

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.182.022:532.135

**СДВИГОВОЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЕ В РЕОЛОГИИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

**В.Н. Матveenко<sup>1</sup>, Е.А. Кирсанов**

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра коллоидной химии

**Автор, ответственный за переписку:** Владимир Николаевич Матveenко, 13121946VNM@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6142-5710>

**Аннотация.** Представлена структурная реологическая модель, которая описывает явление сдвигового затвердевания в структурированных системах, концентрированные суспензии, мицеллярные растворы, растворы ассоциированных полимеров. Причиной сдвигового затвердевания является возникновение структуры под действием сдвига в результате увеличения силы сцепления между частицами или макромолекулами. Интегральной характеристикой агрегатов в структуре выбрано суммарное число частиц. Кинетическое уравнение, описывающее процесс формирования-разрушения агрегатов содержит четыре константы скорости и приводит к реологическому уравнению с двумя коэффициентами.

**Ключевые слова:** структурная реологическая модель, сдвиговое разжижение и затвердевание, суспензии, поверхностно-активные вещества, цилиндрические мицеллы

**Финансирование.** Исследование выполнено в рамках бюджетного финансирования МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, № ЦИТиС: 121031300084-1.

**Для цитирования:** Матveenко В.Н., Кирсанов Е.А. Сдвиговое затвердевание в реологии структурированных систем // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 5. С. 319–332.

ORIGINAL ARTICLE

**SHEAR HARDENING IN THE RHEOLOGY OF STRUCTURED SYSTEMS**

**Vladimir N. Matveenko<sup>1</sup>, Evgeny A. Kirsanov**

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Department of Colloid Chemistry

**Corresponding author:** Vladimir N. Matveenko, 13121948VNM@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6142-5710>

**Abstract.** A structural rheological model is presented that describes the phenomenon of shear solidification in structured systems, namely, in concentrated suspensions, micellar solutions, solutions of associated polymers. The reason for shear hardening is the appearance of a structure under the action of shear as a result of an increase in the cohesion force between particles or macromolecules. The integral characteristic of the structure is the total number of particles in the aggregates. The kinetic equation describing the process of formation-destruction of aggregates contains four rate constants and leads to a rheological equation with two coefficients.

**Keywords:** Structural-rheological model, shear thinning and solidification, suspensions, surfactants, cylindrical micelles

**Financial Support.** The study was carried out within the framework of budgetary financing of Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, No. CITiS: 121031300084-1.

**For citation:** Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Shear Hardening in the Rheology of Structured Systems // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 5. P. 319–332.

Сдвиговое затвердевание (СЗ), согласно Бригганской реологической номенклатуре, представляет собой увеличение сдвиговой вязкости  $\eta$  при увеличении скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . Сдвиговое затвердевание начинается при превышении некоторого критического значения скорости сдвига  $\dot{\gamma}_c$ . Характер реологической кривой  $\eta(\dot{\gamma})$  практически не зависит от времени отдельного измерения, он одинаков при увеличении и при уменьшении скорости сдвига. Ранее использовался термин «дилатансия», в настоящее время более точным считается определение «сдвиговое затвердевание» или “shear thickening” Увеличение вязкости  $\eta$  со скоростью сдвига  $\dot{\gamma}$  может происходить как постепенно, так и скачкообразно при достижении определенной скорости сдвига [1].

Сдвиговое затвердевание первоначально обнаружено в концентрированных суспензиях твердых частиц в ньютоновской жидкости. Предполагалось, что эти частицы не способны к агрегации в отсутствие течения (стабилизированные суспензии). Явление СЗ обычно происходит на конечном и довольно малом участке средних значений скорости сдвига; при более низкой скорости наблюдается либо сдвиговое разжижение (shear thinning), либо ньютоновское течение с постоянной вязкостью. Также часто наблюдается сдвиго-

вое разжижение (СР) после завершения участка СЗ. В обзоре [1] утверждается, что явление СЗ может иметь место в любых суспензиях твердых частиц на интервале скоростей сдвига между двумя другими режимами течения.

В представленной статье рассмотрены некоторые особенности неньютоновского течения систем, в которых наблюдается явление СЗ. Предложена интерпретация явления СЗ с точки зрения структурной реологической модели [2].

### Структурно-кинетическая модель сдвигового затвердевания

Типичный режим СЗ, находящийся между двумя режимами СР, показан на рис. 1.

На участках СР экспериментальные данные аппроксимируются обобщенным уравнением течения (ОУТ), полученным в рамках структурной реологической модели [2]:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_{\dot{\gamma}}^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_{\dot{\gamma}}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (1)$$

Коэффициенты ОУТ показаны на рис. 1. График в корневых координатах (рис. 2) позволяет выделить характерные особенности реологических кривых: на участках высоких и низких зна-

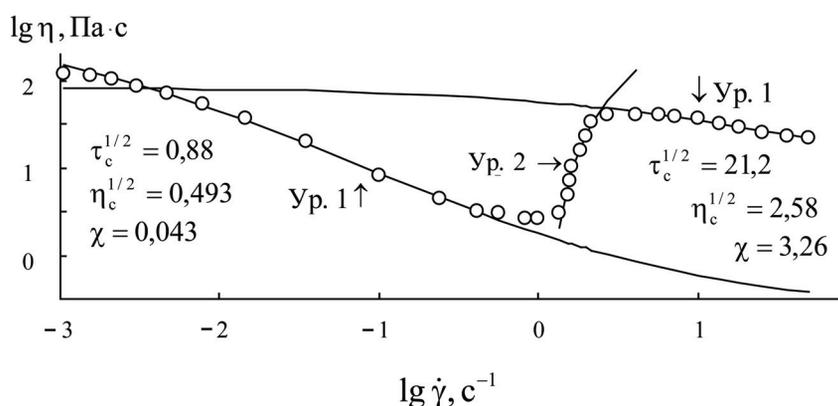


Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для суспензии полиметилметакрилата с концентрацией 48 об.% в полиэтиленгликоле (экспериментальные данные из работы [3])



ские модели – гидродинамическую модель Кэссона и кинетическую модель Кросса.

