



УДК 66.074.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ВОЛОКНА

Ю.Е. Сальковский

Саратовский государственный университет,
кафедра математической теории упругости и биомеханики
E-mail: salkovsky@mail.ru

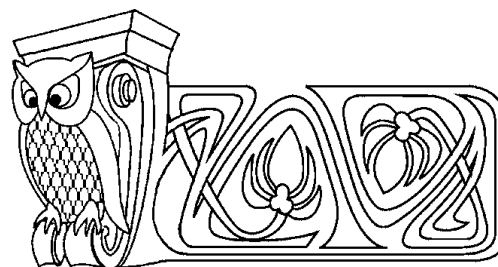
Анализируется процесс испарения растворителя с поверхности осесимметричного двухкомпонентного полимерного волокна. Решается уравнение диффузии Фика, зависимость коэффициента диффузии от концентрации задается с помощью теории свободного объема Врентаса – Дуды. Представлено численное решение задачи для ПАН/ДМФ волокон различного начального радиуса в диапазоне, соответствующем диаметрам струй в процессе электроформования волокон. Показана существенная неоднородность распределения концентрации испаряющегося растворителя по сечению волокон, следствием которой является неоднородность физических свойств внутри волокна. Представленная модель может быть использована для создания более точных моделей электроформования нановолокон.

Ключевые слова: электроформование, испарение, диффузия, массоперенос.

ВВЕДЕНИЕ

Электроформование (электропрядение, электроспиннинг) является одним из наиболее перспективных методов получения полимерных нановолокон неограниченной длины путем растяжения струи полимерного раствора в электрическом поле [1]. Методом электроформования могут быть получены волокна диаметром от нескольких микрон до 1.5 нанометров [2]. К достоинствам метода относятся его относительная технологическая простота и низкая стоимость, а также возможность создания волокон практически из любых растворимых полимеров. Сфера применения полимерных нановолокон включает в себя разнообразные фильтрационные материалы, нанокompозиты, биомедицинские приложения — клеточные каркасы для тканевой инженерии, системы транспортировки и дозирования лекарств и т.д. [3].

Важнейшим технологическим параметром процесса электроформования является конечный диаметр получаемого волокна. Поскольку в полимерных растворах, используемых при электроформовании, массовая доля летучего растворителя зачастую превышает 90–95%, то испарение растворителя приводит к сильному уменьшению диаметра волокна и в значительной степени влияет на процесс вытягивания полимерной струи в электрическом поле. Кроме того, быстрое испарение ведет к неоднородности реологических свойств раствора вдоль радиуса струи, что является одной из причин образования волокон несимметричного поперечного сечения и пустотелых волокон [2]. В предыдущих работах, посвященных моделированию электропрядения, испарение либо игнорировалось [4–6], либо учитывалось как простой массоперенос без рассмотрения распределения концентрации по сечению струи [7]. Для более точного понимания механизма электроформования и разработки и оптимизации технологии производства нановолокон необходимо изучение процесса испарения волокон и тонких струй полимерных растворов. В отличие от массопереноса при электроформовании и испарения тонких струй, испарению полимерных покрытий и тонких пленок в настоящее время уделяется большое внимание. В работах [8–10] рассмотрено изменение концентрации растворителя при высыхании многослойных многокомпонентных полимерных пленок. Для описания коэффициентов взаимной диффузии в данных работах использовалась теория свободного объема Врентаса и Дуды [11]. Основным отличием испарения плоских пленок от испарения цилиндрических волокон



Modeling of Polymer Fiber Evaporation

Yu.E. Salkovskiy

Saratov State University,
Chair of Mathematical Theory of Elasticity and Biomechanics
E-mail: salkovsky@mail.ru

Solvent evaporation process from the surface of two-phase polymer solution axisymmetric fiber is analyzed. Fick's law of mass diffusion was employed under the condition that the solvent diffusion depends upon the solvent concentration according to the Vrentas – Duda free-volume theory. Numerical results are provided for the PAN/DMF fibers of different initial radii that are close to jet radii in electrospinning experiments. Significant non-uniformity of the solvent concentration distribution over the fiber cross-section was observed, that leads to the high inhomogeneity of physical properties inside the fiber. The given model can be used as a basis for more accurate modeling of electrospinning of nanofibers.

