

УДК 532.137:519.6

DOI 10.17223/19988621/59/6

В.М. Галкин, А.В. Богословский, Ю.С. Волков**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОМЕНТА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ**

Для вязкоупругой среды в качестве момента гелеобразования предложено использовать момент, когда модуль сдвиговой упругости среды становится больше нуля. С использованием реологической модели Кельвина – Фойхта численно исследовано взаимодействие датчика и гелеобразующего состава в вибрационном реометре. Показано, что предлагаемый метод можно реализовать в рамках классической вибрационной вискозиметрии с использованием результатов двух экспериментов на разных частотах.

Ключевые слова: *гелеобразующий состав, вязкость, упругость, численное моделирование, момент гелеобразования.*

В данной работе обсуждается метод определения момента гелеобразования. При этом рассматриваются гелеобразующие составы (ГОС) на основе растворов неорганических солей и маловязких растворов полимеров, у которых на начальном этапе модули сдвиговой упругости столь малы, что их можно считать ньютоновской жидкостью. Эти ГОС исходно представляют собой маловязкую ньютоновскую жидкость, а на завершающем этапе превращаются в нетекучее вязкоупругое тело – гель.

ГОС имеют широкую область применения. Например, ГОС используется в пищевой и микробиологической промышленности, а также в области нефтедобычи для уменьшения обводненности нефти [1]. В последнем случае через остановленную скважину в продуктивный пласт закачивают маловязкий на начальном этапе ГОС. При этом момент гелеобразования определяет время «жизни» ГОС, в течение которого он должен быть закачан в пласт. В пласте ГОС в основном вытесняет воду и в меньшей степени нефть. После необходимой выдержки ГОС превращается в вязкоупругое тело, изолирующее каналы, по которым в добывающую скважину поступала вода. Таким образом, после запуска добывающей скважины за счет образовавшихся гелевых пробок уменьшается обводненность нефти.

Процесс гелеобразования может запускаться в результате изменения некоторых параметров, например, температуры, кислотности, добавки инициатора и т.д. Поскольку многие технологические операции, использующие ГОС, привязаны ко времени, их успешное применение зависит от знания динамики реологического состояния. При этом представляет интерес момент, когда с появлением упругости [2, 3] меняется реологическое состояние ГОС и в относительно маловязкой жидкости формируется перколяционный кластер.

Получение информации о динамике процесса гелеобразования в основном базируется на визуальном наблюдении потери текучести [4], динамических измерениях [2, 5–8] и на методах вибрационной вискозиметрии (ВВ) [9–16].

В работах [5–8] точка гелеобразования определяется из пересечения кривых модуля накопления и модуля потерь на основе модели Кельвина – Фойхта и динамической реометрии. Данный подход широко используется, однако при этом результаты могут отличаться. Об этом справедливо отмечено в работе [17, с. 617]:

«The gel point is often detected using rheological methods. Different methods can give different gel points...».

Эти динамические методы, разработанные для изучения вязкоупругих характеристик нетекучих объектов, менее чувствительны и поэтому менее удобны для исследования начальных стадий процесса. Методы ВВ специально разработаны для контроля маловязких жидкостей. Авторами работ [11–16] рассматривается использование ВВ для контроля динамики теряющего текучесть исходно маловязкого образца, однако теория таких измерений еще недостаточно развита. В работе [12] с использованием двух сосудов разного размера определяется «точка (момент) потери текучести» [12, с. 1], который принимается авторами как точка гелеобразования.

В предлагаемой работе за точку гелеобразования принимается момент времени, когда модуль сдвиговой упругости среды становится больше нуля и обосновывается двухчастотный вариант ВВ определения этой точки. Получаемое таким образом значение не будет зависеть от размеров сосудов в отличие от работы [12].

В основу метода ВВ положена модифицированная вторая задача Стокса [18] о течении вблизи колеблющейся плоской стенки среды, которая обладает не только вязкими, но и упругими свойствами. В отличие от классической задачи Стокса, в статье рассматривается пластина с двумя смоченными поверхностями, кроме того, учитывается влияние стенок и упругих свойств среды [2, 3, 9 – 16, 18 – 20]. В рассматриваемом случае стенки неподвижны, а колеблется прямоугольная пластина (зонд), которая расположена симметрично относительно стенок измерительного сосуда и присоединена к камертонному вибратору, как показано на рис. 1. В камертоне поддерживаются незатухающие периодические колебания на собственной частоте ν , а зонд в своей плоскости совершает вынужденные вертикальные периодические колебания $y_0 e^{i\omega t}$, где $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота; y_0 – амплитуда колебаний зонда ($y_0 \leq 10^{-5}$ м для реометра из работы [13]); t – время; i – мнимая единица. При этом измеряется сила, которая необходима для поддержания постоянной амплитуды движения зонда. Схема на рис. 1 может реализовываться как интерференционный метод, результат которого связан с величиной измерительного сосуда [14], так и классическую ВВ, в основе которой лежит постулат о бесконечном сосуде с отсутствием отражения сдвиговой волны от стенок.

