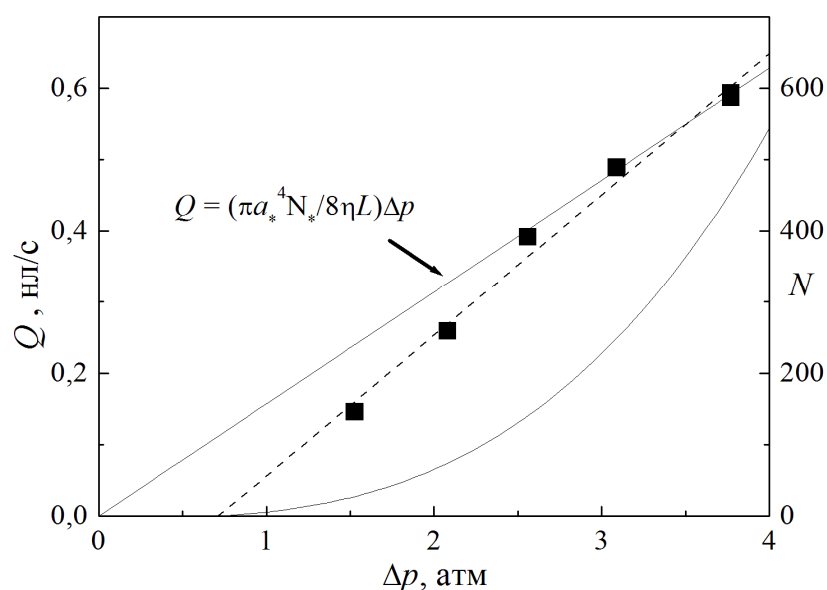
Фиг. 7.24. Зависимость расхода н-декана от давления для пучка трубок, использованного в экспериментах с воздухом (фиг. 7.23). Треугольники соответствуют случаю, когда в стеклянном капилляре у входа в пучок был газовый пузырь (фиг. 7.19, в–г). Прямоугольники соответствуют ситуации, когда газовый пузырь уже был израсходован (исчез) – фиг. 7.19, б–д

Как видно из фиг. 7.19, *з*, газ может быть захвачен (удерживаться) в стеклянном капилляре, заполненном *n*-деканом. В результате, этот газ увлекается в пучок трубок, уменьшая, таким образом, расход *n*-декана при данном перепаде давления. Это случай показан на фиг. 7.24 треугольными символами. Такое совместное течение жидкости и газа не принадлежит области применимости уравнения (7.3.1), так же как и родственных ему уравнений, представленных ниже. Присутствие воздуха вместе с текущей в канале жидкостью может оказывать различное влияние на ее расход: (1) Q может уменьшаться просто потому, что часть сечения канала занята газом; (2) Q может увеличиваться, потому что слой газа обеспечивает смазку и таким образом эффективное скольжение текущей жидкости; (3) Q может уменьшаться, если присутствуют изолированные пузырьки, и они приводят к дополнительным потерям давления, связанных с движением контактных линий. Все эти ситуации выходят за рамки настоящей работы. Для выяснения реальных механизмов, лежащих в основе таких случаев, необходима значительно более детальная информация о распределении газа и жидкости в трубках, а также более сложная теоретическая база. Это может быть предметом дальнейшего исследования.

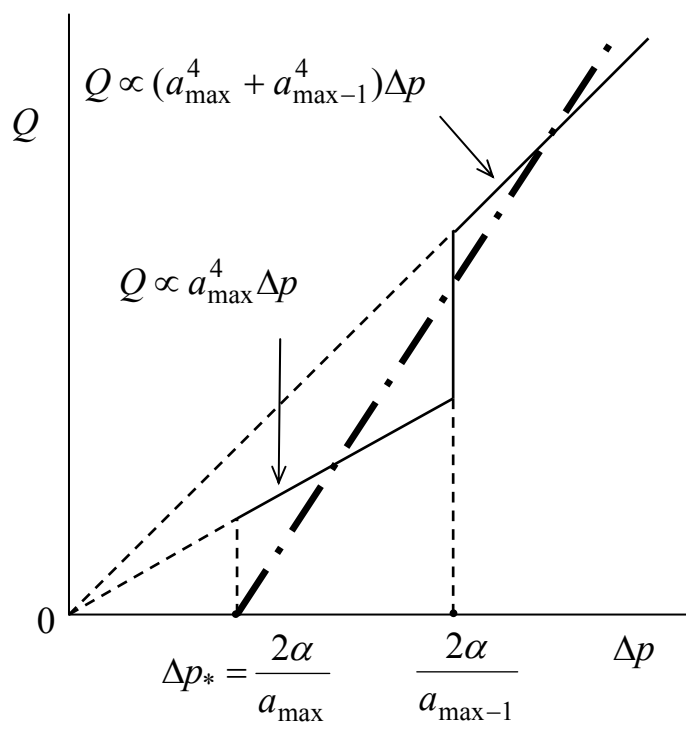
Газ из запертого в стеклянном капилляре пузыря (фиг. 7.19, *в–г*) в конце концов, полностью расходуется, и чистый *n*-декан течет через пучок трубок (фиг. 7.19, *б–д*). В последнем случае расход *n*-декана выше при всех давлениях (фиг. 7.24). В обоих показанных на фиг. 7.24 случаях расход Q остается пропорциональным Δp . Порог начала течения *n*-декана составляет $\Delta p^* \sim 0.7$ атм, что немного ниже порога течения воздуха (фиг. 7.23). Для *n*-декана, выходящего в воду, этого следовало ожидать, так как $\Delta p^* = 2\alpha/a$, а для границы раздела *n*-декан/вода $\alpha = 0.053$ Н/м, в сравнении с 0.072 Н/м для границы воздух/вода. В дальнейшем обсуждении и анализе будет рассмотрен только случай течения чистого *n*-декана.

Для несжимаемой жидкости $|dp/dx|=\Delta p/L$. Для постоянных величин N , a , L , η из (7.3.1) следует, что расход Q должен расти линейно с Δp , как показано на фиг. 7.25 сплошной прямой линией, проходящей через начало координат. Но представленные на фиг. 7.24, 7.25 экспериментальные данные для $Q(\Delta p)$ указывают на зависимость вида $Q \propto (\Delta p - \Delta p_*)$, что свидетельствует о «памяти» в отношении давления открытия Δp_* . Этот, противоречащий здравому смыслу результат, можно понять (см. фиг. 7.26) путем дискретизации процесса открытия трубок. Первоначально, когда $\Delta p < \Delta p_*$, давление не может преодолеть капиллярное давление в трубке наибольшего радиуса (или зазора), и поэтому течение не может начаться даже в самой большой трубке в пучке. Однако, поскольку Δp растет, то, в конце концов, оно достигает величины порога открытия Δp_* и наибольшая трубка (радиусом $a_{\max}$) открывается для течения. В этот момент $\Delta p = \Delta p_* = 2\alpha/a_{\max}$. Когда Δp растет дальше от Δp_* , расход должен изменяться как $Q \propto a_{\max}^4 \Delta p$ (см. фиг. 7.26) до тех пор, пока давление станет достаточным, чтобы открыть вторую наибольшую трубку (радиусом $a_{\max-1}$). Затем, так как Δp продолжает увеличиваться по отношению к $2\alpha/a_{\max-1}$, расход изменяется как $Q \propto (a_{\max}^4 + a_{\max-1}^4) \Delta p$ до тех пор, пока еще одна трубка не откроется. При дальнейшем росте Δp этот цикл повторяется, постепенно открывая все более узкие трубки для течения. При такой интерпретации, между последовательными открытиями трубок $Q \propto \Delta p$ в соответствии с законом Пуазейля для жидкостей. Если распределение радиусов трубок не дискретно, а непрерывно, тогда видимые на фиг. 7.26 дискретные шаги изменений не могут быть разрешены экспериментально. Вместо этого, эксперимент фиксирует общий тренд, обозначенный толстой штрихпунктирной линией на рисунке. Эта линия пересекает ось абсцисс при Δp_* и показывает суммарное изменение $Q(\Delta p)$, которое, казалось бы, не согласуется с законом Пуазейля для несжимаемых жидкостей. Важно подчеркнуть, что это разногласие является только видимым, так как интерпретация, данная на фиг. 7.26, сама основана на

законе Пуазейля. Представленный выше механизм дает имеющее физический смысл объяснение измеренной зависимости $Q(\Delta p)$ для жидкостей (фиг. 7.24, 7.25). Как обсуждалось ранее, для газа, текущего через трубки, когда $p_i/p_e \sim 1$, т.е. Δp мало, $p(x)$ может быть аппроксимировано линейной зависимостью и поэтому $Q \propto \Delta p$ (т.е. эффекты сжимаемости газа незначительны в этом режиме). Так как величины Δp близкие к Δp^* удовлетворяют этому условию, то изображенный на фиг. 7.26 механизм применим и для газов тоже.



Фиг. 7.25. Измеренный расход н-декана (соответствует прямоугольникам на фиг. 7.24) и рассчитанное с помощью (7.3.7) число открытых каналов N от давления Δp . Верхняя сплошная прямая – ожидаемая зависимость $Q(\Delta p)$ для пучка из N^* одинаковых трубчатых каналов $a=a_*$, каждый из которых пропускает одно и тоже количество жидкости. Пунктирная прямая – линейная аппроксимация $Q[\text{мл/с}] = 0.2(\Delta p - 0.7)[\text{атм}]$ ненулевых значений Q



Фиг. 7.26. Изменение расхода при росте давления между первыми двумя событиями открытия трубок для течения. Течение начинается при капиллярном давлении Δp_* , соответствующем открытию трубки наибольшего радиуса $a_{\max}$ в пучке. Второй наибольший радиус равен $a_{\max-1}$ (давление открытия $2\alpha/a_{\max-1}$). Отметим, что в то время как закон Пуазейля для несжимаемых жидкостей применим между двумя последовательными открытиями трубок, где $Q \propto \Delta p$, наблюдаемый в эксперименте общий тренд $Q(\Delta p)$ (штрихпунктирная линия) не согласуется с этим законом

Расход н-декана (фиг. 7.24) через пучки углеродных трубок составляет около 2% от величин, оцененных из закона Пуазейля в предположении, что все каналы вносят вклад в течение, т.е. остаются полыми вдоль всей их длины, и нет никаких локальных сужений, которые могли бы быть блокированными капиллярными силами в данном диапазоне давлений. Это означает, что в исследуемых пучках, одним концом погруженных в воду, течение происходит лишь в нескольких каналах. Некоторые каналы могли быть заблокированы при их производстве или подготовке для экспериментов. Поэтому ниже представлен метод вычисления функции распределения открытых каналов по размерам

7.3.4. Распределение трубок по размерам

В данном случае, как и во многих ультрафильтрационных мембранах, характеристика распределения каналов по размерам в пучке с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) не может быть осуществлена, так как много трубок могут быть заблокированы в промежутке между входом и выходом. Просвечивающий электронный микроскоп (TEM) тоже не может быть применен, так как пучок трубок слишком велик для прохождения электронов. В таком случае могут быть использованы только косвенные методы характеристики [Mulder (1996)], а именно, адсорбции-десорбции газа, термопорометрии, и др. Большинство из этих методов довольно сложны, требуют привлечения различных химических соединений и не могут быть применены для характеристики пучков карбоновых трубок, использованных в данной работе. Поэтому, ниже формулируется новый (насколько известно) метод для восстановления распределения открытых каналов по размерам, исходя из измеренной зависимости Q от Δp . Затем этот метод используется для интерпретации результатов измерений.

