DOI: 10.31857/S0023291226040051
УДК 541.64:532.783

Оригинальная статья /Original Article

Реология структурированных жидкостей. Микрогель карбопола

В.Н. Матвеенко[1,*], Е.А. Кирсанов[2]

[1]*Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация*
[2]*Государственный социально-гуманитарный университет, Коломна, Российская Федерация*
**E-mail: 13121946VNM@gmail.com*

Аннотация. Рассмотрено поведение водных дисперсий карбопола (Carbopol ETD 2050), которые находятся в состоянии микрогеля при низких массовых концентрациях. Кривые течения и зависимость динамических модулей от частоты аппроксимированы на отдельных интервалах скорости сдвига и частоты с помощью уравнений структурной реологической модели. Показаны виды течения, которые соответствуют различным состояниям структуры микрогеля. Показаны два вида осциллирующего течения, существующие на отдельных интервалах частоты сдвиговых колебаний. Представлены значения коэффициентов реологических уравнений, которые обсуждаются в рамках структурной модели.

Ключевые слова: реологические уравнения, структурная реологическая модель, равновесное стационарное течение, равновесное осциллирующее течение

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

Соблюдение этических стандартов. В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция статьи — МВН; анализ данных литературы — КЕА, МВН; написание рукописи — КЕА, МВН; редактирование — КЕА, МВН; работа со списком литературы и рисунками — КЕА, МВН.

Ссылка для цитирования: Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А. Реология структурированных жидкостей. Микрогель карбопола. *Коллоидный журнал / Colloid Journal.* 2026. Т. 88. № 4. С. 495–507. https://doi.org/10.31857/S0023291226040051

Rheology of Structured Liquids. Carbopol Microgel

V.N. Matveenko[1, *], E.A. Kirsanov[2]

[1]*Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*
[2]*State University of Social Sciences and Humanities, Kolomna, Russian Federation*
**E-mail: 13121946VNM@gmail.com*

Abstract. The behavior of aqueous dispersions of Carbopol (Carbopol ETD 2050) in the microgel state at low mass concentrations is considered. Flow curves and the frequency dependence of dynamic moduli are approximated at specific shear rate and frequency intervals using the equations of a structural rheological model. Flow types corresponding to different states of the microgel structure are shown. Two types of oscillatory flow are shown, existing at specific shear frequency intervals. The values of the rheological equation coefficients, which are discussed within the framework of the structural model, are presented.

© Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А., 2026 / Matveenko V.N., Kirsanov E.A., 2026

Keywords: rheological equations, structural rheological model, equilibrium steady-state flow, equilibrium oscillatory flow

Funding. The study was carried out within the framework of budgetary funding of the M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, No. CITIS: 121031300084-1.

Ethics declarations. No human or animal studies were conducted in this work.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Article concept — MVN; literature data analysis — KEA, MVN; manuscript writing — KEA, MVN; editing — KEA, MVN; work with the list of references and figures — KEA, MVN.

For Citation: Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Rheology of Structured Liquids. Carbopol Microgel. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal.* 2026;88(4):495–507. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226040051



ВВЕДЕНИЕ

Микрогели, в частности водные микрогели, являются дисперсными системами, обладающие пределом текучести.

В обзоре [1] подробно описаны структура микрогелей карбопола и некоторые особенности течения микрогелей как неньютоновских жидкостей с пределом текучести. Карбопол является водонабухающим микрогелем. Гидрогели на основе карбопола широко используются в качестве модельных полупрозрачных сред. Реологические исследования карбопола известны с 1961 года. Были измерены пределы текучести при различных значениях pH, концентрации и температуры, и показано, что течение дисперсии карбопола описывается уравнением Гершеля–Балкли. Некоторые авторы представили микрогели Carbopol как нетиксотропные жидкости с пределом текучести. Другие исследователи обнаружили небольшую степень тиксотропного поведения некоторых дисперсий карбопола. Предполагается, что почти все жидкости с пределом текучести в той или иной степени являются тиксотропными, поскольку оба эффекта имеют одно и то же происхождение — взаимодействие между микроструктурой жидкости и ее деформацией в потоке. В микрогеле Carbopol ETD 2050 было обнаружено переходное образование сдвигового расслоения, а возникновение сдвигового расслоения при стационарном течении происходит в тиксотропных

веществах. Чтобы уменьшить влияние тиксотропных эффектов для микрогеля Carbopol, был предложен предварительный сдвиг при достаточно высокой скорости сдвига, и вводилось фиксированное время покоя.

Не касаясь здесь детального рассмотрения понятия «предел текучести», отметим, что из многих реологических уравнений наиболее популярным является уравнение Гершеля–Балкли: $\tau = \tau_y + \eta_P \dot{\gamma}^n$ с тремя константами модели τ_y, η_P и n.

В обзоре [1] приведена таблица со значениями этих трех коэффициентов уравнения Гершеля–Балкли для различных типов микрогеля каргопола. Показатель степенного закона n для различных микрогелей карбопола с массовой концентрацией выше 0.1% находится в диапазоне от 0.3 до 0.7. Значение коэффициента η_P для тех же микрогелей Карбопола варьируется от 0.4 до 100. Причины такого широкого разброса параметров модели остаются невыясненными в литературе.

При исследования водных микрогелей проводились измерения стационарного течения и динамические измерения [2]. Были определены вязкость и предел текучести, а также динамические модули, для водных растворов Carbopol 941 с массовой концентрацией до 6%. В растворах полимера с концентрацией выше 1% наблюдалось твердоподобное поведение, что присуще состоянию микрогеля. Течение происходило при почти постоянном напряжении сдвига в районе низкой скорости сдвига (т.е. наблюдалось τ-плато); при более высоких скоростях напряжение существенно увеличивалось с скоростью сдвига.

Здесь необходимо пояснить, что обычно под твердоподобным поведением в процессе сдвигового течения понимают следующие особенности: наличие предела текучести при переходе от твердого упругого к вязкому текучему состоянию; наличие предельного напряжения сдвига в реологическом уравнении (например, уравнении Гершеля–Балкли). При динамических измерениях характерными признаками микрогеля являются слабая зависимость динамических модулей от частоты и соотношение $G' >> G''$.

В обзоре [1] также приведены сведения о составе микрогеля каргопола. Ковалентно сшитые карбомеры акриловой кислоты получаются методом осадительной полимеризации при температуре от 20 до 90°C. Образующиеся макромолекулы формируются путем сшивания нескольких линейных цепей полиакриловой кислоты (ПАА, $-[CH_2-CH(COOH)]-$). Таким образом, сшивающий агент играет роль узла в полимерной сетке. Количество сшивающего агента в карбомерах обычно составляет несколько процентов по весу. Твердое вещество в порошкообразной форме образовано обычно полидисперсными частицами размером 0.2–6.0 мкм, представляющими собой сетки сшитых молекул. При диспергировании в воде и после нейтрализации карбоксильных групп суспензии карбопола водными растворами NaOH макромолекулы раскручиваются. Набухшие частицы карбопола, суспендированные в воде, имеют размеры от 1 до 10 мкм. При достаточной концентрации дисперсии микрогеля карбопола в воде набухшие частицы занимают большую часть объема смеси, и может возникать зажимание частиц.

