

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТЯНУТОЙ НИТИ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ

© 2024 г. А.В. Субботин^{a, b, *}, А.Н. Семенов^c

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

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

^cInstitut Charles Sadron, CNRS-UPR 22, Université de Strasbourg,
23 rue du Loess, BP 8404767034 Strasbourg Cedex 2, France

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

Поступила в редакцию 29.11.2024 г.

После доработки 06.12.2024 г.

Принята к публикации 13.12.2024 г.

Проанализирована устойчивость предварительно растянутой и фиксированной за концы цилиндрической нити слабо сшитого полимерного геля относительно варикозных возмущений. Исследовано влияние на динамику возмущений капиллярных сил, упругости геля и взаимодействий и сформулирован критерий возникновения неустойчивости нити. Выведено дисперсионное уравнение и на его основе найдена наиболее быстро растущая мода возмущений, а также определена ее скорость роста в зависимости от макроскопических характеристик геля и радиуса нити.

DOI: 10.31857/S2308112024040067, EDN: MBXUFC

ВВЕДЕНИЕ

Капиллярные силы играют важную роль в поведении струй и нитей, образованных жидкостями и мягкими упругими телами, причем их роль возрастает с уменьшением радиуса струи или нити [1]. Известным примером является цилиндрическая нить раствора полимера, образующаяся в зазоре между двумя каплями из соединяющего их мостика в результате перехода от инерционно-капиллярного режима утонения в упруго-капиллярный режим, в котором упругие силы доминируют над инерционными. Утонение нити в упруго-капиллярном режиме происходит экспоненциально во времени [2–6]. К числу интересных явлений, возникающих в конце упруго-капиллярного режима, относится появление на нити бусин или капелек растворителя. Такие структуры наблюдались в растворах ПЭО [7–11], ПАН [12] и других [10, 11, 13] и известны как “бусины на нитке”.

Утонение нитей в упруго-капиллярном режиме широко изучалось экспериментально с использованием различных реометров [2–6, 14–17], а также теоретически [18–25]. Детально исследовано влияние на динамику утонения таких параметров, как концентрация и молекулярная масса полимера, температура и ряд других [26–30]. Теоретический анализ, основанный на использовании

молекулярного подхода, показал, что отталкивающие взаимодействия в растворе полимера стабилизируют цилиндрическую форму нити [24, 25, 31, 32]. Однако по мере утонения нити роль капиллярных сил возрастает, что приводит к неустойчивости и образованию мелких бусинок или капелек.

Наряду с жидкими нитями неустойчивость свойственна и цилиндрическим нитям, образованным мягкими упругими телами [33–37]. В отличие от жидкостей нити из мягких упругих тел не распадаются на отдельные капли, а образуют структуры типа “цилиндры на нитке” или “бусины на нитке” [35–37].

Морфология “бусины на нитке” часто наблюдается в струях, утоняющихся под действием внешних растягивающих сил. Типичным примером является электроформование из растворов полимеров [38–42], когда утонение струи происходит под действием электростатических сил. Другой пример — стационарное вытягивание струи полимерного раствора натяжным роликом [43, 44]. Анализ капиллярной устойчивости струй растворов полимеров с учетом упругости проводился в ранних работах [45, 46], где раствор моделировался сплошной средой. Было показано, что неустойчивость струи возникает, когда давление Лапласа в ней превосходит удвоенное значение упругих напряжений.

Настоящая работа посвящена изучению варикозной неустойчивости растянутой и закрепленной за концы цилиндрической нити слабо сшитого геля с низкой концентрацией полимера (рис. 1). Отличие данного исследования от предыдущих работ в этой области [33–37, 45, 46] состоит в изучении нитей, в которых, с одной стороны, полимерные субцепи предполагаются сильно растянутыми, что приводит к анизотропии структуры и упругости геля, а с другой — в нити возможно перераспределение полимера. С учетом этих факторов в работе сформулированы критические условия варикозной неустойчивости нити, учитывающие взаимодействия и анизотропную упругость.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим длинную нить полимерного геля, которая предварительно растянута и закреплена за концы как показано на рис. 1. Будем полагать, что исходно гель находится в не набухом состоянии (растворитель является маргинальным), причем концентрация полимера (мономерных звеньев) в растворе равна $c = c_0$, а радиус нити $a = a_0$. Предполагается, что объемная доля полимера в геле мала: $\phi = v_1 c \ll 1$, где v_1 — объем мономерного звена. Взаимодействия в системе будем описывать в рамках второго вириального приближения с плотностью энергии [47, 48]

$$f_{int} = \frac{T}{2} v c^2. \quad (1)$$

Здесь v — второй вириальный коэффициент взаимодействий и $T = k_B T_{abs}$ — температура в энергетических единицах (k_B — постоянная Больцмана). Используя формулу (1), можно определить осмотическое давление $\Pi = \frac{T}{2} v c^2$ в геле и осмотический модуль $K_\Pi = c \frac{\partial \Pi}{\partial c} = T v c^2$. Заметим, что модуль K_Π всегда положителен, $K_\Pi > 0$.