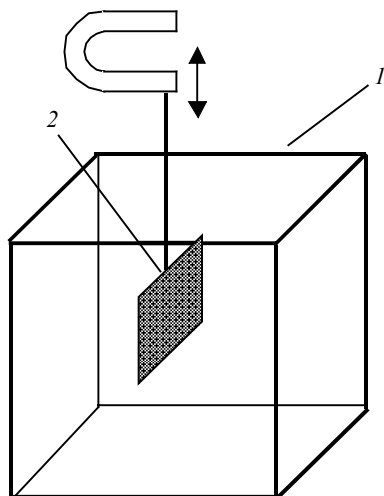


Рис. 1. Схема вибрационного реометра. 1 – сосуд с образцом ГОС; 2 – зонд, соединенный с камертоном, который колеблется на основной частоте
Fig. 1. Design of the vibration rheometer: 1, vessel with a gel-forming composition; and 2, sensor joined to a tuning fork oscillating at a fundamental frequency

1. Математическая постановка

Введем обозначения: y – вертикальная координата; x – горизонтальная координата, перпендикулярная плоскости зонда (начало координат находится в центре зонда); S – площадь одной смоченной стороны зонда; L – высота смоченной поверхности зонда; X_0 – расстояние по оси x от плоскости зонда до стенок сосуда. Для параметров, характеризующих исследуемый материал, используем обозначения: G – модуль сдвиговой упругости; η – коэффициент динамической вязкости; ρ – плотность среды. Характерные значения параметров и их размерности следующие:

$$L = 10^{-2} \text{ м}, X_0 = 10^{-2} \text{ м}, y_0 = 10^{-5} \text{ м}, v = 400 \text{ Гц}, \\ G = 10^2 \text{ Па}, \eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}, \rho = 10^3 \text{ кг/м}^3. \quad (1)$$

Размерности остальных величин: $[t] = \text{с}$, $[z] = \text{м}$. Далее размерности не указываются.

При описании процесса используются следующие допущения: среда вязкоупругая, частота колебаний и амплитуды движения малы и не влияют на свойства среды; плотность среды и геометрические параметры постоянны; толщина зонда, а также градиенты вязкости, упругости, температуры и давления считаются малыми и их влияние не учитывается. Наряду с этим полагается, что упругость и вязкость исследуемого материала изменяются в квазистационарном режиме. Из характерных значений (1) следует, что до появления упругости течение в исследуемой среде ламинарное, так как число Рейнольдса меньше критического, а после появления упругости число Вайсенберга меньше критического, то есть гель не разрушается. Для описания вязкоупругой среды можно использовать две простейшие реологические модели – Кельвина – Фойхта и Максвелла, содержащие упругий элемент Гука и вязкий элемент Ньютона [19]. В первой модели имеется параллельное соединение этих элементов, а во второй модели – соответственно последовательное соединение. Так как на заключительном этапе гелеобразования ГОС превращается в нетекучее вязкоупругое тело, которое не может быть описано моделью Максвелла, но адекватно описывается моделью Кельвина – Фойхта, то в статье использовалась последняя:

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}, \quad (2)$$

где τ – напряжение сдвига, создаваемое движущейся пластиной в ее плоскости;

$\gamma = \frac{\partial \xi}{\partial x}$ – деформация; $\dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t}$ – скорость деформации; ξ – смещение.

Используемое уравнение движения для вязкоупругой среды между стенками сосуда и зондом имеет вид [19]

$$\rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{\partial \tau}{\partial x}. \quad (3)$$

В качестве граничных условий на колеблющейся поверхности зонда и на неподвижных стенках сосуда используются условия прилипания

$$\xi|_{x=X_0} = 0, \quad \xi|_{x=0} = y_0 e^{i\omega t}. \quad (4)$$

Для изучения свойств системы, содержащей колеблющиеся элементы, используют как импеданс, так и удельное механическое сопротивление зонда

$$Z = - \left(\frac{2\gamma SG + 2\dot{\gamma} S\eta}{2wS\rho\omega} \right) \Big|_{x=0}, \quad (5)$$

у которого в числителе находится сумма упругой и вязкой сил, действующих на обе стороны зонда. Здесь $w = \frac{\partial \xi}{\partial t}$ – скорость. Если в знаменателе выражения (5)

оставить только скорость, то получится импеданс.