Мы рассматриваем применение структурной модели к реологии микрогеля Carbopol ETD 2050, поэтому имеет смысл привести здесь дополнительные сведения о строении этого микрогеля.

Прямая визуализация микроструктуры коммерческого акрилатного загустителя типа Карбопол (ETD 2050) с низкой степенью сшивания показала [3], что при низкой концентрации полимера образуются агрегаты, состоящие из нескольких первичных частиц Карбопола; агрегаты имеют средний диаметр 10 ± 2.5 мкм для ETD 2050. Для ETD 2050, оболочка из беспорядочно движущихся полимерных цепей, покрывающая поверхность агрегата, толще, чем для типов карбопола с более высокой степенью сшивания.

В работе [4] представлены экспериментальные наблюдения микроструктуры нейтрализованной полиакриловой кислоты (карбопол) в воде с помощью конфокальной микроскопии как в покое, так и при сдвиговом течении. В первом случае обнаруживается фаза, богатая карбополом, созданная набухшими частицами, рассеянными в непрерывной фазе, что позволяет считать систему суспензией малых частиц. Разбухшие частицы образуют дендритнообразные агрегаты, которые охватывают весь объем раствора выше критической концентрации. В таких условиях может образоваться перколяционная сеть, что приводит первоначально к пределу текучести.

Величина pH играет важную роль при изучении микрогелей карбопола, поскольку от нее зависит образование и характер структуры геля [1], но исследование этой проблемы не входило в наши задачи.

Однако отметим, что в работе [5] исследовано поведения микрогеля Carbopol ETD 2050 в широком диапазоне концентраций и pH. Для всех изученных концентраций предел текучести и модуль упругости увеличивались с pH, что приписывалось началу зажимания частиц карбопола из-за быстрого увеличения размера частиц, вызванного осмотическим набуханием в присутствии NaOH.

Из краткого описания микрогеля карбопола и его реологического поведения следует, что он представляет собой дисперсную систему мягких полимерных частиц в водной дисперсионной среде, способных к агрегации за счет межчастичных связей. Течение микрогеля карбопола носит неньютоновский характер и потому может быть описано структурной реологической моделью.

Целью работы является распространение новой реологической модели на водные микрогели, а именно, на микрогель карбопола Carbopol ETD 2050.

Мы не будем рассматривать здесь зависимость реологических свойств от температуры, величины pH и концентрации и ограничимся анализом зависимости

реологических величин от скорости сдвига и частоты сдвиговых колебаний при двух концентрациях полимера.

В настоящей работе будем использовать литературные данные для описания и интерпретации реологических свойств водного микрогеля карбопола (Carbopol ETD 2050) с точки зрения структурной реологической модели [6].

СТАЦИОНАРНОЕ СДВИГОВОЕ ТЕЧЕНИЕ

В работе [7] приведены экспериментальные результаты реологических исследований водных дисперсий Carbopol ETD 2050 (Noveon). Порошок Carbopol медленно добавляли в непрерывно перемешиваемую деионизированную воду до массовых концентраций 0.5 и 1.2%. Добавляли раствор гидроксида натрия, чтобы повысить pH до 6. Суспензию дополнительно перемешивали с помощью пропеллерной лопастной мешалки при 300 об/мин в течение 10 дней, что удаляло пузырьки и гомогенизировало материал. Реологические свойства полученных гелей измерялись при комнатной температуре с помощью реометра с контролируемой деформацией и геометрией Куэтта. Измеренные кривые течения показаны на рис. 1. Постоянная скорость сдвига $\dot{\gamma}$ сохранялась в течение 15 с до измерения напряжения сдвига; измерения проводились, начиная с высоких скоростей сдвига. Поверхности цилиндров Куэтта были гладкими, поэтому допускалась возможность проскальзывание жидкости вблизи стенок, чем авторы [7] объясняли резкое снижение напряжения сдвига ниже $\dot{\gamma} \le 0.1$ с$^{-1}$ (рис. 1). Авторы [7], отбрасывая этот район возможного проскальзывания, аппроксимировали данные эмпирическим уравнением Гершеля–Балкли $\tau = \tau_y + \eta_P \dot{\gamma}^n$. Величину τ_y обычно называют предельным напряжением сдвига или пределом текучести. Результаты подгонки показывают для концентрации 0.5% значения $\tau_y = 5.8$ Па; $\eta_P = 5$; $n = 0.5$; для концентрации 1.2% значения $\tau_y = 13.9$ Па, $\eta_P = 9.8$; $n = 0.5$. Уравнение Гершеля–Балкли достаточно хорошо подходит для аппроксимации кривых течения дисперсий с пределом текучести, но не имеет теоретического обоснования и смысл его коэффициентов неясен.

Коэффициенты уравнения Гершеля–Балкли не имеют прямой связи со структурой дисперсной системы.

Ранее нами предложена структурная реологическая модель [6], уравнения которой будут использованы для объяснения реологического поведения геля карбопола Carbopol ETD 2050.

Мы предполагаем, что структура микрогеля карбопола представляет собой совокупность отдельных частиц и агрегатов частиц. Количество отдельных частиц обозначим как N_1, количество агрегированных частиц как N_2, так что полное количество частиц равно $N = N_1 + N_2$ в единице объема.

Экспериментальные данные из работы [7] показаны на рис. 1. Выбор интервала аппроксимации проводился с использованием графиков кривых в корневых координатах (рис. 2).

Участок сдвигового разжижения на интервале средних скоростей сдвига описывается обобщенным уравнением течения (ОУТ), полученным в рамках структурной реологической модели [6]:

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

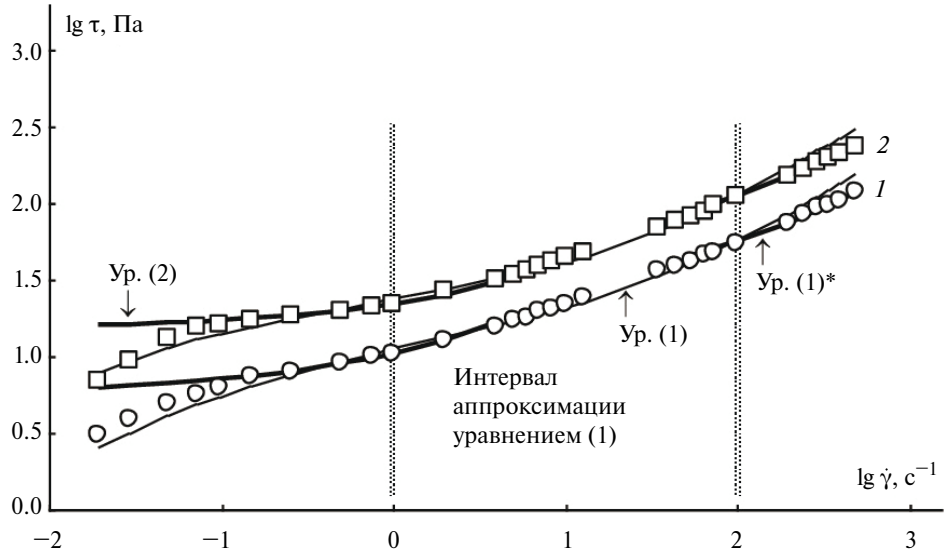


Рис. 1. Кривые течения водной суспензии Carbopol ETD 2050 с массовой концентрацией (*1*) 0.5 и (*2*) 1.2% в двойных логарифмических координатах, полученные в ячейке Куэтта. Экспериментальные данные из работы [7]
Fig. 1. Flow curves of an aqueous suspension of Carbopol ETD 2050 with a mass concentration of (*1*) 0.5 and (*2*) 1.2% in double logarithmic coordinates, obtained in a Couette cell. Experimental data from [7]

