

УДК 541.64:532.65:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИТЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. А. В. Субботин^{a,b,*}, И. А. Ныркова^c, А. Н. Семенов^c

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

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

^cInstitut Charles Sadron, 6 rue Boussingault 67034 Strasbourg Cedex 2, France

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

Поступила в редакцию 16.05.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

Представлен обзор теоретических результатов, полученных авторами в области изучения капиллярного утонения нитей полимерных растворов. Рассмотрена динамика нитей как концентрированных растворов без зацеплений, так и разбавленных растворов, где важную роль играют гидродинамические взаимодействия. За основу принят молекулярный подход, в котором макромолекулы моделируются полугибкой цепью. Это позволило с единых позиций описать нелинейную упругость раствора и взаимодействия с учетом ориентации цепей. Особое внимание уделено утонению нити в области упругого поведения раствора, когда макромолекулы разворачиваются вдоль оси растяжения. Приведены результаты анализа капиллярной устойчивости нити и условия появления на ее поверхности капелек растворителя, рассмотрена динамика формирования иерархической структуры капелек типа “бусины на струне”. Обсуждаются механизмы последующего слияния капелек, связанные с перетеканием растворителя и диффузией капелек по полимерной струне. Разрыв полимерной струны происходит на масштабах времени, превышающих время релаксации Рауза полимерной цепи. Альтернативой может быть затвердевание струны и формирование волокна.

DOI: 10.31857/S2308114723700322, EDN: HXJUNM

ВВЕДЕНИЕ

Капиллярное течение полимерных растворов — одно из фундаментальных направлений реологии полимеров, имеющее большое значение для развития таких областей, как получение волокон и струйная печать [1–5]. Для изучения капиллярного течения часто используется жидкий мостик, который соединяет две капли (рис. 1а). Мостик может образоваться, например, в результате капиллярного распада струи из-за неустойчивости Плато–Рэлея или после раздвижения двух плоских пластин, содержащих в зазоре жидкость [6, 7]. Форма и динамика мостика зависят от природы жидкости и определяются балансом действующих сил, а именно, капиллярных сил с одной стороны, и инерционных и вязкоупругих сил, с другой. В случае ньютоновской жидкости диаметр мостика не постоянен и меняется вдоль оси до его обрыва. Особенностью полимерных растворов является их способность образовывать тонкие перемычки (нити) (рис. 1б).

На начальном этапе при небольших скоростях утонения мостика полимерный раствор ведет се-

бя аналогично ньютоновской жидкости. Динамика такого мостика зависит от плотности ρ и вязкости η жидкости, коэффициента поверхностного натяжения межфазной границы между жидкостью и атмосферой γ и начального значения радиуса мостика a . Эти величины определяют безразмерное число Онезорге $Oh = \eta/\sqrt{\rho\gamma a}$ [6, 7], которое позволяет выделить два предельных режима утонения.

При большой толщине перемычки (маленькие числа Онезорге, $Oh \ll 1$) преобладают инерционные и капиллярные силы и реализуется инерционно-капиллярный режим течения (IC-режим). В этом случае минимальный радиус мостика (радиус шейки) уменьшается со временем по закону $a(t) = A(\gamma/\rho)^{1/3}(t_b - t)^{2/3}$ [8, 9], где t_b — предполагаемое время разрыва перемычки. В литературе используются различные значения множителя A в интервале от 0.4 до 0.8 [6, 7, 10–14]. Недавние расчеты показали, что $A \approx 0.717$ [15]. Характерное время разрыва мостика равно $\tau_f = 2.9\sqrt{\rho a^3/\gamma}$ [6, 16]. Данное время определяет скорость роста наи-

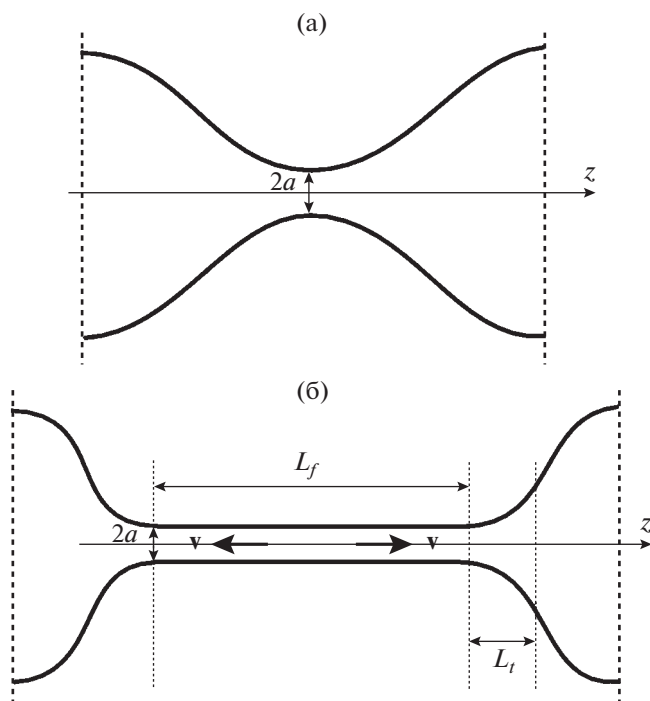


Рис. 1. Иллюстрация жидкого мостика, соединяющего две капли, (а) и полимерный мостик в виде нити радиуса a и длины L_f , (L_t – длина переходной области между нитью и каплей) (б). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

более опасного варикозного возмущения жидкого цилиндра с длиной волны $\lambda \approx 9a$. При больших числах Онезорге, $Oh \gg 1$, возникает другой, вязко-капиллярный режим утонения (VC-режим) [17]. Он свойственен высоковязким жидкостям, а для низковязких жидкостей реализуется в относительно тонких перемычках. Инерционные эффекты в этом случае пренебрежимо малы, и характерное время разрыва определяется по формуле $\tau_v = 6\eta a/\gamma$ [6, 18]. Здесь радиус перемычки уменьшается со временем линейно, $a(t) = 0.07(\gamma/\eta)(t_b - t)$ [19, 20]. Число Онезорге отражает соотношение характерных времен утонения, $Oh = \tau_v/\tau_f$. Важно отметить, что как в IC-режиме, так и в режиме VC скорость растяжения перемычки увеличивается по закону $\dot{\epsilon} = -\frac{2}{a} \frac{da}{dt} \sim (t_b - t)^{-1}$.

Капиллярное утонение полимерного раствора происходит более сложным образом из-за наличия у него упругости. Упругое поведение начинает доминировать при переходе полимерных клубков в вытянутое состояние. Многочисленные эксперименты показывают, что добавление в растворитель высокомолекулярных полимерных цепей приводит к образованию долгоживущих мостиков [20–28]. Критерием перехода цепей в вытянутое состояние является превышение числа

Вайссенберга $Wi = \dot{\epsilon}\tau$ критического значения $Wi_c = \dot{\epsilon}_c\tau \sim 1$, где τ – максимальное время релаксации напряжений в растворе [2, 4, 29, 30]. При $Wi \geq Wi_c$ возникает упруго-капиллярный (ЕС) режим, переходящий по мере утонения нити и растяжения цепей в терминальный вязко-капиллярный (TVC) режим, в котором продольный размер полимерных цепей становится сравним с полной длиной макромолекул в вытянутом состоянии. Переход в ЕС-режим может происходить как из IC, так и VC-режима [14]. В рамках модели Олдройда-В [31] было показано, что радиус нити в ЕС-режиме уменьшается по экспоненциальному

закону, $a(t) \propto e^{-\frac{t}{3\tau}}$ [22, 25, 29, 30]. Такой закон наблюдался во многих экспериментах с разбавленными, полуразбавленными и концентрированными растворами полимеров на разных типах реометров для растяжения струй полимерных растворов, позволяющих визуализировать динамику утонения, таких как CaBER, DoS, RoJER [11–14, 25–28, 32–40]. Влияние вязкоупругости на утонение жидких нитей изучалось с использованием аналитических и численных методов анализа уравнений баланса сил и определяющих реологических уравнений Олдройда-В и FENE-P в работах [41–48], где была показана универсальность профиля нити в области перехода в каплю, что согласуется с экспериментом.

Интересное явление, наблюдаемое в полимерных нитях, – появление капелек в конце экспоненциального режима утонения, когда полимерные цепи сильно растянуты. Иерархическую структуру капель, нанизанных на полимерную нить, наблюдались в растворах ПЭО, ПАН и других полимеров [23, 36, 49–58]. Несмотря на то, что данный тип неустойчивости возникает аналогично неустойчивости струи невязкой жидкости, он отличается от классической неустойчивости Плато–Рэля [6].

Формирование вторичных капель обнаружено при численном изучении динамики нитей, формируемых жидкостью Олдройда В [42–46], однако возникающая структура капель не соответствует наблюдаемой в эксперименте. Причина кроется в модели Олдройда В, в которой жидкость предполагается однородной. Известно, что в растворах полимеров возможны неоднородности концентрации и разделение на фазы, что в итоге может быть причиной появления капель в результате деформации. Предложено несколько механизмов роста неоднородностей при течении. Один из механизмов связан с миграцией цепей из-за наличия корреляции между напряжениями и концентрацией [59–62]. Данный подход был использован для исследования устойчивости нити и позволил найти критические условия возникновения неустойчивости [63]. Другой меха-

низ основан на индуцированном потоком фазовом разделении между полимером и растворителем, приводящим к формированию сетки из фибрилл: при этом растворитель выдавливается на поверхность [64–66]. В нем существенную роль играет зависимость взаимодействий между макромолекулами от их ориентации, которая увеличивается по мере растяжения. Примечательно, что методы молекулярно-динамического моделирования подтверждают образование фибриллярных структур вытянутыми олигомерами ПЭО в водном растворе за счет уменьшения числа водородных связей между ПЭО и водой [67, 68]. Недавно был предложен капиллярный механизм образования капель на нити при сильной вытяжке макромолекул вдоль потока, когда длина цепи превышает диаметр нити [69–71].

В настоящем обзоре подробно рассматривается динамика нити полимерного раствора в упруго-капиллярном режиме с использованием молекулярного подхода, анализируется влияние гидродинамических взаимодействий на динамику утонения и обсуждаются вопросы устойчивости цилиндрической нити и процессы формирования на ее поверхности капелек растворителя. Основные результаты изложены в работах [71–73].

УТОНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ НИТИ В РЕЖИМЕ УПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ

Обратимся к динамике утонения нити полимерного раствора в ЕС-режиме (число Вайссенберга в этом случае $Wi \gtrsim 1$). Будем считать, что раствор является несжимаемым, так что скорость потока $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$, где $\mathbf{x}(x_1, x_2, x_3)$ – координаты точки причем $x_3 \equiv z$, удовлетворяет уравнению

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

Поскольку в ЕС-режиме инерционные эффекты малы, динамика полимерного раствора описывается уравнением Стокса [31]

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} - \nabla p = 0, \quad (2)$$

в котором p – давление, $\boldsymbol{\sigma}$ – тензор вязкоупругих напряжений, включающий в себя вязкие напряжения растворителя $\boldsymbol{\sigma}_s$ и полимерные напряжения $\boldsymbol{\sigma}_p$: $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_s + \boldsymbol{\sigma}_p$. Уравнение (2) следует дополнить граничным условием на свободной поверхности нити. Оно отражает баланс между вязкоупругими напряжениями и капиллярным давлением:

$$p\mathbf{n} - \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} - \gamma C\mathbf{n} = 0 \quad (3)$$

(\mathbf{n} – вектор нормали к поверхности, $C = \nabla \cdot \mathbf{n}$ – полная кривизна поверхности).

