*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1137–1154*

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

*УДК 541.182.022: 532.135*

# СТРУКТУРНЫЕ ПРИЧИНЫ НЕНЬЮТОНОВСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕКУЧИХ СИСТЕМ

**© 2023 г. В. Н. Матвеенко[a],*, Е. А. Кирсанов[a],****

[a] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

**e-mail: 13121946VNM@gmail.com*

***e-mail: Kirsanov47@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.01.2023 г.
После доработки 26.01.2023 г.
Принята к публикации 17.02.2023 г.

Рассмотрены известные результаты реологических исследований, прежде всего, кривые вязкости и кривые течения различных дисперсных и полимерных систем. Представлены существующие в настоящее время объяснения причин неньютоновского течения. Описаны различные реологические модели, в которых изменение вязкости связано с изменением структуры вещества. Новая структурная реологическая модель, предложенная нами, является обобщением реологических моделей Кэссона и Кросса. В сферу ее действия попадают разнообразные структурированные системы: суспензии, эмульсии, растворы и расплавы полимеров, мицеллярные растворы и жидкие кристаллы. Рассмотрены особенности стационарного сдвигового течения неньютоновских систем.

*Ключевые слова:* неньютоновское течение, дисперсные системы, полимерные системы, структурная реологическая модель

**DOI:** 10.31857/S0044453723080162, **EDN:** QVSYIY

## ВВЕДЕНИЕ

Дисперсные и полимерные системы демонстрируют разнообразное реологическое поведение. Понимание закономерностей течения этих систем необходимо для управления технологическими процессами, для получения материалов с заданными свойствами. Наиболее сложным представляется неньютоновское течение [1–10]. Неньютоновское течение – вид течения, при котором значение вязкости $\eta$ изменяется с изменением скорости сдвига $\dot{\gamma}$ или напряжения сдвига $\tau$; текучие среды, которые показывают неньютоновское течение хотя бы на одном интервале скоростей сдвига, называют неньютоновскими.

Простые молекулярные жидкости имеют постоянную ньютоновскую вязкость $\eta_N$, т.е. их течение подчиняется реологическому уравнению Ньютона, которое связывает напряжение сдвига $\tau$ со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$: $\tau = \eta_N\dot{\gamma}$. Суспензии, эмульсии, растворы и расплавы полимеров, мицеллярные растворы и неориентированные жидкие кристаллы являются неньютоновскими текучими системами, поскольку их вязкость зависит от скорости течения: $\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$.

Нас интересует механизм неньютоновского течения, то есть причины изменения вязкости по мере изменения скорости сдвига в различных текучих системах. До настоящего времени отсутствует единое мнение о механизме неньютоновского течения как дисперсных, так и полимерных систем [1–4]. Существуют десятки различных представлений о природе неньютоновского течения и десятки реологических уравнений для одного и того же явления – уменьшения вязкости с увеличением скорости сдвига и с увеличением напряжения сдвига (явление сдвигового разжижения). Обоснованием такого многообразия подходов не может быть различие природы текучих систем, поскольку одно и то же уравнение часто применяют для описания и суспензий, и эмульсий, и полимеров. В то же время разные реологические уравнения иногда применяются для описания одной и той же системы.

Важно отметить, что одинаковые виды течения наблюдаются в различных дисперсных и полимерных системах. Возникает естественный вопрос: является ли сходство характера течения результатом сходства механизма течения в различных системах?

Для описания полимерных систем обычно используют теории, основанные на представлениях механики сплошных сред, то есть применяют механические модели (пружина, поршень-демпфер, элемент сухого трения) и связанные с ними дифференциальные и интегральные уравнения.

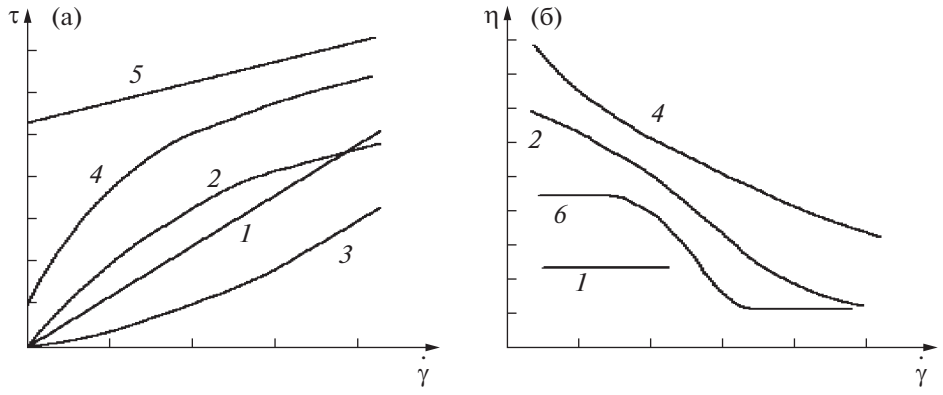



**Рис. 1.** Типичные реологические кривые для разных видов течения: а – кривые течения; б – кривые вязкости; обозначения кривых см. текст.

Реальная текучая система при этом заменяется совокупностью механических элементов, к которым приложены напряжения и которые способны деформироваться. Реологические уравнения состояния имеют тензорную форму и преобразуются в скалярный вид для простого сдвигового течения [1, 2].

В теоретической гидродинамике описываются потери энергии при обтекании тел вязкой жидкостью и гидродинамические силы, действующие на тела различной формы [11]. Примером служат уравнение Эйнштейна для вязкости бесконечно разбавленной суспензии и расчет силы Стокса, действующей на частицу при движении в вязкой жидкости.

В коллоидной химии используют структурный подход, в котором уменьшение вязкости связывают с разрушением структуры системы, обычно имея в виду разрушение имеющихся в системе агрегатов частиц под действием сдвигового течения. Этот подход предложен П.А. Ребиндером [5], развивается Н.Б. Урьевым [6] и Е.Е. Бибиком [7]. Взаимосвязь между вязкостью и структурой предполагали еще В.Ф. Шведов и Е. Бингам [1]. В.Ф. Оствальд называл нелинейную часть кривой течения “структурной ветвью”, а вязкость, зависящую от скорости сдвига – “структурной вязкостью”.

Хорошо известны структурированные суспензии, где частицы агрегированы в результате коагуляции [12]. В растворах и расплавах полимеров также существует пространственная структура, которая обусловлена зацеплениями макромолекул и их различной взаимной ориентацией [1]. Сложилось представление [2], что общая модель течения не может существовать в принципе, поскольку различная физико-химическая природа суспензий, эмульсий, растворов полимеров или жидких кристаллов должна приводить к разным механизмам течения.

Полагают также [9], что отдельные реологические уравнения представляют собой только эмпирические формулы для аппроксимации экспериментальных данных. Попытка найти общее реологическое уравнение для разных систем заранее считается бессмысленной. Таким образом, возникло противоречие между огромным массивом экспериментальных данных, точность которых резко возросла за последние десятилетия, и уровнем существующих теоретических моделей.

Попытаемся объяснить реологическое поведение различных по природе неньютоновских систем с помощью структурных представлений, используя известные экспериментальные результаты. Отметим также, что в существующих монографиях и обзорах либо одинаково признаются все точки зрения на причины неньютоновского течения, либо структурный подход ограничивается только суспензиями.

## ВИДЫ ТЕЧЕНИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Основой классификации видов сдвигового течения является характер реологических кривых [10], которые отображают функциональные зависимости реологических величин (рис. 1).

Кривые пластичного течения (рис. 1а) приближенно описывают с помощью реологического уравнения $\tau = \tau_y + \eta_P \dot{\gamma}^n$, которое называют уравнением Гершеля–Балкли (кривая *4*). Если коэффициент $\tau_y = 0$, то течение называют псевдопластичным (при $n < 1$, кривая *2*) или дилатантным (сдвиговым затвердеванием, при $n > 1$, кривая *3*). При $n = 1$ формула сводится к уравнению Бингама ($\tau_y > 0$, кривая *5*) или к закону Ньютона ($\tau_y = 0$, кривая *1*). Величину $\tau_y$ обычно называют предельным напряжением сдвига или пределом текучести.

Ясно, что такое описание является сугубо эмпирическим. Для объяснения механизма течения необходимо раскрыть физический смысл коэффициентов реологического уравнения.

Если реологическое поведение соответствует одному уравнению на всем интервале измерений, то такое реологическое поведение будем называть простым. Если реологическая кривая *6* (рис. 1б), состоит из трех разных кривых вязкости в интервалах измерения, которые описываются разными реологическими уравнениями, то подобное реологическое поведение назовем сложным.

Кривая течения образца была названа его реологическим "отпечатком пальца" [8], она должна, в принципе, однозначно описывать характер течения. Аппроксимацию реологических кривых можно выполнить с помощью эмпирических и полуэмпирических реологических уравнений. Для объяснения реологического поведения необходимы реологические модели, в которых реологические уравнения выводятся с использованием физико-химических и структурных характеристик текучих систем.

Попытки любой ценой аппроксимировать экспериментальные данные на максимально широком интервале скоростей сдвига привели к чрезмерному обилию полуэмпирических выражений, вплоть до реологических уравнений с пятью или шестью подгоночными коэффициентами. Альтернативный подход состоит в разделении кривых течения или кривых вязкости на отдельные участки, каждый из которых описывается разным способом, но, обычно, эмпирическим степенным законом вида $\tau = \eta_P \dot{\gamma}^n$.

## СТРУКТУРНОЕ ОПИСАНИЕ НЕНЬЮТОНОВСКОГО ТЕЧЕНИЯ

В данном обзоре основное внимание направлено на структурный подход к описанию течения дисперсных и полимерных систем. Будем рассматривать как известные реологические модели, так и новую структурную реологическую модель, разработанную нами [10].

Структура системы представляет собой пространственную организацию частиц с помощью физических (или химических) связей в некое единое целое (агрегаты частиц, ассоциаты макромолекул). Агрегат частиц – совокупность частиц, связанная некоторыми силами и движущаяся некоторое время как единое целое. Будем называть текучие среды с подобной организацией частиц (или макромолекул) структурированными системами [3].

**Структурные реологические модели.** Большинство реологических моделей описывают поведение суспензий. Предполагают [12], что реологические свойства суспензий обусловлены величиной объемной концентрации (объемной доли) дисперсной фазы Ф, вязкостью дисперсионной среды $\eta_0$, интервалом и величиной сил взаимодействия между частицами и структурой формирующихся агрегатов. К основным факторам относятся броуновское движение частиц, межчастичные силы притяжения и отталкивания, гидродинамическое взаимодействие между частицами. Последнее возникает при высоких объемных концентрациях, когда поле течения вокруг одной частицы взаимодействует с полем течения вокруг соседней частицы. Теоретическим обоснованием реологических уравнений являются микрореологические модели, которые связывают реологические свойства с характером движения частиц в вязкой жидкости, силами притяжения и отталкивания, гидродинамическим взаимодействием между частицами.

