

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.64:532.783

**ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И ДИНАМИЧЕСКОЙ  
УПРУГОСТИ ОТ АМПЛИТУДЫ ДЕФОРМАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ  
РАСТВОРАХ**

**Владимир Николаевич Матвеев<sup>1</sup>, Евгений Александрович Кирсанов<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup> Государственный социально-гуманитарный университет

**Автор, ответственный за переписку:** Владимир Николаевич Матвеев,  
13121946VNM@gmail.com

**Аннотация.** Структурная реологическая модель используется для интерпретации результатов динамических измерений в полимерных растворах полиакриламида и ксантана. Модель описывает зависимость динамической вязкости и динамической упругости от амплитуды деформации при фиксированной частоте сдвиговых колебаний. Структурная реологическая модель позволяет интерпретировать экспериментальные кривые как результат изменения структуры образца полимерного раствора под действием осциллирующего сдвигового течения. Интегральной характеристикой структуры является число макромолекул, связанных зацеплениями в некоторые ассоциаты макромолекул. При анализе реологических кривых не используется концепция непрерывного или дискретного релаксационного спектра. Проведена аппроксимация экспериментальных данных уравнениями структурной модели на отдельных участках амплитуды деформации, которые соответствуют разным состояниям структуры полимерного раствора.

**Ключевые слова:** полимерный раствор, динамическая вязкость, динамическая упругость, зависимость от амплитуды деформации, структурная реологическая модель

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-4-255-267

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

**Для цитирования:** Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Зависимость динамической вязкости и динамической упругости от амплитуды деформации в полимерных растворах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 4. С. 255–267.

ORIGINAL ARTICLE

**DEPENDENCE OF DYNAMIC VISCOSITY AND DYNAMIC ELASTICITY  
ON THE STRAIN AMPLITUDE IN A POLYMER SOLUTION**

**Vladimir N. Matveenko<sup>1</sup>, Eugene A. Kirsanov<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup> Moscow State Regional Socio-Humanitarian Institute

**Corresponding author:** Vladimir N. Matveenko, 13121946VNM@gmail.com

**Abstract.** The structural rheological model is used to interpret the results of dynamic measurements in polymer solutions of polyacrylamide and xanthan. The model describes the dependence of dynamic viscosity and dynamic elasticity on the strain amplitude at a fixed frequency of shear oscillations. The structural rheological model makes it

possible to interpret the experimental curves as a result of a change in the structure of a sample of a polymer solution under the action of an oscillating shear flow. An integral characteristic of the structure is the number of macromolecules linked by engagements into some associates of macromolecules. The analysis of rheological curves does not use the concept of a continuous or discrete relaxation spectrum. The experimental data are approximated by the equations of the structural model in separate intervals of the strain amplitude, which correspond to different states of the structure of the polymer solution.

**Keywords:** polymer solution, dynamic viscosity, dynamic elasticity, dependence on the strain amplitude, structural rheological model

**Financial Support.** The study was carried out as part of the budget funding of Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, CITIS number: 121031300084-1.

**For citation:** Matveenkov V.N., Kirsanov E.A. Dependence of Dynamic Viscosity and Dynamic Elasticity on The Strain Amplitude in a Polymer Solution // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 4. S. 255–267.

В предыдущей работе [1] была представлена новая реологическая модель для описания зависимости динамических модулей  $G'$  и  $G''$  от амплитуды сдвиговых колебаний  $\gamma_0$  при фиксированной частоте колебаний  $\omega_0$ . Модель основана на структурных соображениях и является расширением структурной реологической модели [2]. Было показано, что общий структурный подход применим для описания зависимостей динамических модулей от амплитуды колебаний при динамических измерениях двух композиционных материалов. В настоящей работе структурная реологическая модель используется для анализа реологического поведения полимерных растворов.

### 1. Уравнения структурной модели для зависимости динамической вязкости и динамической упругости от амплитуды деформации

Предполагается, что в полимерном растворе с числом частиц  $N$  имеются единицы течения двух видов: индивидуальные частицы (макромолекулы) в количестве  $N_1$ ; агрегированные частицы, связанные контактами (ассоциаты макромолекул, связанные зацеплениями) в количестве  $N_2$ .

Вид реологической кривой зависит от особенностей процессов разрушения и формирования агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул.

Уравнение для динамической вязкости вводится в виде

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

Коэффициент  $\eta_{\infty}^{1/2}$  связан с диссипацией энергии вязкого трения при движении отдельных частиц. Вклад агрегатов частиц описывается величиной  $BN_2$ , где  $B$  – некоторая постоянная, не зависящая от амплитуды деформации  $\gamma_0$ .

Уравнения, аналогичные уравнению (1), используются в структурной реологической модели для описания сдвиговой вязкости  $\eta$  и сдвиговой упругости  $\eta_{ST}$  ( $=N_1/\dot{\gamma}$ ) как функции скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ ; а также динамической вязкости  $\eta'$  и динамической упругости  $\eta''$  как функции частоты колебаний  $\omega$ .

Кинетическое уравнение вводится в виде

$$\frac{dN_2}{dt} = k_2'N - k_0'N_2 - k_1'\gamma_0^{1/2}N_2 + k_3'\gamma_0^{1/2}N_1. \quad (2)$$

Здесь  $k_2'$  – константа скорости формирования агрегатов при столкновениях частиц (макромолекул);  $k_0'$  – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, например, в результате теплового движения;  $k_1'$  – константа скорости разрушения агрегатов под действием растягивающих гидродинамических сил, которая входит в уравнение в виде  $k_1'\gamma_0^{1/2}N_2$ . Процесс формирования новых контактов под действием сдвига описывается константой скорости  $k_3'$ , которая входит в скорость формирования агрегатов, а именно  $k_3'\gamma_0^{1/2}N_1$ .