Аналогично [9] и [11] значение ξ находится из совместного решения уравнений (2) и (3) с использованием граничных условий (4). В результате формула (5) приводится к виду

$$Z = \frac{-i}{\beta} \operatorname{ctg}(\beta X_0), \quad (6)$$

где $\beta = \omega \sqrt{\rho / (G + i\eta\omega)}$ – комплексное волновое число [9]. Удельное механическое сопротивление (6) является комплексной величиной, но в экспериментах регистрируется только его действительная часть, которая в дальнейшем и будет представлять интерес, а в соответствии с [15] она имеет вид

$$z = \operatorname{Re}(Z) = \frac{\sqrt{c+G} \operatorname{th} b + \sqrt{c-G} \sin a \cos a (1 - \operatorname{th}^2 b)}{\omega \sqrt{2\rho} [1 - \cos^2 a (1 - \operatorname{th}^2 b)]}, \quad (7)$$

где

$$a = X_0 \omega \sqrt{\rho} \sqrt{c+G} / (c\sqrt{2}), \quad b = X_0 \omega \sqrt{\rho} \sqrt{c-G} / (c\sqrt{2}), \quad c = \sqrt{G^2 + \omega^2 \eta^2}. \quad (8)$$

Предельный случай этого решения при $X_0 \rightarrow \infty$ соответствует второй задаче Стокса [18] и условиям применимости ВВ [10, 11], когда влияние стенок отсутствует.

2. Модельная задача

Используемые в статье идеализированные зависимости от времени модуля сдвиговой упругости и динамической вязкости по виду аналогичны зависимостям, полученным в работе [11]. Для численного моделирования соответствующие графики были аппроксимированы в [15] кусочно-непрерывными функциями:

$$G(t) = \begin{cases} G_{\min}, & 0 \leq t < \tau_1, \\ \frac{1}{2} \left[G_{\max} + G_{\min} + (G_{\max} - G_{\min}) \sin \left(\pi \left(\frac{1}{2} - \frac{\tau_2 - t}{\tau_2 - \tau_1} \right) \right) \right], & \tau_1 \leq t < \tau_2, \\ G_{\max}, & t \geq \tau_2, \end{cases} \quad (9)$$

$$\eta(t) = \begin{cases} \eta_{\min} + (\eta_{\max} - \eta_{\min}) \sin \left(\frac{\pi t}{2\tau_3} \right), & 0 \leq t < \tau_3, \\ \frac{1}{2} \left[\eta_{\max} + \eta_{\min 2} + (\eta_{\max} - \eta_{\min 2}) \sin \left(\pi \left(\frac{1}{2} - \frac{t - \tau_3}{\tau_4 - \tau_3} \right) \right) \right], & \tau_3 \leq t \leq \tau_4, \\ \eta_{\min 2}, & t > \tau_4. \end{cases}$$

Здесь $G_{\min} = 0$; $G_{\max} = 100$; $\eta_{\min} = 10^{-5}$; $\eta_{\max} = 10^{-3}$; $\eta_{\min 2} = 2 \cdot 10^{-4}$; $\tau_1 = 399.96$; $\tau_2 = 1595$; $\tau_3 = 750$; $\tau_4 = 1100$. При проведении численных исследований, имитирующих реальные эксперименты, использовались зашумленные значения, которые вычислялись следующим образом:

$$z_m = z(t_m) \cdot (1 + RND \cdot R), \quad (10)$$

где t_m – равноотстоящие моменты времени; $m = 1, \dots, 5001$ – число шагов по времени; $z(t_m)$ вычислялось по формуле (7) с учетом (9); $R \in \{0; 0.1; 0.2; 0.3\}$ – относительный коэффициент зашумления; $RND \in [-0.5; 0.5]$ – случайное число, равномерно распределенное на отрезке. При этом параметры были следующие:

$$\nu = 400, \omega = \omega_0 = 2\pi\nu, \rho = 10^3, X_0 = 10^{-2}, t \in [0; t_2]. \quad (11)$$

На рис. 2 изображены рассчитанные из формул (9) вязкость и упругость, а также соответствующий им коэффициент сопротивления (7) для вибрационного реометра с параметрами (11).

