

УДК 541.182

ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В.Н. Матвеевко, Е.А. Кирсанов

(кафедра коллоидной химии; e-mail: matveenko@colloid.chem.msu.ru)

Рассмотрены концепции и основные модели течения структурированных дисперсных систем, а именно суспензий и растворов полимеров в ньютоновской дисперсионной среде. Показаны недостатки существующих реологических моделей и возможности применения структурных моделей вязкости для описания как нелинейного пластичного, так и псевдопластичного течения.

Ключевые слова: *реология, реологические модели, дисперсные системы, ньютоновское, неньютоновское, нелинейное пластическое и псевдопластическое течение.*

I. Введение

Связь между структурой и вязкостью дисперсных систем установлена достаточно давно. В работах [1–4] особенности неньютоновского течения суспензий объясняются изменением их структуры, в частности возникновением и разрушением агрегатов частиц. Известны также достаточно успешные попытки описать снижение вязкости с ростом скорости в рамках моделей течения, где существование агрегатов не допускается [5–10]. До настоящего времени среди исследователей не существует единой точки зрения о механизме течения дисперсных систем, о чем свидетельствует обилие предлагаемых реологических уравнений [6, 11–18].

В настоящей статье мы не будем касаться методов механики сплошных сред, обычных для теоретической реологии [19–21], полагая, что аномалия вязкости – следствие структуры системы. Возьмем за основание мнение Ф.Н. Шведова, что структура существует там, где “вязкость изменяется с изменением скорости сдвига”, а также представление П.А. Ребиндера о снижении вязкости в результате постепенного разрушения структуры системы [22–24]. Структурирование суспензии обычно понимается как образование агрегатов с коагуляционными контактами между частицами (П.А. Ребиндер, Н.Б. Урьев, Е.Е. Бибик).

При изучении накопленного за многие десятилетия экспериментального и теоретического материала [1–7, 20, 21, 25–31] создается впечатление, что достигнуто полное понимание реологического поведения структурированных систем и цель дальнейших исследований состоит лишь в уточнении деталей. Однако это не соответствует действительности. Ю.Г. Фролов [27] в своем “Курсе коллоидной химии” (2004) выска-

зывает мнение, что “несмотря на большое количество работ и разнообразие подходов в области реологии структурированных дисперсных систем пока еще нет удовлетворительной количественной теории, связывающей реологические свойства тел с параметрами их структуры”.

Г.Б. Фройштеттер в своей книге [31] прямо утверждает, что “реологические модели, как известно, не являются физическими законами, а представляют собой эмпирические и полуэмпирические приближения, описывающие кривые течения в определенном интервале скоростей сдвига”.

Анализ литературы показывает, что разнообразие существующих реологических моделей отражает принципиальные различия видов течения, которые наблюдаются в разных текучих системах. Однако результаты сравнения моделей с экспериментом позволяют сделать вывод о том, что примерно с одинаковой точностью можно описать одним и тем же реологическим уравнением различные по физико-химической природе системы, а одну и ту же дисперсную систему – принципиально разными реологическими уравнениями. В результате можно выбрать подходящее реологическое уравнение для описания любого эксперимента, не задумываясь о реальном механизме течения. Такое положение дел вполне приемлемо для инженерных приложений, но его нельзя считать нормальным с точки зрения фундаментальной науки.

Попытки любой ценой аппроксимировать экспериментальные данные на максимально широком интервале скоростей сдвига привели к обилию полуэмпирических выражений вплоть до реологических уравнений с пятью или шестью подгоночными коэффициентами. Альтернативный подход состоит в искусствен-

ном разделении кривых течения или кривых вязкости на отдельные участки, которые описываются разными способами, но, обычно, степенным законом. Например, в [29] показано, что на ограниченном участке скоростей сдвига экспериментальные точки с равным успехом описываются разными реологическими уравнениями (например, степенным законом или моделью Сиско). Более того, для отдельных участков одной кривой течения одинаково пригодны вышеуказанные модели и модель Кросса. В общем, выбор подходящего реологического уравнения для всей кривой или для ее отдельного участка остается за исследователем. При этом подходе отдельные реологические уравнения представляют собой эмпирические формулы для аппроксимации экспериментальных данных, а попытка найти общее реологическое уравнение для разных систем заранее считается бессмысленной.

Необходимость выбора адекватного реологического уравнения среди множества возможных привело к созданию определенных правил, формальных, но достаточно логичных [13, 32, 33]. Уравнение должно давать хорошую аппроксимацию эксперимента в широком диапазоне скоростей сдвига, включать минимальное количество независимых постоянных параметров, эти параметры должны поддаваться независимой оценке и обладать реальным физическим смыслом. Последнее означает, что реологическое уравнение должно быть получено из микрореологической модели. При выборе адекватного реологического уравнения следует начинать с формул, имеющих наименьшее число параметров, и переходить к другим, например трехпараметрическим, уравнениям только при плохом согласовании эксперимента с двухпараметрической моделью. Такой подход основан на том простом факте, что уравнение с большим числом параметров легче подогнать к сложной серии данных.

Таким образом, существует противоречие между огромным массивом экспериментальных данных, точность которых резко возросла за последние десятилетия, и уровнем теоретических моделей. Поэтому представляется целесообразным провести критический анализ существующих воззрений на процессы течения структурированных дисперсных систем, представить основные реологические модели с их экспериментальным обоснованием, показать новые возможности описания реологического поведения широкого круга систем – от человеческой крови и суспензий латексов до растворов полимеров и высокопарафинистой нефти.

II. Концепции течения и реологические модели

1. Уравнения неньютоновского течения

Общая структурная особенность неньютоновских жидкостей состоит в присутствии единиц течения, размеры которых намного превышают размеры молекул жидкости. Таким образом, вязкая жидкость рассматривается как сплошная дисперсионная среда, а любые частицы – как дисперсная фаза. Ситуация осложняется тем, что частицы при взаимодействии между собой образуют некие агрегаты, группировки, т.е. система становится структурированной. Если размеры агрегатов изменяются со временем при постоянной скорости, то система считается тиксотропной. Как правило, уравнения течения структурированных систем имеют смысл только для конечного равновесного состояния течения. Феноменологические модели стационарного течения сводятся к реологическим уравнениям вида $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ или $\eta = \eta(\dot{\gamma})$, где $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ – эффективная вязкость дисперсной системы. Течение неструктурированной суспензии обычно описывается уравнением Эйнштейна

$$\eta = \eta_0(1+k\Phi),$$

где η_0 – вязкость жидкой дисперсионной среды, Φ – объемная концентрация дисперсной твердой фазы, $k = 2,5$ для сферических частиц [19, 34]. Однако уравнение экспериментально подтверждается только для предельно разбавленной суспензии, а величина коэффициента k часто превышает 2,5 даже для сферических частиц [27].

По представлениям Е.Е. Библика [1], структурированные суспензии образуют агрегаты в виде дублетов или цепочек, в предельном случае эти цепочки образуют сплошную сетку. Неструктурированные суспензии представлены как шарообразные или анизометричные частицы, не связанные между собой силами притяжения. Взаимодействие частиц выражается в создании достаточно прочных контактов, прежде всего коагуляционной природы.

Анизометричные частицы (цилиндры, диски, эллипсоиды) способны вращаться в сдвиговом течении. Поскольку вязкое трение (и скорость вращения) максимальны, когда цилиндр перпендикулярен потоку, и минимальны, когда цилиндр параллелен потоку, то возникает преимущественная ориентация цилиндров вдоль потока при сдвиговом течении, т.е. распределение цилиндров по ориентации. Полагают, что вращательное броуновское движение препятствует такой ориентации, что усложняет реологическое поведение системы.

Если частицы первоначально объединены в сплошную сетку (каркас), то система имеет некоторые свойства твердого тела и стационарное (непрерывное) течение начинается тогда, когда напряжение сдвига τ превышает некоторое предельное напряжение τ_s , соответствующее разрушению сетки. До этого момента в системе присутствует упругая деформация, т.е. система ведет себя как твердое тело.

В работе [35] предложена модель пластичного тела, в котором течение отсутствует вплоть до напряжения τ_s , которое можно назвать пределом текучести или статическим предельным напряжением сдвига. Затем появляется пластичное течение с постоянной дифференциальной вязкостью $\eta_B = d\tau/d\dot{\gamma}$ (пластической вязкостью). Модель описывается кривой течения, на которой можно выделить прямолинейный участок течения; уравнение Бингама имеет вид: $\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}$. Необходимо отметить, что уравнение Бингама часто используется при аппроксимации небольшого участка кривой течения при высоких скоростях сдвига [36, 37].

Общая схема реологического поведения систем с коагуляционной структурой предложена в [22, 23] для интерпретации течения структурированных суспензий бентонитовых глин (рис. 1). На участке 1 структура не разрушена, течение отсутствует. На участке 2 происходит течение по Шведову (которое часто называют ползучестью) и постепенный переход к течению по Бингаму на участке 3.

Полагают, что после полного разрушения структуры возникает ньютоновское течение на участке 4, хотя последний обычно трудно зафиксировать. Для описанной здесь кривой течения П.А. Ребиндером введены понятия наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры и наименьшей вязкости предельно разрушенной структуры.

Необходимо отметить, что полная реологическая кривая описывает постепенный переход от твердого состояния системы к текучему состоянию, поэтому вопрос о равновесии данного течения остается открытым. Отмечено также, что наименьшая вязкость предельно разрушенной структуры при обычных вискозиметрических измерениях не достигается [38].

На каждом участке такой полной реологической кривой предполагается свой отдельный механизм течения. Аппроксимация этих участков прямыми линиями является полезным приближением, но нуждается в обосновании с помощью реологической модели. Кроме того, существует такое мнение [39, 40], что сдвиговое течение присутствует при сколь угодно малых напряжениях сдвига.

За последние пятьдесят лет были выдвинуты многочисленные концепции для описания стационарного (установившегося) сдвигового течения дисперсных систем, которые ведут к большому разнообразию функциональных зависимостей между эффективной вязкостью η , напряжением сдвига τ и скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ [1–6, 11–13, 19–21, 25–31, 41–45].

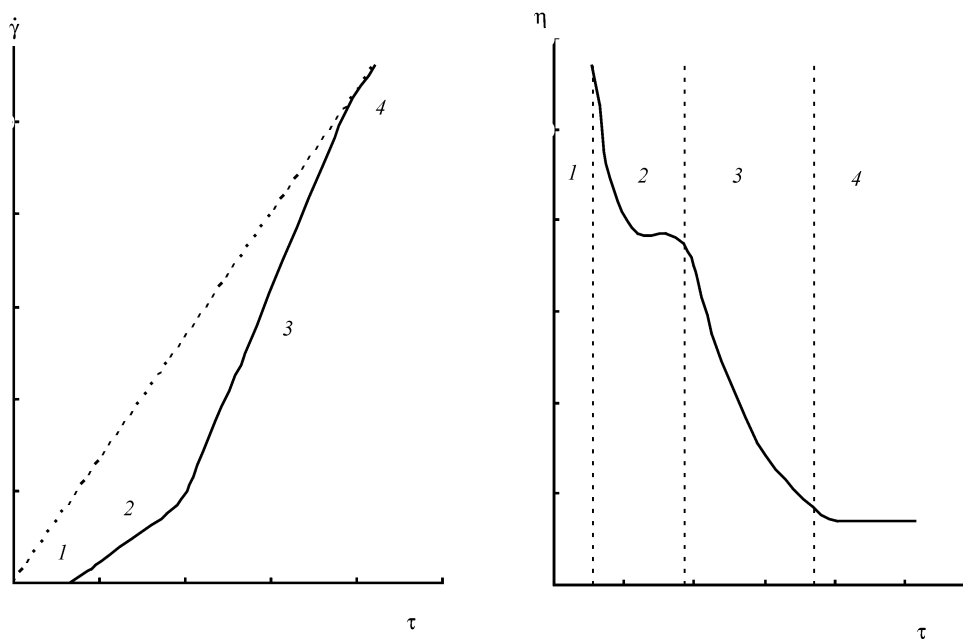


Рис. 1. Полная реологическая кривая (по П.А. Ребиндеру)

С феноменологической точки зрения можно использовать в основном два исходных математических уравнения. Выражение вида

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

может быть сведено к более известным уравнениям течения, содержащим предельное напряжение сдвига τ_y^m в числе других параметров. Таким образом, большинство известных уравнений течения можно получить из уравнения (1), специально выбирая величины показателей степени n и m .

$$\text{Уравнение Бингама [35]: } \tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}, \quad (2)$$

$$\text{уравнение Кэссона [46]: } \tau^{1/2} = \tau_C^{1/2} + \eta_C^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (3)$$

$$\text{уравнение Гершеля–Балкли [47]: } \tau = \tau_H + \eta_H \dot{\gamma}^n, \quad (4)$$

где τ_B , τ_C , τ_H – параметры, имеющие смысл предельного напряжения сдвига.

Уравнение (1) при произвольных значениях n и m известно как уравнение Шульмана [48]. Уравнение Оствальда [49] можно считать частным случаем уравнения Гершеля–Балкли при $\tau_H = 0$. Основным недостатком уравнений Гершеля–Балкли, Оствальда и 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. Другое общее выражение для кривой течения, не содержащее предельного напряжения сдвига, имеет вид

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

$$\text{где } f(\dot{\gamma}) = \begin{cases} 1, \dot{\gamma} \rightarrow 0 \\ 0, \dot{\gamma} \rightarrow \infty \end{cases}$$

Уравнение, выведенное в [32],

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

относится к этому типу. Сходная формула предложена в [30], где τ выбрана как физическая величина, отвечающая за характер течения:

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

В [50] предложена трехпараметрическая форма (уравнение (7), при $m = 1$):

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) \cdot (1/(1 + \alpha\tau)). \quad (8)$$

Автор работы [9] использовал m как подгоночный параметр в своей модифицированной модели твердых сфер. В [51] предложено уравнение вида (6), где $m = 1$.

Сходный тип реологических уравнений основан на уравнении Эйринга [52], т.е. на представлении о том, что при высоких значениях скорости сдвига $\dot{\gamma}$ постоянная вязкость η_∞ соответствует полностью разрушенной структуре, а при низких – существует постоянная вязкость $\eta(0)$, которая соответствует некоторой стабильной структуре. С увеличением $\dot{\gamma}$ (или τ_∞) происходит постепенный переход от одного состояния к другому. В монографии [25] приведена следующая формула для течения полимерных систем:

$$\eta/\eta(0) = (\tau/\tau_0) \operatorname{arsh}(\tau/\tau_0). \quad (9)$$

В [53] предложена приближенная теория течения тиксотропной структурированной системы, приводящая к реологическому уравнению

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) \frac{(\tau/\tau_0)}{\operatorname{sh}(\tau/\tau_0)}, \quad (10)$$

где $\operatorname{sh}(\tau/\tau_0)$ – гиперболический синус приведенного напряжения сдвига. В [54] адаптирована модель Ри–Эйринга для описания полимерных латексов:

$$\eta = \eta_\infty + (\eta(0) - \eta_\infty) \frac{\operatorname{arsh}(\beta\dot{\gamma})}{\beta\dot{\gamma}}, \quad (11)$$

где β – время релаксации.

В [12] получено довольно сложное уравнение с четырьмя реологическими параметрами:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{1}{2} \tilde{\kappa} \Phi \right)^{-2}, \quad (12)$$

$$\text{где } \tilde{\kappa} = \frac{\kappa_0 + \kappa_\infty \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_A} \right)^m}{1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_A} \right)^m}$$

В настоящее время принята следующая достаточно простая классификация видов неньютоновского течения. Если при предельно низких значениях скорости сдвига наблюдается течение, но эффективная вязкость уменьшается при увеличении скорости сдвига (или напряжения сдвига), то жидкость называют псевдопластичной, а явление уменьшения вязкости часто называют сдвиговым разжижением. Жидкость, уравнение течения которой содержит предельное напряжение сдви-

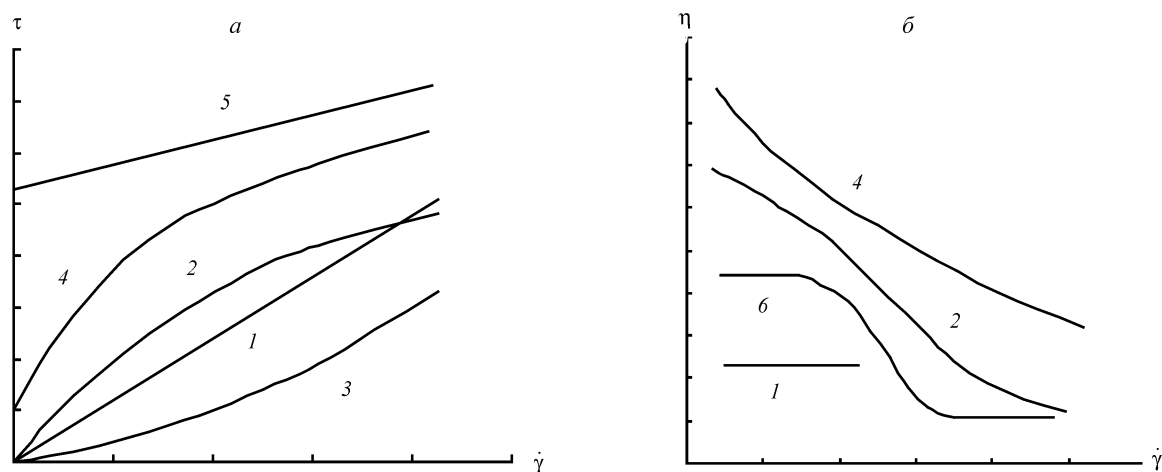


Рис. 2. Кривые течения (а) и кривые вязкости (б) для типичных видов течения (пояснения в тексте)

га, называют пластичной или нелинейной пластичной. Неньютоновскую жидкость с постоянной дифференциальной вязкостью называют идеальной пластичной жидкостью или жидкостью Бингама [1, 35].

Достаточно редко наблюдается дилатантное течение, при котором вязкость возрастает с увеличением скорости сдвига (или напряжения сдвига).

Схематически возможные кривые течения и кривые вязкости представлены на рис. 2: кривая 1 соответствует ньютоновскому течению, кривая 2 описывает псевдопластичное поведение, кривая 3 – дилатантное поведение, 4 – нелинейное пластичное поведение с предельным напряжением сдвига, 5 – идеальное пластичное течение Бингама, 6 – поведение системы с ньютоновским течением в районе низких скоростей сдвига и сдвиговым разжижением в области высоких значений скорости. На кривой 6 также показан участок ньютоновского течения в области высоких скоростей сдвига, который в экспериментах наблюдается достаточно редко.

2. Предельное напряжение сдвига или предел текучести

По классификации П.А. Ребиндера все тела можно разделить на твердообразные и жидкообразные [28]. Течение жидкообразных тел происходит при сколь угодно малых значениях напряжения сдвига. Течение твердообразных тел начинается только при превышении некоторого предельного значения напряжения сдвига, который также называют пределом текучести. Это означает, что твердообразное тело находится в твердом состоянии ниже порогового значения τ_y и переходит в текучее состояние при $\tau > \tau_y$.