В настоящей статье уравнения (1) и (2) являются исходными для описания зависимостей  $\eta'(\gamma_0)$  и  $\eta''(\gamma_0)$  при постоянной фиксированной величине циклической частоты колебаний  $\omega_0$ . Если под действием сдвига происходит только разрыв

зацеплений, то  $k'_3 = 0$ . Тогда динамическая вязкость описывается уравнением

$$\eta^{1/2} = \frac{g'}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + \eta_\infty^{1/2}, \quad (3)$$

со значениями коэффициентов

$$\chi'_A = k'_0 / k'_1 \text{ и}$$

$$g' = BNk'_2 / k'_1.$$

Используя соотношение  $G'' = \eta' \omega$ , получим уравнение

$$G''^{1/2} = (\omega \eta')^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + \eta_\infty^{1/2} \omega^{1/2}.$$

Вводя обозначения коэффициентов  $G''_\infty = \eta'_\infty \omega$ ,  $g'_A = BN \omega^{1/2} k'_2 / k'_1$ , получим уравнение для модуля потерь вида

$$G''^{1/2} = \frac{g'_A}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + G''_\infty^{1/2}. \quad (4)$$

Таким образом, зависимости  $\eta'(\gamma_0)$  и  $G''(\gamma_0)$  имеют одинаковую математическую форму.

Чтобы использовать стандартные методы расчета [2] введем величину амплитудной динамической вязкости  $\eta'_A = \gamma_0 \eta'$ . Тогда можно получить уравнение, сходное по форме с обобщенным уравнением течения:

$$\eta'_A{}^{1/2} = \gamma_0^{1/2} \eta^{1/2} = \frac{g' \gamma_0^{1/2}}{\gamma_0^{1/2} + \chi'_A} + \eta_\infty^{1/2} \gamma_0^{1/2}. \quad (5)$$

При определенных условиях число контактов между частицами или прочность этих контактов могут увеличиваться под действием сдвига, что приводит к «структуре, индуцированной сдвигом». В этом случае коэффициент  $k'_3 > 0$ , кинетическое уравнение описывается выражением (2).

При условии  $\gamma_0^{1/2} (k'_3 + k'_1) / k'_0 \gg 1$  из уравнений (1) и (2) для равновесного состояния осциллирующего течения получим выражение

$$\eta^{1/2} \approx (\eta_\infty^{1/2} + BN \frac{k'_3}{k'_3 + k'_1}) - BN \frac{(k'_0 - k'_2)}{(k'_3 + k'_1) \gamma_0^{1/2}}.$$

Вводя коэффициенты, получим уравнение вида

$$\eta^{1/2} \approx g'_0 - \frac{\Delta \eta^{1/2}}{\gamma_0^{1/2}}, \quad (6)$$

где

$$g'_0 = \eta_\infty^{1/2} + BN \frac{k'_3}{k'_3 + k'_1};$$

$$\Delta \eta^{1/2} = BN \frac{(k'_0 - k'_2)}{(k'_3 + k'_1)}.$$

Умножая на  $\gamma_0^{1/2}$ , получим удобное для расчета уравнение

$$\eta_A^{1/2} = \gamma_0^{1/2} \eta^{1/2} \approx g'_0 \gamma_0^{1/2} - \Delta \eta^{1/2}. \quad (7)$$

Аналогичным образом можно получить уравнения для описания упругих свойств:

$$\eta''^{1/2} = \frac{g''}{\gamma_0^{1/2} + \chi''_A} + \eta''_\infty^{1/2}, \quad (9)$$

$$\eta''_A{}^{1/2} = \gamma_0^{1/2} \eta''^{1/2} = \frac{g'' \gamma_0^{1/2}}{\gamma_0^{1/2} + \chi''_A} + \eta''_\infty^{1/2} \gamma_0^{1/2}, \quad (10)$$

$$\eta''^{1/2} \approx g''_0 - \frac{\Delta \eta''^{1/2}}{\gamma_0^{1/2}}, \quad (11)$$

$$\eta''_A{}^{1/2} = \gamma_0^{1/2} \eta''^{1/2} \approx g''_0 \gamma_0^{1/2} - \Delta \eta''^{1/2}. \quad (12)$$

Коэффициенты  $\Delta \eta^{1/2}$  или  $\Delta \eta''^{1/2}$  имеют положительную величину, если  $k_0 > k_2$ .

## 2. Аппроксимация экспериментальных данных

В работе [3] описаны реологические свойства двух водных растворов при различных концентрациях полимера. Полиакриламид AP 273E представляет собой высокомолекулярный анионный полимер (молекулярная масса  $15 \cdot 10^6$ ) с гибкими макромолекулами, способными образовывать «клубки». Ксантан (xanthan gum) является высокомолекулярным полисахаридом (молекулярная масса  $2 \cdot 10^6$ ), макромолекулы которого в растворе имеют конфигурацию стержня. Оба полимера имеют широкое молекулярно-массовое распределение.

Измерения зависимости динамических модулей (или динамической вязкости и упругости) от амплитуды деформации выполнены на реометре с коаксиальными цилиндрами при температуре 25 °С. Чтобы получить одинаковые структурные условия перед началом каждого цикла измерений образец подвергали предварительному сдвигу. Экспериментальные данные [3] для динамической вязкости полиакриламида  $\eta'(\gamma_0)$  приведены

в табл. 1 и показаны на рис. 1. Горизонтальными пунктирными линиями обозначено «ньютоновское» поведение при низких амплитудах деформации. Постоянное значение динамической вязкости  $\eta'$  является признаком постоянной структуры полимерного раствора на этом интервале амплитуд.