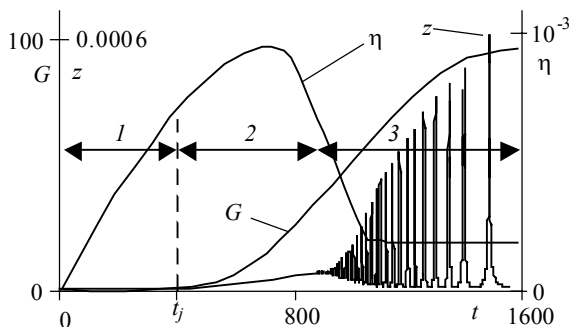


Рис. 2. Параметры модельной задачи. G – упругость; η – вязкость; z – коэффициент удельного механического сопротивления; 1 – нерезонансная область, в которой отсутствует упругость; 2 – нерезонансная область, в которой вязкие силы преобладают над упругими; 3 – резонансная область; t_j – момент, когда G становится больше нуля

Fig. 2. Parameters of the test problem: G is the elasticity, η is the viscosity, z is the coefficient of specific mechanical resistance; 1 , non-resonance region without elasticity; 2 , non-resonance region with viscous forces dominating over elastic forces; 3 , resonance region; and t_j is the time instant when G becomes greater than zero

Рисунок 2 разделён на три области, обозначенные цифрами: первая характеризуется тем, что в ней отсутствует упругость, вторая – область, в которой вязкие силы преобладают над упругими, третья – резонансная область, в которой существенную роль играет интерференция сдвиговой волны, отражённой от стенок сосуда. Поскольку в первых двух областях нет влияния отражённой сдвиговой волны, то выполняется основной постулат классической ВВ – отсутствие влияния стенок сосуда [9, 20]. При этом коэффициент сопротивления не зависит от размеров сосуда. Точка $t_j \in \{t_m, m = 1, \dots, 5001\}$, ближайшая большая к τ_1 определяет момент возникновения упругости и является границей раздела нерезонансных областей 1 и 2 . В резонансной области, зависящей от размера сосуда, упругие силы преобладают над вязкими и максимальным пикам на графике соответствует ситуация, когда половина длины волны укладывается между стенкой и зондом целое число раз. Естественно, что для каждого гелеобразующего состава зависимости $\eta(t)$ и $G(t)$ будут своими, однако характер их поведения будет близок к изображенному на рис. 2.

3. Метод определения момента гелеобразования

Рассмотрим влияние размера сосуда на результаты измерений на основе модельной задачи (9), (11) и разных размеров сосудов $X_0 = 10^{-3}$, $X_0 = 10^{-2}$ и $X_0 = 2 \cdot 10^{-2}$. На рис. 3 изображено поведение величин b из формулы (8) и thb в зависимости от t . Если сравнить рис. 3 с рис. 2, то видно, что в нерезонансной области $thb = 1$, вернее, $1 - thb < \varepsilon$, (ε – машинная точность), а в резонансной области $thb < 1$. Полагаем, что $\varepsilon \approx 10^{-19}$. Тогда из условия $1 - thb < \varepsilon$ получается, что $b \geq 23$, а из формулы (8) следует, что $X_0 \geq 23\sqrt{2\eta/(\rho\omega)}$. Учитывая характерные значения (1) получим условие $X_0 \geq 6 \cdot 10^{-4}$, которое для модельного примера (9), (11) выполняется.

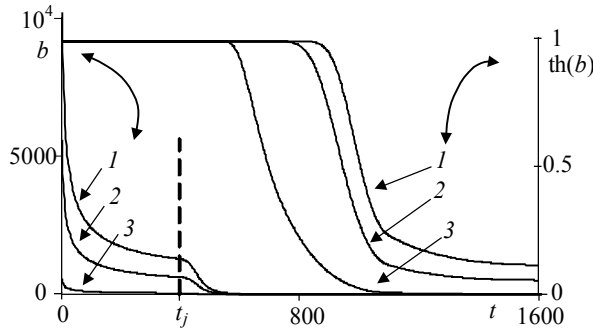


Рис. 3. Зависимости от времени величин b и thb . Размеры сосудов: 1 – $X_0 = 10^{-3}$, 2 – $X_0 = 10^{-2}$, 3 – $X_0 = 2 \cdot 10^{-2}$, t_j – момент, когда G становится больше нуля

Fig. 3. Time-dependences of b and thb . The sizes of vessels: $X_0 = (1) 10^{-3}$, $(2) 10^{-2}$, and $(3) 2 \cdot 10^{-2}$; t_j is the time instant when G becomes greater than zero

Кроме этого, из рис. 3 следует, что как расхождение огибающих графиков механического сопротивления thb , так и результат, полученный на основе способа [12], зависят от размера сосудов.