При утонении раствора с концентрацией полимера c , состоящего из макромолекул с контурной длиной $L = Nl$, где N – число повторяющихся

ся сегментов длины l , полимерную часть тензора напряжений можно представить в виде [74]

$$\sigma_{ij}^p = \frac{c}{N} \left\langle \frac{\partial F_{el}}{\partial R_i} R_j \right\rangle, \quad (4)$$

Здесь F_{el} – упругая энергия полимерной цепи, у которой вектор расстояния между концами равен \mathbf{R} . Угловые скобки означают усреднение по конформациям цепи. В дальнейшем будем использовать модель цепи с персистентным механизмом гибкости, диаметр которой равен d , а длина сегмента Куна l , причем $d \ll l \ll L$. Упругую энергию такой цепи можно аппроксимировать формулой [71]

$$F_{el} = \frac{3T}{2} \frac{\mathbf{R}^2}{R_c^2} \kappa_f(s) = \frac{3Tl}{2l} s^2 \kappa_f(s), \quad (5)$$

$$\kappa_f(s) = \frac{1 - s^2/3}{1 - s^2},$$

в которой $T = k_B T_{abs}$ – температура (k_B – постоянная Больцмана), $s = |\mathbf{R}|/L$ – параметр вытяжки цепей, $R_c = b_s \sqrt{N} = \sqrt{Ll}$ – равновесный размер клубка ($b_s = \sqrt{l_1}$ – длина статистического сегмента). В ЕС-режиме размер вытянутых цепей превышает размер клубка, $|\mathbf{R}| \gg R_c$, поэтому тензор напряжений записывается так:

$$\sigma_{ij}^p \approx \frac{c}{N} \frac{\partial F_{el}}{\partial R_i} R_j = G_m L^{-2} \kappa_{FE}(s) R_i R_j, \quad (6)$$

где

$$G_m = \frac{3cTl_1}{l}, \quad \kappa_{FE}(s) = \frac{\partial [s^2 \kappa_f(s)]}{\partial (s^2)} = \frac{3 - 2s^2 + s^4}{3(1 - s^2)^2} \quad (7)$$

Таким образом, для нахождения напряжений следует сформулировать динамическое уравнение для вектора расстояния между концами макромолекулы \mathbf{R} . При этом важно определить механизм трения между цепью и растворителем. Если не учитывать гидродинамические взаимодействия, то полная сила трения на участок цепи из ΔN звеньев пропорциональна его контурной длине, т.е. равна $\zeta \Delta Nu$ (ζ – коэффициент трения одного звена, u – скорость фрагмента относительно растворителя). Данный случай соответствует модели Рауза, которая хорошо описывает полуразбавленные и концентрированные растворы полимера без зацеплений, т.е. при $c > c^*$, где c^* – концентрация перекрывания клубков [74].

Рассмотрим цилиндрическую нить полимерного раствора с радиусом $a(t)$, у которой скорость растяжения равна

$$\dot{\epsilon} = \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{2}{a} \frac{\partial a}{\partial t}. \quad (8)$$

Тогда изменение продольного размера цепи $R_z(t)$ описывается уравнением Рауза

$$\frac{dR_z}{dt} - \dot{\epsilon}R_z = -\frac{R_z}{\tau_R} \kappa_{FE}(s), \quad (9)$$

в котором время релаксации Рауза $\tau_R \approx \frac{\zeta N^2 b_s^2}{36 T}$ [71, 74]. В упруго-капиллярном режиме, соответствующем слабо растянутым цепям, $s \ll 1$ и $\kappa_{FE}(s) \approx 1$, уравнение (9) можно проинтегрировать и получить формулу

$$\frac{R_z a^2}{R_{z0} a_0^2} = e^{-t/\tau_R}, \quad (10)$$

где a_0 – радиус нити при $t = 0$, а $R_{z0} \approx R_c/\sqrt{3}$ – исходный продольный размер клубка. Выражая из формулы (10) R_z и подставляя его в (6), находим разность нормальных напряжений $\sigma_p = \sigma_{zz}^p - \sigma_{rr}^p \approx \sigma_{zz}^p$ (r означает радиальное направление):

$$\sigma_p(t) = G_0 \frac{a_0^4}{a^4} e^{-t/\tau} \quad (11)$$

Здесь введен модуль упругости раствора в начальный момент времени $G_0 = cT/N$, который равен напряжению при переходе от режима ВС к режиму ЕС, и время релаксации напряжений $\tau = \tau_R/2$. Таким образом, в данном случае переход в ЕС-режим происходит из ВС-режима. Вязкость раствора в ВС-режиме оценивается по формуле $\eta \sim G_0 \tau \sim \frac{\zeta \phi l N}{d^2}$, где $\phi = \frac{\pi}{4} c l_1 d^2$, объемная доля полимера. Заметим, что формула (11) была получена в работе [22] с использованием реологического уравнения Олдройда-В для слабо растянутых цепей.

Чтобы установить закон утонения нити необходимо найти связь между напряжением и давлением. Это можно сделать из рассмотрения динамики цепей в переходной области между нитью и каплей (рис. 1), в которой радиус нити зависит от координаты z : $a = a(z, t)$, а граничное условие (3) записывается так:

$$p = \gamma C = \frac{\gamma}{\sqrt{1 + \left(\frac{\partial a}{\partial z}\right)^2}} \left[\frac{1}{a} - \frac{\frac{\partial^2 a}{\partial z^2}}{1 + \left(\frac{\partial a}{\partial z}\right)^2} \right] \quad (12)$$

При записи граничного условия мы пренебрегаем вкладом напряжений, создаваемых растворителем, а также учитываем, что полимерные цепи вытянуты вдоль потока, так что их вклад в поперечное нормальное напряжение мал. Для цилиндрической нити уравнение (12) сводится к формуле $p = \gamma/a$. В переходной области движение цепи

происходит по криволинейной траектории, и уравнение для вектора \mathbf{R} имеет вид

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{R} = \mathbf{R} \cdot \nabla \mathbf{v} - \frac{\mathbf{R}}{\tau_R} \kappa_{FE}(s) \quad (13)$$

Уравнение (13) можно упростить, так как длина переходной области L_t много меньше длины нити L_f (рис. 1) и составляет несколько диаметров нити: $L_f \gg L_t$ [72]. Поскольку скорость потока в переходной области порядка $\dot{\epsilon}L_f$, полимерные цепи проходят данную область за время $\tau_{tr} \sim L_t/\dot{\epsilon}L_f \ll \tau_R$ ($\dot{\epsilon}\tau_R \gtrsim 1$). В этом случае последним релаксационным членом в уравнении (13) можно пренебречь. Кроме того, $\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial t} \approx 0$. Тогда получаем

$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \mathbf{R} \cdot \nabla \mathbf{v}$. В стационарном потоке $\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}$, следовательно если \mathbf{R} параллельно \mathbf{v} в некотором сечении, то данное свойство будет сохраняться во всех точках ниже по течению. Учитывая, что \mathbf{R} параллельно \mathbf{v} в области однородной нити, и, более того, $R/v = \text{const}$ в ее сечении, мы находим, что $\mathbf{R} = B\mathbf{v}$ ($B = \text{const}$) во всей переходной области. Следовательно, там $\nabla \cdot \mathbf{R} = 0$. Далее интегрируя уравнение (2) вдоль траектории движения цепи с учетом уравнения (6) и условия $\nabla \cdot \mathbf{R} = 0$, приходим к закону сохранения [72]

$$p - \frac{1}{2} G_m s^2 (2\kappa_{FE}(s) - \kappa_f(s)) = \text{const} \quad (14)$$

Поскольку в капле $p \approx 0$ и $s \approx 0$, $\text{const} \approx 0$. Таким образом, в ЕС-режиме ($s = \frac{R_z}{L} \ll 1$) в нити выполняется условие

$$p = \frac{\gamma}{a} = \frac{G_m R_z^2}{2 L^2} = \frac{G_0 R_z^2}{2 R_{z0}^2} \quad (15)$$

Уравнение (15) было получено также другими методами [47, 48, 75]. Исключая R_z из уравнения (10) с использованием (15), приходим к экспоненциальному закону утонения [22]

$$a(t) = a_0 \left(\frac{G_0 a_0}{2\gamma} \right)^{1/3} e^{-t/(3\tau)} \quad (16)$$

Закон (16) не применим на начальном этапе быстрого утонения полимерной нити и разворачивания полимерных цепей. Время этого этапа τ_I определяется инерционными эффектами, $\tau_I \sim \sqrt{\rho a^3/\gamma}$. Из уравнения (16) находим радиус нити

в начале ЕС-режима: $a_{0EC} = a_0 \left(\frac{G_0 a_0}{2\gamma} \right)^{1/3}$. Он зависит от исходного радиуса нити. Настоящий подход применим в режиме сильно растянутых це-

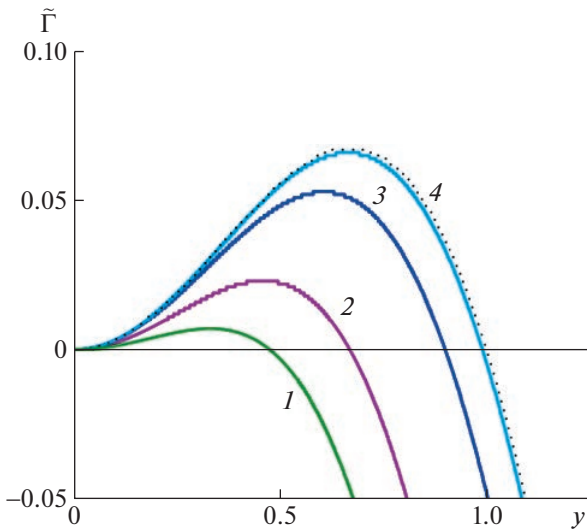


Рис. 2. График функции $\tilde{\Gamma}(y) = \frac{c_0 \zeta a_0^2}{G} \Gamma(y)$ для $\alpha = 0.2$ (1), 0.1 (2), 0.01 (3) и 10^{-4} (4). Пунктирная линия соответствует предельному случаю $\alpha \ll 1$, уравнение (59).

пей, т.е. при условии $\frac{G_0 a_0}{2\gamma} \ll a_0$. Скорость растяжения нити в ЕС-режиме определяется из формулы (8) и равна $\dot{\epsilon} = \frac{2}{3\tau}$. В конце ЕС-режима, когда параметр вытяжки $s \sim 1$, радиус струны равен $a \sim a_{st} \sim \frac{\gamma}{G_m} \sim \frac{\gamma l d^2}{\phi T}$ и не зависит от длины цепи L . Таким образом, в ЕС-режиме нить утоняется в a_{0EC}/a_{st} раз. Оценивая $a_{0EC} \sim a_0$, из условия $\left(\frac{G_0 a_0}{2\gamma}\right)^{1/3} \sim 1$ получаем $a_{0EC}/a_{st} \sim L/l$.

