

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 677.494.6

ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРО- И НАНОВОЛОКОН. ИСТОРИЯ, ТЕОРИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

*И.Ю. Филатов, аспирант, Ю.Н. Филатов, старший преподаватель,

*М.С. Якушкин, старший научный сотрудник.

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

* Лаборатория ЭФВМ ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова

e-mail: fiu@electrospinning.ru**В**

работе рассмотрена активно развивающаяся в настоящее время область технологии химических волокон – процесс электроформования. Освещается история, теоретические подходы к описанию процесса.

Ключевые слова: электроформование волокон, микроволокна, нановолокна

Введение

Среди промышленных методов получения полимерных волокон и волокнистых структур на их основе процесс электроформования (ЭФВ-процесс, зарубежная терминология: electrospinning, electrospun) занимает особое место, отличаясь аппаратной простотой и гибкостью технологического процесса. По своему характеру и аппаратному оформлению ЭФВ-процесс относится к «сухому» методу формования химических волокон, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий перенос отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляются исключительно электрическими силами [1, 2].

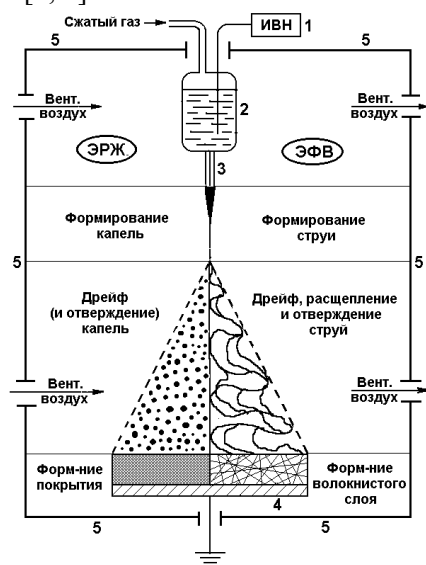


Рис.1. Принципиальная схема лабораторной установки для электроформования волокнистых полимерных материалов

1 – источник высокого напряжения; 2 – полимерный раствор; 3 – капилляр; 4 – осадительный электрод; 5 – защитная камера.

Принципиальная схема ЭФВ-процесса представлена на рис. 1.

Полимерный раствор поступает через капилляр и под действием электростатического поля капля раствора растягивается с образованием непрерывной струи (рис. 2).

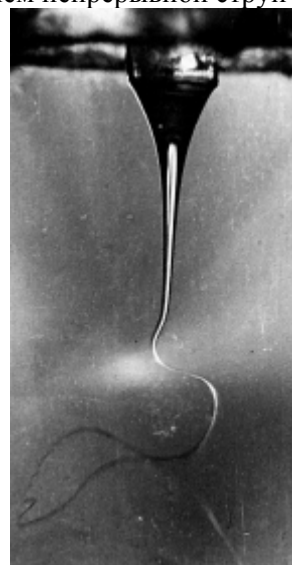


Рис.2. Внешний вид жидкой струи на выходе из капилляра.

В процессе движения струи к противоположному электроду происходит испарение растворителя, в результате чего на коллектор попадает уже отвержденное волокно, в виде материала со стохастическим распределением волокон с диаметром получаемых волокон от нескольких нанометров до десятков микрометров.

Прототипом процесса электроформования (ЭФВ) является метод электрогидродинамического распыления жидкостей (ЭРЖ), в котором вытекающая из дозирующего сопла, находящегося под постоянным высоким электрическим напряжением, жидкость распыляется на мелкие капли.

1. История вопроса

1.1. Становление исследований электроформования волокнистых материалов 1900-1940 г.г.

В 1745 году Дж.М.Бозе обнаружил, что в определенных условиях при распылении жидкости через капилляр в электростатическом поле, облаку распыленных капель предшествует струйное течение [3]. В период 1912-31 годов, в начале Е.Ф.Бартон и В.Б.Виганд [3], а затем Д.Зелени [4, 22] и В.А.Макки [22] подтвердили и подробно исследовали этот режим. Однако, ни в этих, ни в последующих исследованиях, обеспечивших методу ЭРЖ достаточно широкий спектр практического применения в современной технике (получение монодисперсных аэрозолей; струйная печать; микрокапсулирование; распыление криогенных жидкостей, ядохимикатов; электростатическое нанесение лаков и красок), нет никаких упоминаний о возможности использования режима ЭРЖ для получения волокон. Первые патенты на получение волокон из струи раствора, вводимого в пространство с сильным электрическим полем, выданы в США в 1902 году Мортону [5] и Колею [6, 7].

Мортоном был заявлен следующий метод распыления жидкостей: «Процесс отделения летучего компонента от компонента твердого вещества в композите подразумевает введение композитной жидкости в поле конвективного действия электричества высокого напряжения, вызывающего превращение этой жидкости в свободную и утоньшенную форму, разрыв ее таким образом, что происходит одновременное улегучивание жидкого летучего компонента, образование из твердого компонента множества тонких волокон и собиране этих волокон».

Колеем был описан аппарат для электрического диспергирования жидкости с целью получения волокон из растворов, включающий источник высокого напряжения, устройство для выбрасывания жидкости в электрическое поле и специальные управляющие поверхности.

В 30-40-е годы появляется ряд патентов, расширяющих представление о формировании волокон в электростатическом поле. Предлагаются самые разнообразные установки, с помощью которых получают нетканые холсты. Японские ученые в 1929 году [8] использовали метод электроформования для получения искусственного шелка из полимерных растворов. В 1936-1942 г.г.

К.Л.Нортон [9–11] развил метод электроформования применительно к расплавам и растворам каучука и ряда синтетических смол. Каучук или синтетическая смола в расплавленном или растворенном состоянии находятся в металлической емкости, связанной с одним полюсом источника статического электричества (рис. 3). Другой полюс соединен с пластиной или цилиндром и расположен настолько близко к емкости, чтобы действовали силы электрического притяжения. Установка включает еще две вертикальные пластины, заряженные противоположными знаками. При вытеснении вязкой жидкости из емкости, нагреваемой спиралью, воздушный поток в сочетании с электростатическим притяжением по направлению к регулируемому электроду и также отталкиванием между заряженной поверхностью жидкости и выдуваемой частью массы создаёт волокна, осаждающиеся на пластине или цилиндре.

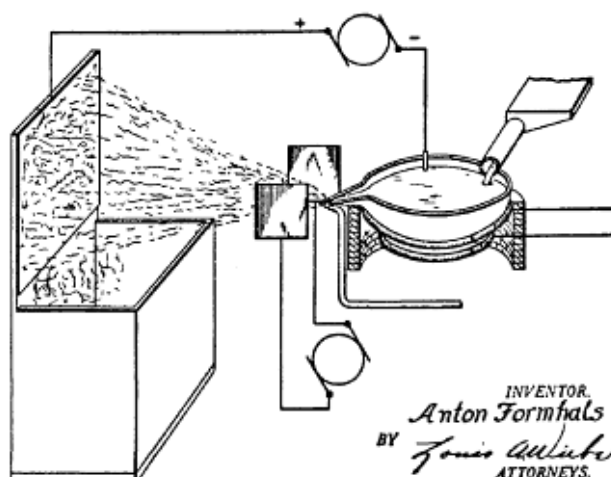


Рис. 3. Установка Нортон [9].

Формхолс в 1937 – 1944 г.г. [12–21] запатентовал различные виды установок электроформования и прядильные растворы.

В ряде патентов Формхолса [16–18] описана установка по получению искусственной ленты, которая легко перерабатывается в пряжу или нить без промежуточных операций. Для получения волокон применяли растворы эфиров целлюлозы в легколетучих растворителях типа ацетона. Грубые волокна использовали для смешения с мохером, а тонкие – для производства платьев из верблюжьей или овечьей шерсти.

На рис. 4 приведена схема установки. Прядильный раствор из коллекторного бачка 1 поступает в трубку 2, снабженную фильерами 3. Приемный конвейер может быть из металла или резины. У него есть специаль-

ные выступы-электроды 4, между которыми имеются интервалы для испарения растворителя из волокон. Барабаны 5 и 6 сделаны из дерева. Параллельно конвейеру расположена проволока 7, которая через проводник 8 соединена с источником высокого напряжения 9. Электроды 4 заряжаются от проволоки 7 через воздушный зазор. Коллекторная трубка 2 соединена с противоположным полюсом источника тока. Подают напряжение от 1 до 100 киловольт переменного тока. Поток волокон, вылетающих из фильера, направляется экраном

из проволочной сетки 3, которая имеет ту же полярность, что и раствор, она отталкивает волокна и они осаждаются на электродах-выступах конвейера. Диаметр образующихся волокон регулировали вязкостью раствора, величиной подаваемого напряжения и диаметром носиков. Для предотвращения улетания волокон потенциал раствора устанавливали ниже потенциала электродов конвейера. Чтобы волокна не нейтрализовались и не отталкивались от приемной ленты, конвейер заземляют.