Аппроксимацию данных проводили методом нелинейной регрессии и с помощью программы в пакете Excel для стандартных функций с определением коэффициента детерминации  $R^2$ . При расчете использовали уравнения (5), (7), (10), (12),

сумму квадратов разностей рассчитывали следующим образом:

$$СКР = \sum \{(\gamma_0 G'')^{1/2} - (\gamma_0 G'')_p^{1/2}\}^2,$$

$$СКР = \sum \{(\gamma_0 G')^{1/2} - (\gamma_0 G')_p^{1/2}\}^2.$$

На графиках в двойных логарифмических координатах представлены кривые, которые соответствуют уравнениям (3), (6), (9), (11). На графиках в корневых координатах представлены кривые, аппроксимированные с помощью уравнений (5), (7), (10), (12).

Т а б л и ц а 1

**Зависимость динамической вязкости водного раствора полиакриламида AP 273E от амплитуды деформации при разных значениях концентрации полимера**

750 ppm	lg $\gamma_0$	-1,380	-1,218	-1,056	-0,89437	-0,732	-0,570
	lg $\eta'$	-1,100	-1,071	-1,035	-1,00	-0,985	-0,985
	lg $\gamma_0$	-0,338	-0,169	-0,007	0,155	0,317	0,479
	lg $\eta'$	-0,935	-0,942	-0,964	-1,00	-1,050	-1,107
	lg $\gamma_0$	0,648	0,803	0,972	1,127	-	-
	lg $\eta'$	-1,171	-1,250	-1,321	-1,393	-	-
125 ppm	lg $\gamma_0$	-1,366	-1,197	-1,028	-0,866	-0,704	-0,549
	lg $\eta'$	-1,736	-1,736	-1,736	-1,736	-1,736	-1,743
	lg $\gamma_0$	-0,380	-0,169	-0,028	0,155	0,317	0,479
	lg $\eta'$	-1,736	-1,707	-1,714	-1,735	-1,764	-1,814
	lg $\gamma_0$	0,641	0,803	0,965	1,127	-	-
	lg $\eta'$	-1,871	-1,914	1,993	-2,050	-	-
50 ppm	lg $\gamma_0$	-1,197	-1,021	-0,859	-0,690	-0,528	-0,366
	lg $\eta'$	-2,079	-2,071	-2,079	-2,071	-2,071	-2,068
	lg $\gamma_0$	-0,197	-0,035	0,149	0,310	0,465	0,634
	lg $\eta'$	-2,064	-2,071	-2,082	-2,100	-2,143	-2,189
	lg $\gamma_0$	0,796	0,958	1,120	-	-	-
	lg $\eta'$	-2,236	-2,286	-2,343	-	-	-

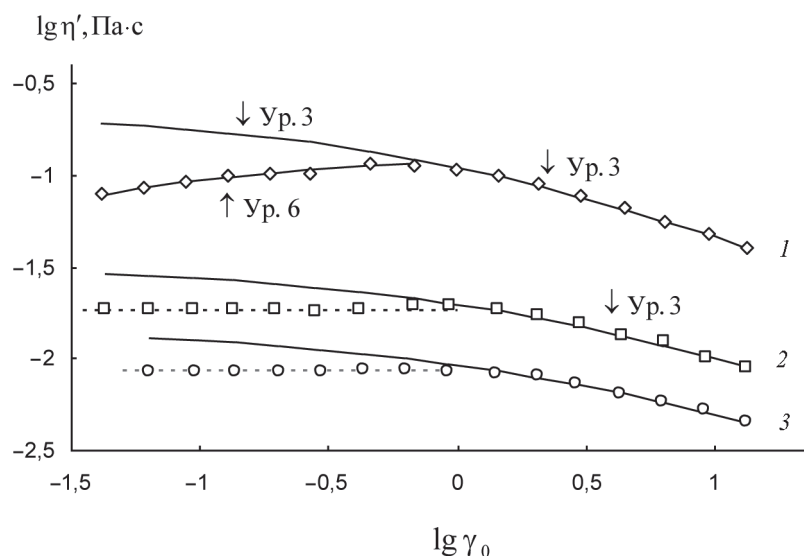


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости  $\eta'(\gamma_0)$  от амплитуды деформации  $\gamma_0$  (относ. ед.) в двойных логарифмических координатах для водного раствора полиакриламида AP 273E при температуре 25 °С и частоте колебаний 0,5 Гц для различных концентраций (ppm): 750 (1); 125 (2), 50 (3)

Результаты аппроксимации удобно рассматривать в корневых координатах (рис. 2), где представлена зависимость амплитудной динамической вязкости ( $\gamma_0 \eta'$ ) от амплитуды деформации  $\gamma_0$ .

Коэффициенты уравнений, описывающих вязкие свойства раствора полиакриламида, представлены в табл. 2.

В области больших амплитуд деформации справедливы уравнения (3), (5). Такой режим осциллирующего течения соответствует постепенному закономерному разрыву зацеплений между макромолекулами под действием сдвига ( $k'_1 > 0$ ,  $k'_3 = 0$ ).

В области малых амплитуд деформации при низких концентрациях полимера величина динамической вязкости практически постоянна. При более высокой концентрации полимера (рис. 2, кривая 1) наблюдается постепенное увеличение динамической вязкости с ростом амплитуды (уравнения (6), (7)), связанное с увеличением числа зацеплений между макромолекулами под действием сдвига ( $k'_1 > 0$ ,  $k'_3 > 0$ ,  $k'_0 > k'_2$ ). Это явление вполне аналогично «сдвиговому затвердеванию» при стационарном течении.

Упругое поведение полимерного раствора представлено на рис. 3, а экспериментальные данные приведены в табл. 3. В области малых амплитуд деформации при всех концентрациях полимера величина динамической упругости  $\eta''_N$

практически постоянна. В рамках структурной модели такое поведение, возможно, соответствует постоянной «упругой» структуре раствора.