В случае гидродинамического подхода агрегат частиц представляет собой цилиндр с определенным осевым соотношением, который способен разрываться под действием гидродинамических сил, сходных с силами Стокса. Вводится сила сцепления  $F_s$ , которая равна максимальной силе, необходимой для разрыва модельного цилиндра. Обобщенное уравнение течения, полученное с помощью модификации уравнения Кэссона, одновременно описывает ньютоновское течение системы индивидуальных частиц при  $\tau_c^{1/2} = 0$ ; СР в виде пластичного течения при  $\chi = 0$  и в виде псевдопластичного течения при  $\chi > 0$ . Коэффициент агрегации  $\tau_c^{1/2} \approx F_s^{1/2}$  увеличивается с ростом концентрации дисперсной фазы. Коэффициент вязкости Кэссона  $\eta_c^{1/2}$  относится к вязкости системы индивидуальных частиц при полном отсутствии агрегатов и зависит от размеров и формы первичных единиц течения, т.е. частиц или агрегатов, которые не способны распадаться в данном диапазоне скоростей.

В случае кинетического подхода агрегат частиц представляет собой произвольную группу частиц, находящихся в положении минимума потенциальной энергии по отношению друг к другу. Силы притяжения связаны с взаимодействием Ван-дер-Ваальса, силы отталкивания – с двойным электрическим слоем и взаимодействием адсорбированных длинноцепочечных молекул. Коагуляция (или флокуляция) частиц происходит в дальнем или ближнем минимуме потенциальной энергии. Вводится суммарное число агрегированных частиц  $N_2$  и число индивидуальных частиц  $N_1$  в единице объема. Вводится кинетическое уравнение, сходное с уравнениями химической кинетики:

$$\frac{dN_2}{dt} = \tilde{k}_2 N - (\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}) N_2. \quad (3)$$

Здесь  $N$  – полное число частиц в единице объема,  $\tilde{k}_2$  – константа скорости формирования агрегатов,  $\tilde{k}_0$  – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов,  $\tilde{k}_1$  – константа скорости разрушения агрегатов под действием растягивающих гидродинамических сил. Скорость разрушения агрегатов под действием сдвига составляет  $k_1 \dot{\gamma}^{1/2} N_2$ . В условиях равновесного

течения получим

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}. \quad (4)$$

Уравнение для вязкости вводим в виде:

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + BN_2, \quad (5)$$

где  $\eta_\infty^{1/2}$  соответствует вязкости системы при отсутствии агрегатов частиц,  $B$  – постоянный коэффициент.

Отсюда можно получить

$$\eta^{1/2} = \frac{B\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1}{\dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1} + \eta_\infty^{1/2}. \quad (6)$$

Сравнивая уравнения (1) и (6), получим значения коэффициентов ОУТ в виде  $\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1$ ,  $\tau_c^{1/2} = BN(\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1)$ ,  $\eta_c^{1/2} = \eta_\infty^{1/2}$ .

В рамках структурной реологической модели [2] явление СЗ представляет собой состояние перехода от одного СР1 → СЗ1 к другому СР2 → СЗ2. При этом изменяются коэффициенты ОУТ в результате изменения условий на контактах частиц суспензии. В итоге образуются агрегаты большего размера, возможно, за счет увеличения прочности контакта частиц при более интенсивных столкновениях в случае высоких значений скорости сдвига.

Это подтверждается увеличением коэффициента агрегации  $\tau_c^{1/2}$ , пропорционального силе сцепления и увеличением предельной вязкости (коэффициента вязкости Кэссона)  $\eta_c^{1/2}$ , поскольку ее величина возрастает при увеличении размеров первичных единиц течения (частиц или малых агрегатов, не способных к разрушению при данных скоростях сдвига). Очевидно, что описанная структурно-кинетическая модель [2] не может объяснить СЗ, поскольку в ней отсутствует процесс агрегирования частиц под действием сдвига.

Введем в кинетическое уравнение константу  $\tilde{k}_3$  скорости объединения частиц в агрегаты под действием сдвигового течения в результате столкновений частиц. Тогда скорость формирования агрегатов под действием сдвига равна  $\tilde{k}_3 \dot{\gamma}^{1/2} N_1$ .

Кинетическое уравнение формирования-разрушения агрегатов приобретает вид

$$\frac{dN_2}{dt} = \tilde{k}_2 N - \tilde{k}_0 N_2 - \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} N_2 + \tilde{k}_3 \dot{\gamma}^{1/2} N_1. \quad (7)$$

Подставляя  $N_2 = N - N_1$ , при условии равновесия  $dN_2/dt = 0$  получим уравнение равновесного состояния

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}}{\tilde{k}_3 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (8)$$

Используем уравнение для сдвиговой упругости в виде

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + BN_2 = \eta_{\infty}^{1/2} + BN - BN_1, \quad (9)$$

где  $B$  – некоторая положительная постоянная.

После подстановки  $N_1$  из (8) получим

$$\eta^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + BN - BN \frac{\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}}{\tilde{k}_0 + \tilde{k}_3 \dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (10)$$

При условии

$$\dot{\gamma}^{1/2} (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1) / \tilde{k}_0 \gg 1$$

получим уравнение вида

$$\tau^{1/2} \approx (\eta_{\infty}^{1/2} + BN \frac{\tilde{k}_3}{\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1}) \dot{\gamma}^{1/2} - BN \frac{(\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2)}{(\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1)}. \quad (11)$$

Это уравнение справедливо при скорости сдвига

$$\dot{\gamma} \gg \left( \frac{\tilde{k}_0}{\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1} \right)^2.$$

Перепишем уравнение (11) в виде

$$\tau^{1/2} \approx (\eta_{\infty}^{1/2} + BN \frac{\tilde{k}_3}{\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1}) \dot{\gamma}^{1/2} - BN \frac{(\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2)}{(\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1)}. \quad (12)$$

В результате получим значения коэффициентов эмпирического уравнения (2)

$$\eta_{cv}^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + BN \tilde{k}_3 / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1);$$

$$\tau_{cv}^{1/2} = BN (\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2) / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1).$$

Коэффициент  $\tau_{cv}^{1/2}$  является положительным, если  $\tilde{k}_0 > \tilde{k}_2$ , и отрицательным, если  $\tilde{k}_0 < \tilde{k}_2$ .

