

УДК 541.182

## СТРУКТУРНОЕ ОБОСНОВАНИЕ НЕНЬЮТОНОВСКОГО ТЕЧЕНИЯ

В.Н. Матвеевко\*, Е.А. Кирсанов

*(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра коллоидной химии; \*e-mail: matveenko@colloid.chem.msu.ru)*

**Рассмотрено сложное реологическое поведение различных структурированных систем, а именно: суспензий, эмульсий, расплавов и растворов полимеров, мицеллярных растворов и жидкокристаллических систем. Оно заключается в сосуществовании разных режимов течения в широком интервале скоростей сдвига. Показано, что обобщенное уравнение течения успешно описывает пластичное течение и псевдопластичное течение. Неньютоновское и ньютоновское поведение текучих структурированных систем объясняется в рамках структурной микрореологической модели.**

**Ключевые слова:** неньютоновское течение, режимы течения, структурированные системы, обобщенное уравнение течения.

Неньютоновским течением обычно называют стационарное сдвиговое течение, в котором вязкость жидкости зависит от скорости сдвига [1–11]. В основном исследователи обращали внимание на явление сдвигового разжижения, в котором вязкость жидкости снижается, а напряжение сдвига увеличивается с ростом скорости сдвига. Если существует предельная конечная вязкость при скорости, стремящейся к нулю, то течение называют псевдопластичным (псевдопластическим или просто сдвиговым разжижением). Если существует предельное напряжение сдвига, то течение называют пластичным, реже вязкопластичным, иногда псевдопластичным с предельным напряжением сдвига. Подавляющее большинство теоретических моделей предложено именно для явления сдвигового разжижения.

Явление сдвигового затвердевания или дилатантное течение заключается в увеличении вязкости системы при увеличении скорости сдвига. Это довольно редкое явление не имеет достаточного теоретического объяснения.

Представленные термины могут относиться как к виду течения, так и к кривым течения и вязкости, часто – к конкретной жидкости или текучей системе (например, «пластичная жидкость»). Неньютоновское течение наблюдается в определенных интервалах скорости сдвига в дисперсных и полимерных системах. К ним относятся суспензии, эмульсии, мицеллярные растворы, растворы и расплавы полимеров, лиотропные и термотропные жидкие кристаллы.

В настоящее время не существует общепринятой точки зрения на природу неньютоновско-

го поведения дисперсных и полимерных систем. Наиболее распространенное явление сдвигового разжижения объясняется десятками разных моделей. При этом наиболее широкое распространение получили эмпирические уравнения с тремя и более подгоночными коэффициентами, а уравнения, достаточно строго полученные из микрореологической модели, оказались пригодными только для малого числа систем.

Ни одна из известных реологических моделей не обеспечивает хорошего количественного согласия с экспериментом для достаточно большого числа систем. Отсутствует прямое соответствие между теоретической моделью и типом текучей системы, например, для ряда суспензий, растворов и расплавов полимеров используется одно и то же реологическое уравнение.

Краткое описание существующих взглядов на причины неньютоновского течения приведено нами ранее. Также была представлена обобщенная модель течения и обобщенное уравнение течения для описания явления «сдвигового разжижения» в суспензиях и растворах полимеров [12].

В настоящей работе показано, что обобщенная модель течения [13] применима для описания и объяснения сложного реологического поведения разнообразных видов дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем.

### Эволюция реологических уравнений

Чтобы показать место обобщенного уравнения течения в системе существующих реологических уравнений, следует рассмотреть эволюцию реологических уравнений, происходившую по мере

накопления экспериментальных фактов и попыток их объяснения.

Исходным реологическим уравнением следует считать уравнение Ньютона  $\tau = \eta_{\infty} \dot{\gamma}$ , где коэффициент вязкости  $\eta_{\infty}$  является постоянной величиной. Позднее были обнаружены системы, вязкость которых уменьшается или увеличивается с увеличением скорости сдвига. Чтобы описать эти системы с нелинейной зависимостью кривой течения или кривой вязкости, в уравнение Ньютона ввели дополнительный показатель степени ( $n$ ). Соответствующая эмпирическая формула Оствальда [14] имеет вид:

$$\tau = \eta_{pl} \dot{\gamma}^n, \quad (1a)$$

$$\eta = \eta_{pl} / \dot{\gamma}^{1-n}. \quad (1б)$$

Эта формула до сих пор не имеет теоретического обоснования, но широко используется по двум причинам: во-первых, параметр  $n$  показывает отклонение от ньютоновского поведения в сторону псевдопластичного или дилатантного; во-вторых, в двойных логарифмических координатах на достаточно большом интервале скоростей можно в некоторых случаях аппроксимировать экспериментальные точки прямой линией.

В случае псевдопластичного режима течения ( $n < 1$ ) возникает физически некорректная ситуация: предельная вязкость  $\eta(\infty) \rightarrow 0$  при  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ . Чтобы избежать принципиально невозможного нулевого значения вязкости, а также учесть изменение формы кривой вязкости при высоких значениях скорости, ввели дополнительное слагаемое. В результате механическим сложением уравнений Ньютона и Оствальда получено эмпирическое уравнение Сиско [15]:

$$\eta = \eta_{pl} / \dot{\gamma}^{1-n} + \eta_{\infty}, \quad (2a)$$

$$\tau = \eta_{pl} \dot{\gamma}^n + \eta_{\infty} \dot{\gamma}. \quad (2б)$$

Бингам [9] обнаружил так называемый предел течения в пластичных системах и для его описания ввел предельное напряжение сдвига, добавив постоянный коэффициент  $\tau_y$  к уравнению Ньютона:

$$\tau = \tau_y + \eta_{\infty} \dot{\gamma}, \quad (3a)$$

$$\eta = \tau_y / \dot{\gamma} + \eta_{\infty}. \quad (3б)$$

Идеальное пластичное течение Бингама практически не наблюдается в равновесных условиях течения. Возникнув как эмпирическое выражение, уравнение Бингама вводит в рассмотрение чрезвычайно важное понятие «предела текучести» или «предельного напряжения сдвига». Уравнение

Бингама теоретически обосновано различными микрореологическими моделями, хотя реально аппроксимирует небольшой участок кривой течения в области высоких скоростей сдвига.

Для одновременного учета нелинейности кривой течения и наличия предельного напряжения в уравнение Оствальда был введен коэффициент  $\tau_y$ , что привело к получению эмпирической формулы Гершеля–Балкли [16]:

$$\tau = \tau_y + \eta_{pl} \dot{\gamma}^n. \quad (4)$$

Полученное уравнение хорошо аппроксимирует многие экспериментальные данные, хотя физический смысл всех трех коэффициентов уравнения неясен.

Второй альтернативный способ учета нелинейности кривой течения предусматривает введение специального параметра  $\chi$  в уравнение Бингама (3б), что приводит к уравнению Вильямсона–Джиллеспи [17, 18]:

$$\eta = \tau_y / (\dot{\gamma} + \chi) + \eta_{\infty}, \quad (5)$$

которое используется редко, поскольку плохо аппроксимирует экспериментальные данные. Здесь коэффициент  $\chi$  выступает как мера кривизны [10].

Для улучшения точности аппроксимации можно в это уравнение дополнительно ввести показатель степени  $n$ . В результате получается выражение вида

$$\eta = \tau_y / (\dot{\gamma}^n + \chi) + \eta_{\infty}, \quad (6)$$

которое нетрудно преобразовать в уравнение Кросса [19]:

$$\eta = (\eta(0) - \eta_{\infty}) / (1 + \dot{\gamma}^n / \chi) + \eta_{\infty}. \quad (7)$$

Уравнения (5) и (7) имеют некоторое микрореологическое обоснование, хотя смысл показателя степени  $n$  недостаточно понятен.

Другой способ улучшить точность аппроксимации предоставляет уравнение Карро–Яшида [5, 8] за счет введения дополнительного показателя степени  $m$  в уравнение (6):

$$\eta = \tau_y / (\dot{\gamma}^n + \chi)^m + \eta_{\infty}, \quad (8)$$

где  $n$  и  $m$  – подгоночные коэффициенты (для своей модели Карро первоначально выбрал  $n = 2$ ). Это уравнение широко используется для анализа кривых течения дисперсных и полимерных систем, но, насколько нам известно, без пояснения физического смысла коэффициентов.

Третий способ описания кривых течения основан на уравнении Кэссона. Кэссон экспериментально обнаружил [20], что течение некоторых тиксотропных систем хорошо описывается уравнением

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}, \quad (9a)$$

$$\eta^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (\dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2}. \quad (9б)$$

Он разработал микрореологическую модель, связывающую коэффициенты Кэссона  $\tau_c$  и  $\eta_c$  с физико-химическими характеристиками системы. В корневых координатах уравнение представлено прямой линией и описывает пластичное поведение системы.

Однако во многих случаях уже в корневых координатах наблюдается кривизна зависимости  $\tau^{1/2}(\dot{\gamma}^{1/2})$ , что пытались учесть, изменяя показатель степени. Соответствующая эмпирическая формула Шульмана [1] имеет вид:

$$\tau^m = \tau_c^m + \eta_c^n \dot{\gamma}^n. \quad (10)$$

Ее можно формально преобразовать в уравнения Бингама, Гершеля–Балкли или Кэссона, варьируя показатели степени.

Можно предложить другой способ учета нелинейности кривой в корневых координатах, подобный вышеописанному для уравнения Бингама. Для этого требуется введение специального параметра  $\chi$  в уравнение Кэссона (9б), что приводит к новому реологическому уравнению, которое соответствует обобщенному уравнению течения, полученному нами ранее из микрореологической модели [13, 21]:

$$\eta^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (\dot{\gamma}^{1/2} + \chi) + \eta_c^{1/2}, \quad (11a)$$

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (11б)$$

Затем можно формально заменить величину  $\dot{\gamma}$  на  $\tau$  в уравнениях Кросса и Карро и получить новые эмпирические уравнения:

уравнение Баскэла [22]

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta(0) - \eta_\infty} = \left[ 1 + \left( \frac{1}{\chi} \tau^n \right) \right]^{-1} \quad (12)$$

и уравнение Вульфа–Скопацци [23]

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta(0) - \eta_\infty} = \left[ 1 + \left( \frac{1}{\chi} \tau^2 \right) \right]^{-m}. \quad (13)$$

Уравнение (12) при  $n = 1$  преобразуется в известное уравнение Кригера–Догерти [24], прямой вывод которого из микрореологической модели [7] представляется не слишком удачным, поскольку величина  $(\eta_0 \cdot \dot{\gamma})$  не может быть приравнена к экспериментальному значению  $\tau$  при изучении вязкости неньютоновской жидкости.

Как показано ранее [13, 21], обобщенное уравнение течения (11) не является эмпирическим и соответствует определенному механизму течения,

его коэффициенты связаны со структурными и физико-химическими характеристиками системы.

Существуют также редко используемые уравнения, включающие гиперболические и экспоненциальные функции величин  $\tau$  или  $\dot{\gamma}$ , которые в этой работе не рассматриваются. Нет также смысла анализировать реологические уравнения с шестью и более подгоночными коэффициентами.

Можно видеть, что эволюция реологических уравнений происходила путем увеличения числа подгоночных коэффициентов для лучшей аппроксимации экспериментальных данных. Нелинейность кривых течения в реологических уравнениях задается либо показателем степени при скорости сдвига (или напряжении сдвига), либо параметром  $\chi$ . Предельное напряжение сдвига вводится в уравнения с помощью коэффициентов  $\tau_y$  или  $\tau_c$ .

Соответствующие микрореологические модели появлялись позднее и обычно служили теоретическим обоснованием ранее полученного эмпирического уравнения.

Таким образом, описаны последовательные изменения реологических уравнений, которые проводились для улучшения метода учета нелинейности кривой течения и возможного наличия предельного напряжения сдвига. Обобщенное уравнение течения вполне вписывается в процесс усложнения реологических уравнений, но в отличие от большинства известных уравнений оно выводится из микрореологической модели [13, 21].

### Причины неньютоновского течения и полная реологическая кривая

Мы предполагаем, что основной причиной неньютоновского течения является разрушение и формирование агрегатов частиц или макромолекул в процессе сдвигового течения. Сформированные коагуляционными контактами агрегаты частиц (или группы макромолекул), образованные зацеплениями, дополнительно рассеивают энергию в процессе обтекания больших агрегатов окружающей вязкой средой. Именно увеличение размеров единиц течения приводит к увеличению вязкости системы. Если агрегатов, группировок, ассоциатов частиц или макромолекул в системе нет, то течение является ньютоновским. Кроме того, вязкость не изменяется при увеличении скорости сдвига, если средний размер агрегатов частиц остается постоянным.

Текущие агрегированные системы можно также назвать структурированными жидкостями, к ним относят суспензии, эмульсии, мицеллярные системы, растворы и расплавы полимеров [11]. Обобщенная модель течения [21] является струк-

турной микрореологической моделью, поскольку диссипация энергии происходит только в результате обтекания вязкой дисперсионной средой совокупности агрегатов разных размеров и отдельных частиц, причем снижение вязкости связано с уменьшением размера агрегатов при увеличении скорости сдвига. Следовательно, обобщенное уравнение течения должно правильно описывать неньютоновское поведение таких типичных агрегированных систем, как суспензии глины.

Полная реологическая кривая была впервые экспериментально получена для водной суспензии бентонита П.А. Ребиндером с сотрудниками [25, 26]. Изменение вязкости  $\eta$  на 6–8 порядков объяснялось постепенным разрушением структуры системы. В этой же работе были введены представления о наибольшей вязкости практически неразрушенной структуры  $\eta(0)$ , которая соответствует верхнему плато на кривой течения, и о наименьшей ньютоновской вязкости  $\eta_\infty$  предельно разрушенной структуры. Эту зависимость назвали полной реологической кривой, вероятно, потому, что она описывает чрезвычайно большой спад вязкости и включает в себя три разных участка течения: ньютоновское плато на участках низких и высоких напряжений сдвига и «сдвиговое разжижение» на участке средних напряжений.

