第 49 卷 第 1 期：401-410　　高电压技术　　Vol.49, No.1: 401-410
2023 年 1 月 31 日　　High Voltage Engineering　　January 31, 2023
DOI: 10.13336/j.1003-6520.hve.20220651

荷电 PLGA 溶液稳定多股射流模式的破碎行为研究

霍元平，李　尤，王贞涛，左子文，王军锋
（江苏大学能源与动力工程学院，镇江 212013）

摘　要：基于高时空分辨率的高速摄像技术，通过精确记录聚乳酸–羟基乙酸共聚物(poly lactic-co-glycolic acid，PLGA)溶液静电雾化多股射流模式下射流破碎的显微形貌特征，研究了电导率、粘度、电场强度及无量纲体积流量对稳定多股射流破碎形态的影响及作用规律。研究结果表明：通过调节聚合物溶液的电导率，发现了曲张模式、鞭状射流模式及分枝射流模式这 3 种破碎形态的稳定多股射流，而粘度主要影响射流液丝的破碎。随着电场强度的上升，稳定多股射流的射流倾斜角增大，射流单锥液面向喷嘴尖端收缩，且液面的轮廓形状为凹面，而射流的破碎模式保持稳定。此外，无量纲体积流量的增加会增强射流径向扰动，射流直径也随之增大，且在稳定极限流量内，射流破碎长度随无量纲体积流量的增加而增大。

关键词：PLGA 溶液；静电雾化；多股射流；破碎行为；显微高速摄像

Study on Jet Break-up Behavior in the Stable Multi-jet Mode of Charged PLGA Solution

HUO Yuanping, LI You, WANG Zhentao, ZUO Ziwen, WANG Junfeng
(School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract：Based on the high-speed camera technology with a high spatial-temporal resolution, the influences of conductivity, viscosity, electric intensity and dimensionless flow rate on the fragmentation morphology of stable multi jet were studied by accurately recording the micro-morphological characteristics of jet break-up of poly lactic-co-glycolic acid(PLGA) solution in the multi-jet mode. The results show that, by adjusting the conductivity of the polymer solution to increase the surface charge density on the jet, the stable multi-jet in three break-up modes such as varicose mode, whipping mode and ramified jet mode, can be obtained, and the viscosity mainly affects the break-up of the jet filaments. With the increase of electric intensity, the deviation angle of the multi-jet increases, the liquid surface of single jet shrinks towards the tip of the nozzle and its profile is concave, while the break-up mode of the multi-jet remains stable. In addition, the increase of dimensionless flow rate will enhance the lateral perturbation of the jet, and the jet diameter will also increase. Within the maximum flow rate of stable multi-jet, the break-up length increases with the increase of dimensionless flow rate.

Key words：PLGA solution; electrostatic atomization; multi-jet; break-up behavior; microscopic high-speed camera

0　引言

聚乳酸–羟基乙酸共聚物(poly lactic-co-glycolic acid，PLGA)是一种生物聚合物类分子，常被制备为载药微球，也即 PLGA 微粒，用于封装肽或蛋白质。近年来，这种材料因其在药物封装运输、诊断、药物防伪等领域的应用[1-3]而受到广泛关注。这种载药微球的主要优势有：机械强度高、疏水性好、生物相容性高，并且可在体内降解为毒性上可接受的产物[4-6]。制备 PLGA 微粒常用的方法主要有：开环聚合法、乳化溶剂蒸化法、热相分离、机械搅拌乳化法和喷雾干燥法等[7-9]。传统的制备技术存在多种缺陷，如单分散性差、溶剂毒性大、添加剂材料昂贵、封装效率低等，难以扩展到制药行业。在传统的喷雾干燥法基础上，人们引入了静电喷雾法，成功制备出了具有释放活性剂功能的 PLGA 微粒[10]。

静电喷雾法是一种基于高压静电场的雾化方法[11]，可以以极低的能耗(毫瓦级)生产大量细小的荷电液滴群。该方法通过施加高电压产生很高的电场强度，使液体介质发生电荷分离荷电，即液滴分裂时正负电荷因电荷分离而呈现带电特性，电荷由于集肤效应聚集在液体表面进而产生足以克服液体表面张力的电应力。在电应力的作用下，毛细管尖端的弯液面被拉伸为锥形液面(泰勒锥)，细小的射流从泰勒锥的顶点喷射，产生荷电的微小液滴。在

基金资助项目：国家自然科学基金(51706089；52076105)；江苏省自然科学基金(BK20160517)；中国博士后基金(2016M601734)。
Project supported by National Natural Science Foundation of China (51706089, 52076105), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20160517), China Postdoctoral Science Foundation (2016M601734).

锥–射流模式下运行时，静电喷雾法不但能精确控制液滴的单分散性，还可生产应用于多种领域的微/纳米级别粒径的液滴[12]，这一优势是传统的喷雾方法难以实现的。静电喷雾法在最近十年来被广泛应用于聚合物颗粒的制备领域，多项研究表明，通过调节体积流量等操作参数以及溶液的配比，可在一定范围内制备粒径与形状都可控的聚合物分子。Meng 等人研究了聚合物分子量、浓度、溶剂组合，以及外加电压与体积流量等因素对生成 PLGA 颗粒的影响[13]。Begoña 通过控制聚合物溶液的电导率，在极低的流量下成功制备了纳米级别的 PLGA 颗粒[14]。Salman 等人将热诱导相分离法与静电喷雾技术结合，采用液氮成功收集了单分散性与球度良好的 PLGA 颗粒[15]。需要注意的是，电雾化技术应用于聚合物微粒实际生产领域的主要阻碍是锥射流模式限制了颗粒的产量。为突破这一限制，诸多学者提出了相应的改进方法。Parhizkar 等人研究了不同的阵列喷嘴布置，发现在相同的操作条件下，圆形板结构的阵列喷嘴系统更容易控制[16]。荷电多股射流模式作为静电雾化技术中的一种可在大体积流量下运行的模式，也在近年来受到关注。Lüttgens 首次报道了多股射流模式下的“边缘发射模式”[17]。Jaworek 在实验中发现不同物性的液体介质会形成不同形式的多股射流[18]。Noymer 对比了锥射流模式与多股射流模式下的雾化特性，发现不稳定的多股射流雾化会产生多分散的液滴[19]。为改善多股射流的雾化质量，Kim 提出了一种受限流场注入式静电喷雾的方法，以增强喷嘴出口处的射流电荷密度，使多股射流更容易形成[20]。Duby 等人通过在毛细管口加工沟槽以增强喷嘴局部电场，在多股射流模式下得到了单分散性良好的液滴[21]。

然而，针对聚合物颗粒制备领域开展的相关静电雾化研究多聚焦于聚合物溶液的调配与所获得颗粒的质量评估，而不同物性参数影响下聚合物溶液的荷电稳定多股射流演变及破碎机制却鲜有报道。本研究采用了新型电场增强结构喷嘴，基于时空分辨率较高的高速摄像技术，精确记录了静电雾化多股射流模式下聚合物溶液的静电雾化破碎及演变的显微形貌特征，研究了溶液电导率、粘度、电场强度及无量纲流量对破碎形态的影响及作用规律，对揭示荷电 PLGA 液体多股射流雾化破碎机理、拓展静电雾化技术在 PLGA 颗粒合成领域中的实际应用具有重要的指导意义。