Для описания упругости геля воспользуемся классической теорией высокоэластичности [48] и будем считать, что субцепи, соединяющие соседние сшивки, являются гауссовыми и состоят из $N \gg 1$ статистических сегментов длины b_s , так что равновесный размер субцепи равен $R_0 = b_s N^{1/2}$. Плотность упругой энергии деформированного геля, в котором локальная концентрация полимера равна c , а компоненты вектора расстояния между концами субцепи равны $R_j = \lambda_j R_0$, где $j = x, y, z$, а λ_j — коэффициенты растяжения вдоль соответствующих осей, определяется стандартной формулой [48]

$$f_{el} = \frac{1}{2} \frac{cT}{N} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3). \quad (2)$$

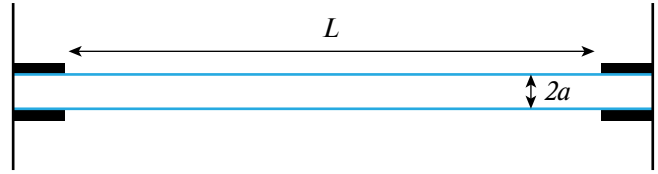


Рис. 1. Нить полимерного геля длины L и радиуса a ($L \gg a$) которая предварительно растянута и фиксирована за концы. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Условие сохранения массы полимера накладывает дополнительные ограничения

$$c \lambda_x \lambda_y \lambda_z = c_0. \quad (3)$$

Если гель сильно растянут вдоль оси z , так что $\lambda_z \equiv \lambda \gg 1$, а концентрация полимера и объем геля не изменяются, т.е. $c = c_0$, и $\lambda_x = \lambda_y = 1/\sqrt{\lambda} \ll 1$, то плотность упругой энергии можно записать так:

$$f_{el} \simeq \frac{1}{2} G_i \lambda^2 = \frac{G}{2}, \quad (4)$$

где $G_i = \frac{c_0 T}{N}$ — начальный модуль упругости геля, G — эффективный модуль упругости (упругие напряжения). В дальнейшем будем полагать, что нить геля предварительно растянута в $\lambda = \lambda_0 \gg 1$ раз.

Наряду с осмотическими и упругими силами на растянутую нить будут действовать капиллярные силы, которые характеризуются поверхностным натяжением γ и являются движущей силой возникновения неустойчивости цилиндрической нити.

При дальнейшем рассмотрении удобно использовать два безразмерных параметра:

$$\theta = \frac{\gamma}{a_0 G}, \quad \alpha = \frac{K_\Pi}{G}. \quad (6)$$

Эти параметры определяются при начальных значениях концентрации, $c = c_0$, и степени растяжения, $\lambda = \lambda_0$, т.е.

$$K_\Pi = T v c_0^2, \quad G = \frac{c_0 T}{N} \lambda_0^2. \quad (7)$$

СТАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ

Обратимся к исследованию устойчивости нити относительно возмущений ее радиуса и концентрации полимера. Далее будем полагать, что $L/a_0 \gg 1$. Начнем со случая длинноволновых гармонических возмущений, когда можно прене-

бредь градиентными членами свободной энергии, такими как $(\frac{\partial a}{\partial z})^2$ и $(\frac{\partial c}{\partial z})^2$. Свободная энергия нити включает в себя энергию взаимодействий, упругую и поверхностную энергию и в расчете на единицу объема равна

$$f = f_{int} + f_{el} + f_{cap} = \frac{T}{2} \nu c^2 + \frac{1}{2} \frac{cT}{N} \lambda^2 + \frac{2\gamma}{a}. \quad (8)$$

Здесь c , λ , a зависят от z , причем $ca^2 = const$, поэтому

$$\lambda = \lambda_0 \frac{c_0 a_0^2}{ca^2}. \quad (9)$$

Общая свободная энергия равна $F = \int f dV$ где $dV = \pi a^2 dz$. Эта энергия должна быть минимизирована с учетом трех дополнительных условий, означающих сохранение объема и длины нити, а также массы полимера:

$$\int dV = V_0 = \pi a_0^2 L; \int \frac{dV}{a^2} = \frac{V_0}{a_0^2}; \int c dV = c_0 V_0. \quad (10)$$

Введем новые переменные $\psi_1 = c / c_0$ и $\psi_2 = a_0^2 / a^2$ и запишем плотность свободной энергии в виде

$$f = 2G\theta\sqrt{\psi_2} + \frac{1}{2} K_{\Pi} \psi_1^2 + \frac{1}{2} G \psi_2^2 / \psi_1, \quad (11)$$

где использовано уравнение (6). Теперь $f = f(\psi_1, \psi_2)$ можно формально считать плотностью свободной энергии бинарной жидкости, в которой переменные ψ_1 и ψ_2 выступают в качестве концентраций, что обеспечивается условиями сохранения числа частиц $\int \psi_1 dV = const$, $\int \psi_2 dV = const$, см. уравнения (10). В связи с этим мы можем применить стандартный термодинамический критерий устойчивости, означающий, что детерминант матрицы вторых производных

$M = \frac{\partial^2 f}{\partial \psi_i \partial \psi_j}$ должен быть положительным,

det $M > 0$. Отсюда приходим к условию

$$\left(G - \frac{G\theta}{2} \right) (K_{\Pi} + G) - G^2 > 0. \quad (12)$$

Таким образом, нить является устойчивой по отношению к малым возмущениям когда

$$\alpha = \frac{K_{\Pi}}{G} > \alpha_c = \frac{\theta}{2 - \theta}. \quad (13)$$

Следовательно, цилиндрическая форма нити неустойчива, если $\alpha < \alpha_c$ или $\theta > 2$. Для $\theta = 1/2$ мы приходим к известному результату для нитей полимерных растворов $\alpha_c = 1/3$ [31].