Можно выделить три типа микрореологических моделей. Модели первого типа используют кинетические уравнения для описания формирования и разрушения агрегатов, состоящих из двух и более частиц. Уравнение состояния структуры описывает равновесие между разрывом связей между частицами и их восстановлением. Например, в модели Кросса [13] поступательное броуновское движение частиц приводит к образованию агрегатов-цепочек (константа скорости соединения $k_2$). Разрыв связей происходит благодаря тепловому движению (константа скорости спонтанного разрыва $k_0$) и действию сдвигового течения (константа скорости разрыва связей $k_1\dot{\gamma}^n$). Также предполагается, что вязкость пропорциональна числу связей между частицами.

В модели Кригера [14] частицы объединяются в дублеты благодаря броуновскому движению и разделяются на отдельные частицы под действием сдвигового течения. Равновесие смещается от дублетов к синглетам (т.е. к отдельным частицам) по мере роста скорости сдвига.

Джиллеспи [15] составил кинетическое уравнение, которое описывает коагуляцию благодаря броуновскому движению, а также действию сдвигового течения:

$$\tau = \frac{\tau_B}{1 + \beta/\dot{\gamma}} + \eta_B \dot{\gamma}.$$

Уравнение Джиллеспи учитывает реальную криволинейную форму зависимости $\tau(\dot{\gamma})$. Кривая течения имеет два асимптотических состояния, а именно, ньютоновскую прямолинейную зависимость при $\dot{\gamma} \to 0$ и зависимость, описываемую уравнением Бингама при $\dot{\gamma} \to \infty$.

Модели второго типа включают два источника диссипации энергии течения. Полная диссипация энергии разделена на структурную ($\tau_y\dot{\gamma}$) и

вязкую ($\eta_{pl}\dot{\gamma}^2$) части. Предполагается, что первая часть описывает потери энергии в процессе разрыва связей между частицами, вторая – потери энергии при обтекании агрегатов или отдельных частиц вязкой дисперсионной средой. Этот подход использован в работах [16–18].

Микрореологические модели третьего типа предполагают, что потери энергии происходят только благодаря вязкому течению дисперсионной среды вокруг единиц течения (частиц или агрегатов). Вязкое течение является единственным источником диссипации энергии. Этот подход пригоден [19] для описания жидкости Бингама. Такие же "вязкостные" модели описывают ньютоновское поведение суспензий и поведение жидкости Кэссона [20].

Вязкостная модель основана на двух допущениях. Мощность диссипации энергии зависит только от вязкого трения между движущимся агрегатом (или частицей) и дисперсионной средой, обтекающей агрегат. Размер агрегата определяется равновесием между растягивающими гидродинамическими силами, ведущими к разрыву агрегата, и силами межчастичного притяжения. В частности, модель, развитая Кэссоном [20], описывает сдвиговое течение жестких цепочек, в которых частицы связаны вместе силами Ван-дер-Ваальса. Для обеспечения гидродинамических вычислений, эти цепи описывались как модельные цилиндры с осевым отношением $J$. Фактически, предельное напряжение сдвига $\tau_C$ возникает в завершающем выражении модели Кэссона из-за уменьшения потерь на вязкое трение в результате уменьшения размеров агрегата-цилиндра.

Большинство исследователей [5–7, 15–18] трактуют механизм течения структурированных дисперсных систем как последовательный распад исходной структуры под действием возрастающей скорости сдвига. Наличие некоторой структуры предполагается даже в тех моделях, где полностью пренебрегают силами сцепления между частицами, например, в модели "слоевого" течения частиц коллоидных размеров [21], где допускается образование при высоких скоростях параллельных слоев частиц.

**Проблема неньютоновского течения и реологические уравнения.** Возникает впечатление, что основная проблема неньютоновского течения – в обилии реологических уравнений, а не в их отсутствии. Видимо, поэтому были сформулированы [13, 22, 23] требования к выбору реологического уравнения для каждого конкретного случая.

Адекватное реологическое уравнение должно давать хорошую аппроксимацию эксперимента в достаточно широком диапазоне скоростей сдвига, включать минимальное количество независимых постоянных параметров (подгоночных коэффициентов), эти параметры должны обладать реальным физическим смыслом, их поведение должно быть согласовано с выводами микрореологической модели.

При выборе адекватного реологического уравнения следует начинать с формул, где имеется наименьшее число параметров, и переходить, например, к трехпараметрическим уравнениям только при плохом согласовании эксперимента с двухпараметрической моделью.

Такой подход основан на том простом факте, что уравнение с большим числом параметров (коэффициентов) легче подогнать к сложной серии данных.

С феноменологической точки зрения существуют два исходных математических выражения для двух групп реологических уравнений. Выражение вида

$$\tau^m = \tau_y^m + \eta_{pl}^n \dot{\gamma}^n \qquad (1)$$

может быть сведено к более известным уравнениям течения, содержащим предельное напряжение сдвига $\tau_y$, в числе других параметров.

Таким образом, можно получить большинство известных уравнений течения из уравнения (1), специально выбирая величины показателей степени $n$ и $m$:

уравнение Бингама [24]:

$$\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}, \qquad (2)$$

уравнение Кэссона [20]:

$$\tau^{1/2} = \tau_C^{1/2} + \eta_C^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \qquad (3)$$

уравнение Гершеля–Балкли [25]:

$$\tau = \tau_H + \eta_H \dot{\gamma}^n, \qquad (4)$$

где $\tau_B$, $\tau_C$, $\tau_H$ – параметры, имеющие смысл предельного напряжения сдвига.

Уравнение (1) при произвольных значениях $n$ и $m$ известно, как уравнение Шульмана [26]. Уравнение Оствальда [27] можно считать частным случаем уравнения Гершеля–Балкли при $\tau_H = 0$. Основным недостатком уравнений Гершеля–Балкли, Оствальда и З.П. Шульмана является то, что для них отсутствует теоретическое обоснование, т.е. микрореологическая модель, связывающая реологические коэффициенты со структурно-реологическими характеристиками системы, а именно, с силами взаимодействия между частицами, строением и размерами агрегатов.

Второе общее выражение для кривой течения, не содержащее предельного напряжения сдвига $\tau_y$, но содержащее предельное нулевое значение вязкости $\eta(0)$, имеет вид

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) f(\dot{\gamma}), \qquad (5)$$

где

$$f(\dot\gamma) = \begin{cases} 1, & \dot\gamma \to 0, \\ 0, & \dot\gamma \to \infty. \end{cases}$$

Уравнение, выведенное Кроссом [13],

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha_0 \dot\gamma^m} \quad (6)$$

относится к этому типу. Выбирая напряжение сдвига $\tau$ как физическую величину, отвечающую за характер течения, сходную формулу предложил Метер [4]:

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha_0 \tau^m} \quad (7)$$

Кригер и Догерти [28] предложили трехпараметрическую форму уравнения (7), где $m = 1$:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty)\frac{1}{1 + \alpha\tau}. \quad (8)$$

Баскэл [29] использовал $m$ как подгоночный параметр в своей модифицированной модели твердых сфер. Вильямсон [30] использовал уравнение вида (6), полагая величину $m = 1$.

Список представленных в литературе реологических уравнений можно продолжить, включая уравнения с гиперболическими и экспоненциальными функциями и числом коэффициентов до шести. Однако уже ясно, что исследователю предлагается выбрать наиболее подходящее уравнение по принципу лучшей аппроксимации экспериментальных данных на возможно более широком интервале скоростей сдвига.

## СТРУКТУРНАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ – ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ТЕЧЕНИЯ

П.А. Ребиндер сформулировал принцип реологии для структурированных систем: вязкость определяется структурой и остается неизменной до тех пор, пока неизменна структура материала. Многие исследователи согласны в том, что образование агрегатов частиц увеличивает вязкость, а разрушение агрегатов ее уменьшает. Таким образом, состояние течения можно сопоставить со структурой вещества. Структурная реологическая модель должна объяснить те особенности течения, которые уже объясняются другими моделями, и установить связь между коэффициентами реологического уравнения и физико-химическими, структурными характеристиками системы.

**Механизм течения и структурная модель.** Предложенный нами механизм течения [10, 31, 32] состоит в диссипации энергии вязкого течения при обтекании совокупности агрегатов и отдельных частиц при условии их гидродинамического взаимодействия, возможного разрушения агрегатов за счет разрывающих гидродинамических сил и объединения при столкновениях частиц и агрегатов.

Таким образом, мы поддерживаем представления П.А. Ребиндера [33] о разрушении агрегатов как основной причине снижения вязкости по мере увеличения скорости сдвига.

Реологическая модель [31, 32, 34] представляет собой обобщение микрореологической модели Кэссона [20], распространение ее на реальные агрегаты частиц и дополнительное объяснение смысла коэффициентов реологической модели на основе кинетических уравнений разрушения-восстановления агрегатов (на базе модели Кросса [13]).

Обобщенное уравнение течения состоит из двух частей:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot\gamma^{1/2} + \chi}\dot\gamma^{1/2} + \eta_c^{1/2}\dot\gamma^{1/2} \quad (9а)$$

или

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_C^{1/2}}{\dot\gamma^{1/2} + \chi} + \eta_C^{1/2}. \quad (9б)$$

Первое слагаемое относится к потерям энергии при движении агрегатов, второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц.

Обобщенное уравнение течения (9) сводится к уравнению Ньютона или к уравнению Кэссона при нулевом значении одного из трех реологических коэффициентов. Таким образом, оно описывает одновременно ньютоновское течение; нелинейное пластичное течение и псевдопластичное течение структурированных систем.

При этом форма, размеры частиц и природа сил сцепления между частицами не имеют решающего значения. В этом смысле, обобщенное уравнение течения имеет универсальный характер и пригодно для описания структурированных систем различного происхождения. Коэффициент $\chi$ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц. Он определяет пластичное ($\chi = 0$) или псевдопластичное ($\chi > 0$) поведение структурированной системы.

Коэффициент $\chi$ можно назвать коэффициентом компактности, поскольку он равен нулю при предельно рыхлом агрегате, т.е. сплошной сетке частиц. Он увеличивается, если частицы образуют более плотные группы, например, за счет отрыва более удаленных частиц при повышении температуры.

Коэффициент вязкости Кэссона описывается уравнением

$$\eta_C^{1/2} = \eta_0^{1/2}(1 - k\Phi)^{-A}. \quad (10)$$

Он соответствует вязкости текучей системы при гипотетическом полном разрушении агрегатов,

т.е. при очень высокой скорости сдвига. Величина $\eta_0$ равна вязкости окружающей дисперсионной среды.