1 实验装置及方法

1.1 实验装置

实验装置示意图如图 1 所示，制备完成的 PLGA 溶液被装进 20 mL 的注射器内，并与新型电场增强结构喷嘴相连。液体的体积流量由 KDS−100 型电子注射泵(误差范围绝对值<1.0%)进行控制。高压直流电源连接到新型电场增强结构喷嘴上，作为正极(输出电压范围：0~30.0 kV，输出电流范围：0~2.0 mA)。正方形铜板(规格：100 mm×100 mm)作为接地极放置，与新型电场增强结构喷嘴端面的极间距 H 设置为 20.0 mm。型号为 8240 型的数字静电计(测量范围为 0~2 000 nA，分辨率为 0.1 nA)串联在收集电极与带有保护电阻的地线之间，用于雾化电流的动态测量。当静电雾化达到 6 股射流的稳定状态后，开始捕捉射流单锥破碎过程。可视化图像的捕捉和记录由搭载显微变焦镜头(NAVIRTAR 12-X)的高速数字摄影机(Phantom V1611，最大捕捉帧数为 10^5 帧/s)提供，系统由持续 LED 冷光源照明。拍摄过程设置帧数为 16 653 帧/s，时间间隔为 60 μs，分辨率为 1280×800，所有图像均存储后离线分析，相关图像的参数测量由 Image-j 软件完成。为保证实验安全，所有设备接地并进行绝缘处理。整个过程均在 25℃的室温与 40%的环境相对湿度下进行。

新型电场增强结构喷嘴结构如图 2 所示，液体工质由喷嘴顶部的圆孔注入，从喷嘴侧面的 6 个圆形出液孔流出，其进液孔直径 D_i、喷嘴底端对角线长度 D_o、出液孔直径 D_s、喷嘴长度 L_t、出液孔到喷嘴底端距离 L_s 在表 1 中给出。在喷嘴底部形成的特殊流场与外加电场的耦合作用下，多股射流单锥首先在正六边形的各个顶点形成，并能在较宽的电压区间内保持稳定六股射流的状态。这一设计避免了传统平口毛细喷嘴下出现的液滴倒吸与液面波动等不稳定现象，实现了大体积流量下多股射流雾化

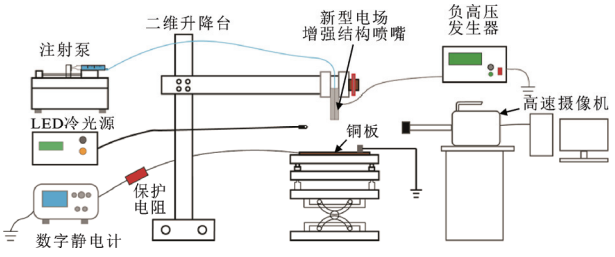


图 1 PLGA 溶液荷电多股射流雾化的可视化系统

Fig.1 Visualization device for charged multi-jet of PLGA solution

的稳定运行，从而利于生成大量单分散性良好的细小液滴[22]。

1.2　实验材料

聚乳酸−羟基乙酸共聚物可以由丙交酯(lactide, LA)与乙交酯(glycolide, GA)聚合而成，而 LA 与 GA 的摩尔比、聚合物的分子摩尔质量 M_w 等参数会决定 PLGA 的物理性能[3]。本文中所使用的主要试剂包括 PLGA(摩尔比 LA:GA=50:50，M_w=12 kg/mol)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate，DMC)、甲酸−三乙胺共沸物(triethyl ammonium formate，TEAF)以及 N，N—二甲基甲酰胺(dimethylformamide，DMF)。其中，DMC 与 DMF 的表面张力 σ、动力粘度 μ、相对介电常数 ε_r 等参数如表 2 所示。

1.3　PLGA 溶液的配制

PLGA 溶液的粘度主要受 PLGA 浓度影响，而溶液的表面张力、密度等物性参数主要取决于所采用的有机溶剂[13]。DMC 是一种电导率较低的有机溶剂，在常规条件下无法形成稳定的静电雾化射流[15]，因此在溶液中加入了微量可挥发的离子液体 TEAF 以调节电导率，同时几乎不改变溶液的其他物性参数[23]。在加入离子液体 TEAF 的基础上，DMF 作为一种辅助溶剂，可抑制溶液挥发，防止静电纺丝等不稳定现象的出现。但由于 DMF 具有较高的表面张力，当其配比过高时，在荷电喷雾稳定多股射流形成前易发生电晕放电等现象，因此将溶剂 DMC 与 DMF 的体积比固定为 90:10。

PLGA 溶液的配制参考了 PLGA 颗粒静电雾化法制备领域的研究中得到单分散性良好的球形微粒的聚合物浓度范围[13-15]，固定 PLGA 体积分数为 3% 以控制溶液的粘度。为了探究不同电导率带来的影响，采用了不同的离子液体 TEAF 掺入量，得到了溶液配方 A、B、C、D。在此基础上，溶液配方 D、E、F 设置了不同的 PLGA 体积分数，以探究粘度带来的影响。最后，基于溶液配方 D 设置了几组不同的体积流量 Q 以探究无量纲流量带来的影响。PLGA 溶液的电导率 K 与动力粘度 μ 分别由电导率仪(HANNA−HI8733)和粘度计(viscoQC−100)测定，溶液的其他参数采用 Kay 混合规则计算[24]，并在表 3 中给出。

2　实验结果与讨论

2.1　PLGA 溶液稳定多股射流的形成与破碎

通过改变施加于毛细管出口处的电压，可以获得不同的静电雾化的运行模式。图 3 给出了溶液 A 在新型电场结构喷嘴下的雾化模式随电压增加呈现

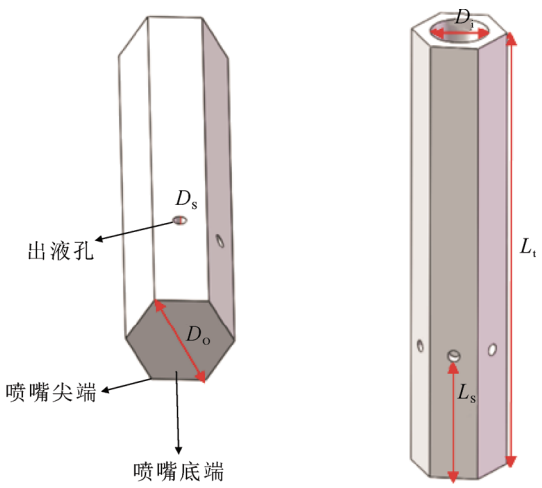


图 2　新型电场增强结构喷嘴示意图

Fig.2　Schematic of the new nozzle with electric field enhancement structure

表 1　新型电场增强结构喷嘴结构参数

Table 1　Structural parameter of the new nozzle with electric field enhancement structure