В общем случае, когда распределение диаметров открытых трубок непрерывно, обозначим функцию распределения каналов по размерам как $f(a)$. Число трубок в интервале радиусов $(a, a+da)$ есть $f(a)da$, поэтому общее

число каналов радиусом от $a_{\min}$ до $a_{\max}$ равно $\int_{a_{\min}}^{a_{\max}} f(a)da$. Суммарное число

трубчатых каналов, открытых при приложенном давлении Δp , есть

$N = \int_{2\alpha/\Delta p}^{\infty} f(a)da$; величина $2\alpha/\Delta p$ обозначает наименьший радиус канала,

открытого при данном давлении. Тогда, закон Пуазейля (7.3.1) для течения несжимаемой жидкости вдоль пучка трубок дает

$$Q = \frac{\pi \Delta p}{8 \eta L} \int_{2\alpha/\Delta p}^{\infty} a^4 f(a) da \quad (7.3.3)$$

Обратим внимание на то, что если при данном давлении Δp нет каналов радиусом $a > 2\alpha/\Delta p$, тогда в (7.3.3) $f(a)=0$ во всем диапазоне интегрирования, и поэтому $Q=0$ (прикладываемое давление недостаточно для преодоления капиллярного давления в трубке наибольшего диаметра). С другой стороны, для очень узкого распределения каналов по размерам вблизи $a_* \geq 2\alpha/\Delta p$, имеем $f(a)=N_*\delta(a-a_*)$, где N_* обозначает общее число каналов в пучке. Тогда, уравнение (7.3.3) дает

$$Q = \begin{cases} 0 & \text{для } \Delta p < 2\alpha/a_* \\ \frac{\pi a_*^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{L} N_* & \text{для } \Delta p \geq 2\alpha/a_* \end{cases} \quad (7.3.4)$$

Этот результат представлен на фиг. 7.25 верхней прямой линией, рассчитанной для $a_*=2\alpha/\Delta p_*=1.5$ мкм и $N_* \approx 7$. Эта линия, очевидно, не описывает экспериментальную зависимость Q от Δp (квадраты на фиг. 7.25), свидетельствуя о том, что распределение внутреннего диаметра трубок является полидисперсным. Тем не менее, измеренная зависимость $Q(\Delta p)$, такая, например, как на фиг. 7.25, позволяет восстановить распределение открытых каналов по размерам. Для этого в [Bazilevsky et al. (2008a)] получено соотношение

$$\Phi(\Delta p) = f(2\alpha/\Delta p) = \frac{\eta L}{4\pi\alpha^5} (\Delta p)^6 \frac{d[Q(\Delta p)/\Delta p]}{d(\Delta p)}, \quad (7.3.5)$$

которое восстанавливает функцию f по измеренной зависимости $Q(\Delta p)$.

Для зависимости $Q(\Delta p)$, содержащей идеально линейные участки, уравнение (7.3.5) предсказывает дискретный спектр, включающий дельта-функции, каждая из которых возникает в определенной точке излома.

Число открытых каналов, вносящих вклад в течение при данном давлении Δp , дается соотношением

$$N = \frac{\eta L}{2\pi\alpha^4} \int_{\Delta p_*}^{\Delta p} z^4 \frac{d[Q(z)/z]}{dz} dz \quad (7.3.6)$$

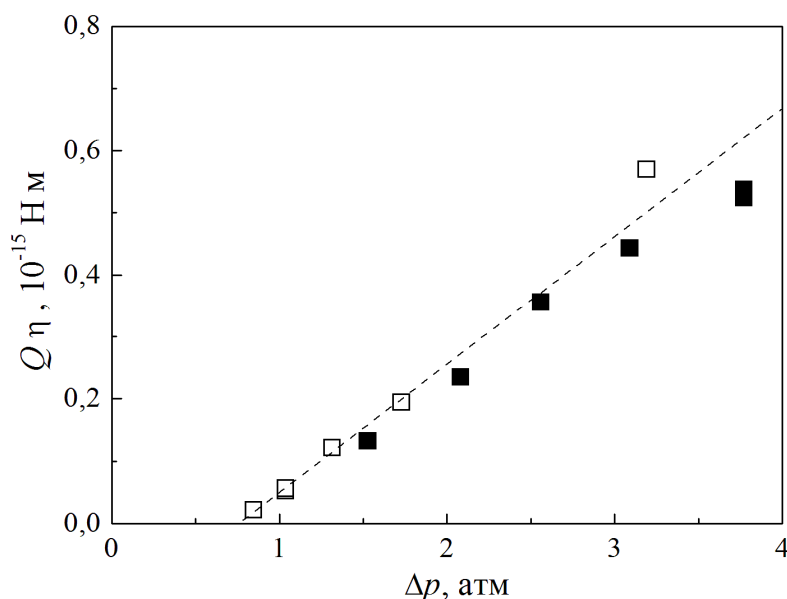
где z – фиктивная переменная.

Эта формула позволяет оценить число открытых каналов для экспериментальных данных, представленных на фиг. 7.25. Аппроксимируя эти данные линейной функцией $Q[\text{нл/с}] = C(\Delta p - \Delta p_*) [\text{атм}]$ в интервале от Δp_* до Δp ($>\Delta p_*$), и полагая $Q(\Delta p) = 0$ в интервале от 0 до Δp_* , можно оценить интеграл в уравнении (7.3.6) и получить

$$N = \frac{\eta L}{2\pi\alpha^4} \frac{(\Delta p^3 - \Delta p_*^3)}{3} C \Delta p_* \quad (7.3.7)$$

Для истечения н-декана в воду при комнатной температуре $\eta = 0.907 \times 10^{-3}$ Па с, $\alpha = 0.053$ Н/м, $L = 0.01$ м, $\Delta p = 3.77 \times 10^5$ Па, уравнение (7.3.7) дает $N = 454$ для $C = 0.2$ нл/(с·атм) и $\Delta p_* = 0.7$ атм (фиг. 7.25). Соответствующий интервал радиусов открытых каналов – от $2\alpha/\Delta p = 2 \times 0.053 / (3.77 \times 10^5) = 0.28$ мкм до $2\alpha/\Delta p_* = 2 \times 0.053 / (0.7 \times 10^5) = 1.5$ мкм. Уравнение (7.3.7) построено на фиг. 7.25 в виде зависимости $N(\Delta p)$ для значений $C = 0.2$ нл/(с·атм) и $\Delta p_* = 0.7$ атм, найденных для н-декана. Частичная смачиваемость стенок углеродных трубок водой добавляет множитель $\cos\theta$ (<1) в величину a_* . Например, для $\theta = 60^\circ$ это изменило бы представленный выше диапазон радиусов открытых каналов (0.28–1.5 мкм) на диапазон 0.14–0.75 мкм. Полученный математической обработкой экспериментальных данных $Q(\Delta p)$ интервал радиусов открытых каналов 0.14–0.75 мкм соответствует среднему размеру, полученному обработкой SEM изображений (фиг. 7.17, з), где $a = 0.55 \pm 0.15$ мкм.

Аналогично, для функции плотности вероятности открытых каналов из (7.3.5) имеем $f(a) = 4\eta L C \Delta p_* / (\pi \alpha a^4)$.



Фиг. 7.27. Данные фиг. 7.22 (воздух, открытые символы) и фиг. 7.24 (н-декан, заполненные символы), представленные в виде зависимости произведения $Q \times \eta$ от Δp . Прямая линия – наилучшее линейное приближение

7.3.5. Практическое значение

Уравнение (7.3.3) для несжимаемых жидкостей предсказывает, что объемный расход Q обратно пропорционален вязкости жидкости η . Поэтому для течения различных жидкостей через один и тот же пучок трубок при одинаковом давлении произведение $Q \times \eta$ должно быть одним и тем же. Интересно добавить на график зависимости $Q \times \eta$ для н-декана значения для воздуха, так как возможны отклонения от линейности относительно Δp , а также отклонение от данных для н-декана, что указывало бы на выраженность эффектов сжимаемости. Фигура 7.27 показывает зависимость произведения $Q \times \eta$ от Δp для воздуха и чистого н-декана, текущих через один и тот же пучок углеродных трубок. Удивительно, что экспериментальные точки располагаются на одной прямой почти на всем интервале Δp . Для воздуха, только последняя точка на фиг. 7.27, соответствующая наибольшему давлению, намекает на возможное отклонение от общей прямой линии. Но как обсуждалось выше, Q для воздуха при $\Delta p \sim 3$ атм недооценено из-за

присутствия вторичных пузырьков вдоль боковой поверхности пучка, чей вклад в измеренный расход не мог быть учтен количественно. Следовательно, последний открытый прямоугольник справа на фиг. 7.27 не является надежным индикатором тренда зависимости $Q \times \eta (\Delta p)$ при высоких давлениях воздуха. Наблюдаемая линейность $Q \times \eta$ при течении воздуха в интервале $\Delta p = 1-2$ атм и их совпадение с данными для н-декана – проявление того факта, что при этих уровнях Δp распределение давления вдоль трубок $p(x)$ не отличается от соответствующего линейного распределения, что также подтверждается вычислениями $p(x)$, основанных на значениях давления на входе и выходе. Следовательно, по-видимому, эффекты сжимаемости еще не являются критическими при данных давлениях.

Результат, показанный на фиг. 7.27, важен как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Согласно уравнениям (7.3.3) и (7.3.9), для данного пучка наклон зависимости $Q \times \eta (\Delta p)$ пропорционален

множителю $\int_{2\alpha/\Delta p}^{\infty} a^4 f(a) da$. Тот факт, что в определенном интервале давлений

данные для различных сред ложатся на одну линию означает, что этот интегральный множитель одинаков как для воздуха, так и для н-декана. Конечно, распределение радиусов трубок $f(a)$ одинаково в обоих случаях, так как один и тот же пучок использовался для обеих жидкостей, но нижний предел интеграла $(2\alpha/\Delta p)$ не одинаков, так как значения α различны. Более низкая величина $2\alpha/\Delta p$ в случае н-декан/вода по сравнению со случаем воздух/вода, расширяет диапазон интегрирования до более низких значений радиуса a , что вероятно вносит некоторый незначительный вклад в значение интеграла. Это согласуется с наличием члена a^4 перед $f(a)$. Физически, уравнения (7.3.3) и (7.3.9) означают, что большая часть жидкости переносится каналами большого радиуса. Поэтому изменения в нижнем пределе интеграла не влияют заметно на наклон зависимости $Q \times \eta$ от Δp (для

воздуха, Q – значение расхода на выходе, $Q=Q_m/\rho_e$, где ρ_e – плотность воздуха при $p_e \approx 1$ атм).

С практической точки зрения, группировка данных на одной линии означает, что можно использовать лишь одну тестовую жидкость с данным пучком трубок, для того чтобы определить кривую $Q \times \eta(\Delta p)$ для любой другой жидкости, которая может быть в последствии использована с этим пучком. Однако отметим, что если помимо жидкости планируется использовать и газы, то следует ожидать, что величины $Q \times \eta$ для газа будут совпадать с величинами для жидкости только при низких значениях напорных давлений.

Заключение

Коэлектроспиннинг струй двух полимерных растворов, подаваемых из коаксиальных сопел, и последующая карбонизация полученного композитного волокна позволили получить микро/нано углеродные трубки в принципе неограниченной длины.

Электроспиннинг струи смеси двух полимерных растворов с использованием одиночного сопла приводит к формированию длинных отрезков композитного волокна аналогичного волокну, получаемому при коэлектроспиннинге с использованием коаксиальных сопел. Последующая карбонизация превращает отрезки этого волокна в отрезки углеродных трубок.