В наиболее интересном режиме сильно, но не полностью растянутых цепей, $R_z \gg R_{z0}$, $s \ll 1$, форма полимерного мостика и распределение скоростей и упругих напряжений в переходной области определяются уравнениями Олдройда В для несжимаемой жидкости [31]. Эти уравнения

имеют довольно сложную структуру, а главное, включают много неизвестных полей (давления, скорости и тензора напряжений) и являются нелинейными [31, 48]. Неудивительно, что решение данных уравнений требует продвинутых методов численного моделирования, специальных методов подавления мелкомасштабных неустойчивостей и серьезного компромисса между временем вычислений и точностью [48]. Указанных сложностей удалось избежать [72], используя закон сохранения (14), (15) в условиях, рассмотренных выше (в частности, при $a \ll L_f$). На основе уравнения $p = G_m s^2/2$ было показано, что поток (поле скоростей) является не только несжимаемым, но и безвихревым, а потому поле скоростей потенциально, $v = \nabla\phi$, причем потенциал ϕ удовлетворяет уравнению Лапласа. Таким образом, множество нелинейных уравнений свелось к одному линейному. Нелинейность осталась в граничном условии на свободной поверхности, которое, однако, приобрело простой вид $C = \text{const} v^2$ (см. уравнение (12)). Результаты (форма мостика и линии тока) показаны на рис. 3 из работы [72]. Их получение занимает незначительное время вычислений на лэптопе.

В терминальном режиме TVC поведение раствора является квазиньютоновским, и его вязкость определяется как $\eta_{st} \sim G_m \tau \sim \frac{\zeta \phi l_1 N^2}{d^2}$; при этом нить утоняется по стандартному закону $a(t) \sim \frac{\gamma}{2\eta_{st}}(t_b - t)$ [2].

В разбавленных полимерных растворах, когда клубки не перекрываются, $c < c^*$, важную роль играют гидродинамические взаимодействия. Их учет приводит к зависимости коэффициента продольного трения цепи от ее продольного размера R . Коэффициент трения на единицу длины такой цепи равен $\zeta_{||} = \frac{2\pi\eta_s}{k_H}$, где η_s — вязкость растворителя, а

k_H — гидродинамический фактор, $k_H = 0.5 \ln\left(\frac{1}{\phi}\right)$ [71].

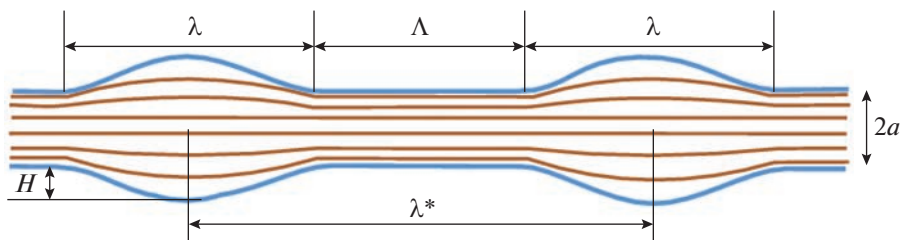


Рис. 3. Иллюстрация двух соседних кольцевых капель растворителя высоты H , соединенных струной длины Λ .

Динамика растяжения цепи в цилиндрической нити описывается уравнением [71]

$$\frac{dR_z}{dt} - \dot{\epsilon}R_z = -\frac{L}{\tau_{RH}} \kappa_{FE}(s), \quad (17)$$

где $\tau_{RH} = \frac{\zeta_{||} l_1 N^2 b_s^2}{36 T} = \frac{\pi \eta_s l L^2}{18 k_H T}$ – время релаксации.

В равновесии параметр вытяжки цепей равен $s_0 = \frac{R_{z0}}{L} \approx \frac{R_c}{L} = \sqrt{l/L} \ll 1$. Из уравнения (17) следует, что клубки начинают разворачиваться, если выполняется условие $\dot{\epsilon}\tau_Z \gtrsim 1$ ($\tau_Z = \tau_{RH}s_0 \sim \frac{\pi \eta_s}{18 T} R_c^3$ – время релаксации Зимма). В переходной области между нитью и каплей уравнение динамики цепи записывается в общем виде

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \mathbf{R} \cdot \nabla \mathbf{v} - \frac{\mathbf{R}}{\tau_{RH} R} \kappa_{FE}(s). \quad (18)$$

Для нахождения связи между капиллярным давлением и продольным нормальным напряжением можно использовать те же аргументы, что и в описанном выше случае. Таким образом, мы опять приходим к уравнению (14).

В разбавленных растворах роль растворителя становится более существенной, поскольку вязкость раствора порядка вязкости растворителя, $\eta \sim \eta_s$. Рассмотрим случай, который часто встречается в экспериментах и соответствует малому числу Онезорге, $Oh \ll 1$ или $a \gg a^* = \frac{\eta_s^2}{\rho\gamma}$. В данном случае мостик сначала утоняется в режиме ИС. Динамика утонения шейки мостика (в инерционном режиме длина шейки L_z порядка радиуса мостика, $L_z \sim a$) определяется уравнением

$$a = a(t) \sim (\gamma/\rho)^{1/3} (t_b - t)^{2/3} \quad (19)$$

Скорость растяжения потока в области шейки находится из уравнения (8) и равна $\dot{\epsilon} = \frac{4}{3} \frac{1}{\Delta t}$, где $\Delta t = t_b - t$ – время до разрыва, т.е. она растет по мере утонения. При $\Delta t \sim \tau_Z \sim \frac{\pi \eta_s}{18 T} R_c^3$ выполняется условие $\dot{\epsilon}\tau_Z \sim 1$, и полимерные клубки начинают разворачиваться вдоль потока. Критический радиус нити a_{cs} , при котором происходит переход клубок–вытянутый клубок, равен

$$a_{cs} \sim (a^*/l_{\gamma T}^4)^{1/3} R_c^2 \quad (20)$$

Здесь $l_{\gamma T} \equiv \sqrt{T/\gamma}$ (заметим, что для воды $l_{\gamma T} \sim 0.2$ нм и $a^* \sim 10$ нм). Очевидно, что $a_{cs} \gg a^*$, если $R_c \gg (a^* l_{\gamma T}^2)^{1/3}$. Это означает, что цепи должны быть длинными, $N \gg 1$.

Последующее растяжение клубков при $a < a_{cs}$ определяется в основном потоком, $\frac{dR_z}{dt} \approx \dot{\epsilon}R_z$, а

значит, $R_z(t) \approx R_{z0} (a_{cs}/a)^2$ ($a(t)$ находится из формулы (19) для ИС-режима). Инерционный режим заканчивается, когда разность нормальных полимерных напряжений $\sigma_p \sim G_0 \frac{R_z^2}{R_c^2}$ становится сравнимой с капиллярным давлением $\frac{\gamma}{a}$ (формула (15)). Это происходит при $a \sim a_v$, где

$$a_v \sim \left(\frac{c}{c^*}\right)^{1/3} R_c^{5/3} a^{*4/9} l_{\gamma T}^{-10/9} \quad (21)$$

Дальнейшее утонение при $a < a_v$ происходит в ЕС-режиме, и динамика нити связана с конкуренцией вязкоупругих и капиллярных сил, $\sigma_p \sim \frac{2\gamma}{a}$, см. уравнение (15). Из уравнений (8), (15) и (17) получаем

$$R_z \sim \frac{L}{3} \frac{t}{\tau_{RH}}, \quad a \sim a_{c0} \left(\frac{\tau_{RH}}{t}\right)^2, \quad \dot{\epsilon} \approx \frac{4}{t}, \quad (22)$$

здесь $t \leq \tau_{RH}$ и радиус

$$a_{c0} \sim a_{st} \sim \frac{\gamma l d^2}{\phi T}. \quad (23)$$

Таким образом, утонение нити происходит по степенному закону $a = \omega t^{-2}$, где фактор ω обратно пропорционален концентрации полимера, зависит от параметров полимерной цепи и не зависит от начального радиуса нити. Следовательно, как только мостик входит в вязкоупругий режим, он должен стать почти однородным вдоль оси растяжения, что согласуется с экспериментальными данными [12, 35, 38]. Кроме того, полученные зависимости (22) согласуются с результатами работы [76].

При временах $t > \tau_{RH}$ полимерные цепи почти полностью вытягиваются, и мостик утоняется по закону $a(t) \sim \frac{\gamma}{2\eta_{st}} (t_b - t)$ с перенормированной вязкостью $\eta_{st} \sim \eta_s \phi N^2$ [55].

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ НИТИ

Перейдем к изучению устойчивости цилиндрической нити относительно аксиально симметричных возмущений ее поверхности с учетом деформации полимерных цепей в объеме. Предполагается, что утонение нити происходит в упруго-капиллярном режиме, когда полимерные клубки разворачиваются вдоль потока. Далее будем использовать цилиндрические координаты (r, z, ϕ) ,

где $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2}$. В результате деформации происходит перераспределение полимера в растворе, что приводит к изменению упругой энергии цепей и энергии взаимодействий. Свободная энергия взаимодействий ориентированных макромолекул в однородном растворе с концентрацией в расчете на единицу объема равна [77]

$$f_{\text{int}} = \frac{T}{2} v c^2 \left(I(s) \cdot \frac{\ln(1-\phi)}{\phi} - \frac{\Theta}{T} \right), \quad (24)$$

где $v = \frac{\pi}{2} l_1^2 d$ – исключенный объем, а Θ – температура раствора в равновесии. Первый член в скобках в уравнении (24) связан со стерическим отталкиванием, а второй член отвечает за притяжение. Множитель $I(s)$ характеризует зависимость стерических взаимодействий от ориентации цепей. Он убывает с ростом параметра вытяжки цепей s и изменяется в пределах $1 \geq I(s) \geq 0$ [71]. Заметим, что параметр s также равен среднему значению косинуса угла θ между сегментом цепи и осью z : $s = \langle \cos\theta \rangle = R/L$. В дальнейшем энергию взаимодействия запишем в виде разложения $f_{\text{int}} \approx \frac{T}{2} v (k + I(s)\phi/2) c^2$, справедливого для $\phi \ll 1$. Здесь $k = I(s) - \frac{\Theta}{T}$, причем $k \ll 1$. Качественно это означает, что растворитель является маргинальным.

Осмотическое давление в растворе есть сумма идеально газового члена и члена Π_{int} , связанного со взаимодействиями, $\Pi = Tc/N + \Pi_{\text{int}}$, где

$$\Pi_{\text{int}} = c \frac{\partial f_{\text{int}}}{\partial c} - f_{\text{int}} \approx \frac{T}{2} v c^2 (k + \phi I(s)) \quad (25)$$

Устойчивость раствора по отношению к фазовому распаду зависит от знака осмотического модуля $K_{\Pi} = c \frac{\partial \Pi}{\partial c}$:

$$K_{\Pi} = \frac{Tc}{N} + T v^* c^2, \quad v^* = v(k + 1.5\phi I(s)), \quad (26)$$

где эффективный вириальный параметр v^* зависит как от концентрации c , так и от параметра вытяжки цепей s , $c v^* \ll 1$. Далее предполагается выполнение двух условий: $K_{\Pi} > 0$, что означает устойчивость однородного раствора относительно фазового распада, и осмотическое давление меньше капиллярного, $\Pi \ll \gamma/a$.