参数	D_i/mm	D_o/mm	D_s/mm	L_t/mm	L_s/mm
数值	2.69	5	1	33	11

表 2　溶剂物性参数

Table 2　Physical parameters of solvents

溶剂	表面张力 σ(20 ℃)/(N·m^{-1})	粘度 μ(20℃) / (mPa·s)	沸点/℃	相对介电常数 ε_r	相对密度
DMC	2.5×10^{-2}	0.625	90	2.6	1.070
DMF	3.5×10^{-2}	0.530	153	36.7	0.945

表 3　溶液配方及多股射流编号

Table 3　Solution formulation and number of multi-jet

编号	溶液配方	体积流量 Q/(mL·h^{-1})	TEAF 掺入体积分数/10^{-3}	电导率 K/(μS·cm^{-1})	动力粘度 μ/(mPa·s)	PLGA 体积分数/%
A–1	A	36	1	0.2	1.224	3
B–1	B	36	3	0.4	1.224	3
C–1	C	36	4	0.6	1.224	3
D–1	D	36	5	1.1	1.224	3
D–2	D	18	5	1.1	1.224	3
D–3	D	54	5	1.1	1.224	3
D–4	D	72	5	1.1	1.224	3
E–1	E	36	5	1.1	1.360	4
F–1	F	36	5	1.1	1.632	5

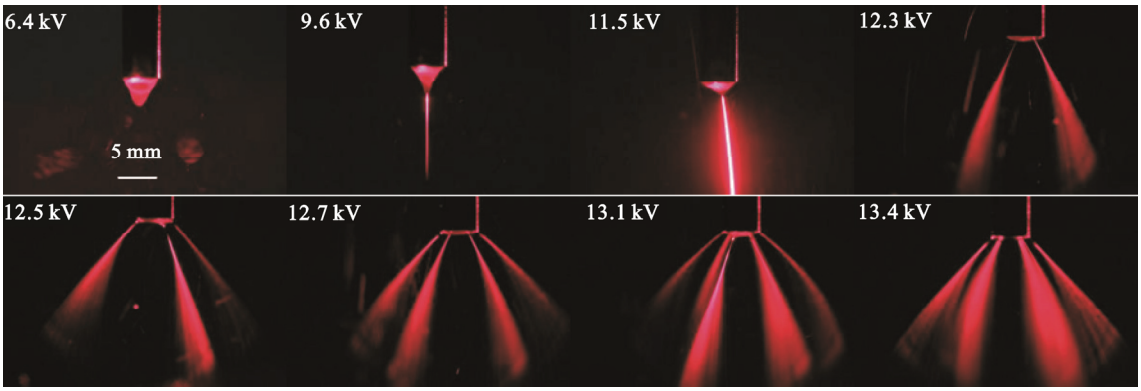


图 3 静电雾化模式随外加电压连续增加的演变图像(溶液 A，Q=36 mL/h)

Fig.3 Spray evolution morphology as a function of applied potential (solution A, Q=36 mL/h)

出的不同雾化模式。可见，外加电压较小时，球形的液滴在电场的作用下逐渐收缩成锥状，并间歇滴落，称之为滴状模式。在逐渐增加的电应力作用下，泰勒锥形成，细小的射流从锥尖连续喷射，此时静电雾化进入锥射流模式。随着外加电压进一步增大，弯液面逐渐收缩到喷嘴底部，射流发生倾斜，射流股数随电压增大而连续增加到 6 股，发生电压开关现象[25]。射流增加到 6 股后，弯液面变为扁平的液膜，静电雾化达到稳定的多股射流模式。在这一阶段，稳定的 6 股射流能在较宽的电压区间内保持稳定状态，直至最后发生失稳现象。因此，本实验将雾化模式达到稳定 6 股射流直至射流失去稳定的电压区间记录为稳定多股射流模式的电压区间。

在锥射流模式的电流体动力学雾化过程中，为了在圆柱坐标系中描述射流的破碎过程，假设射流半径较小、速度运动恒定，且射流表面上只有谐波扰动，则射流表面可以用如下方程描述

$$r_{\mathrm{s}}=r_{\mathrm{jet}}+\alpha_0\mathrm{e}^{(\omega t+\mathrm{j}m\theta-\mathrm{j}kz)},\ k=\frac{2\pi}{\lambda} \tag{1}$$

式中：θ 为角分量；z 为轴向分量；r_{s} 为射流表面半径；r_{jet} 为未受扰动的射流半径；ω 为扰动增长率；t 为时间；α_0 是 $t=0$ 时的振幅，m 为常数；k 为扰动波数，λ 为扰动波长。其中，m 值将射流破碎模式区分为 3 种不同的状态。$m=0$ 时代表轴对称的曲张不稳定主导射流破碎，此时射流破碎与角分量 θ 无关。当 $m=1$ 与 $m=2$ 时，射流的破碎模式主要受扭结不稳定主导，分别呈现出鞭状模式与分枝模式。Hartman 等基于 Rayleigh 的射流破碎理论推导出 $m=0$ 的情况下无量纲增长率的表达式[26]为

$$\omega'^2+\frac{\mu k^2r_{\mathrm{jet}}^2}{(\sigma\rho r_{\mathrm{jet}})^{1/2}}\frac{\left(24+k^2r_{\mathrm{jet}}^2\right)}{\left(8+k^2r_{\mathrm{jet}}^2\right)}\omega'=\frac{4k^2r_{\mathrm{jet}}^2}{\left(8+k^2r_{\mathrm{jet}}^2\right)}\cdot\left(1-k^2r_{\mathrm{jet}}^2-2R_{\mathrm{Es}}\left(1+kr_{\mathrm{jet}}\left(\lim_{m\to0}\frac{I'_{\mathrm{m}}\left(kr_{\mathrm{jet}}\right)-I'_{-\mathrm{m}}\left(kr_{\mathrm{jet}}\right)}{I_{\mathrm{m}}\left(kr_{\mathrm{jet}}\right)-I_{-\mathrm{m}}\left(kr_{\mathrm{jet}}\right)}\right)\right)\right) \tag{2}$$

式中：ω' 为无量纲增长率；σ 为液体表面张力 (N·m^{-1})；μ 为液体动力粘度，mPa·s；ρ 为液体密度，kg/m^3；$I_{\mathrm{m}}(\cdot)$、$I_{-\mathrm{m}}(\cdot)$ 分别为第一类、第二类修正函数[26]；相应的 $I'_{\mathrm{m}}(\cdot)$、$I'_{-\mathrm{m}}(\cdot)$ 分别为扰动发生后的 m 阶第一、二类修正函数；m 为贝塞尔方程阶数，同时也表示射流破碎模式；R_{Es} 为法向电应力与表面张力之比。其中，无量纲增长率又取决于下列 3 个无量纲数，即

$$\begin{cases}O_{\mathrm{h}}=\dfrac{\mu}{\left(\sigma\rho d_{\mathrm{jet}}\right)^{1/2}}\\ k'=kr_{\mathrm{jet}}\\ R_{\mathrm{Es}}=\dfrac{q^2r_{\mathrm{jet}}}{2\sigma\varepsilon_0}\end{cases} \tag{3}$$