Используя полученные макроскопически длинные пучки параллельных углеродных трубок, можно реализовать контролируемые напорным давлением течения через эти пучки маловязкой жидкости и газа. Кажущееся противоречие хода измеренной зависимости $Q(\Delta p)$ закону Пуазейля разрешается доводами, основанными на этом законе. Развита простая гидродинамический метод характеристики внутренних размеров микро/наноканалов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Продемонстрированы и изучены неизвестные ранее струйные конфигурации: вертикальные, горизонтальные, зигзагообразные и микро/нано коаксиальные структуры утончающихся нитей упруговязких жидкостей. Управляющим фактором таких течений является упругость жидкости.
2. Созданы методы регистрации и анализа подобных течений, позволяющие на основе уравнений сохранения массы и импульса определять весь комплекс кинематических и динамических характеристик движения: скорость, деформацию, скорость деформации, напряжения и силы в исследуемых жидких объектах.
3. Измерениями показана возможность формирования сил величиной 10^{-6} – 10^{-4} Н в растворах высокомолекулярных полимеров с массовой долей 10^{-8} – 10^{-1} при 10–1000 кратном деформировании на временных интервалах от 10^{-3} до 10^2 с. Совокупность возможностей позволяет рассматривать самоутончающуюся нить (жидкий мостик), как разрывную машину для широкого класса жидкостей.
4. Апробированы реологические модели Олдройда-Б и степенной жидкости для описания реологии растворов полимеров и суспензий частиц в режиме интенсивного растяжения в самоутончающейся нити. Определение констант реологических моделей показало ограниченность предсказаний известных молекулярных теорий.
5. Создана методика получения композитного волокна и углеродных микро/нанотрубок путем электроспиннинга струи эмульсии двух полимерных растворов из одиночного сопла. Получаемые волокна и микро/нанотрубки обладают структурой, которая достигалась ранее только при использовании коаксиальных сопел.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Адамсон А.* (1979) Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
2. *Акуленко Л.Д., Иванов М.И., Коровина Л.И., Нестеров С.В.* (2013) Основные свойства собственных колебаний протяженного участка трубопровода // Известия РАН. МТТ. 2013. № 4 . С. 119-134.
3. *Александров А.Н., Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н., Шараф А.* (2010) Распад капиллярного мостика суспензий // Известия РАН. МЖГ. 2010. № 6 . С. 133-147.
4. *Алмаев Р.Ч., Аскарлов А.Н., Фахретдинов Р.Н., Базекина Л.В., Ентов В.М., Базилевский А.В., Калашников В.Н.* (1990) Состав для заводнения пласта: Авт. свид. № 1506980 (СССР) 1989 // Бюллетень изобретений. 1990.
5. *Астарита Дж., Марруччи Дж.* (1978) Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. М.: Мир, 1978. 309 с.
6. *Бабский В.Г., Копачевский Н.Д., Мышкис А.Д., Слобожанин Л.А., Тюпцов А.Д.* (1974) Гидромеханика невесомости. М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1976. 504 с.
7. *Баженов С.Л., Духовский И.А., Ковалев П.И., Рожков А.Н.* (2001) Разрушение арамидного волокна СВМ при высокоскоростном поперечном ударе // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2001. Т. 43. № 1. С. 73-86.
8. *Баженов С.Л.* (2011) Механизм потери устойчивости электроразряженной струи // Докл. РАН. 2011. Т. 441. № 4. С. 489-491.
9. *Базилевский А.В., Воронков С.И., Ентов В.М., Рожков А.Н.* (1981a) Ориентационные эффекты при распаде струй и нитей разбавленных растворов полимеров // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 336-339.

10. *Базилевский А.В., Воронков С.И., Ентов В.М., Рожков А.Н.* (1981б) Ориентационные эффекты при распаде струй и нитей разбавленных растворов полимеров // В кн.: Новое в реологии полимеров: "Материалы XI Всесоюзн. симпозиума по реологии (Суздаль, 12-16 мая 1980 г.). Вып. 2, М.: ИНХС АН СССР. 1981. С. 281-285.
11. *Базилевский А.В., Рожков А.Н., Ярин А.Л.* (1981в) Динамика и распад струй и нитей капельных жидкостей // Тез. докл. V Всес. съезда по теоретической и прикладной механике. Алма-Ата. 1981. С. 42-43.
12. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н., Ярин А.Л.* (1982а) Влияние добавок полимеров на распад капиллярной струи жидкости // Тез. докл. III Всес. конф. по механике аномальных жидкостей. Баку. 1982. С. 62.
13. *Базилевский А.В., Рожков А.Н., Ярин А.Л.* (1982б) Исследование распада капиллярных струй слабых растворов полимеров // Тез. докл. Всес. конф. по струйным течениям жидкостей и газов. Ч.3. Новопо-лоцк. 1982. С. 100.
14. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н., Ярин А.Л.* (1982в) Исследование распада капиллярных струй слабых растворов полимеров // Тез. докл. Всесоюзного семинара «Гидродинамика разбавленных растворов высокомолекулярных систем». Москва. 1982. С.4-5.
15. *Базилевский А.В.* (1984) Упругие напряжения в струях разбавленных растворов полимеров // Тез. докл. XIII Всес. симпоз. по реологии, Волгоград. 1984. С. 84.
16. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н.* (1985а) Упругие напряжения в струях растворов полимеров // Известия АН СССР. МЖГ. 1985. № 2. С. 3-9.
17. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Карпов А.В., Рожков А.Н.* (1985б) Динамические методы определения релаксационных характеристик упруго-вязких жидкостей // Тез. докл., Всес. совещ. "Применение неньютоновских систем для повышения нефтеотдачи в технологических процессах нефтегазодобычи". Ухта. 1985. С. 4-5.

18. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н.* (1987а) Способ определения времени релаксации упруговязких жидкостей: А.С. № 1318845 (СССР) (1986) // Бюллетень изобретений. 1987. № 23. С. 144.
19. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Карпов А.В.* (1987б) Экспериментальное исследование релаксационных свойств растворов полимеров по кинетике утоньшения нитей // В сб.: Физико-химические процессы в преобразователях энергии. М.: МФТИ. 1987. С. 98-102.
20. *Базилевский А.В.* (1987) Экспериментальное исследование распада капиллярных струй и нитей упруговязких жидкостей: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.05. М., 1987. 149 с.
21. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Карпов А.Н.* (1988) Исследование деградационных процессов в полимерных растворах // В сборнике: Элементарные процессы в химически реагирующих средах. М.: МФТИ. 1988. С.83-84.
22. *Базилевский А.В., Лернер М.М.* (1989а) Релаксационные свойства растворов полиакриламида // Известия Вузов. Нефть и газ. 1989. С. 41-42.
23. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Кордонский В.И., Прохоров И.В., Рожков А.Н., Шульман З.П., Щекинова К.И.* (1989б) Способ локальной обработки поверхности: А.С. № 1494523 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1989. № 26. С. 269.
24. *Базилевский А.В., Лернер М.М., Рожков А.Н.* (1990а) Физический механизм распада нитей полимерных растворов // Тез. докл. XV Всесоюз. симпозиума по реологии. Одесса. 1990. С. 24.
25. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н.* (1990б) Методика исследования реологии жидкости и прибор РЕОТЕСТЕР для определения типа жидкости и ее основных реологических характеристик // Тез. докл. II Всесоюз. совещания по приборостроению в области коллоидной химии и физико-химической механики. Яремча. ИФИНГ. 1990. С. 76-77.

26. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н.* (1990в) Ниточно-жидкостной микрореометр и некоторые его приложения // Тез. докл. Всесоюзной конференции с международным участием «Релаксационные явления и свойства полимерных материалов». Воронеж. ВТИ. 1990. С. 146-147.
27. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Карпов А.В. Лернер М.М., Швецов И.А.* (1991) Время релаксации растворов полимеров. Методика измерения и некоторые ее приложения. Препринт ИПМ АН СССР № 485. 1991. 42 с.
28. *Базилевский А.В., Рожков А.Н., Фаустова М.Е.* (1992) Реологический контроль муколитической терапии у больных неспецифическими заболеваниями легких // Пульмонология. 1992. № 4. С. 17-20.
29. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Лернер М.М., Рожков А.Н.* (1997) Распад нитей полимерных растворов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1997. Т. 39. № 3. С. 474-482.
30. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н.* (2001а) Распад мостика жидкости Олдройда – метод реологического тестирования полимерных растворов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1161-1172.
31. *Базилевский А.В., Ентов В.М., Рожков А.Н.* (2001б) Живая нитка // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 8. С. 115-121.
32. *Базилевский А.В., Мейер Д.Д., Рожков А.Н.* (2003) Динамика сферической микрокаверны в полимерной жидкости // Известия РАН. МЖГ. 2003. № 3. С. 3-16.
33. *Базилевский А.В., Мейер Д.Д., Рожков А.Н.* (2005) Динамика и разрушение импульсных микроструй полимерных жидкостей // Известия РАН. МЖГ. 2005. № 3. С. 45-63.
34. *Базилевский А.В., Рожков А.Н.* (2006) Динамика и разрушение зигзагообразных струй полимерных жидкостей // Известия РАН. МЖГ. 2006. № 4. С. 7-18.

35. *Базилевский А.В., Рожков А.Н. (2009) Движение сферы по наклонной плоскости в потоке вязкой жидкости // Известия РАН. МЖГ. 2009. № 4. С. 100-112.*
36. *Базилевский А.В., Коротеев Д.А., Рожков А.Н., Скобелева А.А. (2010) Седиментация частиц в сдвиговых потоках вязкоупругих жидкостей // Изв. РАН. МЖГ. 2010. № 4. С.130-142.*
37. *Базилевский А.В., Енгов В.М., Рожков А.Н. (2011) Распад жидкого мостика - метод тестирования биологических жидкостей // Известия РАН. МЖГ. 2011. № 4 . С. 119-129.*
38. *Базилевский А.В., Рожков А.Н. (2011) Динамика микроструй и нитей сложных жидкостей // Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского. 2011. № 4. часть 5. С. 1987-1988.*
39. *Базилевский А.В., Рожков А.Н. (2012) Реологические эффекты при распаде струй и нитей неньютоновских жидкостей // К 75-летию со дня рождения профессора Владимира Марковича Ентова. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2012. – 180 с. ISBN 978-5-4344-0074-9. С. 49-69.*
40. *Базилевский А.В. (2013) Динамика горизонтальных нитей вязкоупругих жидкостей // Известия РАН. МЖГ. 2013. № 1 . С. 111-124.*
41. *Базилевский А.В., Рожков А.Н. (2013) Многоугольные всплески воды // Препринт ИПМех РАН № 1049. 2013. 21 с.*
42. *Базилевский А.В., Рожков А.Н. (2014а) Динамика капиллярного распада упругих струй // Известия РАН. МЖГ. 2014. № 6. С. 145-163.*
43. *Базилевский А.В., Рожков А.Н. (2014б) Упругие напряжения в капиллярных струях полимерных растворов // 27 Симпозиум по реологии. Материалы. ISBN 978-5-9903891-1-3. г. Тверь. 08-13 сентября 2014 г. С. 18.*

44. *Базилевский А.В.* (2015) Измерение сил натяжения капиллярных струй и мостиков полимерных жидкостей с помощью обработки изображений // 19 Международная конференция по вычислительной механике и прикладным программным системам. Материалы. ISBN 978-5-4316-0242-9. Алушта. 24-31 мая 2015 г. С. 564-566 .
45. *Базилевский А.В., Рожков А.Н.* (2015) Динамика капиллярного распада мостиков упругих жидкостей // Известия РАН. МЖГ. 2015. № 6. С. 101-116.
46. *Башикирцева И.А., Зубарев А.Ю., Искакова Л.Ю., Ряшко Л.Б.* (2009) К реофизике высококонцентрированных суспензий // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. № 4. С. 444-453.
47. *Божков Ю.Д., Пухначев В.В.* (2014) Групповой анализ уравнений движения водных растворов полимеров // Докл. РАН. 2014. Т. 460. № 5. С. 536-539.
48. *Вапник В.Н.* (1984) Алгоритмы и программы восстановления зависимостей. М.: Наука, 1984. 816 с.
49. *Вильданов Л.М., Базилевский А.В., Рожков А.Н., Юречко В.Н.* (1997) Патент РФ № 2120256 Способ испытания искусственных клапанов сердца.
50. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* (1977) Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 439 с.
51. *Волков И.К., Давыдова И.В., Куличихин В.Г., Симонова О.И., Шаталова А.М., Лукина О.Ф.* (2003) Эффективность дорназы альфа (пульмозима) у детей с хроническими заболеваниями легких // Пульмонология. 2003. Т. 13. № 3. С. 79-82.
52. *Генлейн А.* (1936) Распад струи жидкости // В сб.: Двигатели внутреннего сгорания. Т.1. М. Л.: ОНТИ, 1936. С. 5-24.

