基于 Carbopol 的屈服应力模型流体空化流变学

Hadi Mohammadigoushki[1, a)] 和 Kourosh Shoele[2)]1)佛罗里达州立大学 *FAMU-FSU* 工程学院化学与生物医学工程系，美国佛罗里达州塔拉哈西，邮编 *32310*2)佛罗里达州立大学 *FAMU-FSU* 工程学院机械工程系，美国佛罗里达州塔拉哈西，邮编 *32310*

arXiv:2304.03187v1 [physics.flu-dyn] 6 Apr 2023

（日期：2023年4月7日）

由于传统张力测量技术的局限性，测量屈服应力流体的表面张力一直是一项严峻挑战。在此，我们克服了这些限制，并通过针诱导空化（NIC）技术，成功测量了基于Carbopol凝胶的屈服应力模型流体的表面张力和力学性质。我们的结果表明，表面张力约为 70 ± 3mN/m，并且在 $\sigma_y = 0.5 - 120$ Pa的宽屈服应力范围内与屈服应力流体的流变学无关。此外，我们证明了使用NIC方法可以成功测量杨氏模量小于 E <1 kPa的Carbopol凝胶。最后，我们展示了多种屈服应力流体中空腔周围随时间变化的流动结构，并评估了流体流变学对空腔周围流动详细形态的影响。有趣的是，在与空化相关的临界点之前，屈服应力流体仅发生微弱变形，这表明测得的表面张力数据反映了接近平衡态时的数值。超过临界点后，屈服应力流体经历强烈流动，该流动同时受临界压力和屈服应力流体的非牛顿流变学控制。

a)通讯作者：hadi.moham@eng.famu.fsu.edu

I. 引言

屈服应力流体在我们的日常生活中十分常见，并且在过去几十年一直是备受关注的研究对象[1–4]。典型例子包括食品、油漆、家居护理产品、钻井流体、石油开采产品、混凝土，以及其他先进功能材料，如胶体[5], 乳液[6], 软玻璃材料[7] 和堵塞悬浮液[8]。在经典描述中，屈服应力材料在低于称为屈服应力的临界应力阈值时表现得像固体（或发生有限变形），并在超过该应力阈值后流动[9]。屈服应力流体通常会与固体基底相互作用[10]。例如，将屈服应力乳液涂抹在皮肤上、粉刷墙面，以及在基底上进行聚合物熔体的 3D 打印。在这些应用中，屈服应力材料的性能受其润湿性和表面张力控制。此外，屈服应力流体的表面张力在环境领域的重要应用中也发挥着关键作用，例如油砂池修复[11,12] 和核废料管理[13,14]。对于简单液体，在平衡态下黏性应力可以忽略不计，并且在重力作用较小的情况下，可以对平衡表面张力进行量化[15]。不同于简单液体，测量屈服应力流体的表面张力一直是一项重大挑战，主要是因为在平衡态下，屈服应力流体中的残余应力已不再可以忽略。

Carbopol 凝胶为表面张力分析提供了一种屈服应力模型流体，并且已成为多项研究的对象[16–21]。Carbopol凝胶是一种透明体系，其流变特性可通过改变Carbopol浓度或溶液pH值进行精细调节[22]。这种材料通常被认为是非触变的屈服应力流体[2,23], ，因此该体系可作为研究表面张力的屈服应力模型流体。最早对Carbopol溶液表面张力进行测量的尝试可追溯至 Hu 等人[16]的工作。这些作者采用了最大气泡压力法（MBP法），并报告称，他们的溶液的表面张力大约接近纯水的测量值（$\gamma \approx 72.5$mN/m）[16]。仔细检查其流变数据可以发现，这些作者所使用的基于Carbopol的流体（浓度介于0.05-0.1wt%的Carbopol934）并未表现出屈服应力流变特性[16]。Manglik 等人[17] 也采用了MBP方法，测量了浓度范围为0至2000 ppm的一系列Carbopol溶液的表面张力，并表明在这一浓度范围内，表面张力同样接近水的表面张力[17]。然而，后续研究并未报告Carbopol中和的详细过程及流变数据，因此无法确定这些溶液是否为屈服应力流体[17]。最近，Geraud等人[18] 采用毛细管上升实验测量了基于Carbopol 凝胶的屈服应力流体的表面张力。这些作者指出，其体系的表面张力为51mN/m[18]。Boujlel和Coussot[19] 采用威廉米板，并提出在趋近于零的毛细管数下，该装置产生的平衡表面张力约为66 mN/m[19]。毛细管数定义为屈服应力与表面张力之比。Jørgensen等人[20] 采用了一种桥式张力计，该装置涉及在两壁之间对屈服应力流体进行压缩和拉伸。这些作者表明，通过压缩实验获得的表面张力数据小于拉伸过程中测得的数据，并且随着材料屈服应力的增加，这种偏差也会增大[20]。最近，Lopez及其合作者使用了一种环形张力计，并

报告了其基于 Carbopol 的屈服应力流体的表面张力值为 73.4 mN/m[21]。上述文献总结于表（I）中。

显然，关于屈服应力流体的表面张力取值，尚无共识。使用固体基底所带来的复杂因素可能是造成这一差异的重要原因。具体而言，先前的大多数实验都采用涉及固体基底与屈服应力流体接触的方法测量表面张力（例如，Wilhelmy 板或桥式张力计）。众所周知，屈服应力流体容易发生壁面滑移[24–28]，因此，在测量表面张力时，流体在此类基底上的接触线可能并未被钉扎。具体来说，Geraud 等人[18] 曾简要指出，在表面光滑的毛细管中，屈服应力流体会发生显著的壁面滑移。然而，Jørgensen 等人 [20] 以及 Boujlel 和 Coussot [19] 既未说明其实验所用表面的类型，也未研究壁面滑移对其表面张力数据的影响。

Carbopol 类型	浓度（wt%）	σ_y [Pa]	所用技术	γ [mN/m]	参考值
934	0-0.2	–	最大气泡压力	73	17
934	0.05-0.1	–	最大气泡压力	72.5	16
ETD 2050	0.5	4	毛细上升	52	18
ETD 2050	0.25-2	0.3-38	桥式张力计	≈15-100	20
ETD 2050	0.25-0.5	0.3-1.75	上升气泡法	59-66	20
U 10	0.1-0.5	9-80	威廉米板	66	19
980	0.09-0.2	3-28.5	LAUDA 张力仪	73.4	21

表 I. 以往测量 Carbopol 凝胶表面张力的研究汇总。此处 σ_y 和 γ 分别表示流体的屈服应力和表面张力。

此外，还有其他测量表面张力的方法，无需流体与固体基底接触。例如，滴重法[29]，悬滴法[30,31] 和最大气泡压力（MBP）法[32–34] 。尽管滴重法和悬滴法已广泛应用于简单流体，但这些方法并不适用于屈服应力流体。这不仅是因为与简单液体相比，残余屈服应力会影响液滴的行为，还因为用于计算表面张力的基础理论在流动分析中未纳入残余屈服应力的影响。

MBP方法由 Simon 在 1851[34], 首次提出[33]，并已广泛用于测量各种简单液体的表面张力, [35–37]。在 MBP 实验中，将一根毛细管（或一根针）浸入流体中，随后将气体通过针注入液体。随着气体注入针中，气液界面形成弯曲形状，其曲率由针内气体与周围流体之间的压差控制。原则上，对于任何流体环境，针内（或空腔内）的压力 P 与外部压力相平衡，可表示为：

$$P = P_h + \gamma(1/r_1 + 1/r_2) + P_{out}, \tag{1}$$

其中 $P_h = \rho g z$ 是针尖处的静水压力， γ 是表面张力， r_1 而 r_2是空腔的主曲率半径， P_{out} 是周围介质抵抗空腔运动和扩张的压力。对简单液体的实验观察表明，随着气体注入针内，针内总压力逐渐升高，并在某个临界点达到最大值，随后突然降至较低值[32,33,38]。这一最大压力已被用于评估液体的表面张力[32,33,38,39]。然而，要根据最大压力数据求得表面张力，必须考虑多种因素（即空腔曲率、浮力以及液体中的流体动力应力）。先前研究表明，当针尺寸较小（ $R < 1$mm）时，针尖会形成球形空穴[40]。具体而言，在最大压力（P_c）下，空腔呈半球形，半径等于针半径，因此，方程 1 可表示为： $P_c - P_h = \frac{2\gamma}{R} + P_{out}$。超过此点继续注入气体会使空腔变得不稳定，并在脱离针尖之前迅速扩张。对于 $R > 1mm$的针，空腔会变成非球形[41]。研究表明，空腔的非球形性对表面张力的影响可通过在上述方程中引入修正因子 f 来考虑，使得：

—

$$P_c - P_h = f\frac{2\gamma}{R} + P_{out}. \tag{2}$$

修正因子可表示为[40]： $f = \sum_{i=0}^{5} a_i (\frac{R}{a})^i$，其中毛细长度$a = \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\rho g}}$。请注意， a_i 值已在文献[40,42]中列出。对于黏性液体， P_{out}与黏性应力相关。先前的研究考察了流体动力应力对一系列黏性流体的表面张力数据的影响[43]。Fainerman及其同事表明，在平衡表面张力为70 mN/m的溶液中，当黏度变化跨越两个数量级时，黏性应力可使表面张力增加最多3 mN/m，这表明黏性应力对黏性液体的平衡表面张力影响较小[43]。