式中：O_{h} 为欧尼索数；k' 为无量纲波数；q 为射流表面电荷密度，C/m^2，ε_0 为真空介电常数。通过式(2)与式(3)中的无量纲数，可以求解得到无量纲增长率 ω'、无量纲波数 k'、O_{h} 数与 R_{Es} 之间的计算关系，从表面波生长的角度解释了射流的破碎机理。另一方面，Melcher 最早在射流破碎模型中引入了表面电荷的带来的影响，并认为应力比 R_{Es} 存在一临界值，当高于该临界值，射流的破碎将由曲张模式转向鞭状模式。

2.2 电导率对稳定多股射流单锥破碎形貌的影响

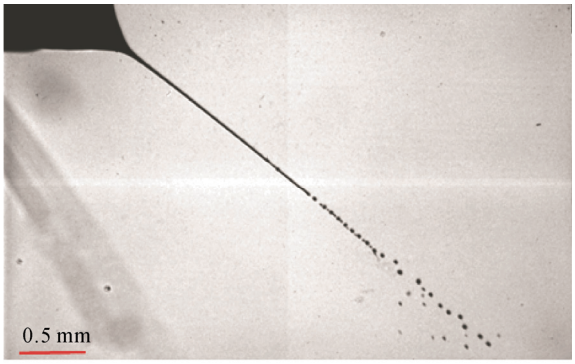
图 4(a)给出了稳定多股射流 A−1 的破碎图像，可见在电导率较低时，稳定多股射流单锥破碎呈现曲张模式。在射流单锥液面及射流上游，电荷主要通过传导机制进行传输，射流保持稳定。在射流中游到下游，也即表面对流主导电荷运输的区域，射

流表面在电荷斥力以及电场加速的作用下，形成不同波长的表面波扰动。随着表面波在射流上的传播，射流表面形成一对母液滴中间包夹着细液丝的射流段落。从图 4(a)中也可以看出，各个母液滴的粒径相近，暗示着主导液滴破碎的扰动波长几乎是恒定的，且该主导波长被认为与具有最大增长率的波长接近[27]。在液丝与母液滴连接处，由于曲率较大，电荷聚集，破碎主要发生于此处。且由于各母液滴之间粒径相近，液滴与液丝连接处曲率相仿，因此液丝与两端的母液滴的断裂几乎同时发生。细长的液丝在破碎后，由拉普拉斯方程可知，存在表面张力引起的压力差 p_σ，该压力差会促使细长的液丝收缩回球形。然而在破碎发生的同时，气液界面的表面积比会增大并促进溶剂蒸发，使液滴表面电荷密度进一步增高从而加剧静电斥力，使部分液丝破碎后继续拉伸，呈现出细长的状态。液丝收缩形成子液滴后，没有进一步分裂成卫星液滴，这表明此时多股射流单锥的库仑裂变作用并未主导液滴破碎。在 PLGA 颗粒制备过程中，若库仑裂变使液滴分裂过于剧烈，会影响溶液中的聚合物链纠缠作用，阻止其形成具有一定强度的球状网格，从而形成不规则的颗粒形状。

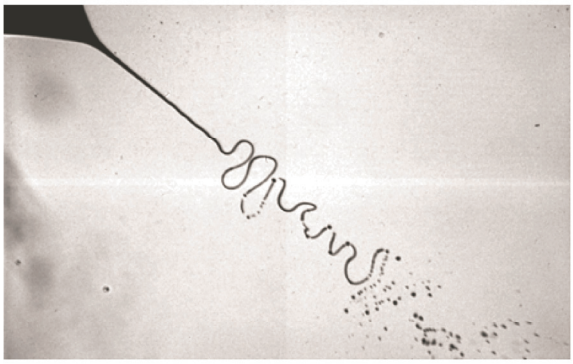
如图 4(b)与图 4(c)所示，随电导率升高，多股射流 B−1 与多股射流 C−1 的破碎变为鞭状模式。除了如图 4(a)中所述的力的作用外，多股射流 B−1 与 C−1 的母液滴与细液丝还受扭结不稳定性的影响，偏离到主射流的两侧，液丝也被显著拉伸。在射流中下游的径向扰动区域，扭结与破碎同时发生，部分液丝在扭结过程中即与母液滴断开，在液丝内部静电斥力的作用下多次破碎，其余液丝运动到下游后也完全破碎。

当电导率进一步提升，如图 4(d)所示，多股射流 D−1 不再呈现简单的圆射流形状。在射流的径向扰动区域，相较于图 4(b)与图 4(c)，多股射流 D−1 的破碎首先发生在母液滴之间，随后母液滴连接着短圆弧状的液丝摆动到射流的两侧，而液丝运动至射流下游后才发生破碎形成大量子液滴。与此同时，细小的液丝分枝从射流破碎的起点开始生长并向下游延伸，产生大量细小的卫星液滴，这种模式常被称之为分枝射流模式。

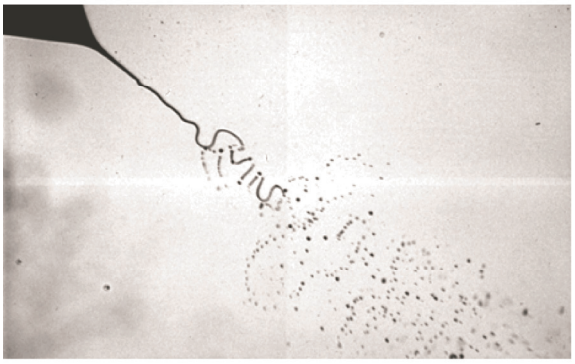
Gañán 针对不同的液体物性提出了无量纲参数 α_ρ、α_μ，以区分不同外力主导下的射流破碎[28]。本文中的溶液 A、B、C、D 均满足 $\alpha_\rho >> \alpha_\mu^{1/4}, \alpha_\rho/(\varepsilon_r - 1) >> 1$，此时，喷雾电流 I 以及



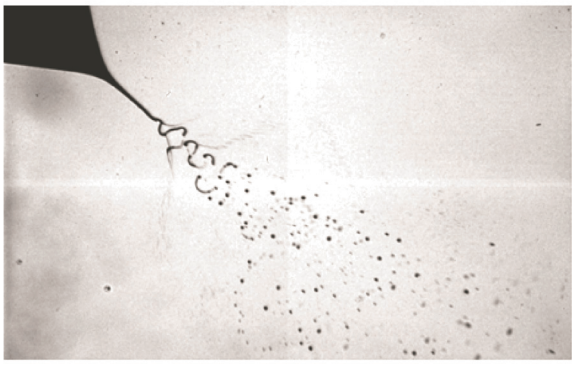
(a) 多股射流A−1



(b) 多股射流B−1



(c) 多股射流C−1



(d) 多股射流D−1

图 4　不同电导率下稳定多股射流破碎形貌

Fig.4　Break-up morphology of stable multi-jet at different conductivities

射流直径 d_{jet} 的尺度律分别为

$$I=(\sigma QK)^{1/2} \tag{4}$$

$$d_{\text{jet}}=\left(\frac{\rho\varepsilon_0 Q^3}{\sigma K}\right)^{1/6} \tag{5}$$

式中 K 为电导率。

对于射流的表面电荷密度 q，有[29]

$$q=I/(2\pi r_{\text{jet}}v_j) \tag{6}$$

式中 v_j 为射流速度。图 5 中给出了不同电导率的多股射流在稳定电压区间内，喷雾电流随电压变化的曲线，可见，电导率的提升会使喷雾电流显著增大，并导致射流表面电荷密度增大。