Для определения t_j – момента возникновения упругости, предлагается способ на основе ВВ. Способ не связан с размером сосудов и использует две разные частоты колебаний зонда. Воспользуемся тем свойством, что точка t_j находится внутри нерезонансной области, где $1 - thb < \varepsilon$, поэтому в нерезонансной области действительная часть удельного механического сопротивления (7) будет вычисляться по формуле

$$z = \sqrt{\sqrt{G^2 + \omega^2 \eta^2} + G} / (\omega \sqrt{2\rho}). \quad (12)$$

Пусть $\eta > 0$ и два эксперимента проводятся в нерезонансной области на двух частотах ω_1 и ω_2 . В моменты времени t_m регистрируются значения $z_{1,m}$ для ω_1 и значения $z_{2,m}$ для ω_2 . Рассмотрим идеальный случай, когда в измеренных значениях $z_{1,m}$ и $z_{2,m}$ отсутствуют шумы. Заметим, если $G = 0$, то из (12) следует, что выражение $z\sqrt{\omega}$ не зависит от ω . При $G > 0$, так как $\frac{\partial(z\sqrt{\omega})}{\partial\omega} < 0$, то выражение $z\sqrt{\omega}$ будет убывающей функцией по ω . Следовательно, если $\omega_2 > \omega_1 > 0$, то

$z_{1,m}\sqrt{\omega_1} > z_{2,m}\sqrt{\omega_2}$. Таким образом, при идеальных измерениях, как величина G , так и

$$f(t_m) = z_{1,m}\sqrt{\omega_1} - z_{2,m}\sqrt{\omega_2} \quad (13)$$

одновременно перестанут быть нулевыми и станут положительными в момент гелеобразования $t_m = t_j$. Номер этого отсчёта времени j можно определить из условия нахождения минимального времени, когда соотношение (13) становится больше нуля

$$t_j \in \{t_m\}, \quad j = \arg \min_m (f(t_m) > 0). \quad (14)$$

Очевидно, что найденное таким образом значение, будет меньше, чем значение, найденное по пересечению кривых модуля накопления и модуля потерь.

Рассмотрим случай, когда упругость мала или равна нулю, а в экспериментально измеренных значениях $z_{1,m}$ и $z_{2,m}$ присутствует шум. Так как при этом значения $f(t_m)$ могут быть знакопеременными для некоторых $t_m \leq t_j$, то условие (14) заменим на условие нахождения минимального времени, начиная с которого все последующие соотношения (13) становятся больше нуля

$$t_j \in \{t_m\}, \quad j = \arg \min_m (f(t_{m+n}) > 0; n = 0, 1, \dots; m + n \leq 5001). \quad (15)$$

Здесь 5001 – число шагов по времени в модельной задаче. Так как при вычислениях используются зашумленные данные, то предлагается взамен $f(t_m)$ применять усредненные значения f_m с использованием интегрального среднего, в котором интеграл можно вычислять по формуле прямоугольников. В этом случае получается скользящее среднее

$$f_m = \frac{1}{2\Delta m + 1} \sum_{l=m-\Delta m}^{m+\Delta m} f(t_l), \quad (16)$$

где f_m – усредненные значения $f(t_m)$; $2\Delta m$ – длина отрезка усреднения. Таким образом, на основе соотношений (15) – (16) точка гелеобразования определяется из условия

$$t_j \in \{t_m\}, \quad j = \arg \min_m (f_{m+n} > 0; n = 0, 1, \dots; m + n \leq 5001). \quad (17)$$

4. Численные расчеты

Оценка работоспособности предлагаемого метода проводилась путем численного определения момента гелеобразования и сравнения его с точным значением на основе модельной задачи (9). Использовались зашумленные значения $z_{1,m}$ и $z_{2,m}$, полученные по формуле (10) соответственно для двух частот $\omega_1 = \omega_0$ и $\omega_2 = 2\omega_0$. Остальные параметры взяты из (11). Номер точки j находился из условия (17) для усредненных значений f_m , найденных по формуле (16). Половина длины отрезка усреднения принимала значения $\Delta m = \{0; 10; 20\}$. Отсутствию усреднения соответствует $\Delta m = 0$.

В расчетах использовался статистический подход, вычислялось среднеарифметическое значение момента гелеобразования $\langle t_j \rangle$ и среднеквадратичное отклонение s :

$$\langle t_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N t_{j,k}, \quad s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (t_{j,k} - \langle t_j \rangle)^2}.$$

Здесь $N = 1000$ – количество испытаний, $t_{j,k}$ – найденные из (17) значения t_j для k -го испытания. Результаты расчетов показаны на рис. 4 в виде средней величины $\langle t_j \rangle$ и процентов относительной погрешности, найденных по формуле

$$\delta = (\langle t_j \rangle / \tau_1 - 1) 100, \quad (18)$$

где δ – относительная погрешность определения момента возникновения упругости, τ_1 – точное значение момента гелеобразования из (9). Среднеквадратичное отклонение s для каждой рассчитанной величины показано на рис 4, a вертикальными отрезками соответствующей длины.