Резкое падение вязкости суспензии бентонита (на 8 порядков) на узком интервале напряжений сдвига объяснялось разрушением твердообразной структуры суспензии при достижении предела текучести  $\tau_y$  и переходом к жидкообразной дисперсной системе. Дальнейшее развитие теория течения таких систем получила в работах Н.Б. Урьева [4, 27, 28], который детально рассмотрел переход от сплошной сетки (каркаса) частиц к отдельным агрегатам под действием сдвигового течения. Механизм течения рассматривался им как последовательный распад структуры под действием возрастающей скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  (или напряжения сдвига  $\tau$ ): сначала происходит разрыв связей между частицами с их последующим восстановлением в потоке (вязкость  $\eta(0)$ ), далее структура распадается на суперагрегаты, затем на агрегаты и, наконец, при бесконечно высокой скорости может происходить полный распад структуры.

Недавно в обзорной статье Барнеса [29] были рассмотрены структурированные жидкости со значительным уменьшением вязкости. В частности, приведена кривая вязкости для 10%-й водной суспензии бентонита, реконструированная Малкиным по работе Ребиндера (1955 г.). Она воспроизведена на рис. 1, а. Кроме того, приведены кривые вязкости, полученные на вискозиметрах

с контролируемым напряжением сдвига при отсутствии эффекта проскальзывания (рис. 2, а). Отметим, что в указанных работах отсутствуют попытки описания полной реологической кривой на всем протяжении интервала скоростей сдвига с помощью конкретного реологического уравнения. Покажем здесь, что эти экспериментальные результаты можно описать обобщенным уравнением течения (ОУТ). Аппроксимацию проводили с помощью ОУТ [21], представленного в виде

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (14)$$

Использовано следующее выражение суммы квадратов разностей:

$$\text{СКР} = \sum (\tau^{1/2} - \tau_p^{1/2})^2,$$

которое обеспечивает наибольшее сходство теоретических и экспериментальных величин в области высоких скоростей сдвига. Аппроксимацию проводили либо по всем экспериментальным точкам, либо на специально выбранном участке кривой вязкости. Наиболее полное представление о характере сдвигового течения структурированных систем можно получить, используя четыре вида графиков, показанных на рис. 1, 2.

Аппроксимация данных по обобщенному уравнению течения проводится в корневых координатах  $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ , причем выход на прямую линию при высокой скорости сдвига прямо указывает на возможность применения данного уравнения. Наименее информативным является представление данных в координатах  $\log \tau - \log \dot{\gamma}$ . Течение суспензии бентонита достаточно хорошо описывается обобщенным уравнением течения во всем диапазоне реологических измерений (рис. 1), причем нет серьезных оснований говорить о наличии участков ньютоновского течения.

Часто используют координаты  $\log \eta - \log \tau$ , в которых резко выражен спад вязкости  $\eta$  на узком интервале напряжений сдвига  $\tau$  и хорошо заметен возможный «ньютоновский» участок течения (рис. 1 и 2, а). Участок «сдвигового разжижения» хорошо представлен в координатах  $\log \eta - \log \dot{\gamma}$ .

Важно отметить, что величина коэффициента агрегации  $\tau_c$  практически совпадает с тем напряжением сдвига, при котором происходит резкое снижение вязкости (отмечено на рисунках штрихпунктирной линией).

Значение  $\tau_c^{1/2}$  обозначено на оси  $\tau^{1/2}$  черным треугольником; оно практически совпадает со значением, экстраполированным по «прямой Кэссона» из области высоких скоростей сдвига. Предельная вязкость  $\eta(0)$  определяется формулой

$$\eta(0) = \tau_c^{1/2} / \chi + \eta_c^{1/2}.$$



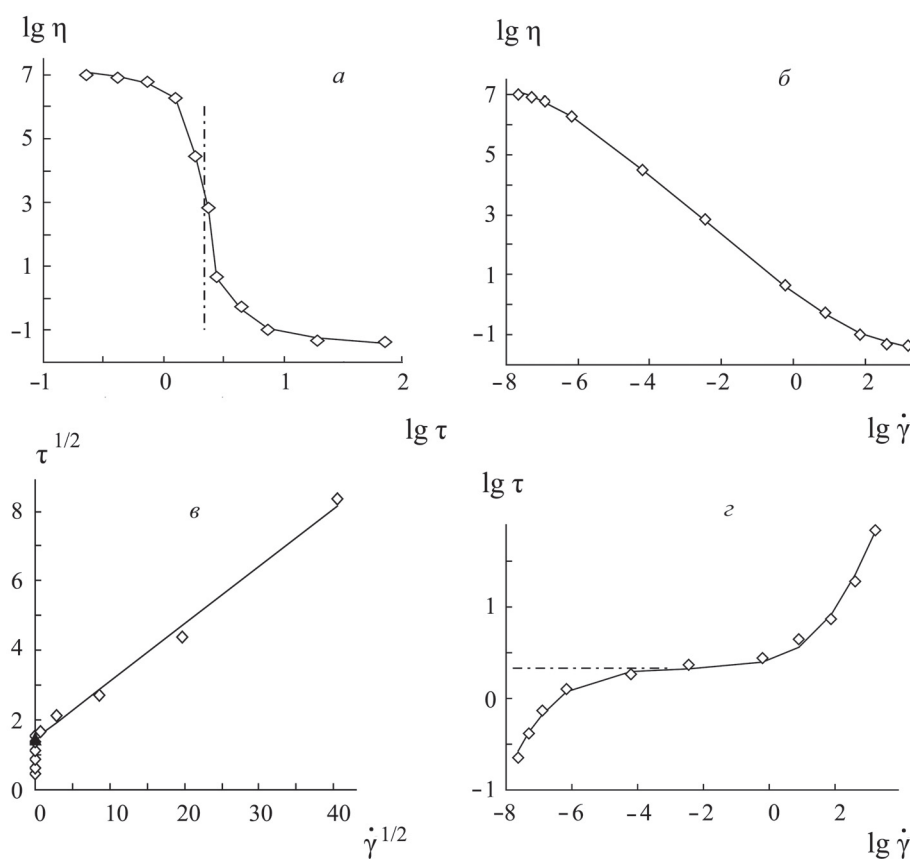


Рис. 1. Полная реологическая кривая 10%-й водной суспензии бентонита в разных координатных осях (пояснения в тексте и табл. 1)

Таким образом, оценка предела текучести  $\tau_y$  по интервалу спада вязкости [5] вполне согласуется с пониманием коэффициента агрегации  $\tau_c$  как предельного напряжения сдвига при условии  $\chi/\dot{\gamma}^{1/2} \rightarrow 0$ . Это условие соблюдается ввиду малости коэффициента  $\chi$  (табл. 1).

На полной реологической кривой раствора Карбопол 980 хорошо виден участок ньютоновского течения при низких значениях скорости сдвига (рис. 2, а). В принципе, его не следует включать в интервал аппроксимации обобщенным уравнением течения, поскольку на ньютоновском участке

исходные размеры агрегатов меньше критического значения и эти агрегаты не разрушаются в процессе сдвигового течения. При этом нельзя исключать процесс объединения некоторых агрегатов при столкновениях и последующего быстрого разрушения аномально большого агрегата.

Такое реологическое поведение можно сопоставить с явлением ползучести, когда связи между частицами образуются и сразу разрываются, причем средний размер агрегатов остается неизменным. Аппроксимация по всем экспериментальным точкам показана сплошной линией на рис. 2,

Т а б л и ц а 1

**Реологические характеристики структурированных жидкостей\***

Вид структурированной жидкости	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	$\chi$	$\eta^{1/2}(0)$	Число точек
10%-я водная суспензия бентонита	1,46	0,165	0,00027	5376,7	все
0,2%-й водный раствор полимера Карбопол 980	5,79	0,251	0,00198	2918,0	все
	5,65	0,258	0,00136	4172,3	8

\*Значения измеренных величин представлены в системе СИ (Па, Па·с, без размерности, с<sup>-1</sup>)

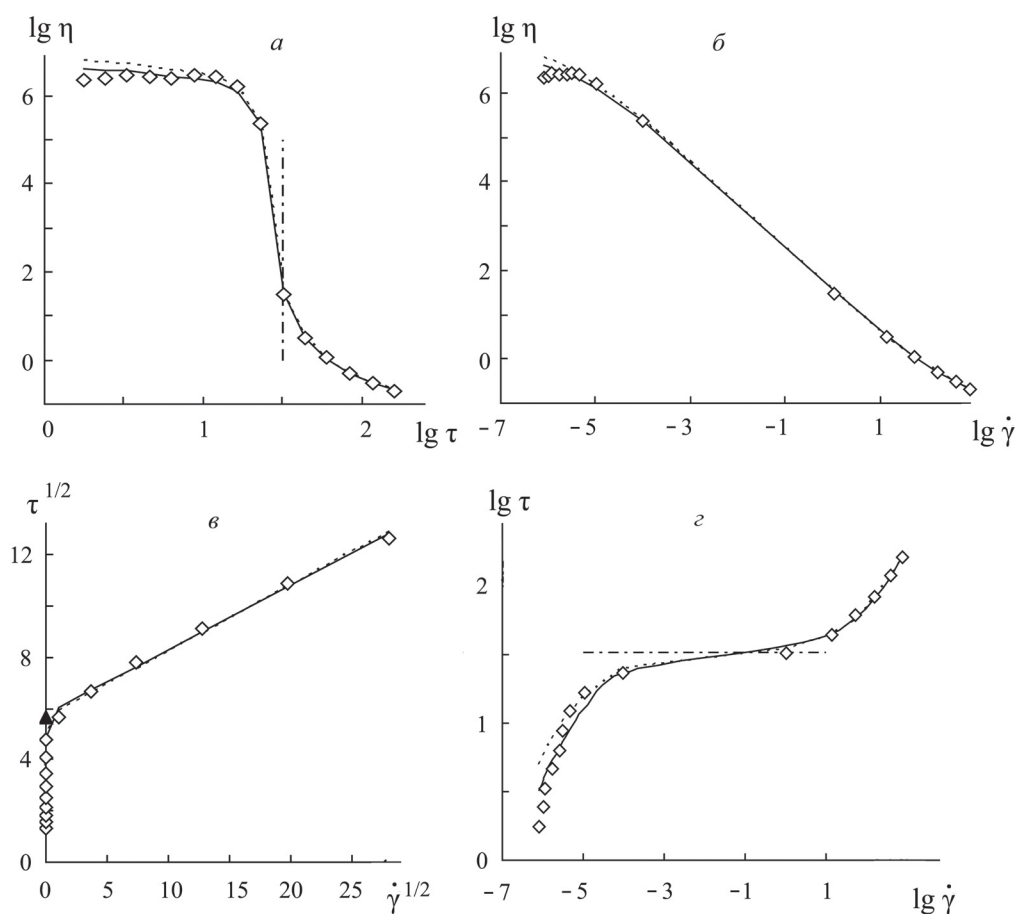


Рис. 2. Полная реологическая кривая водного раствора (0,2%) полимера Карбопол 980 в разных координатных осях (пояснения см. в тексте и табл. 1)

пунктирная линия соответствует аппроксимации на участке «сдвигового разжижения» (8 точек). Значения коэффициентов обобщенного уравнения течения отличаются незначительно, но значение предельной вязкости  $\eta(0)$  существенно выше при выборе «правильного» интервала аппроксимации (табл. 1).

Весь участок спада вязкости (рис. 1, 2) описывается одним реологическим уравнением, поэтому нет смысла говорить о «твёрдообразном» и «жидкообразном» состояниях дисперсной системы. Вероятно, здесь существует одно равновесное состояние текучей дисперсной системы, а именно, псевдопластичное течение.

Коэффициент  $\chi$  по величине близок к нулю (табл. 1), что свидетельствует о большой рыхлости агрегатов. При условии  $\chi = 0$  уменьшение скорости сдвига до нуля приводит к образованию сплошной сетки частиц и прекращению течения (вязкость  $\eta \rightarrow \infty$ ).

Можно видеть, что на рис. 2 отсутствует участок ньютоновского течения при высокой скорости сдвига, но имеется тенденция к ньютоновскому течению при низких значениях скорости сдви-

га. Это означает, что предельная вязкость  $\eta_\infty$  в этих опытах не достигается, т.е. предельного разрушения структуры в измеренном интервале скоростей сдвига не происходит.

Можно заключить, что причиной неньютоновского течения описанных структурированных систем является разрушение и формирование агрегатов в процессе сдвигового течения и это совпадает со взглядами Оствальда, Ребиндера, Библика, Урьева.

В книге Е.С. Бингама [9, 29] приведена диаграмма «пластичного тела», включающая «прямую Бингама» и участок отклонения при низких скоростях. Экстраполированное значение  $\tau_B$  предельного напряжения сдвига (yield stress) является условной величиной, поскольку при более низких значениях напряжения  $\tau$  течение продолжается с конечной скоростью сдвига  $\dot{\gamma}$ . Подобные экстраполированные значения, полученные по уравнениям Кэссона, Гершеля–Балкли и др., обычно называют динамическим предельным напряжением сдвига.

Впервые концепцию предельного напряжения (yield stress) выдвинули Бингам и Грин (1920 г.).

Эта концепция относилась к переходу от твердого (упругого) к жидкому (текущему) состоянию системы. Под действием малых напряжений система испытывает упругую деформацию, но если напряжение превышает некую предельную величину, то система течет как вязкая жидкость. Таким образом, статическое предельное напряжение  $\tau_s$  обычно связывают с силой (на единицу площади), которая требуется для разрыва сплошной структуры и образования единиц течения. Статическое предельное напряжение  $\tau_s$  определяется как напряжение сдвига, при котором появляются признаки течения в ходе эксперимента. В работах [30, 31] отмечено, что существуют разные значения динамического и статического предельного напряжения, причем  $\tau_s$  имеет большую величину. Здесь и далее будем рассматривать только динамическое предельное напряжение сдвига, которое выражено коэффициентом Кэссона ( $\tau_c$ ), а в рамках обобщенной модели течения является мерой агрегации системы.

### Режимы сдвигового течения

Как писал Г. Шрамм [8], «кривая течения образца может быть названа его реологическим «отпечатком пальца». Сопоставление нескольких различных образцов лучше всего проводить, сравнивая их кривые течения и вязкости в наиболее широком диапазоне значений скорости сдвига или в диапазоне, соответствующем технологическому процессу их переработки».