Key words: electrospinning, evaporation diffusion, mass transfer.



является непрерывное уменьшение площади поверхности волокна вследствие уменьшения диаметра. В настоящей работе рассмотрена задача об испарении растворителя с поверхности двухкомпонентного полимерного волокна и влиянии начального радиуса на изменение профиля концентрации растворителя.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

При постановке задачи об испарении мы пренебрегаем диффузией растворителя вдоль оси тонкой струи, ограничиваясь лишь массопереносом в радиальном направлении. Обозначая через C массовую концентрацию растворителя, через D — коэффициент диффузии, запишем уравнение диффузии растворителя в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (1)$$

Начальные условия

$$t = 0: \quad C = C_0, \quad R(0) = R_0, \quad (2)$$

где C_0 — начальная массовая концентрация, постоянная по сечению струи, R_0 — начальный радиус струи. Далее, введем граничные условия на оси

$$r = 0: \quad \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad (3)$$

и на поверхности жидкости

$$r = R(t): \quad \frac{D}{1 - \bar{V}_1 C} \frac{\partial C}{\partial r} = - \frac{k_g M_1 (P_s - P_\infty)}{\bar{R} T}, \quad \bar{V}_1 = \frac{1}{\rho_1}. \quad (4)$$

Здесь k_g — коэффициент массопереноса через поверхность струи, M_1 — молярная масса растворителя, $\bar{R} = 8.314$ Дж/моль·К — универсальная газовая постоянная, P_s и P_∞ — давление насыщенного пара растворителя у поверхности и на бесконечности соответственно, T — абсолютная температура, ρ_1 — плотность растворителя. Изменение радиуса вследствие массопереноса записывается в форме

$$\frac{dR(t)}{dt} = - \frac{k_g M_1 \bar{V}_1}{\bar{R} T} (P_s - P_\infty). \quad (5)$$

Для двухкомпонентного раствора давление насыщенного пара как функция концентрации задается уравнением Флори – Хаггинса [12]

$$\frac{P_s}{P_0} = \phi_1 \exp(\phi_2 + \chi \phi_2^2), \quad (6)$$

где P_0 — давление насыщенного пара чистого растворителя, ϕ_1 и $\phi_2 = 1 - \phi_1$ — объемные доли растворителя и полимера соответственно, χ — параметр Флори – Хаггинса, задающийся полуэмпирическим уравнением Бристоу [12]:

$$\chi = 0.35 + \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \tilde{V}}{\bar{R} T}. \quad (7)$$

Здесь δ_1 и δ_2 — коэффициенты растворимости растворителя и полимера соответственно, \tilde{V} — молярный объем растворителя. Согласно теории «свободного объема» Врентаса и Дуды [8, 11] выражение для коэффициента диффузии в растворе имеет вид

$$D = D_1 (1 - \phi_1)^2 (1 - 2\chi \phi_1), \quad (8)$$

где D_1 — коэффициент самодиффузии растворителя.

Задача (1)–(8) решается численно при помощи неявной конечно-разностной схемы на лагранжевой сетке с фиксированным числом узлов и меняющимся на каждой итерации шагом. Значения концентрации в узлах на новой сетке после каждого шага итерации вычисляются из значений на предыдущем шаге с помощью интерполирования. Кроме того, вблизи поверхности волокна используется более мелкая сетка для устранения возможных ошибок из-за быстрого массопереноса.