Коэффициент агрегации $\tau_C^{1/2}$ характеризует степень агрегации системы и приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига только при условии $\chi \to 0$.

Коэффициент агрегации $\tau_C^{1/2}$ описывается уравнением

$$\tau_C^{1/2} = \tau_{0C}^{1/2}\left[\left(\frac{1}{1-k_2\Phi}\right)^{A_2} - 1\right], \qquad (11)$$

где

$$\tau_{0C}^{1/2} = \frac{2}{3}\left(\frac{\bar{F}_A a_2}{3}\right)^{1/2}\frac{1}{a_2\alpha - 1},$$

$$a_2 = \frac{2A_2 + 1}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{4}{3}.$$

В этих уравнениях коэффициенты $k$ и $A$ описывают гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в сдвиговом течении, коэффициенты $k_2$ и $A_2$ связаны с гидродинамическим взаимодействием агрегатов. Коэффициент $\tau_{0C}^{1/2}$ прямо пропорционален корню силы сцепления между частицами $F_s^{1/2}$; $\bar{F}_A$ – сила, препятствующая разрыву агрегата и нормированная на единицу площади сечения агрегата.

Сдвиговое разжижение, т.е. уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига при одновременном увеличении напряжения сдвига, в рамках представленной модели объясняется только разрушением агрегатов частиц. Броуновское движение может влиять на размеры и количество агрегатов, то есть, на величину коэффициента $\tau_C$, но его наличие или отсутствие не изменяет сам механизм течения. Ориентирующее действие течения учтено в функции распределения агрегатов (модельных цилиндров по Кэссону) по осевому отношению и влияет только на значения коэффициентов реологического уравнения.

В предложенной модели гидродинамические эффекты разделяются на гидродинамическое взаимодействие движущихся частиц (или агрегатов) и на действие растягивающих гидродинамических сил, которые разрывают агрегаты. Первый эффект приводит к увеличению вязкости за счет перекрывания полей течения вокруг частиц, которые проходят в непосредственной близости друг от друга в процессе сдвигового течения (что определяет величину коэффициента $\eta_C$). Второй эффект вызывает разрыв достаточно больших агрегатов за счет сил Стокса, в результате чего уменьшается диссипация энергии вязкого трения (что определяет величину коэффициента $\tau_C$).

Коэффициент $k$ связан только с гидродинамическим взаимодействием отдельных частиц, не имеет прямого отношения к упаковке частиц, как в агрегатах, так и в системе в целом. Коэффициент $k$ имеет одно и то же значение как при высоких, так и при низких концентрациях дисперсной фазы, как на интервале скоростей, где наблюдается ньютоновское течение, так и на интервале скоростей, где имеется неньютоновское течение.

Кинетические уравнения (сходные с уравнениями модели Кросса) позволяют связать коэффициенты реологического уравнения с характеристиками процесса разрушения-восстановления агрегатов в процессе сдвигового течения. При этом число частиц во всех агрегатах $N_2$ (в единице объема) определяется через константу скорости формирования агрегатов ($\tilde{k}_2$), константу скорости спонтанного разрушения агрегатов ($\tilde{k}_0$) и константу скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил ($\tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2}$). Таким образом, скорость агрегирования равна

$$\frac{dN_2}{dt} = \tilde{k}_2 N - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2})N_2, \qquad (12)$$

где $N$ – полное число частиц в единице объема. Скорость агрегирования в равновесном состоянии $(dN_2/dt) = 0$, отсюда

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}.$$

По аналогии с подходом Кросса вводится соотношение для вязкости: $\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + BN_2$. Отсюда получим выражение

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} = \frac{1}{(\tilde{k}_1/\tilde{k}_0)\dot{\gamma}^{1/2} + 1}.$$

Сравнивая это уравнение с обобщенным уравнением течения (9), можно получить соотношения:

$$\chi = \tilde{k}_0/\tilde{k}_1, \qquad (13)$$

$$\tau_C^{1/2} = BN(\tilde{k}_2/\tilde{k}_1), \qquad (14)$$

$$\eta_C^{1/2} = \eta_\infty^{1/2}, \qquad (15)$$

где параметр $B$ зависит от объемной концентрации частиц Ф.

**Простое реологическое поведение.** Первоначальная проверка справедливости обобщенного уравнения течения состоит в его сравнении с экспериментальными данными для пластичного и псевдопластичного течения. Поскольку реальная реологическая кривая часто включает участок ньютоновского течения при низких скоростях, то важным становится выбор интервала аппроксимации.

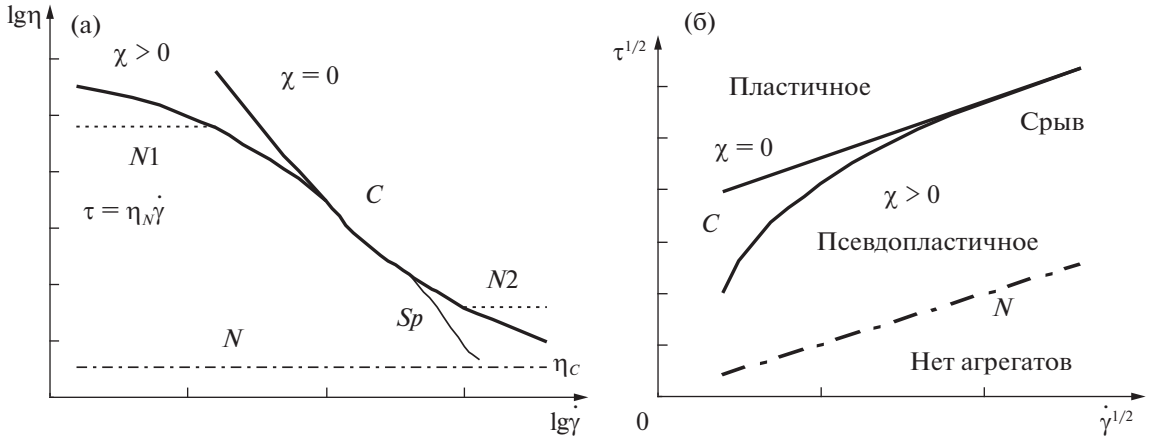



**Рис. 2.** Типичные реологические кривые: а – кривые вязкости: в двойных логарифмических координатах; б – кривые течения в корневых координатах.

На рис. 2 схематически показаны реологические кривые, достаточно часто получаемые в эксперименте [10]. Кривые вязкопластичного течения (*C*) описываются обобщенным уравнением течения с различными значениями коэффициента $\chi$ : пластичное ($\chi = 0$), псевдопластичное течение ($\chi > 0$). Ньютоновское течение (*N*) системы с полностью разрушенными агрегатами показано штрих-пунктирной линией ($\tau_C = 0$).

Другие режимы течения показаны пунктирными линиями: ньютоновское течение агрегированной системы на участке низких (*N*1) и на участке высоких (*N*2) скоростей сдвига. Символ *Sp* обозначает участок резкого спада вязкости с увеличением скорости сдвига при постоянном или уменьшающемся значении напряжения сдвига (явление срыва течения, spurt).

Покажем, что обобщенное уравнение течения (ОУТ) хорошо описывает те экспериментальные данные, для которых были ранее предложены другие известные реологические уравнения. Остановимся на случаях простого реологического поведения и сравним различные модели.

В модели Кросса [13] получено уравнение

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha_0 \dot\gamma^m},$$

имеющее четыре коэффициента, определяемые в процессе аппроксимации. Уравнение Кригера–Догерти [28] имеет сходный вид

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha_0 \tau}$$

и три подгоночных коэффициента. На рис. 3а представлены экспериментальные данные Кросса [13], которые послужили основой для вывода четырехпараметрического уравнения Кросса. Уравнение Кросса и ОУТ одинаково хорошо описывают реологические данные, в отличие от уравнения Кригера–Догерти. Кривая *1* построена по обобщенному уравнению течения; кривая *3* – по уравнению Кригера–Догерти. Кривая *2*, построенная по уравнению Кросса, практически совпадает с кривой обобщенного уравнения течения.

Экспериментальные результаты [35], приведенные на рис. 3а [13] и б, являются основой модели “упругого флока”, которую Хантер [35] разработал для объяснения идеального пластичного поведения Бингама. Очевидно, что эти экспериментальные данные не могут описываться уравнением Бингама, но хорошо описываются уравнением Кэссона. Прямая, соответствующая уравнению Кэссона ($\chi = 0$), практически совпадает с кривой уравнения Гершеля–Балкли, представленной на этом же графике. Модель Ри–Эйринга использует представления о скоростях реакций и процессах перехода частиц через потенциальный барьер. Уравнение Ри–Эйринга имеет вид:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty)\frac{\mathrm{arcSh}(\beta\dot\gamma)}{\beta\dot\gamma},$$

где $\beta$ – время релаксации. Это уравнение хорошо описывает кривую вязкости раствора нитроцеллюлозы [36] и аппроксимировано с помощью ОУТ (рис. 4) на большом интервале скоростей сдвига [10]. Для аппроксимации экспериментальных данных обобщенное уравнение течения (ОУТ) представлено в виде: $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2}\dot\gamma^{1/2}/(\chi + \dot\gamma^{1/2}) + \eta_c^{1/2}\dot\gamma^{1/2}$. Аппроксимация производится методом нелинейной регрессии в процессоре Excel с помощью минимизации суммы квадратов разностей

$$CKP = \sum(\tau^{1/2} - \tau_{\text{расч}}^{1/2})^2.$$

Использование такого вида СКР обеспечивает наибольшее сходство теоретических и экспери-

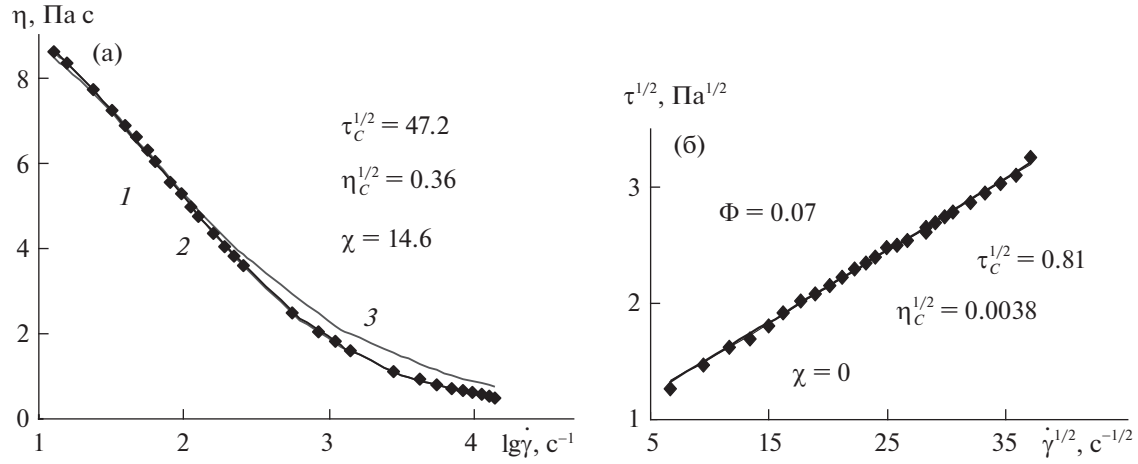



**Рис. 3.** Сравнение обобщенного уравнения течения с известными реологическими уравнениями: а – зависимости вязкости от скорости сдвига для дисперсии поливинилацетата; б – кривая течения в корневых координатах для коагулированного латекса полиметилметакрилата в 31.2% смеси глицерин–вода. Коэффициенты ОУТ приведены на графиках. Описание кривых см. текст.