II. 空化流变学

屈服应力流体不同于简单液体：当应力低于屈服应力阈值时，它们表现得像固体，几乎不发生形变。因此，毛细管内的气体压力必须先克服固体中的残余应力，周围材料才能发生塑性变形。在过去十年间，Crosby及其同事基于MBP方法开发了针诱导空化（NIC）流变技术，适用于多种合成水凝胶、橡胶和嵌段共聚物[44–51]。研究表明，对于弹性材料，在针尺寸较小时，与简单液体类似，最大压力出现在空腔于针尖处形成半球的时刻，而临界压力 P_c 与凝胶的表面张力和杨氏模量 E 相关，关系式如下[44,52]：

$$P_c = 5E/6 + 2\gamma/R, \tag{3}$$

其中，周围材料的弹性会产生额外压力，空腔必须克服该压力，$P_{out} = 5E/6$。因此，MBP方法测得的最大压力不仅可用于估算凝胶的表面张力，还可用于估算其弹性模量，因此采用了“空化流变学”这一术语。注意，在方程（3）中，周围材料被视为不会发生塑性变形的新胡克固体。因此，该模型忽略了材料局部屈服对表面张力数据的影响。对于合成水凝胶、橡胶和嵌段共聚物等刚度较高且弹性较强的材料，后一假设或许成立。基于 Carbopol 凝胶的屈服应力流体，预计要比以往研究中使用的合成水凝胶、丙烯酸三嵌段凝胶或共聚物软得多[44,51]。对于基于Carbopol的屈服应力材料，其 P_{out} 阻力可能既与屈服应力流体达到塑性变形前的弹性响应有关，也与其在生长气泡附近超过屈服极限后的介质塑性响应有关。因此，对于由Carbopol溶液制备的软质屈服应力流体，方程（3）应作相应修正。

据我们所知，此前尚未有人对软屈服应力流体中的空化现象进行理论分析。此外，目前也没有研究采用 NIC技术测量基于 Carbopol 凝胶的屈服应力流体的表面张力。尽管以往研究曾采用 NIC方法测量多种高刚度材料的杨氏模量，其模量范围为 1 kPa$< E <$ 60 kPa[51], ，但预计基于 Carbopol 凝胶的屈服应力流体会比高刚度凝胶和共聚物[51]柔软得多。因此，NIC技术是否足够灵敏，能够测量与 Carbopol 凝胶相关的 E $<$ 1 kPa 范围内的杨氏模量，仍不清楚。本文第一部分的主要目标是为软屈服应力流体中的空化建立理论框架，并随后将其应用于实验，以评估基于 Carbopol 凝胶的屈服应力流体的表面张力和力学性质。

相关地，从生物学角度来看，一个非常重要的健康问题——创伤性脑损伤（TBI）——已被认为与具有屈服应力特性的生物组织中气泡的空化有关[47]。主流假说认为，空化会产生强烈的流动，进而使周围组织发生变形并受到损伤，从而导致创伤性脑损伤[53]。要验证这一假说，首先必须评估屈服应力材料中空化过程所产生的流场。目前尚不存在对屈服应力材料中空腔周围流动剖面进行直接且原位测量的方法。在屈服应力模型流体中对空腔周围流动结构的详细形态进行成像，可提供重要的洞见，从而显著推进我们对创伤性脑损伤起因的理解。本文第二部分的主要目标，是首次提供基于 Carbopol 凝胶的屈服应力模型流体中空腔周围流动结构的时间分辨形态。

III. 材料与方法

许多材料中都能观察到屈服应力。最常见的屈服应力流体是基于 Carbopol 水溶液的聚合物凝胶[2]。市面上有不同型号的 Carbopol（940、980、Ultrez-10 等）可供选择。在本研究中，我们使用Carbopol940 和 Ultrez-10，它们被称为非触变的屈服应力模型流体[2]。Carbopol的浓度范围为 0.02 wt%至0.5wt%。屈服应力流体通过将 Carbopol 与去离子水轻轻混合制备，并通过向Carbopol 溶液中加入Carbopol 质量分数1.5倍的三乙醇胺进行中和。除基于Carbopol的流体外，我们还使用一种牛顿流体（金桶牌玉米糖浆），以便与屈服应力流体进行比较（流变特性见补充材料中的表 S(1)）。

使用商用流变仪（TA Discovery HR 10）和标准同心圆筒几何构型对屈服应力流体进行表征，内、外圆筒半径分别为 R_i =14.01 mm 和 R_o = 15.185 mm，其中 R_i 和 R_o 分别为内、外圆筒的半径。由于壁面滑移较为显著，且会影响屈服应力流体的流变表征，因此我们采用喷砂工艺对同心圆筒几何构型进行粗糙化处理。与先前的研究[54–56]一样，我们进行了两类测量：采用小振幅振荡剪切（SAOS）测量线性黏弹性响应，具体而言，测量储能模量和损耗模量随角频率的变化。此外，采用稳态剪切实验测量流动曲线。

为了测量屈服应力流体的表面张力和杨氏模量，我们使用自行设计的 NIC方法。图1展示了自制 NIC技术的示意图。该装置由可编程注射泵（New Era 的 NE-1000 型）、钝针（McMaster-Carr）、管路、接线、差压传感器（OMEGA 的 PX-26 系列）、高速摄像机（Phantom miro M310）、数据采集设备 DAQ（National Instruments）和计算机组成。LabVIEW 软件和 DAQ 使差压传感器、可编程注射泵及高速摄像机能够同步工作。借助这套装置，我们能够记录并捕捉空腔生长的时间演化及相关压力变化。实验所用针（或毛细管）的内半径范围为$R = 76\ \mu\text{m}$ - $850\ \mu$m，因此能够测量范围较广的临界压力。在每次实验中，将针轻轻插入屈服应力流体，并以恒定速率向毛细管中注入空气，注入速率为 $Q = 0.3\ \mu$L/hr。将流体置于侧壁平整的立方容器中，以尽量减小光学畸变。除NIC方法外，我们还采用悬滴法测量主要为非屈服应力流体的表面张力（有关该技术的更多细节，请参见补充材料）。将悬滴实验获得的表面张力数据（针对简单液体）与 NIC方法的测量结果进行比较，以确保 NIC方法的准确性。

我们还进行了粒子图像测速（PIV），以对Carbopol 凝胶中空腔周围的流场进行时间分辨。对于粒子图像测速分析，我们生成了一片穿过空腔的激光（波长为 532 nm）。流体中加入了玻璃

微球（Potters的110P8 型号，平均直径为 $\approx 8\ \mu$m）。少量这些成核颗粒（按质量计 40 ppm）不会影响流体的流变特性。



图1. 本文所用的 NIC 装置及其必要部件示意图。

IV. 结果与讨论

A. 整体流变学

图 2(a) 展示了基于 Ultrez-10 的代表性屈服应力流体样品的流动曲线，以及与 Herschel-Bulkley流体模型的最佳拟合结果（虚线）。Herschel-Bulkley模型定义如下：$\sigma = \sigma_y + K\dot{\gamma}^n$，其中 σ、 σ_y、 K、 $\dot{\gamma}$ 和 n 分别表示剪切应力、屈服应力、稠度系数、变形速率和剪切变稀指数。正如预期，Carbopol浓度增加会使流体的屈服应力增大。此外，图2(b) 展示了基于 Ultrez-10 的屈服应力流体样品的储能模量和损耗模量随角频率的变化。随着Carbopol浓度增加，储能模量和损耗模量均增大，这同样符合预期，也与文献中报道的数值一致[22]。此外，随着角频率降低，储能模量趋近于一个渐近值（下文称为剪切模量）。基于 CBP-940 的屈服应力流体也有类似的流变特性；Carbopol溶液流变特性的汇总见补充材料中的表 (S1) 和图 S1。此外，这些流体的剪切黏度对升速或降速过程并不敏感，

剪切速率（见补充材料中的图 S2），从而证实这些屈服应力流体并非触变的。

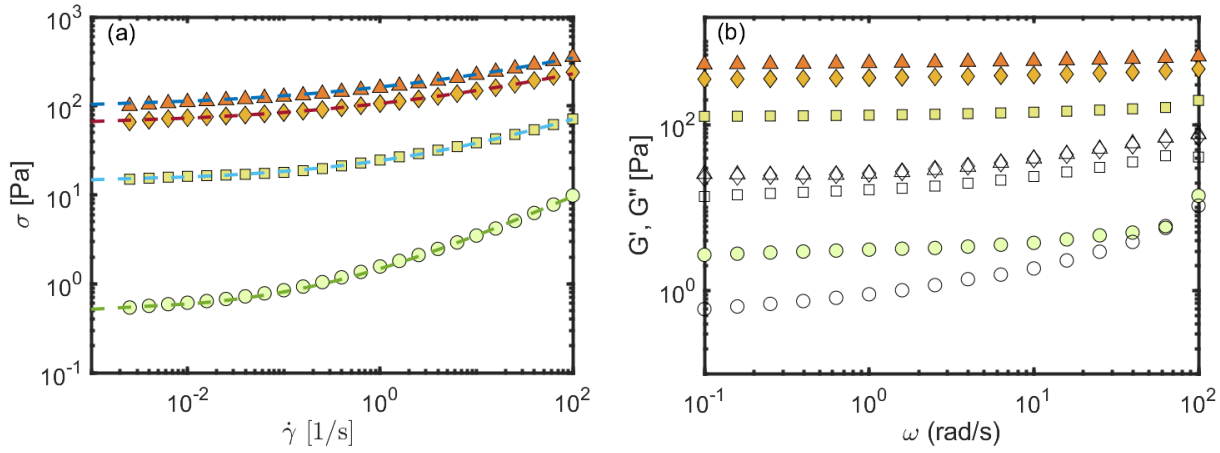

图 2。（a）基于 Carbopol Ultrez-10 的屈服应力流体中，稳态剪切应力随施加剪切速率的变化关系。（b）储能模量（实心符号）和损耗模量（空心符号）随角频率的变化关系。不同符号对应不同的 Carbopol浓度：0.06 wt%（○）、0.1 wt%（□）、0.3 wt%（◇）和 0.5 wt%（△）。