В историческом плане [55] пластичное течение рассматривалось как результат перехода из твердого

состояния системы в текучее, например, идеальное пластичное течение Бингама:

$$\dot{\gamma} = (1/\eta_B)(\tau - \tau_B) \text{ при } \tau > \tau_B.$$

Автор [26] отражает общее мнение, связывая предел текучести τ_y со структурой вещества. Предполагается, что все частицы связаны между собой, образуя сетку или каркас. Малые внешние силы производят упругую деформацию сетки (тела). 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 τ_y часто называют *yield stress*. Выражение “*To yield*” переводят [39] как “открыть путь к действию силы”, т.е. достижение некоторого порогового значения τ_y резко увеличивает текучесть вещества.

В словаре реологических терминов (“Британские стандарты”, 1975) предельное напряжение сдвига определено так: “напряжение, ниже которого вещество ведет себя как упругое тело и выше которого вещество ведет себя как жидкость с пластической вязкостью η_{PL} , так что $\tau = \tau_y + \eta_{PL}\dot{\gamma}$ ”. Можно называть такую пороговую величину пределом текучести, или статическим предельным напряжением τ_s .

Вместе с тем можно рассматривать параметр τ_y как коэффициент реологического уравнения, которое справедливо для стационарного, равновесного состояния течения. Тогда величина τ_y определяется экстраполяцией к нулевому значению скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Можно называть такую величину предельным напряжением сдвига (или динамическим предельным напряжением). В общем, значения τ_s и τ_y могут быть различны.

Прямое определение τ_y зависит от чувствительности измерительного прибора. Если материал является истинно пластичным, то вязкость должна стремиться к бесконечности ($\eta \rightarrow \infty$ при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$). В [19, 39, 40] утверждается, что существование τ_y является не реальным фактом, а следствием ограниченного интервала скоростей, доступного обычным вискозиметрам. Если интервал низких значений скорости сдвига (или низких значений напряжения сдвига) недоступен для измерения, то создается впечатление бесконечного увеличения вязкости η по мере уменьшения τ . Условность понятия “предельное напряжение” Скотт Блейр [33] подчеркивает словами: “ τ_y – напряжение, ниже которого течение не наблюдается при данных условиях эксперимента”. Новые вискозиметры с фиксированным напряжением сдвига позволяют обнаружить течение со скоростью порядка 10^{-6} с^{-1} и изменение вязкости в сотни тысяч раз при увеличении напряжения сдвига. Автор [29] считает, что в жидкостях со значительным сдвиговым разжижением предельное напряжение τ_y появляется как результат расчета в области средних и высоких значений скорости сдвига по соответствующим реологическим уравнениям. Существует также мнение [21], что пределом текучести можно считать ту узкую область значений напряжения сдвига, в которой эффективная вязкость скачкообразно уменьшается.

3. Структурное обоснование реологических моделей

Автор [44] предположил, что реологические свойства суспензий обусловлены величиной объемной концентрации дисперсной фазы, интервалом и величиной сил взаимодействия между частицами и структурой формирующихся агрегатов. К основным факторам, влияющим на течение суспензий, он отнес броуновское движение частиц, межчастичные силы притяжения и отталкивания, гидродинамическое взаимодействие между частицами. Последнее, по его мнению, возникает при высоких объемных концентрациях, когда поле течения вокруг одной частицы взаимодействует с полем течения вокруг соседней частицы. Таким образом, 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 кинетиче-

ские уравнения для описания формирования и разрушения агрегатов, состоящих из двух и более частиц. Уравнение состояния структуры описывает равновесие процессов разрыва связей между частицами и их восстановления. Например, в модели Кросса [32] поступательное броуновское движение частиц приводит к образованию агрегатов-цепочек (константа скорости соединения k_2). Разрыв связей происходит благодаря броуновскому движению (константа скорости разрыва k_0) и действию сдвигового течения (константа скорости разрыва связей $k_1 \dot{\gamma}^n$). При этом выдвинуто предположение, что вязкость пропорциональна числу связей между частицами.

В модели Кригера [11] 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. Пользуясь анализом размерностей, автор [10] показал, что относительная вязкость η_r должна зависеть от концентрации Φ и от величины безразмерного редуцированного сдвига:

$$\tau_r = \tau r^3 / kT.$$

Действительно, в отдельных случаях наблюдается суперпозиция экспериментальных точек на графике $\eta_r = \eta_r(\tau_r)$ для разных дисперсионных сред, но только для частиц малого размера. Аналогичная суперпозиция имеет место [30] при построении зависимости η_r от безразмерной скорости сдвига

$$\dot{\gamma}_r = \dot{\gamma} t_r = 6\pi\eta_0 r^3 \dot{\gamma} / kT.$$

Это обстоятельство можно объяснить тем, что в механизме течения участвуют только гидродинамические (вязкие) силы при наличии броуновского движения частиц.

Автор [56] составил кинетическое уравнение, которое описывает коагуляцию благодаря броуновскому движению, а также действию сдвигового течения. Эта модель приводит к уравнению течения вида

$$\tau = \frac{\tau_B}{1 + \beta / \dot{\gamma}} + \eta_B \dot{\gamma}. \quad (13)$$

Оно учитывает реальную криволинейную форму зависимости $\tau(\dot{\gamma})$. Кривая течения имеет два асимптотических состояния, а именно ньютоновскую прямолинейную зависимость при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ и зависимость, описываемую уравнением Бингама при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$. Таким образом, появляются предельные значения вязкости $\eta(0)$ и η_∞ . В то же время модель Джиллеспи [56]

использует метод разделения на части напряжения сдвига между процессом разрушения структуры и процессом поддержания вязкого течения суспензии, т.е. эта модель близка к модели второго типа.

Модели второго типа включают два источника диссипации энергии течения. Полная диссипация энергии разделена на структурную $(\tau, \dot{\gamma})$ 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 [51, 56, 58] для объяснения течения жидкости Бингама. Он подробно изложен в монографии [3].

Концепция отдельных источников диссипации получила развитие в модели “упругого флока” в работах [30, 36, 59–61]. Авторы пришли к заключению, что энергия, потерянная при движении жидкости снаружи агрегата и внутри пространства между частицами в агрегате сферической формы (флоке), дает наибольший вклад в “структурную” часть диссипации энергии, в то время как потери энергии благодаря разрыву связей между частицами относительно малы [30].

Выдвинуто предположение, что под действием гидродинамических сил происходит растяжение всех связей между частицами в агрегате до критической величины Δ_C , после чего этот агрегат распадается на агрегаты меньшего размера. Большой вклад в диссипацию энергии вносят гидродинамические силы сопротивления движению частиц внутри агрегата, что сопровождается растяжением связей. Равновесный размер агрегата определяется уравнением

$$F_H = F_A,$$

где $F_H \approx \eta_0 R^2 \dot{\gamma}$ – гидродинамическая разрывающая сила, $F_A \approx F_s / R^2$ – сила сцепления, нормированная к площади сечения агрегата. Предельное напряжение можно выразить следующим уравнением:

$$\tau_B \approx F_A \Delta_C \Phi^2 / \delta^2.$$

Кривые течения, изученные в [30], имеют практически почти линейный район при высоких скоростях сдвига и псевдопластичное поведение при низких скоростях. Нелинейное поведение объясняется тем, что при понижении скорости образуются дублеты и триплеты, состоящие из связанных между собой флоков.

Микрореологические модели третьего типа предполагают, что потери энергии происходят только благодаря вязкому течению дисперсионной среды вокруг единиц течения (частиц или агрегатов). Вязкое тече-

ние при этом является единственным источником диссипации энергии. В [62] впервые предложен этот подход для анализа микрореологической основы поведения жидкости Бингама. Такие же “вязкостные” модели описывают ньютоновское поведение суспензий и поведение жидкости Кэссона [46].

Вязкостная модель основана на двух допущениях. Во-первых, мощность диссипации энергии зависит только от вязкого трения между движущимся агрегатом и дисперсионной средой, обтекающей агрегат. Во-вторых, размер агрегата определяется равновесием между растягивающими гидродинамическими силами, ведущими к разрыву агрегата, и силами межчастичного притяжения. В частности, модель, развитая в [46], 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 τ_C возникало в завершающем выражении модели Кэссона из-за уменьшения потерь на вязкое трение в результате уменьшения размеров агрегата-цилиндра.

В [1] предложена сходная цепочечная модель для течения коллоидных растворов ферромагнетиков в магнитном поле. Равновесная длина цепочки сферических частиц

$$(2l) \approx \dot{\gamma}^{-1/2}, \text{ откуда } \tau_B = 2/3 n r_0 F_s,$$

где n – число связанных в агрегаты частиц в единице объема, r_0 – расстояние между частицами.

В [29] для описания агрегатов используется концепция фракталов, дополненная понятием эффективного объема $\Phi_{\text{эф}}$. В сущности, предполагается, что реальный объем частиц в агрегате заменяется объемом сферы, внутри которой заключен агрегат. Ясно, что такой эффективный объем ($\Phi_{\text{эф}}$) много больше реального объема Φ дисперсной фазы, т.е.

$$\Phi_{\text{эф}} = \Phi p^{\left(\frac{3}{D}-1\right)}.$$

Отсюда делается вывод, что вязкость агрегированной суспензии много выше вязкости той же суспензии, но разделенной на отдельные частицы. Таким образом, уменьшение числа частиц в агрегате и соответствующее уменьшение эффективного объема агрегата приводят к сдвиговому разжижению; в поле сдвигового течения радиус агрегата уменьшается по эмпирическому закону:

$$R(\dot{\gamma}) = \frac{R_0}{1 + (b\dot{\gamma})^m} \quad (18)$$

Включение этого выражения в уравнение Кригера–Догерти позволяет получить соотношение

$$\eta = \eta_0 \left[1 - \left[\frac{R_0}{r} (1 + b\dot{\gamma})^m \right]^{3-D} \frac{\Phi}{\Phi_m} \right]^{-2} \quad (14)$$

Автор [11] считает, что уравнения Бингама или Кэссона описывают системы, которые твердоподобны при напряжениях ниже предельного, а уравнения Догерти–Кригера или Кросса описывают системы, которые имеют конечную ньютоновскую вязкость при низких напряжениях сдвига. Уравнение Оствальда трактуется как интерполяционная формула, полезная в очень узком интервале напряжений или скоростей сдвига.

В [13] сообщается о существовании 54 типов реологических уравнений. Различные виды таких уравнений представлены в обзорной информации статей [14–18]. Ясно, что выбор реологического уравнения для конкретного эксперимента не должен сводиться к простой подгонке эмпирических реологических параметров. Тем не менее было предложено большое количество уравнений с четырьмя и более реологическими параметрами. Например, течение частиц угля в расплаве полимера [63] было описано с помощью уравнения, содержащего шесть параметров:

$$\tau = \frac{\tau_0 + \alpha\dot{\gamma}^n}{1 + \beta\dot{\gamma}^m} + \eta_{\infty B} \dot{\gamma} \quad (15)$$

Попытка механически объединить уравнения Ньютона и Гершеля–Балкли привела к уравнению Сиско [64]:

$$\tau = \eta_1 \dot{\gamma} + \eta_2 \dot{\gamma}^n \quad (16)$$

Механическое объединение модели Бингама и модели Кэссона привело [65] к уравнению

$$\tau = \left\{ \tau_C^{1/2} + \eta_C^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} \right\}^2 \exp(-\lambda\dot{\gamma}) + \left\{ \tau_B + \eta_B \dot{\gamma} \right\} \left\{ 1 - \exp(-\lambda\dot{\gamma}) \right\} \quad (17)$$

Это уравнение, которое описывает суспензию окислов железа в жидком полиуретане, фактически содержит пять подгоночных параметров.

Попытка учесть очевидную кривизну функции $\tau(\dot{\gamma})$, но также использовать модель Бингама, привела к уравнению вида

для описания течения типографских красок [66], где τ_B , η_{∞} , b , λ – подгоночные коэффициенты.

Для пищевых паст (йогурт, майонез и другие) предложено сходное уравнение [67] с двумя экспоненциальными функциями:

$$\tau = \tau_B + \eta_1 \dot{\gamma} \exp(-\lambda_1 \dot{\gamma}) + \eta_2 \dot{\gamma} \exp(-\lambda_2 \dot{\gamma}), \quad (19)$$

где τ_B , η_1 , λ_1 , η_2 , λ_2 – подгоночные коэффициенты.

В [68] представлено уравнение, расширяющее уравнение Кросса, в следующей форме:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta(0) - \eta_{\infty}}{1 + \alpha_0 \dot{\gamma}^m + \alpha_1 \dot{\gamma}} \quad (20)$$

В большинстве своем исследователи [1, 2, 3, 28, 38] 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, развитой авторами [8, 69]. Они предположили, что при течении с высокой скоростью образуются ряды или цепочки частиц, расположенные слоями. При низких напряжениях сдвига частицы имеют трехмерное хаотичное расположение, что приводит к ньютоновскому течению с высокой вязкостью $\eta(0)$. При увеличении напряжения сдвига τ такая система постепенно трансформируется в структуру двумерных гексагональных слоев, при этом вязкость постепенно понижается. Конечное “слоевое” течение демонстрирует ньютоновский режим с предельно низкой вязкостью η_{∞} . С дальнейшим увеличением напряжения сдвига вязкость начинает возрастать за счет неустойчивости слоевой структуры, что приводит к дилатантному поведению.

4. Зависимость вязкости от концентрации дисперсной фазы

Автор [42, 44] изложил общепринятые представления о течении суспензий, разделяя суспензии по типу взаимодействия между частицами. Модель “твердых сфер” используется для систем, где силы притяжения Ван-дер-Ваальса и силы отталкивания (электростатические или стерического происхождения) считаются пренебрежимо малыми. Частицы стремятся расположиться в пространстве случайным

образом благодаря броуновскому движению и приобретают упорядоченность благодаря сдвиговому течению. Гидродинамическое взаимодействие между частицами возникает, когда поле течения вокруг одной частицы взаимодействует с полем течения вокруг другой частицы. Гидродинамическое взаимодействие приводит к увеличению диссипации энергии вязкого трения, в результате вязкость нелинейно возрастает с ростом объемной концентрации частиц. При низкой скорости сдвига вязкость неупорядоченной системы частиц будет высокой; с увеличением скорости возникают упорядоченные слои частиц и вязкость уменьшается.

Модель “мягких сфер” включает в себя электростатическое отталкивание между частицами, окруженными двойным ионным слоем. Часто это учитывают с помощью некоторого эффективного или “гидродинамического” объема частиц, которым заменяют обычный объем твердой дисперсной фазы.

Авторы [17] рассматривали эффективную объемную концентрацию как суммарный объем твердой фазы и жидкости, захваченной внутри агрегата. Тогда разрушение агрегатов приводит к выделению ранее захваченной жидкости, уменьшению эффективной объемной концентрации и, следовательно, к уменьшению вязкости при увеличении скорости в соответствии с уравнением Эйнштейна.

В [70] рассмотрены агрегаты (или флок) как отдельные единицы течения, включающие захваченную жидкость. Такой флок в разбавленной суспензии можно заменить на эквивалентную флоку сферу с непроницаемой поверхностью. Объемная концентрация дисперсной фазы заменяется объемной концентрацией флюков, то есть используется условный “гидродинамический” объем дисперсной фазы.

Автор [45] объясняет вторичный электровязкостный эффект как увеличение эффективного диаметра частиц при столкновениях благодаря силам электростатического отталкивания. Для этого вводится некоторый исключенный (гидродинамический) объем частиц, который существенно больше у заряженных частиц и, как предполагается, создает дополнительный источник диссипации энергии при вязком течении.

Обзорные статьи [6, 11] дают наиболее полную картину реологии монодисперсных латексов, подверженных броуновскому движению. Отмечено, что попытки вывести уравнение зависимости вязкости от концентрации $\eta(\Phi)$ из строгой гидродинамической теории не привели к серьезному успеху. Лучшее сходство с экспериментом дает полуконтинуумный подход, при котором в имеющуюся разбавленную суспен-

зию мысленно добавляют новую порцию дисперсной фазы, а первоначальную суспензию считают непрерывной дисперсионной средой. Процедура такой добавки может быть выражена с помощью некоторого функционального уравнения

$$\eta_r(\Phi_1 + \Phi_2) = \eta_r(\Phi_1)\eta_r(\Phi_2).$$

Это выражение приводит к уравнению Аррениуса

$$\eta_r = \exp[\eta]\Phi,$$

которое достаточно хорошо подходит для низких концентраций. Коэффициент η представляет собой “характеристическую вязкость”. М. Муни предложил уравнение

$$\eta_r(\Phi_1 + \Phi_2) = \eta_r\left(\frac{\Phi_1}{1 - k\Phi_2}\right)\eta_r\left(\frac{\Phi_2}{1 - k\Phi_1}\right),$$

решением которого является выражение

$$\eta_r = \exp\left[\frac{[\eta]\Phi}{1 - k\Phi}\right],$$

где k – некоторая постоянная величина. И. Догерти предложил функциональное уравнение вида

$$\eta_r(\Phi_1 + \Phi_2) = \eta_r(\Phi_1)\eta_r\left(\frac{\Phi_2}{1 - k\Phi_1}\right) = \eta_r(\Phi_2)\eta_r\left(\frac{\Phi_1}{1 - k\Phi_2}\right),$$

откуда получено уравнение

$$\eta_r = (1 - k\Phi)^{-[\eta]/k}, \quad (21)$$

которое, по нашему мнению, приводит к наилучшему сходству с экспериментом, особенно в области ньютоновского течения.

Обычно в уравнениях, описывающих концентрационную зависимость вязкости, значение η_r стремится к бесконечности, если $k\Phi \rightarrow 1$. Таким образом, течение должно прекратиться, если концентрация Φ достигнет величины $\Phi_m = 1/k$. Часто величину Φ_m сопоставляют с концентрацией частиц, образующих некоторую упаковку. Полагают, что такая достаточно плотная упаковка имеет структуру, препятствующую течению. Например, величина $\Phi_m = 0,74$ соответствует гексагональной упаковке одинаковых сфер; $\Phi_m = 0,64$ соответствует случайной плотной упаковке. Нужно отметить, что многие авторы [69, 71] связывают величину $(1/k)$ с реальной плотной упаковкой частиц, т.е. увеличение вязкости с ростом concentra-

ции объясняют постепенным возникновением такой упаковки. Поэтому параметр k называют фактором группировки. Все вышеприведенные соотношения имеют полуэмпирический характер.

Следуя монографии [72], перечислим основные модели течения суспензий, основанные на строгих гидродинамических расчетах. Силами притяжения и отталкивания при этом пренебрегают. Как уже упоминалось, для бесконечно разбавленной суспензии, в которой полностью отсутствует гидродинамическое взаимодействие между частицами, справедливо уравнение Эйнштейна. Строгий вывод этого уравнения [1] основан на расчете диссипации энергии при обтекании вязкой жидкостью уединенной сферы. В [73] получено сходное уравнение для течения суспензии частиц в форме эллипсоидов

$$\eta = \eta_0 (1 + \bar{\nu}\Phi),$$

где параметр $\bar{\nu}$ определяется геометрией эллипсоидальной частицы.