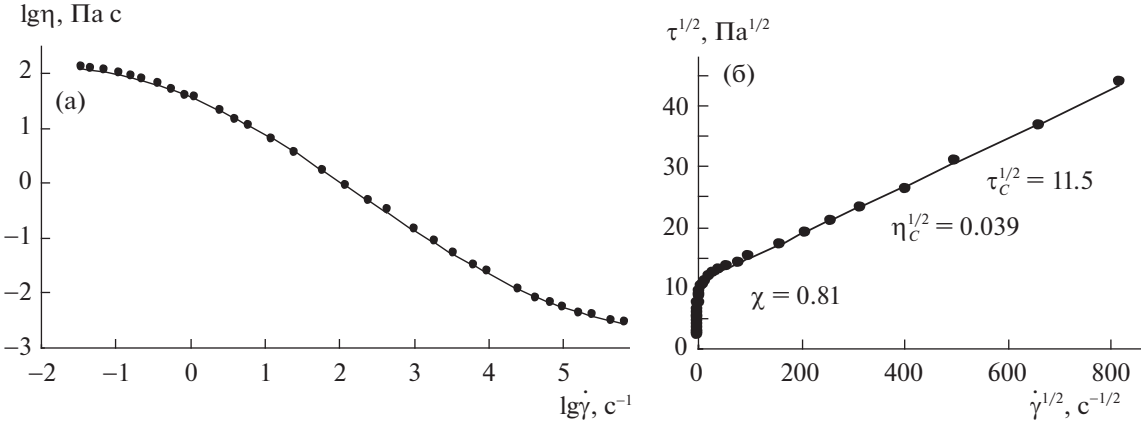



**Рис. 4.** Кривые вязкости и кривые течения 1% раствора нитроцеллюлозы в бутилацетате, аппроксимированные обобщенным уравнением течения: а – зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах.

ментальных величин в области высоких скоростей сдвига.

Аналогичное сравнение ОУТ с другими реологическими уравнениями проведено в работах [37, 38].

**Сложное реологическое поведение.** Описанное выше простое реологическое поведение наблюдается на ограниченном интервале скоростей сдвига. На достаточно большом интервале скоростей сосуществуют различные режимы течения, разделенные переходными участками различной ширины. Режим течения – это вид течения, который существует на определенном интервале скорости сдвига и связан с конкретным реологическим уравнением. Переходный участок между режимами течения – интервал скоростей сдвига, где сосуществуют разные режимы течения, и осуществляется постепенный переход от одного режима течения к другому. Характер сложного реологического поведения схематически представлен на рис. 5 [10].

Сдвиговое затвердевание, по нашему мнению, связано с образованием новых агрегатов в результате соударений частиц при высоких скоростях сдвига; при этом возникает более сильное сцепление между частицами. Такую новую структуру, например, в мицеллярных растворах [39, 40], называют структурой, индуцированной сдвигом (SIS). Промежуточный, переходный участок, на кривой течения, представляет собой смешение двух режимов течения, доля агрегатов, “принадлежащих” второму режиму течения постепенно

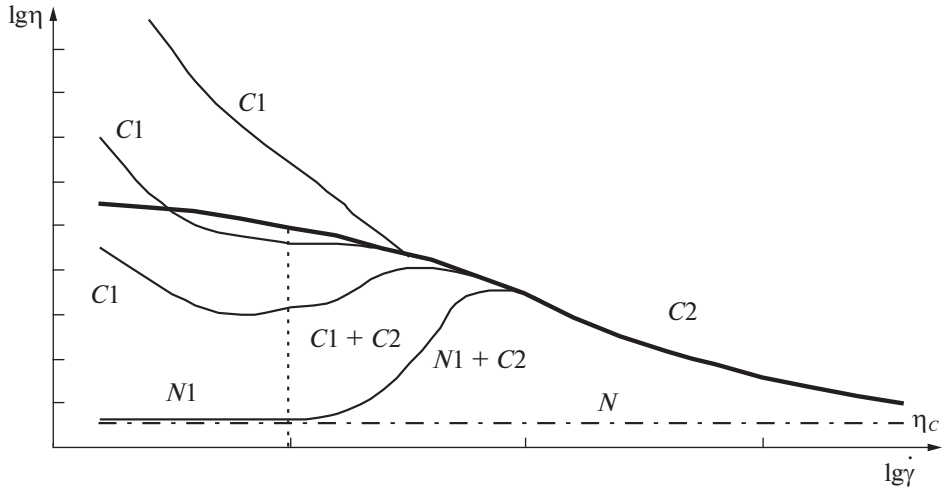



**Рис. 5.** Виды сложного реологического поведения структурированных жидкостей с двумя режимами пластичного, псевдопластичного или ньютоновского течения при низких и при высоких скоростях сдвига, и с промежуточным переходным участком течения.

увеличивается с увеличением скорости сдвига. Наличие разных режимов течения и переходных участков между ними является принципиально важным при выборе интервала аппроксимации конкретным реологическим уравнением.

Часто встречаются текучие системы, в которых при низких скоростях сдвига имеется участок ньютоновского течения с постоянной вязкостью и при высоких скоростях – участок сдвигового разжижения (псевдопластичного течения) [41]. Например, раствор ДНК (DNA in Tris-EDTA) проявляет реологические свойства, типичные для растворов полимеров в широком интервале скоростей сдвига (рис. 6а). Четко определены участки с постоянным значением вязкости в области низких скоростей сдвига при низкой концентрации биополимера. Кружком обозначена точка пересечения "прямой" ньютоновского течения с кривой обобщенного уравнения течения. Справа внизу отмечены значения предельной вязкости $\eta_c$. Пунктирная линия разделяет участки ньютоновского и неньютоновского течения. За величину "ньютоновской вязкости" $\eta_N$ принято экспериментальное значение вязкости при наименьшей скорости сдвига. В корневых координатах (рис. 6б) наблюдается тенденция к переходу к "прямым Кэссона" в пределе высоких скоростей сдвига, что также является признаком пригодности ОУТ для анализа экспериментальных данных [42].

Коэффициент $\chi$ характеризует рыхлое или компактное строение агрегата, его нулевое значение соответствует сплошной сетке частиц или макромолекул, препятствующей течению. При уменьшении концентрации коэффициент компактности $\chi$ увеличивается в описанной системе.

Сходное реологическое поведение демонстрирует суспензия монодисперсного латекса в воде [43], как показано на рис. 7а [44]. Сплошные линии – аппроксимация по ОУТ. Пунктирная линия разделяет участки ньютоновского и неньютоновского течения. Два различных участка течения также наблюдаются в расплавах полимеров [45] с узким молекулярно-массовым распределением (рис. 7б).

Поведение коэффициентов обобщенного уравнения течения при повышении концентрации согласуется с выводами обобщенной модели течения: коэффициент вязкости Кэссона $\eta_C$ и коэффициент агрегации $\tau_C$ уменьшаются с уменьшением концентрации, что, в общем, согласуется с уравнениями (10) и (11).

Переход от одного режима вязкопластичного течения к другому через участок сдвигового затвердевания (участок дилатантного течения) показан на рис. 8 [42]. Режимы течения при низких и высоких скоростях сдвига хорошо описываются ОУТ, за исключением случая, где наблюдается срыв течения (снижение напряжения сдвига с увеличением скорости сдвига), экспериментальные данные из работы [46].

В реологии мицеллярных растворов также часто встречаются примеры перехода от ньютоновского к вязкопластичному поведению через промежуточные дилатантные участки (рис. 9) [42]. Например, а – для раствора ПАВ 12-2-12 в тяжелой воде ($D_2O$) [39] и б – раствор цетилтриметиламмоний бромида с добавкой тоцилата натрия [40].

Более труден для анализа случай неньютоновского поведения, где имеются два режима вязко-

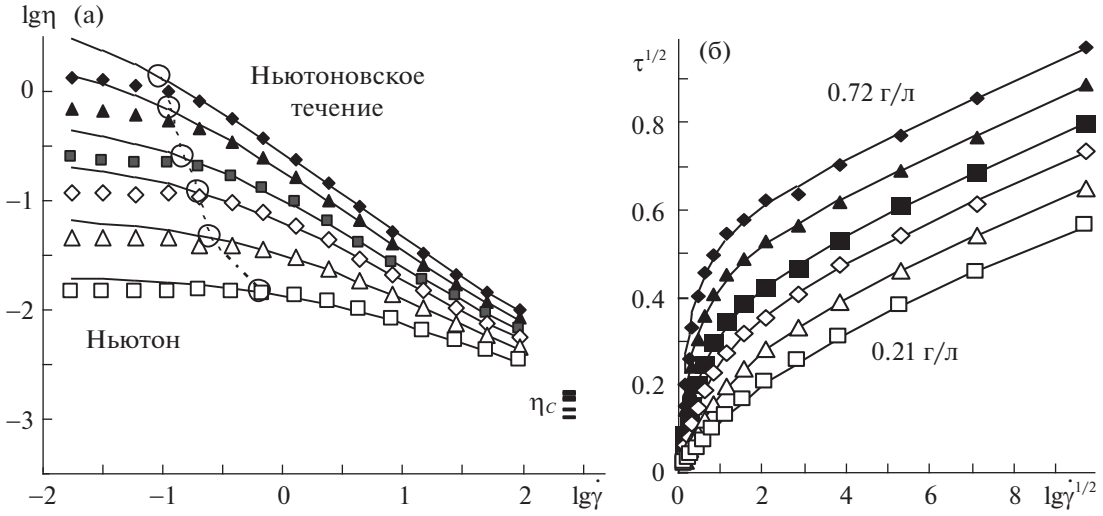



**Рис. 6.** Сложное реологическое поведение раствора ДНК при концентрациях биополимера 0.72, 0.6, 0.5, 0.39, 0.28, 0.21 г/л (сверху вниз): а – кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривые течения в корневых координатах.

