

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Базилевского А.В. «Динамика и распад струй сложных жидкостей», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.02.05 – «механика жидкости, газа и плазмы».

В диссертации А.В. Базилевского экспериментально исследованы процессы капиллярного распада струй сложных жидкостей. Обнаружены гидродинамические эффекты и закономерности распада струй сложных жидкостей, и на основе этого созданы установки и приборы для реологического тестирования жидкостей в условиях растягивающих деформаций. Реализованы новые способы получения композитных микро/нановолокон и углеродных микро/нанотрубок и изучены особенности микротечений жидкости и газа через эти трубки.

Актуальность работы обусловлена широким распространением сложных жидкостей в технических приложениях, использующих свободные струи таких жидкостей – от струйной печати до формования нановолокон. Растворы полимеров, суспензии и эмульсии – наиболее известные примеры жидкостей данного типа. Картины их течения в ряде случаев кардинально отличаются от течений ньютоновской жидкости. Различия особенно заметны при растягивающих деформациях жидкости, в то время как стандартные методы реологических измерений ориентированы преимущественно на сдвиговые течения. Самым простым предметом исследования (теоретического и экспериментального) растягивающего течения является капиллярный распад струи сложной жидкости. Полученные в таких исследованиях данные о поведении жидкости могут затем быть использованы для анализа и расчета более сложных течений. В то же время исследование распада струй сложных жидкостей представляет и большой самостоятельный теоретический интерес, так как наблюдаемые при этом фундаментальные гидродинамические эффекты являются прямым следствием особенностей реологического поведения жидкости. Кроме того, исследования, выполненные в диссертации, представляют интерес и в области практических приложений: разработаны новые способы получения композитных микро/нановолокон и углеродных микро/нанотрубок, основанные на растяжении композитной полимерной струи в электрическом поле, а также экспериментальный метод контроля течения жидкости или газа через пучки этих микро/нанотрубок.

Диссертация состоит из аннотации, введения, семи глав, списка основных результатов и выводов работы, списка литературы из 372 наименований и включает 129 иллюстраций, а также 7 таблиц.

Во **введении** диссертации обоснована актуальность темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна исследования, а также приведено краткое содержание работы по главам.

В **первой главе** рассматриваются результаты исследования распада капиллярных струй реологически сложных жидкостей, связанные с ними методы реологических измерений и приложения. При этом вместе с обсуждением результатов других авторов приводятся результаты соискателя. Данный обзор представляется необходимым по существу, так как реологические свойства (совокупность свойств, определяющих способность данной среды изменять во времени напряжённо-деформированное состояние в поле действия механических сил) неньютоновских жидкостей не могут быть полностью определены с помощью стандартных сдвиговых вискозиметрических течений. Кроме этого, до сих пор не существует реологической модели, способной адекватно описать поведение реологически сложной жидкости, например вязкоупругой, в различных режимах деформирования. Первое, что отмечают все исследователи, это принципиально иная по сравнению с ньютоновской жидкостью картина распада струи. Для струй полимерных растворов с выраженными упругими свойствами, вместо регулярных возмущений постепенно растущей амплитуды неустойчивость струи проявляется в виде образования на некотором расстоянии от сопла одиночного возмущения. При этом образуется нерегулярная последовательность капель, связанных нитями (мостиками), утончающимися во времени. Гидродинамические исследования распада струй оказываются связанными с изучением реологических свойств самой жидкости. Представленные в обзоре данные показывают, что различные формы распада струй, а также одиночная утончающаяся нить являются эффективными инструментами изучения гидродинамики и реологии сложных жидкостей. Полученные с их помощью результаты позволили объяснить ряд гидродинамических аномалий наблюдаемых при течении реологически сложных жидкостей. Результаты важны для совершенствования таких технологий, как электроспиннинг и струйная печать. Они стали основой новых методик и приборов для измерения реологических параметров жидкости в режиме растяжения.