图 3 汇总展示了这些屈服应力流体的屈服应力和剪切模量随Carbopol浓度的变化。有趣的是，在较低的Carbopol浓度下，随着Carbopol浓度增加，屈服应力和剪切模量迅速增大。然而，超过临界浓度（0.1–0.15 wt%）后，屈服应力和剪切模量的增幅变得较为缓慢。这一趋势可以解释如下：Carbopol由高分子量聚合物构成，在水溶液中混合并中和后会发生溶胀[57]。在较低的Carbopol浓度下，溶胀聚合物颗粒形成渗流结构；在更高浓度下，聚合物溶胀程度增加，从而减小溶液中聚合物颗粒之间的距离。颗粒间距减小会使屈服应力和剪切模量增大。当达到临界点、颗粒形成堵塞结构后，进一步增加Carbopol含量不会显著改变溶液的堵塞状态，因此屈服应力和弹性模量的增幅会变得较为缓慢。

B. 针诱导的空化

如上所述，软屈服应力流体中毛细管内的最大压力可能与材料的表面张力、屈服应力和弹性模量有关。因此，第一步我们对屈服应力流体中的空化进行了力学分析。在毛细管尺寸较小的极限情况下（$R < 1mm$ 或对于近似球形气泡），除表面张力压力 $2\gamma/R$外，作用于空腔周围屈服材料的有效压力为 $P_{out} = P_{out}(\sigma_y,\ E)$。在近场中，邻近于

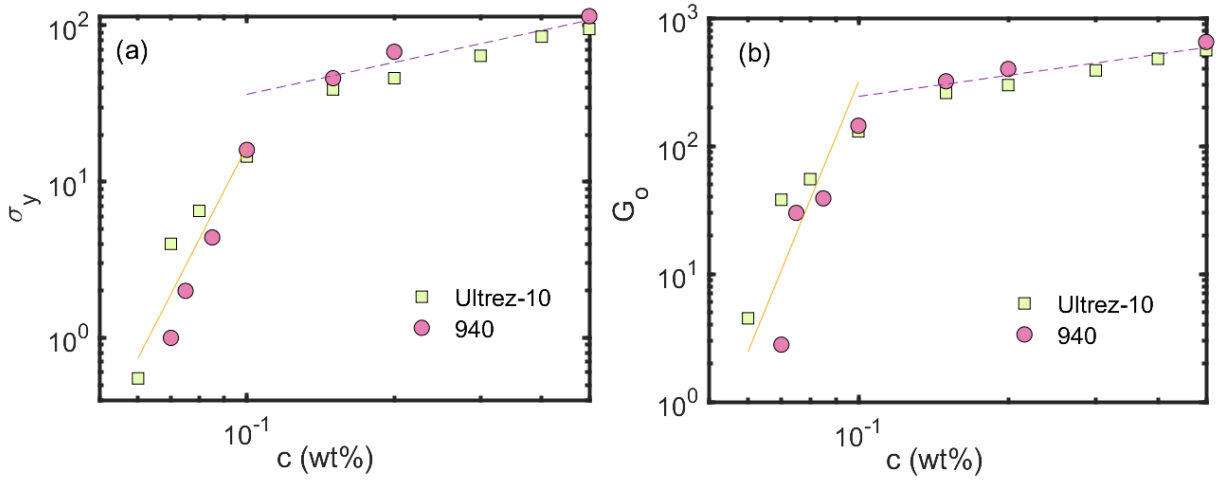

图 3. (a) 屈服应力和 (b) 剪切（弹性）模量随两种屈服应力流体系统中 Carbopol浓度的变化。实线和虚线仅用于引导视线。

气泡周围的材料可能发生屈服，而远离气泡处，屈服应力材料表现为弹性固体。将屈服应力材料视为线弹性理想塑性材料，作用于空腔的总压力 $P_{out} = P_{out}|_1 + P_{out}|_2$。其中，$P_{out}|_1$ 和$P_{out}|_2$ 分别是与空腔附近周围介质的塑性变形响应以及屈服应力材料的弹性响应所引起的约束相关的压力。根据我们的分析，周围屈服应力材料对空腔产生的总压力贡献可写为（推导详情请参见附录）：

$$P_{out} = \frac{2\sigma_y}{3}\left\{1 + \ln\left(\frac{2E}{3\sigma_y}\right)\right\} + \frac{2\pi^2}{27}E. \tag{4}$$

注意，总压力中的后一项（$P_{out}|_2 = \frac{2\pi^2}{27}E$）与针对弹性网络推导出的方程 3 类似[44,52]。因此，在毛细管直径较小的极限情况下，软屈服应力材料中生长气泡内部的最大压力可表示为:

$$P_c = \frac{2\gamma}{R} + \frac{2\sigma_y}{3}\left\{1 + \ln\left(\frac{2E}{3\sigma_y}\right) + \left(\frac{\pi}{3}\right)^2\frac{E}{\sigma_y}\right\}. \tag{5}$$

上述方程5 将用于评估基于 Carbopol 的屈服应力流体的表面张力和弹性模量。在上述理论分析之后，我们在牛顿型玉米糖浆以及屈服应力流体中进行了针诱导空化实验。图 4 展示了基于玉米糖浆的牛顿型溶液（图 4(a) ）和一种屈服应力流体样品（ 0.5wt% Ultrez-10；图 4(b)）中压力的时间演化。在这些实验中，任意时刻注射器中剩余的空气体积可表示为： $V(t) = V_0 - Qt + V_b$，其中 V_0， Q 和 V_b 分别为初始空气体积（本研究中为 10mL）、空气的泵送流速以及空腔体积。若假设空气为理想气体，且实验在等温条件下进行

条件， $PV = P_0V_0$ 因此，我们将有：

$$\Delta P/P_0 = (P - P_0)/P_0 = 1/(1 - \frac{Q}{V_0}t + \frac{V_b}{V_0}) - 1 \tag{6}$$

在 $V_b << V_0$的极限情况下，且 $Qt < V_0$ （我们的实验满足这些条件），无论流体类型如何，压力都应随时间线性增加。事实上，图 4（a、b）的结果显示，对于牛顿流体和屈服应力流体，压力都会线性增加至临界值，随后迅速下降。此外，随着针直径减小，临界压力增大，这与牛顿流体的公式（2）和屈服应力流体的公式（5）的预测一致。