В суспензии, где концентрация достаточно высока, необходимо учитывать гидродинамическое взаимодействие частиц. В результате наложения полей течения соседних частиц вязкость суспензии увеличивается. Тогда уравнение Эйнштейна приобретает расширенную форму

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5 \Phi + a_2 \Phi^2 + a_3 \Phi^3,$$

где величина коэффициентов a_2 и a_3 различна у разных авторов. В ячеечных моделях принимается, что возмущение течения, вызываемое данной выделенной частицей, сосредоточено в небольшой области вблизи нее (в ячейке) [7]. В ячейчной модели Симха было получено достаточно сложное выражение для относительной вязкости в виде ряда по степеням Φ . Концентрация Φ_m соответствует предельной концентрации, при которой течение суспензии прекращается. Обычно выбирают величину, соответствующую некоторой упаковке сферических частиц в решетке.

В предельном случае ($\Phi \rightarrow \Phi_m$) уравнение принимает вид

$$\left(\eta/\eta_0\right) = \frac{54}{5 f^3} \left[\frac{\Phi^2}{(1 - \Phi/\Phi_m)^3} \right], \quad (22)$$

где $1 < f < 2$.

В [74] показано, что диссипация энергии происходит преимущественно в узких зазорах, разделяющих соседние твердые сферы. Большая эффективная вяз-

кость суспензии является, таким образом, результатом взаимодействия пар частиц в процессе трения. Они получили точное выражение для относительной вязкости:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{9}{8} \frac{(\Phi/\Phi_m)^{1/3}}{[1 - (\Phi/\Phi_m)^{1/3}]^3} \quad (23)$$

при условии $\Phi \rightarrow \Phi_m$.

Авторы [75] обратили внимание на то, что эти эффекты, наблюдаемые в условиях высокой концентрации, могут быть объяснены в рамках парных взаимодействий индивидуальных частиц. Позднее было отмечено [76], что зависимость $\eta(\Phi)$ плохо воспроизводится у разных исследователей. Имеются большие разбросы величины вязкости, что приписывают негидродинамическим эффектам (броуновскому движению и силам притяжения между частицами).

5. Явление тиксотропии

Тиксотропия – неотъемлемое свойство структурированной дисперсной системы, т.е. системы, в которой частицы дисперсной фазы образуют агрегаты. Ранее описанные уравнения течения характеризуют равновесное состояние течения при наличии некоторой равновесной структуры. С точки зрения эксперимента равновесное состояние достигается, когда значение измеряемой величины далее не изменяется. Ясно, что сама величина и время достижения равновесия зависят от погрешности измерения данным прибором. С точки зрения механизма течения равновесное состояние течения достигается, когда структура в среднем не изменяется далее с течением времени. Это означает, что процессы разрушения и восстановления агрегатов взаимно скомпенсированы, имеется некоторое равновесное распределение агрегатов по размерам. При увеличении скорости средний размер агрегатов уменьшается в случае пластичного или псевдопластичного течения. Отклонение течения от равновесного состояния приводит к отклонению кривой течения от теоретической кривой данного реологического уравнения и гистерезису кривых течения.

Впервые термин “тиксотропия” был предложен в 1935 г. [77] для описания изотермического обратимого изменения коллоидного геля. Авторы [78] ввели различие между разрушением структуры с течением времени и разрушением структуры благодаря изменению скорости сдвига. В [57] предложено рассматривать структурные изменения одновременно при ва-

риации скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и времени t . В [79] тиксотропия определена как процесс, в котором структура разрушается в результате течения, но в состоянии покоя снова восстанавливается. В [80] приведено определение тиксотропии для смазочных масел (консистентных или пластичных смазок): тиксотропия – свойство, которое выражается через снижение консистенции (разжижение) при движении и повышение консистенции (затвердевание) при прекращении движения. Чтобы ввести тиксотропные свойства в реологические уравнения, необходимо установить характер зависимости реологических параметров от времени. Например, для степенного закона течения [81] равновесное состояние описывается уравнением

$$\tau_e = k_e \dot{\gamma}^{n_e}.$$

Зависимость $\tau(t)$ выражается уравнением

$$d\tau/dt = -k[\tau - \tau_e^\alpha],$$

но наблюдаемое изменение τ – следствие изменения параметров реологической модели, например, в виде

$$dn/dt = -k_n[n_e - n]^b.$$

Таким образом, для каждого момента времени следует записать отдельную кривую течения

$$\tau = k(t) \cdot \dot{\gamma}^{n(t)}.$$

Поэтому для описания течения системы требуется большое число параметров, описывающих зависимости k и n от времени. Такой полуэмпирический подход приводит к уравнениям, содержащим большое число тиксотропных параметров.

Приведем некоторые соотношения, относящиеся к нефтяным системам [82]:

$$\tau = \tau_{y0} + \tau_{y1} \lambda + k \dot{\gamma}^n,$$

$$d\lambda/dt = a(1 - \lambda) - b\dot{\gamma}\lambda,$$

$$\tau = (k + \Delta k^1 \lambda) \dot{\gamma} + \tau_{y1} \lambda + \lambda \Delta k \dot{\gamma}^n,$$

$$d\lambda/dt = -b\dot{\gamma}^m (\lambda - \lambda^*)^2.$$

Эти уравнения отражают феноменологический подход авторов [79], выраженный соотношениями $\tau = \tau(\lambda, \dot{\gamma})$, $d\lambda/dt = f(\lambda, \dot{\gamma})$, где λ – некоторый структурный параметр.

В работе [83] исследованы тиксотропные свойства алкидных смол и пигментированных лакокрасочных материалов и получена серия кривых $\tau(t)$ при различных скоростях сдвига $\dot{\gamma}$. Сечения этих кривых при

фиксированном времени измерения $t_m = \text{const}$ позволили рассчитать кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ при различном времени измерения t_m , которые были аппроксимированы с помощью уравнения Бингама, а предел текучести был описан степенной функцией от времени измерения ($\tau_B = At^{-\beta}$).

В [84] отмечено, что характер реологических кривых существенно зависит от условий изменения скорости $\dot{\gamma}$ с течением времени в процессе измерения и что прямолинейная зависимость между τ и $\dot{\gamma}$ достигается только при достаточно быстром переходе от более высоких скоростей к более низким. Автор предположил механизм течения глинистой суспензии, при котором сплошная сетка геля-суспензии разрывается в сдвиговом течении в участках наименьшей прочности.

В работе [78] предложено описывать тиксотропию по величине площади петли гистерезиса, образованной прямой (\uparrow) и обратной (\downarrow) кривыми течения в ротационном вискозиметре. Но этот подход дает только качественную характеристику тиксотропных свойств системы. Авторы [85] предложили оригинальную модель тиксотропного поведения для пластичного полупродукта производства сахара, выбрав степенное уравнение Оствальда как для равновесного, так и для неравновесного состояний течения. Экспериментальные значения $\tau(t)$ были аппроксимированы зависимостью

$$\tau(t, \dot{\gamma}_i) = \tau(\infty, \dot{\gamma}_i) \left\{ 1 + \left[\left(\frac{\dot{\gamma}_i}{\dot{\gamma}_{i-1}} \right)^m - 1 \right] e^{-\lambda t} \right\}. \quad (24)$$

Здесь впервые отмечено, что тиксотропные свойства могут описываться через отношение скоростей, заданных в ходе предыдущего и последующего измерения (i – номер в серии последовательных измерений).

Типичной тиксотропной системой являются пластичные смазки, реологические свойства которых освещены в монографии [31]. Кривая течения смазок существенно нелинейна. У смазок наблюдается сверханомалия вязкости, когда при низких скоростях напряжение сдвига τ уменьшается при увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Для смазок с неразрушенной структурой существует статическое напряжение сдвига τ_s , ниже которого течение отсутствует. Величина τ_s называется также пределом текучести или пределом прочности. Если структура частично разрушена и наблюдается вязкопластичное течение, то можно определить динамическое предельное напряжение τ_y ,

которое входит в уравнение течения как параметр, не зависящий от скорости сдвига (остаточный предел текучести). После длительного размешивания получают гомогенизированные смазки, которые дают повторяющиеся, практически совпадающие кривые течения при повышении (\uparrow) и при снижении (\downarrow) скорости сдвига. Гомогенизированные смазки в равновесном режиме течения (в отсутствие гистерезиса) описывают обычно уравнением Гершеля–Балкли.

Для анализа тиксотропных пластичных смазок предлагали также уравнение Кэссона [86]. Теоретические зависимости $\tau(t)$ были заданы уравнением

$$\begin{aligned} [\tau(t) - \tau(\infty)]^{1-m} &= \\ &= [\tau(0) - \tau(\infty)]^{1-m} - k(1 - m)[\tau(0)]^{1-m}, \end{aligned}$$

где $k > 0$, $0 < m < 1$.

Сечения экспериментальных кривых $\tau(t)$ при фиксированном времени измерения позволяют получить набор прямых в координатах Кэссона ($\tau^{1/2}, \dot{\gamma}^{1/2}$).

В [87] исследовано нефтяное смазочное масло и получено уравнение тиксотропного поведения:

$$\tau(t) = (\tau_0 - \tau_\infty) \cdot e^{-t/t_r} + \tau_\infty,$$

где τ_∞ – конечное равновесное значение напряжения сдвига, τ_0 – начальное значение напряжения, t – время релаксации. При очень низких скоростях сдвига зависимость $\tau(t)$ была аппроксимирована суммой двух экспонент. Тиксотропное поведение объяснялось существованием каркаса из твердых кристаллов парафина, который разрушается в сдвиговом течении.

Тиксотропные нефти обычно описывают [88] уравнением Гершеля–Балкли, а при высоких скоростях сдвига уравнением Бингама, которое остается основным уравнением, используемым для описания аномальных нефтей [89]. В целом, все исследователи сходятся во мнении, что неньютоновские свойства нефтей связаны с наличием структурированной дисперсной системы. Высокопарафинистые нефти [90] всегда имеют предельное напряжение сдвига τ_0 и часто демонстрируют гистерезис кривых течения [91, 92].

Полимерные дисперсии (или суспензии синтетических латексов) обычно не относят к тиксотропным системам, возможно, из-за малого времени установления равновесия [11]. Однако существуют такие полимерные дисперсии, у которых хорошо заметны тиксотропные свойства [69, 93]. Например, воспроизводимые кривые течения получаются в опытах со снижением скорости (\downarrow) только после длительной экспозиции при высокой скорости сдвига [60]; в интервале

низких скоростей сдвига часто наблюдаются [69] отклонения от теоретической кривой течения в опыте (\uparrow); наблюдается гистерезис течения и воспроизводимая кривая течения получается [93] только при завершении серии опытов ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$).

Описанные выше экспериментальные факты позволяют утверждать, что недостаточное внимание к тиксотропному поведению структурированных систем затрудняет анализ кривых течения и понимание механизма течения.

6. Концепции течения дисперсных систем

Перечислим основные концепции, принятые для объяснения реологического поведения дисперсных систем:

1) концепция, вытекающая из “дырочной” модели жидкости и рассматривающая движение частицы как преодоление потенциального барьера (уравнение Эйринга и его модификации) [52, 54, 94];

2) концепция перераспределения энергии между упругой и вязкой составляющими в механике сплошных вязкоупругих сред (модели, состоящие из демпфера, пружины и элемента сухого трения) [19, 20, 25, 43];

3) концепция конкуренции между броуновским движением и гидродинамическим взаимодействием при разных скоростях сдвига (уравнение Кригера–Догерти и его модификации) [5, 8, 10, 95, 96];

4) концепция уменьшения вязкости вследствие ориентации анизотричных единиц течения в сдвиговом течении [26, 27];

5) концепция выделения иммобилизированной жидкости из разрушающихся агрегатов, имеющих некий “эффективный объем” [70];

6) концепция “эффективного объема”, учитывающего эффекты отталкивания частиц (стерического или электростатического [9, 45]);

7) концепция разделения диссипации энергии на две части; а именно, потери энергии на разрыв связей между частицами и потери энергии при обтекании единиц течения вязкой жидкостью (большинство структурных моделей для уравнения Бингама) [3, 56–58, 97];

8) концепция “максимальной упаковочной концентрации” частиц, величина которой принимается зависящей от скорости сдвига или напряжения сдвига (модель Кригера–Догерти) [29, 11];

9) концепция перераспределения диссипации энергии между агрегатами и отдельными частицами, при которой состояние системы описывается кинетичес-

кими уравнениями (уравнения Кросса и Джиллеспы) [32, 56, 98];

10) концепция диссипации энергии вязкого трения на отдельных частицах и на агрегатах, которые моделируются цилиндрами или сферами (уравнения Эйнштейна, Куна и Кэссона) [46, 62].

Отметим, что перечисленные концепции существенно отличаются друг от друга, хотя предназначены для описания одного явления – уменьшения вязкости дисперсной системы при увеличении скорости сдвига.

7. Растворы полимеров

Реология растворов полимеров обычно рассматривается отдельно от реологии суспензий, хотя в большинстве случаев используются одни и те же реологические уравнения [21, 25, 26, 29]. Принципиальное отличие растворов макромолекул от растворов твердых частиц состоит в появлении значительных упругих свойств [19, 20, 25, 29, 43]. Однако отдельные макромолекулы и их сегменты подвержены броуновскому движению, что в итоге придает гибким молекулам вид сферических глобул, в некоторой степени подобных частицам. Обычно считают, что сдвиговое течение воздействует на сферические статистические клубки, превращая их в эллипсоиды. Кроме того, при столкновениях клубки частично пересекаются и возникают молекулярные зацепления. В результате могут образоваться группировки, двигающиеся некоторое время как единое целое. Предполагается также, что гибкие цепи вытягиваются в направлении течения, особенно при высоких скоростях сдвига.

Жесткие макромолекулы обычно моделируются стержнями. Например, биополимер ксантан в воде ($M_w \approx 2 \cdot 10^6$) имеет молекулы с типичной длиной около 1 мкм и осевым отношением $J_0 \approx 600$. Молекулы полиэлектролитов имеют свойства стержней в слабом растворе электролита, вязкость увеличивается с увеличением осевого отношения J_0 при низких скоростях сдвига. Однако при высоких скоростях сдвига вязкость систем стержнеобразных макромолекул уменьшается, что обычно связывают с ориентацией стержней вдоль течения.

При высоких концентрациях полимера цепи полностью сплетаются и сцепляются. В процессе движения макромолекулы перемещаются относительно друг друга подобно змеям в змеином гнезде (модель рептации). Молекулы скользят друг относительно друга, формируя и разрывая индивидуальные зацепления в ходе своего движения.

Наиболее важными факторами для реологии растворов полимеров являются концентрация, распределение по молекулярной массе, степень разветвленности макромолекул, а также температура и давление.

Эти известные сведения о строении растворов полимеров [19–21] позволяют нам представить макромолекулу как частицу, совокупность сцепленных макромолекул как агрегат (ассоциат) и раствор макромолекул как дисперсную систему. В таком приближении будем рассматривать только вязкие свойства растворов макромолекул.

Известен ряд моделей для сдвиговой вязкости полимерных систем, не принимающих во внимание наличие вязкоупругости, некоторые из них изложены в монографии [25] Г.В. Виноградова и А.Я. Малкина «Реология полимеров» (1977).

В активационной модели [94] Эйринга и ее модификации Г.М. Бартенева единицы течения не изменяются при увеличении скорости течения. Попытка применить такие формулы на достаточно широком интервале скоростей не привела к заметному успеху. Поэтому были сделаны попытки обобщения формулы Эйринга:

$$\eta = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \theta_i}{B_i} \frac{\operatorname{arsh}(\dot{\gamma} \theta_i)}{(\dot{\gamma} \theta_i)}$$

Здесь предполагается наличие различных молекулярно-кинетических единиц, каждая из которых обладает характерным размером x_i и значением времени релаксации θ_i . При $N = 1$ указанная формула преобразуется в исходную формулу Эйринга. В обобщении уравнения Эйринга, известном под названием формулы Пауэлла–Эйринга, принимается, что полимер состоит из двух сортов частиц. Одни ведут себя как ньютоновская жидкость при любых напряжениях, другие частицы обеспечивают неньютоновское поведение системы:

$$\eta = \frac{x_1 \theta_1}{B_1} + \frac{x_2 \theta_2}{B_2} \frac{\operatorname{arsh}(\dot{\gamma} \theta_2)}{(\dot{\gamma} \theta_2)}$$

или $\eta = \eta_\infty + \eta_1 [\operatorname{arsh}(\dot{\gamma} \theta_2)] / (\dot{\gamma} \theta_2)$. (25)
Здесь η_∞ , η_1 и θ_2 следует рассматривать как три экспериментально определяемые константы. При $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ удовлетворяется условие $\eta(0) = \eta_\infty + \eta_1$, при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ $\eta \rightarrow \eta_\infty$. Отмечено, что формула Пауэлла–Эйринга качественно описывает поведение аномально-вязких полимерных жидкостей.

Другой подход к вязкости полимерных систем связан с представлениями о разрушении структуры полимерной системы. В этом смысле он близок к представлениям о вязкости структурированных дисперсных систем. Один из первых исследователей аномальной вязкости В. Оствальд (1925) назвал нелинейную часть кривой течения «структурной вязкостью». Пространственная структура обусловлена взаимодействием длинных макромолекул, при котором возникают зацепления, узлы, участки трехмерной сетки. Деформирование при сдвиговом течении разрывает некоторые связи и обеспечивает движение отдельных участков структуры как независимых единиц течения.

Согласно взглядам П.А. Ребиндера, эффективная вязкость является результатом равновесия между разрушением и восстановлением структуры. Эту равновесную степень разрушения структуры определяют с помощью соотношения

$$(\eta(0) - \eta(\tau)) / ((\eta(0) - \eta_\infty)),$$

где $\eta(\tau)$ – эффективная вязкость при заданном напряжении; $\eta(0)$ – наибольшая «ньютоновская» вязкость, отвечающая первоначальной (неразрушенной) структуре; η_∞ – наименьшая «ньютоновская» вязкость, которая достигается при предельном разрушении структуры.

Необходимо упомянуть теорию Грессли, с помощью которой можно построить общую зависимость $(\eta/\eta(0))$ от $(\dot{\gamma}\theta_0/2)$. Теория рассматривает взаимодействие макромолекул, обусловленное зацеплениями молекулярных цепей. Трение, связанное с образованием узла зацепления, приводит к дополнительной диссипации энергии. Модель качественно отражает наблюдаемую форму зависимостей $\eta(\dot{\gamma})$, а также влияние молекулярно-массового распределения полимера.