Во **второй главе** обсуждается динамика капиллярного распада упругих струй и жидких мостиков. Ранее в основном предполагалось, что осевая физическая компонента напряжений  $\sigma_x$  значительно меньше радиальной физической компоненты напряжений  $\sigma_y = \alpha/r$  ( $\alpha/r$  – капиллярное давление,  $r$  – радиальная переменная). В данной главе показано, что величина радиального напряжения  $\sigma_x$  может быть конечной и определяется процессом перетекания жидкости из нити в каплю, а также действием капиллярного давления в капле  $P_d$ . Информация о напряженном состоянии жидкости в нити и капле является ключевой для понимания

механизмов распада струи реальной жидкости и построения соответствующих теоретических моделей распада. Кроме того, знания о структуре напряжений в струе необходимы для развития новых тестов различных жидкостей, осуществляемых с использованием распадающейся струи. Данное исследование проводилось с целью разработки метода измерения и установления распределения нагрузок в распадающейся струе реальной жидкости. Напряжённое состояние струи это, прежде всего, сила натяжения капиллярной нити, соединяющей соседние капли. Измерение силы натяжения нити основывается на анализе формы капли, к которой примыкает нить. Исследовались водные растворы полиэтиленоксида (ПЭО) и растворы полиакриламида (ПАА) различных концентраций. Проведены две серии экспериментов. В первом случае исследовались нити, формируемые в результате капиллярного распада струи вытекающей из капилляра. В другом варианте эксперимента (с высокой концентрацией полимеров в растворах) формировалась одиночная нить. Анализ формы капли и вычисление силы натяжения нити осуществлялись при помощи программы обработки изображений, разработанной автором. Представлены фотографии, иллюстрирующие распад струи ПЭО на различных расстояниях от среза сопла. Распад этот носит достаточно регулярный характер. Определены зависимость диаметра нити от времени в рамках модели Олдройда. Цифровая обработка изображений показывает, что вблизи капли на нити могут появляться характерные сужения, наличие которых является следствием инерции жидкости. Локальное сужение на краю нити тормозит течение жидкости вдоль нити, что приводит к появлению каплеобразного возмущения. Появление возмущений на краю нити указывает на начало распада нити. Эксперименты показывают, что разрыв нити происходит на ее краях. Измерена сила натяжения нити. Экспериментальные данные демонстрируют небольшое, но регулярное различие между результатами измерений и теоретическими предсказаниями на основе простых гипотез. Предполагается, что расхождение связано с игнорированием процесса перетекания жидкости из нити в каплю. Представлен и проанализирован вклад в осевое напряжение краевых эффектов. Получены оценки осевого напряжения  $\sigma_x$  в рамках модели волочения А.Ю. Ишлинского и реологического соотношения Олдройда, которые подтверждаются экспериментальными наблюдениями.

Созданная автором методика анализа форм капиллярного распада струй и мостиков полимерных растворов позволила измерить силу натяжения нитей, возникающих на поздней стадии распада струи или одиночного мостика. Определена величина напряжений, действующих в нити, и дана количественная оценка величине краевого эффекта перетекания жидкости из нити в каплю. Этот эффект приводит к дополнительному росту напряжений. Величина эффекта оказалась значительной для исследованных

полимерных растворов и это обстоятельство необходимо учитывать при использовании распада струи или мостика в качестве метода тестирования реологии жидкости при растяжении. Теоретический анализ полученных экспериментальных данных позволил сделать вывод о различном реологическом поведении исследованных полимерных жидкостей при их течении в нити и в примыкающей капле, что проявляется в уменьшении времени релаксации жидкости при ее втекании в каплю, по сравнению со временем релаксации при растяжении в утончающейся нити.

В **третьей главе** исследуется зигзагообразная струя. Подобная струя полимерного раствора наблюдается, когда сопло, из которого вытекала струя, вынужденно колеблется в поперечном направлении. В экспериментальной установке наблюдалось, что развитие неустойчивости, приводящее к распаду струи происходит таким образом, что капли образуются на гребнях волн, а жидкие мостики между ними, которые в случае обычных жидкостей разрываются, превращаются в однородные утончающиеся жидкие нити. Наблюдаемые утончающиеся нити, как и в случае вертикальной струи, есть проявление упругости жидкости. Траектория движения отдельной капли определяется только силами натяжения примыкающих нитей и импульсом, передаваемым жидкостью при перетекании из нитей в капли (влиянием гравитационных и капиллярных сил можно пренебречь). Получена система уравнений движения капли, решение которой описывает форму волнового пакета. Экспериментально продемонстрировано экспоненциальное утончение нитей между каплями и монотонный рост их масс. Сделан вывод о том, что в нити, соединяющей капли зигзагообразной струи, реализуется одноосное растяжение жидкости аналогичное случаю прямолинейной струи. Более того, удастся определить изменения всех кинематических и динамических величин, описывающих деформацию жидкости в струе. Указанная возможность позволяет использовать зигзагообразную струю как метод реологического тестирования маловязких жидкостей, обладающих упругими свойствами. Численно решена система уравнений движения капли в результате чего получена теоретическое выражение для профиля зигзагообразной струи. Проведено сравнение теоретического профиля с экспериментальным, которое дало хорошее совпадение.