Предположим, что цилиндрическая нить подверглась деформации $\mathbf{x} \rightarrow \tilde{\mathbf{x}}$,

$$\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{x} + \mathbf{u}(\mathbf{x}) \quad (27)$$

($|d\mathbf{u}/d\mathbf{x}| \ll 1$). Начальный радиус нити равен $a = a_0$ и начальная концентрация $c = c_0$. В результате деформации происходит перераспределение

полимера и раствор становится неоднородным: при этом общая длина \mathcal{L} и объем V нити не изменяются. Если первоначально все цепи были вытянуты вдоль оси z и вектор расстояния между концами цепи был равен $R_i = R_0 \delta_{iz}$, то после деформации координаты вектора расстояния равны

$$\tilde{R}_i = R_0 \delta_{iz} + R_0 \frac{\partial u_i}{\partial z}. \quad (28)$$

Изменение концентрации мономеров определяется выражением

$$\Delta c(\mathbf{x}) = c(\mathbf{x}) - c_0 \approx -c_0 \text{div} \mathbf{u}, \quad (29)$$

где $\Delta c \ll c_0$. Радиус поверхности нити после деформации равен

$$a(z) = a_0 + u_r(a_0, z). \quad (30)$$

Далее будет происходить либо релаксация деформированной нити к исходному состоянию, либо рост возмущения. Чтобы исследовать вопрос устойчивости, сформулируем уравнения динамики деформированного состояния. Скорость полимера определим через производную вектора деформации $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ по времени, $\dot{\mathbf{u}} = \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)}{\partial t}$, а скорость растворителя обозначим через $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$. Средняя скорость раствора равна $\mathbf{v} = \phi \dot{\mathbf{u}} + \phi_s \mathbf{v}$. Она удовлетворяет условию несжимаемости

$$\text{div}(\phi \dot{\mathbf{u}} + \phi_s \mathbf{v}) = 0, \quad (31)$$

в котором $\phi_s = 1 - \phi$ – объемная доля растворителя ($\phi_s = c_s v_s$, где c_s – концентрация молекул растворителя, v_s – молекулярный объем). Радиус нити задается уравнением $a(z, t) = a_0 + u_r(a_0, z, t)$, а скорость его изменения в линейном приближении составляет

$$\dot{a} = \dot{u}_r(a_0, z, t) \quad (32)$$

Ясно, что радиальные составляющие скоростей полимера и растворителя на поверхности должны быть равны,

$$\dot{u}_r(a_0, z, t) = v_r(a_0, z, t) \quad (33)$$

На поверхности нити существует баланс между внешним давлением, представляющим собой сумму атмосферного давления и капиллярного давления, $P_{\text{out}} = P_{\text{atm}} + \gamma C$, и давлением внутри жидкости $P_{\text{in}} = P + \Pi$, которое включает давление растворителя P и осмотическое давление полимера Π : $P_{\text{out}} = P_{\text{in}}$. (Здесь мы, как и раньше, пренебрегаем нормальной составляющей тензора σ_p (уравнение (4)), так как цепи около поверхности вытянуты параллельно ей.) Давление P можно представить как сумму невозмущенного постоянного члена P_0 и дополнительного давления ΔP , связанного с деформацией, $P = P_0 + \Delta P$. Осмотиче-

ское давление также является суммой невозмущенной части и дополнительного члена, обусловленного изменением концентрации, $\Pi = \Pi_0 + K_{\Pi} \Delta c / c_0$. Полная кривизна поверхности деформированной нити равна $C = \frac{1}{a_0} + \Delta C$, где

$\Delta C = -\frac{u_r}{a_0^2} - \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2}$. Баланс сил в исходной нити и после возмущения записывается так

$$P_{\text{atm}} + \frac{\gamma}{a_0} = P_0 + \Pi_0 \quad (34)$$

$$\Delta P + K_{\Pi} \Delta c / c_0 = \gamma \Delta C \quad (35)$$

Поскольку $\frac{\gamma}{a_0} \gg \Pi_0$, уравнение (34) можно переписать как $P_0 - P_{\text{atm}} \approx \frac{\gamma}{a_0}$.

Для формулировки уравнений баланса сил в объеме нити введем химический потенциал молекул растворителя $\mu = \mu(P, T)$ и энергию сольватации $\psi = \psi(P, T)$. Обе эти величины зависят от локальных значений давления $P = P(\mathbf{x}, t)$ и температуры T . Силы, действующие на растворитель и полимер, записываются как $-c_s \nabla(\mu) = -\phi_s \nabla P$ и $-c \nabla(\psi) = -\phi \nabla P$ соответственно. Здесь мы используем выражения для молекулярных объемов $v_s = \frac{\partial \mu}{\partial P}$ и $v_1 = \frac{\partial \psi}{\partial P}$, причем $\phi_s = c_s v_s$, $\phi = c v_1$, $\phi_s + \phi = 1$ [70, 78]. При течении возникает сила трения между растворителем и полимером, равная $c_0 \zeta (\mathbf{v} - \dot{\mathbf{u}})$, где ζ – коэффициент трения для мономера. В дальнейшем мы будем пренебрегать вязким членом $\eta_s \nabla^2 \mathbf{v}$, который относительно мал. Таким образом, уравнение баланса сил для растворителя имеет вид

$$c_0 \zeta (\mathbf{v} - \dot{\mathbf{u}}) + (1 - \phi) \nabla P = 0 \quad (36)$$

Динамика полимера определяется действием градиента давления $-\phi \nabla P$, градиента осмотического давления $-\nabla \Pi$ и силы упругости $\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_p$. Локальный баланс сил, действующих на полимер, записывается как

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_p - c_0 \zeta (\dot{\mathbf{u}} - \mathbf{v}) - \phi \nabla P - \nabla \Pi = 0 \quad (37)$$

В случае слабо растянутых цепей, $s \ll 1$, имеем

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_p = G \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial z^2}, \quad G = G_m s^2 \quad (38)$$

Для анализа устойчивости предположим, что возмущения в направлении z являются гармоническими с волновым вектором q :

$$\mathbf{u}(r, z, t) = \tilde{\mathbf{u}}(r) e^{iqz + \Gamma t}, \quad \mathbf{v}(r, z, t) = \tilde{\mathbf{v}}(r) e^{iqz + \Gamma t}, \quad (39)$$

$$\Delta P(r, z, t) = \tilde{P}(r) e^{iqz + \Gamma t},$$

(Γ – скорость роста). Подставив эти выражения в уравнения (31), (36), (37) и введя параметр $\alpha = K_{\Pi} / G$, при малой концентрации полимера, $\phi \ll 1$, получаем

$$\tilde{P}(r) = \frac{ic_0 \zeta}{q} (\tilde{v}_z - \Gamma \tilde{u}_z) \quad (40)$$

$$\frac{d\tilde{P}}{dr} = c_0 \zeta (\Gamma \tilde{u}_r - \tilde{v}_r) \quad (41)$$

$$c_0 \zeta (\Gamma \tilde{u}_z - \tilde{v}_z) = G \left[-q^2 \tilde{u}_z + iq\alpha \left(\frac{d\tilde{u}_r}{dr} + \frac{\tilde{u}_r}{r} + iq\tilde{u}_z \right) \right] \quad (42)$$

$$c_0 \zeta (\Gamma \tilde{u}_r - \tilde{v}_r) = G \left[-q^2 \tilde{u}_r + \alpha \frac{d}{dr} \left(\frac{d\tilde{u}_r}{dr} + \frac{\tilde{u}_r}{r} + iq\tilde{u}_z \right) \right] \quad (43)$$

$$\frac{d\tilde{v}_r}{dr} + \frac{\tilde{v}_r}{r} + iq\tilde{v}_z = 0 \quad (44)$$

Граничные условия при $r = a_0$ следуют из уравнений (33), (35), они имеют вид

$$\Gamma \tilde{u}_r(a_0) = \tilde{v}_r(a_0) \quad (45)$$

$$-\tilde{P}(a_0) + G\alpha \left(\frac{d\tilde{u}_r}{dr} + \frac{\tilde{u}_r}{r} + iq\tilde{u}_z \right) - \frac{\gamma}{a_0} \tilde{u}_r(a_0) (1 - q^2 a_0^2) = 0. \quad (46)$$

Исключая \tilde{P} , \tilde{v}_r , \tilde{v}_z из уравнений (42)–(46), находим

$$\frac{d\tilde{u}_z}{dr} = iq\tilde{u}_r \quad (47)$$

$$\left(\frac{c_0 \zeta}{G} \Gamma + (\alpha + 1) q^2 \right) (\hat{L} \tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) - \alpha \hat{L} \partial_r (\hat{L} \tilde{u}_r + iq\tilde{u}_z) = 0 \quad (48)$$

Здесь введены обозначения $\hat{L} = \frac{d}{dr} + \frac{1}{r}$ и $\partial_r = \frac{d}{dr}$. Для решения полученных линейных однородных дифференциальных уравнений (47), (48) используем подстановку $\tilde{u}_z(r) = U_z I_0(\Lambda r)$, $\tilde{u}_r(r) = U_r I_1(\Lambda r)$. Это приводит к уравнению на собственные значения

$$(\Lambda^2 - q^2) \left(\frac{c_0 \zeta}{G} \Gamma - \alpha \Lambda^2 + (\alpha + 1) q^2 \right) = 0, \quad (49)$$

у которого есть два положительных корня:

$$\Lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\frac{c_0 \zeta}{G} \Gamma + (\alpha + 1) q^2}, \quad \Lambda_2 = q \quad (50)$$

Общее решение уравнений (47), (48) записывается так:

$$\begin{aligned}\tilde{u}_r(r) &= U(I_1(\Lambda_1 r) + BI_1(\Lambda_2 r)), \\ \tilde{u}_z(r) &= iqU\left(\frac{1}{\Lambda_1}I_1(\Lambda_1 r) + \frac{B}{\Lambda_2}I_1(\Lambda_2 r)\right)\end{aligned}\quad (51)$$

(U и B – константы). Заметим, что U – масштабный фактор, а константы B и Λ_1 определяются из граничных условий (45), (46) после исключения \tilde{P} с помощью уравнений (40), (41):

$$B = \frac{I_1(x)}{I_1(y)}\left(\frac{x^2}{y^2}\alpha - 1 - \alpha\right)\quad (52)$$

$$\begin{aligned}\frac{y^2}{x}\frac{I_0(x)}{I_1(x)} + y\left(\frac{x^2}{y^2}\alpha - 1 - \alpha\right)\frac{I_0(y)}{I_1(y)} &= \\ &= \frac{1-y^2}{2}\alpha\left(\frac{x^2}{y^2} - 1\right),\end{aligned}\quad (53)$$

где $x = \Lambda_1 a_0$ и $y = qa_0$. Из уравнения (52) находим скорость роста

$$\Gamma = \frac{G}{c_0 \zeta a_0^2}(\alpha x^2 - (\alpha + 1)y^2)\quad (54)$$

Граница устойчивости следует из условия $\Gamma = 0$. Далее используя уравнения (52)–(54), получаем

$$1 - y^2 = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \frac{x I_0(x)}{I_1(x)}, \quad x = y \sqrt{1 + \frac{1}{\alpha}}\quad (55)$$

Так мы приходим к критическому значению $\alpha = \frac{1}{3}$ при $y = 0$, т.е. неустойчивость возникает на нулевом волновом векторе, который соответствует длине волны $\lambda = 2\pi/q \rightarrow \infty$. В режиме $\alpha < \frac{1}{3}$ неустойчивость возникает при конечных q .