53. *Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С.* (2008) Мезомеханика многослойных углеродных нанотрубок и нанопроволок // Физическая мезомеханика. 2008. Т. 11. № 6. С. 25-43.
54. *Городнов В.П., Волков В.А., Калинин Е.С., Ентов В.М., Соляков, Базилевский А.В.* (1990) Состав для добычи нефти: Авт. свид. № 1544958 (СССР) 1989// Бюллетень изобретений. 1990. № 7. С. 148.
55. *Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р.* (1989) Физика в мире полимеров. М.: Наука, 1989. 208 с.
56. *Де Жен П.* (1982) Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
57. *Дитякин Ю.Ф., Клячко Л.А., Новиков Б.В., Ягодкин В.Н.* (1977) Распиливание жидкостей. М.: Машиностроение, 1977. 207 с.
58. *Добрых В.А., Базилевский А.В., Рожков А.Н.* (1988) Изучение вязкоупругих свойств содержимого дыхательных путей методом утончающейся нити // Лабораторное дело. 1988. № 7. С. 26-27.
59. *Добрых В.А., Хелимская И.В., Богатков Н.Д., Базилевский А.В., Рожков А.Н.* (1996) Метод изучения физических свойств трахеобронхиального содержимого // Пульмонология. 1996. Сб. резюме Шестого нац. конгр. по болезням органов дыхания. Новосибирск. 1996. С. 75.
60. *Духовский И.А., Ковалев П.И., Рожков А.Н.* (1989) Ударное разрушение струй полимерных растворов // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 865-868.
61. *Духовский И.А., Ковалев П.И., Рожков А.Н.* (2004) Разрушение полимерных жидкостей при высокоскоростном ударе // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2004. Т. 46. № 1. С. 43-59.
62. *Ентов В.М.* (1978) Об устойчивости капиллярных струй упруго-вязких жидкостей // Инж.физ.ж. 1978. Т. 34. № 2. С.243-248.
63. *Ентов В.М., Кордонский В.И., Кузьмин В.А., Шульман З.П., Ярин А.Л.* (1980а) Исследование распада струй реологически сложных жидкостей //

Журнал прикладной механики и технической физики. 1980. № 3. С. 90-98.

64. *Ентов В.М., Ярин А. Л.* (1980а) Уравнения динамики струи капельной жидкости // Изв. АН СССР. МЖГ. 1980. № 5. С.11-18.
65. *Ентов В.М., Ярин А.Л.* (1980б) Поперечная устойчивость струи капельной жидкости во встречном потоке воздуха // Инж. физ. ж. 1980 Т. 38. № 5. С. 806-812.
66. *Ентов В.М., Кестенбойм Х.С., Рожков А.Н., Шарчевич Л.И.* (1980б) О динамической форме равновесия пленки вязкой и упруговязкой жидкости // Известия АН СССР. МЖГ. 1980. № 2. С. 9-18.
67. *Ентов В.М., Кестенбойм Х.С., Рожков А.Н.* (1985) Об истечении упруговязких жидкостей из сужающихся каналов // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 879-882.
68. *Ентов В.М., Кестенбойм Х.С.* (1987) К механике формирования волокон // Изв. АН СССР. МЖГ. 1987. № 5. С. 26-35.
69. *Ентов В.М., Кордонский В.И., Прохоров И.В., Рожков А.Н., Торопов А.И., Шульман З.П., Ярин А.Л.* (1988а) Интенсивное растяжение растворов полимеров // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 4. С. 867-870.
70. *Ентов В.М., Кордонский В.И., Прохоров И.В., Рожков А.Н., Торопов А.И., Шульман З.П., Ярин А.Л.* (1988б) Интенсивное растяжение растворов полимеров умеренной концентрации // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2486-2491.
71. *Ентов В.М., Махкамов С.М., Мукук К.В.* (1978) Об одном эффекте нормальных напряжений // Инж. физ. ж. 1978. Т.34. № 3. С. 514-518.
72. *Ентов В.М., Рожков А.Н.* (1985) Об упругих эффектах при течении растворов полимеров в каналах переменного сечения и пористой среде // ИФЖ. 1985. Т.49. № 3. С. 390-397.

73. *Ентов В.М., Ярин А.Л.* (1984а) Динамика свободных струй и пленок вязких и реологически сложных жидкостей // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Механика жидкости и газа. 1984. Т. 18. С. 112-197.
74. *Ентов В.М., Ярин А.Л.* (1984б) О влиянии упругих напряжений на капиллярный распад струй разбавленных растворов полимеров // Изв. АН СССР. МЖГ. 1984. № 1. С. 27-35.
75. *Ишлинский А.Ю.* (1943) Прокатка и волочение при больших скоростях деформирования // Прикладная математика и механика. 1943. Т. 7. С. 226-230.
76. *Казале А., Портер Р.* (1983) Реакции полимеров под действием напряжений. Пер, с англ. Л.: Химия, 1983. 440 с.
77. *Кордонский В.И., Кузьмин В.А., Хусид Б.М., Щульман З.П.* (1985) Истечение свободной струи реологически сложной жидкости из колеблющегося капилляра // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 3. С.3-10.
78. *Коротеев А.А., Осипцов А.Н., Попущина Е.С.* (2008) Неизотермическое течение в коническом каплеуловителе в условиях открытого космоса // ТФТ. 2008. Т.46. № 6. Р. 897-904.
79. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* (1986) Теоретическая физика: Учебное пособие. В 10 т. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1986. 736 с.
80. *Левич В.Г.* (1959) Физико-химическая гидродинамика. М: Физматгиз, 1959, 699с.
81. *Леонов А.М., Прокунин А.Н.* (1973) О явлении прядомости для упруго-вязких жидкостей // Изв. АН СССР. МЖГ. 1973. № 5. С.24-33.
82. *Лернер М.М., Швецов И.А., Масленников В.А., Ентов В.М., Соляков Ю.В., Базилевский А.В., Кабо В.Я., Рожков А.Н.* (1990) Способ определения времени релаксации упруговязких жидкостей: А.С. № 1539591 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1990. № 4. С. 156.
83. *Лодж А.С.* (1969) Эластичные жидкости. М.: Наука, 1969. 463 с.

84. *Лойцанский Л.Г.* (1987) *Механика жидкости и газа*. М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1987. 840 с.
85. *Мелешко А.И., Половников С.П.* (2007) *Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты*. М.: Сайнс-пресс, 2007. 194 с.
86. *Малкин А.Я., Исаев А.И.* (2007) *Реология: концепции, методы, приложения*. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
87. *Маркова М.П., Шкадов В.Я.* (1972) О нелинейном развитии капиллярных волн в струе жидкости // Изв. АН СССР. МЖГ. 1972. № 2. С. 30-37.
88. *Мидлман С.* (1971) *Течение полимеров*. М.: Мир, 1971. 260 с.
89. *Новицкий П.В., Зограф И.А.* (1991) *Оценка погрешностей результатов измерений*. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 304 с.
90. *Новожилов В.В.* (1962) *Теория тонких оболочек*. Л.: Судпромгиз, 1962. 430 с.
91. *Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И., Огородников Б.И.* (1968) *Волокнистые фильтрующие материалы*. М.: Знание, 1968. 76С.
92. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* (1974) *Кинетическая природа прочности твердых тел*. М.: Наука, 1974. 560 С.
93. *Рожков А.Н.* (1983) *Динамика нитей разбавленных растворов полимеров* // Инж.-физ. журн. 1983. Т. 45. № 1. С. 72-80.
94. *Рожков А.Н.* (1984) *Интенсивные течения растворов полимеров: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.02.05*. М., 1984. 228 с.
95. *Рожков А.Н.* (2003) *Парадокс «самоистечения» свободной струи жидкости* // Известия РАН. МЖГ. 2003. № 4. С. 3-15.
96. *Рожков А.Н.* (2004) *Динамика и разрушение капель сложных жидкостей: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук: 01.02.05*. М., 2004. 335 с.
97. *Рожков А.Н.* (2005) *Динамика и разрушение упруговязких жидкостей (обзор)* // Известия РАН. МЖГ. 2005. № 6. С. 3-24.
98. *Рэлей Д.* (1955) *Теория звука*. Т.П. М.: Гостехиздат, 1955. 475 с.

99. *Семаков А.В., Скворцов И.Ю., Куличихин В.Г., Малкин А.Я.* (2015) От капиллярной к упругой неустойчивости струй полимерных жидкостей: роль сетки зацеплений макромолекул // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. № 9-10. С. 766-769.
100. *Симамура* (1987). Углеродные волокна. М.: Мир, 1987. 304с.
101. *Субботин А.В.* (2012) Скейлинговый анализ заряженной струи, формируемой при электроспиннинге вязкоупругой жидкости // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. № 4 . С. 530-534.
102. *Субботин А.В., Куличихин В.Г.* (2014) Динамика проводящей полимерной струи в электрическом поле // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2014. Т. 56. № 2. С. 213-?.
103. *Сургучев М.Л.* (1985) Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. М.: Недра, 1985, 308 с.
104. *Тейлор Дж.* (1985) Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985. 272 с.
105. *Филатов Ю.Н.* (1997) Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и газ, 1997. 298с.
106. *Флори П.* (1971) Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, 440 с.
107. *Цветков В.И., Эскин В.Е., Френкель С.Я* (1964). Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, 720 с.
108. *Чанг Дей Хан* (1979) Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979. 366 с.
109. *Чашечкин Ю.Д., Прохоров В.Е.* (2014) Отрыв одиночной капли воды // Докл. РАН. 2014. Т. 454. № 1. С. 31-36.
110. *Шкадов В.Я., Радев С.П., Пенчев И.П., Господинов П.Н.* (1982) Течение и неустойчивость жидких капиллярных струй // Успехи механики. 1982, Т.5, № 3/4, С.101-146.
111. *Шутов А.А.* (2006) Формование и устойчивость заряженной струи в сильном электрическом поле // Известия РАН. МЖГ. 2006. № 6. С. 52-67.

112. *Шутов А.А.* (2008) Получение ультратонких волокон методом электропрядения // Известия РАН. МЖГ. 2008. № 4. С. 38-51.
113. *Шутов А.А., Астахов Е.Ю.* (2006) Формование волокнистых фильтрующих мембран методом электропрядения // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 8. С.132-135
114. *Agarwal S., Greiner A., Wendoff J.H.* (2013) Functional materials by electrospinning of polymers // Progress in Polymer Science. 2013. V. 38. № 6. P. 963-991.
115. *Aksel N., Heymann L.* (2007) Rheology of suspensions and emulsions // In: Tropea C., et al., (eds.) Handbook of Experimental Fluid Dynamics. Springer, Heidelberg, New York.
116. *Alexandrou A.N., Bazilevsky A.V., Entov V.M., Isaev K., Rozhkov A.N.* (2006) On tensile testing of concentrated suspensions // The Society of Rheology 78th Annual Meeting October 8-12, 2006 - Portland, Maine, USA.
117. *Anna S.L., McKinley G.H.* (2001) Elasto-capillary thinning and breakup of model elastic liquids // J. Rheology. 2001. V. 45. № 1. P. 115-138.
118. *Anno J.N.* (1977) The mechanics of liquid jets, - Lexingtons D.C. Health and Co., 1977, 102 p.
119. *Arnolds O., Buggisch H., Sachsenheimer D., Willenbacher N.* (2010) Capillary breakup extensional rheometry (CABER) on semi-dilute and concentrated polyethyleneoxide (PEO) solutions // Rheologica Acta. 2010. V. 49. № 11. P. 1207-1217.
120. *Baid K.M., Metzner A.B.* (1977) Rheological properties of dilute polymer solutions determined in extensional and shearing experiments // Trans. Soc. Rheol. 1977. V. 21. № 2, P. 237-260.
121. *Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K.* (1989) An Introduction to Rheology. Amsterdam: Elsevier, 1989. 199 p.
122. *Basaran O.A., Gao H., Bhat P.P.* (2013) Nonstandard inkjets // Annual Review of Fluid Mechanics. 2013. V. 45, P. 85-113.

123. *Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N., Yarin A.L.* (1987) Strong flows of polymer solutions: theory and experiment // Proceedings of XVIII Symp. on Adv. Probl. and Meth. Fluid Mech. Warsaw. Poland. 1987. P. 147-148.
124. *Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N.* (1990a) Liquid filament microrheometer and some of its applications // Proceedings of the Golden Jubilee Meeting of the British Society of Rheology and Third European Rheology Conference. 1990, Edinburgh, UK. London and N.Y.: Elsevier Applied Science, 1990. P. 41-43.
125. *Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N., Yarin A.L.* (1990b) Polymeric jets beads-on-string breakup and related phenomena // Proceedings of the Golden Jubilee Meeting of the British Society of Rheology and Third European Rheology Conference. 1990, Edinburgh, UK. London and N.Y.: Elsevier Applied Science, 1990. P. 44-46.
126. *Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N.* (1992a) The first experience of application of Rheotester device in biorheology // *Biorheology*. 1992. V. 29. № 1. P. 157.
127. *Bazilevsky A.V., Entov V.M., Kestenboim Kh.S., Rozhkov A.N.* Jets and filaments of polymeric liquids: stability, breakup, applications (1992b) // Proceedings of XVIII International Congress of Theoretical and Applied Mechanics. Haifa. Israel. 1992. P. 19.
128. *Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N.* Application of elongational microrheometer for investigation of extremely small volumes of biofluids (1992c) // Proceedings of IIIrd International Symposium "Current Problems of Rheology, Biorheology and Biomechanics". Moscow. 1992. P. 67
129. *Bazilevsky A., Entov V., Rozhkov A.* (1994a) Dynamic experiments in studies of strong flows of polymeric fluids // Progress and Trends in Rheology IV. Proceedings of the Fourth European Rheology Conference. 1994, Sevilla, Spain. Darmstadt: Steinkopff, 1994. P. 466-467.
130. *Bazilevsky A., Rozhkov A., Stavitsky A.* (1994b) Stresses in the filaments of polymer solutions // Progress and Trends in Rheology IV. Proceedings of the

Fourth European Rheology Conference. Sevilla. 1994, Sevilla, Spain. Darmstadt: Steinkopff, 1994. P. 468-470.