Все реологические модели разработаны для случая простого сдвигового течения, причем экс-

периментальные данные, полученные в капиллярах или в системах «плоскость–плоскость», преобразуются для использования в этих моделях. Основными реологическими характеристиками являются кривые течения  $\tau(\dot{\gamma})$  или кривые вязкости  $\eta(\dot{\gamma})$ , полученные в условиях стационарного течения, т.е. по достижении в ходе измерения постоянного значения эффективной вязкости системы [8]. Известны следующие особенности реологических кривых: наличие участков ньютоновского течения при высоких или при низких значениях скорости сдвига; снижение вязкости (сдвиговое разжижение) или увеличение вязкости (сдвиговое затвердевание или дилатансия) в определенных интервалах скорости сдвига. В последнее время особое внимание привлекает реологическое состояние, где напряжение сдвига уменьшается или остается постоянным при увеличении скорости сдвига.

Долгое время приборное оснащение не позволяло получить достаточную точность измерения напряжения или скорости сдвига, исследовать на одном вискозиметре достаточно большой интервал скоростей сдвига. Но с начала 70-х годов XX в. появляются многочисленные экспериментальные работы, достоверно показывающие разные виды течения одной и той же системы на разных участках скорости сдвига. Особенности кривых течения, которые ранее «списывали» на погрешности эксперимента, стали физической реальностью и потребовали своего объяснения.

Типичные кривые вязкости и кривые течения показаны на рис. 3. Рассматривается стационарное

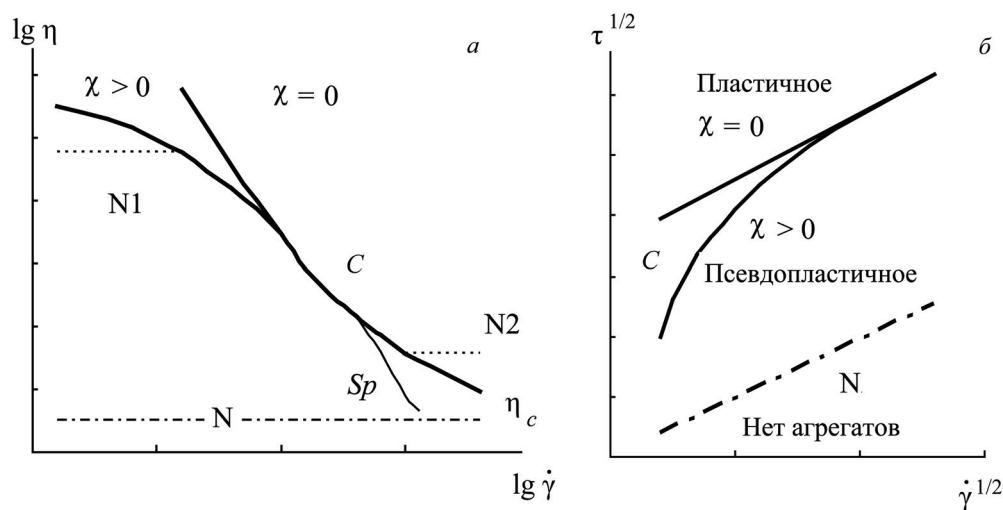


Рис. 3. Типичные кривые вязкости в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Кривые вязкопластичного течения (С), выделенные жирной линией, описываются обобщенным уравнением: пластичное течение ( $\chi = 0$ ), псевдопластичное течение ( $\chi > 0$ ). Ньютоновское течение (N) системы с полностью разрушенными агрегатами показано штрихпунктирной линией ( $\tau_c = 0$ ). Другие режимы течения показаны штриховыми линиями: ньютоновское течение агрегированной системы на участке низких (N1) и на участке высоких (N2) скоростей сдвига. Символ Sp отмечает участок резкого спада вязкости при постоянном или снижающемся значении напряжения сдвига (явление срыва течения или потока)

сдвиговое течение (значение вязкости не изменяется с течением времени) и равновесное состояние течения, когда реологические кривые, полученные при увеличении ( $\uparrow$ ) и при уменьшении ( $\downarrow$ ) скорости сдвига совпадают между собой (обратимые кривые течения).

Введем понятие режима течения как характерного вида течения, существующего в строго определенном интервале скоростей сдвига. Например, можно выделить следующие режимы течения: пластичное, псевдопластичное и ньютоновское. Каждый режим описывается определенным механизмом течения, которому соответствует реологическое уравнение с конкретными значениями коэффициентов. Будем называть реологическое поведение системы простым, если в исследованном интервале скоростей сдвига наблюдается один режим течения; сложное реологическое поведение наблюдается в том случае, если в исследованном интервале скоростей сдвига имеются несколько различных режимов течения, между которыми существуют переходные участки скоростей сдвига.

Неньютоновское поведение со снижением вязкости (сдвиговое разжижение) представлено двумя режимами течения: псевдопластичное течение с предельным значением вязкости  $\eta(0)$  при нулевой скорости сдвига и пластичное течение с предельным напряжением сдвига  $\tau_c$  и бесконечно большой вязкостью при нулевой скорости сдвига. Будем обозначать такое поведение общим термином «вязкопластичное течение».

Уже сообщалось [12], что в рамках обобщенной модели течения получено обобщенное уравнение течения (ОУТ) следующего вида:

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2} \quad \text{или} \quad \eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}.$$

Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении агрегатов, второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц. Коэффициент  $\chi$  указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц и связан с рыхлостью или компактностью отдельного агрегата частиц. Он определяет пластичное или псевдопластичное поведение структурированной системы. Коэффициент  $\tau_c$  характеризует степень агрегации системы и приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига только при условии  $\chi \rightarrow 0$ . Коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c$  равен вязкости системы при полном разрушении исходных агрегатов, т.е. связан с обтека-

нием отдельных частиц вязкой дисперсионной средой.

Обобщенное уравнение течения сводится к уравнению Кэссона или к уравнению Ньютона при нулевых значениях соответствующих коэффициентов уравнения. ОУТ справедливо в условиях стационарного равновесного течения, когда имеется некоторое равновесное распределение агрегатов по размерам от отдельной частицы до критического размера агрегата, при котором агрегат разрывается при заданной скорости сдвига. Этому распределению реальных агрегатов по размерам соответствует равновероятное распределение модельных цилиндров, для которого получены исходные уравнения реологической модели [13, 21].

В рамках гидродинамического подхода [21] аналогом реальной дисперсной системы является система идеальных модельных цилиндров, которые способны разрываться под действием растягивающих гидродинамических сил и объединяться при столкновениях (рис. 4).

Исходное распределение, полученное при формировании дисперсной системы, может отличаться от равновесного распределения, и значение вязкости может тогда изменяться со временем при фиксированной скорости сдвига. Причиной уменьшения вязкости структурированной жидкости является разрушение достаточно больших агрегатов частиц. Разрушение агрегата начинается, когда скорость сдвига, увеличиваясь, соответственно уменьшает критическую величину размера агрегата  $l_c$ :

$$l_c \approx F_A^{1/2} / \dot{\gamma}^{1/2},$$

где  $F_A$  – нормированная на сечение агрегата сила сцепления между частицами. Агрегаты, размеры которых выше критического, разрушаются в сдвиговом течении за счет растягивающих гидродинамических сил. Как только распределение агрегатов по размерам становится равновесным, кривая течения начинает описываться ОУТ.

Отклонение экспериментальных данных от теоретических кривых обобщенного уравнения

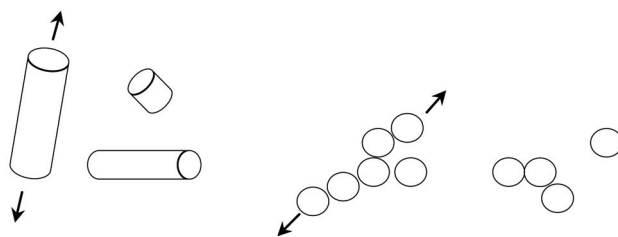


Рис. 4. Аналогия между реальными агрегатами и модельными цилиндрами (отдельная частица соответствует цилиндру с минимальным осевым отношением)



течения вызвано двумя причинами: неравновесными условиями течения на отдельном участке скоростей сдвига (обычно при низких скоростях) или переходом к другим режимам течения (например, ньютоновскому течению или срыву течения) на соседних интервалах скоростей сдвига. Таким образом, аппроксимацию экспериментальных данных следует проводить только в пределах участка скоростей сдвига, где предполагается конкретный режим течения.

Неравновесное состояние течения легко определяется по наличию гистерезиса кривых течения, когда кривая течения, полученная при увеличении скорости ( $\uparrow$ ), не совпадает с кривой, полученной при уменьшении скорости сдвига ( $\downarrow$ ). Возникновение максимума (пика) на участке низких скоростей сдвига указывает на неравновесное распределение агрегатов (преобладание агрегатов большого размера). Если в исходной дисперсной системе существуют ограничения на размер агрегатов «сверху», т.е. большие агрегаты не могут по каким-либо причинам образоваться, то при низких скоростях сдвига существующие агрегаты не способны разрушаться. Для системы модельных цилиндров (рис. 4) это означает, что существующее максимальное осевое отношение цилиндра меньше критического осевого отношения при данной скорости сдвига:  $l_c \approx F_A^{1/2} / \dot{\gamma}^{1/2}$ .

Пока сохраняется это условие, система сохраняет постоянное значение вязкости, т.е. наблюдается участок ньютоновского течения агрегированной системы при низких скоростях. Как только достигается условие  $J_{lim} > J_c(\dot{\gamma})$ , возникает равновесное распределение цилиндров с максимальным критическим осевым отношением и становится справедливым обобщенное уравнение течения. Диаграмма функции распределения модельных цилиндров по величине осевого отношения  $\Psi(J)$  показана на рис. 5. «Прямоугольная форма» распределения указывает на равное количество длинных и коротких модельных цилиндров в теоретической модели. При увеличении скорости сдвига форма распределения сохраняется, но критическое значение осевого отношения уменьшается.

Аналогично сохраняется форма неизвестного *a priori* распределения агрегатов по размерам, но уменьшается критический размер агрегата  $l_c$ . На участке высоких скоростей сдвига течение становится ньютоновским, если возникает ограничение на размер агрегатов «снизу». Это выражается в прекращении процесса разрушения агрегатов, хотя система остается агрегированной. Не вдаваясь пока в причины таких ограничений, отметим, что существенные участки ньютоновского течения

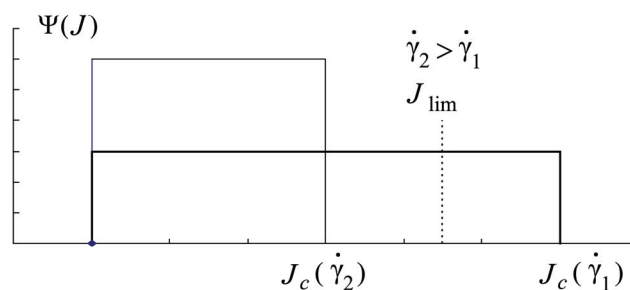


Рис. 5. Диаграмма функции распределения модельных цилиндров по осевому отношению при двух значениях скорости сдвига в условиях равновесного течения (пока критическое осевое отношение не уменьшится до предельного значения  $J_{lim}$ , сохраняется ньютоновское течение)

при низких значениях скорости часто наблюдаются для растворов полимеров [32], а также для электростатически стабилизированных суспензий [12].

Ньютоновское течение агрегированной системы при высоких значениях скорости наблюдается иногда для грубодисперсных суспензий с предельным напряжением сдвига [12]. На участке высоких скоростей сдвига (рис. 3) происходит переход от пластичного течения ( $C, \chi = 0$ ) к ньютоновскому течению агрегированной системы (N2).

Появление «ньютоновского участка» зависит от исходного состояния системы. Если исходные размеры агрегатов меньше критического размера в данном интервале скоростей сдвига, то имеющиеся агрегаты не разрушаются в сдвиговом течении. При достижении более высокой скорости сдвига размеры агрегатов становятся выше критического размера и начинающееся разрушение агрегатов приводит к уменьшению вязкости. Легко предположить, что при уменьшении концентрации дисперсной фазы крупные агрегаты частиц исчезают из распределения, поэтому разрушение агрегатов начинается при более высоких скоростях сдвига и размер ньютоновского участка увеличивается.

В растворах и расплавах полимеров часто наблюдается явление «срыва потока» или «срыва течения», при котором напряжение сдвига  $\tau$  становится постоянным или даже уменьшается, а значение вязкости резко уменьшается с ростом скорости сдвига. Это явление объясняют [5] разрушением адгезионных связей и скольжением материала по стенке, в альтернативном варианте могут разрушаться не адгезионные, а когезионные связи, т.е. разрыв и скольжение могут происходить внутри полимера. На рис. 3 символ  $Sr$  отмечает участок резкого спада вязкости при постоянном или снижающемся значении напряжения сдвига  $\tau$ , причем наименьшее полученное значение вязкости приближается к величине коэффициента вязкости Кэссона  $\eta_c$ , т.е. к значению вязкости системы

с полностью разрушенной структурой. Примеры срыва течения приведены в работах [32, 33].

Аппроксимацию экспериментальных данных на участках ньютоновского, пластичного и псевдопластичного поведения, а также срыва течения необходимо проводить отдельно, не включая в рассмотрение реологические данные на переходных между ними участках.

Наблюдаются другие виды сложного реологического поведения (рис. 6). Однако все имеющиеся детали кривых вязкости также можно объяснить в рамках единого механизма течения, описывающего потери энергии при обтекании отдельных частиц и агрегатов [13], т.е. с помощью обобщенного уравнения течения.

В мицеллярных растворах [34], концентрированных эмульсиях и суспензиях волокон [33] часто наблюдаются два неньютоновских режима сдвигового разжижения: при низких (С1) и при высоких (С2) скоростях сдвига. Обычно режим С1 представляет собой пластичное течение ( $\chi$  равно нулю или очень близко к нулю), режим С2 – псевдопластичное течение ( $\chi > 0$ ). Иногда наблюдается переход от ньютоновского течения неагрегированной системы (N1) к участку сдвигового разжижения (С2). Промежуточные участки увеличения вязкости можно описать как постепенный переход от одного режима течения к другому (С1 + С2 или N2 + С2), т.е. дилатантный режим между двумя режимами сдвигового разжижения не является самостоятельным видом течения.

Такое предположение поддерживается мнением Барнеса [35], что участок увеличения вязкости (дилатантное течение) находится между двумя участками сдвигового разжижения. Барнес считает, что все суспензии твердых частиц демонстрируют сдвиговое затвердевание (дилатансию) на определенном интервале скоростей сдвига, при-

чем это явление обратимо, т.е. повторяется в опытах  $\uparrow$  и  $\downarrow$ .