Сдвиговая вязкость описывается уравнением

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

Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении агрегатов частиц (как отдельных единиц течения), второе описывает потери энергии при движении отдельных частиц. Коэффициент компактности с указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого агрегата частиц (сетки частиц) и связан с рыхлостью или компактностью отдельного агрегата частиц. Нулевое значение χ соответствует сплошной сетке частиц в пределе нулевой скорости сдвига.

Коэффициент τ_c характеризует степень агрегации системы и приобретает смысл предельного динамического напряжения сдвига только при условии $\chi \to 0$. Коэффициент вязкости η_c соответствует вязкости дисперсии, где отсутствует структура, т. е. агрегаты или группировки частиц. Такое значение вязкости предполагается при бесконечно большой скорости сдвига.

Значение структурной вязкости при нулевой скорости сдвига определяется величиной $\frac{\tau_c^{1/2}}{\chi}$, значение «нулевой» вязкости определяется величиной $\eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}$.

Аппроксимация уравнением (1) показана сплошной линией на рис. 1. Аппроксимация экспериментальных данных проводится с помощью минимизации суммы квадратов разностей $СКР = \sum(\tau_i^{1/2} - \tau_{i\,расч}^{1/2})^2$. Поэтому результаты аппроксимации удобно представить в корневых координатах (рис. 2). Интервал аппроксимации ограничен вертикальными линиями. Коэффициенты уравнения (1) приведены в табл. 1.

Для участка низких скоростей сдвига будем использовать другое уравнение для режима течения, которое получено для двух одновременно протекающих процессов разрушения и формирования структуры под действием сдвига [6]. Соответствующее уравнение имеет вид:

$$\tau^{1/2} = \eta_{cv}^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2} + \tau_{cv}^{1/2}, \quad (2)$$

причем коэффициенты уравнения связаны с константами скорости формирования и разрушения агрегатов частиц под действием сдвига. Величина $\tau_{cv}^{1/2}$ может быть как положительной, так и отрицательной; величина коэффициента $\eta_{cv}^{1/2}$ может быть сравнима по величине с коэффициентом $\tau_{cv}^{1/2}$. Кроме того, из реологической модели [6] следует соотношение $\eta_{cv}^{1/2} > \eta_c^{1/2}$.

Результаты аппроксимации уравнениями (1) и (2) показаны сплошными линиями на графиках. Величина коэффициентов реологических уравнений представлена в табл. 1.

В работе [8] были использованы два водных раствора Carbopol ETD 2050 с массовыми концентрациями 0.5 и 2%. Образцы были подготовлены так же, как описано в работе [7]. Дисперсии ведут себя как жидкости с пределом текучести из-за существования сетки взаимодействующих микронных частиц гидрогеля.

Реометрические измерения проводились при контролируемой деформации с использованием реометра ARES RHS, оснащенного концентрическими

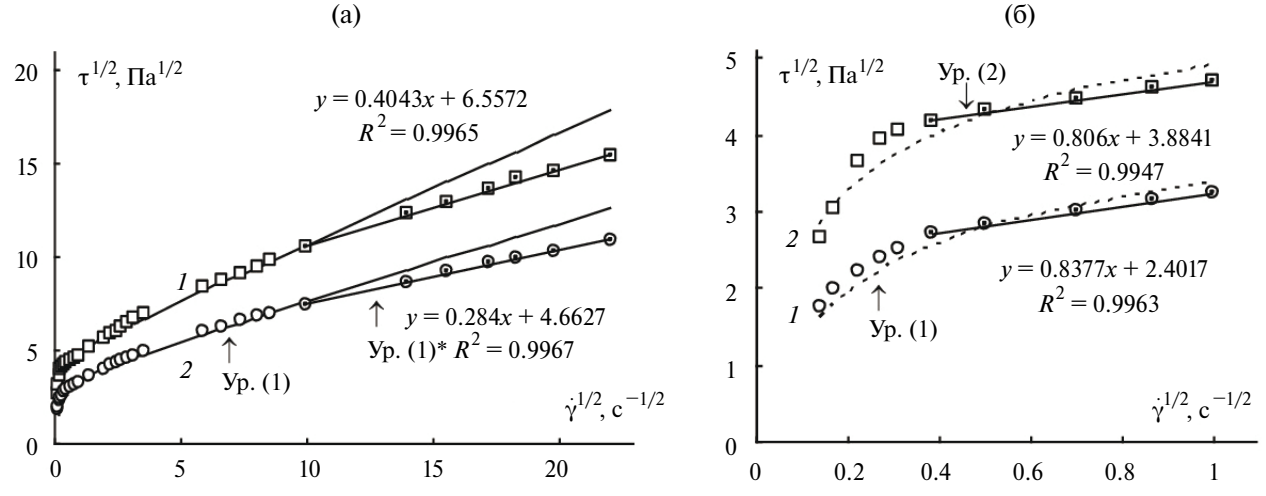


Рис. 2. Кривые течения водной суспензии Carbopol ETD 2050 с массовой концентрацией (*1*) 0.5 и (*2*) 1.2%, полученные в ячейке Куэтта и представленные в корневых координатах: (а) на полном интервале скоростей сдвига; (б) на интервале низких скоростей сдвига

Fig. 2. Flow curves of an aqueous suspension of Carbopol ETD 2050 with a mass concentration of (*1*) 0.5 and (*2*) 1.2%, obtained in a Couette cell and presented in root coordinates: (a) over the full range of shear rates; (b) over the range of low shear rates

цилиндрами из нержавеющей стали, а также параллельными пластинами с зазором 1.5 мм. Пластины были обработаны наждачной бумагой, чтобы предотвратить скольжение вещества у стенок. Измерения проводились при температуре 22°C, при уменьшении скорости сдвига от некоторой максимальной величины. По графику, приведенному в работе [8], можно видеть, что данные, полученные в ячейке Куэтта (рис. 3) и полученные с помощью параллельных пластин (рис. 5), хорошо согласуются, за исключением скоростей сдвига ниже 0.1 $с^{-1}$, где данные Куэтта оказываются ниже данных для параллельных пластин. Это объяснялось [8] возможным эффектом проскальзывания вблизи гладкой поверхности цилиндра в ячейке Куэтта.

Авторы [8] описали данные, полученные с ячейкой Куэтта, эмпирическим уравнением Гершеля–Балкли (исключая район низких скоростей): для концентрации 0.5% значения τ_y= 7 Па; $\eta_P = 6$; $n = 0.5$; для концентрации 2% значения τ_y= 34 Па, $\eta_P = 20.4$; $n = 0.5$. Уравнение с теми же коэффициентами использовалось для описания кривой, полученной с параллельными пластинами.