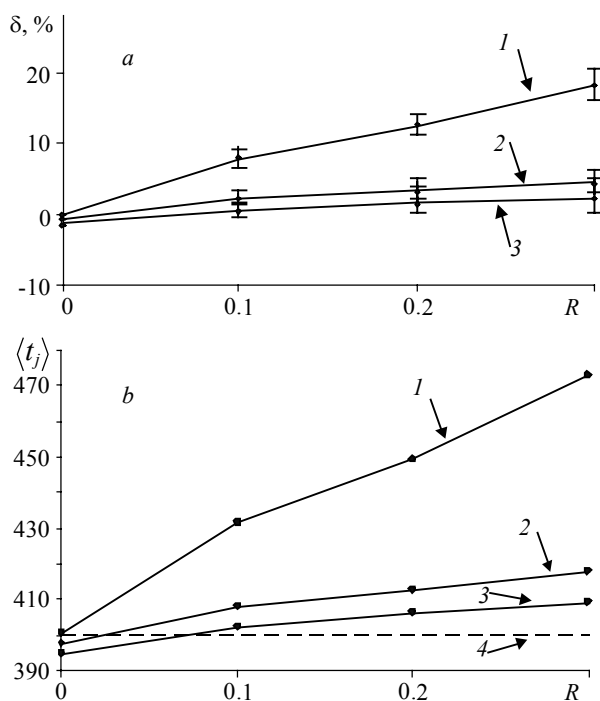


Рис. 4. Влияние на результаты коэффициента зашумления R и полудлины отрезка усреднения Δm : a – относительная погрешности δ и среднеквадратичное отклонение, b – среднееарифметическое значение момента гелеобразования $\langle t_j \rangle$. 1 – $\Delta m = 0$, 2 – $\Delta m = 10$, 3 – $\Delta m = 20$, 4 – точное значение момента гелеобразования τ_1

Fig. 4. Effect of the noise factor R and half-length of the averaging segment Δm on the results: (a) the relative error δ and standard deviation and (b) the arithmetic mean of gel point $\langle t_j \rangle$. $\Delta m = (1) 0$, (2) 10, and (3) 20, (4) is the exact value of gel point τ_1

На рис. 4 видно, что для максимального зашумления $R = 0.3$ предлагаемый способ, даже без усреднения, дает относительную погрешность (18), не превышающую 21 %, а при использовании усреднения со значением $\Delta m = 20$ относительная погрешность не превышает 5 %.

5. О практической реализации

Реализация экспериментов с двумя разными частотами может быть следующей. Во-первых, в двух отдельных сосудах или в одном сосуде находятся отдельные зонды, каждый из которых колеблется на своей частоте. Во-вторых, в единственном сосуде единственный зонд может попеременно переключаться на источники колебаний с разными частотами соответствующих гармоник.

Что касается выбора частоты, то должен использоваться тот диапазон, в котором частота не влияет на свойства исследуемой среды.

Заключение

Предложено считать точкой гелеобразования момент появления значения $G > 0$. Дано обоснование двухчастотного метода определения точки гелеобразования, который не зависит от размера измерительного сосуда. С использованием численного моделирования показана работоспособность обсуждаемого метода. Рассмотрены варианты его практической реализации.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ν – собственная частота колебаний камертона;
- ω – круговая частота;
- y_0 – амплитуда колебаний зонда;
- t – время;
- i – мнимая единица
- y – вертикальная координата;
- x – горизонтальная координата;
- S – смоченная площадь одной стороны зонда;
- X_0 – расстояние по оси x от плоскости зонда до стенок сосуда;
- L – смоченная высота зонда;
- G – модуль сдвиговой упругости;
- η – коэффициент динамической вязкости;
- ρ – плотность среды;
- τ – напряжение сдвига;
- γ – деформация;
- $\dot{\gamma}$ – скорость деформации;
- ξ – смещение;
- w – скорость;
- β – комплексное волновое число;
- Z – удельное механическое сопротивление зонда;
- z – действительная часть удельного механического сопротивления зонда;
- z_m – зашумленные значения z , имитирующие реальные эксперименты;
- t_m – равноотстоящие моменты времени;
- $m = 1, \dots, 5001$ – шаги по времени;
- R – относительный коэффициент зашумления;