2. РЕЗУЛЬТАТЫ

В качестве примера рассматривается раствор полиакрилонитрила в диметилформамиде с начальной массовой концентрацией растворителя 88%, что соответствует $C_1 = 0.851 \text{ г/см}^3$. Плотность растворителя (диметилформамид) $\rho_1 = 0.944 \text{ г/см}^3$, молекулярная масса $M_1 = 73$, коэффициент самодиффузии растворителя $D_1 = 1.5 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. Давление насыщенного пара чистого растворителя при 20°C равно 500 Па. Плотность полимера (полиакрилонитрил) $\rho_{PAN} = 1.184 \text{ г/см}^3$, молекулярная масса $M_2 = 145000$, коэффициент Флори – Хаггинса $\chi = 0.45$. На рис. 1 представлены профили массовой концентрации ДМФ в разные моменты времени для волокон с начальным радиусом 50, 10, 5 и 1 мкм соответственно. В начале и середине процесса испарения наблюдается существенная неоднородность распределения растворителя по сечению волокон с начальным радиусом 5, 10 и 50 мкм (рис. 1, а–в). В случае с более тонким волокном (рис. 1, г, $R_0 = 1 \text{ мкм}$) скорость диффузии внутри него достаточно велика, для того чтобы распределение концентрации оставалось относительно линейным в течение всего процесса. Общее время высыхания волокна меняется от 4.2 с для $R_0 = 50 \text{ мкм}$ до 32.6 мс для $R_0 = 1 \text{ мкм}$.