因此，基于式(3)—式(6)，图 4 中破碎模式的变化可以解释为溶液电导率增大导致射流电荷密度的增大，最终引起应力比 R_{Es} 增大。在这一过程中，电荷引起的斥力在与液体的表面张力的竞争关系中占据主导地位，射流的扭结不稳定性显著增长，最终使射流破碎模式发生改变。在此基础上，式(2)与式(3)表明，应力比 R_{Es} 的改变会引起不同波长扰动增长率改变，最终导致液滴与液丝的破碎形态改变。

2.3 粘度对稳定多股射流单锥破碎形貌的影响

图 6 给出了 3 种不同粘度的 PLGA 溶液在相同的外加电压(16.30 kV)下的稳定多股射流破碎瞬时演变图像。可见在图 6(a)中，多股射流主要在射流上游直接破碎形成小液滴，因此几乎观察不到液丝的存在。而随着粘度上升，如图 6(b)所示，稳定多股射流上游破碎减弱，射流先破碎成细长的圆弧状液丝后，再在下游分解成细小液滴。当粘度继续增加，在图 6(c)中可见，液丝长度进一步增大，且部分液丝运动到下游后仍未完全破碎。对此，Hartman 的理论可以给出解释：式(3)中的 O_{h} 数会随着粘度的上升而增大，在 $m=0$ 的情况下，O_{h} 数的增大会引起高波数扰动(短波长)的无量纲增长率显著降低，这会显著削弱液丝的破碎，而与此同时，决定液丝形成的低波数扰动的表面波无量纲增长率却几乎不变。因此，图 6 中液丝破碎随粘度增加而减弱的现象表明，处于分枝射流模式($m=2$)下的稳定多股射流也存在类似机制。此外，库仑裂变与聚合物纠缠之间的竞争机制也可以解释这一现象：在射流破碎与溶剂蒸发的过程中，液体内部的 PLGA 浓度上升，聚合物的纠缠形成球状网格的作用增强，“凝固”了射流与液滴的形状，削弱了库仑裂变的作用。

2.4 电场强度对稳定多股射流单锥破碎形貌的影响

PLGA 溶液静电雾化的射流破碎过程中，随着施加电压以及体积流量的变化，泰勒锥内部的力学平衡将被打破，液锥的几何形状将会发生改变直至达到新的力学平衡。为了描述电场强度对射流带来的影响，在式(7)中引入电邦德数 B_{oE} [30]表示为

$$B_{\text{oE}}=\frac{8\varepsilon_0 U^2}{\sigma D_0\left(\ln\dfrac{8H}{D_0}\right)^2} \tag{7}$$

式中：U 为施加电压；D_0 为喷嘴外径。

图 7 给出了多股射流 A−1、B−1、D−1 的破碎

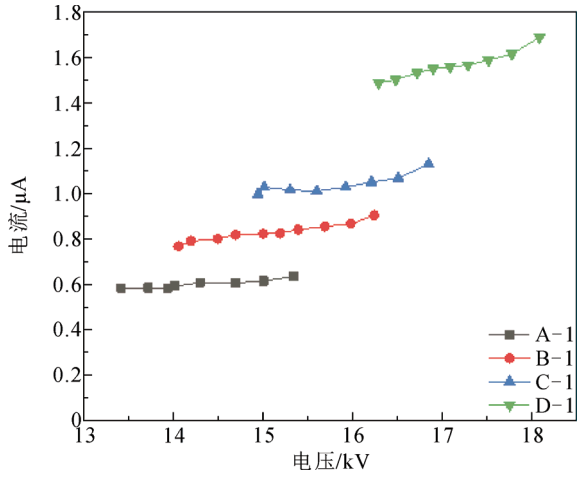


图 5 不同电导率下喷雾电流曲线

Fig.5 Curve of spray current versus applied potential at different conductivities



(a) 多股射流D−1 (b) 多股射流E−1 (c) 多股射流F−1

图 6 不同粘度下稳定多股射流破碎形貌

Fig.6 Break-up morphology of stable multi-jet at different viscosities

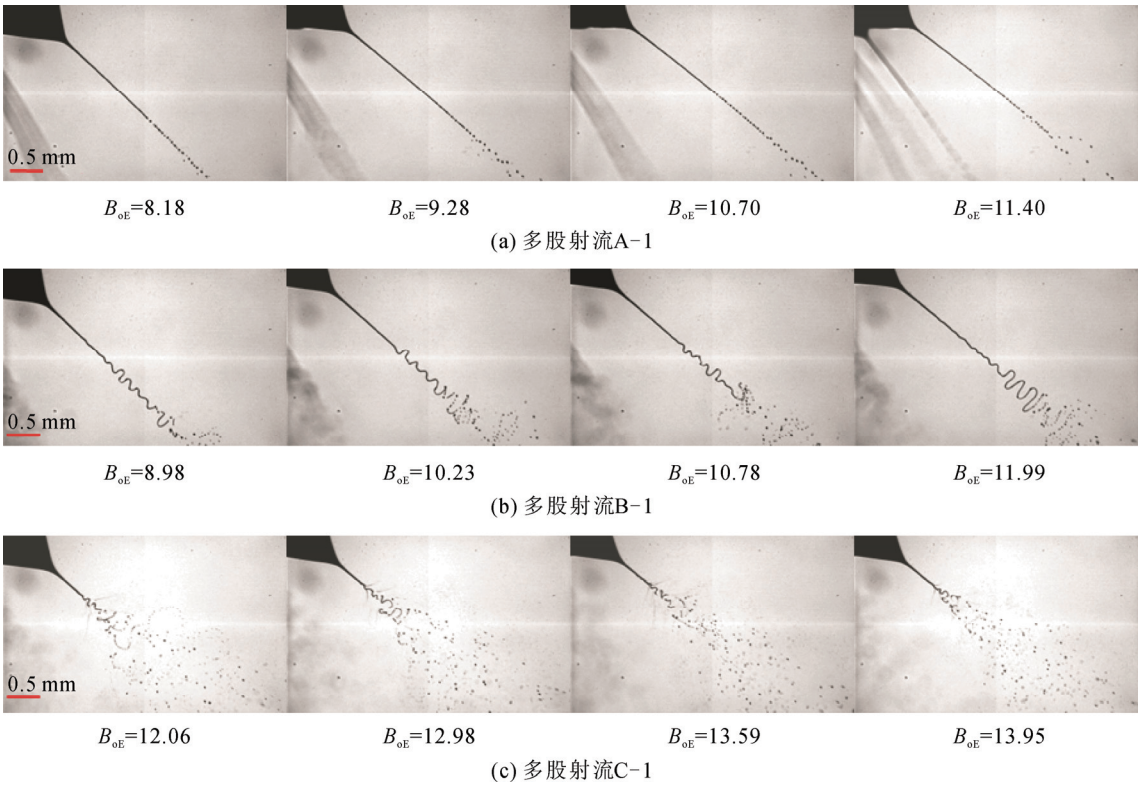


图 7　不同电场强度下的稳定多股射流破碎形貌演变

Fig.7　Break-up evolution morphology of stable multi-jet at different electrical intensities