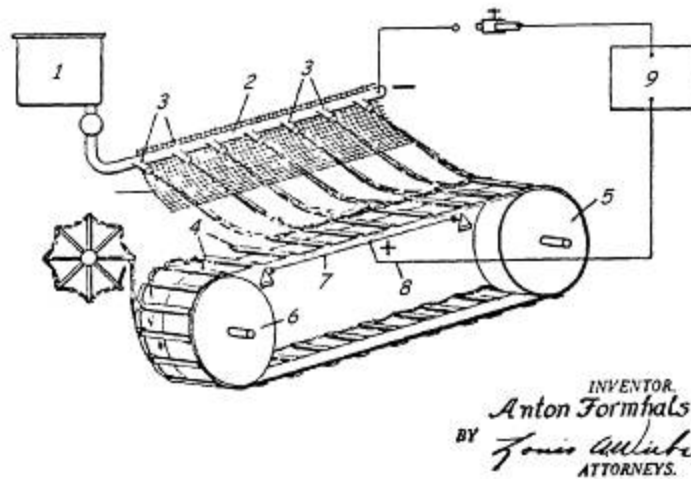


Рис. 4. Установка Формхолса для получения волокон из эфиров целлюлозы [13].

Для получения нейтральных полос волокнистого материала в патенте [17] предложено собирающий конвейер помещать в нейтраль-

ную зону между растворными коллекторами, заряженными противоположными по знаку, но одинаковыми по величине зарядами (рис. 5).

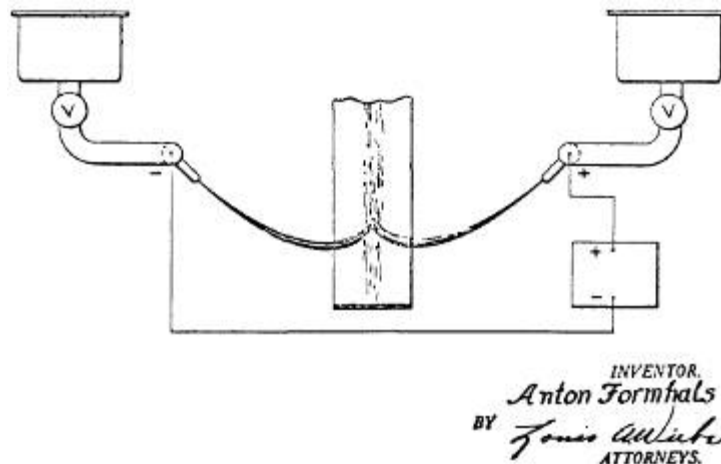


Рис. 5. Установка для получения нейтральных по заряду волокнистых материалов [17].

В патенте Формхолса [18] увеличен интервал между соплами и конвейером с целью лучшего высушивания волокон, устранены нерегулярности в толщине волокон с помощью индивидуальных экранов, установленных за

фильерами. Работа экрана хорошо видна из рис. 6. Следует отметить, что за рубежом в 1900 – 1990 г.г. процесс электроформования волокон не был реализован в широком промышленном масштабе.

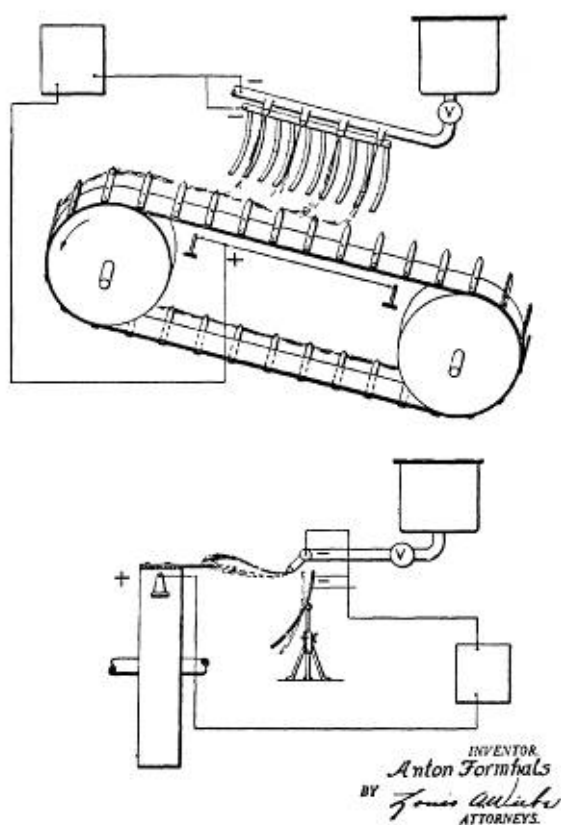


Рис. 6. Установка с экранами, улучшающими параметры волокон [18].

1.2. Создание в СССР промышленной технологии получения волокнистых материалов методом электроформования. 1938-2008 г.г.

Практическая реализация ЭФВ-процесса была достигнута в СССР в 1938 году. В Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (НИФХИ), в лаборатории аэрозолей, руководимой Н.А. Фуксом, Н.Д. Розенблум и И.В. Петрянов-Соколов при попытке получить монодисперсные аэрозольные частицы методом ЭРЖ из раствора нитроцеллюлозы в ацетоне неожиданно натолкнулись на конкурирующий режим – генерация волокон, в котором истекающая из сопла жидкая струя вместо ожидаемого релеевского распада на капли успевала отверждаться, образуя непрерывное волокно с диаметром порядка нескольких микрометров и менее. Осаждаясь на заземленный электрод, непрерывное микроволокно образует вало достаточно прочный слой волокнистого материала с его объемной плотностью упаковки: 2-5%.

Авторы этого «неудачного» эксперимента предположили и убедились в том, что полученный ими волокнистый слой представляет собой высокоэффективный противодымный фильтр. Изменив цель исследований, оптимизировав режим получения волокон, структуру и

механические свойства волокнистого слоя, ими было разработано оборудование для промышленного метода получения волокнистых материалов. Из-за важности областей применения волокнистых материалов, получаемых методом электроформования, процесс был засекречен в СССР почти на 50 лет. В настоящее время эти материалы всемирно известны, как «Фильтры Петрянова®» или «материалы ФП». В 1939 году в г. Калининград (Тверь) создается первая промышленная установка для получения методом ЭФВ волокнистых фильтрующих материалов для армейского противогаза. Этот материал под названием БФ (Боевой Фильтр) получали из раствора ацетилцеллюлозы в смеси дихлорэтана с этанолом. С началом войны с Германией это производство перебазировали вглубь страны в г. Пермь, была увеличена его мощность и ассортимент продукции. Кроме ацетилцеллюлозы, стали использовать перхлорвиниловую смолу. Фильтрующий материал ФП начали применять не только в индивидуальных противогазах, но и в системах и средствах коллективной химической и бактериологической защиты стационарных объектов и транспортных средств.

С началом гонки ядерных вооружений материал ФП стал основой для средств защиты персонала атомных предприятий, армии и гражданского населения СССР от радиоактивных аэрозолей. В период 50-х и 60-х годов прошлого столетия были запущены новые промышленные установки, и мощность производства материалов ФП достигла 20 млн. кв.м в год.

В это время были определены принципиально новые области применения материалов ФП в народном хозяйстве СССР.

Разработка в СССР школой И.В. Петрянова метода электроформования волокнистых фильтрующих материалов ФП в промышленном масштабе позволила создать легкие противоаэрозольные респираторы типа «Лепесток», которые на протяжении 50 лет не имеют аналогов за рубежом по эффективности защиты от высокотоксичных аэрозолей («Лепесток-200» обеспечивает защиту от высокодисперсных аэрозолей до 200 ПДК). К началу 2008 года в СССР и Российской Федерации было выпущено 5 млрд. штук респираторов «Лепесток».

На основе фильтрующих материалов ФП стали выпускаться фильтры тонкой очистки технологических газов, приточного воздуха и вентиляционных выбросов от радиоактивных аэрозолей, микроорганизмов и других взве-

шенных частиц; аналитические фильтры и фильтрующие ленты для аэрозольного мониторинга; сепарационные перегородки для никель-кадмиевых, серебряно-цинковых аккумуляторов; теплоизоляция в криогенных установках; звукозащита (вкладыши «Беруши») и т.д.