Экспериментальные данные из работы [8] для ячейки с коаксиальными цилиндрами показаны на рис. 3. Выбор интервала аппроксимации проводился, используя графики кривых в корневых координатах (рис. 4).

Наличие прямолинейных зависимостей в корневых координатах указывает на возможность применения структурной модели течения.

Экспериментальные данные из работы [8] для ячейки с параллельными пластинами показаны на рис. 5. Выбор интервала аппроксимации проводился с использованием графиков кривых в корневых координатах (рис. 6).

Графики на рис. 5 и 6 дают хорошее представление о характере неньютоновского течения микрогеля. При высоких скоростях псевдопластичное течение описывается уравнением (1), что соответствует разрушению агрегатов под действием сдвига. При низких скоростях сдвига наблюдается течение, которое соответствует процессу одновременного формирования и разрушения агрегатов под действием сдвига (уравнение (2)). Можно допустить, что при низких скоростях частицы при соударении находятся в более длительном контакте, что создает условия для образования связи (структура, индуцированная сдвигом). Однако и в этом случае происходит разрушение структуры и уменьшение вязкости с ростом скорости, но более медленное.

Изучение табл. 1 позволяет сделать некоторые выводы о характере течения.

На интервале средних скоростей сдвига существует режим течения с ненулевым значением коэффициента компактности χ (псевдопластичное течение).

Этот режим течения, где разрывающие гидродинамические силы разрушают структуру системы по мере увеличения скорости сдвига, описывается уравнением (1). При уменьшении концентрации C дисперсной фазы значения коэффициентов $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ уменьшаются, причем величина $\tau_c^{1/2} > \eta_c^{1/2}$, что соответствует положениям структурной модели [6]. При изменении геометрии ячейки различия в величине коэффициента $\eta_c^{1/2}$ (или $\tau_c^{1/2}$) незначительны, если сравнивать идентичные образцы вещества, использованные в работе [8].

Таблица 1. Коэффициенты реологических уравнений (1) и (2) для водной дисперсии карбопола (Carbopol ETD 2050) в состоянии геля, полученные для различных интервалов скоростей сдвига

Table 1. Coefficients of rheological equations (1) and (2) for an aqueous dispersion of carbopol (Carbopol ETD 2050) in the gel state, obtained for different ranges of shear rates

Дисперсия карбопола	Куэтт [7]		Куэтт [8]		Пластины [8]	
C, масс. %	1.2	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5
$\tau_c^{1/2}$, $Па^{1/2}$	4.74	3.46	8.55	4.85	9.22	4.81
$\eta_c^{1/2}$, $(Па \cdot с)^{1/2}$	0.597	0.419	0.702	0.348	0.756	0.358
χ, $с^{-1/2}$	0.102	0.174	0.280	0.454	0.558	0.668
$\tau_c^{1/2}/\chi$	46.48	19.86	30.58	10.69	16.54	7.20
$\eta^{1/2}(0)$, $(Па{\cdot}с)^{1/2}$	47.08	20.28	31.28	11.04	17.29	7.56
$\tau_{cv}^{1/2}$, $Па^{1/2}$ (низкие $\dot\gamma$)	3.88	2.40	6.10	2.65	5.65	2.65
$\eta_{cv}^{1/2}$, $(Па{\cdot}с)^{1/2}$ (низкие $\dot\gamma$)	0.806	0.838	1.28	1.02	1.49	0.945
$\tau_c^{1/2}$, $Па^{1/2}$ (высокие $\dot\gamma$)	6.56	4.66	$\chi = 0$			
$\eta_c^{1/2}$, $(Па{\cdot}с)^{1/2}$ (высокие $\dot\gamma$)	0.404	0.248	$\chi = 0$			

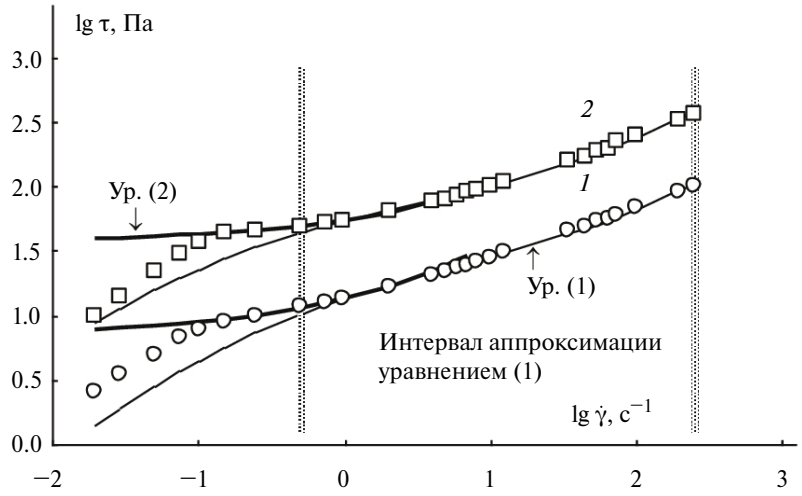


Рис. 3. Кривые течения водной суспензии Carbopol ETD 2050 с массовой концентрацией (*1*) 0.5 и (*2*) 2% в двойных логарифмических координатах, полученные в ячейке Куэтта. Экспериментальные данные из работы [8]
Fig. 3. Flow curves of an aqueous suspension of Carbopol ETD 2050 with a mass concentration of (*1*) 0.5 and (*2*) 2% in double logarithmic coordinates, obtained in a Couette cell. Experimental data from [8]