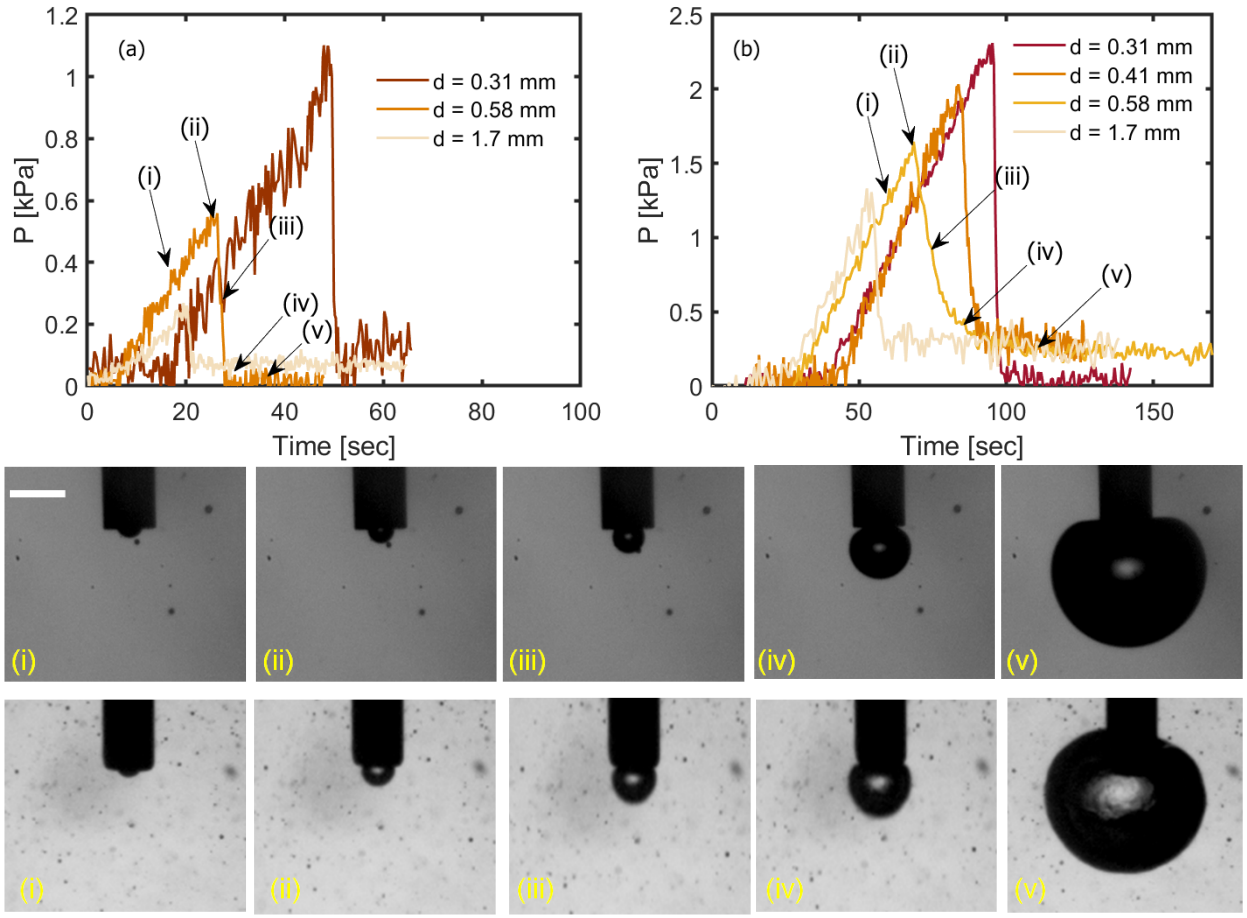

图 4. （a）玉米糖浆和（b）基于 Ultrez-10 的 0.5wt% 屈服应力流体中的压力时间演化。图中显示了不同针管直径 d 下的瞬态压力。下方快照显示了玉米糖浆（上排）和基于 Ultrez-10 的 0.5wt% 屈服应力流体（下排）中空腔的同步时间演化。请注意，快照中的（i-v）表示（a）和（b）部分中压力在临界点之前或之后测量时所对应的时间点。快照中的比例尺为 0.8 mm。

玉米糖浆（图 4 的上排）和屈服应力流体（图 4 的下排）的空腔尺寸随时间的演化如图所示。随着压力增大

接近临界点时，空腔逐渐从针尖处向外突出，并达到更小的曲率半径。在临界点，对于牛顿流体和屈服应力流体，空腔均形成一个半球，其直径约等于针的直径。这并不令人意外，因为修正因子 f 在这些实验中非常接近于 1（$f = 0.9968$）。超过临界压力后，空腔半径的爆炸式增长导致压力降。图 4中的实验在所有溶液中进行，测得的临界压力值以及与方程 5 的最佳拟合可用于评估屈服应力流体的表面张力和杨氏模量。在评估屈服应力流体的性质之前，为确保我们的针诱导空化装置的准确性和精密度，我们首先报告一系列广泛的非屈服应力流体的结果。

图 5 展示了玉米糖浆以及处于稀释区间并表现出非屈服应力流变行为的 Carbopol 基溶液的临界压力随针直径的变化关系（有关流变特性的详细信息，请参见补充材料中的表 (S1) ）。随后，将结果拟合到方程（ 2 ）中。在本研究开展的实验中，所使用的最大针半径为 0.85mm，因此由空腔非球形性导致的最大修正因子约为 $f = 0.97$。此外，与以往主要使用一种针尺寸来评估液体表面张力的 MBP 研究不同，我们将临界压力数据拟合到了较宽范围的针尺寸，从而降低了仅使用一个测量点所带来的误差。所得截距和斜率汇总于表 (II) 中。

首先值得注意的是， P_{out} 黏性应力的贡献非常小（≤ 8 Pa），对于玉米糖浆以及其他基于 Carbopol 的非屈服应力流体都是如此。需要注意的是，我们实验中测得的最大 P_{out} 小了几个数量级，低于液体表面张力所对应的压力。例如，对于所使用的最大针，$R = 0.85$mm，表面张力压力为 $\approx$ 0.17 kPa，而$P_{out} = 0.0004 - 0.008$ kPa，这表明黏性应力对表面张力测量的影响可以忽略不计。此外，尽管其中一些黏性液体（参见补充信息中表 S(1) 的 Carbopol 940 0.025 wt % 和 0.05 wt %）的剪切黏度存在显著差异，但所得的 P_{out} 仍然可以忽略不计，且量级相近。根据这些结果，我们得出结论：黏性应力对表面张力数据的影响可以忽略不计。该结论与此前关于黏性流体的研究结果[43]一致。

其次，表 II 列出了各图的斜率，该斜率代表这些流体的估算表面张力。特别是，玉米糖浆的测量表面张力与文献[58,59]报道的数值一致。此外，稀释的Carbopol溶液的表面张力与纯水的测量值非常接近，与Carbopol的类型和浓度无关。后者的数据与Manglik 等人[17] 和 Hu 等人[16] 的测量结果一致，他们报告称，基于 Carbopol 934 的稀释 Carbpol 溶液的表面张力为 $\approx$ 72.5-73 mN/m。最后，表 II 还列出了用悬滴法测得的这些流体的表面张力数据（详情见补充材料中的图 S3）。悬滴法测得的表面张力值与 NIC 结果一致，从而证实了

准确 我们用于评估简单液体表面张力的NIC方法的有效性 s.

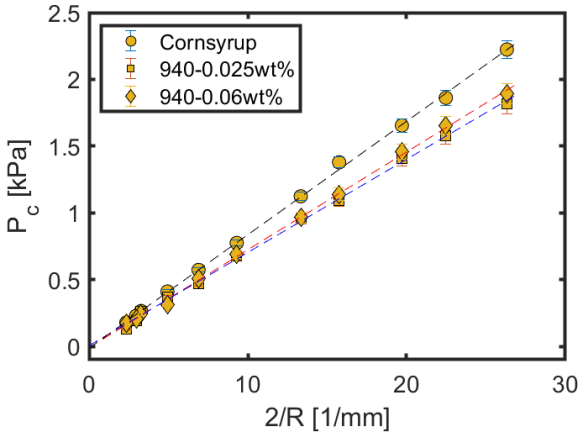

图 5. 非屈服应力流体的临界压力与毛细管尺寸的关系。虚线表示对实验数据进行的最佳线性拟合。

流体	[重量百分比]	P_{out} [千帕]	γ [毫牛/米]	γ^* [毫牛/米]	γ^{**} [毫牛/米]
玉米糖浆		-0.008	83.2	81[59]	80.5±2
940	0.025	-0.006	70	−−	71.0±2
	0.05	-0.005	72	−−	72.2±1
Ultrez−10	0.04	-0.004	71.1	−−	70.9±2
	0.05	0.004	72.1	−−	72.2±3

表II.牛顿流体以及基于稀释Carbopol 的溶液的表面张力和拟合汇总。 * 表示文献中报告的表面张力数据， ** 表示通过悬滴法获得的表面张力值。

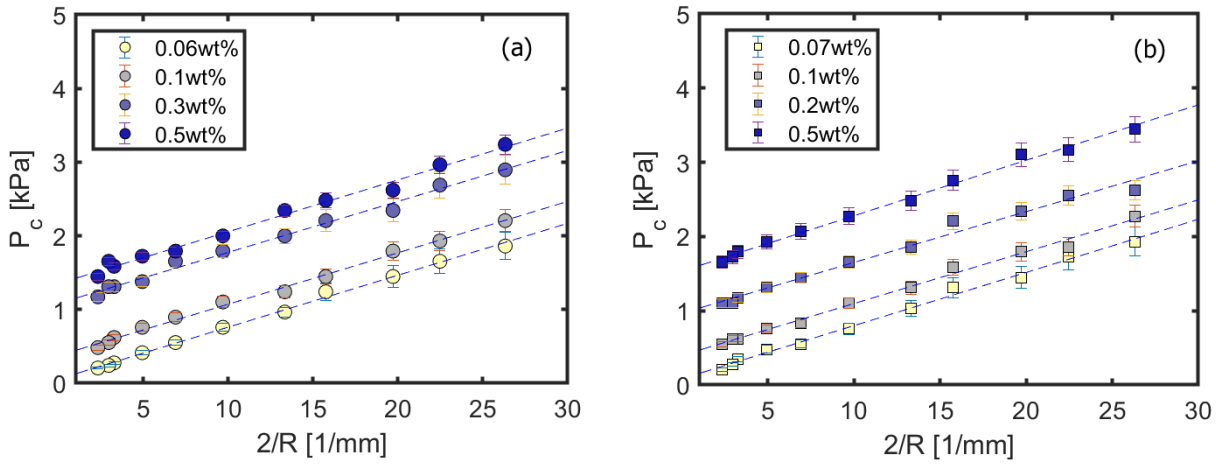

图 6. 基于 (a) Ultrez-10 和 (b) 940 的屈服应力流体的临界压力与毛细管尺寸倒数的关系。虚线是对实验数据进行式5拟合得到的最佳拟合线。

完成上述实验后，我们对所有屈服应力流体进行针诱导空化实验，并测量了多种针尺寸下的临界压力。图6 展示了本文两种屈服应力体系的临界压力与毛细管半径的关系。图中还给出了对实验数据进行式5拟合得到的最佳拟合线。首先，所有实验中的数据斜率相似，表明在较宽的 Carbopol 浓度范围内，这些体系的表面张力数据相近。此外，实验数据的拟合直线截距不再可以忽略，并且随 Carbopol 浓度的增加而增大。最后，测得的临界压力数据与施加的流速（$Q = 0.1-10\ \mu$L/hr；见补充材料中的图 S4）以及针插入程序（无论是将针轻轻插入样品，还是按照[51]中建议的方案插入后再拔出）无关。

