КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 1, с. 41–52

УДК 541.64:532.783

РЕОЛОГИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. РЕЖИМЫ ТЕЧЕНИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

© 2025 г. В. Н. Матвеенко[1, *], Е. А. Кирсанов[2]

[1] Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр.3, ГСП-1, Москва, 119991, Россия

[2] Государственный социально-гуманитарный университет, ул. Зелёная, д. 30, Коломна, Московская обл., 140411, Россия

**e-mail: 13121946VNM@gmail.com*

Поступила в редакцию 03.09.2024 г.
После доработки 17.10.2024 г.
Принята к публикации 17.10.2024 г.

Представлена система реологических уравнений, полученная на основе структурно-кинетических представлений, которая описывает вязкие и упругие свойства структурированных жидкостей, а именно, концентрированных суспензий, эмульсий, мицеллярных растворов, растворов и расплавов полимеров. Уравнения структурной модели справедливы для равновесного стационарного течения и для равновесного осциллирующего течения. Уравнения пригодны для аппроксимации реологических кривых $\tau(\dot{\gamma})$, $N_1(\dot{\gamma})$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$ на отдельных интервалах скорости сдвига или частоты колебаний. Каждому такому интервалу соответствует определенное состояние структуры. В качестве примера приведены результаты аппроксимации кривых сдвиговой вязкости для полимерного раствора, мицеллярного раствора и эмульсии.

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

DOI: 10.31857/S0023291225010053, **EDN:** USRJOY

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время не существует общепринятых воззрений на проблему неньютоновского течения. Отдельно рассматриваются виды течения в суспензиях, эмульсиях, мицеллярных растворах, растворах и расплавах полимеров. Для каждого вида этих структурированных систем предложено множество локальных моделей и реологических уравнений [1–4].

Можно выделить два основных класса реологических моделей, которые рассматривают текучие среды либо как гомогенные, однородные, либо как гетерогенные, обладающие некоторой структурой. В первом случае используются методы теоретической реологии, основанной на механике сплошных сред. Некоторым физическим обоснованием таких реологических моделей служат механические модели, составленные из пружин, демпферов, элементов сухого трения (Максвелл, Кельвин-Фойхт и др.).

Во втором случае используют модели, описывающие агрегаты частиц или ассоциаты макромолекул, которые двигаются в вязкой среде. Гидродинамический подход основан на законах обтекания частиц и агрегатов вязкой жидкостью и на учете гидродинамических сил, разрывающих агрегаты. Кинетический подход основан на кинетических уравнениях, описывающих процессы формирования и разрушения агрегатов частиц в сдвиговом течении.

Современное состояние проблемы неньютоновского течения описано в различных монографиях, например, [5–7]. Нами предложена структурная реологическая модель [8, 9], позволяющая описать реологическое поведение различных дисперсных и полимерных систем при стационарном и осциллирующем течении.

Модель получена в результате модификации и объединения известных моделей Кэссона [10] и Кросса [11] (см. Приложение 1).

В этой работе будут полностью приведены реологические уравнения, полученные в рамках единого структурного подхода, как для стационарного, так и для осциллирующего течения. Эти реологические уравнения пригодны для описания как вязких, так и упругих свойств. В качестве примера использования реологических уравнений структурной модели

нами проведена аппроксимация кривых течения некоторых дисперсных систем.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЖИДКОСТИ

Структурная реологическая модель описывает сдвиговое течение структурированных систем при равновесных условиях течения. Такое течение, характеристики которого не зависят от времени, называют установившимся или стационарным. Структура системы представляет собой организацию частиц с помощью физических или химических связей в некое единое целое. Концентрированные суспензии, эмульсии, мицеллярные растворы, полимерные растворы и расплавы, жидкие кристаллы можно назвать структурированными жидкостями, поскольку в них имеется некоторая структура и наблюдается сдвиговое течение.