Часто это явление объясняют переходом от двумерной слоевой упорядоченности в системе к случайной трехмерной упорядоченности частиц [36], т.е. изменением структуры системы, не имеющей агрегатов частиц.

Мы предполагаем, что сдвиговое затвердевание связано с образованием новых агрегатов в результате соударений при высоких скоростях сдвига, причем возникает более значительное сцепление между частицами. Такую новую структуру в мицеллярных растворах иногда называют структурой, индуцированной сдвигом (SIS) [37]. Промежуточный переходный участок на кривой течения представляет собой суперпозицию двух режимов течения, доля агрегатов, «принадлежащих» второму режиму течения, постепенно увеличивается с увеличением скорости сдвига. В книге Виноградова и Малкина [2] сообщается о сходном допущении, принятом при выводе формулы Пауэлла–Эйринга, а именно, полимер состоит из частиц, которые при любых напряжениях ведут себя как ньютоновская жидкость, а также из частиц, обуславливающих неньютоновское поведение системы. В нашем случае «второй сорт» частиц образует агрегаты больших размеров и систему с более высокой вязкостью за счет увеличения прочности контакта частиц при более интенсивных столкновениях.

### Описание экспериментальных кривых течения

#### Режимы ньютоновского течения и псевдопластичного течения

Рассмотрим некоторые текучие системы, в которых при низкой скорости сдвига имеется участок ньютоновского течения с постоянной вязко-

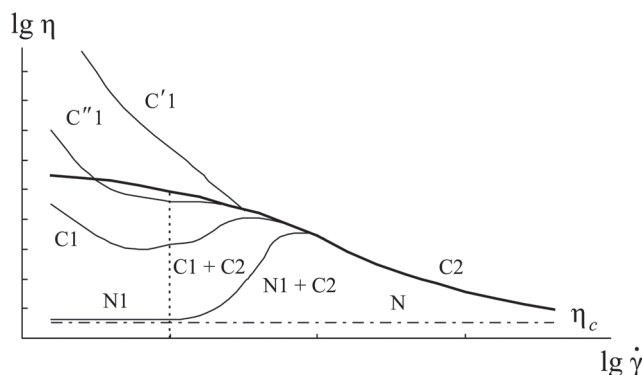


Рис. 6. Виды сложного реологического поведения структурированных жидкостей с двумя режимами (при низких и высоких значениях скорости сдвига) пластичного, псевдопластичного или ньютоновского течения и с промежуточным переходным участком течения

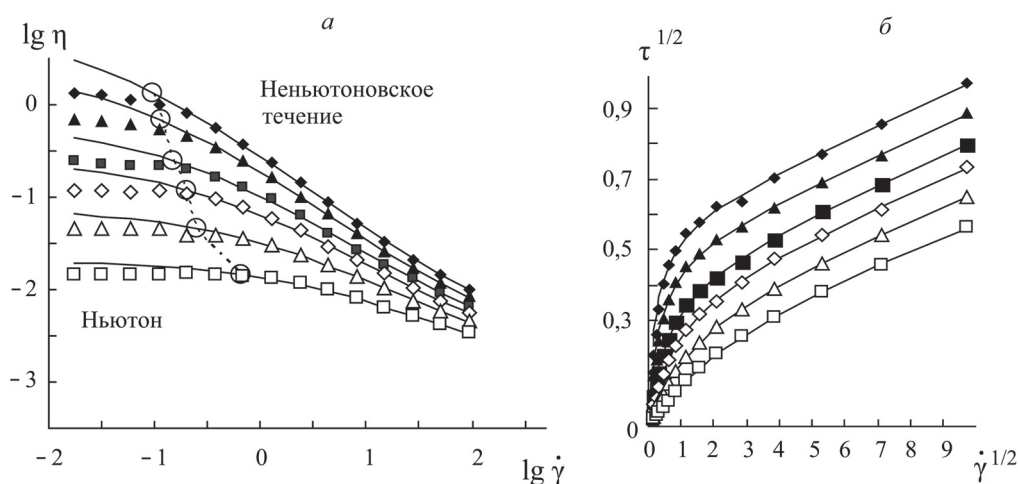


Рис. 7. Кривые вязкости раствора ДНК в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б) для разных значений концентрации биополимера (кружками обозначена точка пересечения «прямой» ньютоновского течения с кривой обобщенного уравнения течения, штриховая линия разделяет участки ньютоновского и неньютоновского течения; пояснения см. в табл. 2)

стью, а при высокой скорости – участок сдвигово-го разжижения (псевдопластичного течения).

Раствор ДНК (DNA in Tris-EDTA) проявляет реологические свойства [38], типичные для растворов полимеров в широком интервале скоростей сдвига (рис. 7, а).

Четко определены участки с постоянным значением вязкости в области низких скоростей сдвига при низкой концентрации биополимера. Эти участки исключены из процедуры аппроксимации обобщенным уравнением течения, выбран интервал скоростей сдвига с заметным снижением вязкости. Расчет проводили методом нелинейной регрессии при

$$СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_p^{1/2})^2,$$

результаты представлены на рис. 7.

За величину «ньютоновской вязкости»  $\eta_N$  принято экспериментальное значение вязкости при наименьшей скорости сдвига, поэтому величина скорости сдвига  $\dot{\gamma}_x$ , при которой «ньютоновская прямая» пересекает кривую ОУТ, немного завышена при высоких концентрациях биополимера. В корневых координатах (рис. 7, б) наблюдается тенденция к переходу к «прямым Кэссона» в пределе высоких скоростей сдвига, что является признаком пригодности ОУТ для анализа экспериментальных данных. Ясно выраженные участки ньютоновского течения при низких скоростях имеются на реограммах многих растворов и расплавов полимеров [2].

Поведение коэффициентов реологического уравнения при повышении концентрации согласуется с выводами обобщенной модели течения [21].

Коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c$  и коэффициент агрегации  $\tau_c$  уменьшаются с уменьшением концентрации в соответствии с уравнениями

$$\eta_c^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} = \eta_0^{1/2} (1 - k\Phi)^{-A}, \quad (15)$$

$$\tau_c^{1/2} = \tau_{0c}^{1/2} \left[ \left( \frac{1}{1 - k_2\Phi} \right)^{A_2} - 1 \right]. \quad (16)$$

Здесь  $\Phi$  – объемная концентрация, пропорциональная массовой концентрации дисперсной фазы. Коэффициенты  $k$  и  $A$  описывают гидродинамическое взаимодействие отдельных частиц в сдвиговом течении, коэффициенты  $k_2$  и  $A_2$  связаны с гидродинамическим взаимодействием агрегатов. При этом коэффициенты  $k$  и  $A$  не обусловлены какой-либо реальной упаковкой частиц в агрегатах.

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

Суспензия монодисперсного латекса в воде [39] также демонстрирует участок ньютоновского течения при низких скоростях сдвига, как показано на рис. 8, а. Точки на кривых отмечают пересечение «ньютоновской прямой» с кривой обобщенного уравнения течения.

Два участка течения обычно наблюдаются в расплавах полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. Типичное «ньютоновское плато» на кривой вязкости полимерного расплава

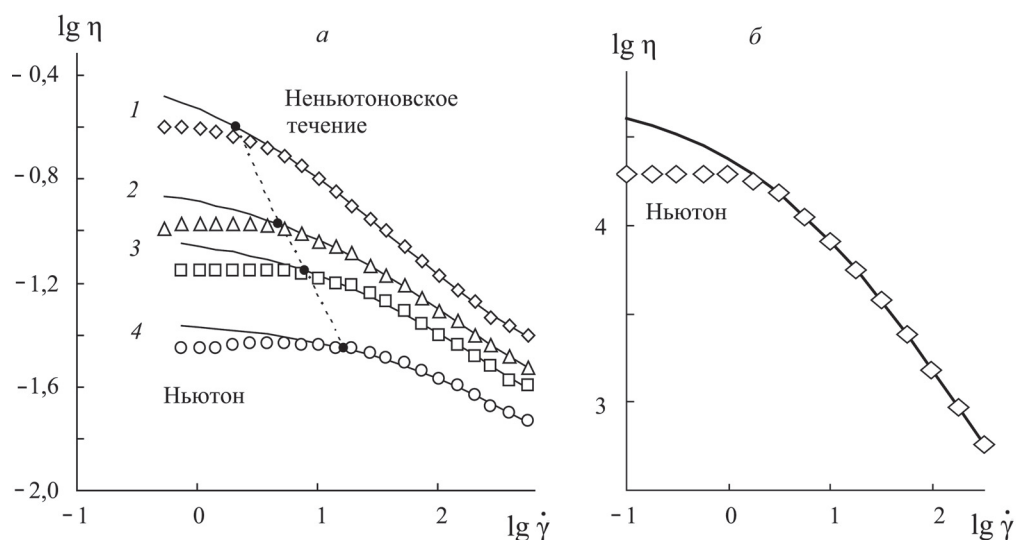


Рис. 8. Кривые вязкости водной суспензии монодисперсного латекса с размером частиц 250 нм в двойных логарифмических координатах [39] при концентрации, об. %: 1 – 0,45; 2 – 0,44; 3 – 0,43; 4 – 0,41 (а) и кривая вязкости расплава полистирола [40] с узким молекулярно-массовым распределением (б). Сплошные линии построены с помощью ОУТ; штриховая линия разделяет участки ньютоновского и неньютоновского течения

[40] показано на рис. 8, б. Коэффициенты обобщенного уравнения течения следующие:

$$\begin{aligned}\tau_c^{1/2} &= 451,2 \text{ Па}^{1/2}, \\ \eta_c^{1/2} &= 1,02 \text{ Па} \cdot \text{с}^{1/2}, \\ \chi &= 1,93c^{-1/2}.\end{aligned}$$

#### **Переходный дилатантный участок между режимами течения**

Переход от одного режима вязкопластичного течения к другому через дилатантный участок показан на рис. 9, 10. Экспериментальные данные взяты из работы [41]. Аналогичные результаты получены при анализе кривых течения [42].

Режимы течения при низкой и высокой скорости сдвига хорошо описываются ОУТ, за исключением случая, где наблюдается срыв течения (снижение напряжения сдвига с уменьшением скорости сдвига). Важно отметить, что значения коэффициентов реологического уравнения изменяются одинаково при переходе от режима течения при низкой скорости к режиму течения при высокой скорости сдвига: коэффициент агрегации  $\tau_c^{1/2}$  увеличивается, коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c^{1/2}$  также увеличивается, коэффициент  $\chi$  практически не изменяется или увеличивается.

В представлениях обобщенной модели течения [21] это означает, что увеличиваются как средние размеры агрегатов, так и размеры первичных частиц. Причиной этого эффекта может быть увеличение силы сцепления при соударениях частиц в районе высоких скоростей сдвига. Вероятно, уве-

личение коэффициента  $\eta_c^{1/2}$  связано с образованием устойчивых дублетов частиц, которые играют роль «новых» первичных частиц при последующем формировании агрегатов. Вязкость суспензии, состоящей из прочных дублетов, много выше вязкости суспензии отдельных частиц при той же концентрации.

На рис. 11 показан участок вязкопластичного течения (II), перед которым наблюдается участок неравновесного течения (I) и который завершается резким подъемом вязкости на дилатантном участке (III). Возможно, что при дальнейшем увеличении скорости появится новый участок вязкопластичного течения.

Переход от ньютоновского режима к вязкопластичному показан на рис. 12, а. Здесь также имеется резкое превышение предельной вязкости  $\eta_c$  над величиной ньютоновской вязкости  $\eta_N$ , что указывает на образование устойчивых дублетов при интервале высоких значений скорости сдвига.

Переход от возможного режима ньютоновского течения структурированной системы к псевдопластичному течению через небольшой дилатантный участок показан на рис. 12, б.

Первоначальный дилатантный участок иногда наблюдается при течении дисперсных систем. В качестве примера (рис. 13) приведем кривые течения водной суспензии сополимера винилового эфира и акрилата, полученной путем эмульсионной полимеризации [44]. Полное содержание твердого сополимера в воде составляет 44%, средний размер частиц равен 0,08 мкм. В качестве напол-

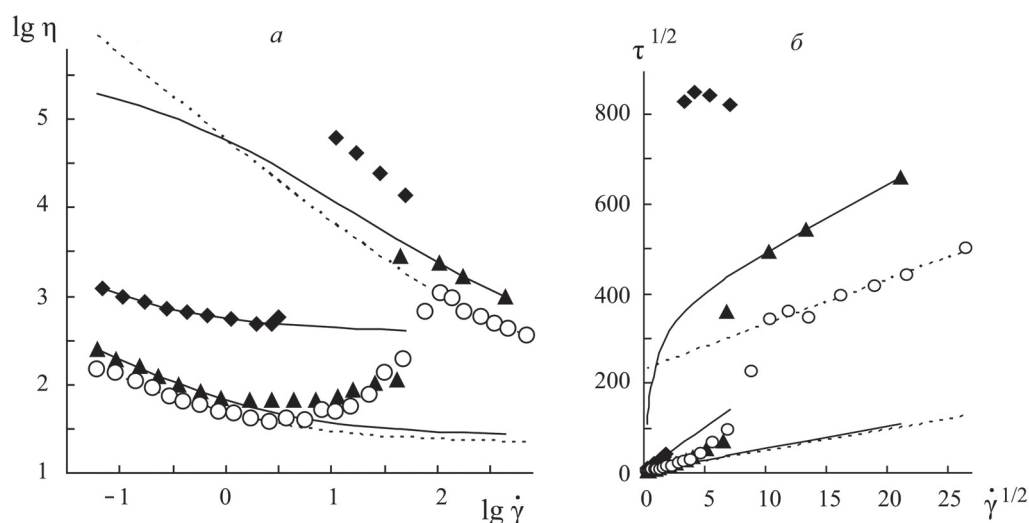


Рис. 9. Реологическое поведение суспензии поливинилхлорида (ПВХ) в пластификаторе ди-2-этилгексил-*о*-фталат (DOP) вязкостью 0,054 Па·с: полидисперсная суспензия сферических частиц радиусом 0,7 мкм с объемной концентрацией 0,57 [41] отмечена кружками; монодисперсная суспензия частиц радиусом 0,625 мкм с концентрацией 0,53 – треугольником, с концентрацией 0,57 – ромбом [36]