В небольшой области средних амплитуд деформации справедливы уравнения (9, 10). Такой режим осциллирующего течения соответствует постепенному закономерному разрыву упругих зацеплений между макромолекулами под действием сдвига ( $k''_1 > 0$ ,  $k''_3 = 0$ ).

При очень больших амплитудах деформации наблюдается аномальное снижение амплитудной динамической упругости ( $\gamma_0 \eta''$ ), которая асимптотически приближается к постоянной величине, не зависящей от амплитуды (рис. 3, б). Такое поведение аналогично «срыву течения» в условиях стационарного сдвигового течения.

Коэффициенты уравнений, описывающих упругие свойства раствора полиакриламида, представлены в табл. 4.

Величина  $\eta''_\infty$ , полученная при расчете, близка к нулю, что свидетельствует о крайне малом вкладе индивидуальных макромолекул в общую упругость полимерного раствора.

Рассмотрим реологическое поведение раствора ксантана, молекулы которого имеют в растворе конформацию упругого стержня. Вязкое поведение раствора показано на рис. 4, экспериментальные данные представлены в табл. 5. Коэффициенты уравнений, описывающих вязкие свойства раствора ксантана, представлены в табл. 6.

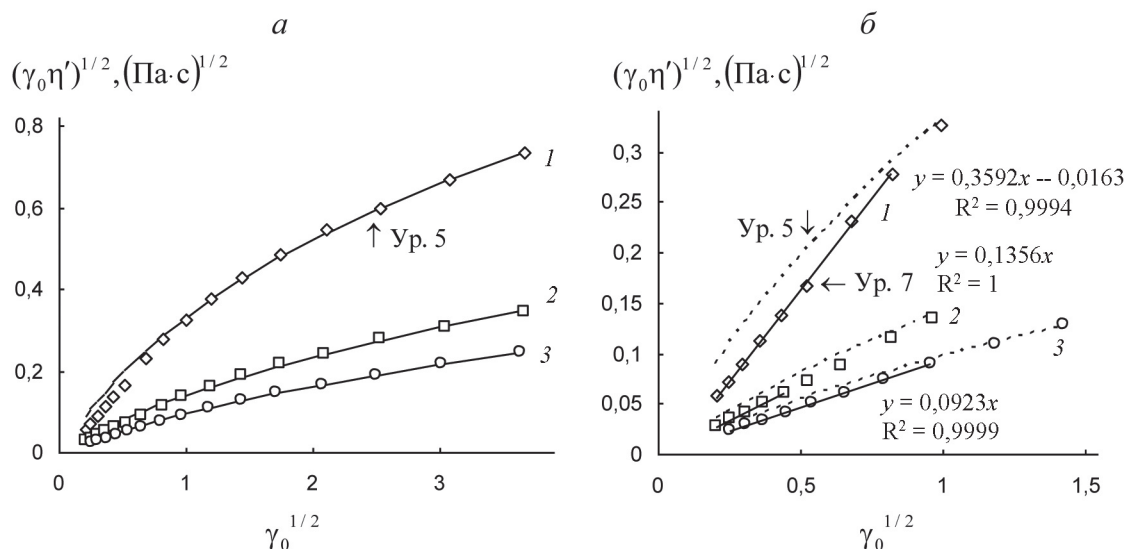


Рис. 2. Зависимость амплитудной динамической вязкости  $\gamma_0 \eta'$  от амплитуды деформации  $\gamma_0$  (отн. ед.) в корневых координатах для водного раствора полиакриламида AP 273E при температуре 25 °С для различных концентраций в ppm 750 (1); 125 (2); 50 (3): а – на полном интервале амплитуд сдвиговой деформации; б – на интервале низких амплитуд сдвиговой деформации

Т а б л и ц а 2

**Коэффициенты уравнений, описывающих вязкое поведение водного раствора полиакриламида AP 273E при температуре 25 °С и частоте колебаний 0,5 Гц для разных значениях концентрации**

Концентрация, ppm	750	125	50
$g'$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	0,744	0,374	0,241
$\eta_{\infty}^{1/2}$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	0,064	0,035	0,029
$\chi'_A$	1,772	2,536	2,556
$g' / \chi'_A$	0,420	0,147	0,094
$\eta_N^{1/2}$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	–	0,136	0,092
$g'_0$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	0,359	–	–
$\Delta\eta^{1/2}$ , (Па) <sup>1/2</sup>	0,016	–	–

В области больших амплитуд деформации справедливы уравнения (3), (5), что соответствует постепенному закономерному разрыву зацеплений между макромолекулами ( $k'_1 > 0$ ,  $k'_3 = 0$ ). Реологическое поведение в области низких амплитуд показано на рис. 5. В области малых амплитуд деформации при низкой концентрации

полимера (125 ppm) величина динамической вязкости постоянна. При более высоких концентрациях полимера (рис. 5, кривые 1, 2) наблюдается постепенное увеличение динамической вязкости (уравнения (6), (7)), связанное с увеличением числа зацеплений между макромолекулами ( $k'_1 > 0$ ,  $k'_3 > 0$ ,  $k'_0 > k'_2$ ). Это

Т а б л и ц а 3

**Зависимость динамической упругости водного раствора полиакриламида AP 273E от амплитуды деформации при разных значениях концентрации полимера**