В концентрированных суспензиях частицы при столкновениях объединяются в агрегаты. В процессе сдвигового течения отдельный агрегат некоторое время движется как единое целое, т.е. как самостоятельная единица течения. Агрегаты способны распадаться спонтанно, например, за счет теплового движения, или вынужденно, например, за счет гидродинамических разрывающих сил. При определенных условиях частицы образуют агрегаты при столкновениях в сдвиговом течении (структура, индуцированная сдвигом).

Агрегаты и индивидуальные частицы являются элементами структуры. Если в единице объема содержится $\tilde{N}$ частиц, то количество агрегированных частиц (включенных во все агрегаты) обозначим как $\tilde{N}_2$, а количество индивидуальных отдельных частиц – как $\tilde{N}_1$. Таким способом можно ввести интегральную характеристику структурированной системы, допуская, что с увеличением $\tilde{N}_2$ увеличивается как количество агрегатов, так и их размеры.

В полимерных расплавах и растворах роль частиц играют макромолекулы, а роль контактов – зацепления между макромолекулами или непосредственное взаимодействие химических групп соседних макромолекул.

УРАВНЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ РЕОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Можно условно разбить полный интервал скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ и полный интервал частот сдвиговых колебаний ω на четыре части. На каждом отдельном интервале существует особое структурное состояние, которому соответствует некоторый режим течения. Измеряемые реологические величины: напряжение сдвига $\tau(\dot{\gamma})$, первая разность нормальных напряжений $N_1(\dot{\gamma})$, модуль потерь $G''(\omega)$, модуль накопления $G'(\omega)$.

Здесь кратко рассмотрим существующие режимы течения, которые более подробно описаны в работах [9, 12–16]. Реологические кривые $\tau(\dot{\gamma})$, $N_1(\dot{\gamma})$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$ можно условно разделить на следующие участки: низкие (II), высокие (III), очень низкие (I), очень высокие (IV) скорости сдвига или частоты колебаний.

Исходя из гидродинамических соображений для интервала высоких скоростей сдвига (III) было получено обобщенное уравнение течения [8, 9] в виде:

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

Сдвиговую вязкость можно записать в следующем виде

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

Физический смысл коэффициентов χ, $\tau_c^{1/2}$, $\eta_c^{1/2}$ описан в работах [8, 9], их значения, в соответствии с гидродинамическим подходом Кэссона, имеют следующий вид:

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

$$\eta_c^{1/2} = \eta_0^{1/2} \cdot \left[\frac{1}{1 - k\Phi}\right]^{A}.$$

Коэффициент χ отражает компактность или рыхлость агрегатов и равен нулю, если образуется сплошная сетка частиц.

Принимая во внимание наличие квадратных корней в уравнении (2), запишем уравнение для сдвиговой вязкости в соответствии с кинетическим подходом Кросса:

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + B\tilde{N}_2, \quad (3)$$

где коэффициент $\eta_\infty^{1/2}$ описывает вязкость всех индивидуальных одиночных частиц, B – некоторая положительная постоянная, не зависящая от скорости сдвига.

Используя кинетический подход, запишем кинетическое уравнение формирования и разрушения агрегатов частиц:

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = \tilde{k}_2\tilde{N} - \tilde{k}_0\tilde{N}_2 - \tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_2 + \tilde{k}_3\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_1. \quad (4)$$

Уравнение (4) содержит следующие коэффициенты: $\tilde{k}_2$ – константа скорости формирования агрегатов при столкновениях частиц; $\tilde{k}_0$ – константа скорости спонтанного разрушения агрегатов, например, в результате теплового движения; $\tilde{k}_1$ – константа скорости разрушения агрегата под действием растягивающих гидродинамических сил, $\tilde{k}_3$ – константа скорости формирования агрегатов частиц из одиночных частиц под действием

сдвига. В этом кинетическом уравнении не рассматривается взаимодействие агрегатов разного размера между собой, не вводится конкретная форма агрегата как дуплета как, например, в работе [17]. Для описания процесса разрушения/формирования агрегатов используются интегральные характеристики системы, а именно суммарное количество агрегированных частиц и полное число частиц в единице объема. Сравнение предложенного кинетического уравнения с другими сходными уравнениями, обзор которых дан в работе [18], вынесено в Приложение 1.