ДИНАМИКА РОСТА ФЛУКТУАЦИЙ

Для нахождения наиболее быстрорастущей моды при $\alpha < \alpha_c$ обобщим подход, сформулированный нами ранее в работе [31]. Обозначим зависящий от времени вектор перемещения полимерной компоненты через $\underline{u} = \underline{u}(r, t)$ (скорость полимера в этом случае равна $\dot{\underline{u}} = \frac{\partial \underline{u}(r, t)}{\partial t}$), а скорость растворителя через $\underline{v} = \underline{v}(r, t)$. Условие несжимаемости системы гласит

$$\text{div}(\phi \dot{\underline{u}} + \phi_s \underline{v}) = 0, \quad (14)$$

где $\phi_s = 1 - \phi$ — объемная доля растворителя. Уравнение границы деформированной нити определяется уравнением $a(z, t) = a_0 + u_r(a_0, z, t)$, а ее радиальная скорость в линейном приближении равна

$$\dot{a} = \dot{u}_r(a_0, z, t) = v_r(a_0, z, t). \quad (15)$$

Заметим, что радиальные компоненты скоростей полимера и растворителя должны быть равны на поверхности, если u мало.

Другое граничное условие предполагает баланс между капиллярным давлением γC на по-

верхности, где $C = \frac{1}{\sqrt{1 + a_z'^2}} \left[\frac{1}{a} - \frac{a_{zz}''}{1 + a_z'^2} \right]$ — общая

кривизна поверхности, и полным давлением внутри нити $P_{tot} = P + \Pi$, которое является суммой давления растворителя P и осмотического давления полимера Π :

$$P + \Pi = \gamma C. \quad (16)$$

Динамика растворителя внутри нити определяется градиентом давления и силой трения между растворителем и полимером (вкладом вязкости растворителя мы пренебрегаем):

$$-c_0 \xi (\underline{v} - \dot{\underline{u}}) - (1 - \phi) \nabla P = 0 \quad (17)$$

(ξ — коэффициент трения мономера). Динамика полимерной компоненты определяется градиентом давления $\phi \nabla P$, градиентом осмотического давления $\nabla \Pi$, силой упругости $\underline{F}^{el} = G \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial z^2}$ и силой трения (напомним, что мы всегда предполагаем, что до деформации гель был сильно растянут, $G = G_i \lambda_0^2$ где $\lambda_0 \gg 1$) [25, 31]:

$$G \frac{\partial^2 \underline{u}}{\partial z^2} - c_0 \xi (\dot{\underline{u}} - \underline{v}) - \phi \nabla P - \nabla \Pi = 0. \quad (18)$$

Для анализа устойчивости рассмотрим зависящие от времени гармонические возмущения нити в направлении оси z с волновым вектором q :

$$\begin{aligned} u(r, z, t) &= \tilde{u}(r) e^{iqz + \Gamma t}; \\ v(r, z, t) &= \tilde{v}(r) e^{iqz + \Gamma t}; \\ \Delta P(r, z, t) &= \tilde{P}(r) e^{iqz + \Gamma t}. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь Γ — скорость роста возмущения, $\Delta P = P - P_0$ — разница между давлением растворителя в возмущенной и невозмущенной нити, а r — расстояние до оси. Подстановка формулы (19) в уравнения (14), (17), (18), а также использование формул $K_{II} = G\alpha$ и $\frac{\gamma}{a_0} = G\theta$ приводит к следующей системе уравнений (мы полагаем концентрацию полимера малой, $\phi \ll 1$, а также ниже используем оператор $\hat{L} = \frac{d}{dr} + \frac{1}{r}$):

$$\tilde{P}(r) = \frac{ic_0\zeta}{q} (\tilde{v}_z - \Gamma \tilde{u}_z), \quad (20)$$

$$\frac{d\tilde{P}}{dr} = c_0\zeta (\Gamma \tilde{u}_r - \tilde{v}_r), \quad (21)$$

$$c_0\zeta \tilde{v}_z = c_0\zeta \Gamma \tilde{u}_z + G \left[q^2 \tilde{u}_z - iq\alpha (\hat{L}\tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) \right], \quad (22)$$

$$c_0\zeta \tilde{v}_r = c_0\zeta \Gamma \tilde{u}_r + G \left[q^2 \tilde{u}_r - \alpha \frac{d}{dr} (\hat{L}\tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) \right], \quad (23)$$

$$\hat{L}\tilde{v}_r + iq\tilde{v}_z = 0. \quad (24)$$

Последнее уравнение (24) следует из уравнения (14) когда $\phi \ll 1$ и означает, что $\text{div}(\mathbf{v}) = 0$. Из граничных условий (15), (16) при $r = a_0$ находим

$$\Gamma \tilde{u}_r(a_0) = \tilde{v}_r(a_0), \quad (25)$$

$$\begin{aligned} -\tilde{P}(a_0) + G\alpha (\hat{L}\tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) - \\ - \frac{G\theta}{a_0} \tilde{u}_r(a_0) (1 - q^2 a_0^2) = 0. \end{aligned} \quad (26)$$