750 ppm	$\lg \gamma_0$	-1,380	-1,296	-1,056	-0,901	-0,732	-0,577
	$\lg \eta''$	-0,610	-0,599	-0,611	-0,610	-0,622	-0,616
	$\lg \gamma_0$	-0,338	-0,176	-0,014	0,148	0,310	0,472
	$\lg \eta''$	-0,611	-0,645	-0,679	-0,748	-0,851	-0,977
	$\lg \gamma_0$	0,641	0,810	0,965	1,127	–	–
	$\lg \eta''$	-1,149	-1,332	-1,538	-1,744	–	–
125 ppm	$\lg \gamma_0$	-1,359	-1,197	-1,028	-0,866	-0,704	-0,542
	$\lg \eta''$	-1,504	-1,498	-1,498	-1,492	-1,504	-1,504
	$\lg \gamma_0$	-0,380	-0,169	0,00	0,155	0,324	0,479
	$\lg \eta''$	-1,515	-1,532	-1,567	-1,618	-1,710	-1,824
	$\lg \gamma_0$	0,641	0,810	0,972	1,127	–	–
	$\lg \eta''$	-1,973	-2,145	-2,328	-2,534	–	–
50 ppm	$\lg \gamma_0$	-1,183	-1,021	-0,852	-0,683	-0,528	-0,366
	$\lg \eta''$	-1,990	-1,996	-1,973	-1,973	-1,979	-1,984
	$\lg \gamma_0$	-0,197	-0,035	0,148	0,310	0,465	0,634
	$\lg \eta''$	-1,996	-2,013	-2,076	-2,145	-2,259	-2,397
	$\lg \gamma_0$	0,796	0,965	1,127	–	–	–
	$\lg \eta''$	-2,546	2,740	2,912	–	–	–

Т а б л и ц а 4

**Коэффициенты уравнений, описывающих упругое поведение водного раствора полиакриламида AP 273E при температуре 25 °С и частоте колебаний 0,5 Гц для разных концентраций**

Концентрация, ppm	750	125	50
$g''$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	1,067	0,466	0,322
$\eta_{\infty}''^{1/2}$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	0	0	0
$\chi_A''$	1,382	1,853	2,359
$g''/\chi_A''$	0,773	0,251	0,137
$\eta_N''^{1/2}$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	0,494	0,177	0,104

Т а б л и ц а 5

**Зависимость динамической вязкости водного раствора ксантана от амплитуды деформации при разных значениях концентрации полимера**

1000 ppm	$\lg \gamma_0$	-1,397	-1,229	-1,060	-0,900	-0,738	-0,570
	$\lg \eta'$	-1,347	-1,338	-1,335	-1,324	-1,321	-1,324
	$\lg \gamma_0$	-0,339	-0,171	-1,00	0,152	0,320	0,481
	$\lg \eta'$	-1,289	-1,286	-1,301	-1,318	-0,320	-1,382
	$\lg \gamma_0$	0,643	0,804	0,958	1,119	-	-
	$\lg \eta'$	-1,434	-1,491	-1,543	-1,607	-	-
750 ppm	$\lg \gamma_0$	-1,362	-1,194	-1,033	-0,864	-0,703	-0,542
	$\lg \eta'$	-1,486	-1,480	-1,477	-1,471	-1,468	-1,474
	$\lg \gamma_0$	-0,332	-0,171	0,00	0,159	0,320	0,481
	$\lg \eta'$	-1,448	-1,445	-1,457	-1,471	-1,494	-1,517
	$\lg \gamma_0$	0,643	0,804	0,958	1,119	-	-
	$\lg \eta'$	-1,564	-1,607	-1,665	-1,714	-	-
125 ppm	$\lg \gamma_0$	-0,857	-0,689	-0,528	-0,367	-0,199	0,037
	$\lg \eta'$	-2,197	-2,198	-2,191	-2,191	-2,192	-2,197
	$\lg \gamma_0$	0,131	0,285	0,474	0,629	0,783	0,958
	$\lg \eta'$	-2,199	-2,208	-2,249	-2,272	-2,295	-2,329
	$\lg \gamma_0$	1,119	-	-	-	-	-
	$\lg \eta'$	-2,358	-	-	-	-	-

поведение сходно со «сдвиговым затвердеванием» при стационарном течении.

Упругое поведение раствора ксантана представлено на рис. 6, экспериментальные данные – в табл. 7. В небольшой области средних амплитуд деформации справедливы уравнения (9, 10). Такой режим осциллирующего течения соответствует постепенному закономерному разрыву упругих зацеплений между макромолекулами ( $k''_1 > 0, k''_3 = 0$ ).

Коэффициенты уравнений, описывающих упругие свойства раствора ксантана, представлены в табл. 8. Величина  $\eta''_\infty$  при расчете близ-

ка к нулю, что свидетельствует о крайне малом вкладе индивидуальных макромолекул в общую упругость системы. При очень больших амплитудах деформации наблюдается аномальное снижение амплитудной динамической упругости ( $\gamma_0 \eta''$ ), которое сходно со «срывом течения» в условиях стационарного течения (рис. 7, а).

$$(k''_1 > 0, k''_3 > 0, k''_0 < k''_2).$$

$$k''_2 > k''_0$$

В области малых амплитуд деформации (рис. 7, б) при всех концентрациях полимера величина динамической упругости  $\eta''$  описывается уравнениями (11), (12), что соответствует

Т а б л и ц а 6

**Коэффициенты уравнений, описывающих вязкое поведение водного раствора ксантана при температуре 25 °С и частоте колебаний 0,5 Гц для разных значений концентрации**

Концентрация, ppm	1000	750	125
$g'$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	1,174	0,964	0,587
$\eta_{\infty}^{1/2}$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	0,011	0,022	0,016
$\chi'_A$	4,39	4,65	8,196
$g' / \chi'_A$	0,268	0,207	0,072
$\eta_N^{1/2}$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	–	–	0,080
$g'_0$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	0,231	0,191	–
$\Delta\eta^{1/2}$ , (Па) <sup>1/2</sup>	0,045	0,0025	–