Дж. Уильямс предложил молекулярно-кинетическую теорию, где макромолекулярная цепь рассматривается как статистическая совокупность сегментов, погруженных в ньютоновскую жидкость. Конечным результатом теории является выражение для зависимости вязкости от скорости сдвига в виде

$$(\eta - \eta_\infty) / (\eta(0) - \eta_\infty) = f(\dot{\gamma}\theta_w),$$

где θ_w – константа, имеющая размерность времени и характеризующая свойства вещества.

М. Бики рассматривал полимерную систему как суспензию макромолекулярных клубков, помещенных в вязкую жидкость и вращающихся в потоке с частотой $\omega = \dot{\gamma}/2$. При таком вращении сегменты макро-

молекул совершают колебания относительно центров масс, что приводит к диссипации внешней работы. Итоговая формула теории Бики записывается как

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta(0) - \eta_0} = f_B(\dot{\gamma}\theta),$$

где η_0 – вязкость растворителя, θ – время релаксации, функция f_B убывает с ростом $\dot{\gamma}$.

Авторы [25] также отметили, что отсутствие теории неньютоновской вязкости, достаточно хорошо согласованной с экспериментом, побуждает создавать множество эмпирических формул, которые сходны с теми, что используются для описания суспензий.

Можно заключить, что если вязкостные свойства полимерной системы описываются полной кривой течения с областями наибольшей $\eta(0)$ и наименьшей η_∞ вязкости, то состояние системы возможно описать величиной

$$\eta - \eta_\infty / (\eta(0) - \eta_\infty).$$

Обычно вводят значение времени релаксации θ для определения приведенной скорости сдвига $(\dot{\gamma}\theta)$. Иногда применяют зависимость

$$\eta/\eta(0) = f(\dot{\gamma}\theta).$$

Часто используют значение $\theta \approx \eta(0)$. Однако для растворов полимеров лучше применять общее выражение для приведенной скорости сдвига в форме $(\dot{\gamma}\theta)$. Время релаксации θ находят чисто эмпирическим путем: строят зависимости $(\eta/\eta(0))$ от $\dot{\gamma}$ в логарифмических координатах, а затем совмещают их параллельным сдвигом вдоль оси $\lg\dot{\gamma}$ до совпадения. При этом часто возникает некая обобщенная кривая в приведенных координатах, на которой располагаются все экспериментальные точки. Необходимо сказать, что любая микрореологическая модель для растворов полимеров обязана объяснить причины возникновения такой обобщенной кривой.

8. Обобщенная модель Кэссона для структурированных систем

Недавно нами предложена новая концепция течения структурированных систем [99–103]. К этим системам можно отнести суспензии, эмульсии, растворы полимеров, мицеллярные растворы, при условии достаточно высокой их концентрации. Предложенный подход применим к лиотропным полимерным жидким кристаллам и амфифильным жидким кристаллам и

даже к некоторым термотропным жидким кристаллам и расплавам полимеров.

Предложенный нами механизм течения [100, 101] состоит в диссипации энергии вязкого трения 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 [22] о разрушении агрегатов как основной причине снижения вязкости по мере увеличения скорости сдвига.

Реологическая модель представляет собой обобщение микрореологической модели Кэссона [46], распространение ее на реальные агрегаты частиц и дополнительное объяснение коэффициентов реологической модели на основе кинетических уравнений разрушения-восстановления агрегатов (на базе модели Кросса [32]). Обобщенное уравнение Кэссона приближается к статусу “физического закона”, поскольку его коэффициенты имеют ясный физический смысл, а его действие распространяется на широкий круг структурированных систем, от красок и нефти до латексов и растворов полимеров.

Обобщенное уравнение Кэссона состоит из двух частей:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_A^{1/2}}{1 + \chi/\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_A^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (27)$$

Первое слагаемое можно приписать потерям энергии при движении агрегатов, второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц. При этом форма, размеры частиц и природа сил сцепления между частицами не имеют существенного значения. В этом смысле обобщенное уравнение Кэссона имеет универсальный характер и пригодно для описания структурированных систем различного происхождения. Коэффициент χ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц. Он определяет пластичное или псевдопластичное поведение структурированной системы. Коэффициент $\tau_C^{1/2}$ характеризует степень агрегированности системы и приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига только при условии $\chi \rightarrow 0$.

В реологическом уравнении коэффициент вязкости Кэссона равен

$$\begin{aligned} \eta/(\eta(0) &= f(\dot{\gamma}\theta), \\ \eta_C &= \eta_0(1 - k_1\Phi)^{-A_1^*}. \end{aligned} \quad (28)$$

Коэффициент Кэссона $\tau_C^{1/2}$ описывается формулой

$$\tau_C^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[\left(\frac{1}{1 - k_2\Phi} \right)^{A_2} - 1 \right], \quad (29)$$

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

где

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

Здесь коэффициенты k_1 и A_1^* описывают гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в сдвиговом течении, коэффициенты k_2 и B_2 связаны с гидродинамическим взаимодействием агрегатов. Коэффициент $\tau_{0c}^{1/2}$ прямо пропорционален корню силы сцепления между частицами $F_s^{1/2}$, таким образом, предельное напряжение сдвига связано с прочностью структуры. \bar{F}_A – сила, препятствующая разрыву агрегата и нормированная на единицу площади сечения агрегата.

Обобщенное уравнение Кэссона 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. Сдвиговое разжижение, т.е. уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига, в рамках представленной модели объясняется только разрушением агрегатов частиц. Броуновское движение может влиять на размеры и количество агрегатов, т.е. на величину коэффициента τ_C , но его наличие или отсутствие не изменяет сам механизм течения. Ориентирующее действие течения учтено в функции распределения агрегатов (модельных цилиндров) 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 η_C). Второй эффект вызывает разрыв достаточно больших агрегатов за счет сил Стокса, в результате

чего уменьшается диссипация энергии вязкого трения (что определяет величину коэффициента τ_c).

Коэффициент k_1 связан только с гидродинамическим взаимодействием отдельных частиц, не имеет никакого отношения к упаковке частиц как в агрегатах, так и в системе в целом. Коэффициент k_1 имеет одно и то же значение как при высоких, так и при низких концентрациях дисперсной фазы, т.е. на интервале скоростей ньютоновского течения и на интервале скоростей неньютоновского течения.

Кинетические уравнения 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

$$\frac{dN_2}{dt} = \tilde{k}_2 N - \left(\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} \right) N_2, \quad (30)$$

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

$$\frac{N_2^*}{N} = \frac{k_2}{k_1 \dot{\gamma}^{1/2} + k_0}.$$

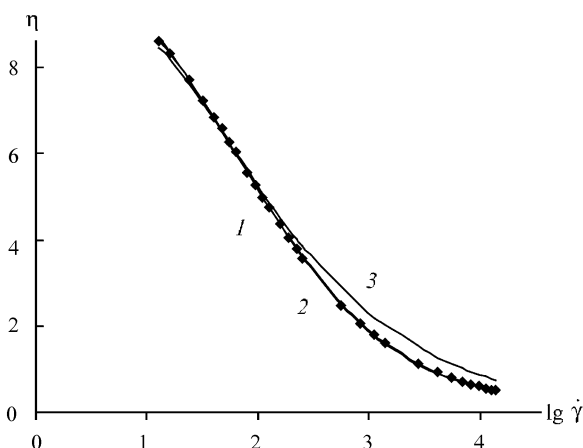


Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига для дисперсии поливинилацетата: 1 – обобщенное уравнение течения; 2 – уравнение Кросса, 3 – уравнение Кригера–Догерти [32]

Учитывая ранее полученное обобщение модели Кэссона, можно получить соотношения

$$\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1, \quad \tau_c^{1/2} = BN(\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1),$$

где параметр B зависит от объемной концентрации Φ [102].

Обобщенную модель Кэссона можно распространить на системы со значительными тиксотропными эффектами, например для описания гистерезиса кривых течения и зависимости напряжения сдвига от времени при фиксированной скорости сдвига.

В следующем разделе покажем, как представленные здесь реологические модели согласуются с экспериментом, проведенным в условиях равновесного течения.

III. Экспериментальное подтверждение реологических моделей

1. Течение суспензий

Разумно начать проверку реологических моделей с тех экспериментов, данные которых содержатся в таблицах и доступны для независимой проверки. Кросс [32] опубликовал табличные данные для водной дисперсии частиц поливинилацетата. Теоретические кривые, рассчитанные по некоторым известным уравнениям, показаны на рис. 3. Отметим, что показатель степени 0,66, использованный Кроссом, фактически является четвертым подгоночным параметром. Трехпараметрическое обобщенное уравнение Кэссона описывает кривую течения примерно с той же точностью.

В работе [104] исследовали течение полистиролового латекса L 50 ($\Phi = 0,131$, $r = 26,3$ нм) в водном растворе $2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ NaCl. Устойчивое течение возникало при превышении статического предельного напряжения $\tau_s \sim 1$ Н/м². Сдвиговое напряжение в зависимости от скорости сдвига показано в координатах Кэссона на рис. 4, а.

Кривая (1) построена по обобщенному уравнению Кэссона, кривая (2) – по уравнению Оствальда. Соответствующие коэффициенты имеют следующие значения: $\tau_c^{1/2} = 3,5$; $\eta_c^{1/2} = 0,04$; $\chi = 6,15$; $S_{n-2} = 0,063$; $\tau_H = 0$; $\eta_H = 0,845$; $n = 0,474$; $S_{n-2} = 0,141$. Представляет интерес сравнение этих же экспериментальных данных с известными уравнениями Кросса [32] и Кригера–Догерти [50]. Результаты расчета представлены на рис. 4, а, б. Уравнение Кригера–Догерти плохо описывает экспериментальные данные, уравнение Кросса (с показателем $n = 2/3$) со-

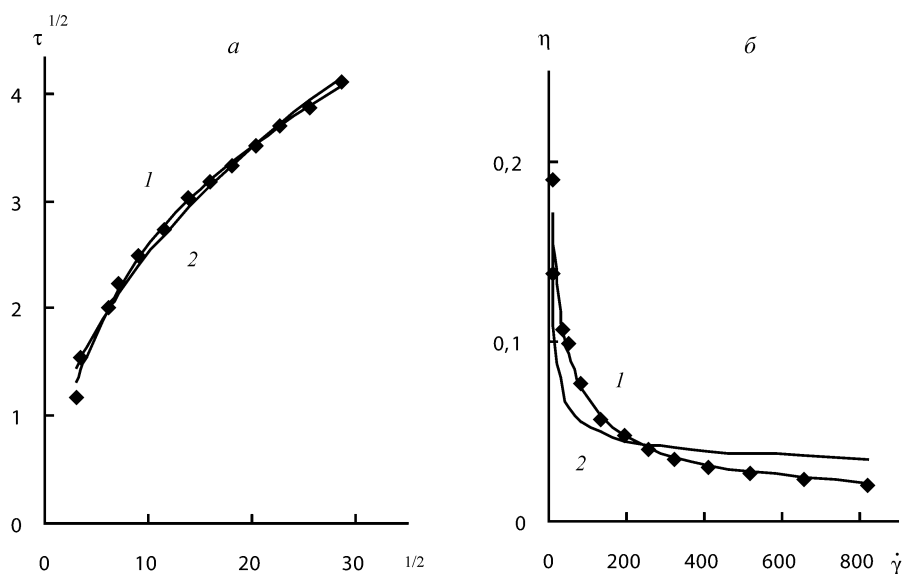


Рис. 4. Полистироловый латекс L50 в растворе поваренной соли: *a* – кривые течения в корневых координатах, *1* – по обобщенному уравнению течения, *2* – по уравнению Оствальда; *б* – зависимость вязкости от скорости сдвига, *1* – по обобщенному уравнению течения, *2* – по уравнению Кригера–Догерти [104]

вершенно не подходит для аппроксимации. Используем табличные экспериментальные данные работы [105] для описания неньютоновского течения водной дисперсии синтетического латекса. Суспензия *GR-S X-667 Latex* содержит частицы со средним радиусом 0,07 мкм. Суспензия получена из водной дисперсии сополимера бутадиен–стирол (84:16), эмульгированного с помощью олеата калия. Течение становится неньютоновским при объемной концентрации дисперсной фазы выше 0,25. В [54] эти экспериментальные данные описаны с помощью уравнения Ри–Эйринга с тремя подгоночными параметрами. В [50] аппроксимированы данные [54] с помощью трехпараметричес-

кого уравнения. В [98] приведено описание данных [54] для серии разных температур с помощью уравнения, содержащего четыре подгоночных коэффициента. Уравнение Джиллеспи [56] также применимо для аппроксимации этих экспериментальных данных. Обобщенное уравнение Кэссона описывает экспериментальные результаты не хуже, чем другие уравнения (табл. 1).

Таким образом, различные уравнения течения достаточно хорошо описывают одни и те же экспериментальные данные. Поэтому хорошая аппроксимация является необходимым, но недостаточным условием выбора адекватной модели течения. Кривые течения

Т а б л и ц а 1

Сравнение уравнений Кросса, Кригера–Догерти, Вильямсона–Джиллеспи и обобщенного уравнения Кэссона для суспензии латекса *GR-S X-667* при $\Phi = 0,539$

τ , Па	η , Па·с	$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	Уравнение Кросса	Уравнение Кригера–Догерти	Уравнение Вильямсон–Джиллеспи	Обобщенное уравнение Кэссона
5	0,0493	101,38	0,0502	0,0491	0,0510	0,0493
10	0,0385	259,67	0,0371	0,039	0,0348	0,0387
20	0,0311	643,29	0,0301	0,0307	0,0286	0,0309
30	0,0274	1096,5	0,0275	0,0271	0,0269	0,0274
40	0,0241	2077,3	0,0254	0,0238	0,0257	0,0241
50	0,0218	3668	0,0242	0,0218	0,0251	0,0218
Стандартное отклонение S_{n-2}			0,0017	0,0005	0,00365	0,0002

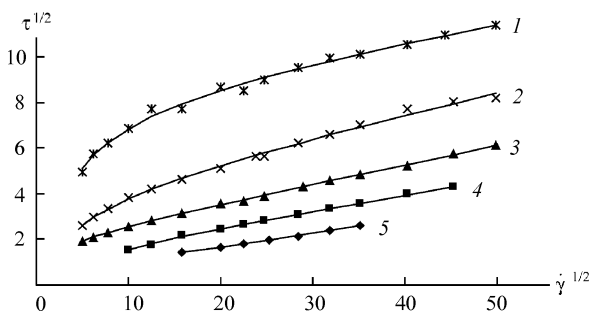


Рис. 5. Кривые течения латекса полиметилметакрилата в *n*-гексадекане, стерически стабилизированном с помощью полидиметилсилоксана, с размером частиц от 0,7 до 0,9 мкм при температуре 303 К и объемной концентрации 0,282 (1); 0,215 (2); 0,162 (3); 0,119 (4); 0,079 (5) [106]

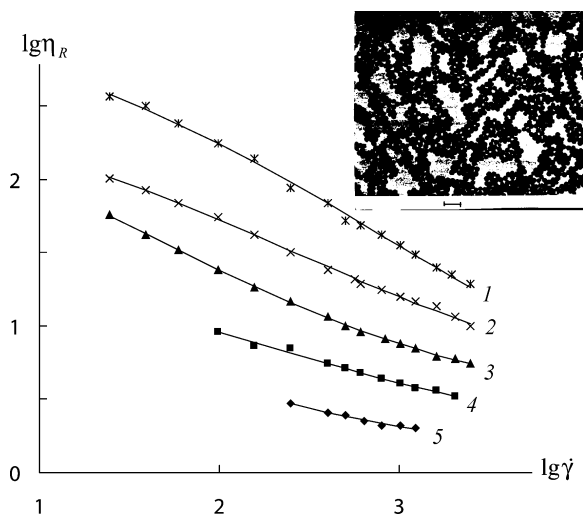


Рис. 6. Зависимость относительной вязкости от напряжения сдвига в дисперсии полиметилметакрилата в двойных логарифмических координатах. Обозначения – те же, что на рис. 5. Вязкость *n*-гексадекана при 303 К 2,71 мПа·с. На вставке показана микрофотография латекса в электронном микроскопе

стерически стабилизированного латекса в *n*-гексадекане [106] демонстрируют особенности течения при разных объемных концентрациях Φ -дисперсной фазы. По мере уменьшения Φ -кривые течения все более “выпрямляются” в координатах Кэссона (рис. 5). В двойных логарифмических координатах (рис. 6) некоторые кривые течения приобретают вид прямых, что ранее служило основанием для применения степенного закона Оствальда к этим экспериментальным данным. Теоретические кривые, показанные на этих рисунках, получены с помощью обобщенной модели Кэссона. В [9] приведено теоретическое описание сферических частиц, взаимодействующих с помощью парного потенциала отталкивания. Для этих частиц

вводится эффективный диаметр столкновений, который уменьшается с увеличением скорости сдвига. Вязкость такой системы равна вязкости эквивалентной системы твердых сфер с тем же эффективным диаметром и при той же численной концентрации. Уменьшение эффективного объема дисперсной фазы приводит к уменьшению вязкости суспензии. Автор [9], развивая модель твердых сфер Кригера–Догерти, предложил четырехпараметрическое уравнение для течения стерически стабилизированного акрилового латекса в воде:

$$\eta_R = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + (\alpha_0 \tau)^m}, \quad (31)$$

где $\eta_R = \eta/\eta_0$, $\eta_0 = 0,001$, $\eta_\infty = 78$, $\eta(0) = 1,35 \cdot 10^5$, $\eta_0 = 28$, $m = 2,7$, $\alpha_0 = 28$.

Экспериментальные результаты для частиц радиусом 58 нм и теоретические кривые показаны на рис. 7, а в координатных осях, которые ранее использованы в работе [9]. Очевидно, что в этой сис-

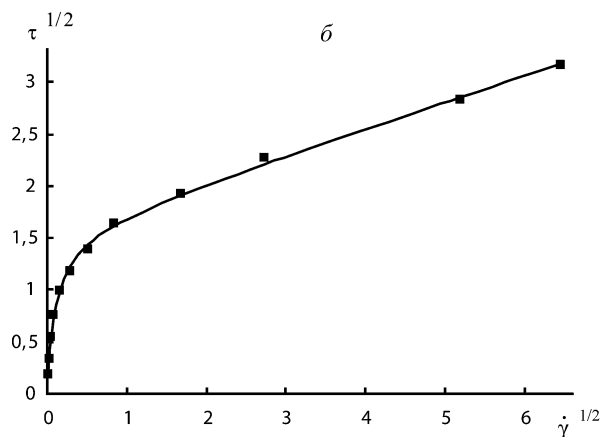
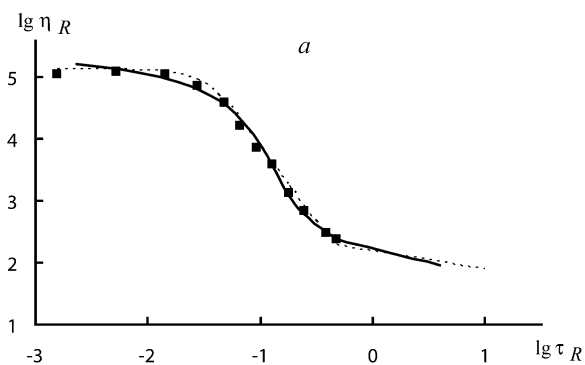


Рис. 7. Реологические характеристики акрилового латекса в воде, стерически стабилизированного с помощью полиэтиленгликоля [9]: а – зависимость относительной вязкости от приведенного напряжения сдвига в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах, построенная по обобщенному уравнению течения

теме существует интенсивное броуновское движение частиц дисперсной фазы. Сплошная кривая построена нами по обобщенному уравнению Кэссона, штриховая – по уравнению Баскэла. На рис. 7, б экспериментальные результаты представлены в координатах Кэссона, кривая соответствует обобщенному уравнению Кэссона

$$(\tau_C^{1/2} = 1,6; \eta_C^{1/2} = 0,25; \chi = 0,11).$$

Хорошо видно, что при скорости сдвига меньше $0,5 \text{ с}^{-1}$ эффективная вязкость постоянна. Этот участок ньютоновского течения нельзя описать как формулой Баскэла, так и обобщенным уравнением Кэссона, поскольку эти формулы демонстрируют переход к ньютоновскому течению только в предельном случае $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Ньютоновское поведение агрегированной системы на конечном участке скоростей сдвига можно объяснить тем, что размеры агрегатов недостаточно велики для их разрушения гидродинамическими силами при таких низких скоростях. Поэтому размеры агрегатов не изменяются на определенном конечном участке низких скоростей сдвига.