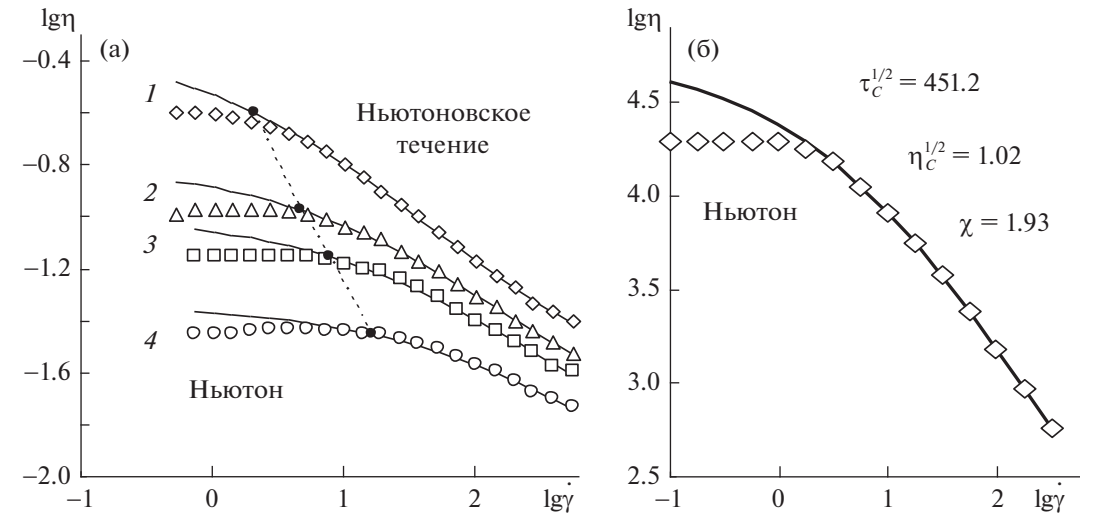



**Рис. 7.** Сложное реологическое поведение дисперсной системы и расплава полимера: а – кривые вязкости водной суспензии монодисперсного латекса с размером частиц 250 нм в двойных логарифмических координатах при объемной концентрации 0.45 (*1*), 0.44 (2), 0.43 (3), 0.41 (*4*); б – кривая вязкости расплава полистирола с узким молекулярно-массовым распределением ($M_w = 1.60 \times 10^5$; $M_w/M_n \le 1.10$).

пластичного течения без ярко выраженного переходного участка. Такие системы встречаются в лиотропных полимерных жидких кристаллах [47] (рис. 10), в эмульсиях [48] (рис. 11).

Во всех указанных примерах (рис. 10, 11) на участке низких скоростей сдвига наблюдается "прямая Кэссона", т.е. в ОУТ величина $\chi$ равна нулю или близка к нулю. Таким образом, имеется тенденция к образованию сплошной сетки частиц при условии $\dot{\gamma} \to 0$.

Различные случаи сложного реологического поведения подробно рассмотрены в статьях [41, 42].

При высоких скоростях сдвига величина $\chi$ существенно больше нуля. Причины изменения режима течения, по-видимому, связаны с изменением состояния контактов между частицами или макромолекулами.

**Предельное напряжение сдвига и предел текучести.** По классификации П.А. Ребиндера все тела можно разделить на твердообразные и жидкообразные [49]. Течение жидкообразных тел проис-

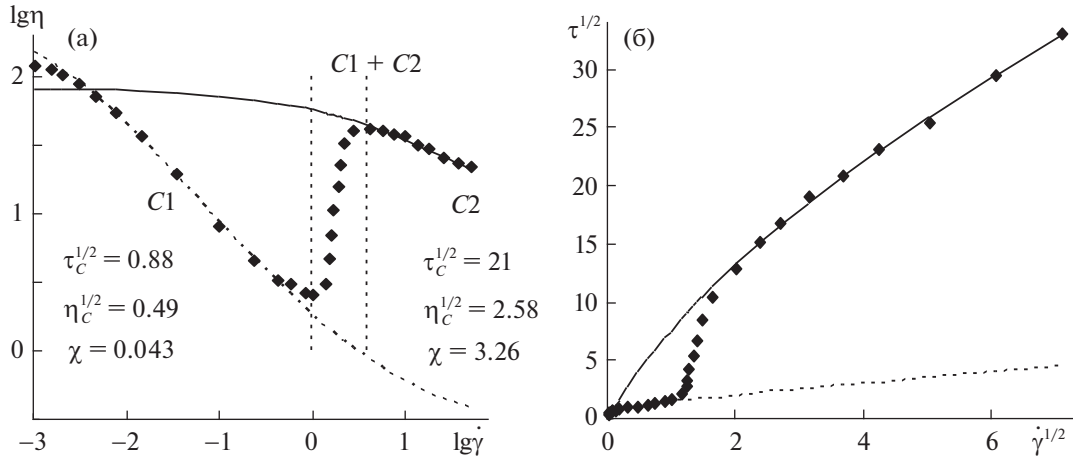



**Рис. 8.** Сложное реологическое поведение суспензии полиметилметакрилата (PMMA) в полиэтиленгликоле (PEG-200) с двумя режимами псевдопластичного течения, которые разделены переходным участком сдвигового затвердевания (C1 + C2): а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах.

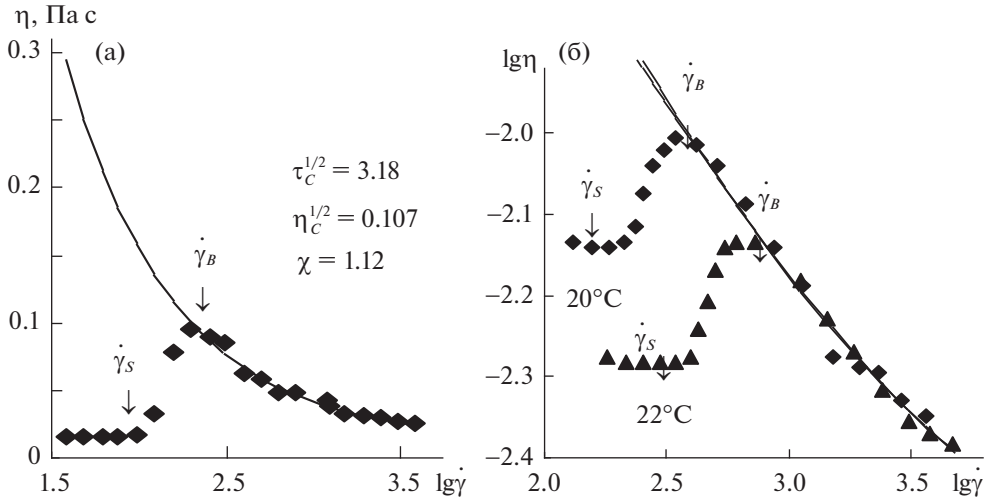



**Рис. 9.** Реологическое поведение мицеллярных растворов с длинными цилиндрическими (червеобразными) мицеллами: а – 1% раствор ПАВ 12-2-12 в тяжелой воде ($D_2O$); б – водный раствор цетилтриметиламмоний бромида с добавкой тоцилата натрия.

ходит при сколь угодно малых напряжениях сдвига. Течение твердообразных тел начинается только при превышении некоторого предельного напряжения сдвига, который также называют пределом текучести. Это означает, что твердообразное тело находится в твердом состоянии ниже порогового значения $\tau_y$ и переходит в текучее состояние при $\tau > \tau_y$.

В историческом плане пластичное течение рассматривалось как результат перехода из твердого в текучее состояние системы [50]. В таком случае уравнение идеального пластичного течения Бингама записывается в виде: $\dot{\gamma} = (1/\eta_B)(\tau - \tau_B)$ при $\tau > \tau_B$. Г. Шрамм [8] отражает общее мнение, связывая предел текучести $\tau_y$ со структурой вещества. Предполагается, что все частицы связаны между собой, образуя сетку или каркас. При достаточно высоком напряжении сетка разрушается, ее отдельные элементы смещаются необратимо – система начинает течь. Таким образом, предел текучести можно связать с прочностью неразрушенной структуры. В англоязычной литературе параметр $\tau_y$ часто называют yield stress (Y.S.). В словаре реологических терминов (Британские стандарты, 1975) предельное напряжение сдвига определено так: “напряжение, ниже кото-

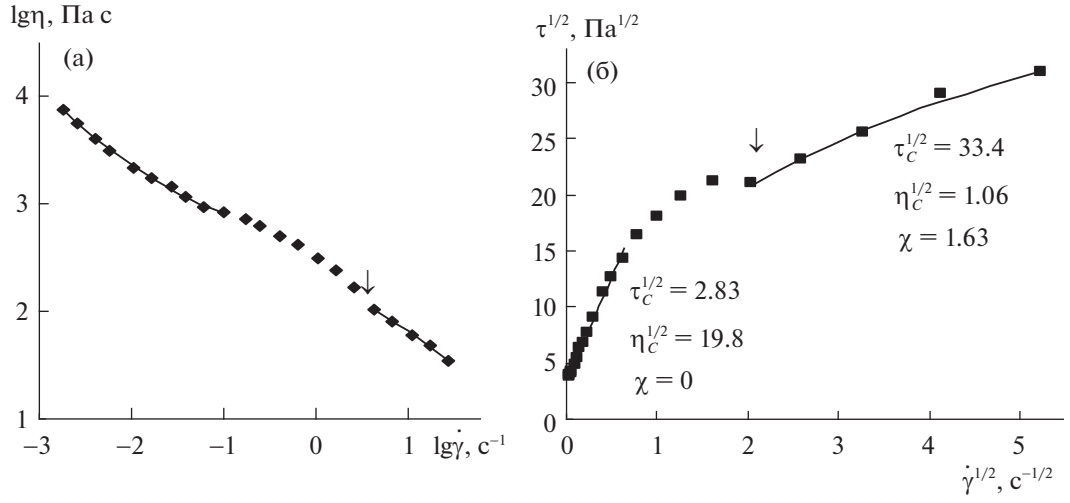



**Рис. 10.** Реологические характеристики водного раствора гидроксипропилцеллюлозы (лиотропный жидкий кристалл холестерического типа) 50 мас. %: а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах. Стрелка отмечает “особую” точку, повторяющуюся во всех опытах.