Для длинных волн, $y \ll 1$, уравнения (53), (54) дают

$$x^2 \approx \frac{4}{3\alpha} y^2 \left(1 - \frac{y^2}{2}\right)\quad (56)$$

и

$$\Gamma \approx \frac{G}{c_0 \zeta a_0^2} \left(\frac{1}{3} - \alpha - \frac{2}{3}y^2\right) y^2,\quad (57)$$

т.е. при $0 < \frac{1}{3} - \alpha \ll 1$ максимальная скорость роста достигается, когда $y^* \approx 0.5\sqrt{1 - 3\alpha}$, и равна $\Gamma^* \approx \frac{G}{24c_0 \zeta a_0^2} (1 - 3\alpha)^2$. В другом предельном случае $\alpha \ll 1$ уравнения (53), (54) приводят с следующим результатом

$$x^2 \approx \frac{2y^3}{\alpha} \frac{I_0(y)}{2yI_0(y) - (1 - y^2)I_1(y)}\quad (58)$$

и

$$\Gamma \approx \frac{G}{c_0 \zeta a_0^2} \frac{(1 - y^2)y^2 I_1(y)}{2yI_0(y) - (1 - y^2)I_1(y)}.\quad (59)$$

Максимально растущая мода возмущения соответствует

$$y^* \approx 0.67, \quad \Gamma^* \approx 0.067 \frac{G}{c_0 \zeta a_0^2} = 0.134 \frac{\gamma}{c_0 \zeta a_0^3}\quad (60)$$

Следовательно, критическая длина волны равна

$$\lambda^* = 2\pi a_0 / y^* \approx 9.38 a_0. \text{ Графики } \tilde{\Gamma}(y) = \frac{c_0 \zeta a_0^2}{G} \Gamma(y) =$$

$= \frac{c_0 \zeta a_0^3}{2\gamma} \Gamma(y)$ для различных значений α показаны на рис. 2. Отметим, что уменьшение α может быть связано как с ухудшением качества растворителя, так и с увеличением удлинения цепи, $\alpha = c \frac{\partial \Pi}{\partial c} / (G_m s^2)$.

В случае незначительного осмотического давления $\Pi \ll G \sim \gamma/a$, что соответствует $\alpha \ll 1$ (т.е. $s^2 \gg \frac{c v^* l}{l_1}$), получаем

$$y^* \sim 1/a, \quad \Gamma^* \sim \frac{T l_1 s^2}{\zeta l a^2},\quad (61)$$

т.е. основная (наиболее быстрорастущая) мода неустойчивости соответствует малой длине волны (близкой к минимальной длине $2\pi a$ по критерию Плато), а скорость ее роста увеличивается с утонением нити ($\Gamma^* \propto a^{-2}$) и по мере растяжения полимерных цепей ($\Gamma^* \propto s^2$).

Сравним Γ^* с характерным временем утонения τ , которое порядка времени релаксации цепи (Рауза) $\tau_R \sim \zeta b_s^2 N^2 / T$ [74]. Используя уравнение (61), получаем

$$\Gamma^* \tau_R \sim R_z^2 / a^2.\quad (62)$$

Рост неустойчивости происходит быстрее, чем утоняется нить, когда длина растянутой цепи превышает толщину нити, $R_z \gtrsim a$. Мы предполагаем, что это условие определяет начало неустойчивости, сопровождающейся образованием капелек растворителя (связанным с его перемещением к поверхности струны, т.е. с капиллярно-обусловленным расслоением между полимером и растворителем), что наблюдается в многочисленных экспериментах [49–58].

Рассмотрим случай сильно вытянутых цепей, когда $R_z \sim L \gg a$ ($s \sim 1$). Будем полагать, что длина волны возмущений удовлетворяет условию $qL \gg 1$ и $\alpha \ll 1$. В этом случае цепи не перемещаются вдоль оси z и слабо деформируются в поперечном направлении [73]. Применяя приближе-

ние тонкого тела, уравнение сохранения объема и уравнение баланса сил в случае малой концентрации, $\phi \ll 1$, запишем в виде

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(a^2 v) = 0, \quad (63)$$

$$\zeta_{\parallel} m_0 v = -\pi a^2 \gamma \frac{\partial}{\partial z} C \quad (64)$$

Здесь ζ_{\parallel} – коэффициент трения на единицу длины развернутой цепи (для модели Рауза при $s \sim 1$ $\zeta_{\parallel} \approx \zeta/l_1$) и $m_0 \approx \pi a^2 c l_1$ – число цепей, проходящих через поперечное сечение нити. Далее используем приближенную формулу для кривизны $C = \frac{1}{a} - \frac{\partial^2 a}{\partial z^2}$ и проведем стандартный линейный анализ стабильности, положив $a - a_0 = \epsilon_1 e^{iqz + \Gamma t}$, $v = \epsilon_2 e^{iqz + \Gamma t}$, где ϵ_1, ϵ_2 – малые амплитуды возмущения, а начальный радиус $a_0 \sim a_{st} \sim \frac{\gamma l d^2}{\phi T}$ соответствует началу TVC-режима. Подстановка этих формул в уравнения (63), (64) приводит к дисперсионному уравнению

$$\Gamma = \frac{\pi \gamma}{\zeta_{\parallel} m_0 a_0} (q a_0)^2 (1 - (q a_0)^2). \quad (65)$$

Отсюда получаем характеристики основной моды

$$q^* = \frac{1}{a_0 \sqrt{2}}, \quad \Gamma^* = \frac{\pi \gamma}{4 \zeta_{\parallel} m_0 a_0}. \quad (66)$$

Период структуры равен $\lambda^* = 2\pi\sqrt{2}a_0$, а характерное время роста $\tau^* = 1/\Gamma^*$. Заметим, что время τ^* много меньше, чем время утонения нити $\tau_{PR} \sim 6a_0 \eta_{st} / \gamma$, которое порядка времени Рауза τ_R при $a_0 \sim \frac{\gamma l d^2}{\phi T} \ll L$: $\tau_{PR} \sim \tau_R \sim \tau^* (L/a_0)^2$. Интересно отметить, что формула (66), справедливая для $s \sim 1$, и формула (60), полученная для режима $s \ll 1$, дают очень близкие результаты для λ^* , в то время как Γ^* для $s \sim 1$ менее чем в 2 раза превышает критическую скорость роста по формуле (60).

Таким образом, капиллярная неустойчивость, сопровождающаяся выходом растворителя на поверхность полимерной нити, в данном режиме развивается очень быстро, так что классическое капиллярное утонение нити не влияет на этот процесс.

ФОРМИРОВАНИЕ КАПЕЛЬ

Выше было показано, что при доминировании упругого модуля раствора растянутых цепей над осмотическим модулем ($\alpha \ll 1$), а также при превышении продольного размера вытянутой цепи

над радиусом нити ($R_z \sim L \gg a$) цилиндрическая нить теряет устойчивость и на ее поверхности возникают варикозные расширения с периодом $\lambda^* \approx 2\pi\sqrt{2}a_0$, $a_0 \ll L$, скорость роста которых превышает скорость утонения нити, т.е. выполняется условие $\Gamma^* \tau_{PR} \gg 1$. Растянутые полимерные цепи слабо проникают в образующиеся расширения, и они в основном заполняются растворителем, формируя кольцевые капли [73]. Для исследования динамики кольцевых капель аппроксимируем их форму поверхностью постоянной кривизны, что обеспечивает минимальное значение поверхностной энергии капли.

Предположим, что капли имеют одинаковую высоту H ($H \ll a_0$). Расстояние между центрами соседних капель равно $\lambda^* \approx 2\pi\sqrt{2}a_0$, а радиус полимерной нити a немного меньше начального радиуса a_0 , так как часть растворителя уходит внутрь капель (рис. 3). Форма капли приближенно определяется уравнением $a(z) = a + H \cos^2\left(\frac{z}{2a}\right)$, где $|z| \leq \pi a$, вытекающим из условия постоянной полной кривизны. Объем кольцевой капли равен $V = 2\pi^2 a^2 H$, а ее длина $\lambda = 2\pi a$ [70, 71]. Длина участка нити (струны), соединяющей соседние капли, $\Lambda = \lambda^* - \lambda = 2.6a$ (рис. 3).

Капиллярные силы создают поток растворителя из струны в капли, что приводит к утонению струны. Скорость растворителя вдоль струны составляет $v(z, t) = \dot{\epsilon} z$, где $\dot{\epsilon} = -\frac{2 da}{a dt}$ – скорость растяжения потока в струне (здесь $-\frac{\Lambda}{2} < z < \frac{\Lambda}{2}$, а объемная доля полимера полагается малой, $\phi \ll 1$), поэтому скорость на концах струны равна $v_e = v(\Lambda/2) = \dot{\epsilon} \Lambda/2$. Скорость растяжения найдем из уравнения баланса энергии

$$\frac{d\mathcal{F}_A}{dt} = -\dot{\mathcal{D}}_s, \quad (67)$$

в котором $\mathcal{F}_A \approx 2\pi a_0 \lambda^* \gamma - \pi^2 H^2 \gamma / 2$ – свободная энергия нити в расчете на период, которая в основном определяется поверхностной энергией, $\dot{\mathcal{D}}_s$ – скорость диссипации энергии. Поскольку скорость диссипации энергии на единицу длины в струне равна $\zeta_{\parallel} m_0 v^2$, а диссипация в каплях сосредоточена на участке эффективной длины $l_d \sim a$ вблизи границы перехода струны в каплю, скорость диссипации представляется в виде

$$\dot{\mathcal{D}}_s = \zeta_{\parallel} m_0 \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} v^2 dz + 2v_e^2 l_d = \frac{1}{12} \zeta_{\parallel} m_0 \Lambda^2 (\Lambda + \kappa a) \dot{\epsilon}^2, \quad (68)$$

где использовано обозначение $l_d = ka/6$, а κ – численный множитель. С учетом формулы (67) уравнение баланса энергии запишется как

$$\pi^2 \gamma H \frac{dH}{dt} \approx \frac{1}{12} \zeta_{\parallel} m_0 \Lambda^2 (\Lambda + \kappa a) \dot{\epsilon}^2 \quad (69)$$

Соотношение между скоростью растяжения $\dot{\epsilon}$ и скоростью роста капли $\frac{dH}{dt}$ находится из условия изменения объема капли (вытекающего из условия сохранения полного объема) $\frac{dV}{dt} = 2\pi a^2 \cdot \dot{\epsilon} \Lambda / 2$ и определяется выражением

$$\dot{\epsilon} = -\frac{2}{a} \frac{da}{dt} = \frac{2\pi}{\Lambda} \frac{dH}{dt} \quad (70)$$

Исключая $\dot{\epsilon}$ из уравнения (69), получаем

$$\frac{dH}{dt} \approx \frac{H}{\tau_{\Lambda}}, \quad \tau_{\Lambda} = \frac{\zeta_{\parallel} m_0 (\Lambda + \kappa a)}{3\gamma}. \quad (71)$$

Таким образом, мы приходим к экспоненциальному росту высоты капель с характерным временем $\tau_{\Lambda} \sim \tau^*$.