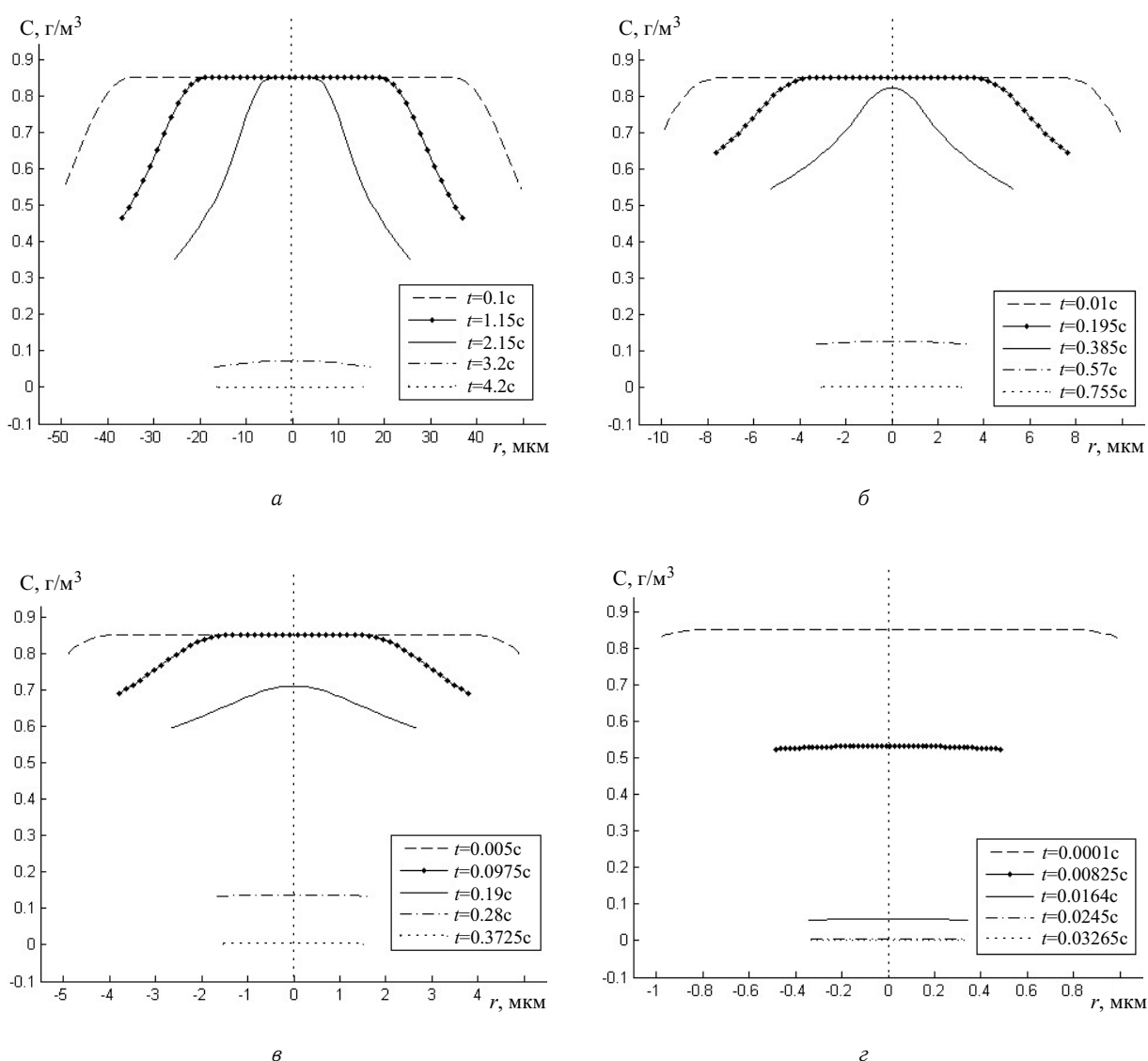


Рис. 1. Распределение концентрации растворителя в различные моменты времени по сечению волокна с начальным радиусом: а – $R_0 = 50 \text{ мкм}$, б – $R_0 = 10 \text{ мкм}$, в – $R_0 = 5 \text{ мкм}$, г – $R_0 = 1 \text{ мкм}$

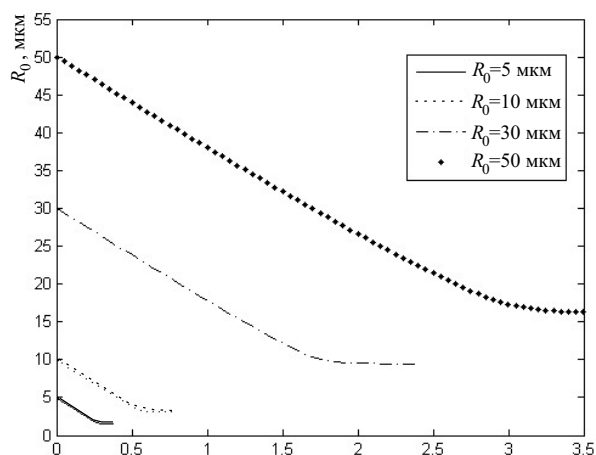


Рис. 2. Уменьшение радиуса полимерных волокон с начальными диаметрами 50, 30, 10 и 5 мкм с течением времени

Библиографический список

1. Dzenis Y.A. Spinning Continuous Fibers for Nanotechnology // Science. 2004. Т. 304. С. 1917–1919.
2. Reneker D.H., Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning // Nanotechnology. 1996. Т. 7. С. 216–223.
3. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // Composites Science and Technology. 2003. Т. 63. С. 2223–2253.
4. Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner M.P. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications // Science. 2001. Т. 13, № 8. С. 2221–2236.
5. Spivak A.F., Dzenis Y.A., Reneker D.H. A model of steady state jet in the electrospinning process // Mechanics Research Communications. 2000. Т. 27. С. 37–42.
6. Feng J.J. Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet // J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 2003. Т. 116. С. 55–70.
7. Yarin A.L., Koombhongse S., Reneker D.H. Bending instability in electrospinning of nanofibers // J. of Applied Physics. 2001. Т. 89. С. 3018–3026.
8. Alsoy S., Duda J.L. Modeling of Multicomponent Drying of Polymer Films // AIChE Journal. 1999. Т. 45. С. 896–905.
9. Alsoy S., Duda J.L. Modeling of Multilayer Drying of Polymer Films // J. of Polymer Science B: Polymer Physics. 1999. Т. 37. С. 1665–1675.
10. Vrentas J.S., Vrentas C.M. Surface Concentration Effects in the Drying of Solvent-Coated Polymer Films // J. of Applied Polymer Science. 1996. Т. 60. С. 1049–1055.
11. Vrentas J.S., Duda J.L. Diffusion in Polymer Solvent Systems: I. Re-Examination of the Free Volume Theory // J. of Polymer Science. 1977. Т. 15. С. 403.
12. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, N.Y.: Cornell Univ. Press, 1953.

На рис. 2 представлено изменение с течением времени радиуса испаряющихся волокон с различными начальными диаметрами. Следует отметить линейный характер уменьшения радиуса волокна практически до конца процесса высыхания. Результаты численных расчетов позволяют оценить степень неоднородности термодинамических и физических свойств внутри испаряющихся полимерных волокон малого радиуса и установить зависимость неоднородности свойств от начального радиуса волокна. Кроме того, проведена оценка времени полного высыхания волокна. Представленная модель может быть использована для построения более точных моделей процесса электроформования волокон с учетом испарения растворителя.