形态随电场强度增加的演变图像。电场强度的增加会增大多股射流单锥液面上的法向电应力以及切向电应力，从而使液面逐渐向喷嘴尖端收缩，并带动射流单锥液面锥角的改变。而液面锥角的变化又会引起射流表面的粘性应力增大以平衡法向应力，使射流达到新的平衡状态。另一方面，电场强度的增大还会使液面上的切向电应力增大，并加速射流运动，使液面形状发生改变。在锥射流模式下，泰勒锥的弯液面边缘形状会随切向电应力增大而由凸状转变为凹状[31]。而在图 7(a)—图 7(c)中，由于形成稳定多股射流的起始电场强度较高，附着在喷嘴尖端的射流单锥液面在整个多股射流稳定电压区间内都表现出凹状的边缘。此外，电场强度的增加并未改变射流的破碎模式，这是由于较大的喷嘴尺寸以及体积流量，使射流破碎在应对电场强度变化时的稳定性增强。该稳定性在图 5 中体现为喷雾电流对外加电压的依赖较小，与 Hartman 等人的报道相符[26]。这将有利于在 PLGA 颗粒制备过程中调整收集距离以控制有机溶剂的蒸发，获得理想的颗粒形态，而不影响射流的破碎形态。

稳定多股射流模式下，各股射流在空间上是对称分布的，因此定义射流单锥与喷嘴的中心轴线之间的夹角为射流偏离角γ，用于表征多股射流偏离中心轴的程度。通过对不同的 PLGA 溶液在不同电场强度下的高速图像进行了测量，在图 8 中给出了射流偏离角γ随电压变化的曲线。可见在不同的射流破碎模式下，射流偏离角γ均随电场强度的增加而增大。Gan 等人认为，锥射流模式下的射流倾斜主要是因为局部电场强度过大引起的空气电离[32]。而相较于锥射流模式向斜锥射流模式的转变，稳定多股射流模式下，射流偏离角随电场强度改变的变化幅度较小。这可能是因为在稳定多股射流模式下，射流偏离角度主要受其他单股射流库仑斥力影响：电场强度的增加会加剧各股射流之间表面电荷所产生的库仑斥力，在其他 5 股射流斥力的合力下，单股射流逐渐远离喷嘴中轴。

2.5　无量纲体积流量对稳定多股射流单锥破碎形貌的影响

为描述流量对稳定多股射流单锥破碎的影响，引入参照体积流量$Q_0=\dfrac{\varepsilon_0\sigma}{\rho K}$[33]，并得到无量纲体积流量$Q_{\mathrm{m}}=\dfrac{Q}{\varepsilon_{\mathrm{r}}Q_0}=\dfrac{\rho QK}{\varepsilon_{\mathrm{r}}\varepsilon_0\sigma}$。图 9 给出了溶液 D 在 4 种不同无量纲体积流量下的稳定多股射流单锥破碎形

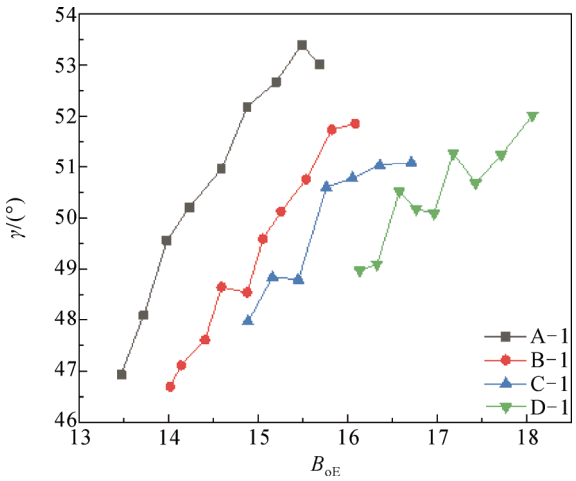


图 8 射流偏离角随不同的电邦德数变化曲线

Fig.8 Variation of jet deviation angle with electric bond number of different solutions

态，在图 9(a)中可见，无量纲体积流量较低时，编号 D−2 的多股射流破碎主要为鞭状模式，射流两侧几乎没有分枝射流出现。随着无量纲体积流量提升，如图 9(b)所示，射流的破碎转变为分枝射流模式，多股射流 D−1 的射流直径相较于 D−2 明显增大。类似的，多股射流 D−3 相较于 D−1 射流两端的分枝明显增多，且各分枝长度进一步提升，且在下游，射流变宽形成薄片状的区域。随着无量纲体积流量进一步提升，如图 9(d)所示，薄片状区域的面积增大。在多股射流 D−4 的无量纲体积流量下，稳定多股射流几乎已没有稳定电压区间，这表明此体积流量已达到或超过最大稳定极限。

无量纲体积流量对射流破碎模式以及径向扰动的影响可以用应力比与体积流量之间的尺度律给出解释[29]，即

$$R_{Es} \sim Q^{\alpha} \tag{8}$$

式中 α 为比例因子，取值介于 1/3~1/2 之间。式(8)表明，稳定多股射流模式下，无量纲体积流量的增加也会增大射流表面的法向电应力与表面张力之比，从而使射流的径向扰动增大，这与乙醇在锥射流模式下的演变规律相同[34]，图 10 给出的喷雾电流曲线也反映了这一变化。

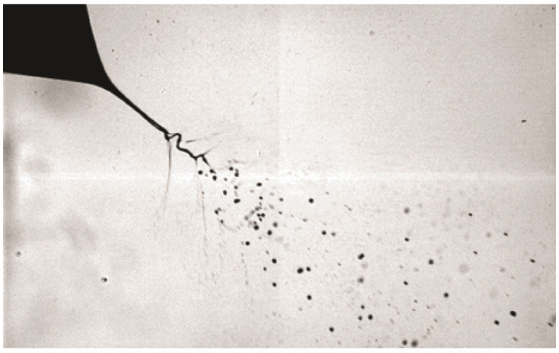
溶液 D 在表 3 中所设置的不同体积流量下，均满足 $\alpha_{\rho} >> \alpha_{\mu}^{1/4}, \alpha_{\rho}/(\varepsilon_{r}-1) >> 1$，这表明惯性力与静电引力主导射流的破碎[28]。根据式(5)，当仅存在体积流量变化时，射流直径可以表示为

$$d_{\text{jet}} \sim Q^{1/2} \tag{9}$$

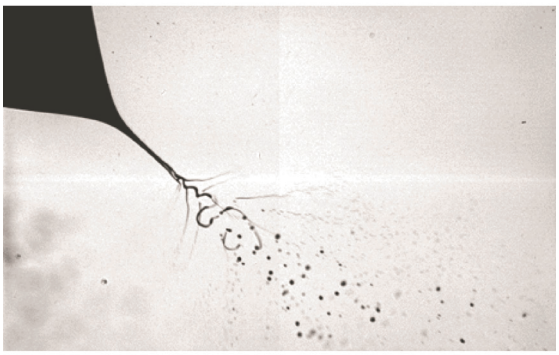
图 11 中给出了 4 个无量纲体积流量下的多股射流单锥的射流直径，可见，无量纲体积流量的增加会引起射流直径的上升，且对于各个无量纲体积流