Давление растворителя внутри струны $P(z, t)$ можно найти из уравнения непрерывности

$$\frac{\partial}{\partial t} (\pi a^2) + \frac{\partial}{\partial z} (\pi a^2 v) = 0, \quad (72)$$

поскольку скорость растворителя определяется градиентом давления:

$$v = -\frac{1}{\zeta_{\parallel} c l_1} \frac{\partial P}{\partial z}. \quad (73)$$

Подстановка выражения (73) в уравнение (72) дает

$$\frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \approx \frac{2\zeta_{\parallel} c l_1}{a} \frac{da}{dt}. \quad (74)$$

Граничными условиями для этого уравнения являются равенства давления на концах струны давлению внутри капли

$$P(\pm \Lambda/2) = \gamma \left(\frac{1}{a} - \frac{H}{2a^2} \right) \quad (75)$$

Здесь мы рассматриваем атмосферное давление как точку отсчета. Далее используя уравнения (71), (74), (75) и учитывая, что $m_0 = \pi a^2 c l_1$, находим распределение давления внутри струны

$$P(z) = \gamma \left(\frac{1}{a} - \frac{H}{2a^2} \right) + \frac{3\gamma H}{\Lambda (\Lambda + \kappa a) a^2} \left(\frac{\Lambda^2}{4} - z^2 \right) \quad (76)$$

Давление в центре струны равно

$$P(0) = \frac{\gamma}{a} \left(1 + \frac{H}{2a} \left(\frac{3\Lambda}{2(\Lambda + \kappa a)} - 1 \right) \right) \quad (77)$$

Оно превосходит капиллярное давление $\frac{\gamma}{a}$, когда

$\frac{\kappa a}{\Lambda} < \frac{1}{2}$. В этом случае растворитель будет вытекать из струны вблизи ее середины, так что там должна формироваться новая кольцевая капля растворителя. Изначально $\Lambda \approx 2.6a$. Процесс формирования вторичной капли начнется одновременно с началом роста первичных капель (при $a \approx a_0$), если $\kappa < \kappa_c \approx 1.3$. В противоположном случае ($\kappa > \kappa_c$) требуется утонение струны от первоначального значения a_0 до значения $(\kappa_c/\kappa)a_0$ для начала образования дочерней капли. Время роста последней до достижения размера $H \sim a \sim a_0/2$ определяется двумя факторами: временем τ_1 , необходимым для выдавливания в каплю растворителя объемом $\sim a^3$, и временем релаксации формы капли $\tau_2 \sim \frac{\eta_s a}{\gamma}$. Время высвобождения рас-

творителя равно $\tau_1 \sim \tau_{\Lambda} \ln(H/H_i)$, где $\tau_{\Lambda} \sim \frac{\Lambda_{\parallel} m_0 a}{\gamma}$,

$H \sim a$, а $H_i \sim l_{\gamma T}$ представляет собой типичную тепловую флуктуацию высоты H . Так как $m_0 \gg 1$, выполняется неравенство $\tau_2 \ll \tau_1$. Следовательно, время образования капли равно τ_1 . Таким образом, за время τ_1 возникает структура с двумя типами капель размером $H \sim a_0$ и $H \sim a_0/2$. Опуская в формуле для τ_1 логарифмический фактор, получаем оценку $\tau_1 \sim \tau^*$.

Для дальнейшего изучения динамики капель будем считать, что первичные капли принимают форму, близкую к сферической, с радиусом $R_0 \sim a_0$, а вытекший растворитель образует дочерние капли, также сферические, с радиусом R_1 порядка радиуса струны a , где $R_1 > a$ и $a \ll a_0$. Доминирующий вклад в свободную энергию нити дает поверхностная энергия, которая в расчете на период возникающей структуры типа “бусины на струне” равна $\mathcal{F}_A \approx 2\pi a \gamma (\lambda^* - 2R_0 - 2R_1) + 4\pi \gamma (R_0^2 + R_1^2)$. Скорость диссипации энергии и скорость растворителя определяются уравнениями (68) и (73) соответственно. Расстояние между большой и малой каплями составляет $\Lambda = 0.5(\lambda^* - 2R_0 - 2R_1)$. Уравнение баланса энергии (67) теперь записывается так:

$$4\pi \gamma \Lambda \frac{da}{dt} + 8\pi \gamma \left(R_0 \frac{dR_0}{dt} + R_1 \frac{dR_1}{dt} \right) = -2\zeta_{\parallel} m_0 \int_0^{\Lambda} v^2 dz \quad (78)$$

Давление внутри струны, соединяющей большую и маленькую каплю, находится из уравнения (74) с граничными условиями

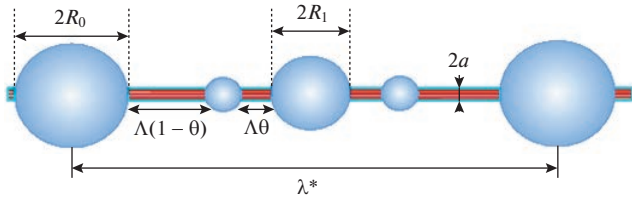


Рис. 4. Иллюстрация формирования новой капли между каплей радиуса R_0 и каплей меньшего радиуса R_1 .

$$P(0) \approx \frac{2\gamma}{R_1}, \quad P(\Lambda) \approx \frac{2\gamma}{R_0} \quad (79)$$

и равно

$$P(z) \approx \frac{\zeta_{||} m_0 da}{\pi a^3 dt} z(z - \Lambda) + \frac{2\gamma}{\Lambda} \left(\frac{\Lambda - z}{R_1} + \frac{z}{R_0} \right) \quad (80)$$

После подстановки этой формулы в уравнение (73) находим скорость растворителя внутри струны

$$v(z) \approx -\frac{2da}{a dt} \left(z - \frac{\Lambda}{2} \right) - \frac{2\pi a^2}{\tau_\Lambda} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (81)$$

где $\tau_\Lambda = \frac{\zeta_{||} m_0 \Lambda}{\gamma}$. Уравнение сохранения объема ма-

лой капли $4\pi R_1^2 \frac{dR_1}{dt} \approx -2\pi a^2 v(0)$ и большой капли $4\pi R_0^2 \frac{dR_0}{dt} \approx 2\pi a^2 v(\Lambda)$, а также уравнение баланса энергии (78) после преобразований приводят к следующей системе:

$$R_1^2 \frac{dR_1}{dt} - R_0^2 \frac{dR_0}{dt} \approx \frac{2\pi a^4}{\tau_\Lambda} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (82)$$

$$R_1^2 \frac{dR_1}{dt} + R_0^2 \frac{dR_0}{dt} \approx -a\Lambda \frac{da}{dt} \quad (83)$$

$$\begin{aligned} \Lambda \frac{da}{dt} + 2 \left(R_0 \frac{dR_0}{dt} + R_1 \frac{dR_1}{dt} \right) &\approx \\ &= -\frac{\tau_\Lambda}{2\pi} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Lambda da}{a dt} \right)^2 + \frac{4\pi^2 a^4}{\tau_\Lambda^2} \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_1} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (84)$$

Исключая из них $\frac{dR_0}{dt}$ и $\frac{dR_1}{dt}$, а также предполагая малость отношения радиусов, $R_1/R_0 \ll 1$, получаем уравнение

$$\tau_\Lambda \Lambda \frac{da}{dt} \approx -6\pi a^2 \left(1 - \frac{a}{R_1} \right) \quad (85)$$

Заметим, что обе капли растут из-за утонения струны, $\frac{da}{dt} < 0$, если $R_1 > \frac{4}{3}a$.

Формулы (80) и (85) показывают, что давление в струне имеет максимальное значение

$P(z^*) \approx \frac{\gamma}{2a} \left(3 - \frac{a}{R_1} \right)$ в точке $z^* \approx \frac{\Lambda}{2} \left(1 - \frac{1}{3} \frac{a}{R_1 - a} \right)$. Указанное значение превышает капиллярное давление $\frac{\gamma}{a}$ при $R_1 > a$, что создает условия для образования новой капли, расположенной ближе к капле меньшего размера (рис. 4). Таким образом, количество капель удваивается. Данный процесс будет происходить на каждом новом шаге образования капель, причем размер новых капель будет уменьшаться, т.е. мы приходим к иерархической структуре капель.

Будем считать, что на каждом этапе образования новых капель расстояние между соседними каплями уменьшается в $\theta \sim 1/2$ раз, т.е. $\Lambda \rightarrow \theta\Lambda$. Характерное время роста новых капель порядка $\tau_\Lambda = \frac{\zeta_{||} m_0 \Lambda}{\gamma}$. Это приводит к уравнению $\Lambda(t + \tau_\Lambda) \sim \theta\Lambda(t)$, из которого получаем

$$\Lambda(t) \sim \Lambda_0 \left(1 - (1 - \theta) \frac{t}{\tau_{\Lambda_0}} \right), \quad \Lambda_0 \sim \pi a_0, \quad \tau_{\Lambda_0} \sim \tau^*. \quad (86)$$

Уравнение (85) позволяет найти зависимость радиуса струны от времени

$$a(t) \sim a_0 \left(1 - (1 - \theta) \frac{t}{\tau_{\Lambda_0}} \right), \quad (87)$$

которая оказывается линейной. Заметим, что $\Lambda(t) \sim \pi a(t)$, и нить утоняется за время $\sim \tau^*$.

Очевидно, что процесс образования новых капель должен в какой-то момент остановиться, так как по мере утонения осмотическое давление внутри струны возрастает (количество полимера на единицу длины нити остается практически постоянным при $t < \tau_{PR}$ и $L \gg \lambda^*$). Образование новых капель прекращается, когда капиллярное давление в струне становится равным осмотическому давлению:

$$\frac{\gamma}{a} \approx \Pi_{\text{int}} \approx \frac{4T}{\pi d^3} \phi^2 (k + \phi). \quad (88)$$

Учитывая, что объемная доля полимера в струне $\phi = \phi_0 a_0^2 / a^2$, где ϕ_0 – начальная концентрация перед образованием струны, и $\phi \gg k + \phi_0$ (в предположении, что $k \ll 1$) приходим к следующим минимальным значениям радиуса струны и объемной доли полимера ϕ_∞ :

$$a_\infty \approx a_0 \sqrt{\phi_0} \beta^{-1/5}, \quad \phi_\infty \approx \beta^{2/5}, \quad \beta = \frac{\pi \gamma d^3}{4 T a_0 \sqrt{\phi_0}}. \quad (89)$$

Поскольку $\frac{\gamma}{a_0} \sim G_m s^2 \sim \frac{clT}{l} (s \sim 1)$, имеем $\beta \sim \sqrt{\phi_0} \frac{d}{l} \ll 1$ ($\phi_0 \ll \frac{d}{l}$). Следовательно, $a_0/a_\infty \sim (d/l\phi_0^2)^{1/5} \gg 1$ и $\phi_\infty \gg \phi_0$. Характерное время формирования капли минимального размера $R_{\min} \sim a_\infty$ равно $\tau_{\min} \sim \frac{\zeta_{\parallel} m_0 \Lambda_\infty}{\gamma} \sim \frac{\zeta_{\parallel} \phi_\infty a_\infty^3}{\gamma d^2}$, где $\Lambda_\infty \sim a_\infty$.

