

УДК 517.958:537.291

ИСПАРЕНИЕ НЕСТАБИЛЬНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ СТРУИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Ю. Е. Сальковский

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: salkovsky@mail.ru

Работа посвящена математическому моделированию испаряющейся струи полимерного раствора в неустойчивой фазе электроформования. Разработанная модель учитывает неоднородность концентрации полимерного раствора внутри струи, возникающую вследствие испарения. Проведены параметрические исследования для оценки влияния коэффициента массопереноса на характер движения неустойчивой струи и процесс оседания волокна.

Ключевые слова: *электродинамика, электроформование, вязкоупругие жидкости, испарение, диффузия.*

Введение. Уникальные свойства полимерных волокон субмикронного диаметра открывают широкие возможности их применения в практических приложениях, в том числе в фильтрационных, композитных и биомедицинских материалах [1, 2]. Традиционные методы формования не позволяют производить волокна диаметром менее 2 мкм, а большинство технологий создания одномерных нанообъектов рассчитаны на получение волокон, нанотрубок и наностержней длиной намного менее 1 мм, что затрудняет их эффективное использование в макроскопических материалах и устройствах. Единственным апробированным в промышленности методом по-

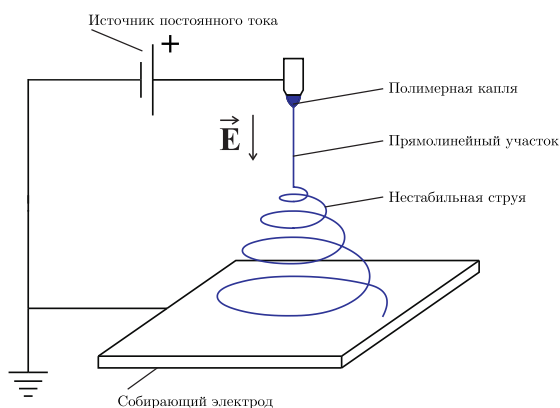


Рис. 1. Схема установки электроформования волокон

получения бесконечных ультратонких волокон субмикронного диаметра является электроформование (электропрядение). При электроформовании с поверхности заряженной полимерной капли под действием электрического поля вытягивается тонкая струя полимерного раствора, которая оседает на субстрате после испарения растворителя в виде твердого однородного по длине волокна (рис. 1). В неустойчивой фазе формования первоначально прямая струя искривляется и образует расширяющиеся петли, дальнейшее растягивание которых приводит к значительному уменьшению диаметра струи. Поскольку массовая доля летучего растворителя в исходном прядильном растворе обычно составляет 85–99,5%, то процесс формования нановолокна в значительной степени зависит от массопереноса как на поверхности, так и внутри струи. Кроме потери массы вследствие испарения, на уменьшение диаметра влияет также изменение концентрации прядильного раствора вдоль поперечного сечения струи [3].

Юрий Евгеньевич Сальковский, ассистент, каф. математической теории упругости и биомеханики.

Несмотря на возросший в последние 15 лет интерес к электропрядению, теоретическое описание процесса, как правило, сводилось к построению одномерных моделей, где все параметры течения и свойства струи осреднялись по её сечению. Целью настоящей работы является изучение влияния испарения на поведение нестабильной струи с учётом диффузии полимера внутри неё.

Постановка задачи. Для моделирования процесса испарения струи двухкомпонентного полимерного раствора в нестабильной фазе электроформования была модифицирована дискретная модель, предложенная Ренкером и Яриным [4, 5]. Данная модель использует концепцию «вмороженных зарядов», в которой движение свободных зарядов на поверхности струи является чисто конвективным. Струя рассматривается как система материальных точек, соединённых вязкоупругими связями (рис. 2). Масса каждой точки соответствует массе сегмента струи, расположенного между ней и соседней точкой. В качестве вязкоупругой модели выбрана жидкость Максвелла.