Исключая $\tilde{P}$, $\tilde{v}_r$, $\tilde{v}_z$ из уравнений (20)–(24), получим

$$\frac{d\tilde{u}_z}{dr} = iq\tilde{u}_r, \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{c_0\zeta}{G} \Gamma + (\alpha + 1) q^2 \right) (\hat{L}\tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) - \\ - \alpha \hat{L} \frac{d}{dr} (\hat{L}\tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Решения этой линейной однородной системы уравнений можно найти, используя подстановку $\tilde{u}_z(r) = U_z I_0(\Lambda)$ и $\tilde{u}_r(r) = U_r I_1(\Lambda)$, где $I_0(x)$ и $I_1(x)$ — модифицированные функции Бесселя. Система уравнений (27), (28) имеет решения, если Λ удовлетворяет условию

$$(\Lambda^2 - q^2) \left(\frac{c_0\zeta}{G} \Gamma - \alpha \Lambda^2 + (\alpha + 1) q^2 \right) = 0. \quad (29)$$

Данное уравнение на собственные значения, у которого два положительных корня:

$$\Lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\frac{c_0\zeta}{G} \Gamma + (\alpha + 1) q^2}, \quad \Lambda_2 = q. \quad (30)$$

В дальнейшем удобно использовать безразмерные переменные $x = \Lambda_1 a_0$ и $y = q a_0$. Тогда уравнение (30) переписывается в виде

$$\frac{c_0 a_0^2 \zeta}{G} \Gamma = \alpha x^2 - (\alpha + 1) y^2. \quad (31)$$

Общее решение уравнений (27), (28) записывается так

$$\begin{aligned} \tilde{u}_r(r) &= U (I_1(\Lambda_1 r) + B I_1(\Lambda_2 r)); \\ \tilde{u}_z(r) &= iqU \left(\frac{1}{\Lambda_1} I_0(\Lambda_1 r) + \frac{B}{\Lambda_2} I_0(\Lambda_2 r) \right), \end{aligned} \quad (32)$$

где U — масштабный фактор, а параметр B находится из уравнений (25), (26), (20), (23) после подстановки в них формулы (32). Последующее вычисление и исключение B приводят к следующей формуле, связывающей переменные x и y :

$$\begin{aligned} \frac{y^2 I_0(x)}{x I_1(x)} + \frac{y I_0(y)}{I_1(y)} \left(\alpha \frac{x^2}{y^2} - \alpha - 1 \right) = \\ = \alpha \theta \left(1 - y^2 \right) \left(\frac{x^2}{y^2} - 1 \right). \end{aligned} \quad (33)$$

Уравнения (31) и (33) после исключения из них переменной x позволяют получить дисперсионное соотношение $\Gamma = \Gamma(y)$, связывающее скорость роста гармонических возмущений Γ с волновым вектором $q = y / a_0$ вдоль оси z .

Для удобства введем безразмерную скорость роста $\tilde{\Gamma} = \tau^* \Gamma$, где $\tau^* = \frac{c_0 a_0^2 \zeta}{G}$ — характерное время роста возмущений, и запишем уравнение (31) в виде