131. *Bazilevsky A.V., Meyer J.D., Rozhkov A.N.* (1998) Effects of polymeric additives on vapor bubble dynamics in thermal ink jet printing. Final Program and Proceedings of IS&T's NIP14: International Conference on Digital Printing Technologies. 1998, Toronto, Canada. IS&T, 1998. P. 15-18.
132. *Bazilevsky A.V., Rozhkov A.N.* (2002) Zigzag capillary jet as a result of fluid elasticity // Book of Abstracts of 4th Euromech Nonlinear Oscillations Conference. 2002, Moscow, Russia. M.: The Institute for Problems in Mechanics, Russian Academy of Sciences, 2002. P. 82.
133. *Bazilevsky A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N.* (2002) Effect of polymeric additives on dynamics of bubbles and breakup of liquid films and jets // Тез. докл. 21-го Симпозиума по реологии. Осташков. 2002. С. 11.
134. *Bazilevsky A.V., Kornev K.G., Rozhkov A.N., Neimark A.V.* (2003a) Fast absorption of “inviscid” complex liquids by thin capillaries // In: Book of abstracts of XVI European Chemistry at Interface Conference. 2003, Vladimir, Russia. M.: Издательство УНЦ ДО. P. 79.
135. *Bazilevsky A.V., Kornev K.G., Rozhkov A.N., Neimark A.V.* (2003b) Spontaneous absorption and viscoelastic fluids by capillaries and porous substrates // Journal of Colloid and Interface Science. 2003. V. 262. № 1. P. 16-24.
136. *Bazilevsky A.V., Yarin A.L., Megaridis C.M.* (2007a) Co-electrospinning of Core-shell Fibers Using a Single-Nozzle Technique // Langmuir. 2007. V. 23. P. 2311-2314.
137. *Bazilevsky A.V., Sun K., Yarin A.L., Megaridis C.M.* (2007b) Selective Intercalation of Polymers in Carbon Nanotubes // Langmuir. 2007. V. 23. P. 7451-7455.
138. *Bazilevsky A.V., Yarin A.L., Megaridis C.V.* (2008a) Pressure-driven fluidic delivery through carbon tube bundles // Lab Chip. 2008. V. 8. P.152-160

139. *Bazilevsky A.V., Sun K., Yarin A.L. and Megaridis C.M.* (2008b) Room-Temperature, Open-Air, Wet Intercalation of Liquids, Surfactants, Polymers and Nanoparticles within Nanotubes and Microchannels // *J.Mater.Chem.* 2008. V. 18. P. 696-702.
140. *Bechtel S.E., Forest M.G., Wang Q., Zhou H.* (1999) Free surface viscoelastic and liquid crystalline polymer fibers and jets // In: *Advances in the flow and rheology of non-Newtonian fluids* / Eds. Siginer D.A., De Kee D., Chhabra R.P. Part B. N.Y.: Elsevier, 1999. P. 1069-1116.
141. *Bergeron V., Bonn D., Martin J.-Y., Vovelle L.* (2000) Controlling droplet deposition with polymer additives // *Nature*. 2000. V. 405. P. 772-775.
142. *Bhat P. P., Appathurai S., Harris M.T., M Pasquali M., McKinley GH, OA Basaran O.A.* (2010) Formation of beads-on-a-string structures during break-up of viscoelastic filaments // *Nature Physics*. 2010. V. 6. № 8. P. 625-631.
143. *Bingöl A.Ö., Lohmann D., Kulicke W.-M., Püschel K.* (2010) Characterization and comparison of shear and extensional flow of sodium hyaluronate and human synovial fluid // *Biorheology*. 2010. V. 47. № 3-4. P. 205-224.
144. *Bird R.B., Stewart W.E., Lighfoot E. N.* (1960) *Transport Phenomena*, Wiley, N.Y., 1960. 780p.
145. *Bird R.B., Hassager O., Armstrong R.C., Curtiss C.C.* (1977) *Dynamics of polymeric liquids. V.II. Kinetic Theory*// N.Y.: Wiley, 1977, 553 p.
146. *Bognitzki M., Hou H.Q., Ishaque M., Frese T., Hellwig M., Schwarte C., Schaper A., Wendorff J.H., Greiner A.* (2000) Polymer, metal, and hybrid nano- and mesotubes by coating degradable polymer template (TUFT process) // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. № 9. P. 637-640.
147. *Bognitzki M., Czado W., Freze T., Schaper A., Hellwig M., Steinhart M., Greiner A., Wendorff J.H.* (2001) Nanostructured fibers via electrospinning // *Adv. Mat.* 2001. V. 13. № 1. P. 70-72.
148. *Bourbon A.I., Pinheiro A.C., Ribeiro C., Teixeira J.A., Vicente A.A., Miranda C., Maia J.M.* (2010) Characterization of galactomannans extracted from

seeds of *Gleditsia triacanthos* and *Sophora japonica* through shear and extensional rheology: comparison with guar gum and locust bean gum // *Food Hydrocolloids*. 2010. V. 24. № 2-3. P. 184-192.

149. *Bragg R., Oliver D.R.* (1973) The triple jets: a new method for extensional viscosity measurement // *Nature Phys. Sci.* 1973. V. 241. № 111. P. 131-132.
150. *Brenn G., Yarin A. L., et al.* (2006) Capillary thinning of filaments of polymer solutions with surfactants // *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006. V. 282. P. 68-74.
151. *Brown S.W.J., Williams P.R.* (2000) The tensile behaviour of elastic liquids under dynamic stressing // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2000. V. 90. № 1. P. 1-11.
152. *Bueche F.* (1960) Mechanical degradation of high polymers // *J Appl. Polym. Sci.* 1960. V. 4. № 10. P. 101-106.
153. *Caruso R.A., Schattka J.H., Greiner A.* (2001) Titanium dioxide tubes from sol-gel coating of electrospun polymer fibers // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. № 20. P. 1577-1588.
154. *Chan P.S.K., Chen J., Ettelaie R., Law Z., Alevisopoulos S., Day E., Smith S.* (2007) Study of the shear and extensional rheology of casein, waxy maize starch and their mixtures // *Food Hydrocolloids*. 2007. V. 21. № 5-6. P. 716-725.
155. *Chan P.S.K., Chen J., Ettelaie R., Alevisopoulos S., Day E., Smith S.* (2009) Filament stretchability of biopolymer fluids and controlling factors // *Food Hydrocolloids*. 2009. V. 23. № 6. P. 1602-1609.
156. *Chand S.* (2000) Review - Carbon fibers for composites // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. № 6. P. 1303-1313.
157. *Christanti Y., Walker L.M.* (2001) Surface tension driven jet break up of strain-hardening polymer solutions // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2001. V. 100. № 1-3. P. 9-26.

158. *Christanti Y., Walker L.M.* (2002) Effect of fluid relaxation time of dilute polymer solutions on jet breakup due to a forced disturbance // *J. Rheology*. 2002. V. 46. № 3. P. 733-748.
159. *Clanet C., Lasheras J.C.* (1999) Transition from dripping to jetting // *J. Fluid. Mech.* 1999. V. 383. P. 307-326.
160. *Clasen C., Eggers J., Fontelos M. A., Li J., and McKinley G.H.* (2006) The beads-on-string structure of viscoelastic jets// *J. Fluid Mech.* 2006. V. 556. P. 283-308.
161. *Clasen C., Bico J., Entov V.M. and McKinley G.H.* (2009) 'Gobbling drops': the jetting–dripping transition in flows of polymer solutions // *J. of Fluid Mechanics*. 2009. V. 636. P. 5-40.
162. *Cline H.E., Anthony T.R.* (1974) The effect of harmonics on the capillary instability of liquids jets // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. № 6. P. 3203-3208.
163. *Darhuber A.A., Troian S.M.* (2005) Principles of microfluidic actuation by modulation of surface stresses // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2005. V. 37. P. 425-455.
164. *De Gans B.J., Duineveld P.C., Schubert U.S.* (2004) Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments // *Advanced materials*. 2004. V. 16. № 3. P. 203-213.
165. *De Gennes P.G.* (1974) Coil-stretch transition of dilute flexible polymers under ultra high velocity gradients // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. № 1. P. 5030-5042.
166. *Dersch R., Steinhart M., Boudriot U., Greiner A., Wendorff J.H.* (2005) Nanoprocessing of polymers: applications in medicine, sensors, catalysis, photonics // *Polymers. Adv. Technol.* 2005. V. 16. P. 276-282.
167. *Dodds H.L., Runyan H.L.* (1965) Effects of high-velocity fluid flow on the bending vibrations and static divergence of a simply supported pipe // *NASA Techn. Note, NASA TN D-2870*. Washington. D.C.: NASA, 1965. 13 p.

168. *Doi M., Edwards S. F.* (1986) *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press, Oxford. 391p.
169. *Donnelly R.J., Glaberson W.* (1966) Experiments on the capillary instability of a liquid jet // *Proc. Roy. Soc. London*. 1966. A290. № 1423. P. 547-556.
170. *Dong H., Prasad S., Nyame V., Jones W.E.* (2004) Sub-micrometer Conducting Polyaniline Tubes Prepared from Polymer Fiber Templates // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 371-374.
171. *Dong H., Nyame V., Macdiarmid A.G., Jones W.E.* (2004) Polyaniline/poly (methyl methacrylate) coaxial fibers: The fabrication and effects of the solution properties on the morphology of electrospun core fibers // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 21. P. 3934-3942.
172. *Dong H., Carr W.W., Morris J.F.* (2006) An experimental study of drop-on-demand drop formation // *Phys. Fluids*. 2006. V. 18. P. 072102-16
173. *Doupovec J., Yarin A.L.* (1991) Nonsymmetrical modified chemical vapor deposition (N-MCVD) process // *J. Lightwave Technology*. 1991. V. 9. №. 6. P. 695-700.
174. *Dzenis Y.* (2004) Spinning continuous fibers for nanotechnology // *Science*. 2004. V. 304. № 5679. P. 1917-1919.
175. *Dror Y., Salalha W., Avrahami R., Zussman E., Yarin A.L., Dersch R., Greiner A., Wendorff J.H.* (2007) One-step production polymeric micro-tubes/ via co-electrospinning // *Small*. 2007. V. 3. P. 1064-1073.
176. *Eggers J.* (1997) Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows // *Rev. Modern. Phys.* 1997. V. 69. № 3. P. 865–929.
177. *Eggers J., Villermaux E.* (2008) *Physics of liquid jets* // *Reports on Progress in Physics*. 2008. V. 71. 79 p.
178. *Entov V.M.* (1978) On the stability of capillary jets of elastovis-cous liquids // *Archives of Mechanics*. 1978. V. 30. № 4-5. P. 435-442.
179. *Entov V.M., Yarin A.L.* (1984) The dynamics of thin liquid jets in air // *Journal of Fluid Mechanics*. 1984. V. 140. P. 91-111.