RND – случайное число;
 τ_1 – точное значение момента времени, когда G становится больше нуля;
 t_j – найденное из расчетов значение момента времени, когда G становится больше нуля;
 f – функция, отражающая поведение упругости;
 ε – машинная точность;
 δ – относительная погрешность;
 Δm – половина длины отрезка усреднения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кувишинов И.В., Кувишинов В.А., Алтунина Л.К. Применение термотропных композиций для повышения нефтеотдачи // Нефтяное хозяйство. 2017. № 1. С. 44 – 47.
2. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС, 2003. 312 с.
3. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
4. ГОСТ 32463-2013 Нефтепродукты. Определение температуры потери текучести методом автоматического наклона.
5. Rudé E., Llorens J., Mans C. Rheological gel point determinations in silica and titanium based sol-gel systems // Progress and Trends in Rheology: Proceedings of the fifth European rheology conference, Portoroz, Slovenia, September 6 – 11, 1998. P. 613–614. DOI: 10.1007/978-3-642-51062-5.
6. Mortimer S., Ryan A.J., Stanford J.L. Rheological behavior and gel-point determination for a model lewis acid-initiated chain growth epoxy resin // Macromolecules. 2001. V. 34. Iss. 9. P. 2973-2980. DOI: 10.1021/ma001835x.
7. Matsunaga T., Shibayama M. Gel point determination of gelatin hydrogels by dynamic light scattering and rheological measurements // Physical Review E 76, 030401(R). 2007. P. 21–27. DOI: 10.1103/PhysRevE.76.030401.
8. Harkous A., Colomines G., Leroy E., Mousseau P., Deterre R. The kinetic behavior of liquid silicone rubber: a comparison between thermal and rheological approaches based on gel point determination // Reactive and Functional Polymers. 2016. V. 101. P. 20–27. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.01.020.
9. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: ИЛ, 1963. 535 с.
10. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 140 с.
11. Браилов Э.С., Школьник С.И. Исследование кинетики и контроль процесса вулканизации полиэфируретанового каучука вибрационным методом // Каучук и резина. 1968. № 8. С. 17–19.
12. Алтунина Л.К., Богословский А.В., Кожевников И.С. Способ определения точки гелеобразования методом вибрационной вискозиметрии. Патент № 2529674 от 16.04.2013.
13. Богословский А.В., Полуэктов М.А., Алтунина Л.К. Устройство для измерения вязкости. Патент № 2135980 от 01.04.1997.
14. Богословский А. В., Журавлева Т. Б., Стрелец Л. А. Интерференционные резонансы при вискозиметрических измерениях // Теоретические и прикладные основы физико-химического регулирования свойств нефтяных дисперсных систем. Томск: Изд-во ТГУ, 2001. С. 105–109.
15. Галкин В.М., Богословский А.В., Волков Ю.С. Вибрационная вискозиметрия и численный метод определения динамики гелеобразования // Сибирский журнал индустриальной математики. 2016. Т. 19. № 4. С. 22–30. DOI 10.17377/sibjim.2016.19.403
16. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Вибрационный метод фазового анализа – прецизионный метод для комплексного исследования физико-химических характеристик и процессов кристаллизации-плавления // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55, № 6. С. 1229–1236.
17. International union of pure and applied chemistry. Compendium of chemical terminology. Gold Book. Version 2.3.3. 2014-02-24. URL: <http://goldbook.iupac.org/>

18. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 743 с.
19. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1987. 840 с.
20. Мэзон У. Физическая акустика. Т. 2, ч. Б: Свойства полимеров и нелинейная акустика. М.: Мир, 1969. 422 с.

Статья поступила 11.09.2018 г.

Galkin V.M., Bogoslovskiy A.V., Volkov Yu.S. ON DETERMINATION OF GEL POINT. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika* [Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics]. 59. pp. 53–64

DOI 10.17223/19988621/59/6

Keywords: gel-forming composition, viscosity, elasticity, numerical simulation, gel point.

In this paper, the gel-forming compositions exhibiting a low-viscosity Newtonian fluid behavior at the initial stage and a viscoelastic body – gel behavior at the final stage are considered. A gel point is referred to as the time instant when the shear modulus of elasticity of the composition becomes greater than zero. The interaction between sensor and gel-forming composition in the vibration rheometer is numerically studied using the Kelvin-Voigt rheological model. It is revealed that the method that uses the results of two experiments at different frequencies can be applied to determine the gel point within the framework of classical vibration viscosimetry. It is shown that the proposed method is independent of the size of measuring vessel. The algorithm for determining the gel point in the case of the noise presence in the experimental data is described. A test problem is considered using the idealized dependencies of the shear modulus of elasticity and dynamic viscosity on time for gelation process. Based on the test problem solution, the assessment of the impact of the noise factor and length of averaging segment on the results is obtained. The efficiency of proposed method is exposed. Two versions of practical implementation are proposed: two sensors oscillating at their own frequencies or one sensor switching to different harmonics.