С расширением областей применения соответственно расширялся ассортимент полимеров для получения материалов ФП. В качестве волокнообразующих полимеров начинают использовать полиметилметакрилат, полистирол, фторопласт Ф-42, сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом, полиакрилонитрил, полисульфон, полиарилат, политрифторстирол, полиарилид.

За 70 лет со дня открытия в СССР процесса электроформования микро- и нановолокнистых фильтрующих материалов научной школой академика И.В.Петрянова-Соколова накоплен уникальный теоретический и экспериментальный материал, который был систематизирован и обобщен в монографии «Электроформования волокнистых материалов. ЭФВ-процесс» 1998 г. [22] и в монографии «Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова» 2003 г. [23] Эти научные труды переизданы в Нью-Йорке в монографии «Electrospinning of electrospinning of microand nanofibers microand nanofibers», 2006 г. [24] в расширенном и дополненном варианте.

1.3. «Переоткрытие» в 1980-х г.г. процесса электроформования (ЭФВ-процесса) за рубежом.

«Переоткрытие» за рубежом процесса электроформования как перспективного метода, не только лабораторного, но и промышленного значения в области нанотехнологий, связаны с работами Баумгатена [25]. С середины 80 г.г. в мире наблюдается экспоненциальный рост публикаций по электроформованию, как одному из эффективных методов получения материалов в области нанотехнологий. Работы в этом направлении ведут университеты, венчурные фирмы, корпорации в США, Южной Корее, Израиле, Китае, Чехии, Швейцарии, Польше, Турции и т.д. Применение таких материалов признано перспективным в микроэлектронике, фармацевтике, биотехнологии, в создании топливных элементов и т.д. Исследования показали, что устройства и изделия (сенсоры, 3D матрицы для выращивания клеточных культур, медицинские повязки, заменители кожи, наноэлектропроводящие волокна, одежда) на основе нановолокон, полученных методом электроформования обладают высокими потре-

бительскими свойствами. По данным национального университета Сингапура, одного из ведущих исследовательских центров мира по ЭФВ – процессу [26], в настоящее время работы в этом направлении ведут 143 университета, 55 исследовательских институтов. Результаты исследований по электроформованию публикуется в 670 научных изданиях (43% – США, 15% – Южная Корея, 10% – Китай, 5% – Япония). По процессу ЭФВ вышли монографии [27, 28].

Показательна динамика подачи международных заявок на защиту патентов Всемирной организации защиты интеллектуальной собственности по ЭФВ-процессу и изделий полученных по этой технологии [29]: 1999 – 2; 2000 – 2; 2001 – 20; 2002 – 30; 2003 – 26; 2004 – 39; 2005 – 99; 2006 – 144; 2007 – 174.

Основные страны, получившие международные патенты: США – 356; Южная Корея – 29; Израиль – 27.

В конце 80-х годов промышленный процесс получения волокнистых материалов запустила методом электроформования фирма Donaldson Company Inc. [30]. В 2007 году мощность производства достигла 10 000 кв.м в день.

Далее промышленный выпуск начали: Finetex Technology, [31] e-spin [32], Elmarco (данная фирма также поставляет установки) [33].

Лабораторные, опытные установки электроформования стали выпускать Kato Tech Co.Ltd. [34], Fuence Co., Ltd. [35], NanoNC [36], MECC CO. LTD [37].

2. Механизм процесса электроформования

2.1. Классическая теория образования жидкой струи в электростатическом поле

В 1745 году Дж. М. Бозе заметил, что при подаче разности потенциалов на жидкость, проходящую через узкий капилляр, скорость образования капель возрастает. При определенных условиях образуется облако распыленных капель, которому предшествует образование жидкой нити [3]. В ранних работах И.В.Петрянова-Соколова и В.И.Козлова [38] был сделан полный анализ первых исследований в области образования жидких струй в электрическом поле, которые приводятся ниже.

Теория колебания струи и распада ее на капли впервые была разработана Рэлеем [39]. Согласно этой теории, струя цилиндрической формы вследствие поверхностного натяжения испытывает внутреннее давление

$$P = \frac{\sigma_0}{r} \quad (1)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение, а r – радиус струи.

Под влиянием случайных возмущений на поверхности струи возникают колебания, приводящие к появлению волны. Колебания поверхности с малой длиной волны – меньшей длины окружности струи – вызывают общее увеличение поверхности колеблющейся струи. Поэтому для поддержания целостности струи требуется подвод энергии. Распад струи на капли с поверхностью большей, чем поверхность цилиндрической струи, энергетически невыгоден. Если же в струе появляются колебания с длиной волны больше длины окружности струи, то эти колебания вызывают уменьшение поверхности струи. В этом случае распад струи на капли, поверхность которых меньше поверхности цилиндрической струи, энергетически выгоден и он происходит самопроизвольно. В тех местах струи, где её радиус уменьшается, возникает добавочное давление по сравнению с местами утолщений. Оно вызывает перетекание жидкости в места утолщений. Как показывают выводы теории Рэлея, среди бесчисленного множества возможных упругих колебаний, существует одно, наиболее устойчивое с определенным отношением длины волны к радиусу жидкого цилиндра. Рэлей рассматривал идеальную жидкость и вычислил, что длина волны λ_i этого устойчивого колебания равна:

$$\lambda_i = 9.02 \cdot r. \quad (2)$$

Энергия всех прочих колебаний передается именно колебанию с этой длиной волны. Это колебание развивается до распада струи на капли, размер которых определяется следующим соотношением:

$$R_{sp} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} r^3 \frac{l}{r}} \cong 1.88r \quad (3)$$

Принимается, что жидкий цилиндр разбивается на участки l с размером, равным длине волны устойчивого колебания.

Опыты, проведенные Тейлором, подтвердили выводы теории Рэлея. Найденное им экспериментально среднее значение $\lambda/r = 9.4$ [40].

Время возрастания амплитуды этих колебаний в e раз выражается формулой:

$$\tau = 8.46 \sqrt{\frac{\rho r^3}{\sigma_0}}, \quad (4)$$

где ρ – плотность жидкости. Длина неразбившейся части струи на капли:

$$L = u_0 \tau = 8.46 u_0 \sqrt{\frac{\rho r^3}{\sigma_0}} \quad (5)$$

где u_0 – линейная скорость струи.

При определенных значениях вязкости струя становится устойчивее и необходимо учитывать ее вклад при расчетах. Вязкость способствует превращению энергии упругих колебаний поверхности в тепловую энергию. При этом увеличивается длина волны колебания, приводящего к распаду струи. Вебер дал следующее уравнение для λ/r , учитывающее вязкость жидкости η [38]:

$$\lambda/r = 2\sqrt{2\pi} \sqrt{1 + \frac{3\eta}{\sqrt{2\rho\sigma_0}r}} \quad (6)$$

При $\eta = 0$ это выражение переходит в формулу Рэлея. Для струи очень вязких жидкостей, у которых

$$\sqrt{\frac{r\sigma_0\rho}{\eta^2}} \ll 1 \quad (7)$$

длина волны устойчивых колебаний выражается формулой:

$$\lambda \ll 13.4 \sqrt{\frac{\eta^2 r^3}{\rho\sigma_0}} \quad (8)$$

и длина неразбившейся струи принимает вид

$$L_n \ll u_0 \tau = 5 \frac{u_0 r \eta}{\sigma_0} \quad (9)$$

где $\tau \ll \frac{5r\eta}{\sigma_0}$ – время распада струи.

Одним из основных вопросов в физике электрогидродинамического распыления жидкости явилась экспериментальная проверка Рэлеевского соотношения неустойчивости заряженной сферической капли, а также теоретическое и экспериментальное исследование зарядов частиц аэрозоля, полученного электрогидродинамическим распылением. Смысл Рэлеевского соотношения неустойчивости состоит в том, что заряженная проводящая сферическая капля сохраняет свой размер и форму до тех пор, пока не достигается соотношение:

$$Q^2 = 16\pi r^3 \sigma_0 \quad (10)$$

где Q – поверхностный заряд капли, r – радиус капли.

Экспериментально это соотношение было подтверждено в работах [4, 38, 41].