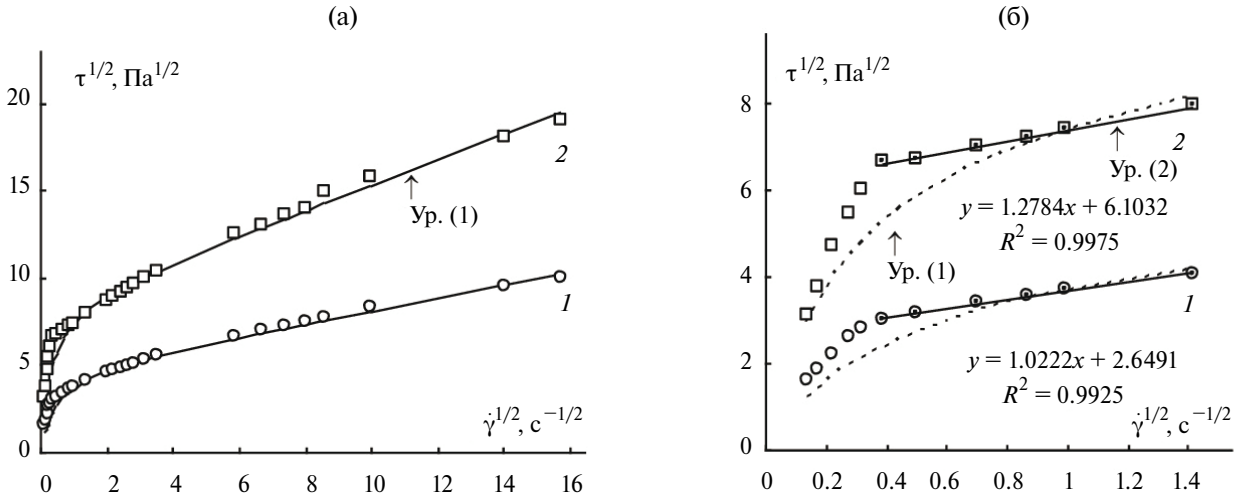


Рис. 4. Кривые течения водной суспензии Carbopol ETD 2050 с массовой концентрацией (*1*) 0.5 и (*2*) 2%, полученные в ячейке Куэтта и представленные в корневых координатах: (а) на полном интервале скоростей сдвига; (б) на интервале низких скоростей сдвига
Fig. 4. Flow curves of an aqueous suspension of Carbopol ETD 2050 with a mass concentration of (*1*) 0.5 and (*2*) 2%, obtained in a Couette cell and presented in root coordinates: (a) over the full range of shear rates; (b) over the range of low shear rates

Необходимо учитывать, что все структурированные дисперсные системы в той или иной степени обладают тиксотропными свойствами, поэтому результаты измерений различных авторов не могут полностью совпадать, даже если сходны методы подготовки образцов, одинаковы измерительные приборы, условия предварительного сдвига и время отдельного измерения или сканирования скорости сдвига или частоты.

Нужно подчеркнуть, что первую часть уравнения (1б) можно выразить через количество агрегированных частиц:

$$\frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} = \tilde{B}N_2,$$

где $\tilde{B}$ — параметр, не зависящий от скорости сдвига. Поэтому уменьшение структурной части вязкости прямо связано с уменьшением количества агрегированных частиц при увеличении скорости. Уменьшение структурной части вязкости с уменьшением концентрации связано с уменьшением количества частиц N и соответственно N_2.

Вторая часть уравнения (1б) описывает течение всех частиц в микрогеле с полностью разрушенной структурой: $\eta_c^{1/2} = \eta_\infty^{1/2}$. Уменьшение коэффициента предельной вязкости с уменьшением концентрации связано с уменьшением количества частиц N и соответственно объемной концентрации Ф, входящей

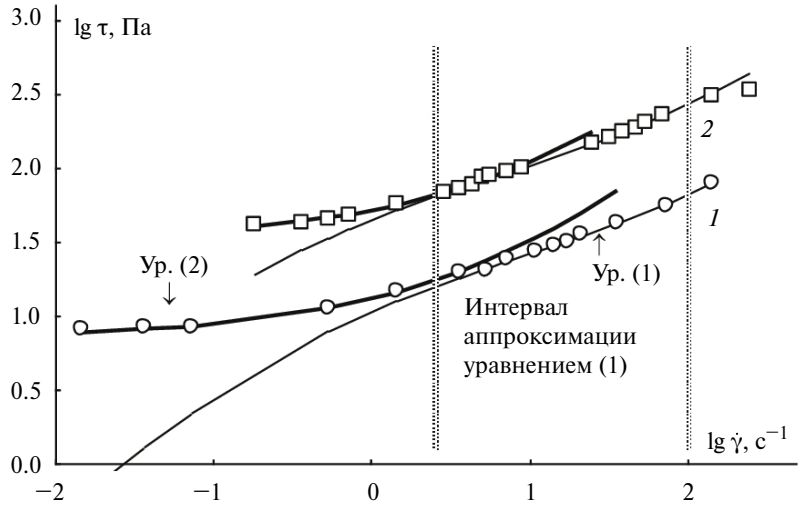


Рис. 5. Кривые течения водной суспензии Carbopol ETD 2050 с массовой концентрацией (*1*) 0.5 и (*2*) 2% в двойных логарифмических координатах, полученные в ячейке с параллельными пластинами, обработанными наждачной бумагой. Экспериментальные данные из работы [8]

Fig. 5. Flow curves of an aqueous suspension of Carbopol ETD 2050 with a mass concentration of (*1*) 0.5 and (*2*) 2% in double logarithmic coordinates, obtained in a cell with parallel plates processed with sandpaper. Experimental data from work [8]

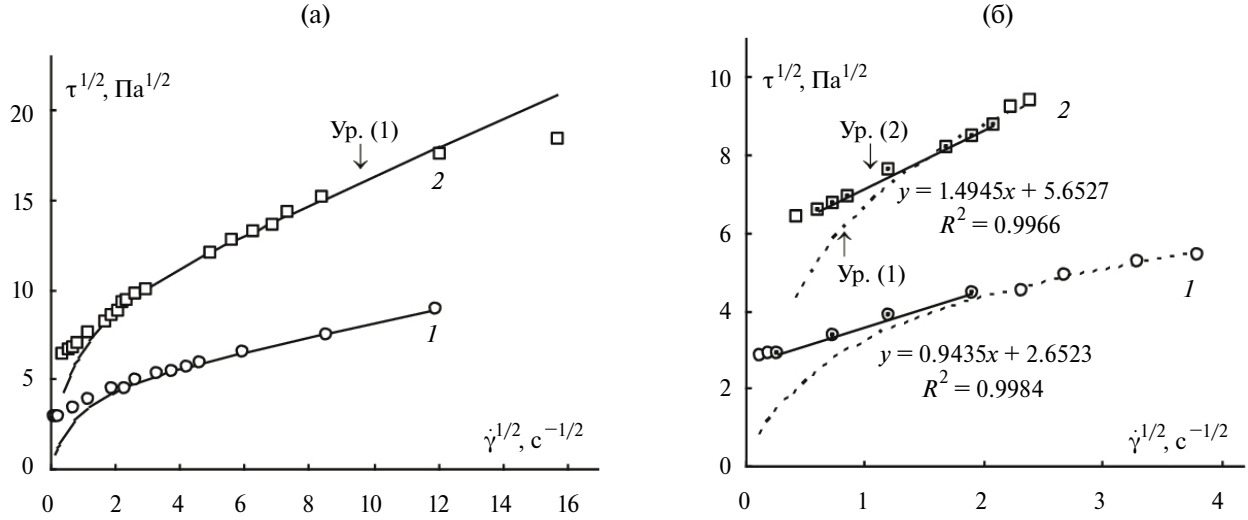


Рис. 6. Кривые течения водной суспензии Carbopol ETD 2050 с массовой концентрацией (*1*) 0.5 и (*2*) 2%, полученные в ячейке с параллельными пластинами и представленные в корневых координатах: (а) на полном интервале скоростей сдвига; (б) на интервале низких скоростей сдвига

Fig. 6. Flow curves of an aqueous suspension of Carbopol ETD 2050 with a mass concentration of (*1*) 0.5 and (*2*) 2%, obtained in a parallel plate cell and presented in root coordinates: (a) over the full range of shear rates; (b) over the range of low shear rates

в известные уравнения для вязкости ньютоновской коллоидной дисперсии.