В **четвертой главе** рассмотрена динамика горизонтальных нитей вязкоупругих жидкостей. Получено уравнение для формы нити. Показано, что сила натяжения меняется незначительно вдоль нити. Сила натяжения нити измерялась экспериментально. Наблюдается хорошее совпадение измеренных и предсказанных параболических форм оси нити при небольшом прогибе. Описана эволюция силы натяжения нити в процессе утончения нити. Различие значений модуля упругости, полученных в разных экспериментах, подтверждает факт зависимости реологических параметров полимерной жидкости от режима деформирования. Реализуемый режим

растяжения жидкости при формировании горизонтальной нити близок, например, к режиму, характерному для начальной стадии электроспиннинга. Поэтому рассматриваемый эксперимент с горизонтальной нитью может быть применён для реологической характеристики полимерных растворов, используемых при производстве нановолокна методом электроспиннинга. Определено осевое напряжение в нити и дана оценка величины краевых эффектов перетекания из нити в каплю. Для нитей полимерных растворов в маловязком растворителе (воде) наблюдается эффект упругого подтягивания нити, в то время как для растворов полимеров в высоковязком растворителе (глицерине) имеет место торможение жидкости при ее втекании в каплю, что приводит к отрицательному значению напряжения в нити.

Эксперименты с растворами ПАА в глицерине и воде показали, что не удастся сформировать длинные ( $>25$  мм) устойчивые горизонтальные нити диаметром более 1 мм. Скоростная видеосъёмка процесса утончения горизонтальных нитей обнаружила, что в процессе утончения нити могут испытывать периодические поперечные колебания оси подобно натянутой струне. Обнаруженные режимы поперечных колебаний нитей вязкоупругих жидкостей адекватно описываются простыми соотношениями, полученными из формулы для частоты главной моды колебаний струны.

**Пятая глава** посвящена выявлению закономерности утончения и распада нитей полимерных растворов. Были предприняты попытки количественного описания эффекта образования и утончения нитей растворов полимеров с использованием различных реологических уравнений состояния, сфера применения которых включает течения с большими упругими деформациями. Данные экспериментов позволили выбрать среди теоретических описаний те, которые наилучшим образом соответствуют опытным наблюдениям. Оказалось, что утончение нити в достаточно широком диапазоне диаметров удовлетворительно описывается экспоненциальным законом. Вместе с тем наблюдения показывают, что выход на экспоненциальный режим утончения происходит лишь спустя некоторое время после формирования нити, а завершается экспоненциальный режим утончения, вопреки теоретическим предсказаниям, разрывом нити. При этом экспоненциальный режим утончения составляет основную долю времени жизни нити, тогда как характерные времена формирования и разрыва нити относительно малы. Проведено экспериментальное исследование процесса разрушения самоутончающейся нити полимерных растворов и представлена теоретическая оценка одной из возможных причин ее разрушения. Полученные данные указывают на явную корреляцию между временем релаксации жидкости и временем до разрыва нити. Представлены оценки эффектов одной из вероятных причин разрушения нити, а именно, деструкции молекул. Рассмотрена стадия формирования однородной нити в основном эксперименте, когда нить формируется в результате растяжения капли между двумя пластинами. Рассмотрен случай, когда существенны оба

реологических свойства жидкости – сдвиговая вязкость и упругость. Пример такой жидкости – разбавленный раствор полимера в высоковязком растворителе. Предполагается, что реологическое поведение таких жидкостей может быть описано моделью Олдройда с сохраненными вязкими членами, причем, чтобы учесть возможную полидисперсность молекулярной структуры в рассмотрение вводится спектр времен релаксации. Другой целью исследования было получение из экспериментальных данных по кинетике утончения нити информации о других физических свойствах полимерной жидкости, а именно, модуле упругости и конечной растяжимости макромолекул. Созданные методы, приборы и алгоритмы обработки экспериментальных данных позволяют детально исследовать зависимость диаметра нити от времени для широкого класса полимерных растворов. Одной из возможных причин разрыва нити на поздних стадиях ее утончения является деструкция макромолекул под действием напряжений в жидкости. Предложенная модель кинетической деструкции макромолекул полимерной жидкости не противоречит полученным экспериментальным данным. Обнаруженная корреляция между временем релаксации жидкости и временем до разрыва нити позволяет создать простой метод определения релаксационных свойств полимерных растворов на основе измерения времени жизни нити до разрыва. Полученные экспериментальные данные показывают, что реологическое поведение исследуемых полимерных жидкостей удовлетворительно описывается моделью Олдройда с одним временем релаксации. Измеренные зависимости времени релаксации и модуля упругости от концентрации и вязкости растворителя расходятся с предсказаниями молекулярных теорий разбавленных полимерных растворов.