Процесс электростатического распыления жидкости может быть разделен на две стадии: первая – деформация капли, приводящая к динамической неустойчивости жидкости, и вторая – непрерывное вытягивание жидкой нити из кончика капли. Хендрикс и др. [22] рассчитали минимальный распыляющий электрический потенциал V подвешенной, полусферической, проводящей капли в

воздухе, используя следующее выражение:

$$V = 300\sqrt{20\pi\sigma_0 r} \quad (11)$$

Выше этого потенциала капля становится динамически нестабильной, имея в виду, что малейшее нарушение поверхности приводит к ее разрушению. Метод расчета Хендрикса включает энергетический баланс между потенциальной энергией электрического заряда и поверхностным натяжением, с одной стороны, и кинетической энергией движения висящей капли – с другой. Для жидкой капли в воздухе с $r = 0.1$ см, электрический потенциал V равен 6000 В. Полученное выражение хорошо согласуется с экспериментальными данными для системы полиакрилонитрилдиметилформамид [25].

2.2. Условия формирования устойчивой жидкой струи

Первая приближенная оценка условий, при которых капельное течение рабочего раствора из дозирующего капиллярного сопла переходит в стационарную струю, сделана В.А. Макки [9], который показал, что критическая напряженность внешнего электрического поля E_{cr} , при котором сферическая проводящая капля на одном из электродов становится неустойчивой и образует жидкую струю, есть функция радиуса этой капли r и коэффициента поверхностного натяжения составляющей ее жидкости σ_0 :

$$E_{cr} = 4\sqrt{\frac{\pi\sigma_0}{r}} \quad (12)$$

Более точный результат получен Т.К.Бураевым и И.П.Верещагиным [42, 22]. Они экспериментально установили, что капля проводящей жидкости, с ростом разницы потенциалов, вначале приобретает форму эллипсоида вращения с малой горизонтальной полуосью $a = r$ и большой вертикальной полуосью b , совпадающей с центральной силовой линией внешнего электрического поля. По достижении значения его напряженности, равной:

$$E_{cr} = 2\chi\sqrt{2\pi\left(\frac{2\sigma_0 a}{b^2} - h\rho g\right)}, \quad (13)$$

капля выбрасывает струю. Здесь χ – коэффициент пропорциональности, связанный с поляризацией капли, ρ – плотность жидкости и h – высота столба жидкости над нижним концом капли, а g – ускорение силы тяжести.

Полученные оценки описывают ситуацию с нулевым объемным расходом жидкости и не включают в анализ также вязкость и электропроводность жидкости, о влиянии

которых на характер ее течения из сопла хорошо известно из ранних исследований ЭРЖ-процесса Д. Зелени [22].

Для того, чтобы ЭФВ-процесс мог осуществиться, необходимо добиться максимальной устойчивости заряженной струи. В соответствии с теорией Рэлея, причиной возникновения упругих колебаний поверхности струи жидкости является поверхностное натяжение жидкости (1). В случае заряженной струи силы взаимного отталкивания поверхностных зарядов направлены против сил поверхностного натяжения, стремящихся сжать струю. Если заряд поверхности струи достаточно велик, может наступить момент, когда силы электростатического отталкивания заряженных элементов поверхности будут равны силам, вызванным поверхностным натяжением. При этом так называемое «эффективное поверхностное натяжение» становится равным нулю, и струя приобретает наибольшую устойчивость.

При заряде поверхности, компенсирующем поверхностное натяжение ($\sigma_{ef} = 0$), струя все равно не может обладать абсолютной устойчивостью. При этих условиях струя приходит в наиболее устойчивое состояние. Добиться абсолютно точной компенсации в струе трудно, т.к. случайные возмущения вызывают изменение кривизны струи и, вследствие этого, отклонение плотности зарядов. При этом в некоторых местах струи могут оказаться участки поверхности с эффективным поверхностным натяжением $\sigma_{ef} \geq 0$ и даже $\sigma_{ef} \leq 0$, стремящиеся к распаду на капли.

Стабилизирующее действие заряда струи аналогично влиянию вязкости жидкости. Но механизм стабилизации в обоих случаях различен. Наличие вязкости приводит к рассеиванию энергии упругих колебаний и, в конечном счете, к замедлению процесса распада струи на капли. Наличие заряда, снижающего эффективное поверхностное натяжение, приводит к резкому снижению амплитуд возникающих колебаний и даже к устранению самой причины упругих колебаний. Это действительно только для идеального случая, когда при любых возмущениях в струе на её поверхности поддерживается каким-либо путём плотность заряда δ , при которой компенсируется поверхностное натяжение:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sigma_0}{2\pi r}} \quad (14)$$

При возмущениях струи в местах, где она имеет меньший диаметр, плотность заряда должна возрасти. Но струя является электростатически заряженным телом. При изменении формы, например, при образовании утолщения, плотность заряда увеличивается на этом выступе, и наоборот, в местах утоншений струи она будет уменьшаться за счёт увеличения на выступах. В места перетяжек поверхностное натяжение не компенсируется, $\sigma_{ef} \neq 0$ и, вследствие этого, создаются условия для возникновения упругих колебаний, приводящих к распаду струи на капли.

Для заряженной струи жидкости, обладающей вязкостью, исследование её устойчивости показывает, что те возмущения и длины волн, которые приводят к разрушению струи невязкой жидкости, будут приводить и к разрушению струи вязкой жидкости. Роль вязкости сводится лишь к замедлению процесса нарастания возмущений и, следовательно, к увеличению времени устойчивости струи до распада и к увеличению длины прямолинейного участка струи, двигающейся со скоростью u_0 . Роль вязкости характеризуется безразмерным параметром, равным:

$$B = \frac{\eta^2}{\rho \sigma_0 r} \quad (15)$$

Время распада вязкой струи (незаряженной):

$$\tau = \frac{\eta r}{\sigma_0} \quad (16)$$

Оно может быть значительно больше времени распада струи жидкости в отсутствие вязкости. Отношение времен распада струй вязкой и невязкой жидкостей равно \sqrt{B} .

Детальное исследование роли вязкости при распаде заряженных струй показывает, что нарастание возмущений в струе вязкой жидкости тормозится тем сильнее, чем меньше длина волны. Длина волны, соответствующая наиболее неустойчивому состоянию струи, смещается в область больших длин волн.

$$\lambda_{вн} \cong 2\sqrt{2\pi r \sqrt{1+B}} \quad (17)$$

При наличии заряда, компенсирующего поверхностное натяжение, устойчивость струи также увеличивается. Поэтому заряженная струя вязкой жидкости обладает наибольшей устойчивостью к распаду на капли при всех длинах волн. Подробное исследование устойчивости незаряженных и заряженных струй жидкости приводится в работах [43, 44].

Рассчитанные пределы неустойчивости

заряженной струи сделаны в предположении, что сама жидкость является идеальным проводником, т.е. изменения электрического поля и плотности зарядов на участках с изменяющейся кривизной происходят одновременно с изменением геометрических размеров струи при её колебаниях. Именно это перераспределение зарядов на колеблющейся струе и вызывает её неустойчивость. Если заряженная струя жидкости будет диэлектрической – с ничтожно малой электропроводностью – то струя станет значительно устойчивее, т.к. не будет моментального перераспределения зарядов, усугубляющего неустойчивость струи.

При нарушении поверхности струи играет роль еще один фактор. Колебания заряженной струи сопровождаются изменением потенциалов деформирующихся участков, благодаря чему и возникают токи, приводящие к перераспределению зарядов на деформируемых поверхностях. Перенос тока сопровождается превращением во внутреннюю энергию. Таким образом, энергия возмущений переходит, благодаря этому, в тепло и рассеивается, как в случае вязкой жидкости. В случае проводящей жидкости это рассеивание невелико из-за высокой электропроводности; в диэлектрической жидкости эти рассеяния малы из-за ничтожности токов. Максимальным это рассеивание энергии возмущений будет в случае жидкости с промежуточной электропроводностью. Струя такой жидкости будет обладать еще большей устойчивостью. Оценка величины такой электропроводности сделана с предположением, что затухание возмущений из-за проводимости будет наиболее существенным, когда токи проводимости по порядку равны конвекционным (токам переноса зарядов колебаниями). В невязкой жидкости значение электропроводности определяется уравнением:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\rho r^3}} \quad (18)$$

Для струй жидкостей с $\sigma_0 = 30$ дин/см и радиусом порядка 2 – 3 мкм, оптимальная электропроводность, например, составляет $\kappa = 10^{-6}$ Ом⁻¹см⁻¹.