180. *Entov V.M., Barsoum M., Shmaryan L.E.* (1996) On capillary instability of jets of magneto-rheological fluids// J. Rheol. 1996. V.40. № 5. P. 727-739.
181. *Entov V.M., Hinch E.J.* (1997) Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 1997. V. 72. № 1. P. 31-53.
182. *Feng J.J.* (2002) The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning // Phys.Fluids. 2002. V. 14. № 11. P. 3912-3925.
183. *Feng J.J.* (2003) Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2003. V. 116. P. 55-70.
184. *Fenn R.W., Middleman S.* (1969) Newtonian jet stability: the role of air resistance // AIChE Journal. 1969. V. 15. № 3. P. 379-383.
185. *Flemings M.C.* Behavior of metal alloys in the semisolid state // Metallurg. Trans. A. 1991. V. 22 A. № 5. P. 957-981.
186. *Frenkel J.* (1944) // Acta Physicochimica USSR. 1944. V. 19. P. 51.
187. *Frenot A., Chronakis I.S.* (2003) Polymer Nanofibers Assembled by Electrospinning // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 2003. V. 8. P. 64-75.
188. *Fu G.D., Li G.L., Neoh K.G., Kang E.T.* (2011) Hollow polymeric nanostructures - synthesis, morphology and functions // Progress in Polymer Science. 2011. V. 36. № 1. P. 127-167.
189. *Ge J. J., Hou H., Li Q., Graham M.J., Greiner A., Reneker D.H., Harris F.W., Cheng S.Z.D.* (2004) Assembly of well-aligned multiwalled carbon nanotubes in confined polyacrylonitrile environments: electrospun composite nanofiber sheets // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. №. 48. P. 15754-15761.
190. *Gier S., Wagner C.* (2012) Visualization of the flow profile inside a thinning filament during capillary breakup of a polymer solution via particle image velocimetry and particle tracking velocimetry // Phys. Fluids. 2012. V. 24. № 5. P. 053102.

191. *Greiner A., Wendorff J.H., Yarin A.L., E. Zussman E.* (2006) Biohybrid nanosystems with polymer nanofibers and nanotubes // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2006. V. 71. P. 387-393.
192. *Gill S.J., Gavis J.* (1956) Tensile stress in jets of viscoelastic fluids // *J. Polymer Sci.* 1956. V.20. № 95. P. 287-298.
193. *Goebel A. and K. Lunkenheimer* (1997) Interfacial tension of the water/n-alkane interface // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 369-372.
194. *Goedde E.F., Yuen M.C.* (1970) Experiments on liquid jet instability // *J. Fluid Mech.* 1970. V. 40. № 3. P. 495-511.
195. *Gogotsi Y., Kraft T., Nickel K.G., Zvanut M.E.* (1998) Hydrothermal Behavior of Diamond // *Diamond Relat. Mater.* 1998. V. 7. P. 1459-1465.
196. *Goldin M., Pfeffer R., Shinnar R.* (1972) Break up of a capillary jet of a non-Newtonian fluid having a yield stress // *Chem. Eng. J.* 1972. V. 4. № 1. P. 8-20.
197. *Goldin M., Yerushalmi J., Pfeffer R., Shinnar R.* (1969) Breakup of a laminar capillary jet of a viscoelastic fluid // *J. Fluid Mech.* 1969. V. 38. Part 4. P. 689-711.
198. *Gordon M., Yerushalmi J., Shinnar R.* (1973) Instability of jets of non-Newtonian fluids // *Trans. Soc. Rheol.* 1973. V. 17. № 2. P. 303-324.
199. *Goren S., Gavis J.* (1961) Transverse wave motion on a thin capillary jet of a viscoelastic liquid // *Phys. Fluids*. 1961. V.4. № 5. P.575-579.
200. *Goren S.L., Gottlieb M.* (1982) Surface-tension-driven breakup of viscoelastic liquid threads // *J. Fluid Mech.* 1982. V. 120. P. 245-266.
201. *Grant R.P., Middleman S.* (1966) Newtonian jet stability // *AIChE Journal*. 1966. V.12. №4. P.669-678.
202. *Grover C., Wetsel Jr.* (1980) Capillary oscillations on liquid jets // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. № 7. P. 3586-3592.
203. *Gupta A., Harrison I.R., Lahijani J.* (1994) Small-angle X-ray scattering in carbon fibers// *J. Appl. Crystallogr.* 1994. V. 27. № 4. P. 627-636.

204. *Han.T., Reneker D.H., Yarin A.L.*(2007) Buckling of jets in electrospinning // *Polymer*. 2007. V. 48. №20. P.6064-6067.
205. *Harley J.C., Huang Y., Bau H.H., Zemel J.N.* (1995) Gas Flow in Micro-Channels // *Journal of Fluid Mechanics*. 1995. V.284. P.257-274.
206. *Herschel W.H., Bulkley R.* (1926) Konzistenzmessungen von gummi-bensollosugen // *Kolloid-Zeitzchr*. 1926. V. 39. № 4. P. 291–300.
207. *Hertz H, Hermanrud B.* (1983) A liquid compound jet // *J. Fluid Mech*. 1983. V. 131. P. 271-287.
208. *Hinch E.J.* (1977) Mechanical model of dilute polymer solutions in strong flows // *Physics of Fluids*. 1977. V. 20. № 10. Pt. 2. P. 22-30.
209. *Hobbie E.K., Fry D.J.* (2007) Rheology of concentrated carbon nanotube suspensions // *Journal of Chemical Physics*. 2007. V.126. №12. P.124907.
210. *Hough L.A., Islam M.F., Janmey P.A., Yodh A.G.* (2004) Viscoelasticity of single wall carbon nanotube suspensions // *Physical Review Letters*. 2004. V. 93. № 6. P.168102-1 - 168102-4.
211. *Housner G.W.* (1952) Bending vibrations of a pipe line containing flowing fluid // *J. Appl. Mech*. 1952.V. 19. № 2. P. 205–208.
212. *Hoyt J.W., Taylor J.J., Runge C.D.* (1974) The structure of water and polymer jets in air // *J. Fluid Mech*. 1974. V.63. №4. P.635-640.
213. *Hou H.Q., Jun Z., Reuning A., Schaper A., Wendorff J.H., Greiner A.*(2002) Poly(p-xylylene) nanotubes by coating and removal of ultrathin polymer template fibers // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 7. P. 2429-2431.
214. *Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M., Ramakrishna S.* (2003) A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites// *Composite Science and Technology*. 2003. V.63. № 15. P. 2223-2253.
215. *Huang Y. Y., Ahir S. V., Terentjev E.M.* (2006a) Dispersion rheology of carbon nanotubes in a polymer matrix // *Physical Review B*. 2006. V. 73. № 12. P. 125422.

216. *Huang T.T., Taylor D.G., Lim K.S., Sedlak M., Bashir R., Mosier N.S., Ladisch M.R.* (2006) Boundary Flow in Microfluidic Channels // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 14. P. 6429-6437.
217. *Hudson N.E., Ferguson J., Mackie F.* (1974) The measurement of the elongational viscosity of polymer solutions using a viscometer of novel design // *Trans. Soc. Rheol.* 1974. V. 18. № 4. P. 541-562.
218. *Huisman F. M., Friedman S. R., Taborek P.* (2012) Pinch-off dynamics in foams, emulsions and suspensions // *Soft Matter*. 2012. V. 8. № 25. P. 6767-6774.
219. *Husband D. M., Aksel N., Gleissle W.* (1993) The existence of static yield stresses in suspensions containing noncolloidal particles // *Journal of Rheology*. V. 37. № 2. P. 215-235.
220. *Iciek J.* (1982) The hydrodynamics of free liquid jet and their influence of direct contact heat transfer. I: Hydrodynamics of free cylindrical liquid jet // *Int. J. Multiphase Flow*. 1982. V. 8. № 3. P. 239-249.
221. *Inai R., Kotaki M., Ramakrishna S.* (2005) Structure and properties of electrospun PLLA single nanofibres // *Nanotechnology*. 2005. V. 16. № 2. P. 208-213.
222. *Ingremau F., Kellay H.* (2013) Stretching polymers in droplet-pinch-off experiments // *Physical Review X*. 2013. V. 3. № 4. P. 041002.
223. *Joshi M., Butola B.S., Saha K.* (2014) Advances in topical drug delivery system: micro to nanofibrous structures // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2014. V. 14. № 1. P. 853-867.
224. *Karmakar G.P., Chakraborty C.* (2006) Improved oil recovery using polymeric gelants: A review // *Indian Journal of Chemical Technology*. 2006. V.19. P. 162-167.
225. *Kashiwagi T., Hirata T., Brown J.E.* (1985) Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Molecular Weight // *Macromolecules*. 1985. V. 18. P.131-142.

226. *Khalkhal F., Carreau P.J., Ausias G.* (2011) Effect of flow history on linear viscoelastic properties and the evolution of the structure of multiwalled carbon nanotube suspensions in an epoxy // *J. Rheol.* 2011. V. 55. № 1. P. 153-175.
227. *Kim B.M., Sinha S., Bau H.H.* (2004) Optical microscope study of liquid transport in carbon nanotubes // *Nano Letters*. 2004. V.4. №11. P.2203-2208.
228. *Kim B.M., Qian S., Bau H.H.* (2005) Filling Carbon Nanotubes with Particles// *Nano Letters*. 2005. V.5. P.873-878.
229. *Kim T., Kim H.* (2014) Microdroplet formation of polyvinylpyrrolidone/carbon nanotube by ultrasonic atomization // *Macromolecular Research*. 2014. V. 22. № 9. P. 990-995.
230. *Kinloch I. A., Roberts S. A., Windle A.H.* (2002) A rheological study of concentrated aqueous nanotube dispersions // *Polymer*. 2002. V. 43. № 26. P. 7483-7491.
231. *Ko F., Gogotsi Y., Ali A., Naguib N., Ye H., Yang G., Li C., Willis P.* (2003) Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns // *Advanced Materials*. 2003. V. 15. № 14. P. 1161-1165.
232. *Kohli P., Harrell C.C., Cao Z.H., Gasparac R., Tan W.H., Martin C.R.* (2004) DNA-functionalized nanotube membranes with singl-base mismatch selectivity // *Science*. 2004. V. 305. № 5686. P. 984-986.
233. *Kolte M.I., Szabo P.* (1999) Capillary thinning of polymeric filaments // *J. Rheology*. 1999. V. 43. № 3. P. 609-625.
234. *Konyukhov G.V., Koroteev A.A.* (2007) Study of generation and collection of monodisperse droplets flows in microgravity and vacuum // *Journal of aerospace engineering*. 2007. V. 20. № 2. P. 124-127.
235. *Korneva G., Ye H., Gogotsi Y., Halverson D., Friedman G., Bradley J., Kornev K.* (2005) Carbon nanotubes loaded with magnetic particles // *Nano Lett.* 2005. V. 5. № 5. P. 879–884.

236. *Kroesser F.W., Middleman S. (1969) Viscoelastic jet stability // AIChB Journal. 1969. V. 15. № 3. P. 383-386.*
237. *Lafrance P. (1974) Nonliniar breakup of a liquid jet // Phys.Fluids. 1974. V.17. P.1913-1914.*
238. *Lafrance P. (1975) Nonliniar breakup of a laminar liquid jet // Phys.Fluids. 1975. V. 18. P. 428-432.*
239. *Lauga E, M.P. Brenner and H.A. Stone (2007) In: Handbook of Experimental Fluid Dynamics, (Eds. C. Tropea, A. Yarin and J. Foss) Springer, New York, 2007.*
240. *Lenczyk J.P., Kiser K.M. (1971) Stability of vertical jets of non-Newtonian fluids // AIChE Journal. 1971. V. 17. № 4. P. 826-831.*
241. *Lewis J.A. (1997) Binder removal from ceramics // Annu. Rev. Mater. Sci. 1997. V. 27. P. 147-173.*
242. *Li D., McCann J.T., Xia Y. (2005) Use of electrospinning to directly fabricate hollow nanofibers with functionalized inner and outer surfaces // Small. 2005. V.1. P.83-86.*
243. *Li D., McCann J.T., Xia Y., Marques M. (2006) Electrospinning a simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 1861-1869.*
244. *Li D., Wang Y., Xia Y. (2004) Electrospinning nanofibers as uniaxially aligned arrays and layer-by-layer stacked films // Advanced Materials. 2004. V.16. P.361-365.*
245. *Li D., Xia Y. (2004) Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? // Advanced Materials. 2004. V. 16. P. 1151-1170.*
246. *Li D., Babel A., Jenekhe S.A., Xia Y.N. (2004) Nanofibers of conjugated polymers prepared by electrospinning with a two - capillary spinneret // Advanced Materials. 2004. V. 16. № 22. P. 2062-2066.*