**Шестая глава** посвящена исследованию распада капиллярного мостика суспензий. Целью данной главы является создание и апробация метода реологического тестирования суспензий в режиме растяжения, и выявление реологических особенностей суспензий при таком режиме деформирования. Предлагаемый подход основан на наблюдении за изменением формы жидкого мостика между двумя дисками после того, как эти диски разведены на некоторое расстояние. Это вариант жидкостно-нитяного микрореометра, разработанного для исследования реологии растворов полимеров в условиях одноосного растяжения (глава 5). Исследовались суспензии частиц двух типов, кардинально отличающейся геометрии: компактные частицы (мелкодисперсный песок) и сильно удлиненные частицы (углеродные нанотрубки). Исследовался распад мостика при растяжении. Было установлено, что на поздней стадии распада мостика развивается локальное сужение – шейка, которая затем быстро разрывается. Приведенные результаты показывают, что при тестировании ньютоновских и нелинейно-вязких жидкостей с помощью капиллярного мостика взаимодействие между мостиком и концевыми каплями оказывает значительное влияние на его распад. Выполнено численное моделирование

распада мостика для различных нелинейно-вязких жидкостей, подчиняющихся модели степенной жидкости. Были проведены исследования реологического поведения концентрированных суспензий углеродных нанотрубок при одноосном растяжении и простом сдвиге. Элонгационные измерения выполнены путем анализа самоутончения мостиков (нитей) суспензий. Описан сконструированный автором прибор – элонгационный реометр – для соответствующих измерений. С помощью этого прибора проведены измерения в режиме растяжения суспензий. Исследование показало, что капиллярный распад жидкого мостика может быть использован для изучения реологии суспензий разных типов и других нелинейно-вязких жидкостей при растяжении. Установлено, что реологическое поведение исследованных суспензий песка в высоковязкой ньютоновской базовой жидкости при относительно медленном растяжении отвечает модели ньютоновской жидкости. При этом эффективная вязкость суспензии при растяжении оказалась примерно вдвое больше вязкости при сдвиге. Причина этого расхождения связана со сжимающими аксиальными вязкими напряжениями, которые возникают при перетекании жидкости из нити в концевые капли. Эти напряжения тормозят утончение нити, вызывая рост кажущейся вязкости. На финальной стадии утончения мостика происходит разупрочнение суспензии песка, приводящее к появлению быстро утончающейся локальной шейки. Реологическое поведение концентрированных суспензий нанотрубок в высоковязкой ньютоновской базовой жидкости описывается реологическим определяющим соотношением Гершеля-Бакли в двух предельных случаях – одноосном растяжении и простом сдвиге. Эти суспензии проявляют предел текучести и степенное поведение при наложении течения. Индекс течения и консистенция, определенные в элонгационных и сдвиговых экспериментах, имеют близкие значения, в то время как величины предела текучести различаются приблизительно на 40%. Это указывает на то, что предел текучести, вероятно, не является одним из основных реологических параметров, а может зависеть от типа течения.

**Седьмая глава** посвящена разработке методик получения длинных микро/нановолокон и углеродных трубок путем коэлектроспиннинга струй полимерных растворов, анализу наблюдаемых при этом явлений, экспериментальной реализации контролируемых ламинарных течений жидкости и газа через полученные макроскопически длинные углеродные трубки, а также объяснению характерных особенностей и свойств таких течений. Описана методика получения композитного полимерного микро/нановолокна и углеродных микро/нанотрубок в принципе неограниченной длины. Задача заключалась в правильном подборе начальных скоростей внешней и внутренней струи, реологических свойств внешней и внутренней жидкостей, а также параметров электрического поля, чтобы обеспечить капиллярную устойчивость композитной струи в процессе