$$\tilde{\Gamma} = \alpha x^2 - (\alpha + 1) y^2. \quad (34)$$

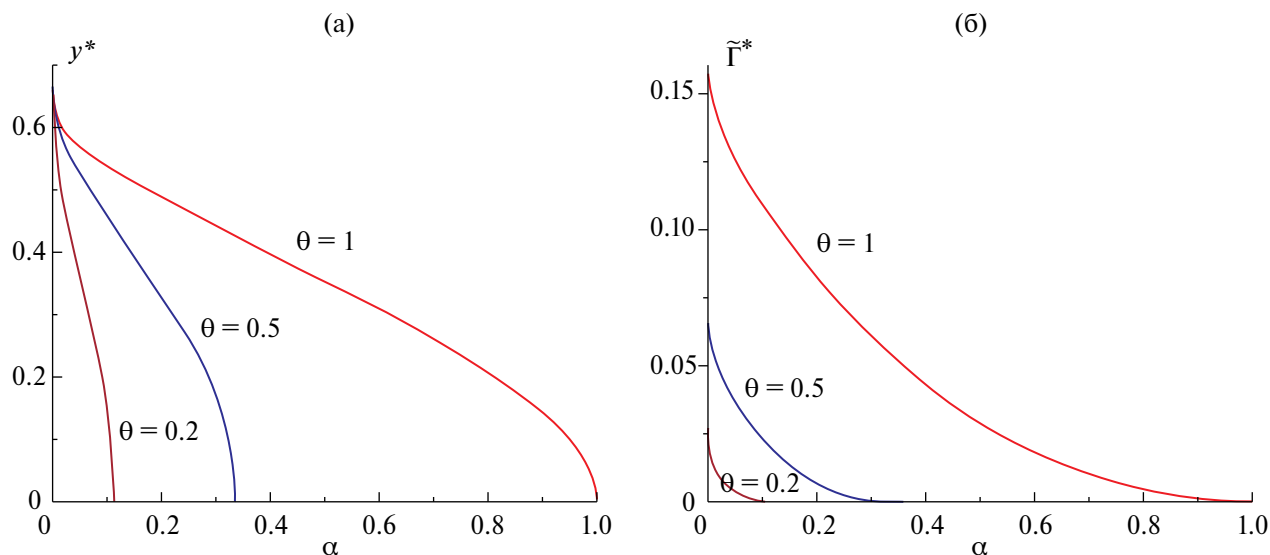


Рис. 2. Зависимость приведенного волнового вектора $y^* = q^* a_0$, соответствующего максимально растущей моде, от параметра α (а) и приведенная максимальная скорость роста $\tilde{\Gamma}^*$ в зависимости от α (б).

При $\theta = \frac{1}{2}$ уравнения (33) и (34) совпадают с соответствующими уравнениями из ссылки [31].

Граница устойчивости нити находится из условия появления возмущения с нулевой скоростью роста, т.е. когда $\tilde{\Gamma}^* = \max \{\tilde{\Gamma}\} = 0$. Полагая $y \ll 1$ и $\tilde{\Gamma}(y) \ll 1$ и исключая x из уравнения (34), используя (33), получим дисперсионное уравнение в пределе больших длин волн:

$$\tilde{\Gamma}(y) = \left(\alpha_c - \alpha - \frac{4\theta + 1}{2(2 - \theta)^2} y^2 \right) y^2 \quad (35)$$

Здесь $\alpha_c = \frac{\theta}{2 - \theta}$ – критическое значение, которое соответствует полученному ранее критерию потери устойчивости, см. уравнение (13). Длина волны наиболее быстро растущего возмущения вблизи критической точки равна $\Lambda^* = 2\pi a_0 / y^*$ где $y^* = \frac{2 - \theta}{\sqrt{4\theta + 1}} \sqrt{\alpha_c - \alpha}$: при этом $\Lambda^* \rightarrow \infty$, если $y^* \rightarrow 0$. В случае $\theta = \frac{1}{2}$ полученный результат совпадает уравнением (60) из работы [31]. На рис. 2 показана зависимость от α приведенного волнового вектора $y^* = q^* a_0$ и приведенной скорости роста $\tilde{\Gamma}^*$, которые соответствуют наиболее быстрорастущей моде, при $\theta = 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{5}$. Обе функции возрастают с уменьшением α . Заметим, что уменьшение параметра α может быть связано как с ухудшением качества растворителя, что означает уменьшение осмотического модуля K_{II} , так

и с увеличением степени удлинения нити λ_0 , что соответствует росту эффективного модуля упругости G .

В предельном случае $\alpha \ll 1$ или $K_{II} \ll G$ из уравнений (33), (34) получаем

$$\tilde{\Gamma}(y) \simeq \frac{\theta y^2 (1 - y^2) I_1(y)}{y I_0(y) - \theta (1 - y^2) I_1(y)} \quad (36)$$

Графики зависимости критического приведенного волнового вектора y^* и приведенной скорости роста $\tilde{\Gamma}^*$ от $\theta = \frac{\gamma}{a_0 G}$ при $\alpha \ll 1$ показаны на рис. 3. Период Λ наиболее быстрорастущей моды θ стремится к бесконечности при $\theta \rightarrow 2$:

$$\Lambda^* \simeq \pi a_0 \left(\frac{215}{6} \frac{1}{2 - \theta} \right)^{\frac{1}{4}} \text{ если } 2 - \theta \ll 1, \text{ что соответствует } y^* \simeq \left(\frac{96}{215} (2 - \theta) \right)^{\frac{1}{4}}.$$

Приведенная скорость роста всегда увеличивается с ростом θ и стремится к значению $\tilde{\Gamma}^* \simeq \frac{8}{9}$ при $\theta \rightarrow 2$. В другом предельном случае $\theta \ll 1$ и $\alpha \rightarrow 0$ период возмущений Λ остается сравним с радиусом нити a_0 : $\Lambda^* \approx 9.015 a_0$ ($y^* \approx 0.697$), в то время как $\tilde{\Gamma}^*$ пропорционален θ , $\tilde{\Gamma}^* \approx 0.118\theta$, что неудивительно, учитывая, что θ пропорционально поверхностному натяжению, которое является основной движущей силой неустойчивости. Интересно отметить, что абсолютная скорость роста здесь равна