Условия существования стационарной струи были также исследованы Кириченко В.Н. с соавторами в работе [45]. Они предложили для этого две взаимно дополняющие приближенные теоретические модели. В первой из них капельная ньютоновская жидкость с плотностью ρ , вязкостью η , относительной диэлектрической проницаемостью ε и удельной объемной

электропроводностью κ вытекает с объемным расходом Q из нижнего конца вертикально расположенного металлического капиллярного сопла внешним радиусом r_c в пространство с однородным внешним электрическим полем напряженностью E . Достигнув некоторого максимального объема v_k , капли жидкости будут периодически отрываться от капилляра, сохраняя некоторое время жидкую перемычку. Авторы считали, что капли имеют сферическую форму, а обрыв перемычки происходит при смещении капли на величину ее радиуса. Кроме того, в уравнении движения капли они пренебрегли противодействующими электрической и капиллярной силами, а для силы вязкости приняли приближение Стокса:

$$m \frac{dU}{dt} = \vec{mg} - \vec{F}_c; \quad F_c = a r_c \eta U \quad (19)$$

где U – скорость капли, m – ее масса и a – константа порядка π . Тогда при $\eta > 0.1$ Па·с, $r_c < 2$ мм и $t_l > 10^{-3}$ с скорость капли можно считать стационарной, а для времени жизни

$$\frac{3Eu}{2We} = \left(\frac{Re}{4\pi a Fr} \right)^{\frac{2}{5}} \sqrt{1 - 2 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{6}{5}} \frac{a^{\frac{3}{5}}}{3FrWe} \left(\frac{4\pi Fr}{Re} \right)^{\frac{3}{5}}}, \quad (22)$$

где

$$Eu = \frac{\pi^2 E^2 r_c^4}{4\rho Q^2}, \quad We = \frac{2\pi^2 a r_c^3}{\rho Q^2}, \quad Fr = \frac{Q^2}{2\pi^2 r_c^3 g}, \quad Re = \frac{2\rho Q}{\pi r_c \eta}.$$

критерии Эйлера, Вебера, Фруда и Рейнольдса, соответственно. Следует добавить, что формула для F_3 , заимствованная из работы [22], получена для равновесно заряженной сферы и требует, чтобы время релаксации электрических зарядов в каплях было мало по сравнению с периодом их отрыва от сопла, то есть чтобы $\frac{\varepsilon}{4\pi\kappa} \ll t_l$.

Таким образом, в первой теоретической модели, кроме коэффициента поверхностного натяжения, плотности и вязкости жидкости учитывается влияние ее объемной удельной электропроводности и относительной диэлектрической проницаемости.

Во второй модели условия существования стационарной струи капельной вязкой жидкости авторы [45] связывают с нарушением равновесия давлений на поверхности нижнего конца еще не оторвавшейся от сопла заряженной сферической капли. Если, как они считают, в результате непрерывной подпитки капля достигла радиуса r' , при котором в точке z

перемычки получается, что

$$t_3 = \frac{r_k}{U} = \frac{a r_k r_c \eta}{mg} \quad (20)$$

Далее, полагая, что, если это время равно периоду отрыва капель, то они не успевают разделиться, и устанавливается непрерывная стационарная струя. Составив баланс электрической, гравитационной и поверхностной –

$$F_e = \frac{9}{16} E^2 r_k, \quad F_g = \frac{4}{3} \pi r_k^3 \rho g \quad \text{и} \\ F_s = 2\pi a r_c$$

сил на нижнем срезе сопла, при соблюдении которого наступает отрыв капли, авторы получили в качестве искомого условия перехода капельного течения в стационарную струю следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} F_e + F_g = F_s \\ t_1 = t_2 \end{cases} \quad (21)$$

Проведя подстановку и исключив r_k удалось получить искомые условия, сохраняющиеся и в отсутствие электрического поля, в безразмерной критериальной форме:

наступает баланс электрического P_3 , гравитационного P_2 и поверхностного P_n давлений - $P_3 + P_2 = P_n$,

$$Q = \frac{\rho g (r^2 - x^2)^2}{b\eta}, \quad (23)$$

то при дальнейшем росте капли точка z преобразуется в окружность радиусом $R = (r^2 - x^2)^{1/2}$,

и через каплю с таким отверстием, как через канал высотой $2r$, под действием гидростатического давления $2r\rho g$ потечет стационарный поток жидкости с объемным расходом Q , где константа $3 \leq b \leq 8$ учитывает отличие профиля скорости течения от подчиняющегося закону Пуазейля. Это соотношение позволяет, замкнув систему уравнений и баланса сил на нижнем срезе сопла, распространить условия возникновения стационарной струи, полученные Т.К. Бураевым и И.П. Верещагиным [42, 22], на случай с конечным объемным расходом жидкости и таким образом сформулировать следующие искомые условия:

$$\begin{cases} \frac{9v^2 Eu}{\xi We_c} + \frac{\xi^2}{Fr We} = 1 \\ \frac{9\xi^2 Eu}{4 We} + \frac{4\xi^3}{9 Fr We} = 1 \\ \frac{4\pi b Fr}{Re} = (\xi^2 - v^2)^2 \end{cases}, \quad (24)$$

и преобразовать систему уравнений (24) к более простому виду:

$$\frac{9\pi b Eu Fr}{We Re} = 1 - \frac{1}{6} \sqrt{\frac{We}{Eu}}. \quad (25)$$

Границы перехода капельного течения в струйное имеют сложный характер и включают в себя: область существования стационарных струй, область нестационарных струй, область капельного течения.

Авторы подтвердили применимость своих теоретических моделей в экспериментах с глицерином и циклогексанолом различной электропроводности, наблюдая и фотографируя характер их истечения. Используя подобную методику, автору монографии [22] удалось подтвердить существование этих областей в экспериментах с растворами перхлорвинила и полистирола в дихлорэтаноле, вязкость и электропроводность которых соответствует технологическим параметрам получения волокнистых материалов ФП, и тем самым подтвердить применимость описанных теоретических моделей к условиям ЭФВ-процесса.

2.3. Электрогидродинамика процесса формирования жидких струй

В работах В.А. Губенского и С.И. Попова [22, 46] исследуется влияние течения стационарной струи на оценку получаемого диаметра капель или жидких нитей. Авторы предположили, что ускорение струи осуществляется электрическими пондеромоторными силами и происходит до тех пор, пока скорость деформации жидкости, равная по абсолютной величине ее продольному градиенту, не достигнет половины скорости релаксации в ней свободных электрических

зарядов, то есть когда

$$\left| \frac{dU}{dx} \right| = \frac{2\pi\kappa}{\varepsilon} \quad (26)$$

Далее, считая, что вся подводимая электрическая энергия тратится на преодоление вязких сил, а напряженность внешнего электрического поля вдоль оси струи убывает пропорционально квадрату расстояния от сопла, и, полагая, что $(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2) \approx \varepsilon^2$ и $r_c > r^*$ – конечного радиуса струи, они получили следующее выражение:

$$r^* = \frac{6^{\frac{3}{4}}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\eta}{\kappa\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{Q}{V_c - V^*}} \quad (27)$$

и необходимой при этом напряженности поля на срезе сопла:

$$E_c = 4\pi \sqrt{\frac{6\eta\kappa}{\varepsilon}}, \quad (28)$$

как функций вязкости, электропроводности, относительной диэлектрической проницаемости и объемного расхода распыляемой жидкости. Здесь V_c и V^* – электрические потенциалы, соответственно, сопла и объемного электрического заряда облака капель, образующихся при распаде струи.

К сожалению, несмотря на простоту, наглядность, возможность учета влияния основных технологических параметров и свойств рабочей жидкости, кроме коэффициента поверхностного натяжения, вопрос об использовании этих формул для расчетов ЭРЖ и ЭФВ-процессов остался открытым, так как их экспериментальная проверка проводилась по сильно флуктуирующему косвенному параметру – радиусам образовавшихся при распаде струй капель, что не могло служить надежным критерием.

В работе В.Н. Кириченко с соавторами [47] использовался метод квазиодномерного приближения для стационарного уравнения электрогидродинамики в пренебрежении гравитационной силой. В асимптотической области, где $x \gg r_c$ и можно пренебречь силами вязкости и омической составляющей электрического тока в струе, было получено следующее выражение для усредненной по ее поперечному сечению скорости жидкости:

$$U(x) = \sqrt{\frac{2IEx}{\rho Q} + U(0)^2} + \frac{I^2}{2\pi\rho QU^2(x)} - \frac{\alpha}{\rho} \sqrt{\frac{\pi}{QU(x)}}, \quad (29)$$

где I – переносимый струей электрический ток, $U(0) = Q/\pi r_c^2$ – ее начальная скорость и E – напряженность однородного внешнего электрического поля.