两种屈服应力流体的表面张力测量结果如图 7(a) 所示。有趣的是，表面张力不会随屈服应力的变化而显著改变。所有这些屈服应力流体的表面张力数据平均值约为 70 ± 3 mN/m。这些结果与 Lopez 等人所作的假设一致[21]，即随着屈服应力增加，屈服应力流体的表面张力不会改变。此外，Boujlel 和 Coussot[19] 报告称，屈服应力流体的平衡表面张力比纯水的表面张力约低 10%，这也与我们的测量值接近。Boujlel 和 Coussot[19] 提供的数据与我们的测量值之间存在差异，这可能是由于 Boujlel 和 Coussot 的实验中壁面滑移的潜在影响所致[19]。

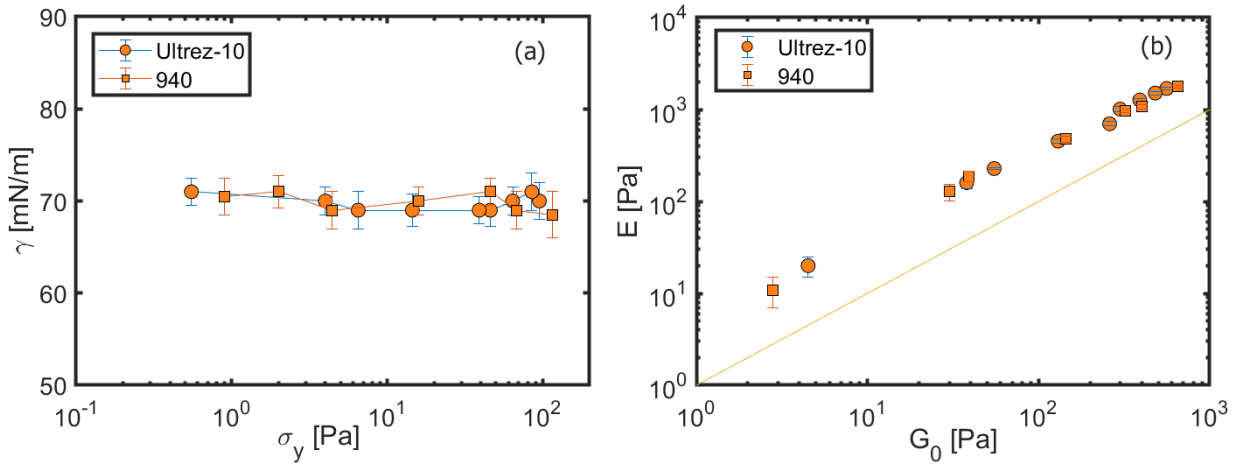

图 7。（a）本研究中屈服应力流体的表面张力随屈服应力的变化。（b）屈服应力流体的杨氏模量随剪切模量的变化。（b）中的直线表示等效点。

除了表面张力外，我们还通过将截距拟合到方程 E 5 来评估屈服应力流体的杨氏模量 。图 7(b) 展示了本研究所考察的所有屈服应力流体的杨氏模量随剪切模量的变化关系。对于这两种体系，杨氏模量均随剪切模量线性增加。

C. 空腔周围的流动可视化

图 4 表明，空化实验包括两个步骤。在第一阶段，随着压力随时间线性增加，针尖处形成空腔，其曲率半径逐渐减小。第二个步骤与临界压力之后的阶段相关，其特征是空腔突然扩大的失稳。图8（a）显示了牛顿型玉米糖浆以及两种屈服应力流体的压力时间演化。这三个样品实验的时间分辨速度剖面显示于图8（c-e）中，分别对应图 8（a）压力曲线上的不同位置。当压力值低于临界压力，甚至在临界压力处（此时空腔半径与针的内半径相同），空腔周围的流场都很弱（见图（i） 8（c-e））。因此，无论这些流体的流变学性质如何，它们在临界点都不会经历强烈流动。后一个观察结果进一步支持了前述假设，即在临界点，黏性应力很弱，其对表面张力的影响可以忽略。

然而，失稳后（即 $t-t_c>0$）空腔突然扩张，会在临界点之后不久对周围流体产生强烈流动（见图 8(c-e) 中的速度场 (ii)）。随后，在压力快速下降期间的某个时刻，流动达到最大强度（见图8(c-e) 速度场中的 (iii)）。最终，流场

经过较长时间后趋于平衡态（见图 8(c-e) 中的 (iv)）。在本研究使用的针尺寸范围内，无论是黏性流体还是屈服应力流体，均观察到上述趋势。空腔周围流体流动中占主导地位的成分是压缩。因此，为了表征空腔周围压缩的强度，我们采用空腔周围的最大伸长率随时间的变化。由此，球坐标系中的体积伸长率在每个时刻定义为：

$$\dot{\varepsilon} = \nabla \cdot \mathbf{U} = \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} + \frac{1}{r\sin(\theta)}\frac{\partial u_\phi}{\partial \phi} + \frac{u_r + u_\theta \cot(\theta)}{r}. \tag{7}$$

此处 $\mathbf{U}$ 是流体速度，r 是距气泡中心的瞬时距离。尽管空腔周围的流动是三维的，但我们的粒子图像测速方法能够绘制空腔周围的二维速度剖面。此外，由于空腔周围流动的对称性，$u_\theta = 0$ 以及 $u_\phi = 0$。因此，$\dot{\varepsilon} = \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{2u_r}{r}$. 伸长率首先通过对实验测得的速度剖面拟合一个平滑函数获得，然后对该平滑速度函数进行微分。在每个时刻，空腔周围的流体都会经历一个最大伸长率，该最大值通常出现在靠近空腔边界的位置。我们通过比较每种流体在空化过程中经历的最大伸长率，来评估上述各项实验中的流动强度。图 8(b)显示了每种流体在空腔周围经历的最大伸长率的时间演化。

有趣的是，仔细比较图8(c-e)中牛顿流体与屈服应力流体的流场，可以发现两者存在显著差异。尽管牛顿流体和0.2wt% Carbopol溶液的临界压力相同，但屈服应力流体的速度场和最大应变速率均强于牛顿流体。这种差异可能与屈服应力流体的非牛顿流变学特性有关。另一方面，随着空化起始临界压力的增大，在空化起始之前及起始时（例如，图8(e)中的(i)），流动强度（速度场和/或特征最大应变速率）非常微弱，与图8(c-d)所示的其他系统相似。然而，在失稳后，图8(e)中的流场远强于图8(c,d)所示的其他系统。综合来看，这些结果表明，除临界压力外，屈服应力流体的非牛顿流变学特性也会控制空腔周围流动结构的具体形态。

D. 无量纲分析

最后，我们回到对空化实验中所涉及应力的分析。从原理上讲，空化实验中可能涉及多种力：惯性力、黏性力、重力、弹性力、屈服应力和表面张力。为评估这些应力的重要性，我们采用一系列无量纲数。需要注意的是，表面张力值是在临界点处评估的，此时压力达到最大值。因此，我们将在临界点评估这些无量纲数。

