

УДК 542.8

АВТОКОЛЕБАНИЯ ПРИ СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ КОЛЛОИДНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ: РЕАЛЬНОСТЬ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ

© 2019 г. И. Ю. Скворцов¹, А. Я. Малкин¹, *, В. Г. Куличихин¹

¹Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
Россия 119991 Москва, Ленинский проспект, 29

*e-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 06.09.2018 г.

После доработки 23.10.2018 г.

Принята к публикации 26.10.2018 г.

Изучение поведения различных коллоидных и полимерных жидкостей при сдвиговых деформациях методом ротационной реометрии показало возможность возникновения колебаний трех типов. Первый тип колебаний обусловлен влиянием управляющих или измерительных систем прибора и наблюдается в диапазоне напряжений 0.01–0.1 Па, хотя упругость жидкости может существенно повысить этот порог. Колебания такого типа возникают при всех режимах измерений, но вносят значительный вклад только при измерениях реологических свойств низковязких жидкостей или вязкоупругих систем вблизи предела текучести. Эти инструментальные колебания являются артефактом, не связанным со свойствами исследуемого объекта. Колебания второго типа обусловлены эффектом скольжения–прилипания при контакте твердой рабочей поверхности прибора с поверхностью исследуемого вязкоупругого материала. Такие колебания наблюдаются при относительно высоких скоростях сдвига при движении различных материалов, которые могут образовывать твердообразные структуры, в частности, колебания такого типа особенно важны в случае гелей. Колебания третьего типа обусловлены объемными эффектами и отражают структурные бифуркации при достаточно высоких значениях напряжения сдвига (существенно выше возможных экспериментальных ошибок). Такие колебания отражают периодическое формирование/разрушение структуры в многокомпонентных системах, таких, например, как концентрированные суспензии. Амплитуда этих колебаний зависит от упругих свойств исследуемых систем. Возможно также “наложение” различных причин, вызывающих наблюдаемые колебания при испытаниях многокомпонентных систем.

DOI: 10.1134/S0023291219020150

ВВЕДЕНИЕ

Появление автоколебаний в сдвиговом течении полимерных и коллоидных систем — хорошо известное и неоднократно описанное в литературе явление. Однако они могут быть вызваны различными причинами и механизмами. Список работ, посвященных колебаниям различного вида при деформации, включает сотни работ. Поэтому целесообразно остановиться только на обсуждении основных описанных ситуаций, когда наблюдаемые автоколебания объясняются разумными физическими механизмами.

В 1960-х гг. внимание привлекало периодическое изменение характера истечения полимерных расплавов на выходе из капилляра при высоких давлениях [1–3]. Это явление обсуждалось на основе предположения, что расплав полимера под давлением при нахождении в рабочей камере капиллярного вискозиметра сохраняет некоторое

количество объемной упругой энергии, которая периодически выделяется при спаде давления, когда поток проходит через капилляр [4–6]. Это приводит к автоколебаниям на выходе, низкой скорости истечения на стадии сжатия расплава в камере прибора и высокой скорости течения, когда эта энергия релаксирует [7]. Предположительно, обе стадии процесса соответствуют реальному сдвиговому течению с различными профилями скорости сдвига. Однако вполне вероятно и то, что наблюдаемое явление обусловлено проявлением эффекта периодического скольжения/прилипания. Тогда при низкой скорости реально происходит сдвиговое течение, а быстрое движение при выплеске упругой энергии обусловлено отлипанием полимера от стенки капилляра и проскальзыванием полимера по стенке.

Существует множество объяснений эффекта пристенного скольжения жидкости [8]. Так, скольжение может быть связано с вынужденным

переходом в высокоэластическое состояние при высокой скорости деформации с последующей релаксацией [9]. Эффект скольжения—прилипания объяснялся также в рамках молекулярной модели, основанной на представлении о периодическом образовании и разрушении зацеплений между цепями, адсорбированными на стенке, и присутствующими в объеме [10]. Для объяснения обсуждаемого эффекта привлекались представления неравновесной молекулярной динамики [11]. При этом обращалось внимание на то, что периодическое возникновение и разрушение связей между полимером и стенкой капилляра подобно движению скребка по поверхности резины [12]. Колебания этого типа наблюдались, например, в [13]. Такое явление часто коррелирует с петлей гистерезиса на кривых течения в диапазоне наблюдаемых колебаний.

Периодические колебания в капиллярных потоках полимерных жидкостей также могут быть связаны с особенностью граничных условий на выходе из капилляра, приводящих к возникновению больших растягивающих напряжений на кромке выхода из канала в точке сингулярности потока [14]. Проблема капиллярной неустойчивости при течении полимерных жидкостей рассматривалась в обзорах [15, 16].

Другой тип периодических колебаний связан с фазовыми и структурными переходами, вызванными деформацией. Это, в частности, — периодическая кристаллизация при одноосном растяжении [17], периодические колебания при сдвиге в коллоидных системах [18–21] и, возможно, периодические переходы, обусловленные вытягиванием и релаксацией цепей [22].

Интересным и частым случаем периодических колебаний является образование структуры в концентрированных суспензиях и эмульсиях с переходами между различными возможными сосуществующими структурными формами, обусловленными различиями в упаковке частиц дисперсной фазы [19, 23–27]. Эти колебания могут отражать бифуркации, обусловленные различными причинами. Это могут быть, в частности, гигантские флуктуации концентрации [25], периодические фазовые переходы (см., например, [18, 21]), включая инверсию фаз. Явления такого рода происходят в разных критических условиях — вблизи предела текучести, при образовании полос сдвига, при механическом стекловании, приводящем к образованию пробок при повышенных напряжениях и макроскопическому перемещению локальных объемов материала [8, 28]. Амплитуда колебаний и абсолютные напряжения в этом случае должны лежать в иных диапазонах значений по сравнению с типами колебаний, рассмотренными выше.

Важную роль играют источники колебаний, связанные с взаимодействием между деформируемым образцом, датчиком напряжений и системой обратной связи между приводом и измерительным устройством в используемом приборе, характеризуемым собственными постоянной времени и жесткостью. Это — давняя проблема, обсуждавшаяся еще в [29], где было показано, что такое взаимодействие может приводить либо к затухающим колебаниям, либо к монотонному приближению к величине устойчивого напряжения. Этот аспект проблемы напрямую связан с использованным разработчиком прибора программным обеспечением и поэтому часто остается “за кадром”, хотя он может быть существенным и вызывать инструментальные ошибки. Источником таких ошибок могут быть инерционные эффекты, что особенно важно при частотных измерениях динамического модуля [30]. При этом определенный вклад может вносить присоединенная масса исследуемого образца [31]. Хотя общая теория корректной обработки исходных экспериментальных данных известна [32], итоговые аналитические выражения получаются довольно сложными и не всегда удобными для практического применения. Поэтому опасность здесь состоит в том, что не всегда ясно, учитывались ли инерционные эффекты в закрытом от контроля пользователя методе расчета модуля упругости в использованном производителем приборе программном обеспечении, и приходится “на веру” принимать выдаваемые компьютером результаты измерений.