В [60] исследована коагулированная суспензия, где глубокий минимум на потенциальной кривой взаимодействия был создан добавкой электролита к зарядово стабилизированной суспензии полиметилметакрилата. Коагулированный золь с объемной концентрацией частиц $\Phi = 0,07$ предварительно размешивали при сдвиговой скорости 2000 с^{-1} и затем проводили измерение напряжения сдвига τ при уменьшении скорости $\dot{\gamma}$ (опыт \downarrow) методом конус–плоскость. Эти данные использованы в качестве основы для модели “упругого флока” в предположении, что участок высоких скоростей сдвига описывается уравнением Бингама. Эти же экспериментальные данные представлены нами в координатах Кэссона на рис. 8. Легко видеть, что экспериментальные точки находятся на одной прямой, т.е. описываются обычным уравнением Кэссона ($\chi = 0$), стандартное отклонение равно $0,0217$. Аппроксимация по уравнению Гершеля–Балкли со стандартным отклонением $0,0226$ приводит к расчетной кривой, которая графически совпадает с “прямой Кэссона”. В [107] исследован процесс флокуляции концентрированной суспензии полистиролового латекса (объемная концентрация $\Phi = 0,3$, радиус частиц равен $0,175 \text{ мкм}$). Суспензия была стерически стабилизирована с помощью полиэтиленоксидных цепей. Добавка неадсорбирующегося полиэтиленоксида (ПЭО) уменьшает стабильность суспензии. На рис. 9

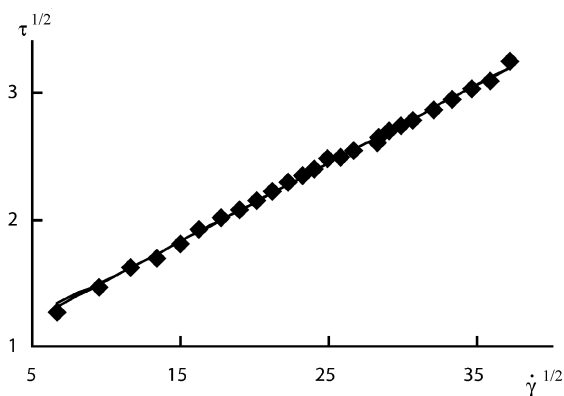


Рис. 8. Кривая течения в корневых координатах для коагулированного латекса полиметилметакрилата в 31,2% смеси глицерин – вода [60]

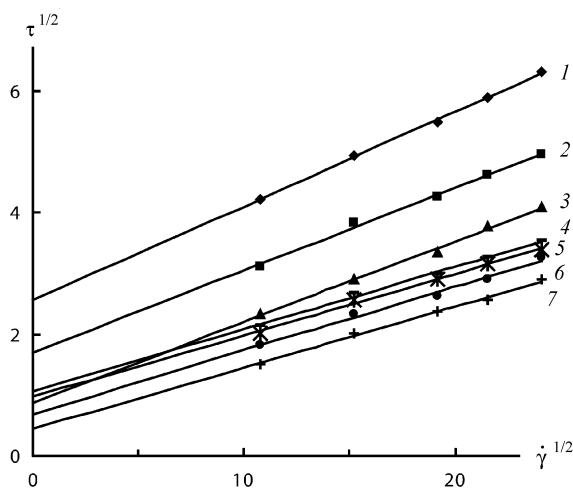


Рис. 9. Кривые течения в корневых координатах для 30% стерически стабилизированного латекса в бидистиллированной воде при различной концентрации ПЭО: 0,08 (1); 0,06 (2); 0,04 (3); 0,03 (4); 0,025 (5); 0,0225 (6); 0,02 (7) [107]

в координатах Кэссона показаны кривые течения при различных концентрациях ПЭО.

На этих отдельных примерах мы показали, что обобщенное уравнение Кэссона хорошо аппроксимирует те экспериментальные данные, каждое из которых ранее описывалось отдельным реологическим уравнением (Гершеля–Балкли, Оствальда, Кросса, Кригера–Догерти и др.). Уравнение Бингама является грубым приближением, оно не соблюдается на достаточно большом диапазоне скоростей, даже для стационарного течения растворов глин и пластичных смазок [31, 108, 109, 110]. Необходимо отметить, что для проверки реологического уравнения принципиально важно достичь равновесного состояния течения.

Для тиксотропных парафинсодержащих систем, в частности высокопарафинистой нефти, требуется мно-

гократное повторение измерений при увеличении (\uparrow) и уменьшении (\downarrow) скорости сдвига. Только тогда их реологическое поведение хорошо описывается обычным или обобщенным уравнением Кэссона [111–116].

2. Проверка обобщенной модели Кэссона

Возможности обобщенной модели Кэссона были рассмотрены для суспензий частиц различной формы и размеров [101], для электрически заряженных частиц латексов в растворах электролитов и органических жидкостях [103], для растворов полимеров [117, 118], мицеллярных растворов [119], эмульсий [120] и жидкокристаллических систем [121]. Приведем здесь результаты некоторых расчетов. Для расчета параметров τ_C , η_C и χ обобщенное уравнение Кэссона представлено в виде

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_C^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_C^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (32)$$

который удобно использовать при аппроксимации табличных или графических данных.

Данные [105] для водной суспензии латекса GR-S-X-667 и данные [122] для водной суспензии латекса "Neoprene Type 60" показаны в координатах Кэссона ($\tau^{1/2}$, $\dot{\gamma}^{1/2}$) на рис. 10, 11. Нижние кривые течения представляют собой прямые линии, т.е. описываются обычным уравнением Кэссона. Верхние кривые описываются обобщенным уравнением Кэссона при $\chi > 0$. Таким образом, при малой объемной концентрации система находится в состоянии нелинейного пластичного течения, а при высокой концентрации – в состоянии псевдопластичного течения. Рассчитанные

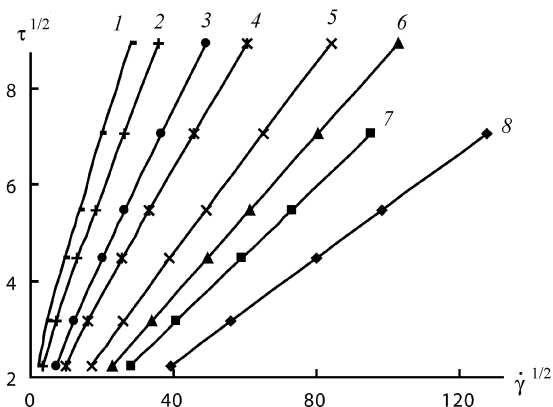


Рис. 10. Экспериментальные значения и теоретические кривые течения для латекса GR-S: значения объемной концентрации равны 0,6017 (1); 0,5866 (2); 0,5603 (3); 0,539(4); 0,4876 (5); 0,4398 (6); 0,397 (7); 0,299 (8); средний радиус частицы 0,07 мкм [105]

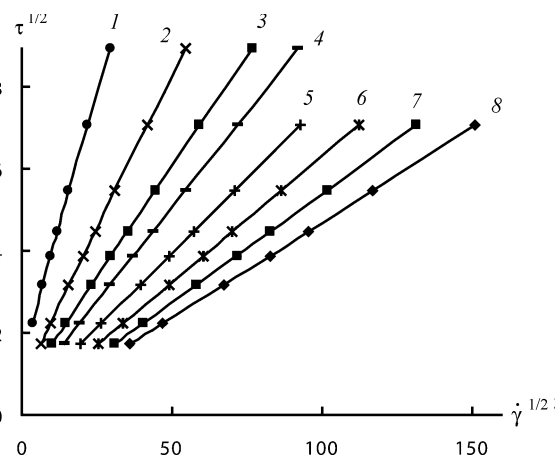


Рис.11. Экспериментальные значения и теоретические кривые течения для латекса "Neoprene": значения объемной концентрации равны 0,5115 (1); 0,4617 (2); 0,4429 (3); 0,4147 (4); 0,3713 (5); 0,3263 (6); 0,2821 (7); 0,2393 (8); средний радиус частицы 0,05 мкм [122]

значения коэффициентов приведены в табл. 2. При очень низкой концентрации в этих дисперсных системах наблюдается ньютоновское течение. В работах [105, 122] приведены табличные значения вязкости как для неньютоновского, так и для ньютоновского режимов течения. Поэтому можно получить общую кривую для предельной относительной вязкости $\eta_{\infty}(\Phi)$, которая описывает экспериментальные результаты как в районе ньютоновского течения (η_N), так и в районе неньютоновского течения (η_C). Расчет проводился по формуле (28). Графики для латекса GR-S ($k = 1,5$; $A^* = 1,6$) и латекса "Neoprene" ($k = 1,8$;

Таблица 2

Структурно-реологические параметры латекса GR-S ($r = 0,07$ мкм)

Φ	χ	τ_C	η_C
0,299	0	0,0073	0,003
0,397	0	0,0514	0,0052
0,4398	0	0,114	0,007
0,4876	6,61	0,611	0,0096
0,539	8,33	3,463	0,0145
0,5603	3,83	3,31	0,0218
0,5866	1,41	4,619	0,0369
0,6017	0,95	6,315	0,0537

$A^* = 1,7$) показаны на рис. 12, границу между видами течения отмечает “стрелка”.

При построении обобщенной модели Кэссона не вводились какие-либо ограничения на размер, форму и специфику взаимодействия первичных частиц. Поэтому можно предположить, что модель течения структурированных систем справедлива для частиц различного происхождения, с размерами от нанометров до десятков микрометров, сферических, продолговатой или плоской формы, которые диспергированы в водной среде, в органических жидкостях, в полимерных матрицах. Обобщенное уравнение Кэссона можно использовать для описания как монодисперсных систем, так и систем, в которых частицы имеют большой разброс в размерах. Некоторые примеры приведены в табл. 3. Силу сцепления между частицами можно оценить по уравнению (29), типичные графики представлены на рис. 13. Предполагая, что разруше-

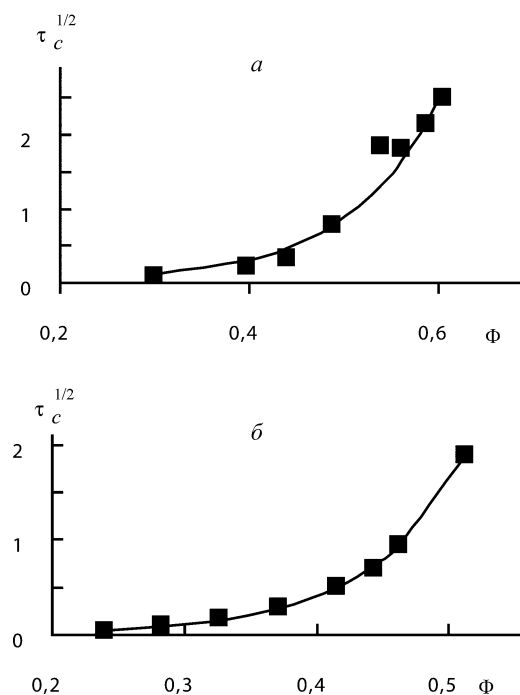


Рис.13. Зависимость от концентрации Φ : а – латекс “GR-S X-667”; б – латекс “Neoprene”

ние агрегата происходит путем разрыва связи между двумя соседними частицами, можно ввести силу сцепления в виде $F_s = \bar{F}_A \pi r^2$, где r – усредненный радиус частицы. Рассчитанные значения $\tau_{0s}^{1/2}$, k_2 , A_2 , \bar{F}_2 и F_s представлены в табл. 4.

Покажем, что обобщенное уравнение Кэссона вполне применимо для анализа течения систем, которые обычно описывают с помощью модели “твердых” (или “мягких”) сфер.

В [124] исследован монодисперсный полистироловый латекс, который был первоначально деионизирован удалением всех свободных и адсорбированных ионных примесей так, что на поверхности полимерных сфер оставались только химически связанные поверхностные заряды и противоионы, необходимые для нейтрализации частиц. Электролиты различного типа добавлялись затем в суспензию для подавления электровязкостного эффекта. Авторы [124] отметили, что кривые течения достаточно хорошо описываются уравнением Кэссона как для водной суспензии деионизированного латекса, так и при добавлении индифферентного электролита (HCl).

Экспериментальные данные для полистиролового латекса при разных концентрациях HCl [124] были интерпретированы нами с помощью обобщенной модели Кэссона. Результаты представлены в табл. 5. Отметим, что τ_c резко уменьшается при увеличении молярной концентрации электролита, а величина η_c

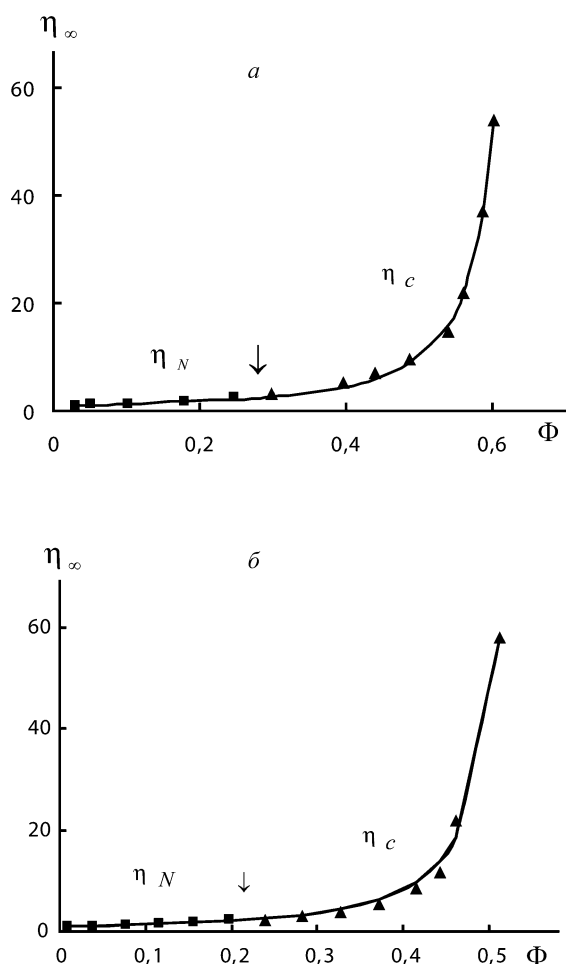


Рис.12. Зависимость предельной вязкости от объемной концентрации для водной суспензии латекса “GR-S X-667” (а) и латекса “Neoprene” (б) в случае течения Ньютона и течения, описываемого обобщенной моделью течения [105, 122]. Используется относительная вязкость суспензии

Таблица 3

Структурно-реологические параметры различных дисперсных систем

Система	Φ	η_c	τ_c	χ
Ромбоэдрические кристаллы окисла железа в этиленгликоле [70] $k = 3,17; A^* = 0,765; \eta_0 = 0,0125 \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,24	0,0375	10,9	0,239
	0,18	0,0232	3,8	0,212
	0,12	0,0196	0,75	0,712
	0,08	0,0148	0,49	0,857
	0,04	0,0141	0,05	1,805
Частицы глины (4,8 мкм) в полиэфирной смоле [123] $k = 3,477; A^* = 1,358; T = 30^\circ\text{C}; \eta_0 = 0,939 \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,241	9,998	45,2	3,162
	0,205	4,512	10,9	2,124
	0,114	1,926	0,27	1,388
	0,064	1,292	–	–
Полиэтиленовая пудра SDP-860 (40 мкм) в полиэфирной смоле [123] $k = 2,87; A^* = 1,14; T = 30^\circ\text{C}; \eta_0 = 0,939 \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,309	11,404	2,92	0,085
	0,258	7,497	0,358	0,003
	0,206	2,660	0,799	0,116
	0,155	1,833	0,426	0,230
	0,104	1,261	0,494	1,80
Полиэтиленовая пудра SDP-750 (20 мкм) в полиэфирной смоле [123] $k = 2,53; A^* = 1,64; T = 30^\circ\text{C}; \eta_0 = 0,939 \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,309	10,163	14,11	0,004
	0,258	6,703	2,76	0
	0,206	2,846	1,20	0,062
	0,155	1,861	0,794	0,146
	0,104	1,295	0,399	0,904
Полистироловые сферы (20–25 мкм) в силиконовом масле [76] $k = 0,974; A^* = 3,798; \eta_0 = 0,096 \text{ Па}\cdot\text{с}$	0,55	1,759	1,90	1,72
	0,5	1,238	0,14	1,30
	0,45	0,845	–	–
	0,4	0,613	–	–

Примечание. В скобках указаны средние значения радиусов частиц.

практически не изменяется (при постоянной объемной концентрации $\Phi = 0,4$).

Полистироловый латекс в растворе NaCl [125] демонстрирует неньютоновское течение для фракции с наименьшим радиусом частиц (0,044 мкм). Кривые течения в координатах Кэссона показаны на рис. 14. Характеристики для каждой кривой представлены в табл. 6. Величина коэффициента Кэссона τ_c закономерно снижается с ростом концентрации электролита, коэффициент η_c практически не зависит от концентрации C электролита при постоянной объемной концентрации $\Phi = 0,26$.