Хотя при выводе этого уравнения были

использованы достаточно аргументированные приближения, его применимость была проверена еще и в экспериментах с циклогексанолом, диметилфталатом и глицерином с использованием методики,

описанной в работе [45].

Хотя в этих экспериментах полимерные растворы не использовались, есть все основания для применения этой формулы и в ЭФВ-процессе, поскольку она вообще не включает вязкость, а у циклогексанола, диметилфталата и глицерина вязкость существенно отличается. В целом можно считать, что формирование струи прядильного раствора вдали от дозирующего сопла осуществляется преимущественно силами взаимодействия зарядов струи с внешним электрическим полем и противодействующими им инерционными. Струя при этом имеет характерный слабо сужающийся контур, а продольный градиент скорости жидкости, то есть скорость ее деформации, как показывают оценки по формуле для обычных в ЭФВ-процессе условий, не превысит $5 \cdot 10^2$ 1/с. Для рассматриваемой задачи электрогидродинамики формирования жидкой струи интерес представляет прилегающая к соплу и промежуточная часть струи. Кириченко с соавторами [48, 45] были экспериментально получены и проанализированы контуры струй циклогексанола и глицерина на всем протяжении струи, начиная от сопла с внешним и внутренним диаметрами 1 и 0.5 мм, соответственно, до асимптотической области включительно. По этим контурам и соответствующим объемным расходам циклогексанола были рассчитаны зависимости продольного градиента ее средней по поперечному сечению скорости и ускорения от расстояния до сопла x .

В работе [25] изучено формирование волокон из растворов сополимера акрилонитрила с 6% метилакрилата в диметилформамиде. Способностью к волокнообразованию обладали растворы концентрацией от 7.5 до 20%, имеющие вязкость от 1.7 до 21.5 Па·с. При более высоких вязкостях образование волокон происходило нестабильно. Объемный расход раствора составлял от 0.028 до 0.116 см³/мин. Напряженность поля в пространстве от капилляра до второго электрода составляла 2000 В/см и колебалась в отдельных опытах от 1000 до 4000 В/см. В работе [25], исходя из закономерностей транспортирования электрической энергии с движущейся струей раствора, сделана попытка расчета диаметра нити в условной зоне перехода ее из проводящего в непроводящее состояние. Полученные численные значения порядка 10-16 мкм можно считать лишь условными. В процессе формирования в электростатическом поле скорость нити и ее диаметр становятся

постоянными уже на расстоянии 100-300 мкм от центра заряженной капли, выходящей из капилляра. Рассчитанная скорость движения струи составляет 275-380 м/с при формировании в поле с градиентом 2000-4000 В/см.

1.2.4. Влияние макромолекулярного фактора на процесс электроформования

Анализ теоретических работ и экспериментальных данных в области электроформования показывает, что на начальной стадии процесса законы образования жидкой струи одинаковы как для ЭФВ-процесса, так и для ЭРЖ-процесса и определяются соотношением поверхностной энергии и электрической энергии. Все особенности ЭФВ-процесса проявляются на стадии формирования жидкой струи. В отличие от ЭРЖ-процесса, в ЭФВ-процессе для получения волокон необходимо сохранить на более длительное время стабильность жидкой струи. Этому способствует вязкость жидкости и электростатический заряд, уменьшающий эффективное поверхностное натяжение, которое в идеальном случае может приближаться к нулю. Для того, чтобы жидкая струя образовывала волокна, должны пройти процессы испарения растворителя и внутри волокна сформироваться ориентированные структуры макромолекул, позволяющие противодействовать высоким деформационным нагрузкам и увеличивающие когезионную прочность получаемого волокна. Поэтому существенную роль играет, так называемый, макромолекулярный фактор (ММФ), который связан с такими характеристиками полимера как: молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, гибкость цепи и т.д. [49].

Для интерпретации этого влияния, обусловленного специфическими реологическими свойствами полимерных растворов, требуется знать, с каким видом деформации приходится иметь дело, и сравнить длительность силового воздействия с временами релаксации этих свойств.

При описании ЭФВ-процесса приходится отказаться от общепринятой для традиционных методов сухого формования волокон модели одноосного растяжения [49]. Здесь нет создающего продольное усилие приемного ролика. Кроме того, как следует из электрогидродинамической модели [22], определяющими деформацию заряженной струи являются не продольные силы внешнего электрического поля, а поперечные силы отталкивания ее собственных зарядов. И, наконец, первичная струя прядильного раствора имеет хорошо заметный сжи-

мающийся продольный профиль, а следовательно, в ней существует радиальная составляющая скорости, ее продольный градиент, а, соответственно, и радиальный градиент продольной скорости. Все это свидетельствует в пользу сдвигового механизма деформации первичной струи и возможности трактовки с этих позиций влияния ММФ на ее формирование.

В связи с этим сравним времена деформации полимерных растворов в ЭФВ-процессе с временами релаксации их реологических свойств. Времена деформации могут быть получены путем расчетов на основе электрогидродинамической модели [22], а их обратные значения – как продольные градиенты скорости первичной струи. Характерная длительность силового воздействия на раствор не превышает 10^{-3} с. Подобные результаты, как обратные значения продольных градиентов скорости струй, получены в экспериментах с различными вязкими мономерными жидкостями и полимерными растворами. Времена релаксации определялись по экспериментальным кривым течения различных полимерных растворов, применяемых в технологии электроформования материалов ФП. Как правило, для этих растворов аномалия вязкости начинается при напряжениях сдвига больше 10^4 дин/см², что соответствует временам релаксации меньше, чем $5 \cdot 10^{-4}$ с. Полученные результаты показали, что, хотя в ЭФВ-процессе используются разбавленные полимерные растворы, времена релаксации их реологических свойств сравнимы с длительностью формирующей первичную струю импульса электрической пондеромоторной силы. Это приводит к запаздыванию течения в ней и активизирует две другие компоненты ММФ – упругость и высокоэластичность.

Строгая количественная оценка роли ММФ здесь невозможна из-за отсутствия решений двумерных уравнений электрогидродинамики струйного течения вязкоупругой жидкости. Возможны лишь качественные оценки на основе квазиодномерной модели, в которой влияние ММФ выражается через обычно используемую в теории формования волокон так называемую продольную вязкость, представляющую собой размерный аналог сдвиговой –

$$\eta_l = \frac{\sigma}{dU_x/dx}, \quad (30)$$

где σ – напряжение в поперечном сечении струи, а dU_x/dx – продольный градиент ее осредненной по этому сечению скорости, то

есть скорость ее деформации. В отличие от сдвиговой вязкости, которая, как правило, убывает с ростом напряжения и скорости деформации, продольная, напротив, растет. Например, для максвелловской вязкоупругой жидкости с временем релаксации θ [22]

$$\eta_l = \frac{3\eta_0}{\left(1 + \theta \frac{dU_x}{dx}\right) \left(1 - 2\theta \frac{dU_x}{dx}\right)} \quad (31)$$

и растет со скоростью деформации, становясь бесконечной при $dU_x/dx = 1/2\theta$, что должно приводить к обрыву струи. Это и наблюдается для мономолекулярных жидкостей, например, в ЭРЖ-процессе, или для сильно разбавленных растворов жесткоцепных полимеров в ЭФВ-процессе. Для гибкоцепных полимеров даже в сильно разбавленных растворах, полученные экспериментально функции $\eta_l(dU_x/dx)$ в области $1/\theta \approx dU_x/dx$, проходят через максимум и затем спадают к постоянному уровню, характерному для установившегося течения. Это связано с переходом полимерного раствора в высокоэластическое состояние, при котором течение в нем, хотя и заметно подавляется, но одновременно нарастает его способность к большим обратимым деформациям. Эти деформации понижают пик напряжения и предотвращают обрыв струи. Полученные экспериментально значения максимальных продольных градиентов ее средней скорости, оказались для полимерных растворов в 1.5 – 10 раз меньше, чем вычисленные на основе электрогидродинамической модели, без учета ММФ, в то время как для мономерных жидкостей эти градиенты практически не отличаются.

При выборе исходных систем полимер-растворитель для ЭФВ-процесса необходимо иметь в виду, что требования к их высокоэластичности и когезионной прочности остаются здесь всегда достаточно жесткими. При концентрации полимера не более 20% по массе и начальной вязкости меньше 10 Па·с когезионная прочность растворов должна быть не менее $5 \cdot 10^4$ дин/см², а модуль высокоэластичности при скорости деформации более 10^3 с⁻¹ не должен превышать $10^3 - 10^4$ дин/см². Очевидно, что далеко не все системы полимер-растворитель, из которых в принципе могут быть получены подходящие по тем или иным функциональным и эксплуатационным параметрам волокнистые материалы, удовлетворяют этим требованиям ЭФВ-процесса, и при их выборе роль ММФ может оказаться не только существенной, но и решающей.