247. *Li D., Xia Y.* (2004) Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning // *Nano Lett.* 2004. V.4. P.933-938.
248. *Li J. and Fontelos M.A.* (2003) Drop dynamics on the beads-on-string structure of viscoelastic jets: A numerical study // *Phys. Fluids.* 2003. V. 15. P. 922-936.
249. *Li S.P.* (2003) Breakup of Liquid Sheets and Jets. Cambridge University press, 2003. 286 p.
250. *Lin-Gibson S., Pathak J.A., Grulke E.A., Wang H., Hobbie E.K.* (2004) Elastic flow instability in nanotube suspensions // *Physical Review Letters.* 2004. V. 92. № 4. P. 048302- 048305.
251. *Lindner A., Fiscina J.E., Wagner C.* (2015) Single particles accelerate final stages of capillary break-up // *Europhysics Letters.* 2015. V. 110. № 6. P. 1-5.
252. *Liu W., Graham M., Evans E.A., Reneker D.H.* (2002) Poly(meta-phenylene isophthalamide) nanofibers: coating and post processing // *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. P. 1-8.
253. *Loscertales I.G., Barrero A., Guerrero I., Cortijo R., Marquez M., Ganan-Calvo A.M.* (2002) Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets // *Science.* 2002. V. 295. № 5560. P. 1695-1698.
254. *Loscertales I.G., Barrero A., Marquez M., Spretz R., Velarde-Ortiz R., Larsen G.* (2004) Electrically forced coaxial nanojets for one-step hollow nanofiber design // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 17. P. 5376-5377.
255. *Ma A.W.K., Chinesta F., Tuladhar T., Mackley M.R.* (2008) Filament stretching of carbon nanotube suspensions // *Rheol. Acta.* 2008. V. 47. № 4. P. 447- 457.
256. *MacSporran W.C.* (1981) On the suspended syphon elongation rheometer // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1981. V.8. №1-2. P.119-138.
257. *Malkin A.Y., Arinstein A., Kulichikhin V.G.* (2014) Polymer extension flows and instabilities // *Progress in Polymer Science.* 2014. V. 39. № 5. P. 959-978.

258. *Martin C.R., P. Kohli* (2003) The emerging field of nanotube biotechnology // *Nat. Rev. Drug Discovery*. 2003, V. 2. P. 29-37.
259. *Martinie L., Buggisch H., Willenbacher N.* (2013) Apparent elongational yield stress of soft matter // *J. Rheol.* 2013. V. 57. № 2. P. 627-646.
260. *McKinley G.H, Tripathi A.* (2000) How to extract the Newtonian viscosity from capillary breakup measurements in a filament rheometer // *J. Rheology*. 2000. V. 44. № 3. P. 653-670.
261. *Metzner A.B., Metzner A.P.* (1970) Stress levels in rapid extensional flows of polymeric fluids // *Rheol. Acta*. 1970. V. 9. № 2. P. 174-181.
262. *Meyer J., Bazilevsky A.V., Rozhkov A.N.* (1999a) Effects of polymeric additives on vapor bubble dynamics in thermal ink jet printing // In: *Recent Progress in Ink Jet Technologies II* / Ed. Hanson E., Series Ed. Eschbach R. IS&T, 1999. P. 291-294.
263. *Meyer J., Bazilevsky A.V., Rozhkov A.N.* (1999b) Effects of polymeric additives on thermal ink jets // In: *Recent Progress in Ink Jet Technologies II* / Ed. Hanson E., Series Ed. Eschbach R. IS&T, 1999. P. 450-455.
264. *Meyer J.D., Bazilevsky A.V., Rozhkov A.N.* (1997) Effects of polymeric additives on thermal ink jets // *Proceedings of IS&T's NIP13: International Conference on Digital Printing Technologies*. 1997, Seattle, USA. IS&T, 1997. P. 675-680.
265. *Middleman S., Gavis J.* (1965) Transverse wave motion on a thin capillary jet of viscous fluid // *Phys. Fluids*. 1965. V.8. № 2. P. 222-229.
266. *Middleman. S* (1965) Stability of a viscoelastic jet // *Chem. Engng Sci.* 1965. V. 20. P. 1037–1040.
267. *Miller A. F., Donald A.M.* (2002) Surface and interfacial tension of cellulose suspensions // *Langmuir*. 2002. V. 18. № 26. P. 10155-10162.
268. *Miller J.B., Hobbie E.K.* (2013) Nanoparticles as macromolecules // *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*. 2013. V. 51. № 16. P. 1195-1208.
269. *MulderM.*(1996) *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer, London, 1996. P. 165-188.

270. *Mun R.P., Byars J.A., Boger D.V.* (1998) The effects of polymer concentration and molecular weight on the breakup of laminar capillary jets // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 1998. V. 74. № 1-3. P. 285-297.
271. *Naccache M.F., Corrêa J.P., Soares I.F., Abdu A.* (2013) Rheological characterization of polymers fiber composite // *Polymer Composites*. 2013. V. 34. № 8. P. 1269-1278.
272. *Niedzwiedz K., Buggisch H., Willenbacher N.* (2011) Extensional rheology of concentrated emulsions as probed by capillary breakup elongational rheometry (CaBER) // *Rheologica Acta*. 2011. V. 49. № 11-12. P. 1103-1116.
273. *O'Brien V.T., Mackay M.E.* (2002) Shear and elongation flow properties of kaolin suspensions // *J. Rheol.* 2002. V. 46. № 3. P. 557-572.
274. *Oliveira S.N., Roger Yeh R., McKinley G.H.* (2006) Iterated stretching, extensional rheology and formation of beads-on-a-string structures in polymer solutions // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2006. V. 137. P. 137–148.
275. *Owens M.S., Vinjamur, Scriven L.E., Macosko C.W.* (2011) Misting of non-Newtonian liquids in forward roll coating // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2011. V. 166. № 19-20. P. 1123-1128.
276. *Papageorgiou D.T.* On the breakup of viscous liquid threads // *Phys. Fluids*. 1995. V. 7. № 7. P. 1529-1544.
277. *Patterson G.N.* (1956) *Molecular Flow of Gases* // Wiley, New York, 1956.
278. *Pearson G., Middleman S.* (1977) Elongational flow behavior of viscoelastic liquids // *AIChE Journal*. 1977. V. 23. № 5. P. 714-722.
279. *Peng S.T.J., Landel R.F.* (1976) Preliminary investigation of elongational flow of dilute polymer solutions // *J. Appl. Phys.* 1976. V.47. №10. P.4255-4260.
280. *Peng M., Li D., Shen L., Chen Y., Zheng Q., Wang H.* (2006) Nanoporous structured submicrometer carbon fibers prepared via solution electrospinning of polymer blends // *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 9368- 9374.

281. *Petrie C. J. S.* (1999) The rheology of fibre suspensions // Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 1999. V. 87. № 2-3. P. 369- 402.
282. *Phillip W.A., Rzaev J., Hillmyer M.A., Cussler E.L.* (2006) Gas and water liquid transport through nanoporous block copolymer membranes // Journal of Membrane Science. 2006. V. 286. P. 144-152.
283. *Phinney R.E.* (1972) Stability of a laminar viscous jet. The Influence of the initial disturbance level // AIChE Journal. 1972. V. 18. № 2. P. 432-434.
284. *Phinney R.E.* (1973) Stability of laminar viscous jet. The influence of an ambient gas // Phys. Fluids. 1973. V. 16. № 2. P. 193-196.
285. *Pierson H.O.* (1994) Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. Noyes Publications, Park Ridge.
286. *Pierson H.O.* (1999) Handbook of Chemical Vapor Deposition, 2nd Edition. Elsevier Science. 1999. 506p.
287. *Pimbley W.T., Lee H.C.* (1977) Satellite droplet formation in a liquid jet // IBM J. Res. and Develop. 1977. V. 21. № 1. P. 21-30.
288. *Plateau J.* (1873) Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires. V. 1, 2. Paris: Gauthier-Villars et C^{ie}, 1873. 456, 500 p.
289. *Prandtl L., Tietjens O.G.* (1957) Applied Hydro- and Aeromechanics, Dover Publ., New York, 1957. 311p.
290. *Prud'homme R.P., Uhl J.T., Poinsatte J.P., Halverson F.H.* (1983) Rheological monitoring of the formation of polyacrilamid Cr⁺³ gels // Soc. Petrol. Eng. J. 1983. V. 23. № 5. P. 804-808.
291. *Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E., Lim T.C., Ma Z.* (2005) An Introduction to Electrospinning and Nanofibers // Singapore: World Scientific, 2005. 396 p.
292. *Rayleigh L.* (1879) On the instability of jets // Proc. London Math. Soc. 1879. V. 10. P. 4-13.

293. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E.* (1987) *The Properties of Gases & Liquids*, McGraw-Hill, N.Y., 1987. 741 p.
294. *Reneker D.H., Chun I.* (1996) Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning // *Nanotechnology*. 1996. V. 7. № 3. P. 216-223.
295. *Reneker D.H., Yarin A.L., Fong H., Koombhongse S.* (2000) Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospraying // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 9. P. 4531-4547.
296. *Reneker D. H., Yarin A.L., Zussman E., Xu H.* (2006) Electrospinning of nanofibers from polymer solutions and melts // In: *Advances in Applied Mechanics*, Elsevier Inc., 2006. V. 41. P. 43-195.
297. *Reznik S.N., Yarin A.L., Zussman E., Bercovici L.* (2006) Evolution of a compound droplet attached to a core-shell nozzle under the action of a strong electric field // *Phys. Fluids*. 2006. V. 18. P. 062101.
298. *Reznik S.N., Yarin A.L., Theron A., Zussman E.* (2004) Transient and steady shapes of droplets attached to a surface in strong electric fields // *J. Fluid Mech.* 2004. V. 516. P. 349-377.
299. *Rodd L.E., Scott T.P., Cooper-White J.J., McKinley G.H.* (2005) Capillary break-up rheometry of low-viscosity elastic fluids // *Applied Rheology*. 2005. V. 15. № 1. P. 12-27.
300. *Rozhkov A., Prunet-Foch B., Vignes-Adler M.* (2003) Impact of drops of polymer solutions on small targets // *Physics of Fluids*. 2003. V. 15. № 7. P. 2006-2019.
301. *Rozhkov A., Prunet-Foch B., Vignes-Adler M.* (2004) Dynamics of a liquid lamella resulting from the impact of a water drop on a small target // *Proc. Roy. Soc. London. Series A*. 2004. V. 460. № 2049. P. 2681-2704.
302. *Rozhkov A., Prunet-Foch B., Vignes-Adler M.* (2006) Dynamics and disintegration of drops of polymeric liquids // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2006. V. 134. P. 44–55.

303. *Rubin H.* (1971) Breakup of viscoelastic liquid jets // *Isr. J. Technol.* 1971. V. 9. P. 579-581.
304. *Rubin H., Wharshavsky M.* (1970) A note on the breakup of viscoelastic liquid jets // *Isr. J. Technol.* 1970. V. 8. № 4. P. 285-288.
305. *Sachsenheimer D., Hochstein B., Buggisch H., Willenbacher N.* (2012) Determination of axial forces during the capillary breakup of liquid filaments – the tilted CaBER method // *Rheol. Acta.* 2012. V. 51. P. 909-923.
306. *Sachsenheimer D., Hochstein B., Willenbacher N.* (2014) Experimental study on a capillary thinning of entangled polymer solutions // *Rheol. Acta.* 2014. V. 53. P. 725-739.
307. *Sankaran A.K., Rothstein J.P.* (2012) Effect of viscoelasticity on liquid transfer during gravure printing // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 2012. V. 175-176. P. 64-75.
308. *Sanchez-Castillo M.A., Couto C., Kim W.B., Dumesic J.A.* (2004) Gold-Nanotube Membranes for the Oxidation of CO at Gas/Water Interfaces // *Angew.Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. P. 1140-1142.
309. *Sattler R., Wagner C., Eggers J.* (2008) Blistering pattern and formation of nanofibers in capillary thinning of polymer solutions // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 164502-4.
310. *Sattler R., Gier S., Eggers J., Wagner C.* (2012) The final stages of capillary break-up of polymer solutions // *Phys. Fluids.* 2012. V. 24. P. 023101-21.
311. *Savart F.* (1833) Mémoire sur la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires en mince paroi // *Ann. Chim. (Paris).* 1833. V. 53. P. 337-386.
312. *Schummer P., Tebel K.H.* (1980) Instability of jets on non-Newtonian fluids // In: *Rheology, v.2, Fluids*, N.Y.: Plenum Press, 1980, P. 87-92.
313. *Schummer P., Tebel K.H.* (1982) Design and operation of free jet elongational rheometer // *Rheol. Acta.* 1982. V. 21. № 4-5. P. 514-516.