Сформировавшаяся структура полидисперсных капель в виде бусинок на нити неустойчива по отношению к слиянию капель, так как имеет большую поверхностную энергию. Существует два механизма роста капель. Во-первых, полидисперсность капель приводит к росту более крупных капель за счет более мелких по механизму, аналогичному механизму Лифшица–Слѣзова [79], путем перетекания растворителя вдоль полимерных нитей. Другой механизм связан с диффузией капель по полимерной нити с последующим слиянием. Движение капель вдоль нити постоянного радиуса возникает в силу тепловых флуктуаций и носит случайный характер, т.е. представляет собой одномерное броуновское движение.

Ниже проанализируем (следуя работе [73]) оба этих процесса, используя скейлинговый подход. Сначала рассмотрим рост капель путем перетекания растворителя из более мелких в более крупные из-за разницы капиллярного давления. Первоначально (после окончания процесса утонения полимерного ядра) размер капель распределяется между значениями $R_{\min} \sim a_\infty$ и $R_{\max} \sim a_0$. Отметим, что радиус нити и концентрация полимера в ней почти постоянны в процессе коалесценции: $a \approx a_\infty$ и $\phi \approx \phi_\infty$ на временных масштабах $t < \tau_R$. В общем числе всех капель на отрезке длиной $\lambda^* \sim a_0$ преобладают капли с минимальным размером $\sim R_{\min}$: $n_{\text{tot}} \sim n_{\min} \sim a_0/R_{\min}$, так как типичное расстояние между самыми маленькими каплями равно $\Lambda \sim R_{\min}$. Как будет показано ниже, в процессе коалесценции характерный минимальный размер капель увеличивается: $R_{\min} = R_{\min}(t)$.

Рассмотрим две соседние капли, одну с радиусом $R \sim R_{\min}(t)$, другую с несколько меньшим радиусом θR , $\theta \sim 1/2$. Типичное расстояние между такими каплями равно $\Lambda \sim R \sim R_{\min}(t)$, что следует из самоподобия структуры. Разница в давлении растворителя внутри капель составляет $\Delta P \sim \gamma/R$, что приводит к перетеканию жидкости от меньшей капли к большей, так что через определенный промежуток времени первая будет полностью поглощена второй. Таким образом, $R_{\min}(t)$ увеличивается со временем. Далее будет происходить процесс слияния более крупных ка-

пель. Поток растворителя к первой капле равен $J \approx \pi a_\infty^2 (1 - \phi_\infty) v$, где скорость составляет

$$v = \frac{\pi a_\infty^2 \Delta P}{\zeta_{\parallel} m_0 \Lambda} \sim \frac{\gamma a_\infty^2}{\eta_s m_0 R^2} \quad (90)$$

Поскольку изменение объема большей капли равно $\frac{dV}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = J$, мы приходим к следующему уравнению:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\gamma(1 - \phi_\infty) a_\infty^4}{4\zeta_{\parallel} m_0 R^4} \quad (91)$$

решение которого имеет вид

$$R(t) \sim a_\infty (t/\tau_d^*)^{1/5}. \quad (92)$$

Здесь $t \gg \tau_d^* \sim \frac{\eta_s a_\infty^3 \phi_\infty}{\gamma d^2} \sim \tau_{\min}$ (мы опустили фактор $(1 - \phi_\infty)$, поскольку $\phi_\infty \ll 1$). Решение (92) справедливо при $R \lesssim a_0$ или на временах $t \lesssim \tau_d$, где $\tau_d \sim \frac{\eta_s a_0^7 \phi_0}{\gamma d^2 a_\infty^4}$. Отметим также, что в начале первой

стадии коалесценции, описываемой уравнением (91), распределение капель по размерам сильно полидисперсное (их размеры находятся в диапазоне от a_∞ до a_0), тогда как при $t \sim \tau_d$ распределение становится умеренно полидисперсным и почти все капли имеют размер $R \sim a_0$.

На следующем этапе капли сливаются на масштабах длины больше λ^* . Динамика в данном случае рассматривается аналогично. Возьмем две соседние капли, радиусы которых равны, например, R и $R/2$. Характерная длина Λ струны между каплями теперь оценивается на основе характерного размера капель R с использованием уравнения сохранения объема $\pi a_0^2 (\Lambda + 2R) = \frac{4\pi}{3} R^3 + \pi a_\infty^2 \Lambda$, из которого следует, что $\Lambda \sim R^3/a_0^2$ поскольку $\Lambda > R \gg a_0$. Разность давлений растворителя внутри капель равна $\Delta P \sim \gamma/R$, поэтому скорость растворителя определяется выражением

$$v = \frac{\pi a_\infty^2 \Delta P}{\zeta_{\parallel} m_0 \Lambda} \sim \frac{\gamma a_\infty^2 a_0^2}{\eta_s m_0 R^4}. \quad (93)$$

Используя уравнение (93) и условие сохранения объема, получаем

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\gamma(1 - \phi_\infty) a_\infty^4 a_0^2}{4\zeta_{\parallel} m_0 R^6} = \frac{a_0}{\tau_d} \left(\frac{a_0}{R} \right)^6. \quad (94)$$

Отсюда приходим к степенному закону увеличения радиуса со временем

$$R(t) \sim a_0 (t/\tau_d)^{1/7}, \quad (95)$$

где $\tau_d \ll t \ll \tau_R$. Характерная длина струны, соединяющей соседние капли, также увеличивается по степенному закону: $\Lambda(t) \sim a_0 (t/\tau_d)^{3/7}$.

Перейдем к рассмотрению (следуя работе [73]) диффузии капель вдоль нити с последующим слиянием при соприкосновении. Основным источником трения здесь является движение растворителя в капле относительно полимерной нити. Соответствующая константа трения для капли радиуса R равна $\zeta_d \sim \eta_s R / \ln\left(\frac{R}{a_\infty}\right)$. (Примерно такое же трение испытывает жесткий стержень радиуса a_∞ и длины $2R$, движущийся вдоль своей оси относительно растворителя [74].) Отсюда, опуская логарифмический фактор, получаем коэффициент диффузии капли: $D_d = T/\zeta_d \sim T/(\eta_s R)$. Характерное время диффузии капли на расстояние $\sim \Lambda$ определяется выражением

$$t(R) \sim \frac{\Lambda^2}{D_d} \quad (96)$$

Поскольку $\Lambda \gtrsim R \gg l_{\gamma T}$ данное время больше, чем время слияния двух капель радиуса $\sim R$, которое оценивается как $\max\left\{\frac{\eta_s R}{\gamma}, \left(\frac{\rho R^3}{\gamma}\right)^{1/2}\right\}$. Таким

образом, зависимость размера капель от времени связана с процессом диффузии, а не с их слиянием.

Далее снова рассмотрим два случая, а именно начальную стадию слияния капель на масштабах длины $\lesssim \lambda^*$ и последующую – слияние на масштабах больше λ^* . В первом режиме характерное расстояние между двумя соседними каплями радиуса $\sim R$ равно $\Lambda \sim R$, поэтому из уравнения (96) получаем

$$R \sim a_\infty (t/\tau_d^*)^{1/3}, \quad (97)$$

где $\tau_d^* \sim \eta_s a_\infty^3 / T$. На масштабах больше λ^* характерное расстояние между каплями размера $\sim R$ равно $\Lambda \sim R^3 / a_0^2$, следовательно,

$$R \sim a_0 (t/\tau_d)^{1/7}, \quad \tau_d \sim \eta_s a_0^3 / T \quad (98)$$

Интересно отметить, что радиус капли, образующейся по механизму перетекания растворителя между каплями вдоль нити, и радиус капли, растущей за счет диффузии капель с последующим их слиянием, изменяются по одному и тому же степенному закону на больших масштабах длины ($\gg \lambda^*$). Реализация механизма, связанного с перетеканием растворителя, или диффузионного механизма зависит от соотношения характерных

времен τ_D/τ_d . Механизм диффузии более важен (в режиме $R \gg a_0$), если $\tau_D/\tau_d \ll 1$. Как следует из уравнений (92), (97), на первой стадии коалесценции преобладает (на малых временах) перетекание растворителя от более мелких капель к более крупным, если $\tau_D^* \gtrsim \tau_d^*$, что эквивалентно $\phi_\infty l_{\gamma T}^2 / d^2 \ll 1$. Последнее условие обычно выполняется, поскольку $\phi_\infty \ll 1$ и $l_{\gamma T} < d$.

Наконец, обратимся к поведению полимерной струны на масштабах времени $t \gg \tau_R$ и масштабах длины больше L . Как было показано выше, при $a = a_\infty$ утонение струны останавливается осмотическим давлением, поэтому движение растворителя там прекращается. Далее возможны два варианта.

1. Вытянутые полимерные цепи начинают релаксировать, их продольная вытяжка R_z уменьшается, и эффективная вязкость раствора падает в $\sim N$ раз за время $\sim \tau_R$ (напомним, что эффективная вязкость полимерного раствора пропорциональна $(R_z)^2$ для модели Рауза). Это приводит к рэлеевской неустойчивости и разрыву струны на мелкие кусочки за время $\sim \tau_R$.

2. В альтернативном случае концентрация ϕ_∞ достаточно высока для затвердевания струны (образования геля) за счет бокового притяжения ориентированных (вытянутых) фрагментов полимерных цепей [64, 65]. В результате неустойчивость не проявляется и образуется полимерное волокно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре представлены результаты теоретического исследования капиллярного утонения нитей полимерных растворов с использованием молекулярного подхода, в котором макромолекулы моделируются цепью с персистентным механизмом гибкости. Основное внимание уделено режиму, связанному с разворачиванием и ориентацией макромолекул вдоль оси растяжения и известному в литературе как упруго-капиллярный режим. Он соответствует числам Вайссенберга больше критического, $Wi \geq Wi_c \sim 1$. В данном режиме динамика нити определяется капиллярными силами и упругостью раствора. Если растяжение цепей слабое, то упругость хорошо описывается законом Гука. При сильной ориентации макромолекул упругость становится существенно нелинейной. Другим важным фактором, влияющим на динамику утонения, является механизм трения цепей. Он существенно зависит от концентрации полимера. В полуразбавленных и концентрированных растворах без зацеплений динамику цепей можно описывать моделью Рауза.

Гидродинамические взаимодействия предполагаются экранированными, и коэффициент трения цепи пропорционален ее длине. Здесь реализуется экспоненциальный закон утонения нити $a(t) \propto e^{-t/(3\tau)}$, который наблюдается в многочисленных экспериментах. В разбавленных растворах роль гидродинамических взаимодействий возрастает, и коэффициент трения пропорционален продольному размеру цепи. Это приводит к степенному закону утонения, $a(t) \propto t^{-2}$.

Устойчивость нитей полимерных растворов (по отношению к варикозному возмущению цилиндрической поверхности нити) зависит от упругости раствора и взаимодействий в системе (от близости к Θ -точке) и определяется отношением $\alpha = c \frac{\partial \Pi}{\partial c} / (G_m s^2)$, где Π – осмотическое давление $G_m = \frac{3cTl_1}{l}$ и s – параметр вытяжки цепей.