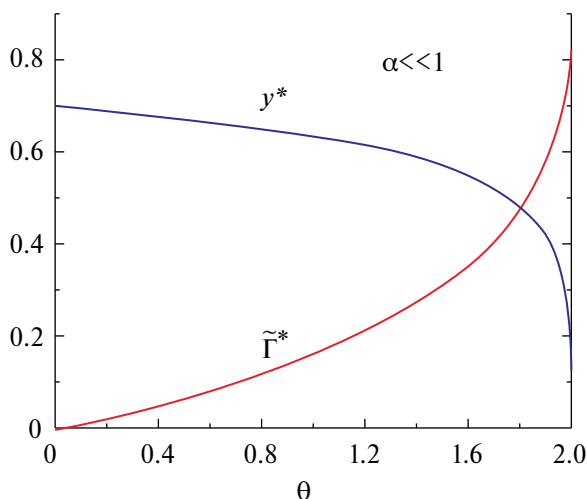


Рис. 3. Зависимости приведенного волнового вектора y^* и соответствующей максимальной скорости роста $\tilde{\Gamma}^*$ от θ для $\alpha \ll 1$.

$$\Gamma^* \approx 0.118 \frac{\gamma}{c_0 a_0^3}, \quad (37)$$

т.е. будучи пропорциональной поверхностному натяжению γ , она не зависит от модуля упругости G , несмотря на то, что в этом режиме именно упругая энергия преобладает над поверхностной энергией ($\theta \ll 1$): $G \gg \gamma / a_0$. Причина такого поведения коренится в отсутствии осмотической энергии (при $\alpha \rightarrow 0$), так что рост возмущения может происходить за счет движения растворителя без какого-либо реального изменения длины субцепей и упругой энергии.

Выше мы показали, что при $\alpha_c > \alpha$ скорость роста $\Gamma(y)$ положительна в диапазоне значений q , $0 < q < q_{st}$, где граничные значения определяются из условия $\Gamma = 0$. Используя уравнения (33) и (34) с $\tilde{\Gamma} = 0$, мы приходим к уравнению

$$\theta x^2 + \frac{x I_0(x)}{I_1(x)} = \frac{1 + \alpha}{\alpha} \theta. \quad (38)$$

Оно определяет значения x и $y = y_{st} = q_{st} a_0 = x \sqrt{\frac{\alpha}{1 + \alpha}}$ в точке стагнации ($\Gamma = 0$). Интересно отметить, что при $\alpha \rightarrow 0$ из уравнения (38) получаем $y_{st} \rightarrow 1$ для любого θ . Напротив, при $\alpha \rightarrow \infty$ в точке стагнации $x = y$, и обе величины зависят от θ при $\theta > 2$: $y = y_{st}(\theta)$ увеличивается с ростом θ от $y = 0$ при $\theta = 2$ до $y \rightarrow 1$ при $\theta \rightarrow \infty$ (рис. 4).

Как уже отмечено выше, скорость роста $\Gamma = 0$ если $q = 0$, и $\Gamma \propto q^2$ при $y \ll 1$. Однако это правило нарушается когда $\theta = 2$. Анализ уравнения (33) показывает что если $\theta = 2$ и $y \rightarrow 0$, то приведенная скорость роста $\tilde{\Gamma} = \frac{8}{9}$, что справедливо для любого конечного α . Более того, при $\theta > 2$ функция $\Gamma(y)$

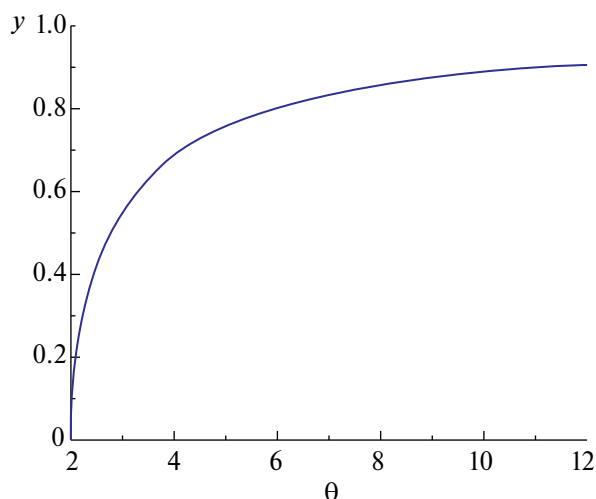


Рис. 4. График безразмерного волнового вектора $y = y_{st}(\theta)$ при $\Gamma = 0, \alpha \rightarrow \infty$ и $\theta > 2$.

становится сингулярной ($\Gamma \rightarrow \infty, x \rightarrow \infty$) при $y = y_{si}$, где y_{si} определяется не зависящим от α уравнением

$$\frac{y I_0(y)}{I_1(y)} = \theta (1 - y^2). \quad (39)$$

Бесконечная скорость роста возмущения при конечном q означает нулевую силу трения, что возможно только при равенстве скоростей полимера и растворителя: $\underline{u} - \underline{v} / \Gamma = 0$ всюду при $y = y_{si}$. Это также означает, что $\text{div}(\underline{u}) = \text{div}(\underline{v}) = 0$ и, следовательно, концентрация полимера не меняется: $c = c_0$ при $y = y_{si}$. Поскольку осмотическое давление постоянно при $y = y_{si}$, положение особенности не зависит от α . Наличие сингулярности при $\theta > 2$ указывает на необходимость учета инерции и вязкости растворителя. Эта задача выходит за рамки данной работы. Заметим, что в случае слабо растянутого геля влияние инерции и вязкости на динамику возмущений рассматривалось в работе [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье проанализирована устойчивость однородной и предварительно растянутой цилиндрической нити слабо сшитого геля относительно малых гармонических возмущений ее формы, когда движущей силой неустойчивости являются капиллярные силы. Основное внимание уделено изучению влияния на устойчивость взаимодействий, которые характеризуются осмотическим модулем K_{Π} , и упругости геля, характеризующейся осевым модулем (упругим напряжением) $G = G_0 \lambda_0^2$. Предполагается, что гель устойчив термодинамически, что обеспечивается положи-