Уравнение движения для i -той точки с радиус-вектором $\vec{r}_i = x_i\vec{i} + y_i\vec{j} + z_i\vec{k}$ имеет следующий вид:

$$m^{(i)} \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{L_{ij}^3} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) - e \frac{V_0}{h} \vec{k} + \frac{\pi R_{ui}^2 \tilde{\sigma}_{ui}}{l_{ui}} (\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i) - \frac{\pi R_{di}^2 \tilde{\sigma}_{di}}{l_{di}} (\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}) - \frac{\gamma \pi (R_{ui} + R_{di})^2 k_i}{4 (x_i^2 - y_i^2)^{1/2}} \times [x_i \vec{i} + y_i \vec{j}], \quad (1)$$

где $\tilde{\sigma}_{ui} = \int_0^{R_{ui}} \sigma_{ui}(r) dr$, $\tilde{\sigma}_{di} = \int_0^{R_{di}} \sigma_{di}(r) dr$ — вязкоупругие напряжения для соседних сегментов струи, а напряжения $\sigma_i(r)$ определяются из

$$\frac{d\sigma_i(r)}{dt} = G^{(i)}(r) \frac{1}{l_i} \frac{dl_i}{dt} - \frac{G^{(i)}(r)}{\mu^{(i)}(r)} \sigma_i(r). \quad (2)$$

Здесь, R_{ui} , R_{di} — радиусы соседних сегментов; l_{ui} , l_{di} — длины соответствующих сегментов; γ — поверхностное натяжение; $m^{(i)}$ — масса i -той точки; e — электрический заряд i -той точки; V_0 — напряжение внешнего электрического поля; h — дистанция между формовочной каплей и собирающим электродом; L_{ij} — расстояние между i -той и j -той точками; k_i — кривизна; $G^{(i)}(r)$ — модуль упругости; $\mu^{(i)}(r)$ — динамическая вязкость. Когда расстояние между N -ной точкой и точкой начала нестабильной фазы превышает l_0 , новая $(N + 1)$ -я точка добавляется вблизи начала нестабильной фазы на расстоянии L от предыдущей с небольшим случайным возмущением начального положения в плоскости xOy :

$$x = 10^{-3} L \text{rand}(-1, 1), \quad y = 10^{-3} L \text{rand}(-1, 1).$$

Для моделирования массопереноса при испарении каждый сегмент представлен в виде жидкого цилиндра. Для каждого сегмента решается одномерное уравнение

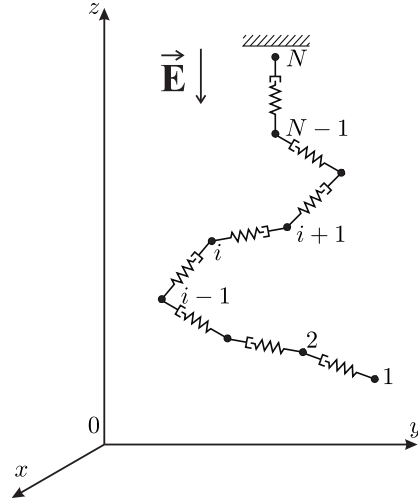


Рис. 2. Дискретное представление нестабильной струи в виде системы материальных точек, соединённых вязкоупругими связями

диффузии

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) \quad (3)$$

с граничными условиями

$$\frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \frac{D}{1 - \bar{V}_1 C_1} \frac{\partial C_1}{\partial r} \Big|_{r=R_i} = - \frac{k_g M_1 (P_s - P_\infty)}{R_{\text{газ}} T};$$

начальные условия для каждого добавляемого сегмента имеют вид

$$C_1 = C_{10}, \quad R_0(0) = R_0.$$

Здесь $C_1(r, t)$ — массовая концентрация растворителя; C_{10} — начальная концентрация растворителя в момент добавления данного сегмента, принимаемая постоянной в поперечном сечении; R_0 — начальный радиус сегмента; R_i — текущий радиус сегмента; k_g — постоянный коэффициент массопереноса растворителя через поверхность струи; M_1 — молярная масса растворителя; T — абсолютная температура вблизи поверхности; \bar{V}_1 — парциальный удельный объём растворителя; $R_{\text{газ}} = 8,3144$ Дж/моль · К — универсальная газовая постоянная; P_∞ — давление насыщенного пара растворителя на бесконечности, принимаемое равным 0; P_s — давление насыщенного пара вблизи поверхности струи, определяемое из соотношения

$$P_s/P_0 = \phi_1 \exp(\phi_2 + \chi \phi_2^2);$$

P_0 — давление насыщенного пара чистого растворителя; ϕ_1, ϕ_2 — объёмные доли растворителя и полимера соответственно; χ — параметр взаимодействия Флори—Хаггинса, в настоящей работе $\chi = 0,45$ [7, 6]; $D = D_1(1 - \phi_1)^2(1 - 2\chi\phi_1)$ — коэффициент диффузии в растворе, определяемый в соответствии с теорией «свободного объёма» Врентаса и Дуды [7, 8]; D_1 — коэффициент самодиффузии растворителя.