Из вышеизложенного становится понятным, что в качестве эффективного регулятора, повышающего когезионную стабильность прядильного раствора, выступает высокомолекулярная добавка. При этом переход от текучего к высокоэластичному состоянию происходит у разных по массе и природе макромолекул не одновременно, а растягивается на более широкий интервал скоростей деформации, оставляя низкомолекулярную компоненту в текучем состоянии и замедляя потерю раствором текучести.

Одной из привлекательных особенностей ЭФВ-процесса [49] является очень высокая скорость волокнообразования, определяемая как суммарная длина волокон диаметром d , образуемых в единицу времени на осадительном электроде при суммарном объемном расходе Q прядильного раствора с объемной долей полимера ω –

$$U_B = \frac{4\omega Q}{\pi d^2} \quad (32)$$

и достигающая зачастую сверх- и даже гиперзвуковых значений. Однако расчетные оценки на основе электрогидродинамической модели [22] показывают, что единичная струя прядильного раствора не может в результате только ускорения электрической пондеромоторной силой достигнуть столь высоких скоростей. Более того, оказывается, что при таких скоростях кинетическая энергия струи превышает реально подводимую к ЭФВ-процессу. Выходом из этой парадоксальной ситуации является концепция формирования жидких нитей в два этапа – сначала путем ускорения первичной материнской струи, а затем ее попарного многократного расщепления вдоль оси на дочерние.

Концепция двухстадийности формирования жидких нитей не только устраняет парадокс избытка их кинетической энергии над подводимой, но и позволяет прогнозировать границы спектров диаметров волокон, как результат конкуренции идущих одновременно процессов расщепления и отверждения жидких струй. Если растворитель низколетучий и лимитирует скорость отверждения, то расщепление идет до конца, пока капиллярные силы на поверхности нити не скомпенсируют электрические, и образуются монодисперсные волокна диаметром:

$$d_p = 2\sqrt{\omega} \sqrt[3]{\frac{2\sigma_0 Q^2}{\pi I^2}} \quad (34)$$

Если растворитель легколетучий и первичная струя не успевает расщепиться, то

также образуются монодисперсные волокна, но диаметром:

$$D_p = 2\sqrt{\frac{\omega}{\pi}} \sqrt[4]{\frac{\rho Q^3}{2KI}} \quad (35)$$

Здесь σ_0 – коэффициент поверхностного натяжения, ρ – плотность прядильного раствора, I – электрический ток струи, V – электрический потенциал сопла и K – КПД ЭФВ-процесса. Если же скорости расщепления и отверждения струй соизмеримы, то образуются полидисперсные волокна диаметром $d_p \leq d \leq D_p$. Этот результат был подтвержден экспериментально [49].

Д. Ренкер и А. Ярин [50, 51] предлагают другую физическую концепцию процесса электроформования жидких полимерных струй, основанную на их растяжении в расширяющихся петлях нестабильного изгиба за счет расталкивания одноименных зарядов на соседних участках струи. Теоретические расчеты коэффициента вытяжки конечного волокна экспериментально проверялись при электроформовании 6% водного раствора высокомолекулярного полиэтиленоксида.

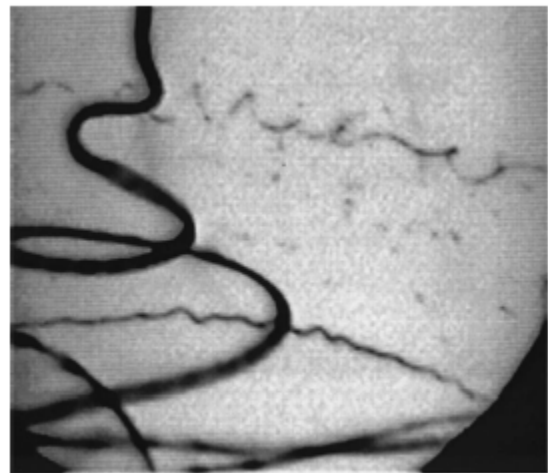


Рис. 7. Изображение конца прямолинейного участка струи. Время экспонирования 0.25 мс.

Для струи с первоначальным диаметром 100 мкм коэффициент вытяжки с учетом испарения для данного эксперимента составил 60 000. Визуально, при сильном увеличении, наблюдалось одновременное вытягивание сегментов струи во многие расширяющиеся петли (рис. 7).

Если бы струю удалось вытянуть в прямую линию, то скорость на конце нановолокна была бы около 60 000 м/с, т.е. в 176 раз выше величины скорости распространения звука в воздушной среде, что является невозможным. Поэтому авторы и объясняют это явление одновременным

вытягиванием струи во многих местах из-за расширения диаметров многих петель в течение одного промежутка времени.

Полученные результаты вычислений, при моделировании неустойчивости изгиба струи позволяют сделать вывод, что в петлях неустойчивого изгиба значение коэффициента

вытягивания очень велико. Первоначальное расстояние между шарами, использовавшееся в вычислениях, было $h/50000$, в то время как в конце эксперимента, например на рис. 8, в исследуемой петле это расстояние уже было $1.97h$.

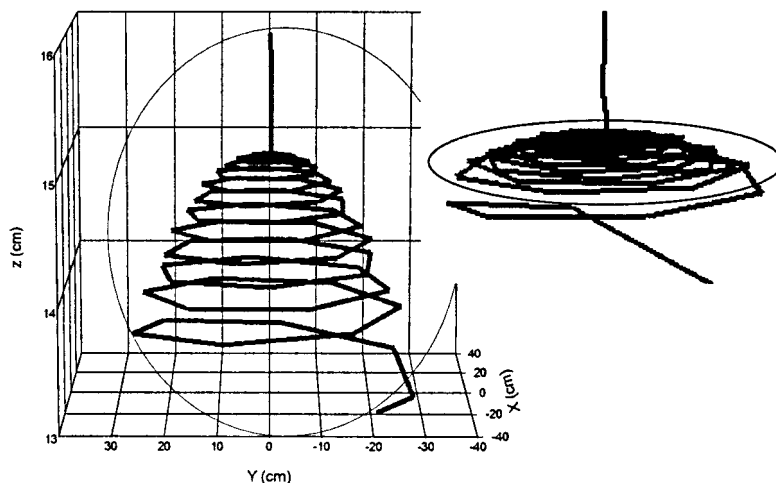


Рис. 8. Развитие возмущений при неустойчивости изгиба.

Принимая концентрацию раствора полимера 6%, конечный поперечный радиус сухого волокна a_f , когда растворитель уже выпарился, определяется как:

$$\pi a_f^2 \cdot 1.97h = \pi a_0^2 \frac{h}{50000} \cdot 0.06 \quad (36)$$

Получаем $a_f = 0.78 \cdot 10^{-3} a_0$. Для $a_0 = 150$ мкм, получаем $a_f = 0.117$ мкм. Эта величина, вычисленная по формуле, совпадает с экспериментальным значением.

Экспериментальные данные по электроформованию показывают, что в зависимости от вида системы полимер-растворитель существует разные механизмы образования полимерных волокон. В одних случаях наблюдались процессы расщепления жидких полимерных струй; в других растяжение жидких полимерных струй уже в

нестационарных петлях; выброс струй в областях изгиба струй или с поверхности первоначальной капли. При этом эффективная скорость волокнообразования могла меняться на четыре порядка (от 10 до 60 000 м/с).

Таким образом, в настоящее время существуют несколько теорий влияния макромолекулярного фактора на процесс электроформования (расщепления и растяжения), которые друг друга взаимодополняют. Это объясняется тем, что прядильные системы для процесса электроформования различаются своей природой (гибкостью полимерной цепи, молекулярными характеристиками, кристаллизруемостью полимера, качеством технологического раствора, а следовательно, и реологическими свойствами).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Перепелкин, К. Е. Физико-химические основы процессов формования химических волокон / К. Е. Перепелкин. – М. : Химия, 1978. – 320 с.
2. Папков, С. П. Полимерные волокнистые материалы / С. П. Папков. – М. : Химия, 1986. – 372 с.
3. Коженков, В. И. Исследования в области электрогидродинамического распыления жидкости : дисс... канд. хим. наук : 02.00.04 / Коженков Вячеслав Иванович. – М., 1975. – 122 с.
4. Zeleny, J. The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces / John Zeleny // Physical Review. – 1914. – Vol. 3. – P. 69–91.
5. Пат. 705691 США, МКИ¹ D04H 1/56. Method of dispersing fluids / William James Morton. – № 5905 ; заявлено 20.02.1900 ; опубл. 29.06.1902.