Т а б л и ц а 7

**Зависимость динамической упругости водного раствора ксантана от амплитуды деформации при разных значениях концентрации полимера**

1000 ppm	$\lg \gamma_0$	-1,389	-1,229	-1,063	-0,896	-0,729	-0,569
	$\lg \eta''$	-1,401	-1,410	-1,427	-1,428	-1,429	-1,436
	$\lg \gamma_0$	-0,333	-0,174	-0,007	0,153	0,326	0,486
	$\lg \eta''$	-1,463	-1,480	-1,515	-1,586	-1,674	-1,815
	$\lg \gamma_0$	0,653	0,806	0,958	1,125	–	–
	$\lg \eta''$	-2,026	-2,308	-2,740	-3,964	–	–
750 ppm	$\lg \gamma_0$	-1,361	-1,208	-1,027	-0,861	-0,701	-0,542
	$\lg \eta''$	-1,604	-1,604	-1,621	-1,612	-1,621	-1,630
	$\lg \gamma_0$	-0,326	-0,160	0,00	0,160	0,319	0,493
	$\lg \eta''$	-1,665	-1,683	-1,709	-1,771	-1,859	-1,982
	$\lg \gamma_0$	0,653	0,813	0,965	1,132	–	–
	$\lg \eta''$	-2,194	-2,423	-2,855	-3,489	–	–
125 ppm	$\lg \gamma_0$	-0,847	-0,514	-0,347	-0,181	-0,021	0,146
	$\lg \eta''$	-2,520	-2,537	-2,542	-2,559	-2,572	-2,608
	$\lg \gamma_0$	0,306	0,472	0,639	0,792	0,958	1,125
	$\lg \eta''$	-2,661	-2,784	-2,934	-3,120	-3,366	-3,665

**Коэффициенты уравнений, описывающих упругое поведение водного раствора ксантана при температуре 25 °С и частоте колебаний 0,5 Гц для разных значениях концентрации**

Концентрация, ppm	1000	750	125
$g''$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	0,497	0,428	0,266
$\eta_{\infty}''^{1/2}$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	0	0	0
$\chi_{\Lambda}''$	1,92	2,14	4,22
$g''/\chi_{\Lambda}''$	0,259	0,200	0,063
$\eta_N''^{1/2}$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	–	≈ 0,151	≈ 0,052
$g_0''$ , (Па с) <sup>1/2</sup>	0,181	0,1505	0,0518
$\Delta\eta''^{1/2}$ , (Па) <sup>1/2</sup>	–0,0042	–0,0017	–0,0012

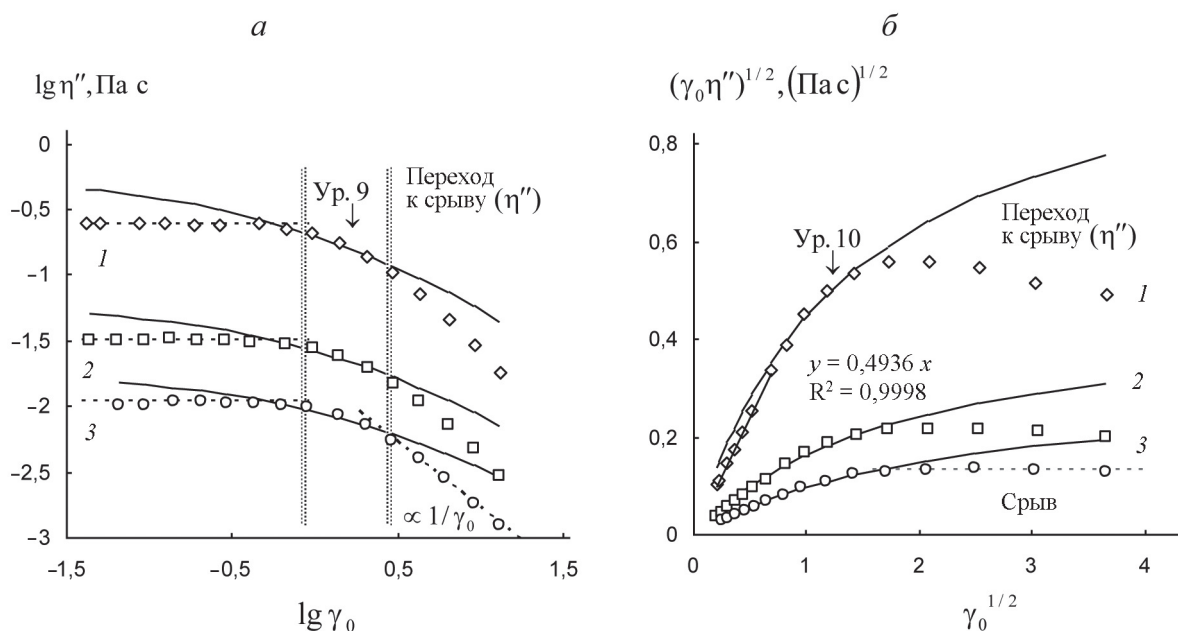


Рис. 3. Реологические характеристики водного раствора полиакриламида AP 273E при температуре 25 °С и частоте колебаний 0,5 Гц для концентраций в ppm 750 (1); 125 (2); 50 (3): а – зависимость динамической упругости  $\eta''$  от амплитуды деформации  $\gamma_0$  (отн. ед.) в двойных логарифмических координатах; б – зависимость амплитудной динамической упругости  $\gamma_0\eta''$  от амплитуды деформации  $\gamma_0$  в корневых координатах

условиям ( $k''_1 > 0$ ,  $k''_3 > 0$ ,  $k''_0 < k''_2$ ). Прямая (1) в корневых координатах при концентрации 1000 ppm явно проходит выше начала координат. Величина  $\Delta\eta''^{1/2} < 0$ , что соответствует условию  $k''_2 > k''_0$ . В случае концентраций 750 и 125 ppm