Изменение радиуса сегмента струи вследствие испарения вычисляется по формуле

$$\frac{dR_i(t)}{dt} = - \frac{k_g M_1 \bar{V}_1}{R_{\text{газ}} T} (P_s - P_\infty). \quad (4)$$

С учётом потери массы вследствие испарения масса i -той точки на временном шаге $t + \Delta t$ определяется как

$$m^{(i)}(t + \Delta t) = m^{(i)}(t) - l_{ui}(t) \rho_s [R_i^2(t) - R_i^2(t + \Delta t)].$$

Зависимости реологических параметров от концентрации полимера определяются как

$$G^{(i)}(r) = \frac{10^{B(C_1^k(r) - C_{10}^k)}}{C_1(r)/C_{10}}, \quad \mu^{(i)}(r) = 10^{B(C_1^k(r) - C_{10}^k)},$$

а числовые значения коэффициентов $B = 17,54$, $k = 0,1$ взяты из [5].

Результаты. Для оценки влияния коэффициента массопереноса k_g на характер движения неподвижной струи и оседание волокон система уравнений (1)–(4) решалась численно с помощью комбинированного алгоритма, основанного на методе Верле для вычисления движения точек в пространстве и лагранжевой конечно-разностной схеме для расчёта процесса испарения сегментов струи. В качестве примера использовались прядильный раствор полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде (ДМФА) со следующими параметрами: $\rho_1 = 944$ кг/м³, $M_1 = 73$, $\rho_2 = 1184$ кг/м³, $M_2 = 150\,000$. Коэффициент самодиффузии ДМФА $D_1 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, давление насыщенного пара $P_0 = 500$ Па при 20 °С. Начальная массовая доля ДМФА в растворе — 88 %. Начальная масса каждой точки $m_0 = 0,283 \cdot 10^{-8}$ кг, заряд $e = 2,83 \times 10^{-9}$ Кл, коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = 0,7$ кг/с², начальный радиус

сегмента $a_0 = 150$ нм, напряжение $V_0 = 10$ кВ, расстояние от начала нестабильной фазы до осадительного электрода $h = 0,02$ м.

Форма нестабильных струй и расположение осевших волокон для различных значений коэффициента массопереноса представлены на рис. 3. Расчёты показывают, что увеличение коэффициента массопереноса приводит к уменьшению радиуса образующихся петель, увеличению расстояния между петлями и уменьшению длины сегментов. Следует отметить, что поведение струи при $k_g = 0,01$ м/с практически не отличается от случая полного отсутствия испарения ($k_g = 0$). Существенные отличия в форме и характерных размерах струй наблюдаются при $k_g \geq 0,1$ м/с.

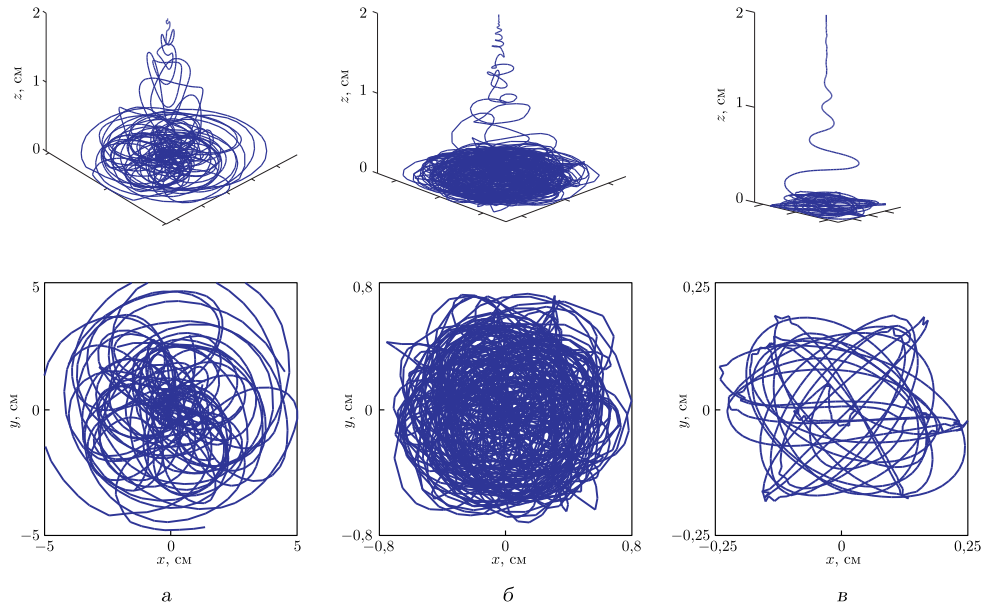


Рис. 3. Форма нестабильной струи (вверху) и расположение волокон на субстрате (внизу) при $t = 1$ с после начала формования: а) $k_g = 0,01$ м/с; б) $k_g = 0,1$ м/с; в) $k_g = 0,5$ м/с