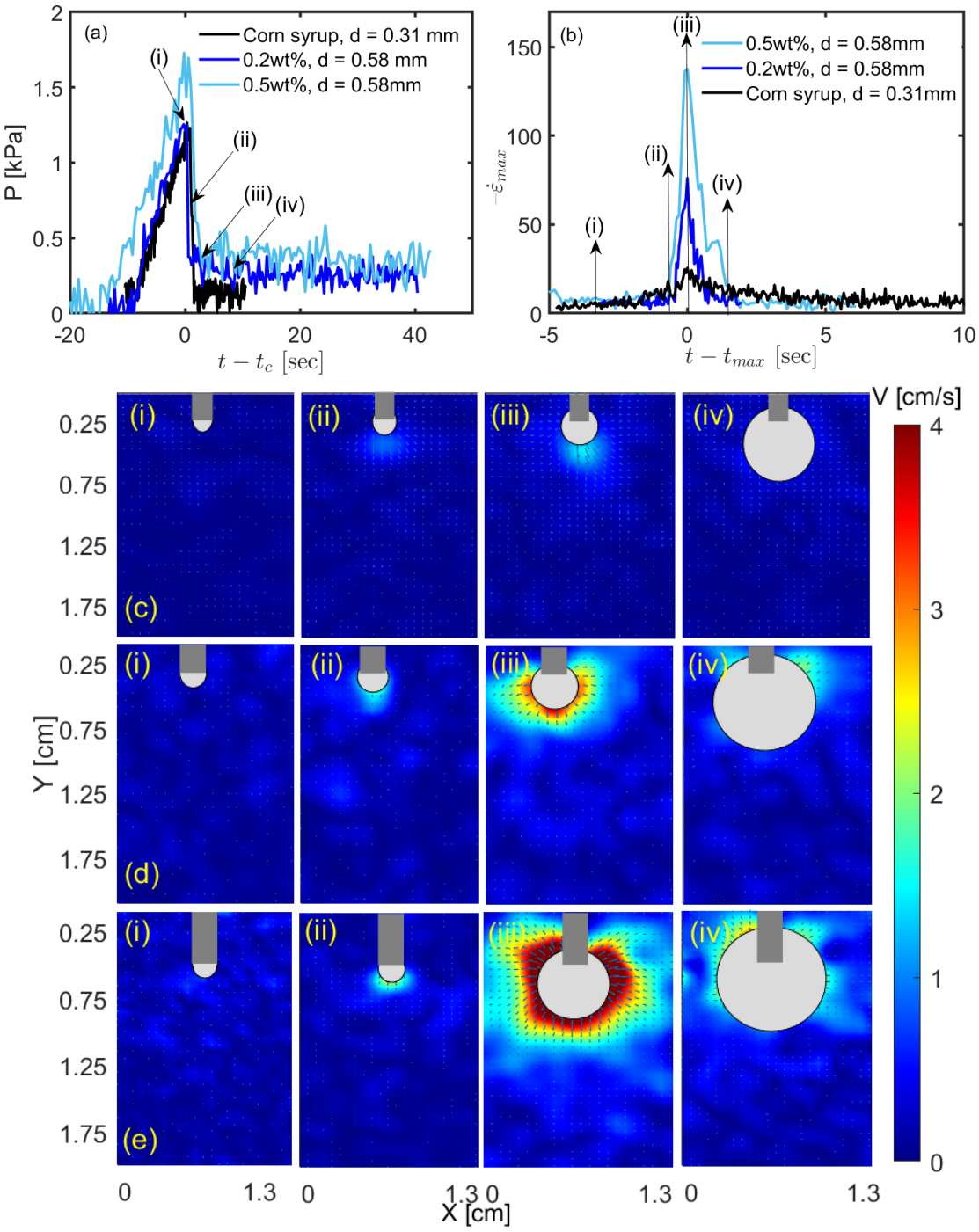

图 8. (a) NIC实验中测得的不同流体和针尺寸下的压力时间演化。此处 t_c 表示压力达到临界值的时间。(b) 不同流体中空腔周围最大应变率的时间演化。此处 t_{max} 表示应变率达到最大值的时间。空化过程中流体经历的最大应变率分别为：玉米糖浆 18 [1/s]，0.2 wt% Carbopol 凝胶 75 [1/s]，以及 0.5 wt% Carbopol 凝胶 115 [1/s]。图中展示了空腔形成和生长过程中不同时间点的速度剖面。各速度剖面分别对应玉米糖浆 (c)、0.2wt% Ultrez-10 (d) 和 0.5wt% Ultrez-10 (e)。

在临界点之前和临界点处，流体的变形虽然很小，但受气体注入流速控制。如前所述，这些实验中使用的注入流速非常小，并且对于所有针尺寸均固定为 $Q = 0.3$ μL/hr。我们可以估算与该流速相关的特征变形速率（在毛细管壁处）为 $\dot{\gamma} \approx 4Q/\pi R^3 \approx 10^{-4} - 10^{-2}$ [1/s]。可以使用如下定义的雷诺数来评估惯性的重要性：$Re = \rho\dot{\gamma}d^2/\eta(\dot{\gamma})$。这里，$\rho$、$\dot{\gamma}$、$d$和 η分别表示流体的密度、特征变形速率、毛细管的直径以及周围流体的剪切相关黏度。尽管惯性取决于针和流体的选择，但所有实验中的最大雷诺数都非常小（$Re \approx 10^{-6}$），因此惯性效应可以忽略不计。

重力的影响可以通过定义如下的邦德数进行估算 $Bo = \Delta\rho g a^2/\gamma$。在临界点，空腔形成一个半径等于针尺寸的半球。因此，在临界点，邦德数由针尺寸控制，并且对于本文所使用的所有针尺寸，其变化规律为 $Bo \approx 3 \times 10^{-3} - 0.1$。因此，重力对表面张力数据的影响可以忽略不计。后一个发现与我们所有实验中观察到的近似球形气泡形状一致。为了评估黏性应力的影响，我们首先开展了针对牛顿流体和非屈服应力流体的空化实验，这些实验表明，与表面张力效应相比，黏性应力可以忽略不计。在屈服应力流体的实验中，如果黏性应力足够强，则可能使空腔附近的材料发生塑性变形。为了评估临界点处黏性应力和屈服应力的相对重要性，我们采用如下定义的宾汉数$Bi = \sigma_y/\tau_v$，其中黏性应力 $\tau_v = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$。在临界点，宾汉数的变化规律为 $Bi \approx 0.9 - 0.97$，这表明在临界点，黏性应力几乎无法使空腔周围的屈服应力流体发生变形。这一结果表明，在屈服应力流体的实验中，空腔周围的介质在空腔附近应仅发生非常微弱的变形，而周围材料的弹性响应应占主导地位。事实上，在将图 6(a,b) 拟合到方程（5）时，我们注意到，空腔表面附近发生塑性变形区域所产生的压力贡献（由 $P_{out}|_1$表示）远小于周围流体的弹性阻力（$P_{out}|_1 << P_{out}|_2$）。后一结果与上述假设一致，即在临界压力下，黏性应力不足以使屈服应力流体发生显著变形，而屈服应力材料的弹性响应占主导地位（即 $\tau_v/E << 1$ 或$\sigma_y/E << 1$）。

V. 结论

总之，我们进行了针诱导空化实验，以评估多种屈服应力流体的表面张力、杨氏模量以及空腔周围流动结构的详细形态。本研究的发现可概括如下：首先，在较宽的屈服应力范围内，测得的 Carbopol 基屈服应力流体的表面张力值接近纯水的表面张力（$\sigma_y = 0.5 - 120$

Pa）。其次，我们证明，NIC技术可成功用于测量屈服应力凝胶低至 10 Pa 的杨氏模量。第三，流动可视化实验表明，对于 $P \leq P_c$，流体几乎不受黏性应力扰动。然而，失稳后，流动强度会增大，直至应变率（或变形率）达到局部最大值，随后逐渐减弱，并在较长时间内趋近平衡态。最后，我们的结果表明，失稳后的流动强度受临界压力以及屈服应力流体的非牛顿流变学特性共同控制。

尽管我们在一系列屈服应力流体中进行了NIC实验 σ_y =0.5 – 120 Pa，但这绝不意味着该方法（以及表面张力的评估）仅限于这一屈服应力范围，也可以用于更硬的凝胶。此外，这项工作的影响超出了对屈服应力材料表面张力的评估。事实上，大范围的生物组织和细胞都很柔软，而评估其杨氏模量需要AFM或纳米压痕方法等高度灵敏且复杂的方法；这些方法常常会使所得结果变得复杂且存在歧义[60,61]。本工作的结果证明，NIC方法是一种快速且尤其简便的技术，可用于测量生物样品的力学性质[62]。这将成为我们未来工作的重点。

VI. 补充信息

进一步说明了流体的流变特性和空化流变学实验的相关信息。

VII. 致谢

作者感谢 Anas Al-Humiari、Scott Hannahs 和 Richard Crisler 在实施 NIC 装置方面提供的帮助。HM 感谢 Philipe Coussot、Randy Ewoldt 和 David Venerus 进行的多次有益讨论。

VIII. 附录：屈服应力环境中膨胀气泡的塑性响应

膨胀气泡的塑性响应计算基于 Bishop 等人 [63]提出的理论公式。我们假设周围材料延伸于以下范围之间：内半径 R_0 （这里指气泡开始穿透周围弹性介质时的有效半径）和较大的外半径 R_∞，如图 9a 所示。内表面承受均匀压力 P_{out}，而对于非常大的介质，我们假设外表面上没有压力。由于该问题具有球对称性，在材料保持弹性时，采用基于应力的解来表述该问题。非零应力分量包括径向应力 σ_r 和环向应力 $\sigma_\theta = \sigma_\phi$。

在 th 在无体力的情况下，径向平衡方程 is

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{2}{r}(\sigma_r - \sigma_\theta) = 0. \tag{8}$$

此外，唯一的位移分量沿径向，即 $u = u(r)$，相应的球坐标应变分量为

$$\epsilon_{rr} = \frac{du}{dr}, \qquad \epsilon_{\theta\theta} = \epsilon_{\phi\phi} = \frac{u}{r}. \tag{9}$$

对于杨氏模量为 E 、泊松比为ν的线弹性介质，应力-应变关系可写为，

$$\epsilon_{rr} = \frac{1}{E}(\sigma_r - \nu\sigma_\theta), \qquad \epsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{E}\left[\sigma_\theta - \nu(\sigma_r + \sigma_\theta)\right], \tag{10}$$

并构成如下 Beltrami-Michell 相容关系

$$\frac{d}{dr}(\sigma_r + 2\sigma_\theta) = 0. \tag{11}$$

方程8 和 11 结合边界条件，可求得球坐标下的 Lamé 解[64]，

$$\sigma_r = -P_{out}\left(\frac{R_\infty^3}{r^3} - 1\right) / \left(\frac{R_\infty^3}{R_0^3} - 1\right) \tag{12}$$

$$\sigma_\theta = \sigma_\phi = P_{out}\left(\frac{R_\infty^3}{2r^3} + 1\right) / \left(\frac{R_\infty^3}{R_0^3} - 1\right) \tag{13}$$