Когда α меньше критического значения ($\alpha_c = 1/3$), цилиндрическая нить теряет устойчивость относительно модуляции поверхности. При приближении к Θ -точке неустойчивость будет проявляться при меньшей вытяжке цепей, т.е. при больших значениях диаметра нити. Для растворов с верхней критической температурой, например растворов ПЭО, увеличение температуры приближает раствор к Θ -точке и ведет к возникновению неустойчивости у все более толстых нитей, что согласуется с экспериментом [57].

Когда размер вытянутых цепей превосходит диаметр нити, капиллярные силы приводят к появлению капель растворителя на поверхности нити с периодом структуры $\lambda^* \approx 2\pi\sqrt{2}a_c$, где $a_c \lesssim L$, если $a_{st} \sim \frac{\gamma d^2}{\phi T} \lesssim L$. Полученное значение для периода хорошо согласуется с экспериментальным значением [52, 71]. Размер образующихся капелек равен $R_0 \sim a_c$. Дальнейшее утонение полимерной нити ведет к спонтанному появлению новых капелек меньшего размера. Новые капельки появляются на участках нити, соединяющих существующие капли. Образующаяся сильно полидисперсная система капель характеризуется самоподобным (фрактальным) распределением по размерам. Такая картина соответствует экспериментальным наблюдениям [49–58]. Процесс утонения нити происходит линейно по времени, при этом концентрация полимера в нити увеличивается. Утонение останавливается, когда капиллярные силы начинают компенсироваться осмотическим давлением. Остановка происходит через время $\tau^* \sim \frac{\zeta c_0 a_c^3}{\gamma}$, которое много меньше

времени Рауза $\tau_R \sim \zeta b_s^2 N^2 / T$. Минимальный радиус нити равен $a_\infty \sim a_{st} \left(\frac{l\phi_0^2}{d} \right)^{1/5} \ll a_{st}$, а минимальный размер капель – $R_\infty \sim a_\infty$.

После того, как утонение нити останавливается, капли начинают сливаться. В результате поверхностная энергия уменьшается. Рассмотрены два механизма коалесценции: за счет перетекания растворителя между каплями и за счет диффузии капель вдоль полимерной нити. Вначале, на масштабах, меньших периода структуры, слияние капель происходит в основном за счет перетекания растворителя. На больших временных масштабах механизм коалесценции зависит от концентрации полимера, однако рост размера капель в этом режиме происходит по одному и тому же закону $R \propto t^{1/7}$.

Все рассмотренные выше процессы протекают на временах, меньших времени Рауза. На более длительных масштабах времени полимерная нить будет либо разрываться, либо затвердевать и образовывать волокно.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 20-19-00194, <https://rscf.ru/project/20-19-00194/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Denn M.M.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 1980. V. 12. P. 365.
2. *McKinley G.H.* // Rheological Review. Aberystwyth: The British Society of Rheology, 2005. P. 1.
3. *Basaran O.A., Gao H., Bhat P.P.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 2013. V. 45. P. 85.
4. *Malkin A.Ya., Arinstein A., Kulichiknin V.G.* // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. P. 959.
5. *Lohse D.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 2022. V. 54. P. 349.
6. *Eggers J., Villermaux E.* // Rep. Prog. Phys. 2008. V. 71. P. 036601.
7. *Li Y., Sprittles J.E.* // J. Fluid Mech. 2016. V. 797. P. 29.
8. *Chen Y.-J., Steen P.H.* // J. Fluid Mech. 1997. V. 341. P. 245.
9. *Day R.F., Hinch E.J., Lister J.R.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 704.
10. *Chen A.U., Notz P.K., Basaran O.A.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 174501.
11. *Tirtaatmadja V., McKinley G.H., Cooper-White J.J.* // Phys. Fluids. 2006. V. 18. P. 043101.
12. *Sur S., Rothstein J.* // J. Rheol. 2018. V. 62. P. 1245.
13. *Dinic J., Sharma V.* // Phys. Fluids. 2019. V. 31. P. 021211.
14. *Dinic J., Sharma V.* // PNAS. 2019. V. 116. P. 8766.

15. *Wee H., Anthony C.R., Basaran O.A.* // Phys. Rev. Fluids. 2022. V. 7. L112001.
16. *Rayleigh L.* // Proc. Lond. Math. Soc. 1878. V. 1. P. 4.
17. *Driessen T., Jeurissen R., Wijshoff H., Toschi F., Lohse D.* // Phys. Fluids. 2013. V. 25. P. 062109.
18. *Rayleigh L.* // Phil. Mag. S. 1892. V. 34. P. 145.
19. *Papageorgiou D.T.* // Phys. Fluids. 1995. V. 7. P. 1529.
20. *Papageorgiou D.T.* // J. Fluid Mech. 1995. V. 301. P. 109.
21. *Bazilevskii A.V., Voronkov S.I., Entov V.M., Rozhkov A.N.* // Sov. Phys. Dokl. 1981. V. 26. P. 333.
22. *Bazilevskii A.V., Entov V.M., Lerner M.M., Rozhkov A.N.* // Polymer Science A. 1997. V. 39. № 3. P. 316.
23. *Christanti Y., Walker L.M.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2001. V. 100. P. 9.
24. *Amarouchene Y., Bonn D., Meunier J., Kellay H.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 3558.
25. *Stelter M., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P., Durst F.* // J. Rheol. 2000. V. 44. P. 595.
26. *Stelter M., Brenn G., Yarin A.L., Singh R.P., Durst F.* // J. Rheol. 2002. V. 46. P. 507.
27. *Bazilevskii A.V., Entov V.M., Rozhkov A.N.* // Polymer Science. A. 2001. V. 43. № 7. P. 716.
28. *Deblais A., Herrada M.A., Eggers J., Bonn D.* // J. Fluid Mech. 2020. V. 904. P. R2.
29. *Yarin A.L.* Free Liquid Jets and Films: Hydrodynamics and Rheology. New York: Wiley, 1993.
30. *Entov V.M., Hinch E.J.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1997. V. 72. P. 31.
31. *Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O.* Dynamics of Polymeric Fluids. Wiley: New York, 1987.
32. *McKinley G.H., Tripathi A.* // J. Rheol. 2000. V. 44. P. 653.
33. *Anna S.L., McKinley G.H.* // J. Rheol. 2001. V. 45. № 1. P. 115.
34. *McKinley G.H., Sridhar T.* // Annu. Rev. Fluid Mech. 2002. V. 34. № 1. P. 375.
35. *Clasen C., Plog J.P., Kulicke W.-M., Owens M., Macosko C., Scriven L.E., Verani M., McKinley G.H.* // J. Rheol. 2006. V. 50. P. 849.
36. *Bazilevskii A.V., Rozhkov A.N.* // Fluid Dynamics. 2014. V. 49. P. 827.
37. *Bazilevskii A.V., Rozhkov A.N.* // Fluid Dynamics. 2015. V. 50. P. 800.
38. *Dinic J., Zhang Y., Jimenez L.N., Sharma V.* // ACS Macro Lett. 2015. V. 4. P. 804.
39. *Dinic J., Jimenez L.N., Sharma V.* // Lab Chip. 2017. V. 17. P. 460.
40. *Keshavarz B., Sharma V., Houze E.C., Koerner M.R., Moore J.R., Cotts P.M., Threlfall-Holmes P., McKinley G.H.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 2015. V. 222. P. 171.
41. *Renardy M.A.* // J. Non-Newton. Fluid Mech. 1995. V. 59. P. 267.
42. *Chang H.-C., Demekhin E.A., Kalaidin E.* // Phys. Fluids. 1999. V. 11. P. 1717.
43. *Li J., Fontelos M.A.* // Phys. Fluids. 2003. V. 15. P. 922.
44. *Bhat P.P., Appathurai S., Harris M.T., Pasquali M., McKinley G.H., Basaran O.A.* // Nat. Phys. 2010. V. 6. P. 625.
45. *Ardekani A.M., Sharma V., McKinley G.H.* // J. Fluid Mech. 2010. V. 665. P. 46.
46. *Turkoz E., Lopez-Herrera J.M., Eggers J., Arnold C.B., Deike L.* // J. Fluid Mech. 2018. V. 851. P. R2.
47. *Clasen C., Eggers J., Fontelos M.A., Li J., McKinley G.H.* // J. Fluid Mech. 2006. V. 556. P. 283.
48. *Eggers J., Herrada M.A., Snoeijer J.H.* // J. Fluid Mech. 2020. V. 887. P. A19.
49. *Oliveira M.S.N., McKinley G.H.* // Phys. Fluids. 2005. V. 17. P. 071704.
50. *Oliveira M.S.N., Yeh R., McKinley G.H.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2006. V. 137. P. 137.
51. *Sattler R., Wagner C., Eggers J.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 164502.
52. *Sattler R., Gier S., Eggers J., Wagner C.* // Phys. Fluids. 2012. V. 24. P. 023101.
53. *Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Tereshin A.K., Antonov S.V., Malkin A.Ya.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2015. V. 53. P. 559.
54. *Semakov A.V., Skvortsov I.Yu., Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya.* // JETP Lett. 2015. V. 101. P. 690.
55. *Malkin A.Ya., Semakov A.V., Skvortsov I.Yu., Zatonkikh P., Kulichikhin V.G., Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 8231.
56. *Kulichikhin V.G., Skvortsov I.Yu., Subbotin A.V., Kotomin S.V., Malkin A.Ya.* // Polymers. 2018. V. 10. P. 856.
57. *Deblais A., Velikov K.P., Bonn D.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. P. 194501.
58. *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).
59. *Doi M., Onuki A.* // J. Phys. II France. 1992. V. 2. P. 1631.
60. *Helfand E., Fredrickson G.H.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2468.
61. *Milner S.T.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. P. 3674.
62. *Cromer M., Villet M.C., Fredrickson G.H., Leal L.G., Stepanyan R., Bulters M.J.H.* // J. Rheol. 2013. V. 57. P. 1211.
63. *Eggers J.* // Phys. Fluids. 2014. V. 26. P. 033106.
64. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Polym. Sci., Polym. Phys. 2016. V. 54. P. 1066.
65. *Semenov A.N., Subbotin A.V.* // Polym. Sci., Polym. Phys. 2017. V. 55. P. 623.
66. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Polymer Science C. 2018. V. 60. № 2. P. 106.
67. *Donets S., Sommer J.-U.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 392.
68. *Donets S., Guskova O., Sommer J.-U.* // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. P. 9224.

69. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // JETP Lett. 2020. V. 111. P. 55.
70. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // J. Rheol. 2020. V. 64. P. 13.
71. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // Macromolecules. 2022. V. 55. P. 2096.
72. *Semenov A., Nyrkova I.* Polymers. 2022. V. 14. P. 4420.
73. *Subbotin A.V., Semenov A.N.* // J. Rheol. 2023. V. 67. P. 53.
74. *Doi M., Edwards S.F.* The Theory of Polymer Dynamics. New York: Oxford Univ. Press, 1986.
75. *Zhou J., Doi M.* // Phys. Rev. Fluids. 2018. V. 3. P. 084004.
76. *Prabhakar R., Gadkari S., Gopesh T., Shaw M.J.* // J. Rheol. 2016. V. 60. P. 345.
77. *Semenov A.N., Khokhlov A.R.* // Phys. Usp. 1988. V. 156. P. 988.
78. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics. New York: Pergamon Press, 1980.
79. *Lifshitz I.M., Slyozov V.V.* // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. P. 35.