Изменение осевых напряжений вдоль струи на ее поверхности и в центре показаны на рис. 4. Повышение концентрации полимера на поверхности струи ведет к формированию тонкого слоя с высокой вязкостью, предотвращающего быстрое удлинение сегментов струи. В случае достаточно больших значений коэффициента массопереноса $k_g \geq 0,1$ м/с данный эффект превалирует над уменьшением диаметра струи из-за потери массы испаряющегося растворителя.

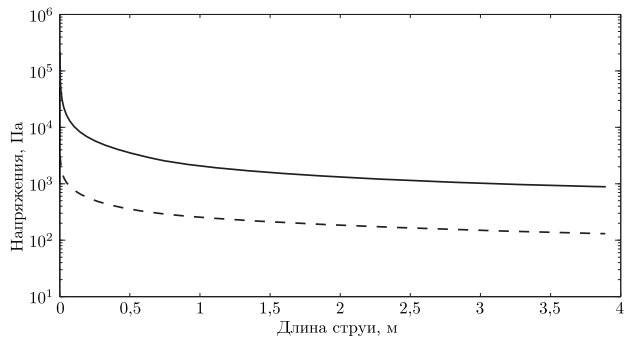


Рис. 4. Значения осевых напряжений вдоль оси нестабильной струи при $k_g = 0,5$ м/с и $h = 0,2$ м на поверхности (сплошная линия) и в центре струи (штриховая линия)

Таким образом, показано, что испарение растворителя с поверхности полимерной струи ведет к существенной неоднородности реологических свойств в поперечном сечении струи, в значительной мере определяя процесс формирования волокон.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotak M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // *Composites Science and Technology*, 2003. Vol. 63, no. 15. Pp. 2223–2253.
2. Greiner A., Wendorff J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers // *Angewandte Chemie International Edition*, 2007. Vol. 46, no. 30. Pp. 5670–5703.
3. Wu X.-F., Salkovskiy Y., Dzenis Y. A. Modeling of solvent evaporation from polymer jets in electrospinning // *Appl. Phys. Lett.*, 2011. Vol. 98, no. 22, 223108. 3 pp.
4. Reneker, D. H., Yarin A. L., Fong, H., Koombhongse S. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning // *J. Appl. Phys.*, 2000. Vol. 87, no. 9. Pp. 4531–4547.
5. Yarin A. L., Koombhongse S., Reneker D. H. Bending instability in electrospinning of nanofibers // *J. Appl. Phys.*, 2001. Vol. 89, no. 5. Pp. 3018–3026.
6. Alsoy S., Duda J. L. Modeling of multilayer drying of polymer films // *J. Polymer Sci. B. Polymer Phys.*, 1999. Vol. 37, no. 14. Pp. 1665–1675.
7. Duda J. L., Vrentas J. S., Ju S. T., Liu H. T. Prediction of diffusion coefficients for polymer-solvent systems // *AIChE Journal*, 1982. Vol. 28, no. 2. Pp. 279–285.
8. Zielinski J. M., Duda J. L. Predicting polymer/solvent diffusion coefficients using free-volume theory // *AIChE Journal*, 1992. Vol. 38, no. 3. Pp. 405–415.

Поступила в редакцию 20/VII/2011;
в окончательном варианте — 29/XI/2011.

MSC: 76W05; 76R50, 76A10

EVAPORATION OF UNSTABLE POLYMER JET IN ELECTROSPINNING

Y. E. Salkovskiy

Saratov State University named after N. G. Chernyshevsky,
83, Astrkhanskaya st., Saratov, 410012, Russia.

E-mail: salkovsky@mail.ru

This study is focused on mathematical modeling of drying unstable polymer electrospun jet. The developed model includes nonuniformity of polymer concentration over the jet cross-section due to the evaporation. The parametric study for influence of mass transfer coefficient on jet motion and fiber deposition is performed.

Key words: *electrohydrodynamics, electrospinning, viscoelastic fluid, evaporation, diffusion.*

Original article submitted 20/VII/2011;
revision submitted 29/XI/2011.

Yuriy E. Salkovskiy, Assistant, Dept. of Mathematical Theory of Elasticity and Biomechanics.