тельным значением осмотического модуля, $K_{\Pi} > 0$. Нами показано, что устойчивость нити существенно зависит от двух безразмерных параметров, а именно отношения капиллярного давления к модулю упругости, $\theta = \gamma / (a_0 G)$, и отношения осмотического модуля к модулю упругости, $\alpha = K_{\Pi} / G$. Нить становится неустойчивой, когда

$$\alpha < \alpha_c = \frac{\theta}{2 - \theta} \text{ и } \theta < 2, \text{ т.е. если радиус нити}$$

$$a_0 < \frac{\gamma}{2G} \left(1 + \frac{G}{K_{\Pi}} \right), \text{ а также когда } \theta > 2 \text{ или}$$

$$a_0 < a_c = \frac{\gamma}{2G}. \text{ Таким образом, нить неустойчива}$$

при любой концентрации полимера, когда ее радиус меньше a_c . Заметим, что условие $\theta = \frac{\gamma}{a_0 G} > 2$

совпадает с полученным ранее условием [45, 46], где предполагалась однородность раствора.

Учет перераспределения полимера в нити приводит к увеличению области проявления неустойчивости. Например, если упругие напряжения велики, так что $G \gg K_{\Pi}$, то неустойчивость определяется отношением капиллярного давления к осмотическому модулю и возникает при радиусе нити $a_0 < \frac{\gamma}{2K_{\Pi}}$. Уменьшение осмотического мо-

дуля K_{Π} за счет уменьшения концентрации полимера или ухудшения качества растворителя приводит к увеличению критического радиуса возникновения неустойчивости. Следствием развития неустойчивости является появление на нити капель растворителя [10, 32], или бусин, заполненных полимером [10, 39–42].

Ранее было установлено, что неустойчивость нитей изотропного геля возникает при $\theta > 6$ [35–37]. Причина более высокого критического значения θ в изотропном случае состоит в том, что модули упругости при деформации, перпендикулярной главной оси, имеют тот же порядок величины, что и осевой модуль G в изотропном геле ($G = G_i$), тогда как для сильно растянутой нити геля “перпендикулярные” модули значительно ниже, чем $G = G_i \lambda_0^2$.

Полученные результаты могут быть использованы для анализа устойчивости струй растворов полимеров в режиме упругого поведения, когда число Вейссенберга больше критического, $Wi = \dot{\epsilon} \tau \geq Wi_c \sim 1$, где τ – характерное время релаксации напряжений, а скорость растяжения струи $\dot{\epsilon}$ меньше скорости роста возмущений $1/\tau$, т.е. $\dot{\epsilon} \tau \ll 1$.

В последнее время повышенное внимание уделяется сверхвысокомолекулярным полимерным системам, в том числе гелям супрамолекулярных или биологически значимых полимеров.

Эти системы демонстрируют интересные и многообещающие свойства [49, 50]. Длина субцепей в таких гелях может достигать $N \sim 10^4$ или более повторяющихся единиц, что позволяет достигать степени растяжения до $\lambda \sim 100$ и выше. Предлагаемая теория является актуальной и применимой к таким системам. Хотя растворы и гели сверхвысокомолекулярных полимеров еще не так широко изучены реологически, как их классические аналоги, полученные нами теоретические результаты по нелинейным упругим свойствам мягких гелей могут служить основой и стимулировать новые эксперименты в этой области.

Работа А.В. Субботина была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 20-19-00194), <https://rscf.ru/project/20-19-00194/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eggers J., Villermaux E. // Rep. Prog. Phys. 2008. V. 71. P. 036601.
2. Bazilevskii A.V., Voronkov S.I., Entov V.M., Rozhkov A.N. // Sov. Phys. Dokl. 1981. V.26. P. 333.
3. McKinley G.H. Rheological Review. Aberystwyth: The British Society of Rheology, 2005. P. 1.
4. Stelter M., Brenn G., Yarin A. L., Singh R.P., Durst F. // J. Rheol. 2000. V. 44. P. 595.
5. Stelter M., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P., Durst F. // J. Rheol. 2002. V. 46. P. 507.
6. Bazilevskii A.B., Rozhkov A.N. // Fluid Dynamics.. 2014. V. 49. P. 827.
7. Oliveira M.S.N., McKinley G.H. // Phys. Fluids. 2005. V. 17. P. 071704.
8. Sattler R., Wagner C., Eggers J. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 164502.
9. Bazilevskii A.V., Rozhkov A.N. // Fluid Dynamics. 2015. V. 50. P. 800.
10. Sattler R., Gier S., Eggers J., Wagner C. // Phys. Fluids. 2012. V. 24. P. 023101.
11. Deblais A., Velikov K.P., Bonn D. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 194501.
12. Kuzin M.S., Skvortsov I.Yu., Gerasimenko P.S., Subbotin A.V., Malkin A.Ya. // J. Mol. Liq. 2023. V. 392. P. 123516.
13. Kibbelaar H.V.M., Deblais A., Burla F., Koenderink G.H., Velikov K.P., Bonn D. // Phys. Rev. Fluids. 2020. V. 5. P. 092001(R).
14. Dinic J., Zhang Y., Jimenez L.N., Sharma V. // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 804.
15. Malkin A.Ya., Semakov A.V., Skvortsov I.Yu., Zatonskiy P., Kulichikhin V.G., Subbotin A.V., Semenov A.N. // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 8231.