величина  $\Delta\eta''^{1/2}$  настолько мала, что можно считать поведение «ньютоновским» с «постоянной» динамической упругостью, указанной в табл. 8. В общем, водные растворы ксантана и полиакриламида имеют сходное реологическое

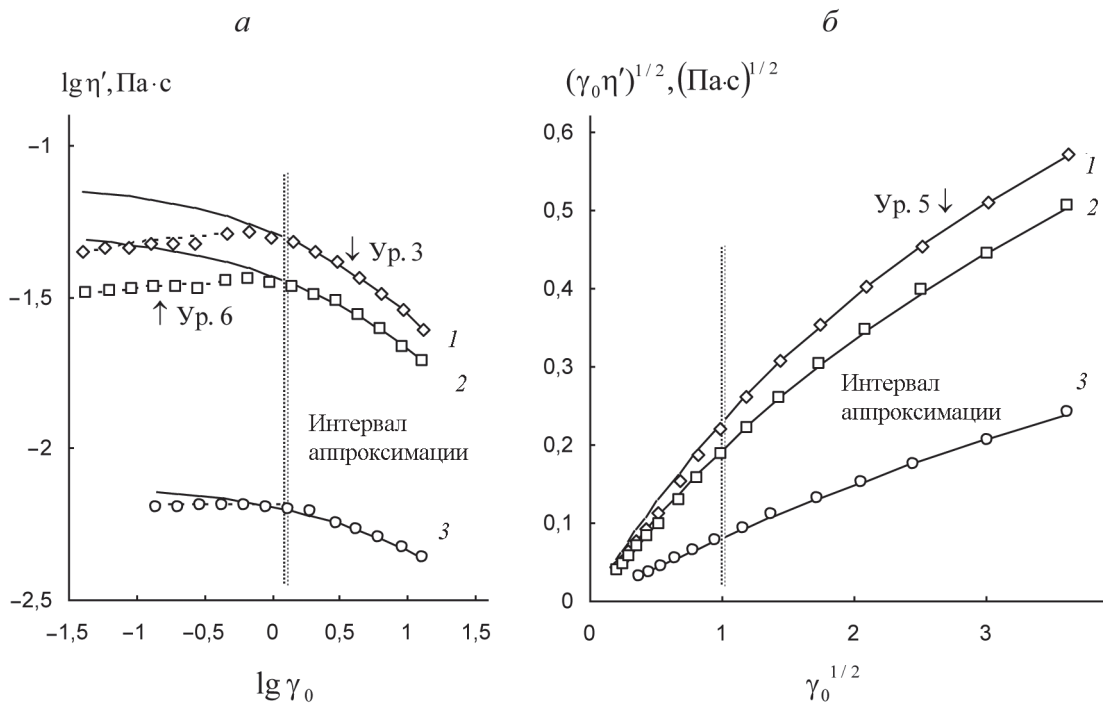


Рис. 4. Реологические характеристики водного раствора ксантана при температуре 25 °С и частоте колебаний 0,5 Гц для концентраций в ppm 1000 (1); 750 (2); 125 (3): а – зависимость динамической вязкости  $\eta'$  от амплитуды деформации  $\gamma_0$  (отн. ед.) в двойных логарифмических координатах; б – зависимость амплитудной динамической вязкости  $(\gamma_0 \eta')^{1/2}$  от амплитуды деформации  $\gamma_0$  в корневых координатах

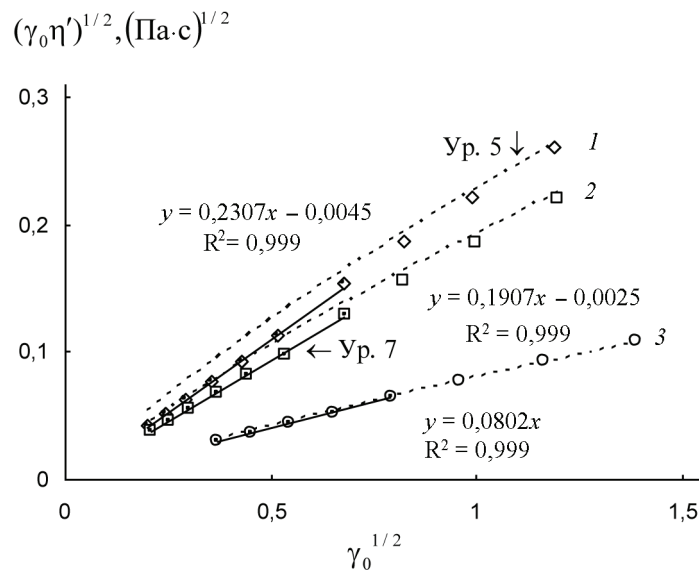


Рис. 5. Зависимость амплитудной динамической вязкости  $(\gamma_0 \eta')^{1/2}$  от амплитуды деформации  $\gamma_0$  для водного раствора ксантана при температуре 25 °С и частоте колебаний 0,5 Гц для концентраций в ppm 1000 (1); 750 (2); 125 (3) в корневых координатах при низких значениях амплитуды деформации