Коэффициент компактности χ пропорционален вероятности спонтанного разрыва связей между частицами. Судя по табл. 1, вероятность спонтанного разрыва возрастает с уменьшением концентрации частиц, агрегаты становятся более компактными (менее рыхлыми).

На интервале высоких скоростей сдвига сохраняется соотношение $\tau_c^{1/2} > \eta_c^{1/2}$, причем величина $\tau_c^{1/2}$ немного увеличивается, а величина $\eta_c^{1/2}$ немного уменьшается по сравнению со значениями при средних скоростях сдвига. Поэтому можно предположить, что течение описывается уравнением (1) при условии $\chi = 0$ (пластичное течение).

Спонтанного разрыва связей не происходит; вклад агрегатов в вязкость увеличивается, вклад отдельных частиц уменьшается.

Иная ситуация в области низких скоростей сдвига. Прямолинейная зависимость в корневых координатах может быть связана с дополнительным процессом

формирования агрегатов (в соответствии с уравнением (2)). При всех измерениях соблюдаются соотношения $\tau_{cv}^{1/2} < \tau_c^{1/2}$, $\eta_{cv}^{1/2} > \eta_c^{1/2}$. Судя по табл. 1, коэффициент $\tau_{cv}^{1/2}$ заметно уменьшается с уменьшением концентрации C, а величина коэффициента $\eta_{cv}^{1/2}$ слабо зависит от концентрации дисперсной фазы. Причины возникновения структуры, индуцированной сдвигом, и соответствующего реологического поведения подробно описаны в монографии [9] и статье [10].

СТАЦИОНАРНОЕ И ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЕ ТЕЧЕНИЕ

Структурная реологическая модель [6] может быть использована для описания результатов динамических измерений. Такое описание возможно, если допустить, что периодически изменяющаяся скорость сдвига влияет на структуру системы подобно постоянной скорости сдвига при стационарном течении. Эффективная скорость сдвига при сдвиговых осцилляциях может быть уподоблена скорости сдвига при сдвиговом течении одного направления. Тогда уравнения, полученные для стационарного сдвигового течения, могут быть преобразованы для осциллирующего сдвигового течения. В этом случае сдвиговые осцилляции рассматриваются как сдвиговое течение, периодически изменяющееся со временем по величине и направлению.

Уравнение для модуля потерь имеет вид:

$$G''^{1/2} = \frac{g'\omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta'^{1/2}_{\infty}\omega^{1/2}. \quad (3)$$

Коэффициент g' показывает степень агрегации частиц. Коэффициент компактности χ' связан с плотностью частиц в агрегате (более рыхлые или более компактные агрегаты). Сплошная сетка частиц возникает при $\chi' = 0$ в пределе $\omega \to 0$. Коэффициент $\eta'^{1/2}_{\infty}$ описывает динамическую вязкость, возникающую за счет обтекания отдельных частиц, и соответствует предельной вязкости при $\omega \to \infty$.

Уравнение для модуля накопления имеет вид:

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

Первое слагаемое представляет собой структурную часть модуля накопления, обусловленную упругостью агрегатов частиц; второе слагаемое описывает часть модуля накопления (или динамической упругости), связанную с упругостью отдельных частиц. Физический смысл коэффициентов в (3) и (4) одинаков, величина коэффициентов различна.

Можно видеть, что при переходе от стационарного к осциллирующему течению в реологических уравнениях скорость сдвига $\dot{\gamma}$ заменяется частотой сдвиговых колебаний ω, напряжение сдвига τ заменяется модулем потерь G'' или модулем накопления G'.

Рассмотрим стационарное и осциллирующее течения геля Carbopol ETD 2050 при массовой концентрации 0.5%, экспериментальное исследование которого описано в работе [11]. Раствор гидроксида натрия добавлялся, чтобы довести величину pH до 6. Реологические измерения проводились с помощью реометра Ares RHS с контролируемой деформацией сдвига. Образец находился между параллельными пластинами, обработанными наждачной бумагой для устранения проскальзывания у стенок; зазор между пластинами был зафиксирован на уровне 1.0 мм. Все измерения проводились при температуре 25°C.

При стационарном течении сдвига напряжение сдвига τ измеряется после приложения некоторой скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Равновесное состояние достигалось менее чем через 10 с после переключения скорости сдвига. Данные регистрировались путем усреднения в течение 60 с, начиная с 30 с после начала каждого измерения. Отсюда следует, что измерение кривой течения проводилось в равновесных условиях при постепенном увеличении скорости сдвига. Авторы [11] описали полученные данные эмпирическим уравнением Гершеля–Балкли ($\tau_y = 7$ Па) на полном интервале измерений.

Кривые течения в логарифмических и корневых координатах показаны на рис. 7. Они сходны по виду с кривыми на рис. 1 за исключением участка низких скоростей сдвига, где наблюдается некое «плато».

Часто такое «плато» относят к экспериментальным ошибкам и включают его участок в интервал аппроксимации уравнением Гершеля–Балкли. Мы считаем, что явление «плато» обусловлено сдвиговым расслоением образца [9].

Вязкоупругие характеристики показаны на рис. 8. Амплитуда деформации $\gamma_0 = 1\%$ и находится внутри области линейной вязкоупругости. Коэффициенты реологических уравнений приведены в табл. 2.

На интервале средних и высоких частот ω зависимость $G'(\omega)$ достаточно хорошо аппроксимируется уравнением (4). На том же интервале частот зависимость $G''(\omega)$ аппроксимируется уравнением (3) с различными значениями коэффициентов g' и $\eta'^{1/2}_{\infty}$ на участках средних и высоких частот. Величина коэффициентов компактности χ, χ' и χ'' равны нулю при всех измерениях. Это означает, что существует тенденция к образованию сплошной сетки частиц при предельной нулевой скорости сдвига (или предельной нулевой частоте).

Ярко выраженное уменьшение величины G'' при увеличении ω в районе низких частот можно объяснить существованием на кривой $G''(\omega)$ волнообразного плато, часть которого попадает в «экспериментальное окно».

Сравним рис. 7 и 8. Кривые $\tau(\dot{\gamma})$ и $G''(\omega)$, описывающие вязкие свойства, имеют общие черты: участок волнообразного плато при низких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$ и частотах ω и две прямолинейные зависимости в корневых координатах при средних и высоких скоростях $\dot{\gamma}$ или частотах ω.