В данной статье мы рассмотрим различные механизмы возникновения автоколебаний при реологических измерениях. При этом значимость колебаний, обусловленных аппаратными причинами, будет сопоставлена с другими причинами возникновения периодических колебаний при измерении реологических свойств жидкостей в ротационных реометрах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Был выбран следующий, приведенный ниже, набор образцов с принципиально различающимися реологическими свойствами для изучения их поведения в различных областях сдвиговых напряжений.

1. Ньютоновские жидкости: низковязкий низкомолекулярный полидиметилсилоксан (ПМС5) с $M_w = 5$ кг/моль и низковязкий глицерин.
2. Вязкоупругая жидкость: низковязкий полиизобутилен (ПИБ) с $M_w = 10$ кг/моль.
3. Суспензия диоксида кремния (средний размер частиц 40 нм, площадь поверхности, определенная методом БЭТ, 50 м²/г) в высоковязком по-

лидиметилсилоксане с концентрацией 20%, проявляющая тиксотропное поведение.

4. Гидрогели агар-агара 900 (Surya Indoalga, Индонезия) с концентрацией 0.05, 0.14, 0.28, 0.5 и 3%. Агар-агар представляет собой смесь двух полисахаридов – агарозы и агаропектина. Для проведения реологических экспериментов образец геля агар-агара помещали в зазор между вращающейся и неподвижной поверхностями реометра, нагретого до 98°C, где гель плавился. Затем температуру снижали до 5°C и выдерживали образец при этой температуре в течение 20 мин, до образования геля. Далее образец нагревали до температуры окружающей среды, соответствующей температуре эксперимента.

Для реологических измерений использовали два ротационных прибора.

1. Ротационный реометр Physica MCR 301 (Anton Paar) с двумя рабочими узлами разной геометрической формы: коаксиальными цилиндрами с диаметром внутреннего цилиндра 10 мм и зазором 0.42 мм (далее обозначены как MCR-CC10) и парой конус–плоскость с диаметром 20 мм и углом между образующей конуса и плоскостью 2° (далее обозначена как MCR-20/2). Также эксперименты выполняли, используя как гладкие рабочие поверхности, так и шероховатые поверхности в паре плоскость–плоскость (диаметром 25 мм). В последнем случае на обе поверхности была приклеена наждачная бумага с размером зерна 14–20 мкм (в соответствии с ISO-6344).

2. Ротационный реометр RheoStress 600 (Haake) (обозначен как RS-60/1) с рабочим узлом конус–плоскость диаметром 60 мм и углом между конусом и плоскостью 1°. Эксперименты проводили, измеряя изменение напряжения сдвига во времени при заданной скорости вращения.

Деформирование осуществляли в режиме ступенчато задаваемой скорости вращения в диапазоне скоростей сдвига 0.01–100 с⁻¹.

Продолжительность деформирования для разных групп экспериментальных образцов варьировали в зависимости от задаваемой скорости сдвига. Были выбраны следующие интервалы продолжительности деформирования при сдвиге: 10 с для скорости сдвига 0.01 и 0.1 с⁻¹ и 1 с для скорости сдвига от 1 до 100 с⁻¹. Предварительные эксперименты показали, что изменение длительности деформирования при заданной скорости сдвига в диапазоне 0.2–10 с не влияет на результаты измерений.

Эксперименты проводили при температуре 22 ± 2°C для всех образцов за исключением ПИБ, который исследовали при 60, 80, 100, 120 и 140°C.

Особое внимание было уделено устранению пульсаций при вращении поверхностей рабочих

узлов, вызванных возможной неточной юстировкой при установке прибора. Как показано на рис. 1, контроль соосности вращающейся и стационарной поверхностей в рабочей паре проводили с помощью механического микрометра с ценой деления 1 мкм. Используя два положения микрометра, контролировали оба возможных направления (тангенциальное и нормальное) колебаний поверхности. Точка, в которой головка микрометра касалась вращающейся поверхности, была смочена водой для лучшего скольжения, а нейтральное (нулевое) положение указателя микрометра было расположено в середине шкалы. Затем равномерно вращали движущуюся поверхность и определяли, возникают ли при этом отклонения стрелки микрометра. Во всех случаях не наблюдали отклонений от нулевой точки в обоих направлениях, так что соосность измерительных поверхностей соблюдалась с отклонениями не выше ±0.5 мкм. Таким образом, мы можем пренебречь этим фактором при дальнейшем обсуждении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ньютоновские жидкости

Низкомолекулярный полидиметилсилоксан. ПМС5 является низковязкой неупругой жидкостью. Результаты измерений напряжения сдвига для ПМС5, полученные с использованием рабочей схемы RS-60/1 при различных скоростях сдвига, показаны на рис. 2.

На первый взгляд, корректное измерение напряжения сдвига может быть выполнено, начиная со скорости сдвига 1 с⁻¹. Колебания напряжения при скорости сдвига 0.1 с⁻¹ регулярны, и их амплитуда не существенна, т.е. можно рассчитать среднее значение напряжения по нескольким периодам. Однако при скорости сдвига 0.01 с⁻¹ эволюция напряжения во времени носит нерегулярный характер. Поэтому целесообразно более детально проанализировать изменения напряжений при растяжении шкалы напряжений, как это показано на рис. 3, причем также интересно рассмотреть с этой точки зрения и возможные колебания напряжения во времени при более высоких скоростях сдвига. Видно, что нерегулярные колебания в виде шума могут быть обнаружены для всех скоростей сдвига, но наиболее сильны при самой низкой скорости. Шум был отфильтрован путем оценки ошибок методом наименьших квадратов [33]. Серые линии на рис. 3 показывают среднее значение сигнала для каждой кривой.

Зависимости напряжения от времени, полученные в результате повторных экспериментов при заданной скорости сдвига, демонстрируют хорошую воспроизводимость эксперименталь-



Рис. 1. Схема экспериментальной установки, демонстрирующая отсутствие пульсаций при вращении привода измерительного устройства.

ных данных по частоте и амплитуде колебаний (рис. 4).

Итоговые результаты этой серии экспериментов были усреднены для трех-пяти периодов колебаний и показаны в табл. 1. Их анализ позволяют сделать следующие выводы:

– период колебаний обратно пропорционален скорости сдвига,

– амплитуда колебаний практически постоянна и не превышает 0.02 Па, что говорит об инструментальной причине их возникновения,

– измерения при низких скоростях сдвига, при которых среднее напряжение сдвига не превышает 0.1 Па, приводят к недопустимым ошибкам и не могут использоваться для получения значимых результатов, включая определение значений вязкости,

– отклонения от среднего напряжения сдвига резко возрастают с уменьшением скорости сдвига; при этом следует принять, что для приблизительной оценки среднего результата они не должны превышать 5% (а для более точной оценки – 1%),

– колебания при напряжениях сдвига, превышающих 0.1 Па, следует рассматривать как инструментальные шумы, которые определяют нижний предел достоверных результатов.