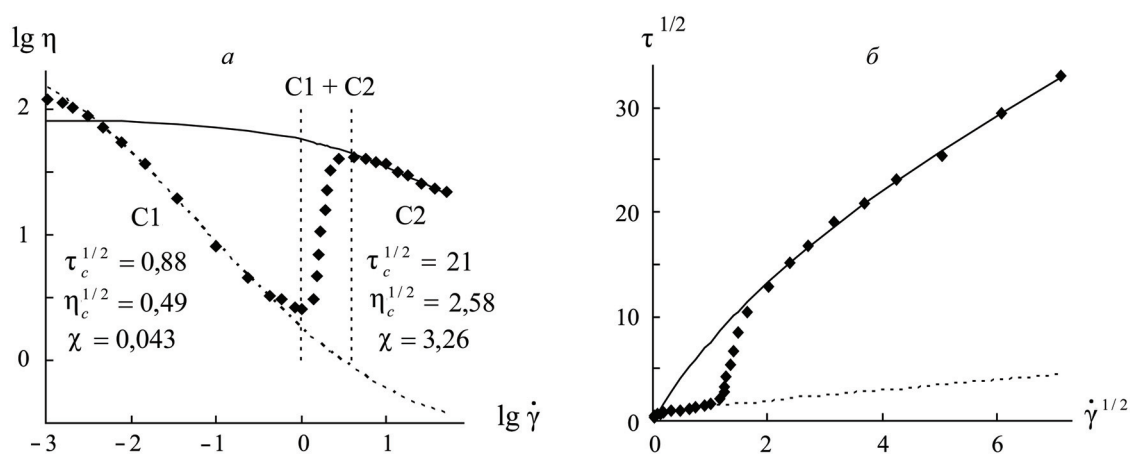


Рис. 10. Реологическое поведение суспензии полиметилметакрилата (PMMA) в полиэтиленгликоле (PEG-200). Расчетные кривые построены по ОУТ (отдельно для низких и для высоких значений скорости сдвига). Вертикальные линии разделяют участки течения: два режима псевдопластичного течения и переходный дилатантный участок (данные из работы [42], значения коэффициентов представлены в системе СИ)

нителя добавляли порошок оксида титана с радиусом частиц 0,34 мкм. До начала измерений система подвергалась предварительному сдвигу. На рис. 13, *а* показаны кривые вязкости, полученные при увеличении скорости сдвига ( $\uparrow$ ) и при уменьшении скорости сдвига ( $\downarrow$ ). Кривые практически совпадают на участке псевдопластичного течения, что свидетельствует о быстром установлении равновесного состояния течения. Некоторое занижение экспериментальных точек на дилатантном участке может быть связано с запаздыванием в процессе восстановления агрегатов при заданном времени измерения. Тем не менее дилатантный участок является вполне реальным и, по нашему мнению, представляет собой переход от ньюто-

новского режима течения при очень низкой скорости сдвига к псевдопластичному течению в районе высоких скоростей.

В водных растворах гидрофобизированных полимеров [43] наблюдаются переходы от режима ньютоновского течения к режиму вязкопластичного течения при низкой концентрации и такие же переходы через промежуточный дилатантный участок при более высокой концентрации полимера (рис. 14). Величина ньютоновской вязкости велика, что указывает на агрегированное состояние системы при низких скоростях сдвига.

Переход от одного неньютоновского режима течения к другому может быть выражен недостаточно четко. Например, в 40%-й водной суспензии



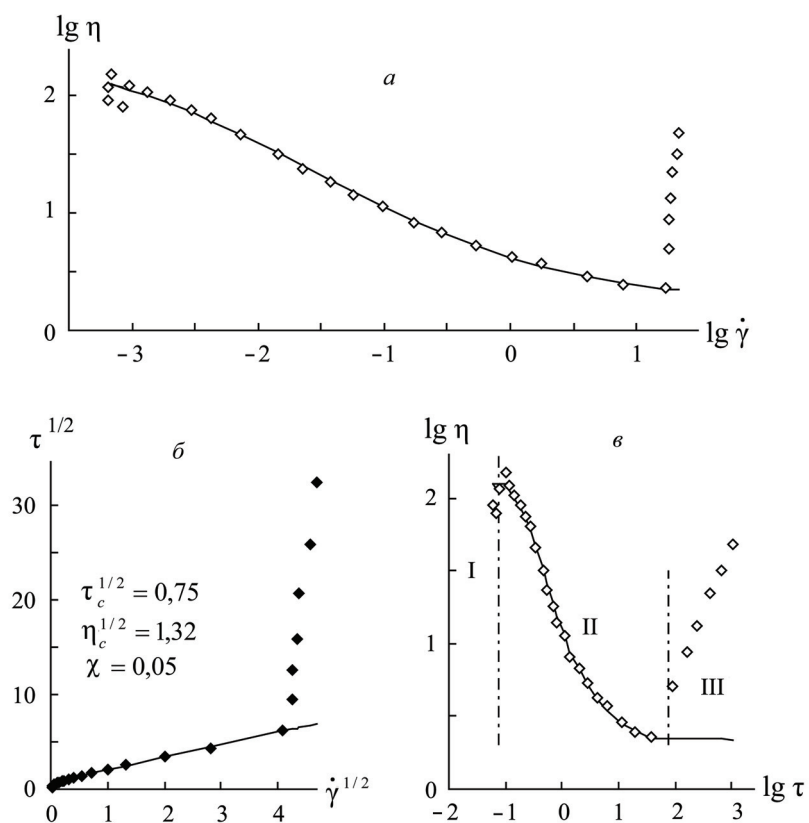


Рис. 11. Реологическое поведение коммерческой суспензии кварца (450 нм) в полиэтиленгликоле (PEG-200) в двойных логарифмических координатах (а) и (в), кривые течения в корневых координатах (б). Экспериментальные данные из работы [42]. Отмечены границы интервалов аппроксимации. Значения коэффициентов приведены в системе СИ. Участок I – неравновесное течение, II – псевдопластичное течение, III – переходный дилатантный участок

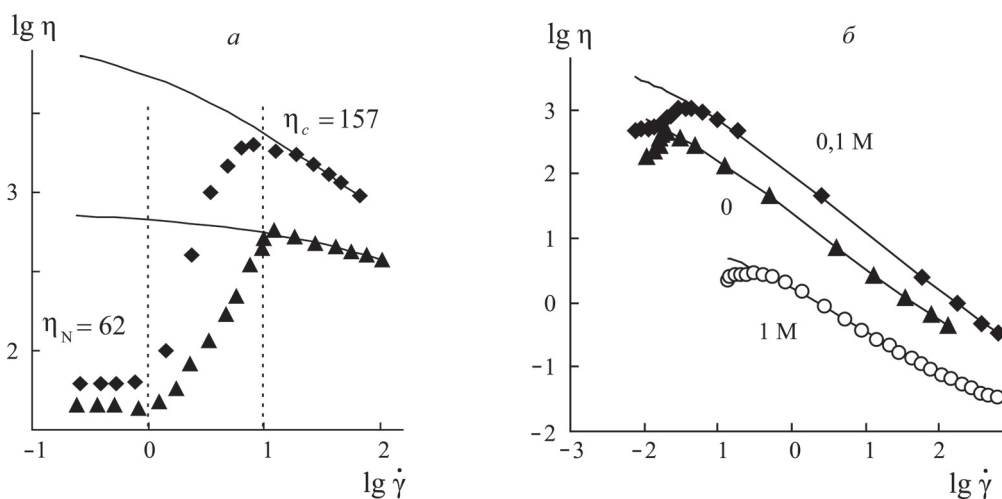


Рис. 12. Переход от режима ньютоновского течения к режиму псевдопластичного течения через дилатантный участок: а – суспензия стеклянных сфер радиусом 1,2 мкм в смеси глицерин:вода (86,1:13,9 по массе) при концентрации 0,57 об.% (ромбы) и 0,55 об.% (треугольники) – данные из [41]. Вертикальные линии разделяют участки течения: указаны значения коэффициентов вязкости (Па·с) для суспензии с концентрацией 0,57 об.%; б – 2 мас.% водного раствора гидрофобизированной полиакриловой кислоты (НМРАА3%250кС18) при рН 7 [43] при различной концентрации NaCl, указанной на рисунке

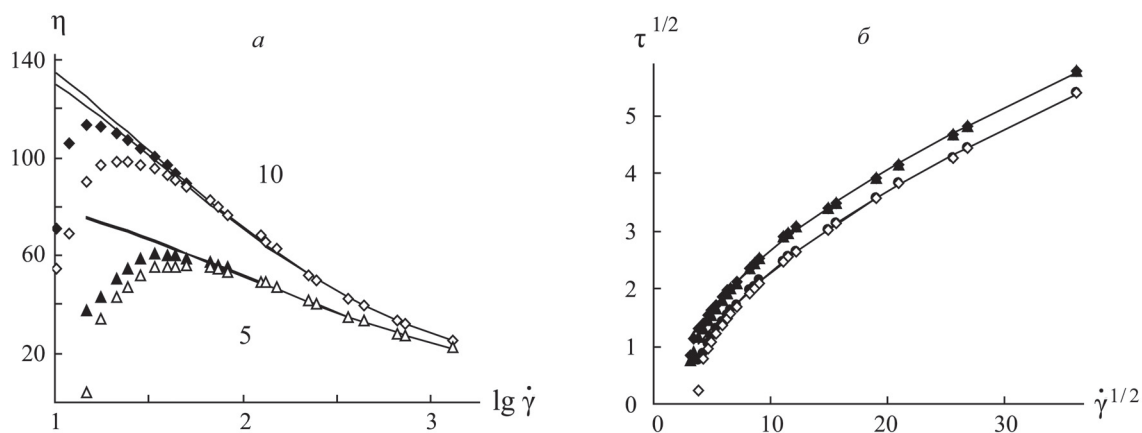


Рис. 13. Кривые вязкости водной суспензии сополимера винилового эфира и акрилата при разном содержании оксида титана (5 и 10 частей оксида на 100 частей твердого сополимера) в полулогарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Зачерненные символы соответствуют увеличению скорости сдвига (пояснения см. в тексте на стр. 71)

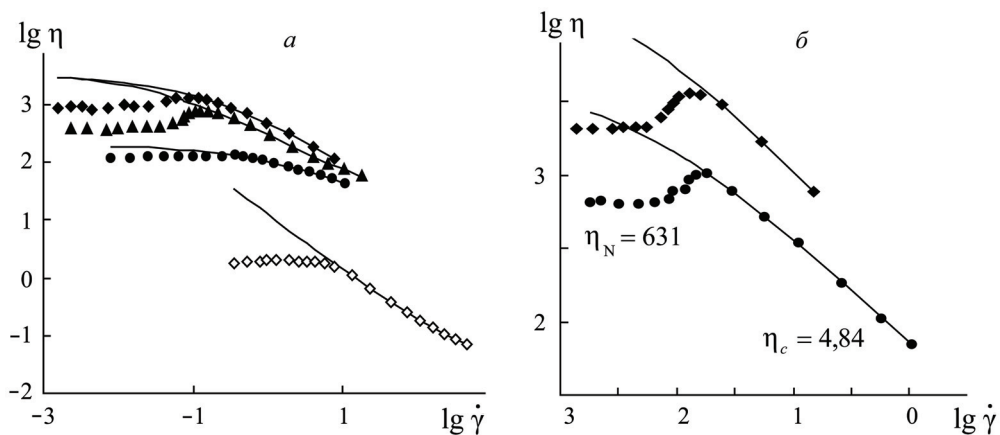


Рис. 14. Переход от режима ньютоновского течения к режиму вязкопластичного течения: а – смешанные водные растворы гидрофобизированных полимеров  $\alpha$ -CDPAA и HMPAA3%250kC18 при молярном отношении 1:1 в 0,1 М водном растворе NaCl при pH 7. Полные полимерные концентрации указаны у кривых; б – 2%-й раствор HMPAA3%250kC18 без добавления (точки) и при добавлении додецилсульфата натрия (ромбы). Экспериментальные данные из [43]. Указаны коэффициенты вязкости для нижней кривой (Па·с)

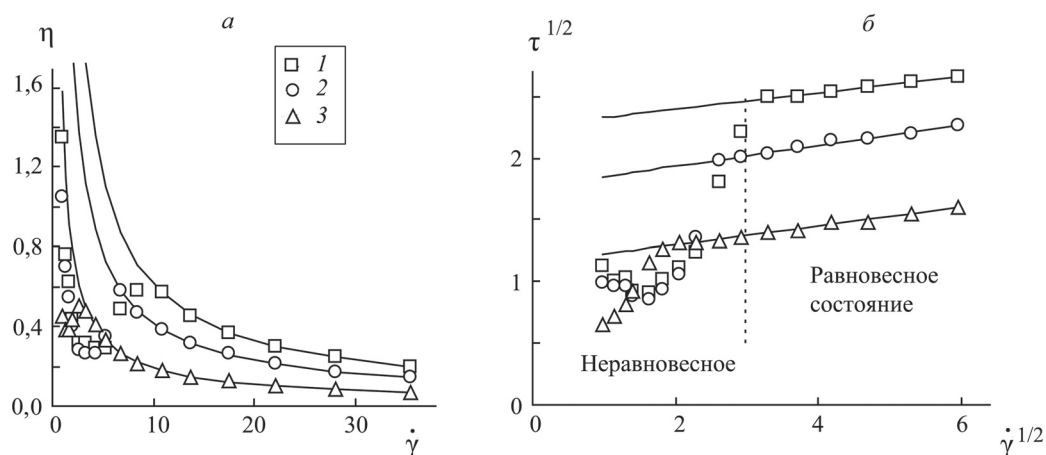


Рис. 15. Реологическое поведение 40%-й водной суспензии циркония с разным содержанием (ppm) дисперганта Dolapix (1 – 0; 2 – 2,5; 3 – 5): кривые вязкости в обычных координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Хорошо видны «прямые Кэссона» при высоких значениях скорости сдвига. Экспериментальные данные из [45]

циркония вязкость достигает 1,4 Па·с, что объясняется агрегацией частиц циркония [45]. При увеличении скорости сдвига вязкость резко снижается, затем увеличивается и снова снижается.

Характер течения в районе низких скоростей трудно установить, но на участке установившегося течения развивается режим пластичного течения ( $\chi = 0$ ). Оригинальные данные [45] показаны на рис. 15, а. Результаты получены при добавлении дисперганта Dolarix, который существенно снижает вязкость суспензии, приводя к режиму ньютоновского течения при снижении концентрации до 12,5 ppm. Промежуточные дилатантные участки часто встречаются в реологии мицеллярных растворов, примеры перехода от ньютоновского к вязкопластичному поведению представлены на рис. 16.