其中， r 是径向距离。此处， σ_r 是压缩应力， σ_θ 是拉伸应力，且$|\sigma_r| > |\sigma_\theta|$。等价地，我们可以将球应力场表示为 $-\sigma_\theta$ 的静水各向同性压力（等价于 σ_θ的静水拉伸）与径向上的单轴压缩应力，以及其他方向上的零应力之和（$\sigma_\theta - \sigma_r, 0, 0$）。该应力条件将弹性材料的 von Mises 屈服条件简化为[65]，

$$\sigma_\theta - \sigma_r = \sigma_y \tag{14}$$

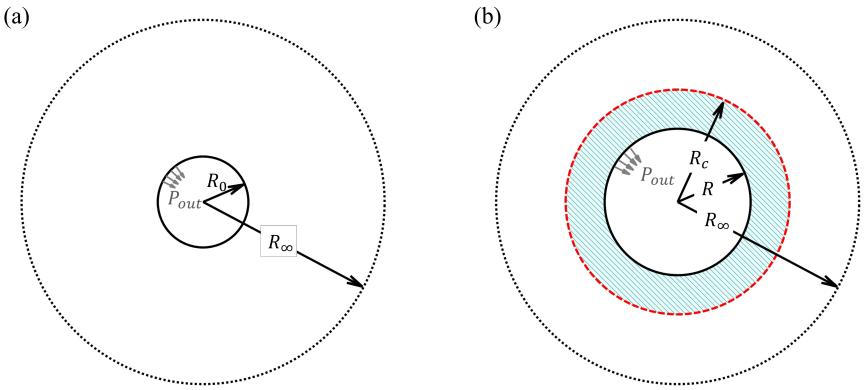

图9。（a）初始阶段均匀分布压力P_{out} 作用下膨胀的球形气泡周围的弹性区域。（b）后期膨胀球形气泡周围的弹性区域和塑性区域。

由方程 12、13和 14，我们发现，线弹性理想塑性材料中屈服条件开始时对应的压力为，

$$P_{out,\sigma_y} = \frac{2\sigma_y}{3}\left(1 - \frac{R_0^3}{R_\infty^3}\right) \tag{15}$$

对于无限域，我们有 $\frac{R_0}{R_\infty} \to 0$ 并且，靠近表面的介质内层在等于屈服应力三分之二的压力下发生屈服。鉴于 Carbopol 凝胶的典型 σ_y 值，可以发现，在几乎所有情况下，材料在气泡形成初期都会非常迅速地通过其纯弹性响应阶段。随后，材料表现出弹性—完全塑性响应。在这种情况下，方程8 和 11 用于求解弹性区域内的应力分量；而在塑性区域内，则采用方程8和 14 的修正方程组。为获得最终解，采用径向应力的连续性，并假设屈服面位于半径 R_c （图 9b），即可求得塑性区域内外的应力场，其形式为

$$\left.\begin{aligned}\sigma_r &= -\tfrac{2\sigma_y}{3}\left(\tfrac{R_c^3}{r^3}\right)\\ \sigma_\theta &= \tfrac{2\sigma_y}{3}\left(\tfrac{R_c^3}{2r^3}\right)\end{aligned}\right\} \quad c \le r \tag{16}$$

$$\left.\begin{aligned}\sigma_r &= -2\sigma_y \ln\left(\tfrac{R_c}{r}\right) - \tfrac{2\sigma_y}{3}\\ \sigma_\theta &= \sigma_y - 2\sigma_y \ln\left(\tfrac{R_c}{r}\right) - \tfrac{2\sigma_y}{3}\end{aligned}\right\} \quad c \ge r \tag{17}$$

若气泡半径为 R，则可利用上述关系将 R_c 和 P_{out} 联系起来：

$$P_{out} = 2\sigma_y \ln\left(\frac{R_c}{R}\right) + \frac{2\sigma_y}{3} \tag{18}$$

遗憾的是，由于涉及一个未知的 R_c 值，上述关系式无法提供一个确定的 $P_{out} - R$ 关系。为解决这一问题，应遵循更为复杂的求解过程，基于 R和 R_c 计算弹性应变场和塑性应变场，并确定 R_c 值。对于介质响应，可以作出一个简化假设，即在气泡生长的较晚阶段，气泡的行为类似于

一个从零半径开始膨胀的球形气泡。在这种情况下，我们可以证明，基于自相似性， R_c/R应保持恒定，其形式为[65]。

$$\frac{R_c}{R} = \left(\frac{E}{3(1-\nu)\sigma_y}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{19}$$

因此，我们可以将方程 18 改写为

$$P_{out} = \frac{2\sigma_y}{3}\left\{1 + \ln\left(\frac{E}{3(1-\nu)\sigma_y}\right)\right\} \tag{20}$$

假设不可压缩介质的 ν 为0.5，我们可以发现 P_{out} 是一个与气泡半径无关的常数，其值为

$$P_{out} = \frac{2\sigma_y}{3}\left\{1 + \ln\left(\frac{2E}{3\sigma_y}\right)\right\} \tag{21}$$

鉴于我们在此假设气泡从初始半径为零的状态开始膨胀，因此上述解应被视为在理想塑性状态下，气泡从有限尺寸的针开始膨胀时的上限。在上述模型中，我们假设应力水平不能超过一个固定的屈服极限。然而，对于许多聚合物介质，即使在屈服条件[66], 之后，仍然存在弹性应力，尤其是在材料受到约束且无法发生大幅永久变形的情况下。等价地，可以将屈服后的终端稳态应力定义为[65]

$$\sigma = \sigma_y + h_\sigma(\epsilon) \tag{22}$$

其中 h_σ 是一个表示总应力随对数总应变变化的函数 ϵ。在此情况下，材料发生应变硬化或加工硬化，方程 14 的 von-Mises 屈服条件修改为[65],

$$\sigma_\theta - \sigma_r = \sigma_y + h\left\{2\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) - \frac{1-2\nu}{E}(\sigma_r + \sigma_\theta)\right\}. \tag{23}$$

其中 r_0 表示该元素的初始径向位置。如果介质不可压缩（$\nu = \frac{1}{2}$），则式 8 的平衡态条件可简化为

$$\frac{d\sigma_r}{dr} = \frac{2}{r}(\sigma_\theta - \sigma_r) = \frac{2\sigma_y}{r} + \frac{2h_\sigma[2\ln(r/r_0)]}{r} \tag{24}$$

如果我们假设气泡是在无限介质中从零半径膨胀而成的，则可以利用球形的自相似性，并根据气泡的当前尺寸对空间长度进行缩放 R。采用这一条件并求解方程 24，可以得到 P_{out} 的新关系式，其形式为

$$P_{out} = \frac{2\sigma_y}{3}\left\{1 + \ln\left(\frac{2E}{3\sigma_y}\right)\right\} + 2\int_1^{\left(\frac{2E}{3\sigma_y}\right)^{\frac{1}{3}}} h_\sigma\left\{\frac{2}{3}\ln\left(\frac{t^3}{t^3-1}\right)\right\}\frac{dt}{t} \tag{25}$$

其中，对于线性 $h_\sigma(\epsilon) = E\epsilon$ 函数（当应力-应变曲线以斜率为 E。）[63], 该关系可简化为

$$P_{out} = \frac{2\sigma_y}{3}\left\{1 + \ln\left(\frac{2E}{3\sigma_y}\right)\right\} + \frac{2\pi^2}{27}E \tag{26}$$

参考文献

[1]Ian Frigaard。《简单屈服应力流体》。《胶体与界面科学新见》，43：80–93，2019。[2]Neil J Balmforth、Ian A Frigaard 和 Guillaume Ovarlez。《屈服应力：黏塑性流体力学的近期进展》。《流体力学年度评论》，46(1)：121–146，2014。[3]Ph Coussot。《屈服应力流体流动：实验数据综述》。《非牛顿流体力学杂志》，211：31–49，2014。[4]Alexander Malkin、Valery Kulichikhin 和 Sergey Ilyin。《重新审视屈服应力流体》。《流变学学报》，56(3)：177–188，2017。[5]Keara T Saud、Mahesh Ganesan 和 Michael J Solomon。《嵌入活性粒子的胶体凝胶的屈服应力行为》。《流变学杂志》，65(2)：225–239，2021。[6]Reza Foudazi、Sahar Qavi、Irina Masalova 和 Alexander Ya Malkin。《高浓度乳液的物理化学》。《胶体与界面科学进展》，220：78–91，2015。[7]Guillaume Ovarlez、Quentin Barral 和 Philippe Coussot。《软玻璃态材料的三维堵塞与流动》。《自然材料》，9(2)：115–119，2010。[8]Markus Gross、Timm Kr¨uger 和 Fathollah Varnik。《弹性囊密集悬浮液的流变学：法向应力、屈服应力、堵塞与约束效应》。《软物质》，10(24)：4360–4372，2014。[9]E.C. Bingham。《流动性与塑性》。McGraw-Hill，纽约，1922。[10]Arif Z Nelson、Binu Kundukad、Wai Kuan Wong、Saif A Khan 和 Patrick S Doyle。《在屈服应力流体中嵌入式液滴打印》。《美国国家科学院院刊》，117(11)：5671–5679，2020。[11]Christina C. Small、Sunny Cho、Zaher Hashisho 和 Ania C. Ulrich。《油砂尾矿池排放：尾矿池参数与排放估算综述》。《石油科学与工程杂志》，127：490–501，2015。[12]A Pourzahedi、M Zare 和 IA Frigaard。《消除屈服应力流体中气泡上升实验的注入效应与记忆效应》。《非牛顿流体力学杂志》，292：104531，2021。[13]Michael Johnson、Michael Fairweather、David Harbottle、Timothy N Hunter、Jeffrey Peakall 和 Simon Biggs。《屈服应力对固结软沉积物中生成的气泡群演化的依赖性》。《AIChE期刊》，63(9)：3728–3742，2017。[14]Seung I Kam、Phillip A Gauglitz 和 William R Rossen。《气泡浆液的有效压缩性：I. 多孔介质中受困气泡行为理论》。《胶体与界面科学杂志》，241(1)：248–259，2001。