Значения вязкости исследуемого образца ПМС5, равные 0.10 ± 0.01 Па с, полученные при высоких скоростях сдвига (>1 с⁻¹), хорошо согласуются как с результатами измерений с использованием других реологических инструментов, так и с литературными данными.

Обсуждавшиеся выше результаты демонстрируют необходимость правильного выбора минимальной скорости сдвига при измерении вязкости жидкостей с низкой вязкостью. На рис. 2 были показаны результаты измерения вязкости при разных значениях скорости сдвига. Две нижние кривые отражают описанные выше инструментальные причины колебаний, а использование более высоких скоростей сдвига позволяет полу-

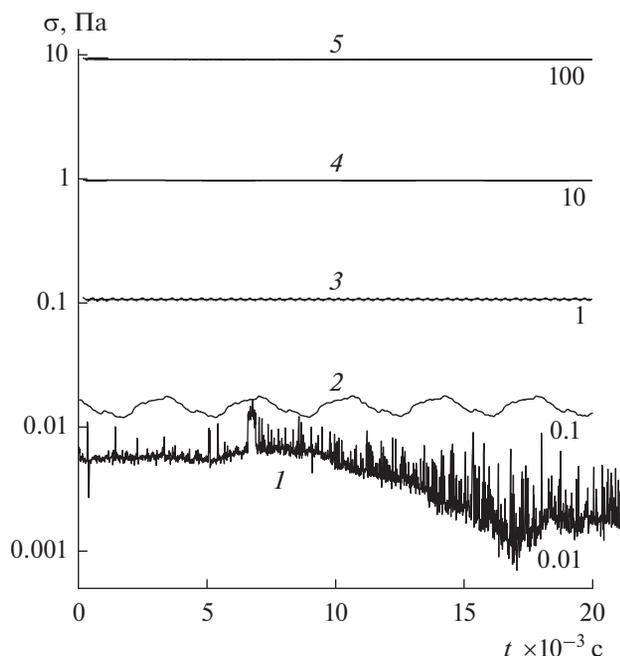


Рис. 2. Результаты измерения напряжения сдвига ПМС5 при значениях скорости сдвига 0.01 (1), 0.1 (2), 1 (3), 10 (4) и 100 с⁻¹ (5).

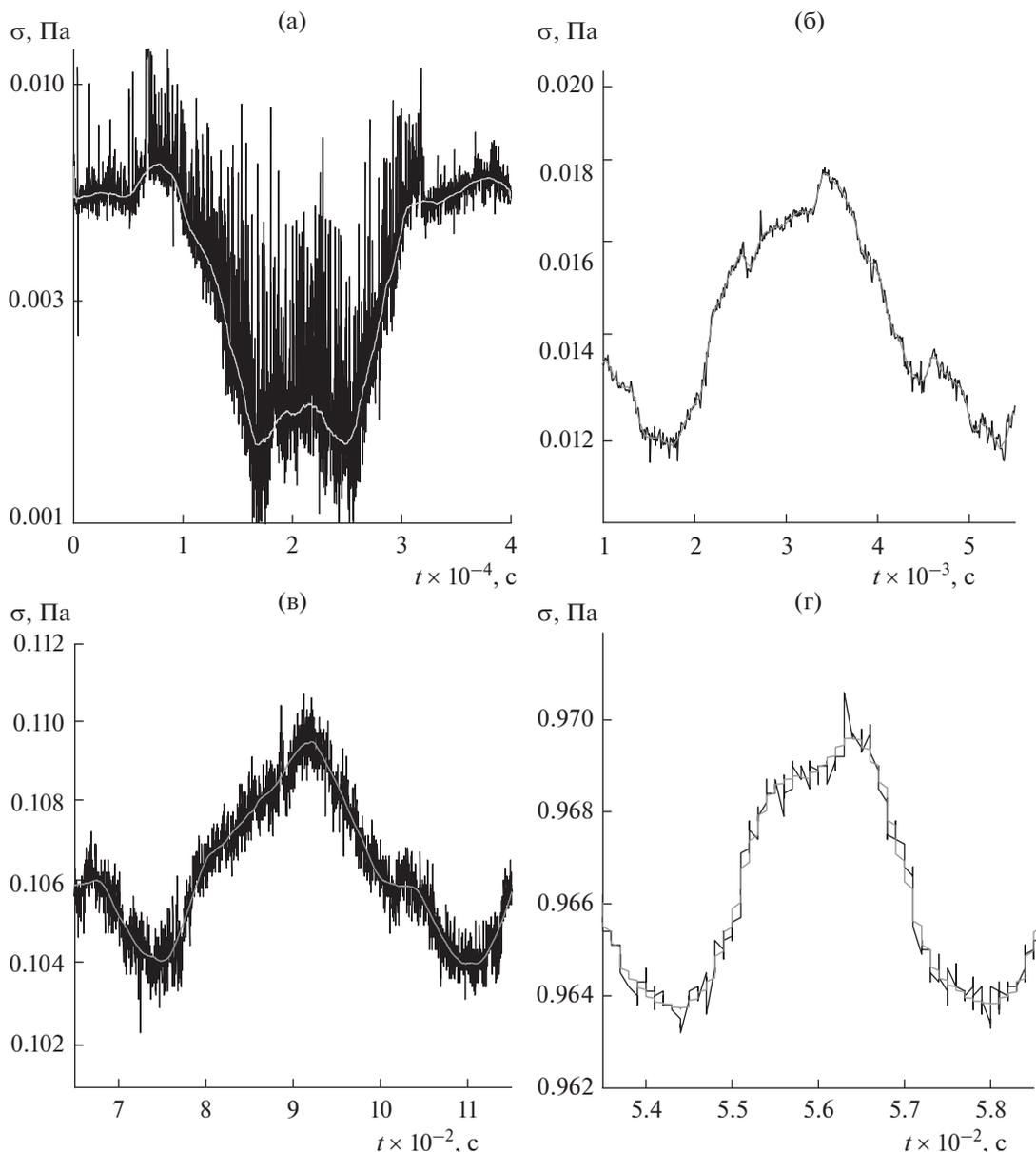


Рис. 3. Изменения напряжения во времени в экспериментах с ПМС5 при значениях скорости сдвига 0.01 (а), 0.1 (б), 1 (в) и 10 с^{-1} (г).

чить надежные результаты без значительных видимых колебаний, что подтверждает ньютоновский характер течения. Действительно, при достаточно высокой скорости сдвига экспериментальные результаты становятся нечувствительными к аппаратным шумам.