Рассмотрим подробнее системы, где формируются нитевидные или червеобразные мицеллы. Молекулы ПАВ Gemini Surfactant 12-2-12 ( $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^+Br^-$ ) состоят из двух амфифильных частей с этиленовой перемычкой – спейсером  $(CH_2)_2$  между двумя ионами азота (т.е. между двумя полярными группами). Концентрация ПАВ в воде (или дейтерии) достаточно мала (от 0,1 до 1,8%), что позволило отнести систему к разбавленным растворам, концентрация которых ниже концентрации перекрывания мицелл [46]. Особенности реологического поведения, представленного на рис. 16, а, объясняют обычно возникновением структуры, индуцированной сдвигом (SIS). Ниже  $\dot{\gamma}_s$  вязкость мала и практически не изменяется со скоростью, состояние равновесия достигается быстро (менее 15 с) и предполагается, что червеобразные мицеллы расположены хаотично. Выше  $\dot{\gamma}_s$  на дилатантном участке вязкость достигает

равновесной величины за значительный промежуток времени ( $t_{eq}$ ), превышающий несколько сотен секунд. Но с дальнейшим увеличением скорости на участке сдвигового разжижения время  $t_{eq}$  снова уменьшается, достигая в пределе высоких скоростей значений, типичных для «ньютоновского плато». При низких скоростях образец оптически изотропен, при высоких скоростях индуцированное двулучепреломление образца свидетельствует об ориентации мицелл вдоль направления потока. Через 1 с после остановки течения двулучепреломление исчезает. В полуразбавленных системах наблюдаются переплетения червеобразных мицелл в состоянии покоя.

Обобщенное уравнение течения хорошо описывает экспериментальные данные на участке высоких скоростей сдвига:

$$\tau_c^{1/2} = 3,18;$$

$$\eta_c^{1/2} = 0,107;$$

$$\chi = 1,12.$$

Вязкость мицеллярного раствора в районе «ньютоновского плато» составляет  $\eta_N(0) = 0,015$  Па·с. После достижения критической скорости  $\dot{\gamma}_s$  она быстро достигает максимального значения 0,1 Па·с, а затем по мере увеличения скорости спадает до значений, близких к «ньютоновской» вязкости ( $\eta_c = 0,0115$  Па·с). Вплоть до значения скорости  $\dot{\gamma}_s$  образец изотропен, т.е. нитевидные мицеллы ориентированы случайным образом. При значении скорости, превышающем  $\dot{\gamma}_s$ , вероятно, происходит значительное сцепление мицелл в агрегаты, возникает ориентация агрегатов в сдвиговом течении, что приводит к наблюдаемой анизотропии образца.

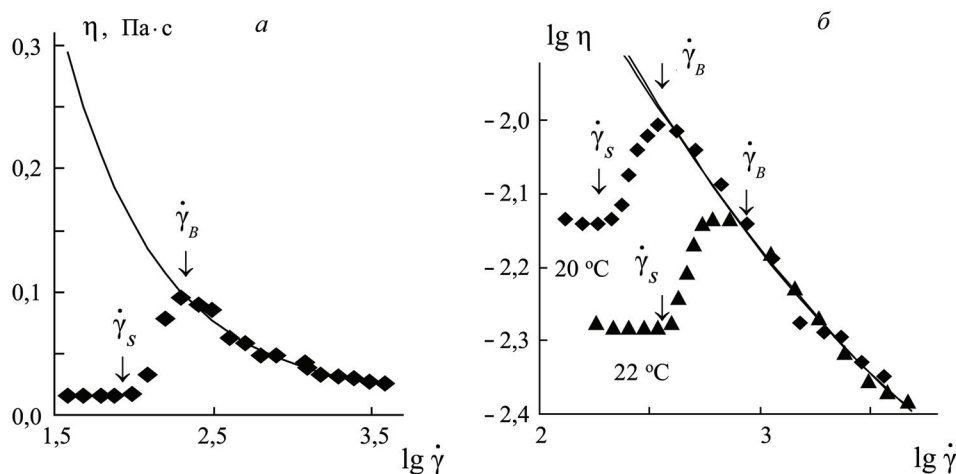


Рис. 16. Реологическое поведение мицеллярных растворов с длинными цилиндрическими (червеобразными) мицеллами: а – 1%-й раствор ПАВ 12-2-12 в тяжелой воде ( $D_2O$ ); б – водный раствор цетилтриметиламмоний бромида с добавкой тозилата натрия

Можно допустить, что когда вязкость достигает максимальной величины, то большая часть мицелл уже объединена в агрегаты. Вероятно, формирование агрегатов происходит, когда относительная скорость некоторых мицелл становится достаточной для преодоления потенциального барьера между молекулами ПАВ на поверхности мицелл. Дальнейшее увеличение скорости позволяет гидродинамическим растягивающим силам разрывать агрегаты, что запускает механизм течения, описанный ранее для структурированных систем.

Известно, что классические катионные ПАВ, такие как цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ), образуют сферические мицеллы в водных растворах при  $C_{ккм}$ . При дальнейшем увеличении концентрации формируются удлиненные (цилиндрические) мицеллы, при концентрации около 0,7 молей возникает нематическая, затем гексагональная жидкокристаллическая фаза. Добавление органических соПАВ (например, салицилата натрия NaSal) способствует росту цилиндрических мицелл. В системах нитевидных мицелл часто наблюдается ньютоновское течение при низкой скорости сдвига, сдвиговое затвердевание на участке средних скоростей и сдвиговое разжижение на участке высоких скоростей сдвига. Эти режимы течения обычно связывают с формированием структуры, индуцированной сдвигом (SIS).

На рис. 16, б представлены типичные кривые вязкости для цетилтриметиламмонийбромида (СТАВ) в присутствии тозилата натрия (NaTOS) при двух значениях температуры [47]. С повышением температуры участки ньютоновского течения

распространяются на более высокие скорости ( $\dot{\gamma}_s$  увеличивается), на участке сдвигового разжижения экспериментальные точки, относящиеся к разным значениям температуры, практически совпадают. Каждая точка была получена в ходе измерения скорости  $\dot{\gamma}_s$  при заданном напряжении сдвига  $\tau$  и соответствовала равновесному состоянию течения ( $\dot{\gamma}_s = \text{const}$ ).

Ниже  $\dot{\gamma}_s$  имеется устойчивый район ньютоновского течения, выше  $\dot{\gamma}_s$  начинается участок сдвигового затвердевания, начиная с  $\dot{\gamma}_B$  вязкость уменьшается почти линейно (в двойных логарифмических координатах). Измерения были выполнены не менее двадцати раз и показали хорошую воспроизводимость результатов на всех трех участках кривой вязкости. В опытах 1↑, 2↓, 3↑ экспериментальные точки практически совпадают на участке сдвигового разжижения и близки друг к другу на участках сдвигового затвердевания и «ньютоновского плато».

#### Переходный ньютоновский участок между режимами течения

Впервые схема с двумя участками сдвигового разжижения и участком ньютоновского течения между ними была использована при анализе лиотропных жидких кристаллов [48]. Однако именно для этих систем промежуточный участок ньютоновского течения был чрезвычайно мал или вовсе отсутствовал [49].

В работе [50] представлены реологические данные (рис. 17, а) для гидрофобно модифицированных щелочнорастворимых полимеров (HASE-полимеры), в которых отчетливо наблюдается по-

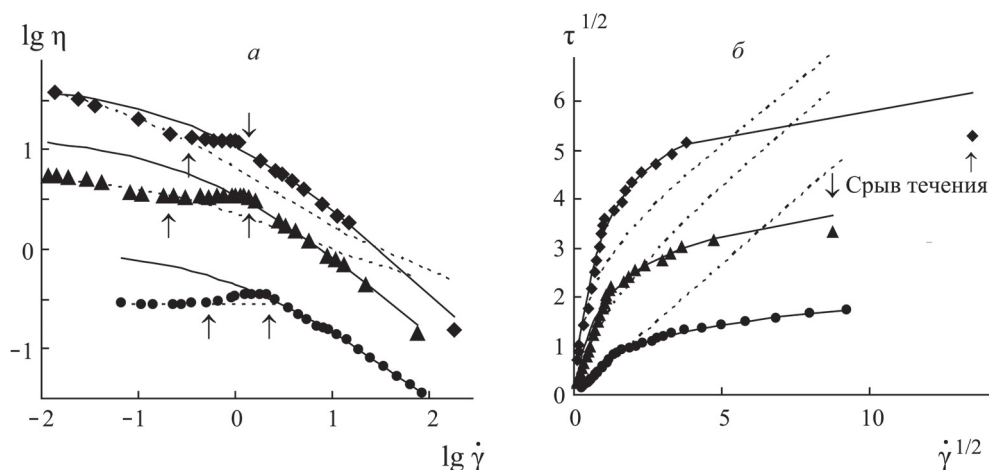


Рис. 17. Кривые вязкости водного раствора HASE-полимера в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б) для разных концентраций полимера: 0,8 г/дл (ромб), 0,6 г/дл (треугольник), 0,4 г/дл (точка). Данные из работы [50]. Стрелки отмечают границы интервалов скоростей сдвига, где проводилась аппроксимация. Отмечены значения напряжения сдвига, где происходит срыв течения

добное «ньютоновское плато» между двумя режимами течения.

Авторы статьи [50] рассмотрели топологию сетки, образованной макромолекулами. Такая сетка является динамическим образованием, т.е. контакты между макромолекулами непрерывно возникают и разрываются в результате теплового движения и сдвигового течения. Для полимера HASE типичны два вида контактов: топологические зацепления сегментов макромолекул и ассоциация гидрофобных групп, фиксированных на боковых участках макромолекул. Предполагается, что при низкой скорости имеются контакты в виде ассоциатов гидрофобных групп и в виде зацеплений как внутри макромолекулы, так и между соседними макромолекулами. При повышении скорости сдвига число зацеплений уменьшается, но сохраняются ассоциаты между соседними макромолекулами. Дальнейшее увеличение скорости приводит к расщеплению ассоциатов и значительному снижению вязкости. Эти соображения качественно объясняют наличие трех участков на кривой вязкости (рис. 17, а). При этом сила сцепления между гидрофобными группами должна быть больше, чем между сегментами соседних макромолекул при зацеплении. В рамках обобщенной модели течения [21] коэффициент агрегации  $\tau_c$  прямо пропорционален силе сцепления между частицами или макромолекулами, коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c$  обусловлен обтеканием отдельных частиц в системе, где агрегаты полностью разрушены и существуют только «первичные» частицы. Ясно, что существование двух видов контактов приводит к двум

силам сцепления. Зацепления разрываются раньше, чем ассоциаты гидрофобных групп, поэтому коэффициент  $\tau_c$  имеет сравнительно низкое значение при низких скоростях. «Первичные» частицы представлены как отдельными макромолекулами, так и анизометричными группами макромолекул, прочно связанных ассоциатами. Поэтому коэффициент  $\eta_c$  сравнительно высок.

При высоких скоростях сдвига гидродинамические разрывающие силы достаточно велики, поэтому происходит разрушение агрегатов вплоть до отдельных частиц (в данном случае макромолекул). «Первичные» частицы представлены только отдельными макромолекулами и коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c$  уменьшается. Разрыв ассоциатов происходит при большой силе сцепления, что соответствует большему значению коэффициента агрегации  $\tau_c$ .

На малом переходном участке скоростей сдвига слабые связи между частицами уже разрушены, а прочные связи еще существуют. Поэтому размеры агрегатов практически не изменяются, что приводит к течению, сходному с ньютоновским. В целом, изменение режима течения связано с изменениями контактов между частицами или макромолекулами. Изменения коэффициентов обобщенного уравнения течения, согласующиеся с приведенными рассуждениями, показаны в табл. 3.

Вероятно, размер переходного ньютоновского участка зависит от соотношения числа сильных и слабых связей между частицами. При большом числе гидрофобных групп, приходящихся

Таблица 2

**Коэффициенты обобщенного уравнения течения для раствора ДНК при разных концентрациях, значения предельной нулевой вязкости и ньютоновской вязкости при низких значениях скорости сдвига, значения скорости сдвига, при которой «ньютоновская прямая» пересекается с кривой обобщенного уравнения течения**

$C$ , г/л	0,72	0,6	0,5	0,39	0,28	0,21
$\tau_c^{1/2}$ , Па <sup>1/2</sup>	0,579	0,508	0,440	0,393	0,367	0,333
$\eta_c^{1/2}$ , (Па·с) <sup>1/2</sup>	0,0411	0,040	0,0391	0,0377	0,0342	0,0315
$\chi$ , с <sup>-1/2</sup>	0,212	0,316	0,583	0,837	1,589	2,955
$\eta_N^{1/2}$ , (Па·с) <sup>1/2</sup>	1,15	0,817	0,493	0,343	0,213	0,120
$\eta^{1/2}(0)$	2,77	1,64	0,793	0,507	0,274	0,144
$\dot{\gamma}_x^{1/2}$ , с <sup>-1/2</sup>	0,309	0,337	0,385	0,451	0,502	0,811
Символ, обозначающий точки	ромб	треугольник	квадрат	открытый ромб	открытый треугольник	открытый квадрат



Т а б л и ц а 3

**Коэффициенты реологического уравнения для водного раствора HASE-полимера**

Кривая	Ромб		Треугольник		Точка	
Концентрация	0,8 г/дл		0,6 г/дл		0,4 г/дл	
$\tau_c^{1/2}$ , Па <sup>1/2</sup>	2,9	6,2*	2,2	3,4*	0	1,7*
$\eta_c^{1/2}$ , (Па·с) <sup>1/2</sup>	0,49	0,025*	0,49	0,062*	0,53	0,036*
$\chi$ , с <sup>-1/2</sup>	0,40	0,91*	1,1	0,91*	0	1,64*

П р и м е ч а н и е. Звездочками (\*) отмечены значения, полученные при аппроксимации в интервале высоких скоростей сдвига.

на макромолекулу, «ньютоновское плато» может превратиться в перегиб. Действительно, в другой работе [51] тех же авторов исследовались аналогичные HASE-полимеры с большим числом гидрофобных групп. На кривых вязкости в двойных логарифмических координатах (рис. 18) наблюдается перегиб, который является естественной границей между двумя режимами неньютоновского течения в районах низких и высоких скоростей сдвига.