16. *Dinic J., Sharma V.* // PNAS. 2019. V. 116. P. 8766.
17. *Arnolds O., Buggisch H., Sachsenheimer D., Willenbacher N.* // Rheol. Acta. 2010. V. 49. P. 1207.
18. *Yarin A.L.* Free Liquid Jets and Films: Hydrodynamics and Rheology. New York: Wiley, 1993.
19. *Entov V.M., Hinch E.J.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1997. V. 72. P. 31.
20. *Clasen C., Eggers J., Fontelos M.A., Li J., McKinley G.H.* // J. Fluid Mech. 2006. V. 556. P. 283.
21. *Deblais A., Herrada M.A., Eggers J., Bonn D.* // J. Fluid Mech. 2020. V. 904, P. R2.
22. *Eggers J., Herrada M.A., Snoeijer J.H.* // J. Fluid Mech. 2020, V. 887. P. A19.
23. *Semenov A., Nyrkova I.* // Polymers. 2022. V. 14. P. 4420.
24. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Macromolecules. 2022. V. 55. P. 2096.
25. *Subbotin A.V., Nyrkova I.A., Semenov A.N.* // Polymer Science C., 2023. V. 65. № 1. P. 11.
26. *Bazilevskii A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N.* // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 7. P. 716.
27. *Dinic J., Jimenez L.N., Sharma V.* // Lab. Chip. 2017. V. 17. P. 460.
28. *Keshavarz B., Sharma V., Houze E.C., Koerner M.R., Moore J.R., Cotts P.M., Threlfall-Holmes P., McKinley G.H.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2015. V. 222. P. 171.
29. *Tirtaatmadja V., McKinley G.H., Cooper-White J.J.* // Phys. Fluids. 2006. V. 18. P. 043101.
30. *Sur S., Rothstein J.* // J. Rheol. 2018. V. 62. P. 1245.
31. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // J. Rheol. 2023. V. 67. P. 1091.
32. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // J. Rheol. 2023. V. 67. P. 53.
33. *Barrière B., Sekimoto K., Leibler L.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 1735.
34. *Snoeijer J.H., Pandey A., Herrada M.A., Eggers J.* // Proc. Roy. Soc. A. 2020. V. 476. P. 20200419.
35. *Mora S., Phou T., Fromental J.M., Pismen L.M., Pomeau Y.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 214301.
36. *Xuan C., Biggins J.* // Phys. Rev. E. 2017. V. 95. P. 053106.
37. *Pandey A., Kansal M., Herrada M.A., Eggers J., Snoeijer J. H.* // Soft Matter. 2021. V. 17. P. 5148.
38. *Fong H., Chun I., Reneker D.H.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 4585.
39. *Yu J.H., Fridrikh S.V., Rutledge G.C.* // Polymer. 2006. V. 47. P. 4789.
40. *Helgeson M.E., Grammatikos K.N., Deitzel J.M., Wagner N.J.* // Polymer. 2008. V. 49. P. 2924.
41. *Carroll C.P., Joo Y.L.* // J. Non-Newt. Fluid Mech. 2008. V. 153. P. 130.
42. *Wang C., Hashimoto T., Wang Y., Lai H.-Y., Kuo C.-H.* // Macromolecules. 2018. V. 51. P. 4502.
43. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Subbotin A.V., Kotomin S.V., Malkin A.Ya.* // Polymers. 2018. V. 10. № 8. P. 856.
44. *Skvortsov I. Yu., Kuzin M.S., Gerasimenko P.S., Pat-saev T.D., Subbotin A.V., Kulichikhin V.G.* // Phys. Fluids. 2024. V. 36. P. 083117.
45. *Entov V.M.* // Arch. Mechanics. 1978. V. 30. № 4–5. P. 453.
46. *Bazilevskii A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N.* // Fluid Dynamics. 1985. V. 20. P. 169.
47. *Lifshits I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. P. 683.
48. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
49. *Kamiyama Y., Tamate R., Hiroi T., Samitsu S., Fujii K., Ueki T.* // Sci. Adv. 2022. V. 8. P.eadd0226.
50. *Peng Y.-H., Hsiao S.-K., Gupta K., Ruland S., Auernhammer G.K., Manfred F., Maitz M.F., Boye S., Lattner J., Gerri C., Honigmann A., Werner C., Krieg E.* // Nature Nanotechnol. 2023. V. 18. P. 1463.