Сравним экспериментальные данные, полученные с помощью двух разных реометров: RS 60/1 и AP 20/2. На рис. 5 показано, что наблюдаемые колебания очень похожи, хотя их частота может быть разной.

Значения вязкости, полученные при измерениях на обоих приборах, одинаковы (рассчитаны

из среднего напряжения) и лежат в пределах погрешности эксперимента. Это означает, что уровень инструментального шума в обоих приборах практически один и тот же.

Следует также заметить, что в описанных выше экспериментах не наблюдали никаких эффектов, связанных с поверхностным натяжением, влияющим на измерения с малым крутящим моментом. Это отличается от точки зрения, высказанной в [34], согласно которой расхождение полученных результатов измерений объяснялось изменениями поверхности образца при вариации от его размера.

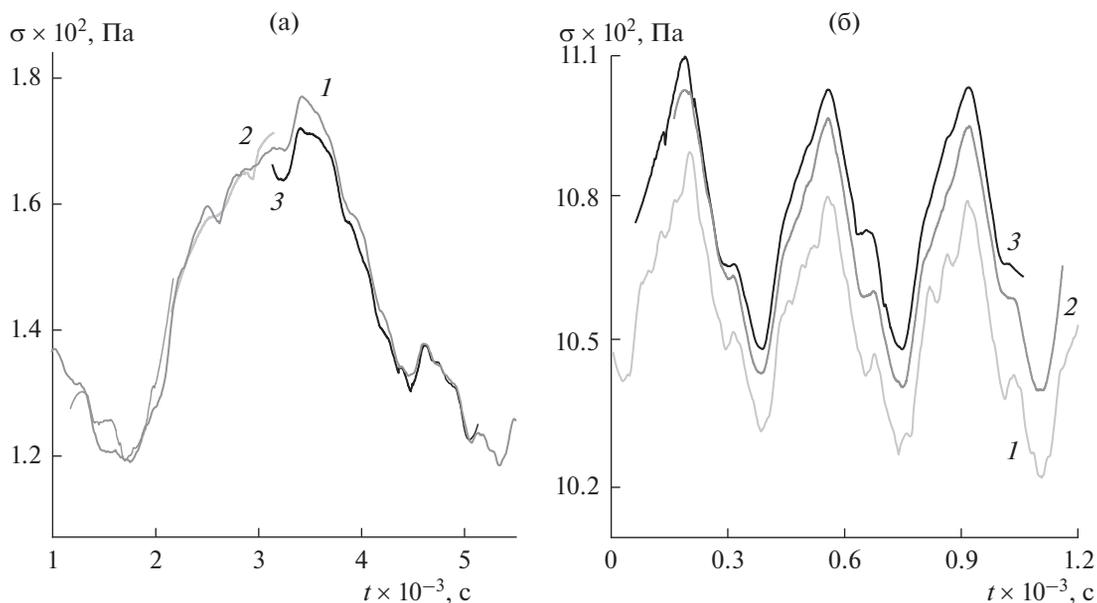


Рис. 4. Воспроизводимость зависимостей напряжения от времени для ПМС5 при скорости сдвига 0.1 (а) и 1 с⁻¹ (б) в трех последовательных экспериментах (кривые 1–3).

Глицерин. В экспериментах с глицерином зависимость напряжений от времени демонстрирует более сложную картину, хотя также были обнаружены и колебания напряжения (рис. 6). Для оценки полученных результатов следует обсудить два экспериментальных наблюдения.

Во-первых, как и в случае с ПМС5, период колебаний напряжения обратно пропорционален скорости сдвига (191, 18.5 и 1.8 с для значений скорости сдвига 1, 10 и 100 с⁻¹ соответственно), хотя амплитуда колебаний при высоких скоростях сдвига (10 и 100 с⁻¹) была намного больше (0.1–0.2 Па), чем в предыдущем случае (не более 0.02 Па). Напряжения, наблюдаемые при более низкой скорости сдвига (0.1 с⁻¹), слишком малы, чтобы их можно было считать надежно регистрируемыми.

Во-вторых, эффективная вязкость (средние значения при колебаниях напряжения, показан-

ные серой линией на рис. 6а) монотонно уменьшается со временем. Хорошо известно, что вязкость глицерина сильно чувствительна к содержанию воды, абсорбируемой им из воздуха в ходе эксперимента. Согласно полученным результатам, начальное значение измеренной вязкости глицерина близко к известным литературным данным (приблизительно 8–9 Па с). Согласно [35], вязкость чистого глицерина составляет 10.0 Па с при 20°C и 8.0 Па с при 30°C), что согласуется с полученными нами результатами. В то же время даже небольшое содержание воды может значительно изменять вязкость и даже вызвать неньютоновское поведение образующегося раствора, так что наблюдаемое падение вязкости можно объяснить поглощением влаги из воздуха.

Таким образом, глицерин следует считать ньютоновской неупругой жидкостью. Наблюдаемые колебания, как и в предыдущем случае, воз-

Таблица 1. Параметры колебаний, полученные для образца ПМС5 при пяти значениях скорости сдвига на реометре RS-60/1

Скорость сдвига, с ⁻¹	0.01	0.1	1	10	100
Период колебаний, с	14990	1796	178	18.1	1.8
Амплитуда колебаний, Па	0.005	0.006	0.005	0.006	0.019
Среднее напряжение, Па	0.005	0.015	0.11	0.97	9.2
Отклонение от среднего значения напряжения, %	103	38.3	4.9	0.67	0.21
Вязкость, Па с	Достоверно не определяется	0.15 ± 0.04	0.11	0.10	0.10

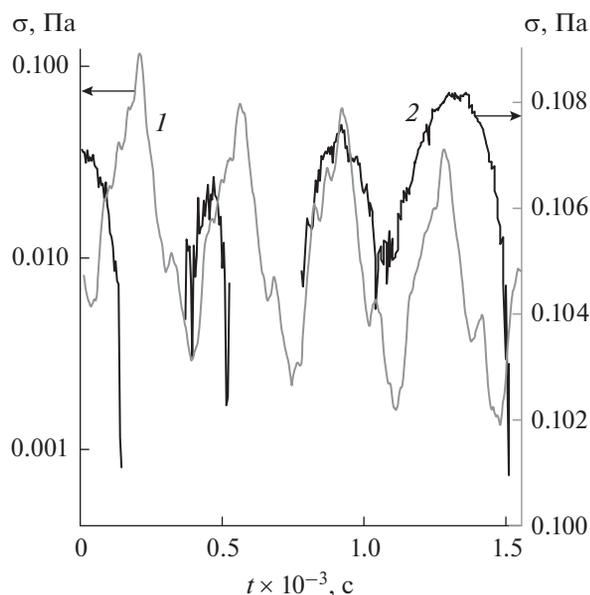


Рис. 5. Сравнение колебаний напряжений, наблюдаемых при использовании двух разных реометров в экспериментах с ПМС5: 1 – RS 60/1 (скорость сдвига 1 с^{-1}), 2 – AR 20/2 (0.1 с^{-1}).