Важно отметить, что в этих системах коэффициенты в обобщенном уравнении течения изменяются следующим образом при переходе от режима низких скоростей к режиму высоких скоростей сдвига: коэффициент агрегации  $\tau_c^{1/2}$  увеличивается незначительно, коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c^{1/2}$  существенно уменьшается, коэффициент  $\chi$  увеличивается. В представлениях обобщенной модели течения [21] это означает, что немного увеличиваются средние размеры агрегатов, а

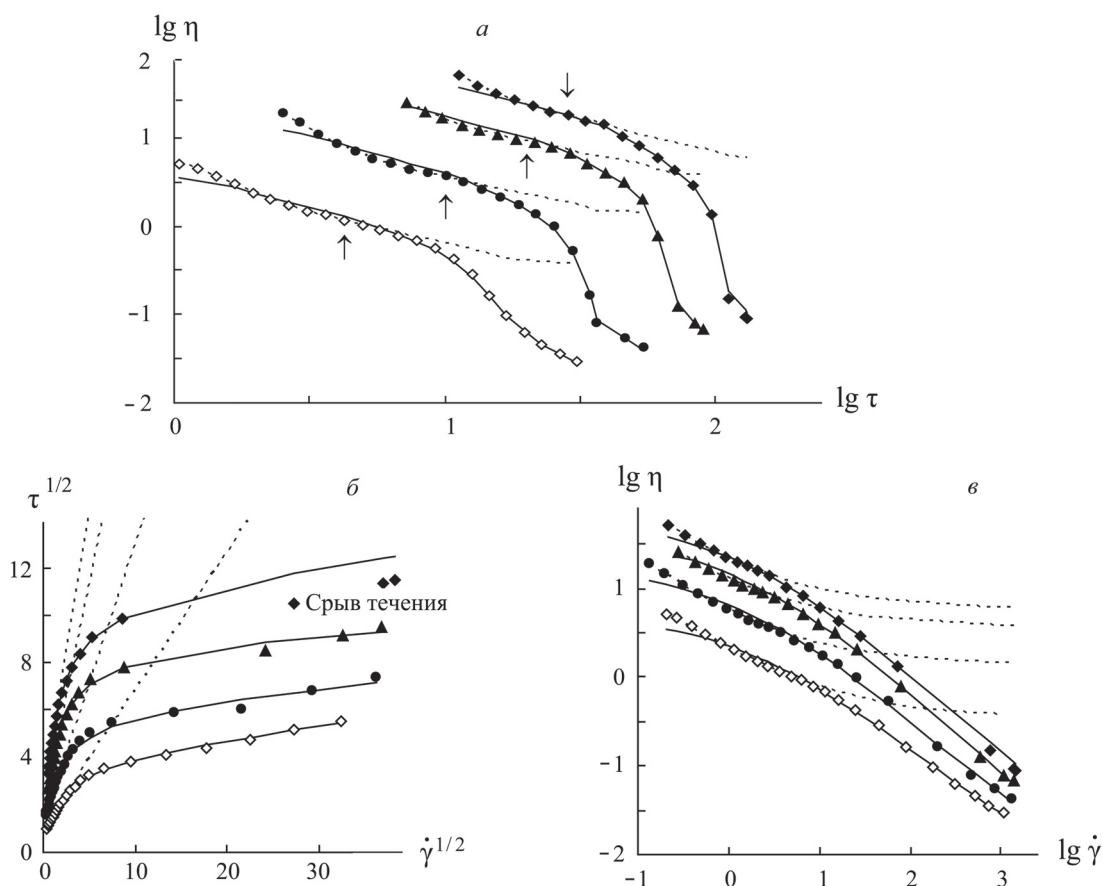


Рис. 18. Кривые вязкости водного раствора C20 HASE-полимера в двойных логарифмических координатах (а) и (с), кривые течения в корневых координатах (б) для разных концентраций полимера, г/дл: 14 (ромб), 12 (треугольник), 10 (точка), 8 (открытый ромб). Данные из работы [51]. Стрелки отмечают границу интервалов аппроксимации (точку перегиба). Значения коэффициентов ОУТ в табл. 4

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты реологического уравнения для водного раствора С20 HASE-полимера

Кривая	Ромб		Треугольник		Точка		Открытый треугольник	
Концентрация	14 г/дл		12 г/дл		10 г/дл		8 г/дл	
$\tau_c^{1/2}$ , Па <sup>1/2</sup>	2,2	10,9*	1,7	8,8*	1,2	5,8*	1,0	3,8*
$\eta_c^{1/2}$ , (Па·с) <sup>1/2</sup>	2,4	0,051*	1,9	0,022*	1,2	0,043*	0,58	0,055*
$\chi$ , с <sup>-1/2</sup>	0,02	1,3*	0	1,3*	0,02	1,3*	0,14	1,7

П р и м е ч а н и е. Звездочками (\*) отмечены значения, полученные при аппроксимации в интервале высоких скоростей сдвига.

размеры первичных частиц уменьшаются. Причиной этого эффекта может быть разрушение имеющих при низких скоростях устойчивых дублетов частиц (или устойчивых связей между макромолекулами) при переходе в район высоких скоростей сдвига.

#### Два режима вязкопластичного течения

Более труден для анализа случай неньютоновского течения, где на кривой вязкости имеются два режима вязкопластичного течения без ярко выраженного переходного участка или перегиба кривой. Такие системы встречаются среди суспензий волокон и эмульсий, а также в лиотропных полимерных жидких кристаллах [52–54].

Во всех указанных примерах на участке низких скоростей сдвига наблюдается «прямая Кэссона», т.е. имеется тенденция к образованию сплошной сетки частиц при  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ . Причины изменения режима течения связаны, вероятно, с изменением состояния контактов между частицами.

#### Срыв течения

Явление срыва течения (или срыва потока) хорошо определяется в координатных осях  $\log \tau - \log \dot{\gamma}$  или  $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ , где легко выделить участок резкого снижения или постоянства величины сдвигового напряжения  $\tau$ . Оно типично для реологического поведения растворов и расплавов полимеров, при этом часто присутствует режим ньютоновского течения на участке низких скоростей сдвига (рис. 19–23).

#### Связь обобщенного уравнения течения с известными реологическими уравнениями

Мы показали, что ОУТ хорошо описывает экспериментальные данные при правильном выборе интервала аппроксимации экспериментальных данных. Возникает естественный вопрос: почему для аппроксимации многих кривых течения успешно используются другие, уже существующие реологические уравнения? Можно предположить, что известные реологические уравнения

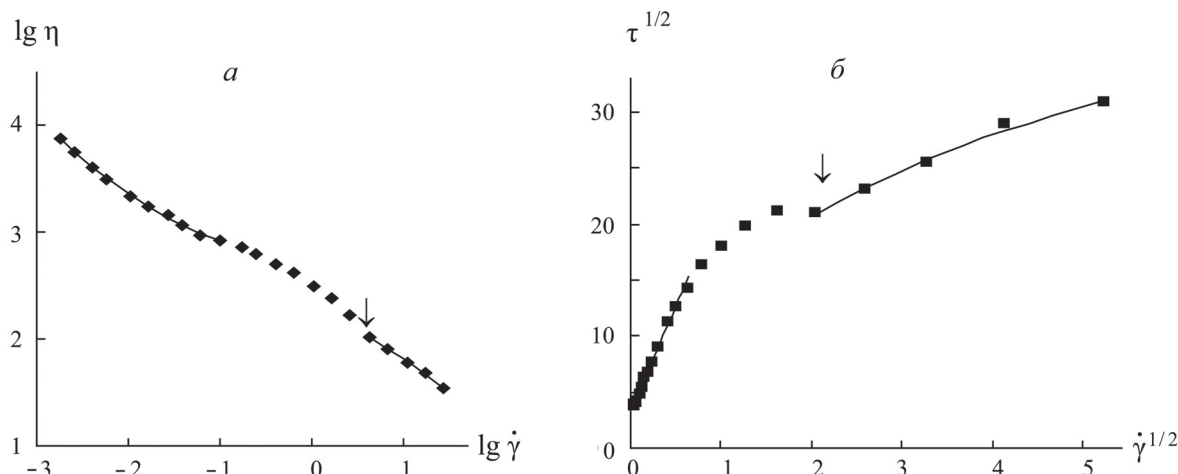


Рис. 19. Реологические характеристики водного раствора гидроксипропилцеллюлозы (лиотропный жидкий кристалл холестерического типа) 50 мас. %: кривая вязкости в двойных логарифмических координатах (а) и кривая течения в корневых координатах (б). Данные из работы [52]. Стрелка отмечает «особую» точку, повторяющуюся во всех опытах

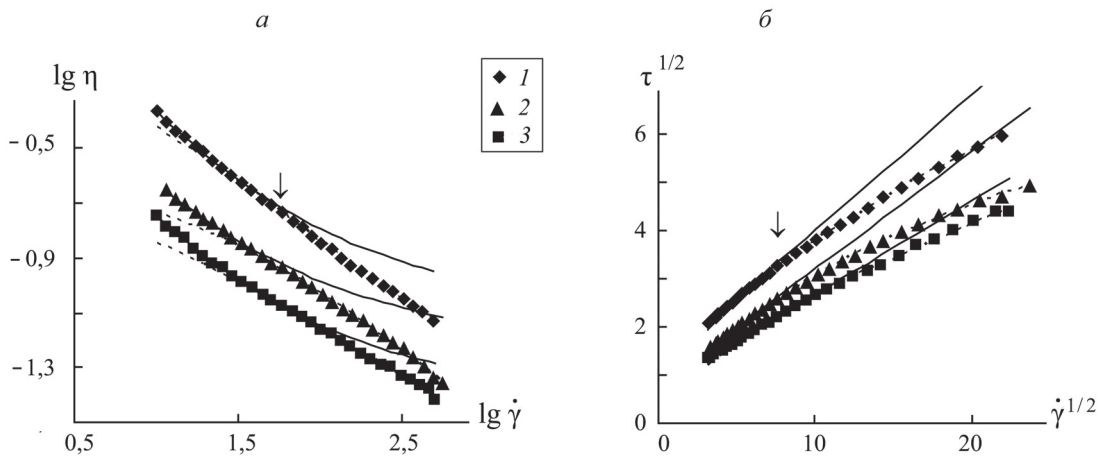


Рис. 20. Реологические характеристики эмульсии масла в воде в присутствии полисахарида *EPS*, мас. %: 1 – 1,4; 2 – 1,1; 3 – 0,8. Кривые вязкости в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Объемная концентрация масла равна 0,4. Аппроксимация проводилась отдельно на участке низких скоростей сдвига (сплошная линия – «прямая Кэссона») и на участке высоких скоростей сдвига (пунктирная линия). Данные из работы [53]

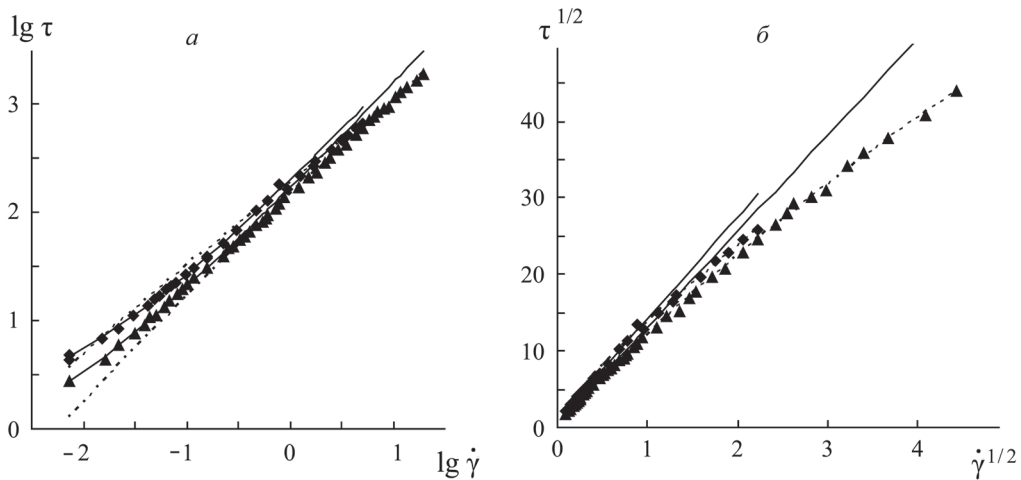


Рис. 21. Реологические характеристики суспензии виниловых волокон размером 1280×11,3 мкм в силиконовом масле при концентрации 0,0039 (треугольники) и 0,0077 (ромбы): кривые течения в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Аппроксимация проводилась отдельно на участке низких скоростей сдвига (сплошная линия – «прямая Кэссона») и на участке высоких скоростей сдвига (пунктирная линия). Данные из работы [54]

применяются в отдельных случаях, поскольку эти уравнения представляют собой некоторое видоизменение (приближенный вариант) обобщенного уравнения течения. Запишем ОУТ в виде

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2}$$

Отбрасывая степень (1/2) получим уравнение Вильямсона–Джиллеспи

$$\eta \approx \tau_c / (\dot{\gamma} + \chi) + \eta_c,$$

которое практически не применяется из-за плохого соответствия эксперименту.

Для улучшения аппроксимации вводят подгоночный коэффициент – показатель степени *n*, что позволяет получить уравнение Кросса

$$\eta \approx \tau_c / (\dot{\gamma}^n + \chi) + \eta_c,$$

которое широко используется для описания псевдопластичного течения. В тех случаях, когда аппроксимация недостаточно хороша, вводят еще один подгоночный показатель степени *m*, получая эмпирическое уравнение Карро–Яшида

$$\eta \approx \tau_c / (\dot{\gamma}^n + \chi)^m + \eta_c,$$

успешно применяемое для описания растворов и расплавов полимеров.