### Сдвиговое затвердевание в различных структурированных системах

Рассмотрим более подробно систему, реологическое поведение которой отображено на рис. 1, 2. Она используется для создания композитных материалов, предназначенных для защиты от баллистических ударов пуль и острых предметов. В работе [3] исследовано реологическое поведение частиц полиметилметакрилата ( $1,05 \pm 0,05$  мкм) в полиэтиленгликоле PEG-200 ( $\eta = 0,049$  Па·с). Использовался реометр с контролируемым напряжением сдвига и системой конус-плоскость. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Таблица 2

**Реологические характеристики суспензий, мицеллярных растворов и растворов полимеров: коэффициенты реологических уравнений 1 и 2 (система СИ)**

Раствор полимера	Показатель					
	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	$\chi$	$\eta^{1/2}(0)$	$\eta_v^{1/2}$	$\tau_{cv}^{1/2}$
Частицы РММА в PEG-200 [3]	0,88	0,493	0,043	21,0	23,10	25,8
Частицы РММА в PEG-200 [3]	21,2	2,58	3,26	9,1	23,10	25,8
Частицы оксида кремния в полипропиленгликоле 3% [4]	0,098	0,468	0,263	0,843	0,590	0,552
Частицы оксида кремния в полипропиленгликоле 5% [4]	0,217	0,485	0,367	1,08	1,04	2,57
Червеобразные мицеллы 20 °С [6]	1,29	0,046	4,44	0,337	0,160	1,08
Червеобразные мицеллы 22 °С [6]	1,18	0,047	2,73	0,481	0,158	1,69
раствор НМРАА3%250кС18 [7]	6,94	1,79	0,096	73,9	45,13	1,76
НМРАА3%250кС18 CD:C18=1:1	5,68	1,50	0,133	44,1	27,69	1,30
раствор HASE – полимера [8]	1,65	0,036	1,64	1,05	0,676	0,102

Образцы демонстрировали предельное статическое напряжение сдвига, т.е. течение началось только после превышения некоторого значения напряжения сдвига  $\tau_s$ . Поэтому образцы подвергались предварительному сдвигу в течение 1 мин вплоть до напряжения 1000 Па в зависимости от концентрации частиц, чтобы разрушить какие-либо структурные образования. Затем проводили развертку при уменьшении напряжения сдвига в течение трех минут при 25 °С. Для достижения равновесного состояния каждое измерение проводили через 10 с после изменения напряжения сдвига.

На рис. 1 показана кривая вязкости, полученная при первом обратном ходе, т.е. при уменьшении напряжения сразу после предварительного сдвига. Коэффициенты реологических уравнений (1) и (2) приведены в табл. 2.

Авторы [3] предположили, что СЗ при низких значениях скорости происходит в результате упорядочивания в слоях стабилизированных независимых частиц (по модели Хоффмана), затвердевание возникает при образовании гидрокластера, а второе разжижение – за счет разрушения гидрокластера. Модель гидрокластера основана на существовании особых гидродинамических сил,

которые возникают в результате сдвигового течения и приводят к сближению соседних частиц, в нашем случае твердых сфер полярного вещества в полярной жидкости.

В предложенной нами альтернативной модели оба режима СР обусловлены разрушением агрегатов твердых частиц, связанных известными силами притяжения-отталкивания. Разрушение агрегатов происходит за счет гидродинамических разрывающих сил, сходных по природе с силой Стокса. Препятствующая разрыву частиц сила сцепления становится больше в случае высокой скорости из-за изменения условий на контакте частиц. Постепенное упрочнение контактов между частицами при соударениях приводит к росту числа агрегированных частиц  $N_2$ , что в кинетической модели соответствует увеличению скорости агрегации частиц под действием сдвига  $\tilde{k}_3 \dot{\gamma}^{1/2} N_1$ .

Режим СЗ представляет собой постепенный переход от режима СР, со слабой средней силой сцепления, к режиму СР с большей силой сцепления между частицами. Это подтверждается увеличением коэффициентов  $\tau_c^{1/2}$  и  $\eta_c^{1/2}$  на участке высоких значений скорости сдвига (табл. 2).

Таблица 3

**Корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига суспензии оксида кремния в полипропиленгликоле (PPG) при массовой концентрации 5 и 3%**

Показатель	Массовая концентрация 5%								
	$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	0,316	0,405	0,505	0,647	0,808	1,033	1,290	1,611
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	0,247	0,312	0,364	0,465	0,550	0,657	0,799	0,957	1,147
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	2,512	3,215	4,014	5,012	6,258	8,009	10,0	12,49	
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,413	1,759	2,196	2,857	3,927	5,764	7,814	10,17	
	Массовая концентрация 3%								
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	0,316	0,395	0,505	0,631	0,808	1,008	1,290	1,611	2,012
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	0,204	0,238	0,309	0,365	0,454	0,544	0,687	0,846	1,028
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	2,575	3,215	4,014	5,012	6,414	8,009	10,0	12,47	15,59
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,297	1,598	1,995	2,491	3,232	4,205	5,287	6,832	8,648