никают по инструментальным причинам. Их вклад в измеряемые напряжения особенно заметен при низких скоростях сдвига.

Вязкоупругие жидкости

Поведение ПИБ при разных значениях температуры ожидаемо демонстрирует влияние вязкости и вязкоупругости среды на природу эволюции напряжения во времени. Обсуждаемые ниже экс-

периментальные данные были получены с использованием реометра MCR-20/2 при скорости сдвига 0.1 с^{-1} , а варьируемым параметром, от которого зависят результаты измерений, являлась температура. Результаты измерений представлены на рис. 7. В зависимости от температуры измеренное напряжение сдвига лежит в диапазоне от 0.2 до 11 Па. Как и ранее, средние значения напряжений показаны на рис. 7 серыми линиями.

Основные экспериментальные результаты кратко обобщены в табл. 2.

Полученные результаты в целом аналогичны описанным выше для ньютоновских жидкостей. Однако упругость среды вносит некоторые особенности. Во-первых, частота колебаний постоянна, но она оказалась на порядок выше, чем наблюдаемая для неупругого ПМС5 с сопоставимой вязкостью. Таким образом, наличие у жидкости упругости, несомненно, усиливает колебания напряжений. Во-вторых, амплитуда колебаний практически постоянна и также значительно, в 10–30 раз, превышает наблюдаемую для ПМС5 (эксперимент проведен на реометре RS-60/1).

Все это серьезно ограничивает нижний предел надежного измерения значений напряжений. Например, вязкость при 140°C может быть оценена с доверительным интервалом не меньше 5%, причем оказалось невозможным получить достоверные значения вязкости при значениях напряжения сдвига, меньших 1.5 Па. Видно, что этот предел значительно выше, чем для неупругих жидкостей, т.е. упругость жидкости резко ограничивает возможности оценки ее реологических свойств при низких напряжениях.

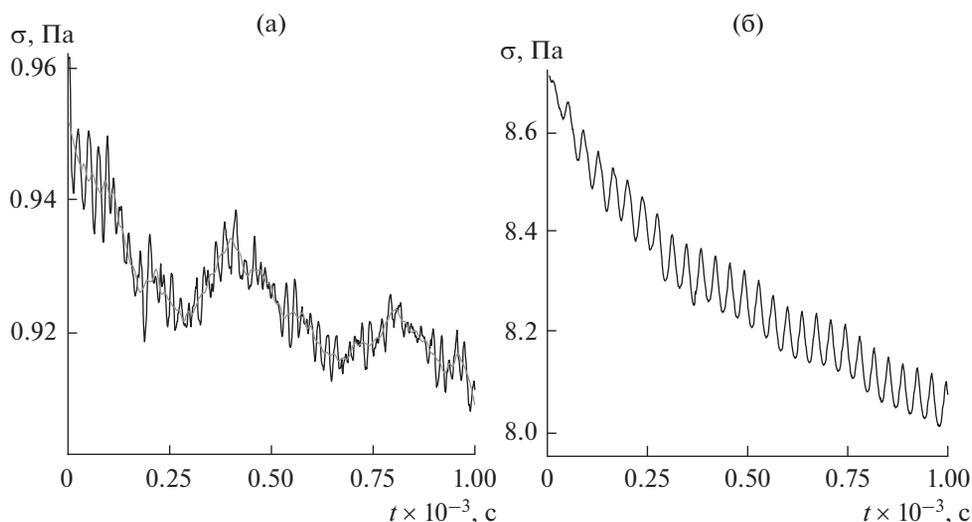


Рис. 6. Эволюция напряжения во времени в экспериментах с глицерином с использованием прибора RS-60/1 при скорости сдвига 1 (а) и 10 с^{-1} (б).