В [6, 11] приведены экспериментальные данные для полимерных монодисперсных латексов, диспергированных в органические жидкости. В такой суспензии степень электролитической диссоциации поверхно-

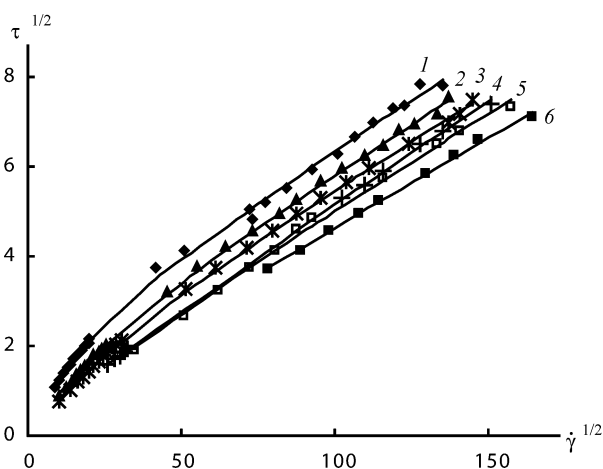


Рис. 14. Кривые течения водной суспензии монодисперсного латекса диаметром 0,088 мкм при различной концентрации электролита NaCl [125]. Характеристики кривых указаны в табл. 6

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты $t_{0s}^{1/2}$, k_2 , A_2 , нормированная сила сцепления F_A и сила сцепления между частицами для различных дисперсных систем (размерность системы СИ)

Система	r , мкм	k_2	A_2	$t_{0s}^{1/2}$	\bar{F}_A	F_s	η_0
Водная суспензия латекса "GR-X" [105]	0,07	0,035	292,9	0,005	0,00365	$5,6 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Водная суспензия латекса "Neoprene" [122]	0,05	0,045	300,0	0,0018	0,0005	$7,7 \cdot 10^{-18}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Латекс полиметилметакрилата в силиконовом масле [69]	0,318	0,010	293,1	0,746	2934	$9,3 \cdot 10^{-10}$	0,18
Деионизированный полистироловый латекс в воде [124]	0,11	0,012	293,0	0,848	3783	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Латекс полиметилметакрилата в <i>n</i> -гексадекане [106]	0,4	0,035	293,1	0,507	1352	$6,8 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Полиэтиленовая пудра в полиэфирной смоле [123]	20	0,073	142,9	0,146	54,3	$6,8 \cdot 10^{-8}$	0,939

Т а б л и ц а 5

Реологические характеристики дисперсии синтетического латекса

Система	Φ	η_0	τ_c	η_c	Условия
Полистироловый латекс в растворе электролита [124] 0,11 мкм	0,4	0,0008	12,75	0,027	0 **
	0,4	0,0008	6,99	0,019	$1,876 \cdot 10^{-4}$
	0,4	0,0008	0,275	0,022	$1,876 \cdot 10^{-3}$
	0,4	0,0008	0,0225	0,017	$1,876 \cdot 10^{-2}$
	0,4	0,0008	0,102	0,026	$9,378 \cdot 10^{-2}$
Латекс в бензиловом спирте [11]	0,5	0,00489	0,176	0,051	0,155 мкм*
	0,5	0,00489	0,059	0,051	0,22 мкм
	0,5	0,00489	0,0055	0,054	0,362 мкм
	0,5	0,00489	0,0015	0,055	0,433 мкм

*Средний радиус частиц, **молярная концентрация HCl.

Т а б л и ц а 6

Зависимость коэффициентов уравнения течения от концентрации электролита

Система	Номер кривой течения	Ионная сила, моль Na/литр	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ
Монодисперсный латекс полистирола в растворе электролита NaCl [125] $\Phi = 0,26$; $r = 0,044$ мкм	1	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,54	0,042	20
	2	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,13	0,042	32
	3	$5 \cdot 10^{-3}$	1,96	0,041	40
	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,86	0,045	28
	5	$3,1 \cdot 10^{-2}$	1,14	0,042	45
	6	$1 \cdot 10^{-1}$	0,70	0,040	12

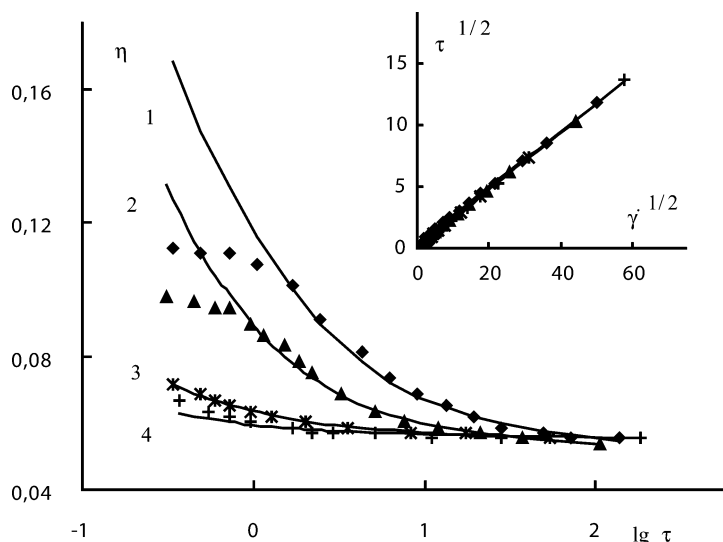


Рис.15. Реологические характеристики течения для четырех монодисперсных латексов с размером частиц 0,155 (1); 0,22 (2); 0,382 (3); 0,433 (4) в бензиловом спирте [6]

стных групп существенно уменьшается, подавляются кулоновские силы отталкивания. Им были определены вязкости суспензий сферических частиц полистирола для различных монодисперсных систем в слабополярных органических жидкостях (бензиловый спирт с вязкостью 0,00489 Па·с). Эти данные интерпретированы с помощью уравнения Кригера–Догерти в рамках модели твердых сфер. Нами рассмотрены эти экспериментальные данные в рамках обобщенной модели Кэссона.

Для суспензии в бензиловом спирте в координатах Кэссона (рис. 15, вставка) хорошо видны “прямые” в области высоких скоростей сдвига ($3500\text{--}100\text{ с}^{-1}$). Ниже 100 с^{-1} (ниже 1 Па) течение переходит в ньютоновское для систем с малыми размерами частиц. Эти данные представлены также на рис. 15 в координатах ($\eta - \lg \tau$) для сравнения с оригинальным графиком в работе [6]. Интервал аппроксимации по уравнению Кэссона не затрагивает область низких скоростей сдвига, где происходит переход к ньютоновскому течению. Важно отметить, что коэффициент вязкости Кэссона η_c практически не зависит от размеров частиц. Действительно, коэффициент η_c описывает вязкость предельно разрушенной структуры, т.е. состояние дезагрегированной суспензии, и подобно вязкости в уравнении Эйнштейна не зависит от дисперсности.

Реология человеческой крови давно привлекает внимание исследователей. Известно [33], что течение крови обычно подчиняется уравнению Кэссона, хотя

рассматривались и другие модели течения [12]. Можно упомянуть модель Сирса [126], в которой используется реологическое уравнение вида

$$\eta = \eta_{\infty} + \tau_s / (\dot{\gamma}_m + \dot{\gamma}),$$

где η_{∞} – гидродинамическая вязкость, которую имела бы суспензия при отсутствии взаимодействия между частицами, за исключением гидродинамического; $\dot{\gamma}$ – константа кажущейся кинетической скорости разрушения структурных единиц; τ_s – прочность структуры, образованной форменными элементами крови. Легко видеть, что это уравнение отличается от обобщенного уравнения Кэссона отсутствием “корней”.

Реологические исследования течения красных кровяных телец показали [127], что их суспензии, как и в плазме, так и в рассоле обладают вязкопластичными свойствами. Вязкость уменьшается при увеличении скорости сдвига и при уменьшении концентрации кровяных телец. Полагают, что красные кровяные тельца способны как деформироваться, так и образовывать агрегаты. Считают, что деформация кровяных телец приводит к заметному снижению вязкости в области высоких скоростей сдвига по сравнению с вязкостью отвержденных красных кровяных телец. Полагают, что агрегация красных телец вызывает большое увеличение вязкости при низких скоростях в плазме крови [26].

Течение суспензии состаренных красных кровяных телец описано в работе [127] в интервале скоростей сдвига от $0,5$ до 300 с^{-1} при объемных концентрациях

от 0,07 до 0,98 для плазмы и рассола (вязкость плазмы 0,96 мПа·с, вязкость рассола 0,69 мПа·с).

Эти экспериментальные данные интерпретированы нами в рамках обобщенной модели Кэссона. На рис. 16 представлены кривые течения для суспензии в плазме в координатах Кэссона. Теоретические кривые построены по обобщенному уравнению Кэссона.

Таким образом, для описания системы в рамках обобщенной модели Кэссона экспериментальные данные следует представить в координатах Кэссона, но учитывать возможность ньютоновского течения на участке низких скоростей сдвига и возможность аномального спада напряжения сдвига при высокой концентрации дисперсной фазы на участке высоких скоростей сдвига. Такое реологическое поведение довольно редко встречается в суспензиях, но достаточно распространено в растворах полимеров.

3. Течение растворов полимеров

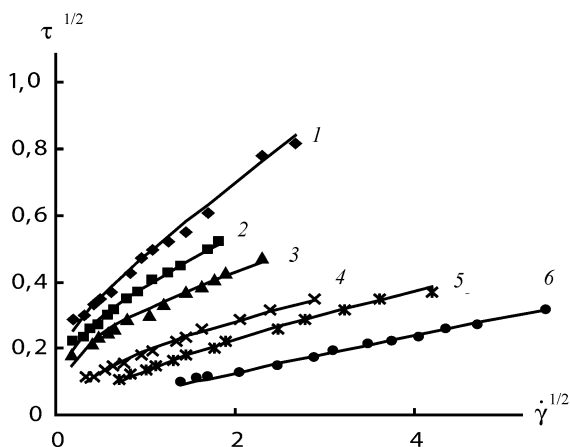
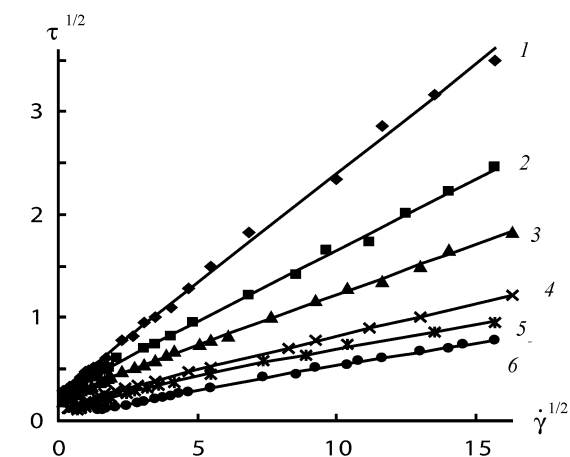


Рис. 16. Кривые течения в корневых координатах для суспензии красных кровяных телец в плазме при концентрации 0,961 (1); 0,88 (2); 0,76 (3); 0,58 (4); 0,49 (5); 0,33 (6). Внизу – участок низких скоростей [127]

В большинстве случаев, течение растворов полимеров описывают, используя эмпирические степенные законы, полуэмпирические формулы или модификации уравнений Кросса и Карро [21, 25, 26, 29].

Обобщенное уравнение Кэссона также пригодно для описания растворов макромолекул, которые в этом случае играют роль частиц. Молекулярные зацепления соответствуют контактам между частицами, формируя ассоциаты или агрегаты, способные некоторое время двигаться как единое целое.

Табличные данные [30, 32] позволяют легко проверить предполагаемые реологические модели. Кросс [32] представил в своей статье табличные данные для Na – карбоксиметилцеллюлозы и описал вязкость системы с помощью четырехпараметрического уравнения, которое предложено им для суспензии твердых частиц (уравнение Кросса). На рис. 17 показаны эти экспериментальные значения и теоретические кривые течения, рассчитанные по уравнению Кросса, уравнению Кригера–Догерти и по обобщенному уравнению Кэссона. В [30] приведены табличные данные для водного раствора метилцеллюлозы при 18°C. Предложено описывать кривую течения с помощью уравнения Эллиса, которое предсказывает нулевую вязкость при $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$. Обобщенное уравнение Кэссона описывает эти экспериментальные точки с хорошей точностью (рис. 18) и позволяет получить конечное значение коэффициента вязкости η_{∞} .

Имеет смысл рассмотреть растворы макромолекул с жесткими или гибкими цепями, а также разветвленный полимер. Ксантан представляет собой биополимер со стержнеобразной макромолекулой, жесткость макромолекулы обусловлена двойной спиралью, образованной с помощью водородных связей. Зависи-

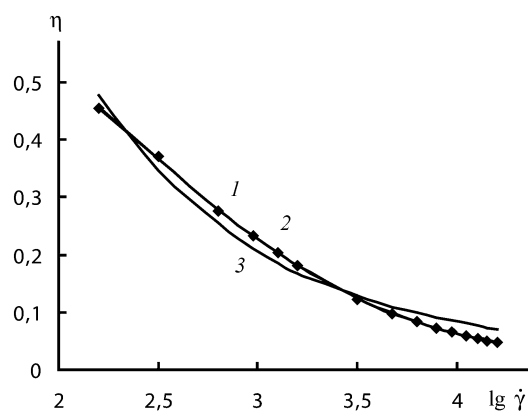


Рис. 17. Зависимость вязкости от скорости сдвига для водного раствора натрий карбоксиметилцеллюлозы [32]: 1 – по обобщенному уравнению течения (0,00166), 2 – по уравнению Кросса (0,00174), 3 – по уравнению Кригера–Догерти (0,0222). В скобках указано стандартное отклонение

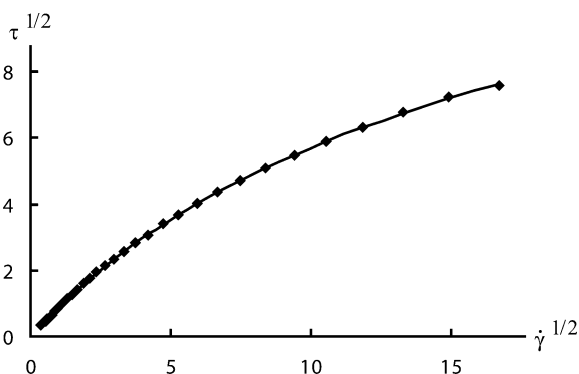


Рис.18. Кривая течения водного раствора метилцеллюлозы [30] в корневых координатах. Сплошная кривая соответствует обобщенному уравнению течения

мость напряжения сдвига от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах и в координатах Кэссона показана на рис. 19 [128].

В статье [129] сравниваются вязкоупругие системы с разной микроструктурой. Были изучены водные растворы полиакриламида и водные растворы ксантана. Первая система образована гибкими макромолекулами, вторая – полужесткими макромолекулами. Концентрации (2% для полиакриламида и 3% для ксантана) были выбраны таким образом, чтобы сдвиговые вязкости η были близки по величине на разумном интервале скорости сдвига. Упругие свойства этих растворов различны, но кривые течения и кривые вязкости хорошо описываются обобщенным уравнением Кэссона как для полиакриламида, так и для ксантана (рис. 20).

Уже отмечалось [130], что течение полимерных систем в отдельных случаях описывается уравнением Кэссона, т.е. предполагается существование динамического предельного напряжения сдвига (или предела текучести). Используем для уточнения смысла “предельного напряжения” или “предела текучести” экспериментальные данные, приведенные в [39].

Экспериментальные данные для водного раствора карбопола (0,3 %) получены на реометре с контролируемым напряжением сдвига; при этом скорость сдвига измерялась в диапазоне от 10^{-7} до 10^2 с^{-1} , а вязкость – в диапазоне от 0,1 до 10^8 Па·с. Эти экспериментальные данные показаны точками на рис. 21, а.

Нами проведена аппроксимация экспериментальных данных с помощью обобщенного уравнения Кэссона в системе координат $\tau^{1/2}(\dot{\gamma}^{1/2})$. Теоретическая кривая показана сплошной линией на всех трех гра-

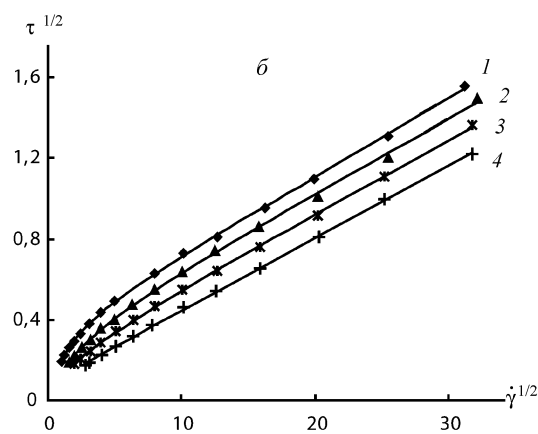
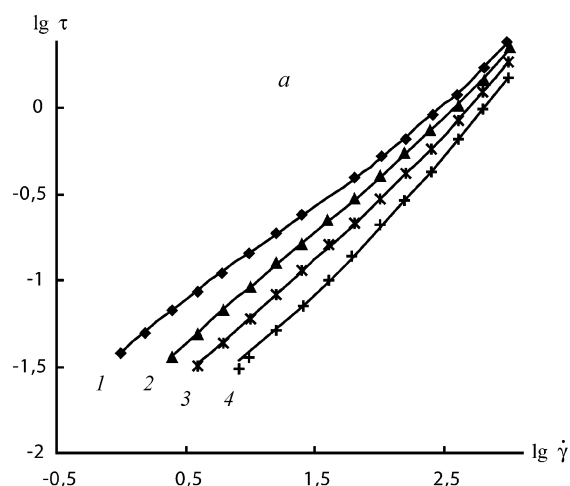


Рис.19. Кривые течения биополимера ксантан в водном растворе при концентрациях (%): 0,04 (1); 0,03 (2); 0,02 (3); 0,01 (4) в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б) [128]

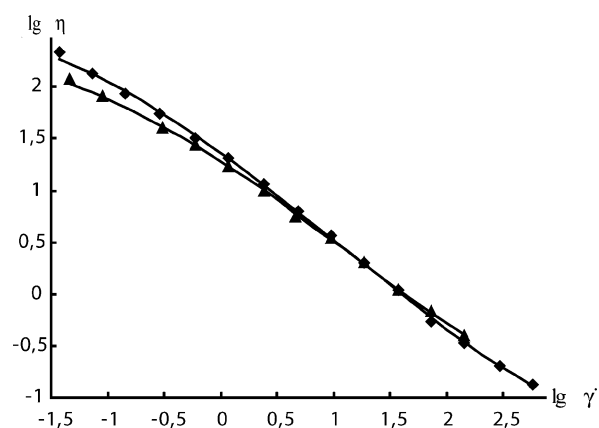


Рис. 20. Реологические характеристики водного раствора 2% полиакриламида (треугольники) и водного раствора 3% ксантана (ромбы) из работы [134]. Сплошная линия – по обобщенному уравнению Кэссона

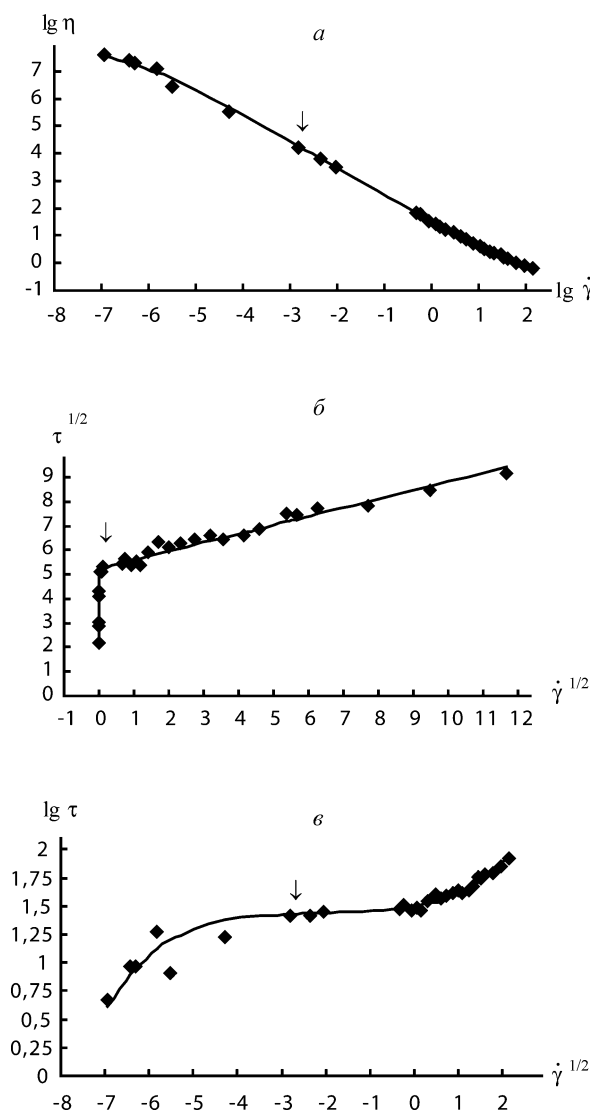


Рис. 21. Реологические характеристики водного раствора карбопола с концентрацией 0,3% [40]: *a* – зависимость вязкости от скорости в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая течения в корневых координатах, *в* – кривые течения в двойных логарифмических координатах. Теоретическая кривая построена по обобщенному уравнению течения

фиках (рис. 21). Получены реологические коэффициенты:

$$\tau_C^{1/2} = 5,24; \eta_C^{1/2} = 0,36; \chi = 0,00054.$$

Стрелкой на графиках отмечено значение, ниже которого происходит резкое уменьшение величины τ (рис. 21, *б*). Если участок низких скоростей на интервале от 10^{-7} до 10^{-3} c^{-1} отбросить, то можно аппроксимировать данные с помощью обычного уравнения Кэссона с коэффициентами: $\tau_C^{1/2} = 5,33; \eta_C^{1/2} = 0,34; \chi = 0$.