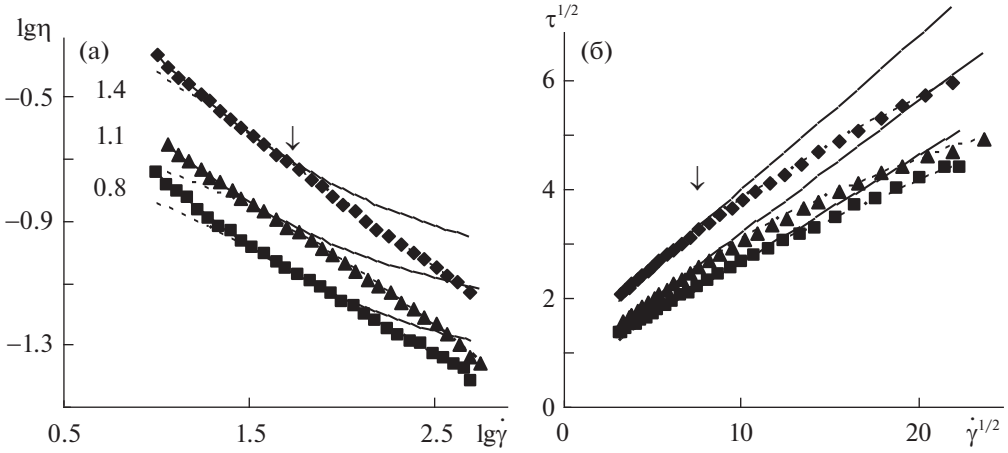



**Рис. 11.** Реологические характеристики эмульсии масла в воде в присутствии полисахарида *EPS*: а – кривые вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривые течения в корневых координатах. Указана концентрация полисахарида *EPS*, объемная концентрация масла равна 0.4. Стрелка отмечает точку перехода между режимами течения.

рого вещество ведет себя как упругое тело и выше которого вещество ведет себя как жидкость с пластической вязкостью $\eta_{PL}$, так что $\tau = \tau_y + \eta_{PL}\dot{\gamma}$". Будем называть такую пороговую величину пределом текучести или статическим предельным напряжением сдвига $\tau_S$.

С другой стороны, можно рассматривать параметр $\tau_y$ как коэффициент реологического уравнения, которое справедливо для стационарного, равновесного состояния течения. Тогда величина $\tau_y$ определяется экстраполяцией к нулевому значению скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Будем называть такую величину динамическим предельным напряжением сдвига $\tau_y$. В общем, значения $\tau_S$ и $\tau_y$ могут быть различны.

Прямое определение $\tau_s$ зависит от чувствительности измерительного прибора. Если материал является истинно пластичным, то вязкость должна стремиться к бесконечности ($\eta \to \infty$ при $\dot{\gamma} \to 0$). Барнес [51] утверждает, что существование предела текучести не является реальным фактом, а есть следствие ограниченного интервала скоростей, доступного обычным вискозиметрам. Если интервал низких скоростей сдвига (или низких напряжений сдвига) недоступен для измерения, то создается впечатление бесконечного увеличения вязкости $\eta$ по мере уменьшения $\tau$. В

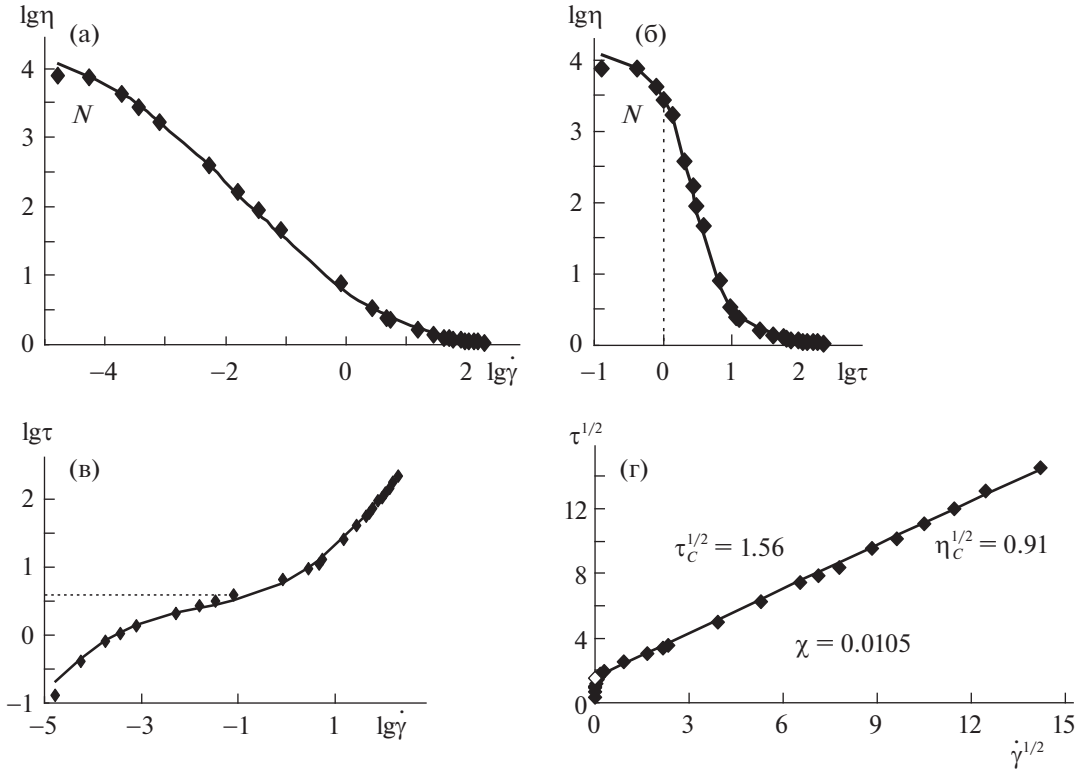



**Рис. 12.** Реологическое поведение суспензии поливинилацетата: а – зависимость вязкости от скорости сдвига; б – зависимость вязкости от напряжения сдвига; в – зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига; г – кривая течения в корневых координатах. Аппроксимация по ОУТ. Экспериментальные данные из работы.

жидкостях со значительным сдвиговым разжижением предельное напряжение $\tau_y$ появляется как результат расчета в области средних и высоких скоростей сдвига по соответствующим реологическим уравнениям. Существует также мнение [2], что пределом текучести можно считать ту узкую область напряжений сдвига, в которой вязкость системы скачкообразно уменьшается.

В качестве примера рассмотрим кривые течения для коммерческого адгезива на основе поливинилацетата [51]. Достаточно полное представление о реологии стационарного сдвигового течения можно получить, представляя экспериментальные результаты в четырех различных системах координат (рис. 12).

Как видно из графиков (рис. 12**)** на кривых течения имеется участок, сходный с ньютоновским при низких скоростях сдвига. Отсутствует участок ньютоновского течения при высоких скоростях сдвига, то есть предельно низкая ньютоновская вязкость не достигается. Создается представление о “крутом” спаде вязкости с увеличением напряжения сдвига (рис. 12б). Вертикальная пунктирная линия указывает на начало спада вязкости, соответствующее напряжение сдвига можно назвать предельным напряжением. Другим методом приближенного определения предельного напряжения является нахождение условного “плато” или точки перегиба на графике зависимости $\log\tau$ от $\log\dot{\gamma}$ (рис. 12в). Значение предельного напряжения сдвига показано горизонтальной пунктирной линией. Расчет динамического предельного напряжения $\tau_y$ проводят, аппроксимируя экспериментальные данные с помощью реологического уравнения, включающего эту величину как коэффициент [34].

В корневых координатах для этого достаточно экстраполировать “прямолинейный” участок кривой течения до пересечения с осью напряжений сдвига. Аппроксимация по ОУТ позволяет получить достаточно точное значение $\tau_c^{1/2}$ (показано в виде открытого символа ромба на оси $\tau^{1/2}$).

Другие типичные примеры реологических кривых приведены в [34, 52].

**Физический смысл коэффициентов обобщенного уравнения течения.** Ранее сообщалось, что хорошая аппроксимация данных реологическим уравнением, особенно с числом коэффициентов больше трех, не является достаточным критерием правильного выбора реологической модели. Необходимо, чтобы коэффициенты уравнения вели

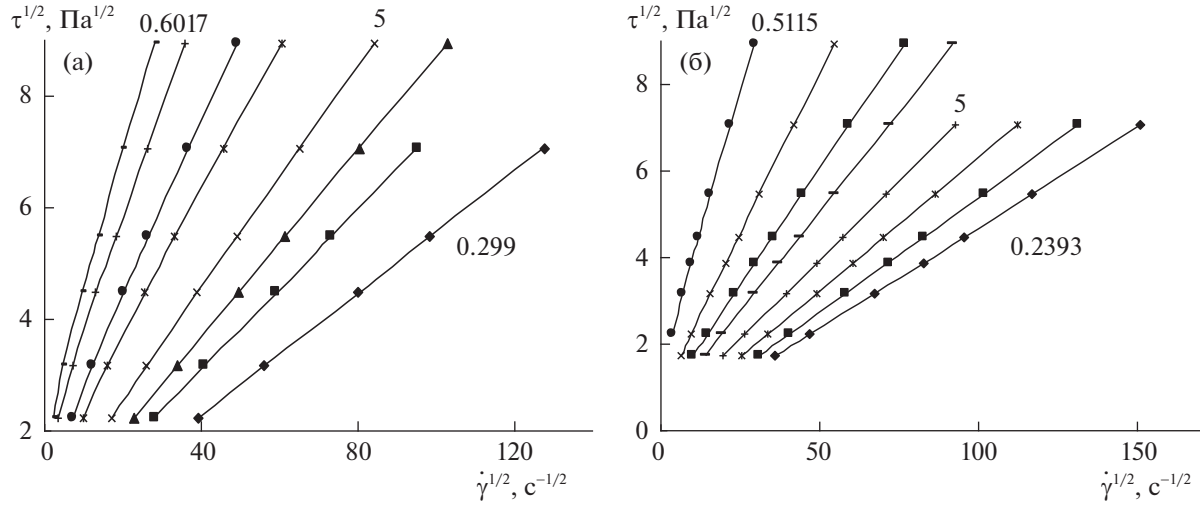



**Рис. 13.** Экспериментальные значения и рассчитанные кривые течения в корневых координатах при различной объемной концентрации дисперсной фазы Ф: а – для латекса *GR-S-X-667*, Ф = 0.6017, 0.5866, 0.5603, 0.539, 0.4876, 0.4398, 0.397, 0.299 (сверху вниз); б – для латекса *Neoprene Type 60,* Ф = 0.5115, 0.4617, 0.4429, 0.4147, 0.3713, 0.3263, 0.2821, 0.2393 (сверху вниз).