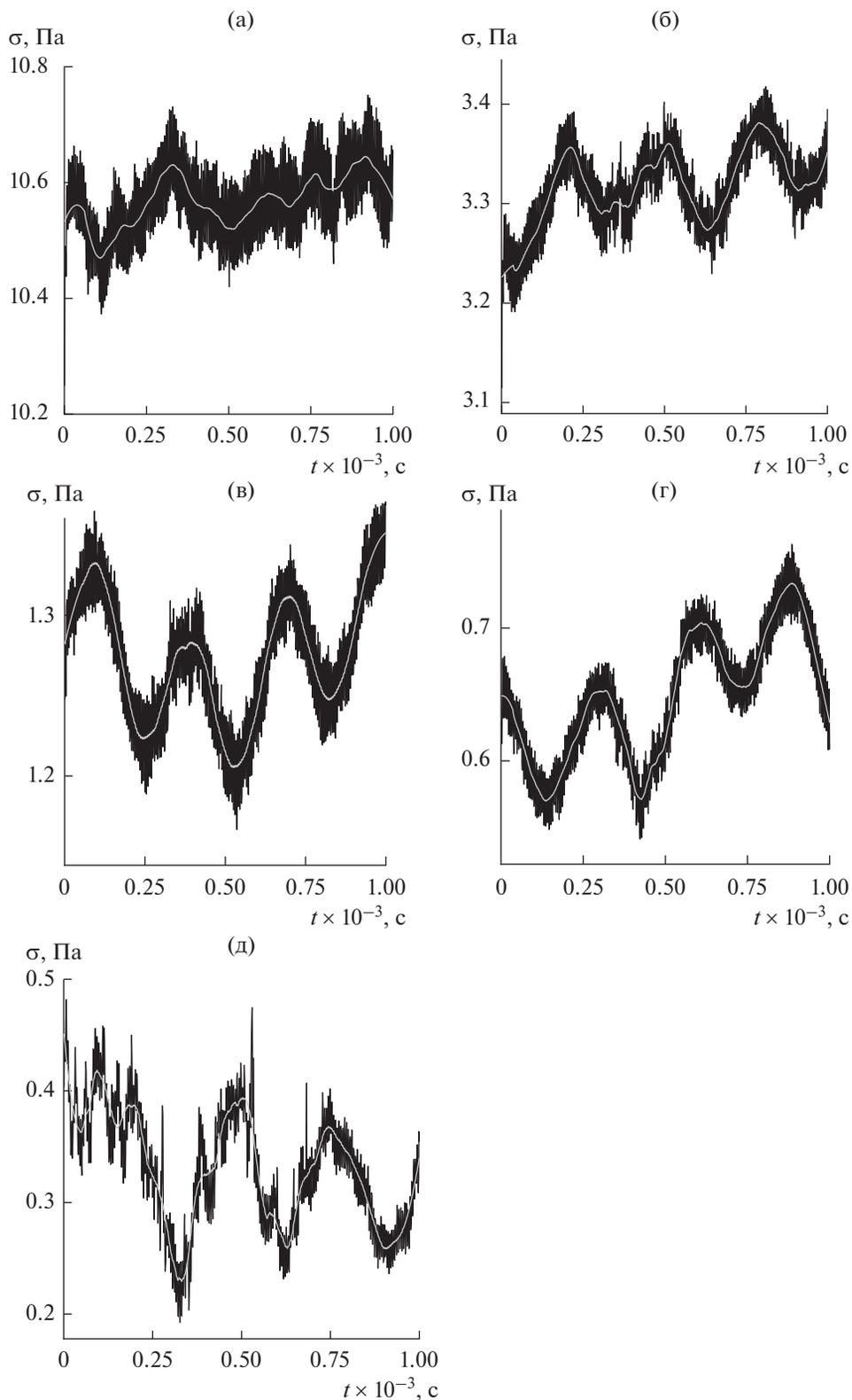


Рис. 7. Зависимости напряжения от времени, полученные для ПИБ на реометре MCR-20/2 при скорости сдвига 0.1 c^{-1} и температуре 60 (1), 80 (2), 100 (3), 120 (4) и 140°C (5).

Таблица 2. Экспериментальные данные, полученные с использованием ПИБ

Температура, °С	60	80	100	120	140
Период колебаний, с	197	144	151	140	146
Амплитуда колебаний, Па	0.16	0.09	0.12	0.09	0.14
Среднее напряжение сдвига, Па	10.5	3.3	1.3	0.65	0.33
Отклонения от среднего значения напряжения, %	0.1	0.3	0.9	1.4	46
Вязкость, Па с	105	33	13	6.5	3.3

*Многокомпонентные жидкости
(гелеобразные среды и суспензии)*

Гидрогели агар-агара. Водные растворы агар-агара являются типичными средами, в которых возможно гелеобразование. Реологическое поведение системы агар-агар/вода определяется температурой и концентрацией агар-агара. Агар-агар растворим в горячей воде. При комнатной температуре композиции с низкой концентрацией агар-агара представляют собой вязкопластичные среды с низким пределом текучести. Системы с высокими концентрациями агар-агара при тех же значениях температуры являются истинными нелетучими гелями. Концентрация, при которой течение все еще возможно выше предела текучести σ_Y , зависит от интенсивности межмолекулярных взаимодействий (главным образом, — числа водородных связей). Если сетка достаточно плотная, ее прочность σ^* оказывается ниже σ_Y , система становится твердopodobной, и разрушение образца происходит при критическом напряжении σ^* , меньшем σ_Y .

Концентрационная зависимость этих напряжений показана на рис. 8, и равенство σ_Y и σ^* , и соответствующий переход от вязкопластичной среды к гелю имеет место при концентрации, равной примерно 0.28%. Таким образом, лишь первая точка на рис. 8 отвечает пределу текучести, а остальные — прочности геля σ^* .

Три образца (содержащие 0.05, 0.14 и 0.28% агар-агара) представляют собой вязкопластичные разбавленные растворы, и, хотя область ниже предела текучести существует для этих концентраций, величина σ_Y оказывается слишком малой, чтобы ее можно было надежно измерить. При напряжениях, превышающих этот предел, образцы становятся низковязкими жидкостями, значения вязкости которых лишь несколько выше, чем вязкость воды.

Для целей этого исследования наиболее интересными являются гели агар-агара с концентрацией 0.5 и 3%, представляющие собой твердopodobные системы.

Вращение движущейся поверхности реометра создает исключительно поверхностное трение, и заданная скорость вращения рабочей поверхности приводит только к поверхностному скольжению, не связанному с объемными реологическими свойствами вещества. Поэтому измеряемые напряжения отражают лишь условия вязкоупругого трения твердой поверхности с поверхностным слоем исследуемого образца.

Экспериментальные результаты, полученные для гелей агар-агара с концентрацией 0.5 и 3%,

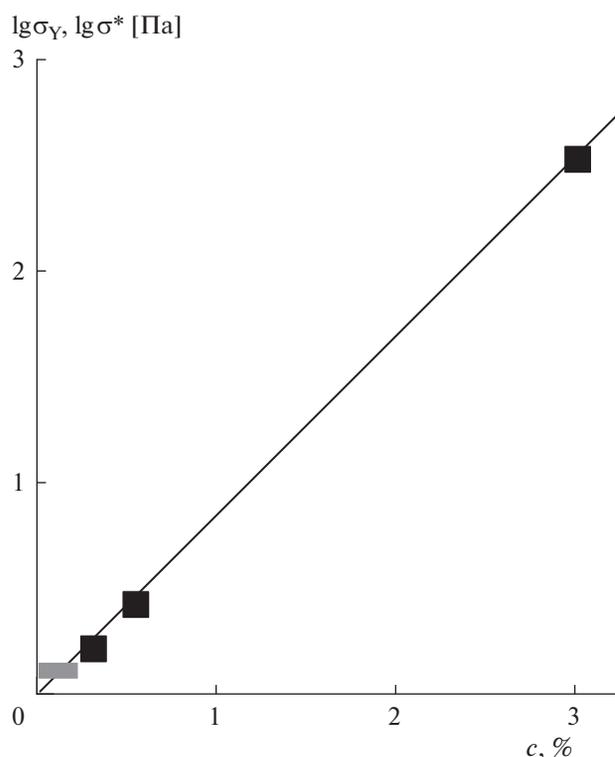


Рис. 8. Концентрационные зависимости предела текучести (серые квадраты) и прочности (черные квадраты) для систем агар-агар/вода.

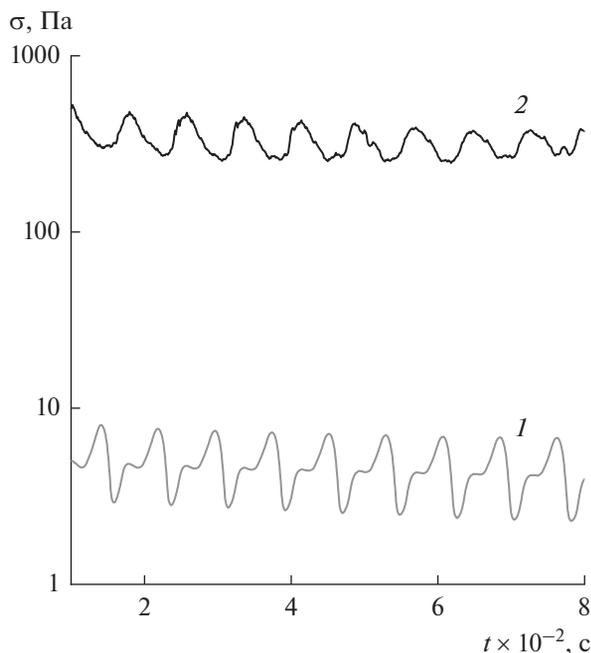


Рис. 9. Колебания напряжения, наблюдаемые для 0.5%-ного (кривая 1) и 3%-ного (кривая 2) гидрогелей агар-агара. Данные получены с использованием реометра MCR и рабочего узла CC10.