Таким образом, разница между пластичным течением с предельным напряжением и псевдопластич-

ным течением с конечной вязкостью $\eta(0)$ определяется только величиной отношения $\chi/\dot{\gamma}^{1/2}$ в обобщенном уравнении Кэссона. Если $\chi/\dot{\gamma}^{1/2} \ll 1$, то система ведет себя так, будто имеет предельное напряжение τ_C . Не исключен случай, что χ на самом деле равно нулю, что соответствует формированию сплошного каркаса (сетки) частиц в рабочем пространстве вискозиметра при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Если значение $\chi/\dot{\gamma}^{1/2}$ достаточно велико, то поведение системы выглядит псевдопластичным с предельным переходом к вязкости $\eta(0)$ при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Обычно полагают, что течение растворов с гибкими цепями определяется двумя факторами: зацеплениями макромолекул и ориентацией макромолекул в сдвиговом течении. В рамках обобщенной модели Кэссона были рассчитаны реологические характеристики растворов полимеров, представленные в табл. 7.

Хорошее соответствие между теорией и экспериментом наблюдается для раствора полиметилметакрилата (PMMA) в органическом растворителе *Dovanol (Acryloid K-125)* [133]. Кривые течения показаны на рис. 22, рассчитанные значения коэффициентов в табл. 8.

Реологические кривые различных полимерных растворов как с гибкими, так и с жесткими молекула-

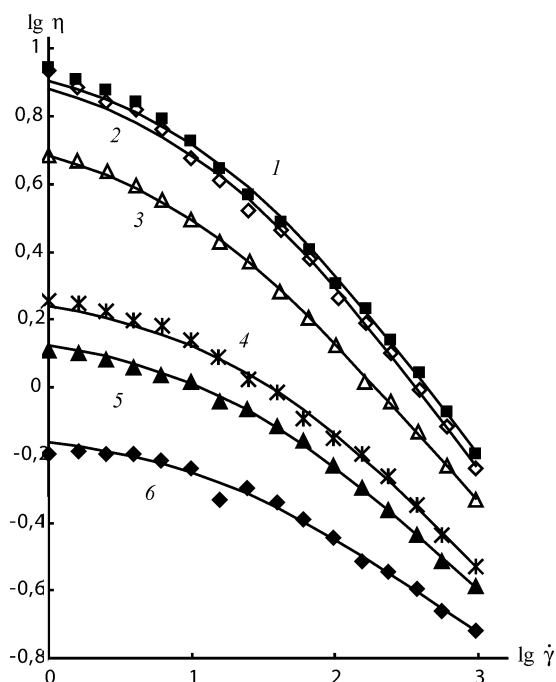


Рис. 22. Реологическое поведение раствора полиметилметакрилата в органическом растворителе *Dovanol (Acryloid K-125)*. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах (пояснения в табл. 8 [133])

Таблица 7

Реологические характеристики растворов гибкоцепных полимеров

Система	Концентрация мас. %	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ
Полиизобутилен в декалине (PIB) [131]	6	23,2	0,093	7,5
Полиакриламид в воде (Separan AP30) [131]	2	7,1	0,13	1,3
Полиакриламид в воде (Separan) [123]	1,2	4,8	0,13	1,8
Полиизобутилен в декалине (Orpanol B 100) [132]	1,1	1,48	0,13	1,6
Полиизобутилен в декалине (Orpanol B 50) [132]	8,7	58,8	0,091	85,3
Полиизобутилен в декалине (Vistanex L-110) [133]	6	21,4	0,054	3,8
Полиизобутилен в декалине (Vistanex L-140) [133]	6	15,02	0,45	2,1

Таблица 8

Реологические характеристики раствора полиакриламида в растворителе *Dovanol (Acryloid K-125)*

Показатель	Номер кривой					
	1	2	3	4	5	6
Φ мас. %	7,5	7	6,5	5,5	5	4,5
$\tau_c^{1/2}$	19,9	18,8	13,6	12,7	10,3	6,88
$\eta_c^{1/2}$	0,278	0,266	0,323	0,24	0,259	0,274
χ	6,77	6,54	6,23	10,8	10,5	11,4

ми сходны между собой. В отличие от суспензий твердых частиц, они гораздо реже описываются обобщенным уравнением Кэссона на всем интервале скоростей сдвига. Во-первых, гораздо чаще, чем в суспензиях, наблюдается значительное “ньютоновское плато” при низких скоростях. Во-вторых, часто наблюдается аномальное снижение экспериментальных значений τ (и, соответственно, величины η) при очень

высоких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$, особенно при высоких концентрациях полимера. Такое явление часто называют “срывом потока” [21]. Можно показать, что обобщенное уравнение Кэссона справедливо в интервале скоростей сдвига от завершения участка ньютоновского течения до начала “срыва”.

В качестве примера [99] приведем реологические характеристики раствора полимера с жесткими цепями, а именно поли-*n*-фенилен-терефталамида (ПФТА),

макромолекулы которого рассматриваются как негибкие стержни [41]. Реологические характеристики раствора ПФТА в серной кислоте [134] показаны на рис. 23. Интервал аппроксимации выбирается на участке спада вязкости, но до начала “срыва”. Возможность построить обобщенную кривую вязкости в приведенных координатах прямо следует из формы записи обобщенного уравнения Кэссона. Из обобщенного уравнения Кэссона легко получить выражение:

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_{\infty}^{1/2}}{\eta^{1/2} (0) - \eta_{\infty}^{1/2}} = \frac{1}{1 + (1/\chi) \dot{\gamma}^{1/2}}, \quad (33)$$

где $\eta^{1/2} (0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}$, $\eta_{\infty}^{1/2} = \eta_c^{1/2}$.

Если $\eta_{\infty}^{1/2} / \eta^{1/2} (0) \ll 1$,

то $\left[\frac{\eta}{\eta(0)} \right]^{1/2} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi) \dot{\gamma}^{1/2}}$.

Это приближенное уравнение можно считать справедливым в области низких скоростей сдвига при достаточно малом соотношении $\eta_{\infty} / \eta(0)$. Очевидно, что при построении кривых вязкости в приведенных координатах $\eta_{\infty} / \eta(0) - \dot{\gamma} / \chi^2$ все экспериментальные точки окажутся на одной обобщенной кривой при соблюдении условий вывода приближенного уравнения.

Кроме того, величины $\eta / \eta_N(0) - \eta_N(0) \dot{\gamma} / \tau_c$ также являются приведенными координатами, в которых на одной обобщенной кривой совмещаются разные экспериментальные результаты. Фактор сдвига может быть записан как $\theta = (1/\chi)^2$ или $\eta_N(0) / \tau_c$. Нужно отметить, что процедура приведения дает достаточно хорошие результаты только при условии $\eta \gg \eta_{\infty}$. Поэтому обобщенная кривая описывает экспериментальные данные тем лучше, чем ниже значения скорости $\dot{\gamma}$ и чем больше соотношение $\eta(0) > \eta_c$. Рассмотрим, в качестве примера, обобщенную кривую вязкости для раствора *Acryloid K-125* (рис. 24). На графике хорошо видно, что точки в приведенных координатах “сгущаются” либо на участке низких скоростей, либо при условии большой величины отношения $\eta(0) > \eta_c$ (высокие концентрации полимера в растворе). Величина параметров $\eta(0)$ и χ может зависеть от концентрации, температуры, молекулярной массы полимера в растворе. Соответственно, можно построить “универсальную” или обобщенную кривую вязкости для систем, где изменяются эти физико-химические свойства.

4. Предельная вязкость и предельное напряжение сдвига

Физический смысл понятий “предельная вязкость” и “предельное напряжение сдвига”, возможность их

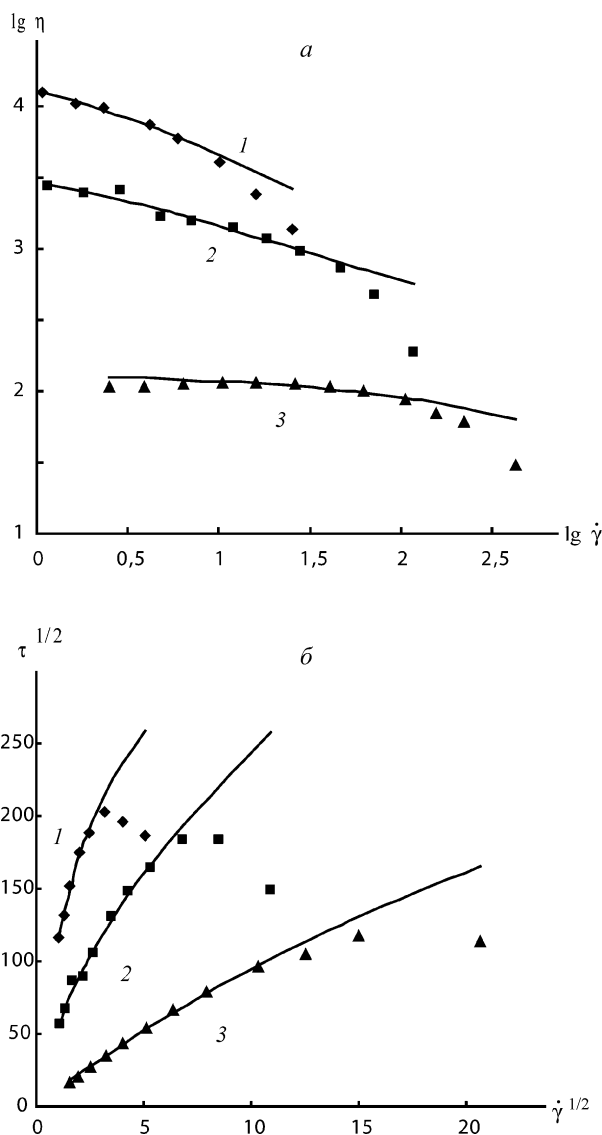


Рис. 23. Реологические характеристики ПФТА (M = 40100) в серной кислоте при концентрации, %: 8 (1), 6 (2), 4 (3): а – зависимость вязкости от скорости в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах [134]

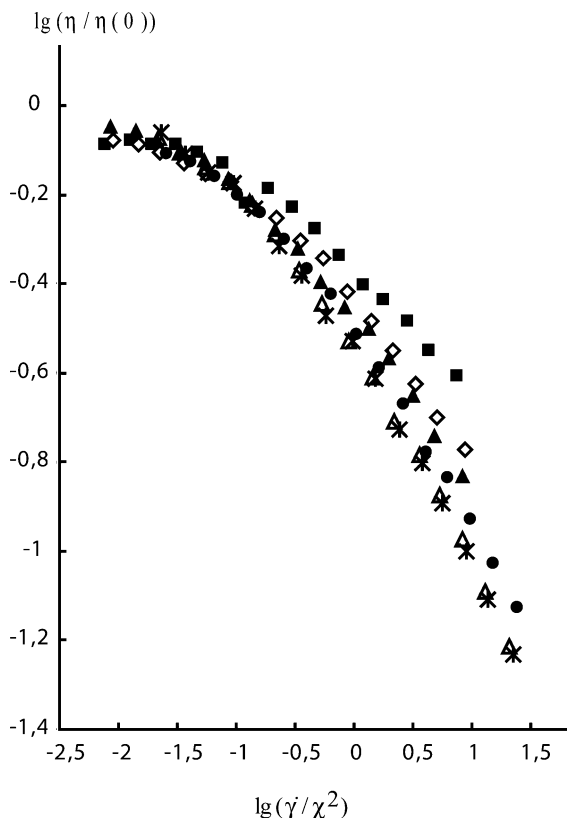


Рис. 24. Значения вязкости и скорости сдвига в приведенных координатах для раствора полиметилметакрилата в растворителе *Dowanol (Acryloid K-125)* (пояснения в тексте)

экспериментального определения или расчета остаются темой дискуссий, как показано в разделах II.1 и II.2.

В качестве примера рассмотрим кривые течения, полученные из экспериментальных данных работы [39] для коммерческого адгезива на основе поливинилацетата (ПВА). Достаточно полное представление о реологии стационарного сдвигового течения можно получить, представляя экспериментальные результаты в четырех различных системах координат (рис. 25, *a–г*).

Если единицы измерения представлены в одинаковом масштабе, то возникает представление о “крутом” спаде вязкости с увеличением напряжения сдвига (рис. 25, *б*). Вертикальная штриховая линия указывает на начало спада вязкости, соответствующее напряжение сдвига можно назвать предельным напряжением. Можно также считать предельным напряжением то, которое соответствует границе между ньютоновским течением и участком спада вязкости.

Другим методом приближенного определения предельного напряжения является нахождение “плато” на графике зависимости $\lg \tau$ от $\lg \dot{\gamma}$ (рис. 25, *в*). Значения

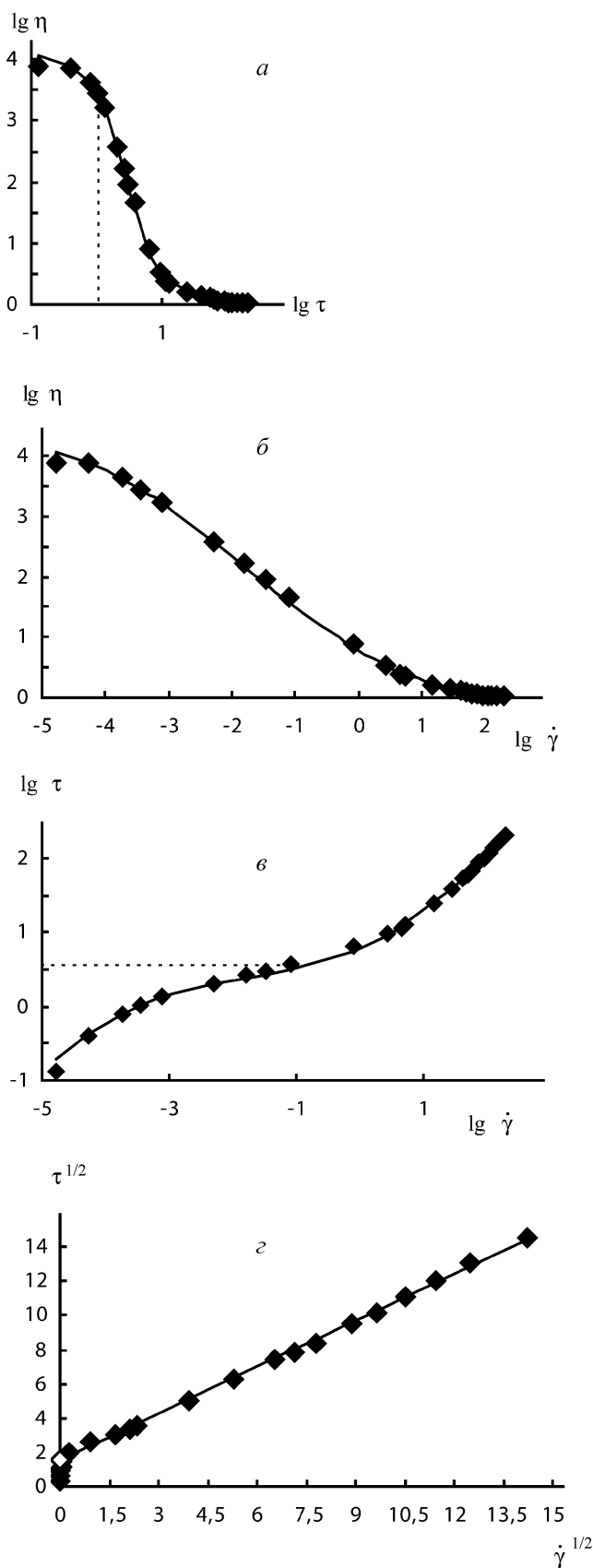


Рис. 25. Представление экспериментальных данных для суспензии поливинилацетата в различных координатных осях

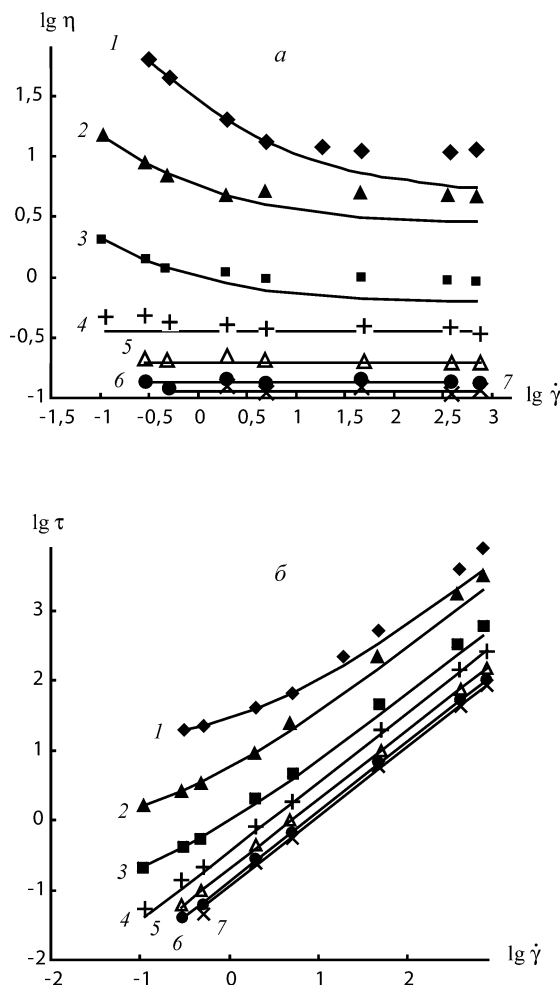


Рис. 26. Реологическое поведение суспензии частиц угля в масле: *a* – зависимость вязкости от скорости сдвига при концентрациях угля 0,45 (1); 0,4 (2); 0,3 (3); 0,2(4); 0,1(5); 0,05 (6); 0 (7); *б* – зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах

ние предельного напряжения сдвига показано штриховой линией.