Судя по табл. 2, величина $\tau_c^{1/2}$ увеличивается, а величина $\eta_c^{1/2}$ уменьшается при переходе от средних к высоким скоростям сдвига. В обоих случаях течение

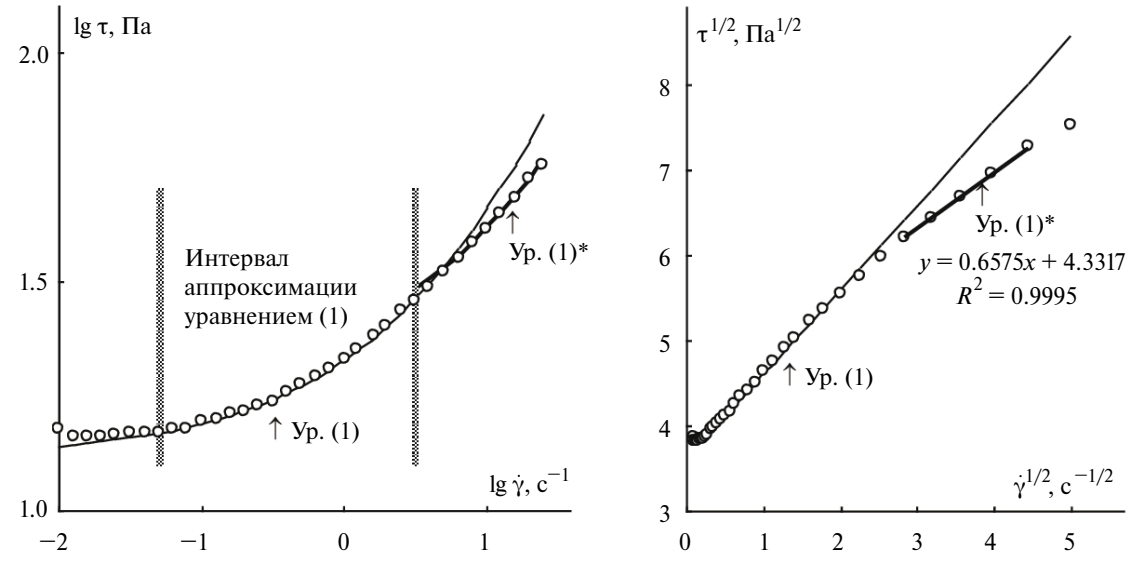


Рис. 7. Кривая течения водной суспензии Carbopol ETD 2050 с массовой концентрацией 0.5%, полученные в ячейке с параллельными пластинами, обработанными наждачной бумагой: (а) в двойных логарифмических координатах, (б) в корневых координатах. Экспериментальные данные из работы [11]

Fig. 7. Flow curve of an aqueous suspension of Carbopol ETD 2050 with a mass concentration of 0.5%, obtained in a cell with parallel plates treated with sandpaper: (a) in double logarithmic coordinates, (b) in root coordinates. Experimental data from work [11]

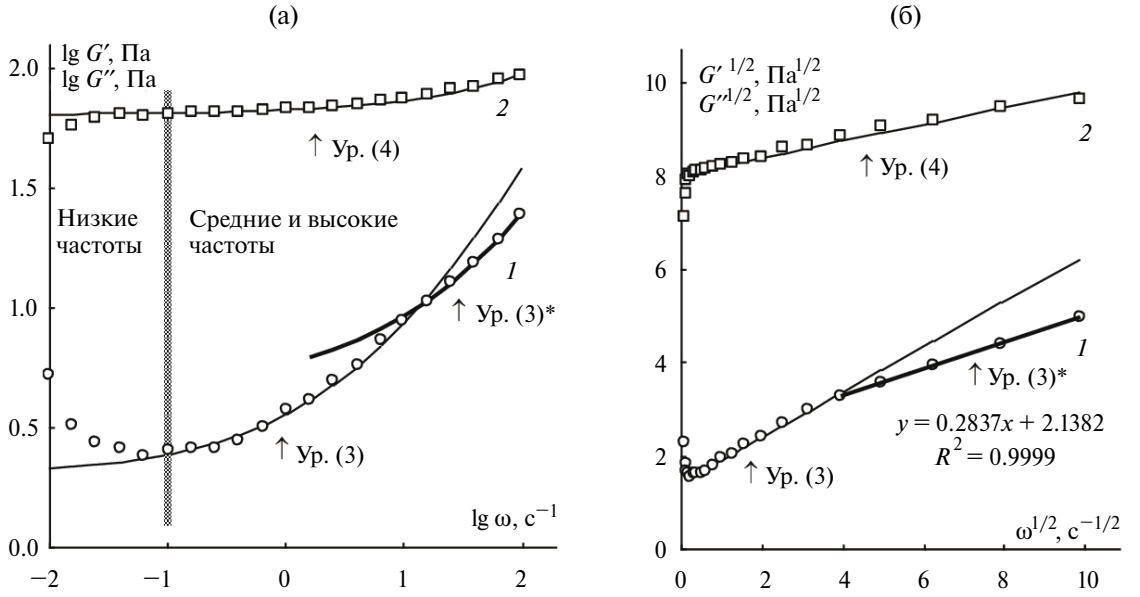


Рис. 8. Зависимости модуля потерь G'' (*1*) и модуля накопления G' (*2*) от циклической частоты ω для водной дисперсии Carbopol ETD 2050 с массовой концентрацией 0.5%, полученные в ячейке с параллельными пластинами, обработанными наждачной бумагой: (а) в двойных логарифмических координатах, (б) в корневых координатах. Экспериментальные данные из работы [11]

Fig. 8. Dependences of the loss modulus G''(*1*) and storage modulus G' (*2*) on the cyclic frequency for an aqueous dispersion of Carbopol ETD 2050 with a mass concentration of 0.5%, obtained in a cell with parallel plates treated with sandpaper: (a) in double logarithmic coordinates, (b) in root coordinates. Experimental data from [11]

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (1), (3) и (4) для напряжения сдвига, модуля потерь и модуля накопления, полученные для водной дисперсии карбопола (Carbopol ETD 2050) [11] в состоянии геля при концентрации 0.5% (система СИ)

Table 2. Coefficients of equations (1), (3) and (4) for the shear stress, loss modulus and storage modulus obtained for an aqueous dispersion of carbopol (Carbopol ETD 2050) [11] in the gel state at a concentration of 0.5% (SI system)

Стационарное течение							
Вязкость при средних $\dot{\gamma}$			Вязкость при высоких $\dot{\gamma}$		–		
$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	–		
3.62	0.989	0	4.33	0.658	–		
Осциллирующее течение							
Вязкость при средних ω			Вязкость при высоких ω		Упругость		
g'	$\eta_\infty'^{1/2}$	χ'	g'	$\eta_\infty'^{1/2}$	g''	$\eta_\infty''^{1/2}$	χ''
1.42	0.484	0	2.14	0.284	8.04	0.176	0

описывается уравнением (1) при условии $\chi = 0$ (пластичное течение).

Величина g' увеличивается, а величина $\eta_\infty'^{1/2}$ уменьшается при переходе от средних к высоким частотам сдвиговых колебаний. В обоих случаях осциллирующее течение описывается уравнением (3) при условии $\chi' = 0$.

Упругие свойства описываются уравнением (4) с одними и теми же коэффициентами на интервале средних и высоких частот, за исключением низких частот ($\omega < 0.1$ с$^{-1}$), где наблюдается участок волнообразного плато. Таким образом, вязкие и упругие свойства несколько отличаются на одном и том же интервале частот, хотя они объединены общим структурным происхождением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новая реологическая модель была ранее использована нами [6, 9] для описания различных структурированных жидкостей (суспензий, коллоидных дисперсий с броуновским движением частиц, наножидкостей, эмульсий, растворов полимеров). В этой работе мы распространяем структурную реологическую модель на новый класс дисперсных систем, а именно, на водные микрогели.