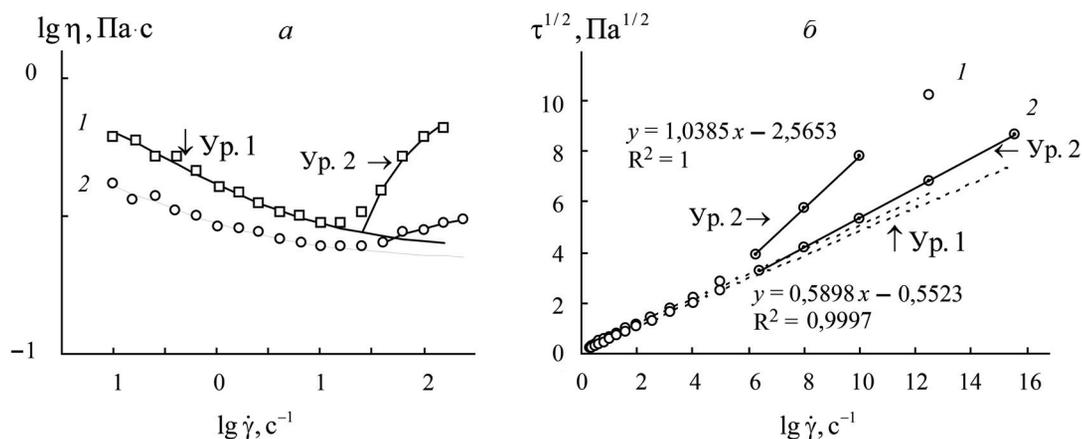


Рис. 3. Реологические кривые суспензии оксида кремния в полипропиленгликоле при концентрациях 5% (1) и 3% (2): а – зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; б – кривые течения в корневых координатах

В работе [4] исследовано реологическое поведение суспензии оксида кремния (fumed silica) в полипропиленгликоле (PPG) со средней молекулярной массой и достаточно низкой вязкостью  $\eta_s = 0,12 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . Твердая дисперсная фаза представляет собой сферические частицы оксида кремния размером около 14 нм (Aerosil D150). Использовали ротационный вискозиметр с регулируемой скоростью сдвига и геометрией конус-плоскость. В рамках структурно-реологической модели ОУТ экспериментальные данные приведены в табл. 3 и на рис. 3.

В другой статье тех же авторов [5] подробно описано состояние такого рода суспензии и предложен возможный механизм СЗ. На поверхности частиц оксида кремния имеются поверхностные силанольные группы, которые формируют водородные связи между двумя частицами. Если частицы диспергированы в жидкость, не обладающую водородными связями, то при столкновениях частиц образуются большие прочные агрегаты, возникает коллоидный гель. Если частицы оксида кремния диспергированы в воде или в молекулярной жидкости со значительными водородными связями, то возникают водородные связи между молекулами и поверхностными силанольными группами. Образуется сольватированный слой, способствующий отталкиванию частиц. Возникает стабильный золь, не способный к флокуляции. Органическая полярная жидкость полипропиленгликоль способна к образованию водородных связей, поэтому частицы оксида кремния в ней

достаточно хорошо стабилизированы. В описанной суспензии существуют как отдельные частицы, так и их агрегаты. Авторы [4] считают, что при низкой скорости размеры агрегатов не изменяются, поскольку этому препятствуют стерические силы отталкивания и броуновское движение. При достижении критической скорости сдвига сближающие гидродинамические силы превышают силы отталкивания; из агрегатов формируются большие кластеры и вязкость увеличивается.

На графиках (рис. 3) хорошо видно, что на первом участке СР реологическая кривая хорошо аппроксимируется обобщенным уравнением течения (1). На участке СЗ возможна аппроксимация уравнением (2). Коэффициенты реологических уравнений приведены в табл. 2. Физические причины режима СР заключаются в закономерном разрушении агрегатов частиц, связанных водородными связями (уравнение 1). Физические причины режима СЗ состоят в образовании новых дополнительных водородных связей между частицами в результате сильных столкновений частиц при высокой скорости сдвига. Формируются новые агрегаты частиц с большей силой сцепления, что приводит к увеличению вязкости до величин, сравнимых с первоначальными при самой низкой скорости (рис. 3, а). Постепенный процесс формирования более прочных агрегатов за счет сдвига описывается в кинетической модели с помощью константы скорости  $\tilde{k}_3$  (уравнение 12).

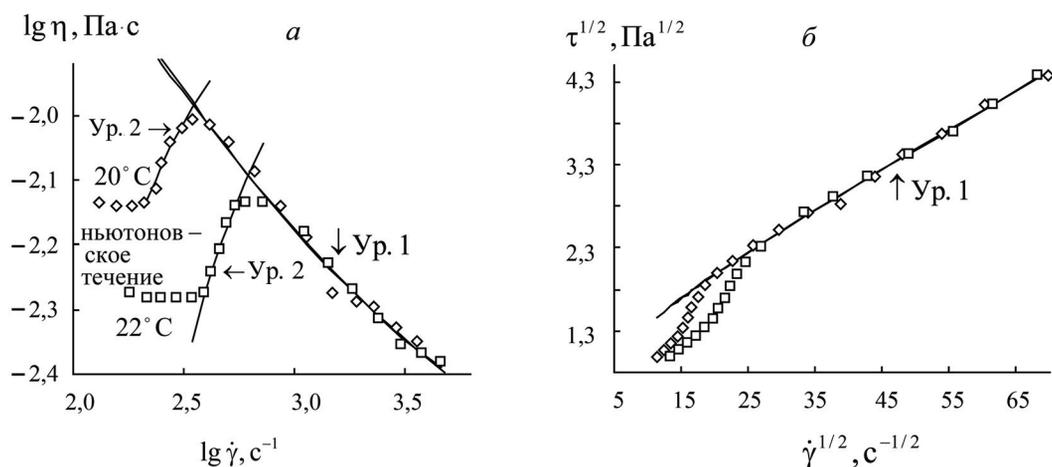


Рис. 4. Реологическое поведение водного раствора цетилтриметиламмоний бромида с добавкой тозилата натрия при температуре 20 и 22 °С: *а* – зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; *б* – кривые течения в корневых координатах

Т а б л и ц а 4

**Корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига водного раствора цетилтриметиламмоний бромида с добавкой тозилата натрия при температурах 20 и 22 °С**