6. Пат. 692631 США, МКИ¹ D04H 1/56. Apparatus for electrically dispersing fluids / John F. Cooley. – № 19625 ; заявлено 06.10.1899 ; опубл. 04.02.1902.
7. Пат. 745276 США, МКИ¹ D04H 1/56. Electrical method of dispersing fluids / John F. Cooley. – № 732798 ; заявлено 06.10.1999 ; опубл. 24.11.1903.
8. Пат. 1699615 США, МКИ¹ D04H 1/56. Process for manufacturing artificial silk and other filaments by applying electric current / Kiyohiko Hagiwaba. – № 175438 ; заявлено 14.03.27 ; опубл. 03.08.27.
9. Пат. 2048651 США, МКИ¹ D04H 1/56. Method of and apparatus for producing fibrous or filamentary material / Charles L. Norton. – № 677277 ; заявлено 23.06.33 ; опубл. 21.07.36.
10. Пат. 2185417 США, МКИ¹ D04H 1/56. Method of and apparatus for forming fibrous material / Charles L. Norton. – № 150308 ; заявлено 25.06.37 ; опубл. 02.01.40.
11. Пат. 2293165 США, МКИ¹ D04H 1/56. Method and apparatus for forming fibrous material / Charles L. Norton. – № 304082 ; заявлено 13.11.39 ; опубл. 18.08.42.
12. Пат. 2077373 США, МКИ¹ D04H 1/56. Production of artificial fibers / Anton Formhals. – № 96226 ; заявлено 15.08.36 ; опубл. 13.04.37.
13. Пат. 2109333 США, МКИ¹ D04H 1/56. Artificial fiber construction / Anton Formhals. – № 96225 ; заявлено 15.08.36 ; опубл. 22.02.38.
14. Пат. 2116942 США, МКИ¹ D04H 1/56. Method and apparatus for the production of fibers / Anton Formhals. – № 88429 ; заявлено 01.07.36 ; опубл. 10.05.38.
15. Пат. 2123992 США, МКИ¹ D04H 1/56. Method and apparatus for the production of fibers / Anton Formhals. – № 88431 ; заявлено 01.07.36 ; опубл. 19.07.38.
16. Пат. 2158415 США, МКИ¹ D04H 1/56. Method of producing artificial fibers / Anton Formhals. – № 156168 ; заявлено 28.07.37 ; опубл. 16.05.39.
17. Пат. 2158416 США, МКИ¹ D04H 1/56. Method and apparatus for the production of artificial fibers / Anton Formhals. – № 156169 ; заявлено 28.07.37 ; опубл. 16.05.39.
18. Пат. 2160962 США, МКИ¹ D04H 1/56. Method and apparatus for spinning / Anton Formhals. – № 88430 ; заявлено 01.07.36 ; опубл. 06.06.39.
19. Пат. 2187306 США, МКИ¹ D04H 1/56. Artificial thread and method of producing same / Anton Formhals. – № 156167 ; заявлено 28.07.37 ; опубл. 06.01.40.
20. Пат. 2323025 США, МКИ¹ D04H 1/56. Production of artificial fibers from fiber forming liquids / Anton Formhals. – № 323036 ; заявлено 08.03.40 ; опубл. 29.06.43.
21. Пат. 2349950 США, МКИ¹ D04H 1/56. Method and apparatus for spinning / Anton Formhals. – № 225207 ; заявлено 16.08.38 ; опубл. 30.05.44.
22. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В. Н. Кириченко. – М. : Нефть и газ, 1997. – 298 с.
23. Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова / П. И. Басманов [и др.] – М. : Наука, 2003. – 271 с. – ISBN 5-02-002838.
24. Filatov, Yu. Electrospinning of micro- and nanofibers: fundamentals and applications in separation and filtration processes / Yu. Filatov, A. Budyka, V. Kirichenko – NY. : Begell House Inc publ., 2007. – 404 p. – ISBN-13: 978-1-56700-241-6.
25. Baumgarten, P. K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers / P. K. Baumgarten // Journal of Colloid and Interface Science. – 1971. – Vol. 36. – № 1. – P. 71–79.
26. Division of bioengineering [Электронный ресурс] / Режим доступа : <http://www.bioeng.nus.edu.sg>, свободный. – Загл. с экрана.
27. Ramakrishna, S. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers / Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, Wee-Eong Teo. – NY. : World Scientific Publishing Company, 2005. – 396 p. – ISBN-13: 978-9812564153.
28. Brown, P. Nanofibers and Nanotechnology in Textiles / P. Brown, K. Stevens. – NY. : Taylor&Francis, 2007. – 352 p. – ISBN-13: 9781420044492.
29. Всемирная организация интеллектуальной собственности [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.wipo.int/portal/index.html.ru>, свободный. – Загл. с экрана.
30. Donaldson [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.donaldson.com>, свободный. – Загл. с экрана.
31. Finetex Technology [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.finetextech.com>, свободный. – Загл. с экрана.
32. eSpin Technologies [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.espintechologies.com>, свободный. – Загл. с экрана.

33. Elmarco [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.elmarco.cz>, свободный. – Загл. с экрана.
34. KES Kato Co [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.keskato.co.jp>, свободный. – Загл. с экрана.
35. Future Science [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.fuence.co.jp>, свободный. – Загл. с экрана.
36. NanoNC [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.nanonc.co.kr>, свободный. – Загл. с экрана.
37. Mehanics Electronics Computer Corporation [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.mecc.co.jp>, свободный. – Загл. с экрана.
38. Дружинин, Э. А. Производство и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон / Э. А. Дружинин. – М. : ИздАТ, 2007. – 280 с. – ISBN 5-86656-196-4.
39. Стретт, Дж. В. (лорд Рэлей) Теория звука / Джон Уильям Стретт Рэлей. – М. : Гостехиздат, 1955. – 475 с.
40. Wilson, C. T. R. The bursting of soap bubbles in a uniform electric field. / C. T. R. Wilson, G. I. Taylor // Proc. Camb. Phil. Soc. – 1925. – Vol. 22. – P. 728.
41. Kleber, W. Der Mechanismus der elektrostatischen Lackzer stiiubung / W. Kleber // Plaste and Kautschuk. – 1963. – Vol. 7. – P. 441.
42. Бураев, Т. К. Влияние электропроводности жидкости на дисперсность капель при электростатическом распылении / Т. К. Бураев, И. П. Верещагин // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт. – 1971. – № 5. – С. 70–79.
43. Basset, A. B. Waves and jets in a viscous liquid / A. B. Basset // American Journal of Mathematics. – 1894. – Vol. 16, № 1. – P. 93–110.
44. Левич, В. Л. Физико-химическая гидродинамика / В. Л. Левич. – М. : Физматгиз, 1959. – 700 с.
45. Кириченко, В. Н. Форма свободной стационарной струи в сильном однородном электрическом поле / В. Н. Кириченко, Н. Н. Супрун, И. В. Петрянов-Соколов // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 295, № 2. – С. 308–311.
46. Губенский, В. А. Исследование дисперсности частиц при электростатическом распылении лакокрасочных материалов / В. А. Губенский, С. И. Попов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1967. – № 1. – С. 27–30.
47. Кириченко, В. Н. Асимптотический радиус слабопроводящей жидкой струи в электрическом поле / Н. Н. Супрун, А. А. Шутов, И. В. Петрянов // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 289, № 4. – С. 817–820.
48. Кириченко, В. Н. Форма свободной жидкой стационарной струи в сильном однородном электрическом поле / Н. Н. Супрун, И. В. Петрянов // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 295, № 3. – С. 553–555.
49. Зябицкий, А. Теоретические основы формирования волокон / А. Зябицкий. – М. : Химия, 1979. – 504 с .
50. Reneker, D. H. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning / D. H. Reneker, A. L. Yarin, S. Koombhongse // Journal of applied physics. – 2000. – Vol. 87, № 9. – P. 4531–4547.
51. Yarin, A. L. Bending instability in electrospinning of nanofibers / A. L. Yarin, S. Koombhongse and D. H. Reneker // Journal of applied physics. – 2001. – Vol. 89, № 5. – P. 3018–3026.