Реологическое поведение водных дисперсий карбопола (Carbopol ETD 2050), находящихся в состоянии микрогеля, описывается нами с помощью уравнений структурной реологической модели. Эти уравнения описывают сдвиговое течение в районе высоких скоростей сдвига, где происходит постепенное разрушение агрегатов частиц с увеличением скорости, и сдвиговое течение на интервале низких скоростей сдвига, где происходят одновременно процессы разрушения и процессы формирования агрегатов под действием сдвига.

Использование для аппроксимации предложенных реологических уравнений позволяет выделить различные участки течения и связать их с определенными изменениями структуры микрогеля. Величина коэффициентов реологических уравнений прямо связана со структурой микрогеля, а именно с количеством агрегированных частиц N_2 (через коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$) и с возможностью спонтанного разрушения контактов между частицами (через коэффициент компактности χ).

Частотные зависимости модуля потерь и модуля накопления описываются уравнениями структурной модели и, в общем, сходны с аналогичными зависимостями для дисперсных и полимерных систем, рассмотренными нами ранее [6, 9].

Следует добавить, что в наши задачи не входит сравнение между собой различных теорий течения микрогелей, а лишь проверка применимости нашей реологической модели к некоторым экспериментальным результатам в реологии микрогелей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaworski Z., Spychaj T., Story A. et al. Carbomer microgels as model yield-stress fluids. *Rev. Chem. Eng*. 2022. Vol. 38. no. 7. Pp. 881–919. https://doi.org/10.1515/revce-2020-0016
2. Ketz R.J., Prud'homme R.K., Graessley W.W. Rheology of concentrated microgel solutions. *Rheol. Acta*. 1988. Vol. 27. no. 5. Pp. 531–539. https://doi.org/10.1007/BF01329353

3. Oelschlaeger C., Marten J., Péridont F. et al. Imaging of the microstructure of Carbopol dispersions and correlation with their macroelasticity: A micro- and macrorheological study. *J. Rheol*. 2022. Vol. 66. no. 4. Pp. 749–760. https://doi.org/10.1122/8.0000452
4. Graziano R., Preziosi V., Uva D. et al. The microstructure of Carbopol in water under static and flow conditions and its effect on the yield stress. *J. Colloid Interface Sci*. 2021. Vol. 582. Part B. Pp. 1067–1074. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.003
5. Gutowski I.A., Lee D., de Bruyn J.R. et al. Scaling and mesostructure of Carbopol dispersions. *Rheol. Acta*. 2012. Vol. 51. no. 5. Pp. 441–450. https://doi.org/10.1007/s00397-011-0614-6
6. Кирсанов Е.А., Матвеенко В.Н. *Неньютоновское поведение структурированных систем*. М.: Техносфера, 2016.
7. Toplak T., Tabuteau H, de Bruyn J.R. et al. Gravity draining of a yield-stress fluid through an orifice. *Chem. Eng. Sci*. 2007. Vol. 62. no. 23. Pp. 6908–6913. https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.08.073
8. Tabuteau H., Coussot P., de Bruyn J.R. Drag force on a sphere in steady motion through a yield stress fluid. *J. Rheol*. 2007. Vol. 51. no. 1. Pp. 125–137. https://doi.org/10.1122/1.2401614
9. Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А. *Реология структурированных дисперсных систем*. М.: Техносфера. 2025.
10. Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Rheology of structured liquids. Flow regimes and rheological equations. *Colloid J*. 2025. Vol. 87. no. 1. Pp. 38–48. https://doi.org/10.1134/S1061933X24601227
11. Oppong F.K., de Bruyn J.R. Diffusion of microscopic tracer particles in a yield-stress fluid. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*. 2007. Vol. 142. nos. 1–3. Pp. 104–111. https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2006.05.008

REFERENCES

1. Jaworski Z., Spychaj T., Story A. et al. Carbomer microgels as model yield-stress fluids. *Rev. Chem. Eng*. 2022;**38**(7):881–919. https://doi.org/10.1515/revce-2020-0016
2. Ketz R.J., Prud'homme R.K., Graessley W.W. Rheology of concentrated microgel solutions. *Rheol. Acta*. 1988;**27**(5):531–539. https://doi.org/10.1007/BF01329353
3. Oelschlaeger C., Marten J., Péridont F. et al. Imaging of the microstructure of Carbopol dispersions and correlation with their macroelasticity: A micro- and macrorheological study. *J. Rheol*. 2022;**66**(4):749–760. https://doi.org/10.1122/8.0000452
4. Graziano R., Preziosi V., Uva D. et al. The microstructure of Carbopol in water under static and flow conditions and its effect on the yield stress. *J. Colloid Interface Sci*. 2021;**582**(B):1067–1074. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.09.003
5. Gutowski I.A., Lee D., de Bruyn J.R. et al. Scaling and mesostructure of Carbopol dispersions. *Rheol. Acta*. 2012;**51**(5):441–450. https://doi.org/10.1007/s00397-011-0614-6
6. Kirsanov E.A., Matveenko V.N. *Neniutonovskoe povedenie strukturirovannykh sistem* [*Non-Newtonian behavior of structured systems*]. Moskva: Tekhnosfera; 2016. (In Russ.)
7. Toplak T., Tabuteau H, de Bruyn J.R. et al. Gravity draining of a yield-stress fluid through an orifice. *Chem. Eng. Sci*. 2007;**62**(23):6908–6913. https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.08.073
8. Tabuteau H., Coussot P., de Bruyn J.R. Drag force on a sphere in steady motion through a yield stress fluid. *J. Rheol*. 2007;**51**(1):125–137. https://doi.org/10.1122/1.2401614
9. Matveenko V.N., Kirsanov E.A. *Reologiia strukturirovannykh dispersnykh system* [*Rheology of structured dispersed systems*]. Moskva: Tekhnosfera; 2025. (In Russ.)
10. Matveenko V.N., Kirsanov E.A. Rheology of structured liquids. Flow regimes and rheological equations. *Colloid J*. 2025;**87**(1):38–48. https://doi.org/10.1134/S1061933X24601227

11. Oppong F.K., de Bruyn J.R. Diffusion of microscopic tracer particles in a yield-stress fluid. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*. 2007;**142**(1–3):104–111. https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2006.05.008

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Матвеенко Владимир Николаевич — д-р хим. наук; проф., химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация
E-mail: 13121946VNM@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6142-5710

Кирсанов Евгений Александрович — канд. физ.-мат. наук, доц., Государственный социально-гуманитарный университет, Коломна, Российская Федерация
E-mail: kirsanov47@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-3030-7989

ABOUT THE AUTHORS

Matveenko, Vladimir N. — Ph.D. (Chemistry); Full Professor, Faculty of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation
E-mail: 13121946VNM@gmail.com
https://orcid.org/0000-0002-6142-5710

Kirsanov, Evgeny A. — Cand. Sc. (Physics and Mathematics); Associate Professor, State University of Social Sciences and Humanities, Kolomna, Russian Federation
E-mail: kirsanov47@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-3030-7989

Поступила в редакцию 21.01.2026
После доработки 13.03.2026
Принята к публикации 28.03.2026

Received January 21, 2026
Revised March 13, 2026
Accepted March 28, 2026