Показатель	Корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига						
	$T = 20\text{ °C}$						
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1/2}$	11,45	12,53	13,56	14,51	15,36	15,88	16,62
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	0,981	1,065	1,153	1,244	1,347	1,459	1,587
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1/2}$	17,58	18,60	20,36	22,54	25,81	29,55	33,84
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,718	1,846	2,005	2,152	2,334	2,513	2,726
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1/2}$	38,75	43,87	48,01	53,75	60,17	69,68	–
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	2,823	3,147	3,418	3,681	4,026	4,383	–
Показатель	$T = 22\text{ °C}$						
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1/2}$	13,41	14,68	15,88	17,19	18,60	19,91	20,59
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	0,977	1,061	1,148	1,243	1,345	1,450	1,559
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1/2}$	21,54	22,29	23,32	24,67	27,00	33,46	37,88
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,696	1,837	1,982	2,114	2,313	2,716	2,913
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1/2}$	42,89	49,11	55,60	61,55	68,13	–	–
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	3,149	3,416	3,692	4,024	4,386	–	–

В работе [6] рассматривается реологическое поведение мицеллярных систем. Классические катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие как цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ), образуют сферические мицеллы в водных растворах при  $C_{ккм}$ , дальнейшие увеличения концентрации способствует формированию удлиненных (цилиндрических) мицелл. Добавление (например, салицилата натрия NaSal) способствует росту гибких цилиндрических мицелл. В образовавшихся системах «червеобразных» мицелл часто наблюдается ньютоновское течение при низкой скорости сдвига, СЗ на участке средних значений скорости и СР на участке высоких значений скорости сдвига. Режим СЗ обычно связывают с появлением структуры, индуцированной сдвигом (SIS).

На рис. 4, а представлены кривые вязкости для СТАВ (0,04 М) в присутствии тозилата натрия (NaTOS 0,017 М) при двух значениях температуры. Экспериментальные данные приведены в табл. 4. С повышением температуры участки ньютоновского течения распространяются на более высокие скорости, на участке СР экспериментальные точки, относящиеся к разным значениям температуры, практически совпадают (рис. 4, б). Данные, полученные в геометрии конус-плоскость при контролируемом напряжении сдвига, соответствуют равновесному состоянию течения. Измерения были выполнены не менее двадцати раз и показали хорошую воспроизводимость результатов на всех трех

участках кривой вязкости. В опытах при увеличении и уменьшении скорости сдвига экспериментальные точки практически совпадают на участке сдвигового разжижения и близки друг к другу на участках СР и «ньютоновского плато». Предполагается, что режим СР обусловлен постепенной ориентацией «червеобразных» мицелл вдоль направления течения и разрывом зацеплений между мицеллами. Режим СЗ объясняют возникновение особых структур, индуцированных сдвигом.

Для интерпретации реологических кривых в рамках структурной модели представим данные в корневых координатах (рис. 4, б и рис. 5).

На интервале высоких скоростей сдвига используем обобщенное уравнение течения (1). На интервале средних и низких скоростей в корневых координатах легко выделить прямолинейные участки (рис. 5).

Уравнение (2) описывает участок СЗ. При самых низких скоростях можно использовать то же уравнение (2), но с отрицательным значением коэффициента  $\tau_c^{1/2}$ . Это означает, что в режиме СЗ константа скорости спонтанного разрыва зацеплений превышает константу скорости формирования зацеплений в процессе броуновского движения ( $\tilde{k}_0 > \tilde{k}_2$ ). При более низкой скорости сдвига, вероятно, складывается противоположная ситуация ( $\tilde{k}_0 < \tilde{k}_2$ ). С другой стороны, значение  $\tau_c^{1/2}$  настолько мало, что такое течение обычно считают ньютоновским. Коэффициенты уравнений приведены в табл. 2.

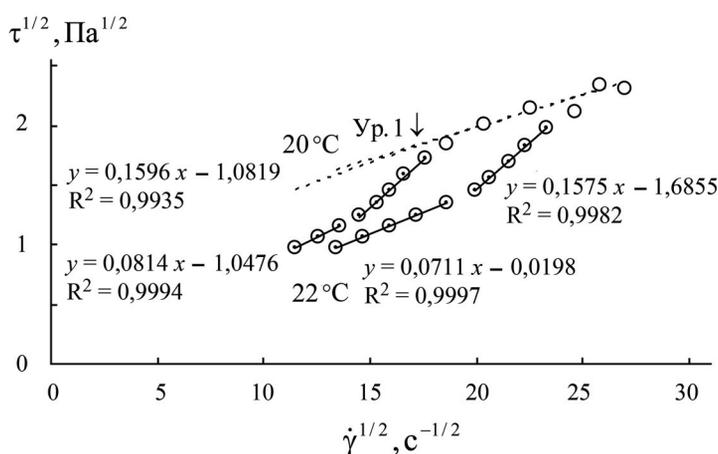


Рис. 5. Кривые течения водного раствора цетилтриметиламмоний бромида с добавкой тозилата натрия при температуре 20 и 22 °С в корневых координатах при низких значениях скорости сдвига

Рассмотрим физические причины возникновения режима СЗ. При низкой скорости сдвига процессы формирования и разрыва топологических зацеплений находятся в равновесии и наблюдается ньютоновское течение при постоянной структуре вещества. Допустим, что для более прочного контакта соседних «червеобразных» мицелл необходимо преодолеть некоторый потенциальный барьер, например, электростатической природы. Тогда при превышении некоторой относительной скорости часть мицелл образуют новые, более прочные зацепления. Такие группы мицелл двигаются как единое целое, что увеличивает диссипацию энергии вязкого трения. После достижения некоторой критической скорости сдвига появляется совокупность агрегатов мицелл, имеющая распределение по размерам от максимально возможного размера агрегата до размера отдельной мицеллы. Последующее увеличение скорости сдвига приводит к постепенному разрушению имеющихся агрегатов и реологическое поведение описывается обобщенным уравнением течения (1).