GALKIN Vladislav Mikhaylovich (Candidate of Physics and Mathematics, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: vlg@tpu.ru

BOGOSLOVSKIY Andrey Vladimirovich (Candidate of Chemical Sciences, Institute of Petroleum Chemistry, Tomsk, Russian Federation). E-mail: bav@ipc.tsc.ru

VOLKOV Yuriy Stepanovich (Doctor of Physics and Mathematics, Sobolev Institute of Mathematics, Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: volkov@math.nsc.ru

REFERENCES

1. Kuvshinov I.V., Kuvshinov V.A., Altunina L.K. (2017) *Primenenie termotropnykh kompozitsiy dlya povysheniya* [Application of thermotropic compositions for enhanced oil recovery]. *Neftyanoe hozyaystvo – Oil Industry*. 1. pp. 44–47.
2. Schramm G. (1994) *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. Karlsruhe: Gebrueder HAAKE.
3. Malkin A.Ya., Isayev A.I. (2005) *Rheology: Conceptions, Methods, Applications*. Toronto: ChemTec Publishing.
4. *Nefteprodukty. Opredelenie temperatury poteri tekuchesti metodom avtomaticheskogo naklona* [Petroleum products. Determination of the pour point by automatic tilt method]. (2013) GOST 32463-2013.
5. Rudé E., Llorens J., Mans C. (1998) Rheological gel point determinations in silica and Titanium based sol-gel systems. *Progress and Trends in Rheology*. pp. 613–614. DOI: 10.1007/978-3-642-51062-5.
6. Mortimer S., Ryan A.J., Stanford J.L. (2001) Rheological behavior and gel-point determination for a model lewis acid-initiated chain growth epoxy resin. *Macromolecules*. 34(9). pp. 2973–2980. DOI: 10.1021/ma001835x.

7. Matsunaga T., Shibayama M. (2007) Gel point determination of gelatin hydrogels by dynamic light scattering and rheological measurements. *Physical review E* 76. 030401(R). pp. 21–27. DOI: 10.1103/PhysRevE.76.030401.
8. Harkous A., Colomines G., Leroy E., Mousseau P., Deterre R. (2016) The kinetic behavior of liquid silicone rubber: a comparison between thermal and rheological approaches based on gel point determination. *Reactive and Functional Polymers*. 101. pp. 20–27. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.01.020.
9. Ferry J.D. (1961) *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley.
10. Solov'ev A.N., Kaplun A.B. (1970) *Vibratsionnyy metod izmereniya вязкости жидкостей* [Vibration method of measuring viscosity of liquids]. Novosibirsk: Nauka.
11. Brailov E.S., Shkol'nik S.I. (1968) Issledovanie kinetiki i kontrol' protsessa vulkanizatsii poliefiruretanovogo kauchuka vibratsionnym metodom [Investigation of the kinetics and the control of vulcanization of a synthetic rubber by vibration method]. *Kauchuk i rezina*. 8. pp. 17–19.
12. Altunina L.K., Bogoslovskiy A.V., Kozhevnikov I.S. (2013) *Sposob opredeleniya tochki ge-leobrazovaniya metodom vibratsionnoy viskozimetrii* [Determination of the gel point by the method of vibration rheometer]. RF Patent 2529674.
13. Bogoslovskiy A.V., Poluektov M.A., Altunina L.K. (1997) *Ustroystvo dlya izmereniya вязкости* [Device for measuring viscosity]. RF Patent 2135980.
14. Bogoslovskiy A.V., Zhuravleva T.B., Strelets L.A. (2001) Interferentsionnye rezonansy pri viskozimetricheskikh izmereniyakh [Interference resonances in rheometry]. *Teoreticheskie i prikladnye osnovy fiziko-khimicheskogo regulirovaniya svoystv neftyanykh dispersnykh system*. pp. 105–109.
15. Galkin V.M., Bogoslovskiy A.V., Volkov Yu.S. (2016) Vibration viscosimetry and a numerical method for determining gelation dynamics. *Journal of Applied and Industrial Mathematics*. 10(4). pp. 474–481. DOI: 10.1134/S1990478916040037.
16. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. (2014) Oscillation method of phase analysis: a precision method for integrated studying the physicochemical characteristics and the processes of crystallization and melting. *Journal of Structural Chemistry*. 55(6). pp. 1172–1179. DOI: 10.1134/S0022476614060286.
17. *Compendium of chemical terminology* (2014) Gold Book. International Union of Pure and Applied Chemistry. Version 2.3.3. URL: <http://goldbook.iupac.org/>
18. Schlichting H. (1951) *Grenzschicht-Theorie*. Karlsruhe: Verlag G. Braun.
19. Loytsyanskiy L.G. (1987) *Mekhanika zhidkosti i gaza* [Fluid and gas mechanics]. Moscow: Nauka.
20. *Physical Acoustics*. (1964) Vol. 2, Part B: Properties of polymers and nonlinear acoustics. Ed. by W. P. Mason. New York: Academic Press.

Received: September 11, 2018