себя в соответствии с выводами реологической модели, например, при изменении концентрации дисперсной фазы или изменении температуры системы.

В пределах гидродинамического подхода, где реальная система уподобляется системе модельных цилиндров [31, 32], получены уравнения (10) и (11) для двух коэффициентов обобщенного уравнения течения $\tau_C^{1/2}$ и $\eta_C^{1/2}$. В работах [53–55] показана справедливость этих уравнений для различных типов суспензий.

Методом нелинейной регрессии могут быть рассчитаны коэффициенты $k$, $A$, $k_2$, $A_2$, а также нормированная сила сцепления $F_A$. Силу сцепления $F_s$, т.е. силу необходимую для разрыва контакта между частицами, можно оценить, принимая что $F_A = F_s/\pi r^2$, где $r$ – средний радиус частицы. Уравнение (10) одинаковым образом описывает зависимость эффективной вязкости $\eta$ от концентрации как в условиях неньютоновского течения при бесконечной скорости сдвига ($\eta_\infty = \eta_C$), так и в условиях ньютоновского течения при низкой концентрации дисперсной фазы ($\eta_N = \eta_C$), поскольку в обоих случаях агрегаты отсутствуют. Тогда справедливо соотношение:

$$\eta_\infty = \eta_N = \eta_C = \eta_O(1 - k\Phi)^{-A^*}. \qquad (16)$$

Коэффициенты $k$ и $A^*$ (где $A^* = 2A$) характеризуют гидродинамическое взаимодействие при движении отдельных частиц и не связаны прямым образом с какой-либо реальной упаковкой частиц в агрегатах. Выражение (16) совпадает по форме с известным уравнением Кригера–Догерти [28] для зависимости вязкости $\eta$ суспензий от концентрации Ф.

Данные [56] для водной суспензии латекса *GR-S-X-667* и данные [57] для водной суспензии латекса *Neoprene Type 60* показаны в корневых координатах ($\tau^{1/2}$, $\dot{\gamma}^{1/2}$) на рис. 13.

Нижние кривые течения представляют собой прямые линии, то есть описываются уравнением Кэссона. Верхние кривые описываются обобщенным уравнением течения при $\chi > 0$. Таким образом, при малой объемной концентрации система находится в состоянии нелинейного пластичного течения, а при высокой концентрации – в состоянии псевдопластичного течения. При очень низкой концентрации в этих дисперсных системах наблюдается ньютоновское течение [55].

В работах [56, 57] приведены табличные значения вязкости как для неньютоновского, так и для ньютоновского режимов течения.

Используя эти данные, можно получить общую кривую [54, 55] для предельной относительной вязкости $\eta_\infty(\Phi)$, которая описывает экспериментальные результаты как в районе ньютоновского течения ($\eta_N$), так и в районе неньютоновского течения ($\eta_C$), как показано на рис. 14.

Силу сцепления между частицами можно оценить [54] по уравнению (11), графики зависимости $\tau_C^{1/2}(\Phi)$ представлены на рис. 15. Предполагая, что разрушение агрегата происходит путем разрыва связи между двумя соседними частицами,

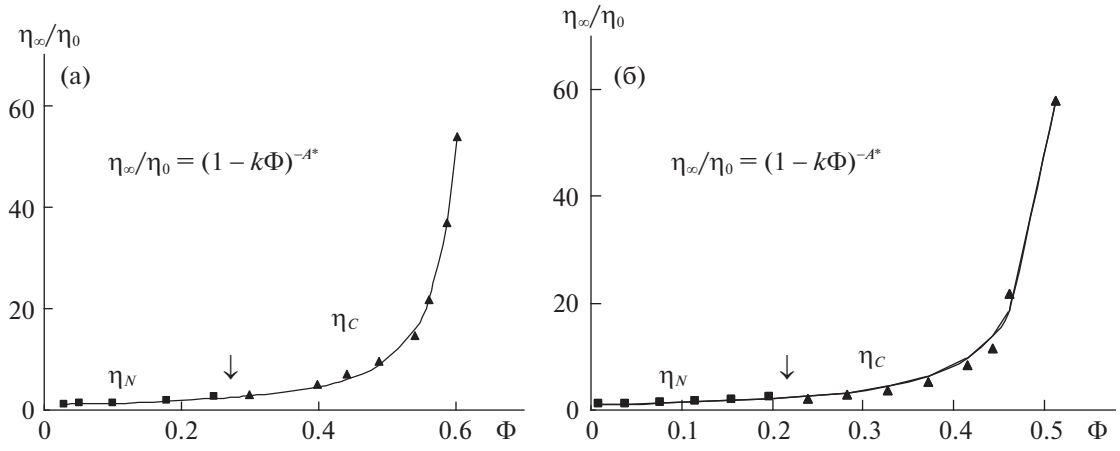



**Рис. 14.** Зависимость относительной предельной вязкости $\eta_\infty/\eta_0$ от объемной концентрации дисперсной фазы Ф: а – для латекса *GR-S-X-667* ($k$ = 1.5, $A^*$ = 1.6); б – для латекса *Neoprene Type 60* ($k$ = 1.8, $A^*$ = 1.7), границу между видами течения отмечает “стрелка”.

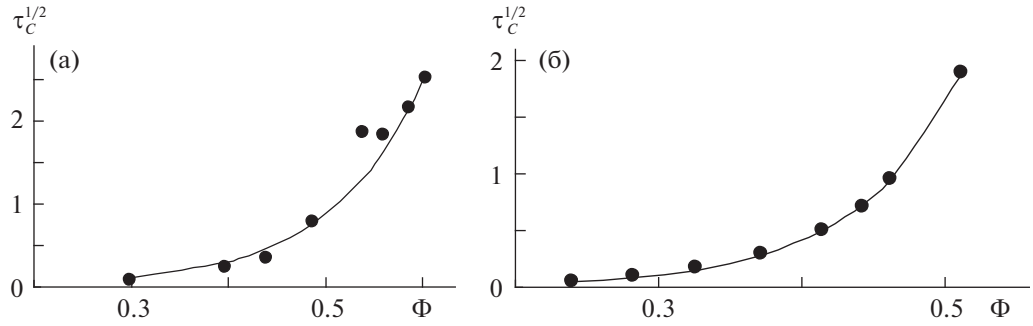



**Рис. 15.** Зависимости корня коэффициента агрегации $\tau_C^{1/2}$ от объемной концентрации дисперсной фазы Ф: а – для латекса *GR-S-X-667* ($\bar{F}_A$ = 0.0037 Н/м$^2$ и $F_s = 5.6 \times 10^{-17}$ Н); б – для латекса *Neoprene Type 60* ($\bar{F}_A$ = 0.0005 Н/м$^2$ и $F_s = 7.7 \times 10^{-18}$ Н).

можно ввести силу сцепления в виде $F_s = \bar{F}_A \pi r^2$, где $r$ – усредненный радиус частицы. Рассчитанные значения $\bar{F}_A$ и $F_s$ представлены в подписи рис. 15.

Также можно показать, что изменение величины $\eta_c^{1/2}$ с температурой связано с изменением вязкости дисперсионной среды $\eta_0$, в данном случае воды.

## СТРУКТУРНАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Расплавы полимеров в рамках теоретической реологии [1–3] рассматриваются как сплошные среды, обладающие вязкими и упругими свойствами. Часто эти свойства описывают с помощью релаксационного спектра, используя механические модели пружин и демпферов. Важно отметить, что в таком подходе причиной вязкоупругости и неньютоновского течения являются процессы релаксации. Для неупругих веществ подобные модели непригодны.

В то же время расчеты кривых вязкости растворов и расплавов полимеров производят по уравнениям Кросса, Карро и Карро–Яшида, которые также используются для дисперсных систем и не учитывают упругие свойства. Действительно, растворы полимеров можно рассматривать как дисперсные системы, поскольку размеры макромолекул сравнимы с размерами коллоидных частиц. Зацепления между макромолекулами тогда соответствуют контактам между частицами.

В общем, наилучшая точность аппроксимации получена для уравнения Карро–Яшида $\eta = \tau_y/(\dot{\gamma}^n + \chi)^m + \eta_\infty$, по-видимому, за счет введения двух подгоночных показателей степени $n$ и $m$. Однако пять коэффициентов (параметров) этого

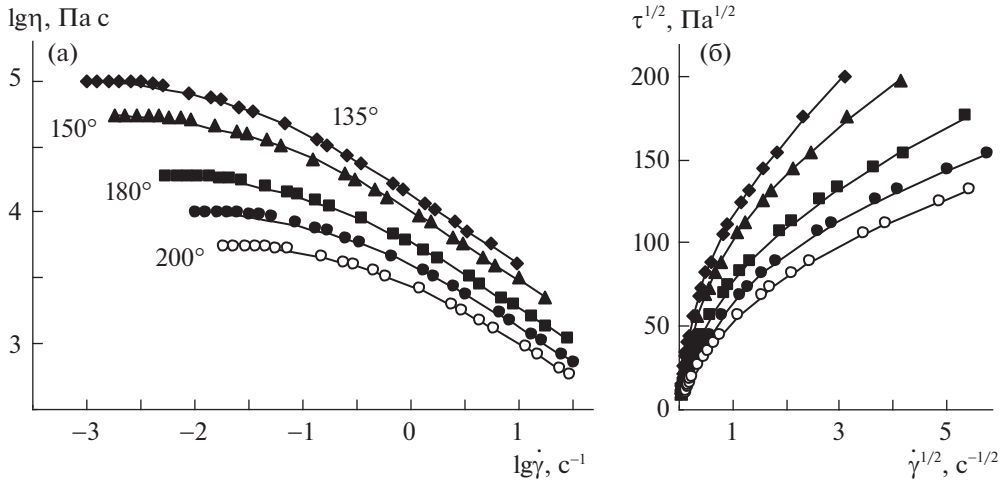



**Рис. 16.** Кривые течения расплава полиэтилена низкой плотности: а – в двойных логарифмических координатах; б – в корневых координатах. Сплошные линии получены в результате второй аппроксимации при фиксированном среднем значении коэффициента $\tau_C^{1/2}$= 116 Па$^{1/2}$.