[15]Jacob N Israelachvili。《分子间力与表面力》。学术出版社，2011年。[16]R.Y.Z.Hu、A.T.A.Wang 和 J.P.Hartnett。水溶性聚合物溶液的表面张力测量。《实验热科学与流体科学》，4(6)：723–729，1991年。[17]Raj M. Manglik、VivekM.Wasekar和JuntaoZhang。水性表面活性剂和聚合物溶液的动态表面张力与平衡表面张力。《实验热科学与流体科学》，25(1)：55–64，2001年。[18]Baudouin G´eraud、LorenJørgensen、LaurePetit、H´el`ene Delano¨e-Ayari、PierreJop和 CatherineBarentin。屈服应力流体的毛细上升。《EPL》（《欧洲物理学快报》），107(5)：58002，2014年8月。[19]J.Boujlel 和P. Coussot。测量屈服应力流体的表面张力。《软物质》，9：5898–5908，2013年。[20]LorenJørgensen、Marie LeMerrer、H´el`ene Delano¨e-Ayari和Catherine Barentin。屈服应力和弹性对表面张力测量的影响。《软物质》，11：5111–5121，2015年。[21]William F. Lopez、Mˆonica F. Naccache 和 Paulo R.deSouzaMendes。屈服应力材料中的上升气泡。《流变学杂志》，62(1)：209–219，2018年。[22]Iris A Gutowski、David Lee、JohnRdeBruyn和BarbaraJ Frisken。卡波姆分散体的标度关系与介观结构。《流变学学报》，51(5)：441–450，2012年。[23]Zdzis-law Jaworski、Tadeusz Spychaj、Anna Story和Grzegorz Story。作为屈服应力流体模型的卡波姆微凝胶。《化学工程评论》，2021年。[24]Maziyar Jalaal、NeilJBalmforth 和 Boris Stoeber。铺展黏塑性液滴的滑移。《朗缪尔》，31(44)：12071–12075，2015年。[25]HJ Walls、S Brett Caines、AngelicaM Sanchez和SaadAKhan。胶体二氧化硅凝胶中的屈服应力与壁面滑移现象。《流变学杂志》，47(4)：847–868，2003年。[26]V Bertola、F Bertrand、H Tabuteau、D Bonn和 P Coussot。糊状材料中的壁面滑移与屈服。《流变学杂志》，47(5)：1211–1226，2003年。[27]Thibaut Divoux、Catherine Barentin和S´ebastienManneville。简单屈服应力流体中的应力过冲：结合流变学与测速法的全面研究。《软物质》，7(19)：9335–9349，2011年。[28]Aref Abbasi Moud、Jade Poisson、Zachary MHudson和Savvas GHatzikiriakos。高岭土网络的屈服应力与壁面滑移。《流体物理学》，33(5)：053105，2021年。[29]Ozgur E Yildirim、QiXu 和 Osman A Basaran。落滴法分析。《流体物理学》，17(6)：062107，2005年。[30]Clyde EStauffer。悬滴技术测量表面张力。《物理化学杂志》，69(6)：1933–1938，1965年。[31]LaureLecacheux、Abdelkrim Sadoudi、Agn`es Duri、V´eroniquePlanchot 和 ThierryRuiz。拉普拉斯压力在悬滴最大重量中的作用。《胶体与界面科学杂志》，606：920–928，2022年。[32]KarolJ Mysels。最大气泡压力法测量表面张力：再探。《胶体与表面》，43(2)：241–262，1990年。[33]VBFainerman 和RMiller。最大气泡压力张力测量法——实验约束分析。《胶体与界面科学进展》，108：287–301，2004年。

[34]M Simon。《毛细现象研究》。载于《化学与物理学年鉴》，第 32 卷，第 5页，1851年。́Roy JKuffner。通过最大气泡压力法测量缓慢扩散分子溶液的动态表面张力。《胶体科学杂志》，16(5):497–500，1961。[35]MAustin、BB Bright 和 EA Simpson。测量新形成表面的 Manoxol OT溶液的动态表面张力。《胶体与界面科学杂志》，23(1):108–112，1967。[36]PJoos和 ERillaerts。关于使用液滴体积法和最大气泡压力法测定动态表面张力的理论。《胶体与界面科学杂志》，79(1):96–100，1981。[37]Karol J Mysels。表面张力测量中最大气泡压力法的改进。《Langmuir》，2(4):428–432，1986。[38]KarolJMysels。对最大气泡压力法测得的表面张力时间依赖性解释的若干局限。《Langmuir》，5(2):442–447，1989。[39]VBFainerman 和 RMiller。最大气泡压力张力测量法。载于《界面科学研究》，第6卷，第 279–326 页。Elsevier，1998。[40] Samuel Sugden。根据气泡中的最大压力确定表面张力。《化学学会杂志》，121:14，1924。[41]RaymondLBendure。使用最大气泡压力法测定动态表面张力。《胶体与界面科学杂志》，35(2):238–248，1971。[42]VB Fainerman、VDMys、AVMakievski和R Miller。最大气泡压力张力测量中空气动力学阻力和黏度的修正。《Langmuir》，20(5):1721–1723，2004。[43]Jessica AZimberlin、Naomi Sanabria-DeLong、GregoryN Tew和 Alfred JCrosby。软材料的空化流变学。《软物质》，3(6):763–767，2007。[44]SantanuKundu和 Alfred JCrosby。聚丙烯酰胺水凝胶的空化与断裂行为。《软物质》，5(20):3963–3968，2009。[45]Jessica A Zimberlin、JenniferJMcManus 和 AlfredJ Crosby。玻璃体的空化流变学：生物组织的力学性质。《软物质》，6(15):3632–3635，2010。[46]Christopher W Barney、Carey E Dougan、Kelly R McLeod、Amir Kazemi-Moridani、Yue Zheng、Ziyu Ye、Sacchita Tiwari、Ipek Sacligil、RobertA Riggleman、Shengqiang Cai 等。软物质中的空化。《美国国家科学院院刊》，117(17):9157–9165，2020。[47]Jun Cui、Cheol Hee Lee、Aline Delbos、JenniferJMcManus和Alfred J Crosby。眼睛晶状体的空化流变学。《软物质》，7(17):7827–7831，2011。[48]Aline Delbos、Jun Cui、SamiFakhouri和 AlfredJ Crosby。三嵌段共聚物凝胶中的空腔生长。《软物质》，8(31):8204–8208，2012。[49] Shelby B Hutchens、SamiFakhouri和 Alfred JCrosby。通过注射引发的弹性空化与断裂。《软物质》，12(9):2557–2566，2016。[50]Christopher W Barney、Yue Zheng、Shuai Wu、ShengqiangCai 和AlfredJ Crosby。针诱导空化中的残余应变效应。《软物质》，15(37):7390–7397，2019。

[52]AN Gent 和 DA Tompkins。弹性体中气泡的成核与生长。《应用物理学杂志》，40(6):2520–2525，1969。[53]Saranya Canchi、Karen Kelly、Yu Hong、Michael A King、Ghatu Subhash 和 Malisa Sarntinoranont。受控的单气泡空化崩塌会导致脑组织射流诱发损伤。《生物医学材料力学行为杂志》，74:261–273，2017。[54]Peter Rassolov 和 Hadi Mohammadigoushki。弹性与流动升速对蠕虫状胶束流体中剪切带流形成动力学的影响。《流变学杂志》，64:1161–1177，2020。[55]Peter Rassolov 和 Hadi Mohammadigoushki。胶束缠结密度对剪切带流形成动力学的作用。《流变学杂志》，67:169–181，2023。[56]Farshad Nazari、Kourosh Shoele 和 Hadi Mohammadigoushki。屈服应力流体中的螺旋运动。《物理评论快报》，130(11):114002，2023。[57]Claude Oelschlaeger、Jonas Marten、Florian P´eridont 和 Norbert Willenbacher。卡波姆分散体微观结构的成像及其与宏观弹性的关联：一项微观与宏观流变学研究。《流变学杂志》，66(4):749–760，2022。[58]EW Llewellin、HM Mader 和 SDR Wilson。含气液体的流变学。《伦敦皇家学会会刊·A辑：数学、物理与工程科学》，458(2020):987–1016，2002。[59]A Borhan 和 J Pallinti。液滴和气泡穿过圆柱形毛细管时的破碎。《流体物理学》，11(10):2846–2855，1999。[60]Pablo D Garcia 和 Ricardo Garcia。通过力显微镜测定培养在刚性支撑体上的单个细胞的弹性模量。《生物物理学杂志》，114(12):2923–2932，2018。[61]Nataliia Guz、Maxim Dokukin、Vivekanand Kalaparthi 和 Igor Sokolov。如果细胞力学可用弹性模量描述：对压痕实验中所用不同模型和探针的研究。《生物物理学杂志》，107(3):564–575，2014。[62]Leonid Pavlovsky、Mahesh Ganesan、John G Younger 和 Michael J Solomon。通过空化流变测量黏弹性软物质微观体积的弹性。《应用物理快报》，105(11):114105，2014。[63]R F Bishop、R Hill 和 N F Mott。压痕与硬度试验理论。《物理学会会刊》，57(3):147–159，1945年5月。[64]Robert Asaro 和 Vlado Lubarda。《固体与材料力学》。剑桥大学出版社，2006。[65]Rodney Hill。《塑性数学理论》，第11卷。牛津大学出版社，1998。[66]E N’gouamba、Julie Goyon 和 Philippe Coussot。屈服应力流体的弹塑性行为。《物理评论：流体》，4(12):123301，2019。