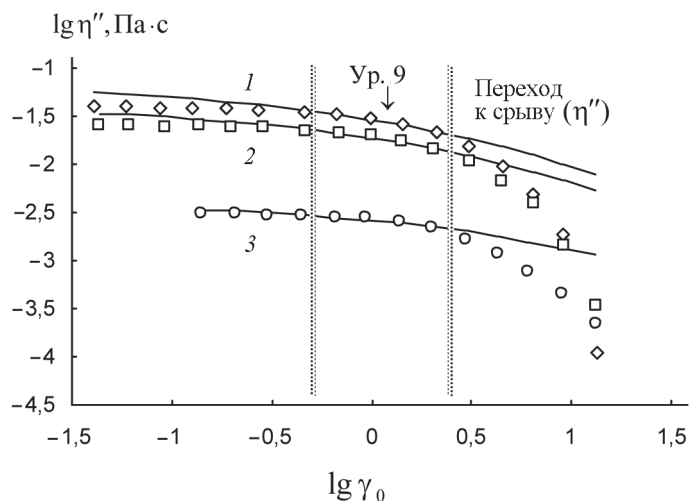


Рис. 6. Зависимость динамической упругости  $\eta''$  от амплитуды деформации  $\gamma_0$  в двойных логарифмических координатах для водного раствора ксантана при температуре 25 °С и частоте колебаний 0,5 Гц для концентраций в ppm 1000 (1); 750 (2); 125 (3)

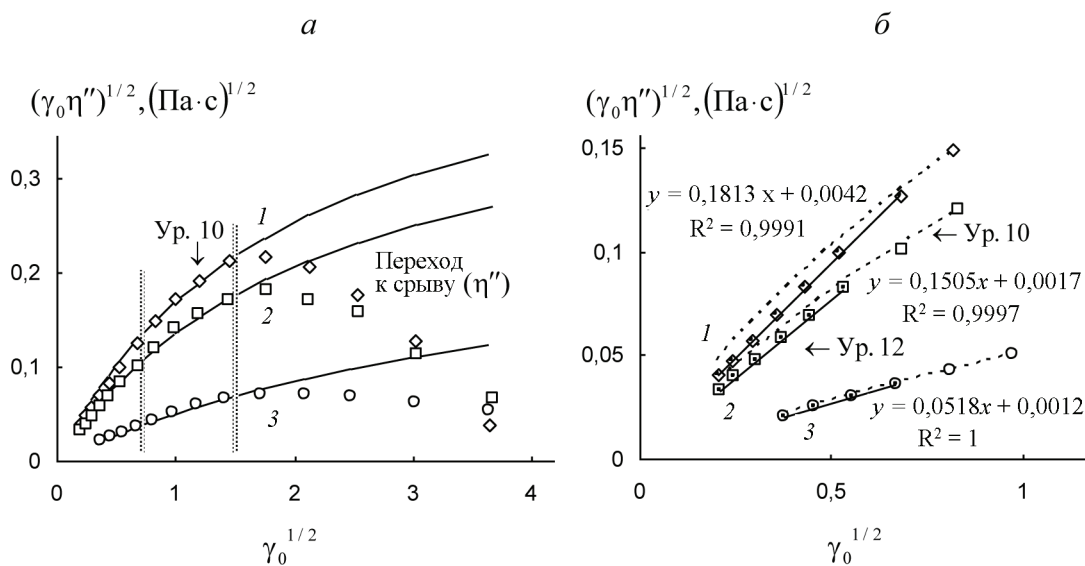


Рис. 7. Зависимость амплитудной динамической упругости  $(\gamma_0 \eta'')^{1/2}$  от амплитуды деформации  $\gamma_0$  (относ. ед.) в корневых координатах для водного раствора ксантана при температуре 25 °С и частоте колебаний 0,5 Гц для концентраций в ppm 1000 (1); 750 (2); 125 (3): а – на полном интервале амплитуд деформации  $\gamma_0$ ; б – на интервале низких амплитуд деформации  $\gamma_0$

поведение в случае динамических измерений с постоянной фиксированной частотой колебаний.

**Заключение**

Новая модель амплитудной зависимости динамических модулей используется для описания зависимостей сдвиговой вязкости  $\eta'(\gamma_0)$  и сдвиговой упругости  $\eta''(\gamma_0)$  при фиксированной частоте

колебаний. Показано, что реологическое поведение различно на некоторых «условных» участках низких, средних и высоких амплитуд деформации. Реологическое поведение хорошо описывается реологическими уравнениями, которые прямо связаны с изменением структуры раствора, т.е. с изменением характера разрыва и формирования зацеплений между

макромолекулами. Представленные уравнения получены для равновесного состояния осциллирующего течения в предположении гомогенного полимерного образца с простым профилем скорости течения. Сдвиговое расслоение образца и усложнение профиля скорости могут быть причиной «срыва» реологических величин при высоких амплитудах деформации.

Можно видеть, что в исследованных системах упругое и вязкое поведение существенно различаются между собой. Их объединяет только

общий механизм формирования и разрушения зацеплений. По-видимому, следует различать «упругие» зацепления и зацепления, которые приводят к формированию агрегатов, увеличивающих вязкость.

Первые формируют «упругие» агрегаты (ассоциаты), в которых накапливается упругая энергия при осциллирующем сдвиговом течении. Вторые приводят к увеличению диссипации энергии при движении агрегатов в условиях осциллирующего сдвигового течения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А. Реология структурированных жидкостей. Зависимость динамических модулей от амплитуды деформации // Вестн. Моск. ун-та. Серия химия. 2024. Т. 65. № 1. С. 39–49.
2. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М., 2016. 384 с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach. Moscow: Technosphere, 2016, 384 p. (in Russ.)].
3. Vlastos G., Lerche D., Koch B., Samba O., Pohl M. The effect of parallel combined steady and oscillatory shear flows on blood and polymer solutions. // Rheol Acta. 1997. Vol. 36. P. 160–172.

## Информация об авторах

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

Евгений Александрович Кирсанов – доцент Государственного социально-гуманитарного университета, ул. Зелёная, д. 30, 140411, Коломна, Московская область, Россия, 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.

## Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 11.02.2024;  
одобрена после рецензирования 20.03.2024;  
принята к публикации 06.06.2024.