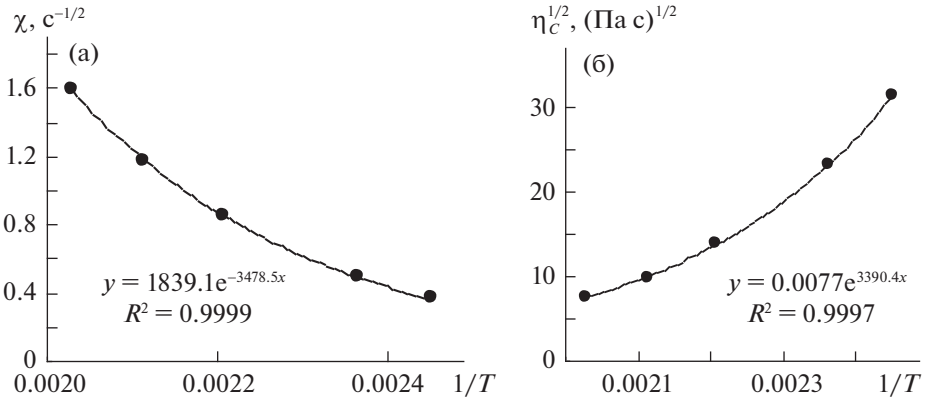



**Рис. 17.** Зависимости коэффициентов реологического уравнения от обратной температуры: а – коэффициент компактности $F_s$; б – коэффициент вязкости Кэссона $\eta_C^{1/2}$. Уравнения трендов приведены на графиках, переменная $\chi = 1/T$.

уравнения не имеют ясной физической интерпретации.

Можно показать, что реологическое поведение расплавов полимеров согласуется с выводами структурной реологической модели. Экспериментальные данные для расплава полиэтилена низкой плотности при различных температурах [58] и результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения [59] представлены на рис. 16.

После первой аппроксимации ОУТ наблюдаются колебания величины $\tau_C^{1/2}$. Скорее всего они связаны с особенностями численного расчета; их трудно сопоставить с реальными изменениями в расплаве полимера. Более того, коэффициент агрегации $\tau_c$ пропорционален силе сцепления между контактирующими частицами или макромолекулами в участках зацепления. Однако сила сцепления вряд ли будет периодически изменяться при увеличении температуры.

Поэтому, нами выбрано среднее постоянное значение коэффициента $\tau_C^{1/2}$ и рассчитаны новые значения двух других коэффициентов реологического уравнения.

Коэффициент компактности $\chi$ увеличивается с ростом температуры (рис. 17а), поскольку вероятность спонтанного разрыва зацеплений между макромолекулами увеличивается (увеличивается константа скорости спонтанного разрушения агрегатов $\tilde{k}_0$) в уравнении (13). Коэффициент вязкости Кэссона $\eta_C^{1/2}$ описывает течение системы с

полностью разрушенными агрегатами частиц или системы, где отсутствуют зацепления макромолекул. Его зависимость от температуры показана на рис. 17б и соответствует уравнению Аррениуса вида $\eta^{1/2} \approx A\exp(B/kT)$. Такое поведение полностью соответствует температурному изменению вязкости обычной низкомолекулярной жидкости.

Особенности неньютоновского поведения различных расплавов полимеров с точки зрения структурной модели представлены в работе [59].

Таким образом, в этом обзоре рассмотрены известные результаты реологических исследований, прежде всего, кривые вязкости и кривые течения различных дисперсных и полимерных систем. Представлены существующие в настоящее время объяснения причин неньютоновского течения. Описаны различные реологические модели, в которых изменение вязкости связано с изменением структуры вещества.

Новая структурная реологическая модель, предложенная нами, является обобщением реологических моделей Кэссона [20] и Кросса [13]. В сферу ее действия попадают разнообразные структурированные системы: суспензии, эмульсии, растворы и расплавы полимеров, мицеллярные растворы и жидкие кристаллы [10]. Она пригодна для описания реологического поведения некоторых практически важных веществ: термотропных жидких кристаллов [60]; суспензий наночастиц [61]; электрореологических жидкостей [62]; высокопарафинистой нефти [63–65].

Наше внимание было сосредоточено на особенностях стационарного сдвигового течения неньютоновских систем. За пределами обзора остались тиксотропные эффекты, вязкоупругие свойства и переходные процессы, хотя уже имеется некоторое их понимание в рамках структурных представлений.

Авторы благодарны профессору В.Г. Сергееву за внимание и обсуждение результатов представленного исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет № ЦИТИС: 121031300084-1.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
2. *Малкин А.Я., Исаев А.И.* Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
3. *Barnes H.A.* A Handbook of Elementary Rheology. Institute of № n-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth. 2000.
4. *Hunter R.J.* Foundations of colloid science. 1995. V. 2. Clarendon Press, Oxford. Chapter 18. Rheology of colloidal dispersions. P. 922.
5. *Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика дисперсных структур // Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 3.
6. *Урьев Н.Б.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39.
7. *Бибик Е.Е.* Реология дисперсных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. 171 с.
8. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. под ред. В.Г. Куличихина. М.: КолосС, 2003. 312 с.
9. *Фройштетер Г.Б., Трилиский К.К., Ищук Ю.Л., Ступак П.М.* Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок / Под ред. Г.В. Виноградова. М.: Химия, 1980. 176 с.
10. *Кирсанов Е.А., Матвеенко В.Н.* Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2016. 384 с.
11. *Бэтчелор Дж.* Введение в динамику жидкости / Под ред. Р.Ю. Степанова. М.: Мир, 1973. 758 с.
12. *Tadros Th.F.* Introduction // Solid / Liquid dispersions / Ed. Th. F. Tadros. Academic press, London, 1987. P. 1.
13. *Cross M.* // J. Colloid Sci. 1965. V. 20. P. 417.
14. *Krieger I.M.* // Advances in Colloid and Interface science. 1972. V. 3. P. 111.
15. *Gillespie T.* // J. Colloid Sci. 1960. V. 15. P. 219.
16. *Goodeve C.F.* // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. № 2. P. 342.
17. *Tanaka H., White J.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1980. V. 7. P. 333.
18. *Hunter R.J.* // Advances in Colloid and Interface science. 1980. V. 76. P. 107.
19. *Kuhn W.* // Z. Phys. Chem. 1932. Bd. 161. S. 1.
20. *Casson N.* // Rheology of disperse systems / Ed. Mill C.C. London: Pergamon Press, 1959. P. 84.
21. *Hoffman R.L.* // J. Colloid Interface Sci. 1974. V. 46. P. 491.
22. *Scott Blair G.W.* // Rheol. Acta. 1966. V. 5. P. 184.
23. *Cheng D.C.-H.* // Br. Soc. Rheol. Bull. 1989. V. 32. № 1. P. 1.
24. *Bingham E.C.* Fluidity and plasticity. New-York. McGraw-Hill. 1922. 219 p.
25. *Hershell W.H., Bulkey R.* // Kolloid Zeitschrift. 1926. Bd. 39. S. 291.
26. *Смольский Б.П., Шульман З.П., Гориславец В.Н.* Реодинамика и теплообмен нелинейно вязкопластичных материалов. Минск: Наука и техника, 1975. 446 с.
27. *Ostwald W., Auerbach R.* // Kolloid Zeitschrift. 1926. Bd. 38. S. 261.
28. *Krieger I.M., Dougherty T.J.* // Trans. Soc. Rheol. 1959. № 3. P. 137.
29. *Buscall R.* // Colloids and Surf. A. 1994. V. 83. P. 33.
30. *Williamson R.V.* // Ind. Eng. Chem. 1929. V. 21. P. 1108.
31. *Кирсанов Е.А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1–2. С. 21.

32. *Кирсанов Е.А.* // Там же. 2012. Вып. 3 (41). С. 79.
33. *Михайлов Н.В., Ребиндер П.А.* // Коллоидн. журн. 1955. Т. 17. № 2. С. 107.
34. *Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243.
35. *Hunter R.J., Frayne J.* // J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 76. № 1. P. 107.
36. *Ree T., Eyring H.* // Appl. Phys. 1955. V. 26. P. 793.
37. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 3 (45). С. 35.
38. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Там же. 2010. Вып. 4 (34). С. 38.
39. *Oda R., Panizza P., Schmutz M., Lequeux F.* // Langmuir. 1997. V. 13. P. 6407.
40. *Hartmann V., Cressely R.* // J. Phys. II France. 1997. V. 7. P. 1087.
41. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 4 (42). С. 71.
42. *Youngsuk Heo*. Universal scaling of linear and №nlinear rheological properties of semidilute and concentrated polymer solutions. Thesis Ph.D. University of Michigan. 2008. 122 p.
43. *Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А.* Структурное обоснование неньютоновского течения Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2017. Т. 58. № 2. С. 59.
44. *Dzuy Ng.Q., Boger D.V.* // J. Rheology. 1983. V. 27. № 4. P. 321.
45. *Hieber C.A., Chiang H.H.* // Rheol. Acta. 1989. V. 28. P. 451.
46. *Kalman D.R., Rosen B.A., Wagner N.J.* // The XV Intern. Congress on Rheology. 2008. P. 1408.
47. *Grizzuti N., Cavella S., Cicarelli P.* // J. Rheol. 1990. V. 34. № 8. P. 1293.
48. *Tuinier R., Kruif C.* // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 218. P. 201.
49. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. М.: ООО ТИД Альянс, 2004. 464 с. Гл. VII.
50. *Markovitz H.* // J. Rheology. 1985. V. 29. № 6. P. 777.
51. *Barnes H.A., Walters K.* // Rheol. Asta. 1985. V. 24. № 4. P. 323.
52. *Кирсанов Е.А., Матвеенко В.Н.* Вязкость и упругость структурированных жидкостей. Москва: ТЕХНОСФЕРА. 2022. 283 с.
53. *Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 6. С. 393.
54. *Кирсанов Е.А., Ремизов С.В., Новоселова Н.В., Матвеенко В.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. Т. 48. № 1. С. 22.
55. *Кирсанов Е.А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново: Изд-во “Ивановский государственный университет”. 2006. 232 с.
56. *Maron S.N., Fok S.M.* // J. Colloid Sci. 1955. V. 10. P. 482.
57. *Maron S.N., Levy-Pascal A.E.* // J. Colloid Sci. 1955. V. 10. P. 494.
58. *Hertel D.* Flow of polyethylene melts within and into rectangular ducts investigated by laser-Doppler velocimetry. 2007. PhD Thesis. Friedrich-Alexander-Universitat Erlangen-Nurnberg. Sierke Verlag, Gottingen.
59. *Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А.* // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. Вып. 5. С. 720.
60. *Кирсанов Е.А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 4 (38). С. 110.
61. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Там же. 2011. Вып. 1 (35). С. 48.
62. *Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // Там же. 2013. Вып. 3 (45). С. 79.
63. *Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В.* // Коллоидн. журн. 1994. Т. 56. № 3. С. 393.
64. *Matveenko V.N., Kirsanov E.A.* // Colloids and Surfaces A. 1995. V. 101. P. 1.
65. *Kirsanov E.A., Remizov S.V.* // Rheol. Acta. 1999. V. 38. P. 172.