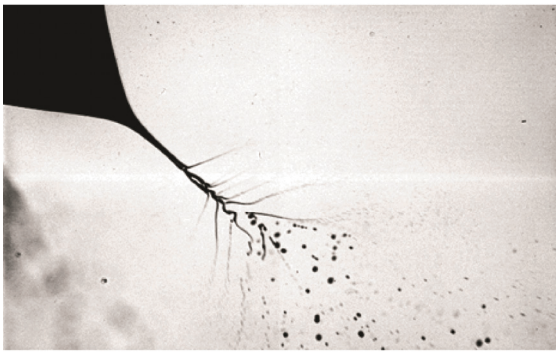
(a) 多股射流D−2



(b) 多股射流D−1



(c) 多股射流D−3



(d) 多股射流D−4

图 9 不同无量纲体积流量下的射流破碎形貌

Fig.9 Jet break-up morphology at different dimensionless flow rates

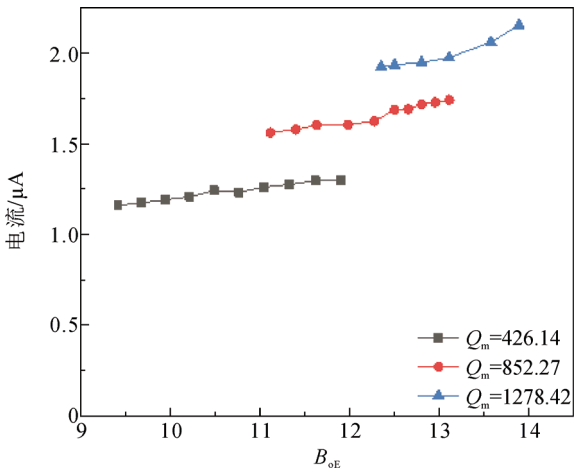


图 10　不同无量纲体积流量下喷雾电流曲线

Fig.10　Curve of current versus applied potential at different dimensionless flow rates

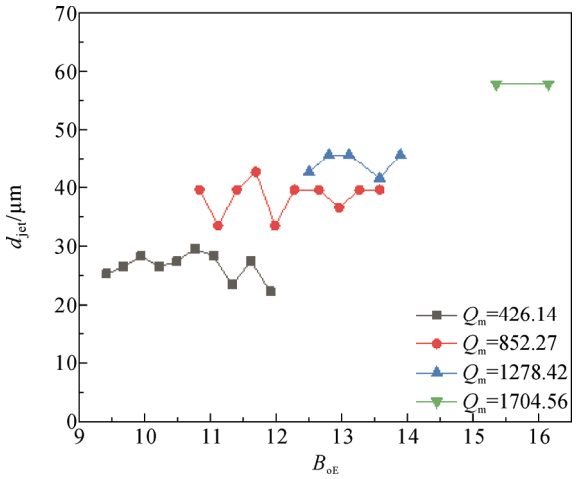


图 11　无量纲体积流量对射流单锥直径的影响

Fig.11　Influence of dimensionless flow rates on jet diameter

量下的稳定多股射流单锥，射流直径与无量纲体积流量之间的幂律关系非常接近式(9)中的尺度律，这暗示着稳定多股射流模式下单股射流随无量纲体积流量演变的机制与锥射流模式下相同。在此基础上，无量纲体积流量变化导致的不同的射流直径以及径向扰动强度会显著影响液滴的尺度以及粒径分布。另一方面，图 12 给出的射流破碎长度曲线表明，在稳定极限流量范围内，无量纲体积流量增大会引起射流的惯性力的增大，从而导致破碎长度增大。当无量纲体积流量由 Q_m=1278.42 增大到 Q_m=1704.56 后，射流的破碎长度略微缩小，这可能是由于雾化达到了溶液 D 在多股射流模式稳定的极限流量，从而使射流内部应力平衡发生了改变。

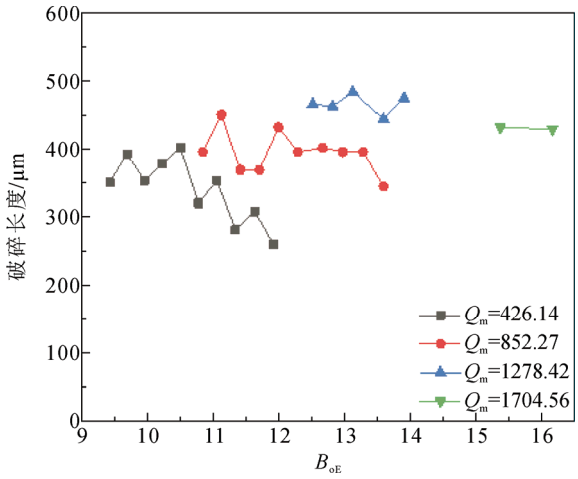


图 12　无量纲体积流量对射流单锥破碎长度的影响

Fig.12　Influence of dimensionless flow rates on jet break-up length

3　结论

1）荷电稳定多股射流模式下，增加 PLGA 溶液的电导率会增大射流表面电荷密度以及法向电应力与表面张力之比，这使射流的扭结不稳定性逐渐增长，并依次获得曲张、鞭状、分枝这 3 种破碎模式下的多股射流；而增加 PLGA 浓度会使液丝的破碎减弱，液丝长度随之增加。

2）荷电稳定多股射流模式下，电场强度增加会使电应力以及多股射流单锥之间库仑斥力增大。法向电应力的增大使射流单锥的液面向喷嘴尖端收缩，切向电应力的增大使射流单锥液面轮廓呈现为凹状，而多股射流单锥之间库仑斥力增大会使射流偏离角逐渐增大。由于较大的喷嘴尺寸及体积流量，稳定多股射流的破碎模式随电场强度增加而保持稳定。

3）荷电稳定多股射流模式下，无量纲体积流量的增大会增大射流的扭结不稳定性。此外，在分枝射流破碎模式下，随着无量纲体积流量的增大，射流直径增大，射流破碎长度先增大，后略微减小。

参考文献　References

[1] DANHIER F, ANSORENA E, SILVA J M, et al. PLGA-based nanoparticles: an overview of biomedical applications[J]. Journal of Controlled Release, 2012, 161(2): 505-522.

[2] NGUYEN D N, CLASEN C, VAN DEN MOOTER G. Pharmaceutical applications of electrospraying[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2016, 105(9): 2601-2620.

[3] MEHTA P, HAJ-AHMAD R, RASEKH M, et al. Pharmaceutical and biomaterial engineering via electrohydrodynamic atomization technologies[J]. Drug Discovery Today, 2017, 22(1): 157-165.

[4] BOHR A, YANG M S, BALDURSDÓTTIR S, et al. Particle formation and characteristics of Celecoxib-loaded poly(lactic-co-glycolic acid) microparticles prepared in different solvents using electrospraying[J]. Polymer, 2012, 53(15): 3220-3229.