Расчет предельного напряжения проводят, аппроксимируя экспериментальные данные с помощью реологического уравнения, включающего эту величину как коэффициент. В координатах Кэссона для этого достаточно экстраполировать прямолинейный участок кривой течения до пересечения с осью напряжений сдвига. На рис. 25, *з* теоретическая кривая построена по обобщенному уравнению Кэссона ($\tau_C^{1/2} = 1,56$; $\eta_C^{1/2} = 0,91$; $\chi = 0,0105$). Значение $\tau_C^{1/2}$ показано в виде белого ромба на графике. “Стрелкой” отмечена точка, ограничивающая практически прямолинейный участок кривой течения в координатах Кэссона. Та же точка на других графиках находится на участке перегиба кривой. Как видно из графиков (рис. 25, *в*,

з), на них отсутствует участок ньютоновского течения при высоких скоростях сдвига.

Этот участок появляется, например, в суспензии “уголь в масле” [135]. Суспензия уголь/масло содержала частицы нерегулярной формы с диаметром от 125 до 167 мкм. Дисперсионная среда представляла собой ньютоновское минеральное масло с вязкостью 0,11 Па·с. Система является ньютоновской в районе низких концентраций и приобретает неньютоновские свойства при увеличении концентрации. Течение было описано уравнением Гершеля–Балкли.

Кривые течения, показанные на рис. 26, аппроксимированы уравнением Кэссона. Таким образом, существует тенденция к образованию пространственной сетки по мере уменьшения скорости сдвига до нуля. Значения вязкости на ньютоновских участках суще-

ственно больше, чем значения коэффициента вязкости Кэссона $\eta_C^{1/2}$, соответствующие предельно разрушенной структуре. Таким образом, ньютоновское течение при высоких скоростях присуще агрегированной системе, где средний размер агрегатов не изменяется со скоростью сдвига.

На рис. 26, б в координатных осях ($\lg\tau - \lg\dot{\gamma}$) хорошо видна тенденция к “плато” в области низких скоростей, что типично для систем с предельным напряжением сдвига.

IV. Заключение

Обилие реологических уравнений ставит исследователя перед проблемой выбора адекватного уравнения течения. В большинстве случаев этот выбор определяется возможностью наилучшей аппроксимации экспериментальных данных. Гораздо реже принимается во внимание наличие микрореологической модели. Как показано ранее, серьезное теоретическое обоснование

имеют немногие модели, но и они проверены на крайне ограниченном круге систем. Наиболее популярное уравнение Гершеля–Балкли вообще не имеет такого обоснования, а наиболее теоретически обоснованное уравнение Бингама крайне редко может быть использовано на достаточно большом интервале скоростей сдвига.

В настоящем обзоре были систематизированы концепции и реологические модели сдвигового течения. Ни одна из известных моделей не описывает одновременно пластичное и псевдопластичное течение с достаточно хорошей точностью. Недавно разработанная обобщенная модель Кэссона позволяет объяснить реологическое поведение дисперсных систем различной природы [99–103, 117–121]. Наличие общего механизма течения структурированных систем открывает новые возможности для описания с единых позиций течения суспензий, эмульсий, полимерных и мицеллярных растворов, жидких кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Библик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л., 1981.
2. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М., 1988.
3. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков. М., 1992.
4. Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В. Реология тиксотропных систем. Киев, 1972.
5. Russel W.B. // J.Rheol. 1980. **24**. N 3. P. 287.
6. Krieger I.M. // Advan. Coll. Interface Sci. 1972. **3**. P.111.
7. Мошнев В.В., Иванов В.А. Реологическое поведение концентрированных неньютоновских суспензий. М., 1990.
8. Hoffman R.L. // J. Coll.Interface Sci. 1974. **46**. P. 491.
9. Buscall R. // Coll. and Surf. A. 1994. **83**. P. 33.
10. Krieger I.M. // Trans. Soc. Rheol. 1963. **7**. P. 101.
11. Krieger I.M. Rheology of polymer colloids. In Polymer colloids / ed. R. Buscall, T. Corner, J. Stageman / L. N.Y., 1985. Ch. 6. P. 219.
12. Quemada D. // Rheol. Acta. 1978. **17**. No 6. P. 643.
13. Cheng D. C.-H. // Br. Soc. Rheol. Bull. 1989. **32**. N 1. P.1.
14. Craban S., Parzonka W., Havlik V. Non-Newtonian behavior of kaolin suspensions, in Progress and Trends in Rheology II. Springer-Verlag, N.Y, 1988. P. 325.
15. Renner E.O., Haroske D., Kohler K. // Chemsche technic. 1969. **21**. N 3. P. 137.
16. Renner E.O., Haroske D., Kohler K. // Chemsche technic. 1969. **21**. N 5. P. 281.
17. Wildemuth C.R., Williams M.C. // Rheol. Acta. 1984. **23**. P. 627.
18. Doraiswamy D., Mujumdar A.N., Tsao I., Beris A.N., Danforth S.C., Metzner A.B. // J. Rheology. 1991. **35**. N 4. P. 647.
19. Рейнер М. Реология. М., 1965.
20. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров / Под ред. Г.В. Виноградова, М.Л. Фридмана. М., 1979.
21. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб., 2007.
22. Михайлов Н.В., Ребиндер П.А. // Колл. журнал. 1955. **17**. № 2. С. 107.
23. Абдурагимова Л.А., Ребиндер П.А., Серб-Сербина Н.Н. // Колл. журнал. 1955. **17**. № 2. С. 184.
24. Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. // Колл. журнал. 1948. № 10. С. 223.
25. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М., 1977.
26. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М., 2003.
27. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М., 2004.
28. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М., 1992.
29. Barnes H.A. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. University of Wales. Aberystwyth, 2000.
30. Hunter R.J. Foundations of Colloid Science. 1995. **2**. P. 922.
31. Фройштетер Г.Б., Трилицкий К.К., Ицук Ю.Л., Ступак П.М. Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок / Под ред. Г.В. Виноградова. М., 1980.
32. Cross M. // J. Coll. Sci. 1965. **20**. P. 417.
33. Scott Blair G.W. // Rheol. Acta. 1966. **5**. P. 184.
34. Бэтчелор Дж. Введение в динамику жидкости / под ред. Р.Ю. Степанова / М., 1973.
35. Bingham E.C. Fluidity and plasticity. N.Y., 1922.
36. Firth B.A., Hunter R.J. // J. Coll. Interface Sci. 1976. **57**. P. 248.
37. Бару П.Л., Урьев Н.Б., Соболев А.А. // Колл. журнал. 2004. **66**. № 4. С. 455.
38. Урьев Н.Б. // Успехи химии. 2004. **73**. № 1. С. 39.
39. Barnes H.A., Walters K. // Rheol. Asta. 1985. **24**. N 4. P. 323.

40. Barnes H.A. // Theoretical and Applied Rheology. Brussels, 1992. **2**. P. 576.
41. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977.
42. Tadros Th. F. Introduction // Solid. Liquid dispersions / Ed. by Th. F. Tadros. L., 1987. P. 1.
43. Goodwin J. W. The rheology of colloidal dispersions // Solid. Liquid dispersions / Ed. by Th. F. Tadros. L., 1987. P. 199.
44. Tadros Th.F. // Coll. and Surf. A. 1986. **18**. P. 137.
45. Goodwin J.W. Some Uses of Rheology // Coll. Sci. in Coll. Dispers / Ed. By J.W. Goodwin. The Royal Soc. of Chem. 1982 (Special publ / Royal Soc. of Chemistry. N 43) P. 165.
46. Casson N. A // Rheol. of disperse systems / Ed. C.C. Mill. L., 1959. P. 84.
47. Hershell W.H., Bulkey R. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollosungen // Kolloid Zeitschrift. 1926. **39**. S. 291.
48. Смольский Б.П., Шульман З.П., Гориславец В.Н. Реодинамика и теплообмен нелинейно вязкопластичных материалов. Минск, 1975.
49. Ostwald W., Auerbach R. // Kolloid Zeitschrift. 1926. **38**. S. 261.
50. Krieger I.M., Dougherty T.J. // Trans. Soc. Rheol. 1959. N 3. P. 137.
51. Williamson R.V. // Ind. Eng. Chem. 1929. **21**. P. 1108.
52. Ree T., Eyring H. // Appl. Phys. 1955. **26**. P. 793.
53. Михайлов Н.В., Лухтгейм А.М. // Коллоидный журнал. 1955. **17**. № 5. С. 364.
54. Maron S.N., Pierce P.E. // J. Coll. Sci. 1956. **11**. P. 80.
55. Markovitz H. // J. Rheol. 1985. **29**. N 6. P. 777.
56. Gillespie T. // J. Coll. Sci. 1960. **15**. P. 219.
57. Goodeve C.F. // Trans. Faraday Soc. 1939. **35**. N 2. P. 342.
58. Tanaka H., White J. // J. non-Newtonian Fluid Mech. 1980. **7**. P. 333.
59. Van de Ven T.G.M., Hunter R.J. // Rheol. Acta. 1976. **16**. P. 534.
60. Hunter R. J., Frayne J. // J. Coll. Interface Sci. 1980. **76**. N 1. P. 107.
61. Hunter R.J. // Advances in Colloid and Interface science. 1980. **76**. P. 107.
62. Kuhn W. // Z. Phys. Chem. 1932. **161**. S. 1.
63. Chen Ch.-Ch., Chiu W.-Y. // J. Appl. Polymer Sci. 1991. **42**. P. 2579.
64. Sisko A.W. // Ind. End. Chem. 1958. **50**. N 12. P. 1789.
65. Yih-Shen Lin, Ta-Jo Liu, Ning-Jo. // J. Appl. Polymer Sci. 1991. **42**. P. 1767.
66. Pandalos G., Dealy J.M., Lyne M.B. // J. Rheol. 1985. **29**. N 4. P. 471.
67. Kee De D., Code R.K., Turcotte G. // J. Rheol. 1983. **27**. N 6. P. 581.
68. Van Wazer J.R., Lyons J.R., Kim K.Y., Colwell R.E. / Viscosity and Flow Measurement. A Laboratory Handbook of Rheology. N.Y., 1963.
69. Krieger I.M., Choi G.N. // Proc. 4 Int. Congress on Rheol. Mexico. 1984. **2**. P. 641.
70. Smith Th.L., Bruce C.A. // J. Coll. Interface Sci. 1979. **72**. № 1. P. 13.
71. Wolfe M.S., Scopazzi C. // J. Coll. Interface Sci. 1989. **133**. N 1. P. 265.
72. Han C.D. Multiphase Flow in Polymer Processing. N.Y., 1981. Chap. 3.
73. Jeffery G.B. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1922. **102**. P. 161.
74. Frankel N.A., Acrivos A. // Chem. Eng. Sci. 1967. **2**. P. 847.
75. Marrucci G., Denn M.M. // Rheol. Acta. 1985. **24**. P. 317.
76. Gadala-Maria F., Acrivos A. // J. Rheol. 1980. **24**. N 6. P. 799.
77. Фрейндлих Г. Тиксотропия. М., 1939.
78. Green H. Weltmann R. // Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed). 1949. **15**. N 3. P. 1122.
79. Cheng D.C.-H., Evans F. // Brit. J. Appl. Phys. 1965. **16**. P. 1599.
80. Boner C.J. Modern Lubricating Greases. N.Y., 1976.
81. Godfrey J.C., Edwards M.F. / Third European Rheol. Conf./ Ed. D.R. Oliver. N.Y., 1990. P. 183.
82. Sestak J., Zitny R., Houska M. Dynamika tixotropnich Kapalin. Praga, 1990.
83. Wisniewski K. // Zeszyty naukowe. Politechnika Zodzko. 1977. № 260. P. 25.
84. Жуховицкий С.Ю. // Колл. журнал. 1962. № 24. С. 168.
85. Kembrowski Z., Petera J. // Rheol. Acta. 1979. **18**. P. 702.
86. Czarny R. / Tribologie und Schmierungs technik. 1989. **36**. P. 134.
87. Jones S.P., Tyson J.K. // J. Coll. Sci. 1952. N 3. P. 272.
88. Черняев В.Д., Яковлев Е.И., Казак А.С. Трубопроводные магистрали жидких углеводородов. М., 1991.
89. Губин В.Е., Губин В.В. Трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. М., 1982.
90. Девликамов В.В., Хабибуллин З.А., Кабиоров М.М. Аномальные нефти. М., 1975.
91. Зверева Т.Н., Челинцев С.Н., Яковлев Е.И. Моделирование трубопроводного транспорта нефтехимических производств. М., 1987.
92. Titkova L.V., Yanovsky Yu. G. / Progress and Trends in Rheology. N.Y., 1988. P. 305.
93. Buscall R., Mills P.D.A., Yates G.E. // Coll. Surf. A. 1986. **18**. P. 341.
94. Бартнев Г.М. / Успехи коллоидной химии. М., 1973. С. 174.
95. Papir Y.S., Krieger I.M. // J. Coll. Interface Sci. 1970. **34**. P. 126.
96. Woods M.E., Krieger I.M. // J. Coll. Interface Sci. 1970. **34**. P. 91.
97. Michaels A.S., Bolger J.C. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1962. **1**. P. 24.
98. Cross M. // J. Coll. Interface Sci. 1973. **44**. P. 175.
99. Кирсанов Е.А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново, 2006.
100. Кирсанов Е.А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1–2. С. 21.
101. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. № 6. С. 393.
102. Кирсанов Е.А., Ремизов С.В., Новоселова Н.В., Матвеев В.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2007. **48**. С. 22.
103. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н., Новоселова Н.В., Матвеев В.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. № 6. С. 387.
104. Buscall R., Goodwin J.W., Hawkins M.W., Ottewill R.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1982. **78**. P. 2873.

105. Maron S.N., Fok S.M. // J. Coll. Sci. 1955. **10**. P. 482.
106. Croucher M.D., Milkie T.H. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1983. **76**. P. 261.
107. Prestidge C., Tadros Th.F. // Coll. Surf. 1988. **31**. P. 325.
108. Heywood N.I., Richardson J.F. // J. Rheology. 1978. **22**. N 6. P. 599.
109. Рамайя К.С. Аномалия вязкости масел и ее влияние на трение в машинах. М., 1949.
110. Кирсанов Е.А., Бобров В.И. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 1–2. С. 23.
111. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В. // Коллоидный журнал. 1994. **56**. № 3. С. 393.
112. Matveenko V.N. Kirsanov E.A., Remizov S.V. // Coll. Surf. A. 1995. **101**. P. 1.
113. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В., Волчкова И.Л., Барановская Л.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. **37**. № 1. С. 78.
114. Kirsanov E.A., Remizov S.V. // Rheol. Acta. 1999. **38**. P. 172.
115. Remizov S.V., Kirsanov E.A., Matveenko V.N. // Coll. Surf. A. 2000. **175**. P. 271.
116. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А., Ремизов С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. **42**. № 5. С. 363.
117. Кирсанов Е.А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 1. С. 21.
118. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2. С. 46.
119. Кирсанов Е.А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 2. С. 54.
120. Кирсанов Е.А., Тимошин Ю.Н. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 1. С. 14.
121. Кирсанов Е.А. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 2 (8). С. 57.
122. Maron S.N., Levy-Pascal A.E. // J. Colloid Sci. 1955. **10**. P. 494.
123. Lem K.W., Han Ch.D. // J. Rheology. 1983. **27**. N 3. P. 263.
124. Krieger I.M., Eguiluz M. // Trans. Soc. Rheol. 1976. **20**. P. 29.
125. Schaller E.J., Humphrey A.E. // J. Coll. Interface Sci. 1966. **22**. P. 573.
126. Sirs J.A. // J. Physiol. 1991. **442**. P. 569.
127. Zydney A.L., Oliver III J.D., Colton C.K. // J. Rheol. 1991. **35**. N. 8. P. 1639.
128. Whitcomb P.J., Macosco C.W. // J. Rheol. 1978. **22**. N 5. P. 493.
129. Walters K. // Theoretical and Applied Rheology. 1992. **1**. P. 16.
130. Панков В.С., Васильев В.Г., Бузин М.И., Дубовик И.И., Ильина М.Н. // Высокомолек. Соед., сер. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 330.
131. Han C.D., King R. G. // J. Rheol. 1980. **24**. N. 2. P. 231.
132. Lebon G., Dauby P. C., Palumbo a., Valenti G. // Rheol. Acta. 1990. **29**. P. 127.
133. Joseph D. D., Reavers G.S., Cers A., Dewald C., Hoger A., Than P. T. // J. Rheol. 1984. **28**. N 4. P. 325.
134. Baird D. // J. Rheol. 1980. **24**. N 4. P. 465.
135. Baloch M.K. // Rheol. Acta. 1989. **28**. 316.

Поступила в редакцию 20.01.10

VISCOSITY AND STRUCTURE OF DISPERSIVE SYSTEMS

V.N. Matveenko, E.A. Kirsanov

(Division of Colloid Chemistry)

Concepts and the basic models of a current structured dispersive systems, namely, suspensions and solutions of polymers in newtonian to the dispersive environment are considered. Lacks of existing rheological models and possibility of application of structural models of viscosity for the description both nonlinear plastic, and a pseudoplastic flow are shown.

Key words: *rheology, rheological models, dispersive systems, Newtonian, non-Newtonian, nonlinear plastic and a pseudoplastic flow.*

Сведения об авторах: Владимир Николаевич Матвеевко – профессор кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (matveenko@colloid.chem.msu.ru); Кирсанов Евгений Александрович доцент кафедры общей физики Коломенского государственного педагогического университета, канд. физ.-матем. наук.