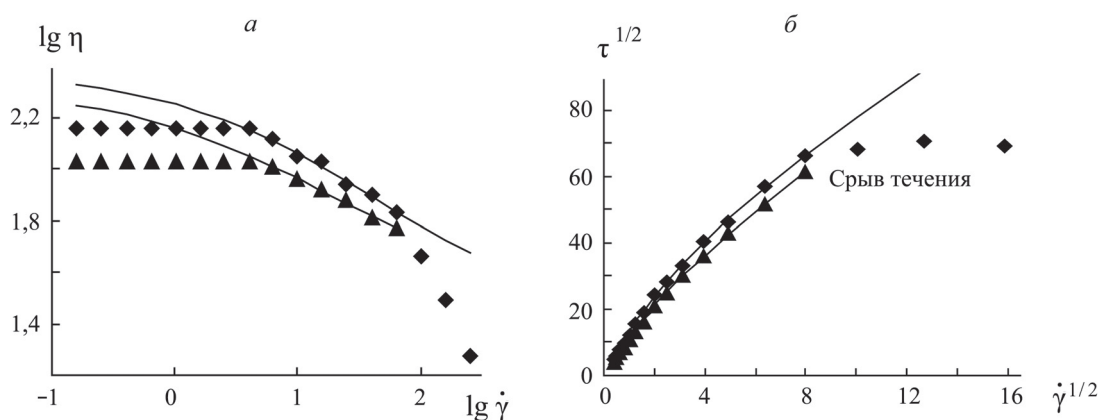


Рис. 22. Реологические характеристики нейлона 6,6 ( $C = 0,204$  г/мл) в серной кислоте для двух образцов полимеров с молекулярной массой 73200 (ромбы) и 66900 (треугольники): кривые вязкости в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Данные из работы [55]

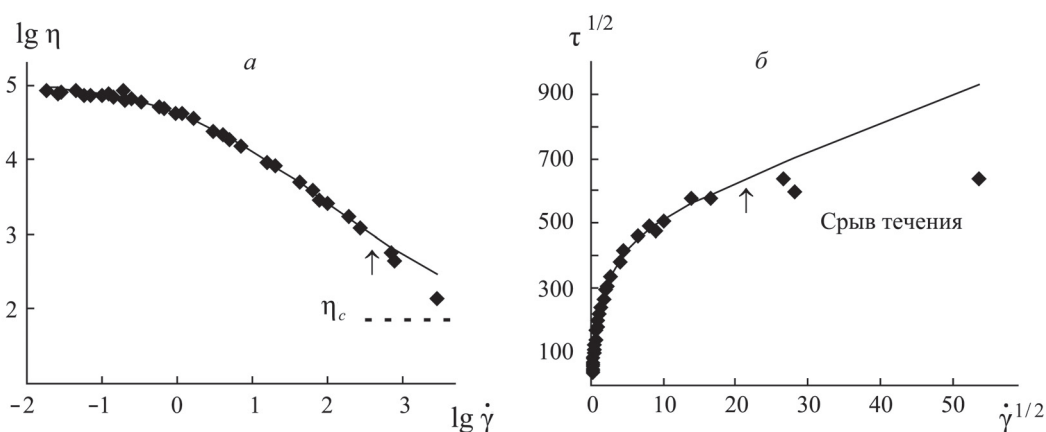


Рис. 23. Реологические характеристики расплава полиизобутилена: кривые вязкости в двойных логарифмических координатах (а) и кривые течения в корневых координатах (б). Указано значение логарифма коэффициента вязкости Кэссона, стрелка отмечает начало «срыва течения». Данные из работы [5]

Используем другую форму обобщенного уравнения течения в виде

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}.$$

Отбрасывая степень (1/2) и принимая нулевое значение  $\chi$ , получим уравнение Бингама

$$\tau \approx \tau_c + \eta_c \dot{\gamma},$$

достаточно хорошо описывающее ограниченный участок кривой течения при высоких скоростях сдвига.

Для повышения точности аппроксимации вводят подгоночный показатель степени  $n$ , что приводит к эмпирическому уравнению Гершеля–Балкли

$$\tau \approx \tau_c + \eta_c \dot{\gamma}^n,$$

которое хорошо аппроксимирует кривые пластичного течения.

При высокой скорости сдвига и малых значениях  $\tau_c$  это уравнение сводится к эмпирическому уравнению Оствальда

$$\tau \approx \eta_c \dot{\gamma}^n,$$

хорошо описывающее ограниченные участки кривых течения расплавов и растворов полимеров.

В тех случаях, когда аппроксимация остается недостаточно хорошей, вводят дополнительный подгоночный показатель степени  $m$ , что приводит к эмпирическому уравнению Шульмана

$$\tau^m \approx \tau_c^m + \eta_c^n \dot{\gamma}^n.$$

Таким образом, многие известные реологические уравнения являются вариантами обобщенного уравнения течения, в которые для улучшения аппроксимации экспериментальных данных дополнительно вводятся подгоночные показатели степени  $n$  и  $m$ . Естественно, эти показатели степе-

ни не имеют физического смысла в рамках какой-либо микрореологической модели.

### Заключение

Реологическое поведение структурированных систем следует считать сложным, когда в разных интервалах скорости сдвига существуют различные режимы течения. Каждый режим течения описывается конкретным реологическим уравнением. Явление сдвигового разжижения представлено двумя режимами течения: пластичное течение с предельным напряжением сдвига и псевдопластичное течение с предельным значением вязкости при нулевой скорости сдвига. Оба режима описываются одним и тем же реологическим уравнением, а именно, обобщенным уравнением течения (ОУТ). Поэтому будем объединять эти режимы течения общим названием – «вязкопластичное течение».

Обобщенная модель течения является структурной микрореологической моделью. Полученное в ее рамках обобщенное уравнение течения пригодно для описания вязкопластичного течения любых дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Уменьшение или увеличение вязкости с увеличением скорости сдвига связано с разрушением или формированием структуры системы, а именно, агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул.

Ньютоновское течение на определенном участке скоростей сдвига происходит при сохранении структуры системы, когда средний размер агрегатов и распределение агрегатов по размерам не изменяются при увеличении скорости сдвига. В предельном случае полного разрушения агрегатов вязкость ньютоновского течения равна коэффициенту вязкости Кэссона  $\eta_c$ .

Переход между различными режимами течения происходит на определенном интервале скоростей сдвига, что необходимо учитывать при аппрокси-

мации экспериментальных данных. Дилатантное поведение не является самостоятельным режимом течения, а представляет собой постепенный переход между двумя режимами течения в соседних интервалах скоростей сдвига.

Срыв течения (или срыв потока) характеризуется заметным снижением и последующим постоянством величины напряжения сдвига в конечном интервале высоких скоростей сдвига. Уменьшение вязкости, возможно, связано с разрушением структуры в отдельных слоях сдвигового течения.

Обобщенное уравнение течения описывает механизм течения структурированных систем, который рассматривается как причинно-следственная связь между макроскопическим сдвиговым течением и структурными (физико-химическими) характеристиками системы.

Механизм течения отображается в микрореологической модели, которая позволяет определить физический смысл коэффициентов реологического уравнения, связать их изменение с изменениями свойств системы. В этом смысле ОУТ можно считать универсальным реологическим уравнением для режимов пластичного и псевдопластичного течения любых дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. При выводе ОУТ не задавались какие-либо особые требования к размерам и форме частиц, вязкости дисперсионной среды и характеру сил сцепления между частицами. ОУТ можно применять к системам с упругими свойствами и к системам, не показывающим упругие свойства, к системам со значительными тиксотропными свойствами и к системам, где тиксотропные свойства не выражены. Помимо ранее описанных систем ОУТ также способно аппроксимировать равновесные кривые течения термотропных холестерических и смектических жидких кристаллов [49], термотропных жидкокристаллических полимеров и электро-реологических жидкостей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смольский Б.П., Шульман З.П., Гориславец В.Н. Реодинамика и теплообмен нелинейно вязкопластичных материалов. Минск, 1975.
2. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М., 1977.
3. Бибик Е.Е. Реология дисперсных систем. Л., 1981.
4. Урьев Н.Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М., 1988.
5. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб., 2007.
6. Рейнер М. Реология. М., 1965.
7. Эмульсии / Пер. с англ. под ред. Ф. Шермана. Л., 1972.
8. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. / Пер. с англ. под ред. В.Г. Куличихина. М., 2003.
9. Bingham E.C. Fluidity and plasticity. N.Y., 1922.
10. Hunter R.J. Foundations of colloid science. Vol. 2. Chapter 18. Rheology of colloidal dispersions. Oxford, 1995. P. 922.
11. Barnes H.A. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth, 2000.
12. Матвеев В.Н., Курсанов Е.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243.
13. Курсанов Е.А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново, 2006.
14. Ostwald W., Auerbach R. // Kolloid Zeitschrift. 1926. Bd 38. S. 261.
15. Sisko A.W. // Ind. End. Chem. 1958. Vol. 50. N 12. P. 1789.



16. *Hershell W.H., Bulkey R.* // *Kolloid Zeitschrift*. 1926. Bd 39. S. 291.
17. *Williamson R.V.* // *Ind. Eng. Chem.* 1929. Vol. 21. P. 1108.
18. *Gillespie T.* // *J. Colloid Sci.* 1960. Vol. 15. P. 219.
19. *Cross M.* // *J. Colloid Sci.* 1965. Vol. 20. P. 417.
20. *Casson N.* // *Rheology of disperse systems* / by ed. C.C. Mill. L., 1959. P. 84.
21. *Курсанов Е.А.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2006. Вып. 1–2. С. 21.
22. *Buscall R.* // *Colloids and Surf. A*. 1994. Vol. 83. P. 33.
23. *Wolfe M.S., Scopazzi C.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1989. Vol. 133. N 1. P. 265.
24. *Krieger I.M., Dougherty T.J.* // *Trans. Soc. Rheol.* 1959. N 3. P. 137.
25. *Михайлов Н.В., Ребиндер П.А.* // *Коллоид журнал*. 1955. Т. 17. № 2. С. 107.
26. *Абдурагимова Л.А., Ребиндер П.А., Серб-Сербина Н.Н.* // *Коллоид журнал*. 1955. Т. 17. № 2. С. 184.
27. *Урьев Н.Б., Потанин А.А.* *Текучесть суспензий и порошков*. М., 1992.
28. *Урьев Н.Б.* // *Усп. хим.* 2004. Т. 73. № 1. С. 39.
29. *Barnes H.A.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1999. Vol. 81. P. 133.
30. *Dzuy Ng.Q., Boger D.V.* // *J. Rheology*. 1983. Vol. 27. N 4. P. 321.
31. *Cheng D. C-H.* // *Rheol. Acta*. 1986. Vol. 25. P. 542.
32. *Курсанов Е.А.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2009. Вып. 4 (30). С. 16.
33. *Курсанов Е.А., Тимошин Ю.Н.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2008. Вып. 4. С. 62.
34. *Курсанов Е.А.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2007. Вып. 2. С. 54–62.
35. *Barnes H.A.* // *J. Rheol.* 1989. Vol. 33. P. 329.
36. *Hoffman R.L.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1974. Vol. 46. P. 491.
37. *Koch S., Schneider T., Kuter W.* // *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1998. Vol. 78. P. 47.
38. *Youngsuk H.* // *Universal Scaling of Linear and Nonlinear Rheological Properties of Semidilute and Concentrated Polymer Solutions*. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Macromolecular Science and Engineering) in The University of Michigan 2008.
39. *Damas B., Morrison B.R., Willenbacher N.* // *Rheol. Acta*. 2001. Vol. 40. P. 434.
40. *Hieber C.A., Chiang H.H.* // *Rheol. Acta*. 1989. Vol. 28. P. 451.
41. *Boersma W.H., Laven J., Stein H.N.* // *AIChE J.* 1990. Vol. 36. P. 321.
42. *Kalman D.R., Rosen B.A., Wagner N.J.* // *The XV Intern. Congress on Rheology*. 2008. P. 1408.
43. *Guo X., Abdala Ah.A., May B.L., Lincoln S.F., Khan S.A., Prud'homme R.K.* // *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 2976.
44. *Fataraitte E., Narmontas P., Jankkauskaitė V., Milinaviciute A., Juraitis A.* // *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* 2006. Vol. 12. P. 85.
45. *Rao S.P., Tripathy S.S., Raichur A.M.* // *Coll. Surf. A Physicochem. Aspects*. 2007. Vol. 302. P. 553.
46. *Oda R., Panizza P., Schmutz M., Lequeux F.* // *Langmuir*. 1997. Vol. 13. P. 6407.
47. *Hartmann V., Cressely R.* // *J. Phys. II France*. 1997. Vol. 7. P. 1087.
48. *Onogi Sh., Asada T.* // *Rheology* / ed. By G. Astaritor, G. Marrucci and L. Nicolais. Plenum. N.Y., 1980. Vol. 1. P. 127.
49. *Курсанов Е.А.* // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2011. Вып. 4 (38). С. 110.
50. *English R.J., Gulati H.S., Jenkins R.D., Khan Saad A.* // *J. Rheol.* 1997. Vol. 41. P. 427.
51. *English R.J., Raghavan S.R., Jenkins R.D., Khan Saad A.* // *J. Rheol.* 1999. Vol. 45. P. 1175.
52. *Grizzuti N., Cavella S., Cicarelli P.* // *J. Rheol.* 1990. Vol. 34. N 8. P. 1293.
53. *Tuinier R., Kruif C.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. Vol. 218. P. 201.
54. *Kitano T., Kataoka T.* // *Rheol. Acta*. 1981. Vol. 20. P. 390.
55. *Baird D., Ballman R.* // *J. Rheol.* 1979. Vol. 23. N 4. P. 505.

Поступила в редакцию 20.05.16

## STRUCTURAL RATIONALE NON-NEWTONIAN FLOW

V.N. Matveenko\*, E.A. Kirsanov

(*Chemistry Department of M.V. Lomonosov Moscow State University, Division of Colloid Chemistry; \*e-mail: matveenko@colloid.chem.msu.ru*)

**Considered complex rheological behavior of structured systems, namely, suspensions, emulsions, polymer melts and solutions, micellar fluids and liquid crystal systems. It is the coexistence of different flow regimes for a wide range of shear rates. It is shown that the generalized equation describes the flow successfully for plastic and pseudo plastic flow. Newtonian and non-Newtonian behavior of fluid-structured systems is explained in the framework of the structural microrheological model.**

**Key words:** non-newtonian flow, flow regimes, structured system, generalized flow equation.

**Сведения об авторах:** *Матвеев Владимир Николаевич* – профессор кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (13121946VNM@gmail.com); *Курсанов Евгений Александрович* – канд. физ.-матем. наук, доцент кафедры химии и экологии Государственного социально-гуманитарного университета г. Коломна (kirsanov47@mail.ru).