314. *Schummer P., Tebel K.H.* (1983) A new elongational rheometer for polymer solutions // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 1983. V. 12. № 3. P. 331-347.
315. *Shkadov V.Ya., Shutov A.A.* (2001) Disintegration of a charged viscous jet in a high electric field // *Fluid Dynamics Res.* 2001. V. 28. № 1. P. 23–39.
316. *Sholl D.S., Johnson J.K.* (2006) Making high-flux membranes with carbon nanotubes // *Science*. 2006. V. 312. № 5776. P. 1003-1004.
317. *Sinha-Ray S., Srikar R., Lee C.C., Li A., Yarin A.L.* (2011) Shear and elongational rheology of gypsum slurries // *Applied Rheology*. 2011. V. 21. № 6. P. 63071-8.
318. *Sinha-Ray S., Fezzaa K., Yarin A.L.* (2013) The internal structure of suspensions in uniaxial elongation // *J. Applied Phys.* 2013. V. 113. № 4. P. 044906-10.
319. *Srikar R., Yarin A.L., Megaridis C.M., Bazilevsky A.V., Kelly E.* (2008) Desorption-limited Mechanism of Release from Polymer Nanofibers // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 965-974.
320. *Srikar R., Yarin A.L., Megaridis C.M.* (2009) Fluidic delivery of homogeneous solutions through carbon tube bundles // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. № 27. P. 275706-10.
321. *Stanislav J.F.* (1982) Use of polymers in oil recovery processes // *Rheol. Acta*. 1982. V. 21. № 4-5. P.564-565.
322. *Steinhart M., Jia Z.H., Schaper A.K., Wehrspohn R.B., Gosele U., Wendorff J.H.* (2003) Palladium nanotubes with tailored wall morphologies // *Advanced Materials*. 2003. V. 15. № 9. P. 706-709.
323. *Stelter M., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P., Durst F.* (2000) Validation and application of a novel elongational device for polymer solutions // *J. Rheology*. 2000. V. 44. № 3. P. 595-616.
324. *Stelter M., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P., Durst F.* (2002) Investigation of the elongational behavior of polymer solutions by means of an elongational rheometer // *J. Rheology*. 2002. V. 46. № 2. P. 507-527.

325. *Sterling A.M., Sleicher C.A.* (1975) The instability of capillary jets // *J. Fluid Mech.* 1975. V.68. № 3. P.477-495.
326. *Stone H.A., Stroock A.D., Ajdari A.* (2004) Engineering flows in small devices // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2004. V.36. P.381-411.
327. *Subbotin A., Stepanyan R., Chiche A., Slot J.J.M., Brinke G.* (2013) Dynamics of an electrically charged polymer jet // *Phys.Fluids.* 2013. V. 25. P. 103101.
328. *Subbiah T., Bhat G.S., Tock R.W., Pararneswaran S., Ramkumar S.* (2005) Electrospinning of nanofibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 96. P. 557-569.
329. *Sun Z., Zussman E., Yarin A.L., Wendorff J.H., Greiner A.* (2003) Compound core/shell polymer nanofibers by co-electrospinning // *Adv. Mat.* 2003. V. 15. № 22. P. 1929-1932.
330. *Szczecz J.B., Megaridis C.M., Gamota D.R., Zhang J.* (2002) Fine-line conductor manufacturing using drop-on-demand PZT printing technology // *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing.* 2002. V. 25. №1. P.26-33.
331. *Szczecz J.B., Megaridis C.M., Zhang J., Gamota D.R.* (2004) Ink jet processing of metallic nanoparticle suspensions for electronic circuitry fabrication // *Microscale Thermophysical Engineering.* 2004. V. 8. № 4. P. 327-339.
332. *Taler R., Watkin P.* (1932) Experiments with capillary jets // *Phil. Mag.* 1932. V. 14. P. 849-884.
333. *Taub H.H.* (1976) Investigation of nonlinear waves on liquid jets // *Phys. Fluids.* 1976. V. 19. № 8. P. 1124-1129.
334. *Taylor G.I.* (1964) Disintegration of water drops in an electric field // *Proc. Roy. Soc. London. Series A.* 1964. V. 280. № 1382. P. 383-397.
335. *Taylor G.I.* (1968) // in: *Proc. of the 12th Int. Congress on Applied Mechanics (ICTAM 1968)* (Eds: M. Hetényi, W. G. Vincenti), Springer, Berlin. 1968. P. 382-388.

336. *Tchavdarov B., Yarin A.L., Radev S.* (1993) Buckling of thin liquid jets // *J. Fluid Mech.* 1993. V. 253. P. 593- 615.
337. *Terry R.E., Huang C., Green D.W., Michnick M.J., Willhite G.P.* (1981) Correlation of gelation times for polymer solutions used as sweep improvement agents // *Soc. Pet. Eng. J.* 1981. V. 21. № 2. P. 229-235.
338. *Tiwari M.K, Bazilevsky A.V., Yarin A.L., Megaridis C.M.* (2009) Elongational and shear rheology of carbon nanotube suspensions // *Rheol.Acta.* 2009. V. 48. № 6. P. 597-609.
339. *Theron A., Zussman E., Yarin A.L.* (2001) Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibers // *Nanotechnology.* 2001. V. 12. № 3. P. 3384-390.
340. *Theron S.A., Zussman E., Yarin A.L.* (2004) Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 2017-2030.
341. *Torres M.D., Hallmark B., Wilson D.I.* (2014) Effect of concentration on shear and extensional rheology of guar gum solutions // *Food Hydrocolloids.* 2014. V. 40. P. 85-95.
342. *Totani T., Kodama T., Watanabe K., Nanbu K., Nagata H., Kudo I.* (2006) Numerical and experimental studies on circulation of working fluid in liquid droplet radiator // *Acta Astronautica.* 2006. V. 59. P. 192-199.
343. *Tripathi A., Whittingstall P., McKinley G.H.* (2000) Using filament stretching rheometry to predict strand formation and “processability” in adhesives // *Rheologica Acta.* 2000. V. 39. № 4. P. 321-337.
344. *Usui H., Sano Y.* (1981) Elongational flow of dilute drag reducing fluids in falling jet // *Phys. Fluids.* 1981. V. 24, № 2. P.214-219.
345. *Washburn E.W.* (1921) Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 1921. V. 7. № 4. P. 115-116.

346. *Weber C.* (1931) Zum Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles // Ztschr. f. angew. Math. Und Mech. 1931. V. 11. № 2. P. 136-154. Перевод: *Вебер К.* Распад струи жидкости // В кн. : Двигатели внутреннего сгорания. М.-Л.: ОГИЗ, 1936. С. 25-55.
347. *White E.E.B., Chellamuthu M., Rothstein J.P.* (2010) Extensional rheology of a shear-thickening cornstarch and water suspension // *Rheologica Acta*. 2010. V. 49. № 2. P. 119-129.
348. *Whitesides G.M., Grzybowski B.* (2002) Self-assembly at All Scales // *Science*. 2002. V. 295. P. 2418-242.
349. *Wunderlich T., Stelzer M., Tripathy T., Nayak B.R., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P., Brunn P.O., Durst F.* (2000) Shear and extensional rheological investigations in solutions of grafted and ungrafted polysaccharides // *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. V. 77. № 14. P. 3200-3209.
350. *Xu H., Yarin A.L., Reneker D.H.* (2003) Characterization of fluid flow in jets during electrospinning // *Polymer Preprints*. 2003. V. 44. № 2. P. 51-52.
351. *Xue H.S., Fan J.R., Hu Y.C., Hong R.H, Cen K.F.* (2006) The interface effect of carbon nanotube suspension on the thermal performance of a two-phase closed thermosyphon // *Journal of Applied Physics*. 2006. V. 100. № 10. P.104909.
352. *Yang Y., Grulke E.A., et al.* (2005) Rheological behavior of carbon nanotube and graphite nanoparticle dispersions // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2005. V. 5. № 4. P. 571-579.
353. *Yang Y., Grulke E.A., Zhang Z.G., Wu G.F.* (2006) Thermal and rheological properties of carbon nanotube-in-oil dispersions // *Journal of Applied Physics*. 2006. V. 99. № 11. P.114307-8.
354. *Yarin A.L.* (1993) Free liquid jets and films: hydrodynamics and rheology. N.Y.: Longman and Wiley & Son. 1993. 446 p.

355. *Yarin A.L., Gottlieb O., Roisman I.V.* (1997) Chaotic rotation of triaxial ellipsoids in simple shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*. 1997. V. 340. P. 83-100.
356. *Yarin A.L.* (1995) Surface- tension-driven low Reynolds number flows arising in optoelectronic technology // *J. Fluid Mech.* 1995. V. 286. P. 173-200.
357. *Yarin A.L., Koombhongse S., Reneker D.H* (2001a) On bending instability in electrospinning of nanofibers // *J.Appl.Phys.* 2001. V. 89. P. 3018 -3026.
358. *Yarin A.L., Koombhongse S., Reneker D.H* (2001b) Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers // *J.Appl.Phys.* 2001. V. 90 P. 4838-4846.
359. *Yarin A.L., Yazicioglu A.G., Megaridis C.M.* (2005) Thermal Stimulation of Aqueous Volumes Contained in Carbon Nanotubes: Experiment and Modeling // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 013109
360. *Yarin A.L., Zussman E., Theron A., Rahimi S., Sobe Z., Hasan D.* (2004) Elongational behavior of gelled propellant simulants // *J. Rheol.* 2004. V. 48. № 1. P. 101-116.
361. *Yarin A.L., E. Zussman E., Wendorff J.H., Greiner A.* (2007) Material Encapsulation and Transport in Core-Shell Micro/Nanofibers, Polymer and Carbon Nanotubes and Micro/Nanochannels // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 2585-2599.
362. *Yarin A.L., Pourdeyhimi B., Ramakrishna S.* (2014) Fundamentals and Applications of Micro- and Nanofibers. Cambridge University Press. 2014. 453p.
363. *Yaws C.L.* (1999) Chemical Properties Handbook. McGraw-Hill, New York 1999.
364. *Yu J.H., Fridrikh S.V., Rutledge G.C.* (2004) Production of submicron diameter fibers from difficult-to-process materials by two-fluid electrospinning // *Adv. Mat.* 2004. V. 16. P. 1562-1566.

365. *Yuen M.C.* (1968) Non-linear capillary instability of a liquid jet // *J. Fluid Mech.* 1968. V. 33, № 1. P.151-163.
366. *Zhang Y., Huang Z.M., Xu X., Lim C.T., Ramakrishna S.* (2004) Preparation of core-shell structured PCL-r-gelatin bi-component nanofibers by coaxial electrospinning // *Chemistry of Materials*. 2004. V. 16. № 18. P. 3406-3409.
367. *Zhurkov S.N.* (1965) Kinetic concept of the strenght of solids // *Int. J. Fracture Mech.* V. 1. № 4. P. 311-323.
368. *Ziabicki A.* *Fundamentals of Fibre Formation.* Wiley: London, 1976.
369. *Zussman E., Chen X., Ding W., Calabri L., Dikin D.A., Quintana J.P., Ruoff R.S* (2005) Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers // *Carbon*. 2005. V. 43 № 10. P. 2175-2185.
370. *Zussman E, Yarin A.L., Bazilevsky A.V., Avrahami R. and Feldman M.* (2006) Electrospun Polyacrylonitrile/Poly(methyl methacrylate) – Derived Turbostratic Carbon Micro-/nanotubes // *Advanced Materials*. 2006. V.18. P.348-353.
371. *Zussman E., Burman M., Yarin A.L., Khalfin R., Cohen Y.* (2006) Tensile Deformation of Electrospun Nylon 6,6 Nanofibers // *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 2006. V. 44. P. 1482–1489.
372. *Zussman E., Yarin A.L., Nagler R.M.* (2007) Age and flow dependency of salivary viscoelasticity // *J. Dent. Res.* 2007. V. 86. № 3. P. 281-285.