Явление СЗ наблюдается в некоторых полимерных растворах. В работе [7] рассматривается реологическое поведение ассоциированных водорастворимых полимеров, а именно, полиакриловой кислоты (РАА) с «привитыми» ги-

дрофобными группами. Такая гидрофобно модифицированная полиакриловая кислота обозначается как НМРАА. Например, обозначение НМРАА3%250kC18 означает, что в полиакриловой кислоте с молекулярной массой 250 000 г/моль 3% карбоксильных групп замещены *n*-октадециламином на боковых группах основной цепи. Растворенный в воде полимер образует молекулярные клубки, которые перекрываются при увеличении концентрации полимера. Предполагается, что гидрофобное взаимодействие существует в основном внутри молекулярного клубка и в незначительной степени между соседними молекулами при перекрывании клубков. Таким образом, в водном растворе НМРАА3%250kC18 сосуществуют два вида контактов между макромолекулами: обычные топологические зацепления и взаимодействующие гидрофобные группы. Образование «гидрофобных» кластеров приводит к увеличению вязкости раствора.

Измерение вязкости выполнено [7] с помощью вискозиметра конус-плоскость с контролируемым напряжением сдвига при 25 °С. Экспериментальные данные из работы [7] приведены в табл. 5 и на рис. 6.

Кривая 1 на рис. 6 демонстрирует ньютоновское поведение при низких значениях скорости

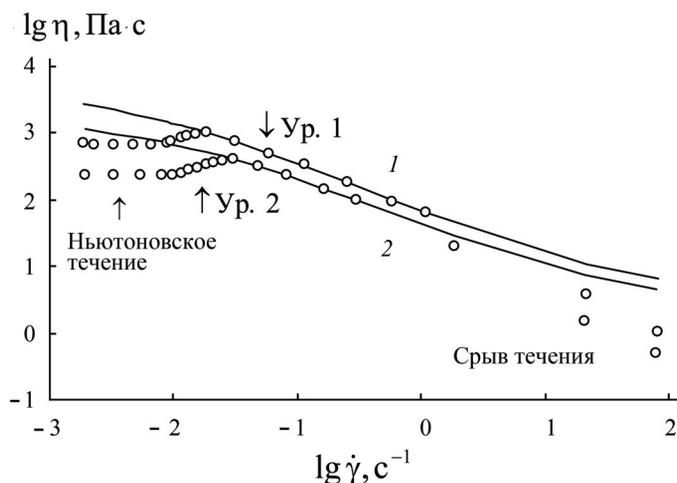


Рис. 6. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для 2 мас.% полимера НМРАА3%250kC18 в растворе 0,1 М NaCl при добавлении циклодекстрина (CD) (pH 7) при разном молярном отношении добавленного CD к гидрофобным боковым группам (CD : C18): без добавления CD (1); при отношении CD : C18 = 1:1 (2)

Т а б л и ц а 5

**Корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для водного раствора 2 мас.% полимера НМРАА3%250кС18 при 25 °С**

Показатель	Корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига					
	раствор полимера без добавления CD					
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	0,043	0,048	0,057	0,069	0,081	0,094
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,133	1,236	1,465	1,763	2,110	2,474
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	0,098	0,109	0,113	0,123	0,136	0,242
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	2,658	3,132	3,365	3,767	4,305	5,301
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	0,336	0,507	0,765	1,042	4,674	9,023
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	6,129	6,808	7,334	8,307	9,110	9,247
Показатель	раствор полимера при отношении CD : C18 = 1:1					
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	0,044	0,057	0,073	0,090	0,100	0,109
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	0,666	0,871	1,114	1,368	1,517	1,698
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	0,115	0,125	0,136	0,145	0,157	0,174
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,920	2,149	2,481	2,721	3,046	3,480
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{с}^{-1/2}$	0,218	0,285	0,405	0,551	1,361	4,578
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	3,860	4,327	4,804	5,442	6,07	5,638

сдвига, СЗ при средних значениях скорости, СР при высокой скорости.

Авторы [7] объясняют явление СЗ как постепенный переход от внутренних гидрофобных связей внутри макромолекулы к гидрофобным связям между соседними макромолекулами в процессе деформации и разворачивания макромолекул при высокой скорости сдвига. Также в работе [7] показан эффект добавления в раствор молекул CD.  $\alpha$ -CD представляет собой циклический олигосахарид, содержащий шесть колец глюкозы. Внутри молекулы имеется гидрофобная полость, которая может включать в себя гидрофобные группы (C18), образуя комплекс включения. Добавление молекул CD экранирует гидрофобное

взаимодействие между макромолекулами, существенно уменьшая вязкость раствора гидрофобно модифицированного полимера. Действительно, при увеличении числа молекул CD вязкость уменьшается (рис. 6, кривая 2). При молярном соотношении CD : C18 = 2:1 явление СЗ полностью исчезает. Таким образом, можно полагать, что режим СЗ обеспечивается постепенным возникновением гидрофобных контактов между соседними макромолекулами после превышения некой критической скорости сдвига.

Рассмотрим реологические кривые (рис. 6, 7) с точки зрения структурной модели. При низких значениях скорости сдвига ньютоновское течение можно объяснить неизменным

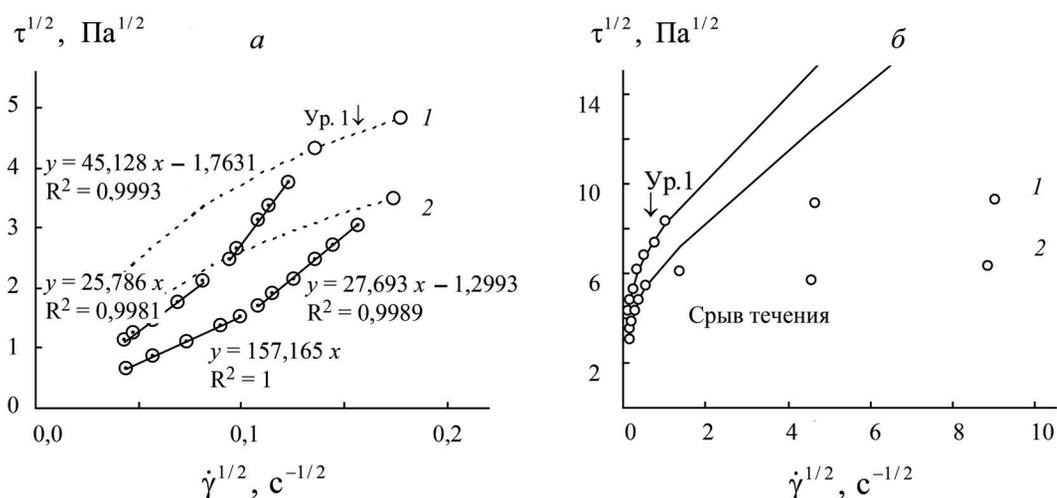


Рис. 7. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в корневых координатах для 2 мас.% полимера НМРАА3%250кС18 в растворе 0,1 М NaCl при добавлении CD (ph 7) при разном молярном отношении добавленного CD к гидрофобным боковым группам (CD : C18): без добавления (1); CD : C18 = 1:1 (2) при низких (а) и высоких (б) значениях скорости сдвига