представлены на рис. 9. Обе кривые отражают автоколебания, возникающие в результате движения твердой поверхности по вязкоупругой подложке. Пиковые значения напряжения при колебаниях несколько ниже, чем прочность гелей: 10 Па против 30 Па для 0.5%-ного геля и 400 Па против 450 Па для 3%-ного геля (значения предела прочности представлены на рис. 8). Эти данные не отражают вязкого течения исследуемых образцов, а колебания полностью обусловлены эффектами прилипания движущейся твердой поверхности к вязкоупругой подложке и отрыва от нее.

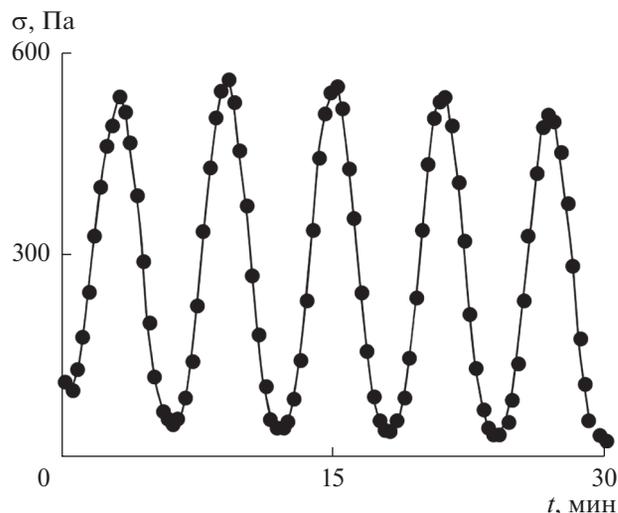


Рис. 10. Колебания напряжений во времени, наблюдаемые при течении 58%-ной суспензии $\alpha\text{-Fe}(\text{OH})_3$ в минеральном масле при скорости сдвига 1 c^{-1} [23].

Количественные характеристики колебаний для гелей агар-агара приведены в табл. 3.

Стоит обратить внимание на нерегулярную форму колебаний, типичную для трения с периодическими переходами от скольжения к прилипанию, и очень большие отклонения напряжений от средних значений.

Суспензии

Автоколебательный режим деформации различных суспензий описан во многих публикациях, в том числе в нашей предыдущей работе [23]. Один из наиболее презентативных результатов представлен на рис. 10. Наблюдаемые колебания вполне подобны эффектам, описанным в работах [24–27]. Как и в этих работах, представленные на

Таблица 3. Характеристики колебаний напряжения при скольжении твердой поверхности по гидрогелям агар-агара. Результаты получены с использованием реометра MSR-CC10 при заданной кажущейся скорости сдвига 1 c^{-1}

Параметр	Концентрация агар-агара в образце, мас. %	
	0.5	3
Период колебаний, с	43	37
Амплитуда колебаний, Па	4.8	160
Среднее напряжение, Па	5.2	350
Отклонение от среднего значения напряжения, %	92	46

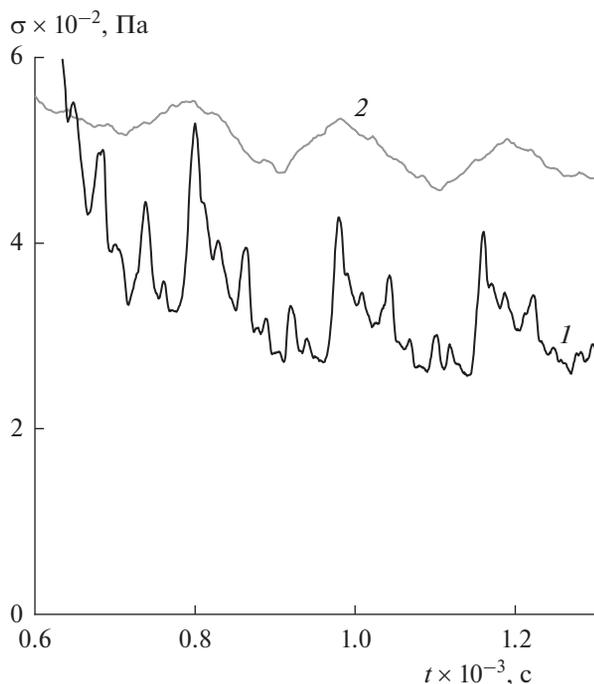


Рис. 11. Колебания напряжений при сдвиговом течении высококонцентрированной суспензии диоксида кремния в ПМС5. Кривая 1 соответствует результатам, полученным в опытах с гладкой поверхностью рабочего узла, кривая 2 – при использовании шероховатой поверхности, исключающей скольжение. Скорость сдвига 1 с^{-1} .

рис. 10 экспериментальные данные обусловлены бифуркациями при сосуществовании различных структур, а наблюдаемые колебания возникают вследствие скачков концентрации и послойного течения суспензии, как было продемонстрировано непосредственным наблюдением потока, например, в [36]. С реологической точки зрения этот тип неустойчивости непосредственно связан с отрицательной дифференциальной вязкостью и двойным значением напряжения сдвига на кривых течения.

Между тем, важным моментом для обсуждения является возможное влияние пристеночного скольжения. Действительно, наблюдаемые сильные колебания иногда объясняются эффектом проскальзывания [27, 37]. Явление пристеночного скольжения описано во многих публикациях (см., например, [8, 38, 39]), и было бы важно оценить его роль в возникновении колебаний напряжения, поскольку, как было показано выше, трение по вязкоупругой поверхности само по себе способствует возникновению автоколебаний.

Для оценки относительного вклада трения при деформировании структурирующихся систем были проведены эксперименты с гладкими и шероховатыми поверхностями для одного и того же

образца. Результаты представлены на рис. 11, где приведены экспериментальные данные для 20%-ной суспензии диоксида кремния в ПМС5.

Видно, что колебания возникают в обоих случаях: для гладких поверхностей, где возможно скольжение, и для шероховатых, на которых скольжение исключено. Граничное скольжение (нижняя кривая) приводит к кажущемуся уменьшению вязкости суспензии по сравнению с ее вязкостью при объемном течении (верхняя кривая). Между тем, колебания остаются и при сдвиге в объеме образца, когда скольжение исключено, так что эти колебания отражают сосуществование бифуркаций для концентрированных коллоидных систем, как на рис. 11. Интересно отметить, что колебания, обусловленные трением, при течении концентрированных суспензий носят нерегулярный характер, подобно тому, как это наблюдалось в экспериментах с гелями агар-агара, когда скольжение было единственным фактором, вызывающим колебания (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многочисленные опубликованные экспериментальные исследования и результаты, представленные в этой статье, показывают, что существует три различных источника автоколебаний при сдвиговой деформации различных сложных жидкостей.