ее растяжения при электроспиннинге. Для исследования реологических свойств полимерных жидкостей применялись методы стандартной сдвиговой вискозиметрии и разработанный в диссертации метод самоутончающейся нити (глава 5). Установлено, что во всех случаях формируется однородная цилиндрическая сердцевина, что объясняется низким поверхностным натяжением границы раздела внутренней и внешней жидкостей, приготовленных на базе одного растворителя. В то же время, внешняя граница композитной струи может испытывать значительную капиллярную неустойчивость вплоть до разрыва. При больших скоростях подачи внешней жидкости существенно нарушается центровка внутренней струи. Экспериментально показано, что правильный выбор параметров электроспиннинга и реологических свойств полимерных растворов обеспечивает подавление капиллярной неустойчивости струи и получение однородного композитного волокна. Последующая высокотемпературная обработка полученного волокна разлагает полимер сердцевины, а полимер оболочки превращает в углерод турбостратной структуры. В результате образуется углеродная трубка. Разработан новый метод композитного электроспиннинга. Стандартная схема требует достаточно сложной системы коаксиальных сопел. В диссертации представлена технология получения композиционного волокна из одиночного сопла. Демонстрируется возможность осуществить течение жидкости или газа через полученные макроскопически длинные (~10 мм) углеродные микро/нано трубки. Для того чтобы измерить малые объемные расходы жидкости в трубках, они объединены в пучок. Описано создание такого пучка и изучены гидродинамические особенности течения в трубках пучка.

Специального упоминания, на мой взгляд, заслуживают следующие результаты, полученные в диссертации.

1. Продемонстрированы и изучены неизвестные ранее струйные конфигурации: вертикальные, горизонтальные, зигзагообразные, а также микро/нано коаксиальные структуры утончающихся нитей упруговязких жидкостей. Управляющим фактором таких течений является упругость жидкости.
2. Созданы методы регистрации и анализа подобных течений, позволяющие на основе уравнений сохранения массы и импульса определять весь комплекс кинематических и динамических характеристик движения: скорость, деформацию, скорость деформации, напряжения и силы в исследуемых жидких объектах.
3. Создана методика получения композитного волокна и углеродных микро/нанотрубок путем электроспиннинга струи эмульсии двух полимерных растворов из одиночного сопла. Получаемые волокна и

микро/нанотрубки обладают структурой, которая достигалась ранее только при использовании коаксиальных сопел.

Результаты диссертации являются достоверными и полностью обоснованными, так как при их получении использовались точные теоретические методы математики и апробированные экспериментальные методы механики сплошной среды. Все декларированные в диссертации результаты являются новыми и представляющими значительный интерес. Особенно стоит отметить объем экспериментальных работ (в том числе и создание новых приборов), выполненных автором для изучения динамических характеристик струй и мостиков сложных жидкостей.

Диссертация написана ясным и доступным языком, результаты изложены понятно. К возможному недостатку работы (точнее к неполноте логической картины, представленной в ней) я бы отнес следующий:

В основе всех наблюдений и изысканий, представленных в работе, лежит эффект капиллярной неустойчивости струи сложной жидкости. В диссертации отсутствует систематическое описание и обсуждение динамических свойств отдельных частей струи в стадии развитой (нелинейной) неустойчивости, что было бы полезно для лучшего понимания последующих исследований.

Указанное замечание носит рекомендательный характер, не меняет результатов и никак не влияет на высокую оценку диссертации в целом.

Диссертация А. В. Базилевского на соискание ученой степени доктора физико-математических наук представляет собой законченное научное исследование, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические и экспериментальные положения, которые можно квалифицировать как научное достижение. В диссертации получен целый ряд новых результатов. Результаты интересны и представляются важными, в том числе и для приложений, в первую очередь для получения композитного волокна и углеродных микро/нанотрубок. Результаты диссертации могут найти применение в работе, например, следующих организаций: НИИ механики МГУ имени М.В. Ломоносова и Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН.

Из диссертационной работы, автореферата и опубликованных научных работ А. В. Базилевского (27 из них вышли в ведущих рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК РФ для публикаций докторских диссертаций) следует, что диссертация «Динамика и распад

струй сложных жидкостей» соответствует требованиям ВАК России, предъявляемым к докторским диссертациям. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Название работы соответствует проведенному исследованию. Публикации по теме работы содержат описание примененной методики исследования и отражают основные полученные результаты, а А. В. Базилевский, безусловно заслуживает присвоения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности «01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы».

14 марта 2016 г.

ведущий научный сотрудник

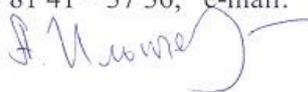
Математического института имени В.А. Стеклова РАН

(119991, Москва, ул. Губкина, д. 8, тел. +7(495) 984 81 41,

web-сайт [www.mi.ras.ru](http://www.mi.ras.ru))

доктор физико-математических наук, профессор

(тел. +7 (495) 984 81 41 \* 37 36, e-mail: [ilichev@mi.ras.ru](mailto:ilichev@mi.ras.ru))



А. Т. Ильичев

Подпись А. Т. Ильичева заверяю:

Заведующая отделом кадров

Математического института имени В.А. Стеклова РАН



В. И. Высоцкая