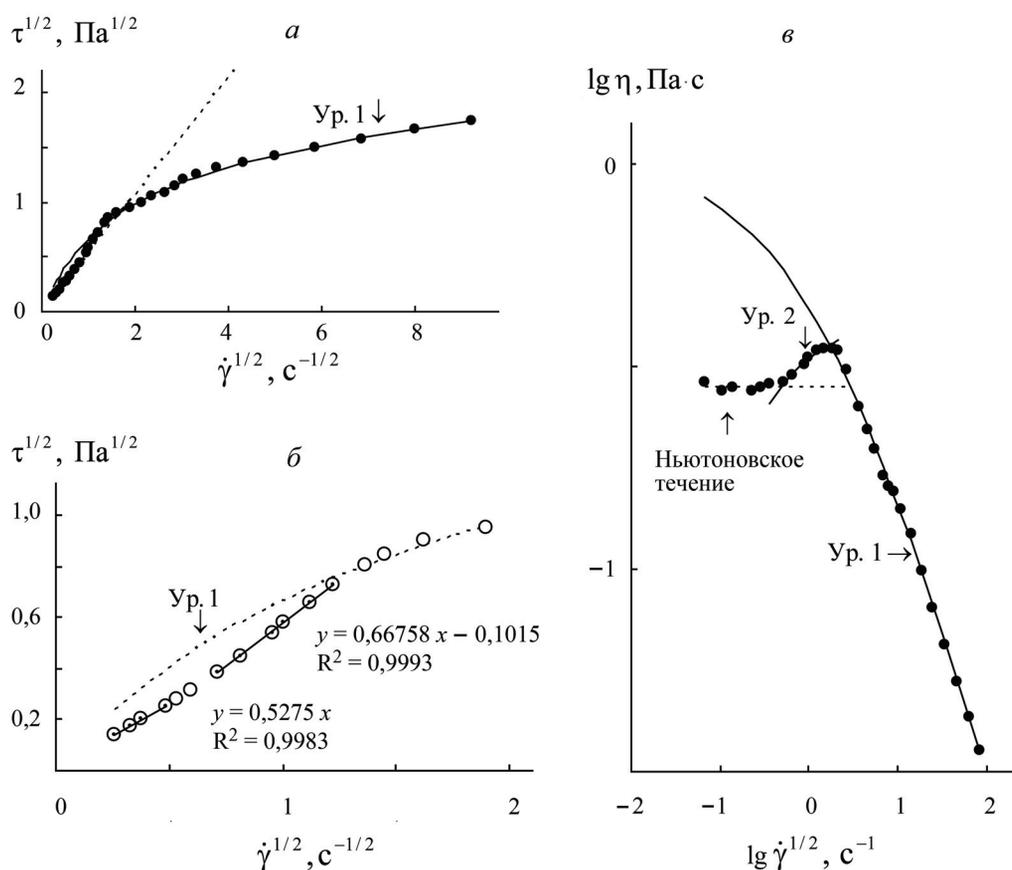


Рис. 8. Реологические кривые водного раствора HASE – полимера с добавлением 0,05 М NaCl для концентрации полимера 0,4 г/дл при 25 °С: а – в корневых координатах; б – в двойных логарифмических координатах

состоянием структуры: разрыв гидрофобных контактов и разрыв зацеплений уравниваются их непрерывным возникновением за счет теплового движения. После превышения скорости  $0,01 \text{ с}^{-1}$  начинается образование контактов между гидрофобными группами соседних макромолекул (рис. 7, а).

Вязкость растет в результате увеличения числа ассоциированных макромолекул в соответствии с уравнением (2). Физическая причина СЗ состоит в увеличении гидрофобных контактов между макромолекулами; в кинетическом уравнении этот процесс представлен с помощью скорости формирования ассоциатов под действием сдвига  $\tilde{k}_3 \dot{\gamma}^{1/2} N_1$ . До и после участка СЗ величину константы скорости  $\tilde{k}_3$  можно считать нулевой. На последующем интервале до  $1 \text{ с}^{-1}$  можно использовать уравнение (1), которое описывает процесс постепенного разрыва гидрофобных контактов и зацеплений. Наконец, вблизи скорости сдвига  $1 \text{ с}^{-1}$  начинается «срыв течения», при котором напряжение сдвига практически не изменяется при увеличении скорости сдвига, а вязкость обратно пропорциональна скорости сдвига (рис. 7, б).

В работе [8] был исследован ассоциативный полимер, а именно, гидрофобно модифи-

цированный, растворимый в щелочи полимер (HASE-полимер). Изученный образец имел молекулярную массу около 100 000, среднее число боковых гидрофобных групп от 5 до 6. В водных растворах HASE-полимера наблюдается сложное реологическое поведение, где присутствует «ньютоновское плато», СР и СЗ на отдельных интервалах скоростей сдвига. Данные получены с помощью вискозиметра конус-плоскость с контролируемым напряжением сдвига после проведения предварительного сдвига для получения воспроизводимых результатов.

На интервале средних скоростей сдвига иногда наблюдается небольшое сдвиговое затвердевание, которое объяснили формированием структуры, индуцированной сдвигом. Предполагалось, что ассоциация макромолекул происходила при взаимодействии гидрофобных групп.