Первой причиной колебаний в области низких напряжений сдвига в ротационных реометрах являются особенности программного обеспечения, регулирующего режим деформаций или обратной связи в управляющей или измерительной системе. Колебания при сдвиговых деформациях ньютоновских жидкостей возникают при уровне напряжений порядка 0.1 Па , в вязкоупругих средах этот порог напряжений может быть существенно выше. Поэтому следует относиться с осторожностью к результатам измерений реологических характеристик материала в области низких напряжений сдвига. Данное явление особенно существенно при интерпретации свойств малопрочных супрамолекулярных структур с очень низким пределом текучести (например, некоторых органогелей [40]), а также при высоких частотах при некорректном учете инерционных эффектов. Таким образом, возникают инструментальные эффекты, или ошибки, как артефакты, не связанные со свойствами исследуемого материала.

Колебания второго типа обусловлены поверхностным трением при контакте твердой граничной поверхности и вязкоупругой среды, что приводит к эффекту скольжения. Это – результат взаимодействия исследуемого образца с измери-

тельным прибором, отражающий реальное физическое явление типа периодического скольжения—прилипания, но возникающие колебания не связаны с объемными реологическими свойствами исследуемого материала.

Автоколебания третьего типа появляется в результате объемных бифуркаций и переходов между несколькими возможными структурными состояниями рассматриваемой системы при сдвиговых деформациях. Они обусловлены неоднородностью деформаций по объему образца и отражают реальные физические свойства исследуемого материала. При испытаниях многокомпонентных материалов могут происходить наложения различных механизмов колебаний. Таким образом, при возникновении автоколебаний при сдвиговых деформациях в реологических экспериментах необходимо четко представлять и разделять физические причины этого явления, которые могут быть различными.

Авторы благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку работы (грант 17-79-30108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metzger A.P., Hamilton C.W., Merz E.H. // Polym. Eng. Sci. 1963. V. 3. P. 21.
2. Metzger A.P., Hamilton C.W. // Polym. Eng. Sci. 1964. V. 4. P. 107.
3. Myerholtz R.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1967. V. 11. P. 687.
4. Karakin A.V., Leonov A.I. // J. Appl. Mech. Tech. Phys. 1968. V. 9. P. 307.
5. Molenaar J., Koopmans R.J. // J. Rheol. 1994. V. 38. P. 99.
6. Durand V., Vergnes B., Agassant J.F., Benoit E., Koopmans R.J. // J. Rheol. 1996. V. 40. P. 383.
7. Georgiou G.C. // Rheol. Acta. 1996. V. 35. P. 531.
8. Malkin A.Ya., Patlazhan S.A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2018. V. 257 P. 42.
9. Vinogradov G.V., Yanovskii Y.G., Borisenkova E.K., Yarlykov B.V., Berezhnaya G.V. // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1972. V. 10. P. 1061.
10. Wang S.-Q. // Polymers in Confined Environments. Ed. by Granick S. Berlin: Springer, 1999. P. 227.
11. Jeong S., Cho S., Kim J.M., Baig C. // J. Rheol. 2017. V. 61. P. 253.
12. Leonov A.I., Srinivasan A. // Int. J. Eng. Sci. 1993. V. 31. P. 453.
13. López-López M.T., Kuzhir P., Rodríguez-Arco L., Caballero-Hernández J., Durán J.D.G., Bossis G. // J. Rheol. 2013. V. 57. P. 1101.
14. Cogswell F.N. // J. Nonnewton. Fluid Mech. 1977. V. 2. P. 37.
15. Denn M.M. // Annu. Rev. Fluid Mech. 1990. V. 22. P. 13.
16. Larson R.G. // Rheol. Acta. 1992. V. 31. P. 213.
17. Andrianova G.P., Kechekyan A.S., Kargin V.A. // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1971. V. 9. P. 1919.
18. Herle V., Fischer P., Windhab E.J. // Langmuir. 2005. V. 21. P. 9051.
19. Bagusat F., Böhme B., Schiller P., Mögel H.J. // Rheol. Acta. 2005. V. 44. P. 313.
20. Kang K., Lettinga M.P., Dhont J.K.G. // Rheol. Acta. 2008. V. 47. P. 499.
21. Lerouge S., Berret J.-F. // Polymer Characterization / Ed. by Dusek K. and Joanny J.-F. Berlin: Springer, 2009. P. 1.
22. Malkin A.Y., Kulichikhin V.G. // Appl. Rheol. 2015. V. 25. P. 35358.
23. Ильин С.О., Малкин А.Я., Куличихин В.Г. // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 492.
24. Malkin A., Ilyin S., Roumyantseva T., Kulichikhin V. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 257.
25. Lootens D., Van Damme H., Hébraud P. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 178301.
26. Nagahiro S.I., Nakanishi H., Mitarai N. // Europhys. Lett. 2013. V. 104. 28002.
27. Bossis G., Boustingorry P., Grasselli Y., Meunier A., Morini R., Zubarev A., Volkova O. // Rheol. Acta. 2017. V. 56. P. 415.
28. Malkin A.Ya., Patlazhan S.A., Kulichikhin V.G. // Chem. Rev. 2019. (в печати).
29. Леонов А.И., Малкин А.Я., Виноградов Г.В. // Коллоид. журн. 1964. Т. 26. С. 335.
30. Baravian C., Benbelkacem G., Caton F. // Rheol. Acta. 2007. V. 46. P. 577.
31. Läger J., Stettin H. // J. Rheol. 2016. V. 60. P. 393.
32. Malkin A.Ya. // Experimental Methods of Polymer Physics / Ed. by Malkin A.Ya., Askadsky A.A., Chalykh A.E., and Kovriga V.V. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1983. Part 3.
33. Savitzky A., Golay M.J. // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 1627.
34. Johnston M.T., Ewoldt R.H. // J. Rheol. 2013. V. 57. P. 1515.
35. <http://www.aciscience.org>: “Physical properties of glycerin and its solutions”.
36. Malkin A.Ya., Ilyin S.O., Semakov A.V., Kulichikhin V.G. // Soft Matter. 2012. V. 8. P. 2607.
37. Larsen R.J., Kim J.W., Zukoski C.F., Weitz D.A. // Rheol. Acta. 2014. V. 53. P. 333.
38. Hatzikiriakos S.G. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 624.
39. Cloitre M., Bonnecaze R.T. // Rheol. Acta. 2017. V. 56. P. 283.
40. Terech P., Friol S. // Tetrahedron. 2007. V. 63. P. 7366.