[5] BOHR A, KRISTENSEN J, STRIDE E, et al. Preparation of micro-

spheres containing low solubility drug compound by electrohydrodynamic spraying[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2011, 412(1/2): 59-67.
[6] NATH S D, SON S, SADIASA A, et al. Preparation and characterization of PLGA microspheres by the electrospraying method for delivering simvastatin for bone regeneration[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2013, 443(1/2): 87-94.
[7] ARSHADY R. Microspheres and microcapsules, a survey of manufacturing techniques part II: coacervation[J]. Polymer Engineering and Science, 1990, 30(15): 905-914.
[8] OKUBO M, KONISHI Y, INOHARA T, et al. Production of hollow polymer particles by suspension polymerizations for divinylbenzene/toluene droplets dissolving styrene-methyl methacrylate copolymers[a)][J]. Macromolecular Symposia, 2001, 175(1): 321-328.
[9] ZHANG Y, GUAN Y, YANG S, et al. Fabrication of hollow capsules based on hydrogen bonding[J]. Advanced Materials, 2003, 15(10): 832-835.
[10] ROSTAMABADI H, FALSAFI S R, ROSTAMABADI M M, et al. Electrospraying as a novel process for the synthesis of particles/nanoparticles loaded with poorly water-soluble bioactive molecules[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2021, 290: 102384.
[11] 李 庆，吉晓晓，杜云鹏，等. 高压静电场雾化过程中荷电微射流体的研究[J]. 高电压技术，2019，45(2)：624-629.
LI Qing, JI Xiaoxiao, DU Yunpeng, et al. Study on charged micro jet fluid in process of high voltage electrostatic field atomization[J]. High voltage Engineering, 2019, 45(2): 624-629.
[12] 江旭丽，甘云华，江政纬，等. 乙醇–生物柴油液滴的荷电与破碎特性分析[J]. 高电压技术，2019，45(12)：4115-4121.
JIANG Xuli, GAN Yunhua, JIANG Zhengwei, et al. Analysis on charge and breakup characteristics of ethanol-biodiesel droplets[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(12): 4115-4121.
[13] ALMERÍA B, GOMEZ A. Electrospray synthesis of monodisperse polymer particles in a broad (60 nm~2 μm) diameter range: guiding principles and formulation recipes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 417: 121-130.
[14] MENG F Z, JIANG Y, SUN Z H, et al. Electrohydrodynamic liquid atomization of biodegradable polymer microparticles: effect of electrohydrodynamic liquid atomization variables on microparticles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(1): 526-534.
[15] MALIK S A, NG W H, BOWEN J, et al. Electrospray synthesis and properties of hierarchically structured PLGA TIPS microspheres for use as controlled release technologies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 467: 220-229.
[16] PARHIZKAR M, REARDON P J T, KNOWLES J C, et al. Performance of novel high throughput multi electrospray systems for forming of polymeric micro/nanoparticles[J]. Materials & Design, 2017, 126: 73-84.
[17] LÜTTGENS U, DÜLCKS T, RÖLLGEN F W. Field induced disintegration of glycerol solutions under vacuum and atmospheric pressure conditions studied by optical microscopy and mass spectrometry[J]. Surface Science, 1992, 266(1/3): 197-203.
[18] JAWOREK A, KRUPA A. Forms of the multijet mode of electrohydrodynamic spraying[J]. Journal of Aerosol Science, 1996, 27(7): 979-986.
[19] NOYMER P D, GAREL M. Stability and atomization characteristics of electrohydrodynamic jets in the cone-jet and multi-jet modes[J]. Journal of Aerosol Science, 2000, 31(10): 1165-1172.
[20] KIM K, RYU C K. Generation of charged liquid cluster beam of liquid-mix precursors and application to nanostructured materials[J]. Nanostructured Materials, 1994, 4(5): 597-602.
[21] DUBY M H, DENG W W, KIM K, et al. Stabilization of monodisperse electrosprays in the multi-jet mode via electric field enhancement[J]. Journal of Aerosol Science, 2006, 37(3): 306-322.
[22] 霍元平，马登辉，张 聪，等. 基于新型电场增强结构的荷电多股射流稳定雾化[J]. 高电压技术，2022，48(5)：1762-1770.
HUO Yuanping, MA Denghui, ZHANG Cong, et al. Stable atomization of charged multi-jet based on new electric field enhancement structure[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(5): 1762-1770.
[23] ALMERÍA B, DEMG W W, FAHMY T M, et al. Controlling the morphology of electrospray-generated PLGA microparticles for drug delivery[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343(1): 125-133.
[24] BENJUMEA P, AGUDELO J, AGUDELO A. Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends[J]. Fuel, 2008, 87(10/11): 2069-2075.
[25] 霍元平，张 聪，刘海龙，等. 电场作用下乙醇的稳定多股射流现象[J]. 科学通报，2020，65(11)：1046-1054.
HUO Yuanping, ZHANG Cong, LIU Hailong, et al. Stable multi-jet behavior of ethanol under an electric field[J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(11): 1046-1054.
[26] HARTMAN R P A, BRUNNER D J, CAMELOT D M A, et al. Jet break-up in electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode[J]. Journal of Aerosol Science, 2000, 31(1): 65-95.
[27] SCHOLTEN E, DHAMANKAR H, BROMBERG L, et al. Electrospray as a tool for drug micro- and nanoparticle patterning[J]. Langmuir, 2011, 27(11): 6683-6688.
[28] GAÑÁN-CALVO A M. On the general scaling theory for electrospraying[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2004, 507: 203-212a.
[29] YANG W, DUAN H, LI C, et al. Crossover of varicose and whipping instabilities in electrified microjets[J]. Physical Review Letters, 2014, 112(5): 054501.
[30] COELHO R, DEBEAU J. Properties of the tip-plane configuration[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1971, 4(9): 1266-1280.
[31] WANG Z T, WANG Q S, LI B, et al. An experimental investigation on cone-jet mode in electrohydrodynamic (EHD) atomization[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2020, 114: 110054.
[32] GAN Y H, LUO Z B, CHENG Y P, et al. The electro-spraying characteristics of ethanol for application in a small-scale combustor under combined electric field[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 87: 595-604.
[33] GAÑÁN-CALVO A M. The surface charge in electrospraying: its nature and its universal scaling laws[J]. Journal of Aerosol Science, 1999, 30(7): 863-872.
[34] RAJABI A, JAVADI E, PEJMAN S R, et al. Experimental characterization of an extended electrohydrodynamic cone-jet with a hemispherical nozzle[J]. Physics of Fluids, 2018, 30(11): 114108.



霍元平(通信作者)
1987—，男，博士，副教授
主要从事荷电两相及多相流动力学、荷电多相流传热传质和荷电微射流技术的多领域应用方面的研究工作
E-mail: huoyuanping@ujs.edu.cn

HUO Yuanping
Ph.D.
Associate professor
Corresponding author



李 尤
1998—，男，硕士
主要从事荷电微射流雾化技术的方面的研究工作
E-mail: 510574404@qq.com

LI You



王军锋
1975—，男，博士，教授，博导
主要从事荷电多相流理论及应用、多相流热物理学、现代流动测量技术和计算流动与传热等方面的研究工作
E-mail: wangjunfeng@ujs.edu.cn

WANG Junfeng
Ph.D., Professor

收稿日期 2022-05-05 在线出版日期 2022-08-05 编辑 曾文君