Авторы статьи [8] рассмотрели топологию сетки, образованной макромолекулами. Такая сетка представляет собой динамическое образование, т.е. контакты между макромолекулами непрерывно возникают и разрываются в результате теплового движения и сдвигового течения. Для HASE-полимера типичны два вида контак-

Т а б л и ц а 6

**Корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига водного раствора HASE – полимера с добавлением 0,05 М NaCl для концентрации полимера 0,4 г/дл при 25 °С**

Показатель	Корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига							
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{ с}^{-1/2}$	0,261	0,328	0,377	0,482	0,531	0,595	0,716	0,817
$\tau^{1/2}, \text{ Па}^{1/2}$	0,140	0,172	0,200	0,253	0,281	0,318	0,386	0,448
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{ с}^{-1/2}$	0,957	1,0	1,121	1,224	1,360	1,446	1,622	1,899
$\tau^{1/2}, \text{ Па}^{1/2}$	0,541	0,577	0,658	0,725	0,806	0,849	0,904	0,954
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{ с}^{-1/2}$	2,129	2,366	2,653	2,846	3,053	3,334	3,770	4,339
$\tau^{1/2}, \text{ Па}^{1/2}$	0,998	1,053	1,091	1,141	1,203	1,247	1,315	1,364
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{ с}^{-1/2}$	4,994	5,850	6,853	8,027	9,240	–	–	–
$\tau^{1/2}, \text{ Па}^{1/2}$	1,415	1,494	1,576	1,664	1,741	–	–	–

тов: топологические зацепления сегментов макромолекул и ассоциация гидрофобных групп, фиксированных на боковых участках макромолекул. Предполагается, что при низких значениях скорости имеют место два вида контактов: в виде ассоциатов гидрофобных групп и в виде зацеплений как внутри макромолекулы, так и между соседними макромолекулами.

Переходы в структурированной системе на основе экспериментальных данных [8], обработанных ОУТ представлены на рис. 8 и в табл. 6.

В рамках структурной модели реологическое поведение этого раствора полимера описывается уравнениями (1) и (2) и объясняется разрушением и формированием контактов гидрофобных групп и топологических зацеплений макромолекул.

### Заключение

Структурная реологическая модель [2] объединяет гидродинамический подход и кинетические уравнения формирования и разрушения агрегатов частиц для описания стационарного равновесного сдвигового течения.

Ньютоновское течение с постоянной вязкостью существует в интервале скоростей сдвига, где структура вещества не изменяется при изменении скорости. Если структура разрушается при увеличении скорости сдвига, то количество агрегированных частиц уменьшается и наблюдается СР. Если структура развивается

при увеличении скорости сдвига, то количество агрегированных частиц увеличивается и наблюдается СЗ.

Нами представлены два уравнения, описывающие режимы СР и СЗ. В настоящей работе они использованы для аппроксимации реологических кривых, полученных для структурированных жидкостей разной природы, а именно, высококонцентрированной суспензии твердых частиц, суспензии «червеобразных» мицелл, ассоциативного гидрофобно модифицированного полимера.

Нужно отметить, что для описания СР достаточно использовать три константы скорости  $\tilde{k}_2$ ,  $\tilde{k}_0$  и  $\tilde{k}_1$ . Появление четвертой константы скорости  $\tilde{k}_3$  является отражением в кинетической модели нового физического явления – увеличения силы сцепления между частицами в результате столкновений при более интенсивном течении. Количество агрегированных частиц  $N_2$  увеличивается при увеличении скорости сдвига и можно говорить о формировании структуры, индуцированной сдвигом. Константа скорости  $\tilde{k}_3$  имеет конечную положительную величину на интервале сдвигового затвердевания.

Важно учитывать, что представленные уравнения получены для гомогенного образца и простого профиля скорости течения с постоянным значением скорости сдвига во всех точках текущей среды. Появление сдвигового расслоения и сложного профиля скорости течения потребует коррекции модели.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barnes H.A. Shear-thickening ('dilatancy') in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids // *J. Rheol.* 1989. Vol. 33. P. 329–366.
2. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М., 2016. 281 с.
3. Kalman D.P., Schein J.B., Houghton J.M., Laufer C.H.N., Wetzel E.D., Wagner N.J. Polymer dispersion based shear thickening fluid-fabrics for protective applications // *Proceedings of SAMPE*. Baltimore, 2007. P. 1–9.
4. Raghavan S.R., Khan S.A. Shear-thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear // *J. Coll. Interface Sc.* 1997. Vol. 185. P. 57–67.
5. Raghavan S.R., Walls H.J., Khan S.A. Rheology of silica dispersions in organic liquids: new evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding // *Langmuir*. 2000. Vol. 16. P. 7920–7930 (<https://doi.org/10.1021/la991548q>).
6. Hartmann V. Cressely R. Shear Thickening of an Aqueous Micellar Solution of Cetyltrimethylammonium Bromide and Sodium Tosylate // *J. Phys. II France*. 1997. Vol. 7. P. 1087–1098 (<https://doi.org/10.1051/jp2:1997173>).
7. Guo X., Abdala A.H., May B.L., Lincoln S.F., Khan S.A., Prud'homme R.K. Rheology control by modulating hydrophobic and inclusion associations in modified poly(acrylic acid) solutions // *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 2976–2983 (<https://doi.org/10.1016/j.POLYMER.2006.03.006>).
8. English R.J., Gulati H.S., Jenkins R.D., Khan

Saad A. Solution Rheology of a Hydrophobically Modified Alkali-Swellable // J. Rheol. 1997. Vol. 41. P. 427–444 (<https://doi.org/10.1122/1.550017>).

### **Информация об авторах**

Матвеевко Владимир Николаевич – профессор кафедры коллоидной химии МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, 13121946VNM@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6142-5710>

Кирсанов Евгений Александрович – канд. физ.-матем. наук, kirsanov47@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3030-7989>

### **Вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.02.2022;  
одобрена после рецензирования 12.03.2022;  
принята к публикации 04.04.2022.