На интервале высоких скоростей сдвига (III) происходит разрушение контактов под действием сдвига, что приводит к уменьшению количества агрегированных частиц $\tilde{N}_2$ при условии ($\tilde{k}_1 > 0$, $\tilde{k}_3 = 0$). Уравнение состояния в условиях равновесия $d\tilde{N}_2/dt = 0$ приобретает вид:

$$\frac{\tilde{N}_2}{\tilde{N}} = \frac{\tilde{k}_2}{\tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2} + \tilde{k}_0}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (3) получим реологическое уравнение, сходное с обобщенным уравнением течения в форме (2):

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

Таким образом, коэффициенты обобщенного уравнения течения (1) или (2) можно выразить через константы скоростей кинетического уравнения (4): $\tau_c^{1/2} = B\tilde{N}\tilde{k}_2 / \tilde{k}_1$, $\chi = \tilde{k}_0 / \tilde{k}_1$, $\eta_\infty^{1/2} = \eta_c^{1/2}$.

На интервале (III) сдвиговая вязкость закономерно уменьшается при увеличении скорости сдвига, причем величина структурной вязкости $\tau_c^{1/2} / \chi$ или величина коэффициента агрегации $\tau_c^{1/2}$ много больше величины коэффициента $\eta_c^{1/2}$.

Если в результате сдвига возникают прочные контакты между частицами при условии ($\tilde{k}_1 > 0$, $\tilde{k}_3 > 0$), то необходимо использовать уравнения (3) и (4), содержащие все четыре положительные коэффициента. Тогда можно получить [9] приближенное выражение для сдвиговой вязкости при условии $\dot{\gamma} > \left(\frac{\tilde{k}_0}{\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1}\right)^2$:

$$\eta^{1/2} \approx \left(\eta_\infty^{1/2} + B\tilde{N}\frac{\tilde{k}_3}{\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1}\right) - B\tilde{N}\frac{(\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2)}{(\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1)\dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (7)$$

Отсюда следует реологическое уравнение вида

$$\tau^{1/2} = \eta_{cv}^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2} - \tau_{cv}^{1/2}, \quad (8)$$

коэффициенты которого равны:

$$\eta_{cv}^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + B\tilde{N}\tilde{k}_3 / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1);$$
$$\tau_{cv}^{1/2} = B\tilde{N}(\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2) / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1).$$

Коэффициент $\tau_{cv}^{1/2}$ является положительным, если $\tilde{k}_0 > \tilde{k}_2$, и отрицательным, если $\tilde{k}_0 < \tilde{k}_2$. Поэтому на интервале (II) возможны три вида реологического поведения. В первом случае вязкость увеличивается с ростом скорости сдвига (явление сдвигового затвердевания). Во втором случае вязкость уменьшается с ростом скорости сдвига, причем коэффициент $\tau_{cv}^{1/2}$ меньше или сравним по величине с коэффициентом $\eta_{cv}^{1/2}$. В третьем случае коэффициент $\tau_{cv}^{1/2}$ близок к нулю при условии $\tilde{k}_0 \approx \tilde{k}_2$, тогда реологическое поведение похоже на «ньютоновское» течение с практически постоянным значением сдвиговой вязкости η_{cv}.

На интервале (IV) очень высоких скоростей сдвига наблюдается значительное снижение напряжения сдвига τ по сравнению со значениями, рассчитанными по уравнению (1). Значение τ уменьшается с ростом $\dot{\gamma}$ или остается постоянным на большом участке скоростей сдвига. Это явление называют «срывом» течения; возможно, оно связано со сдвиговым расслоением образца или с изменением профиля скорости течения. В интервале (I) очень низких скоростей сдвига наблюдается течение с постоянной сдвиговой вязкостью, возможно потому, что величина сдвига недостаточно велика для разрушения существующих агрегатов частиц или для создания новых прочных контактов. Таким образом, структура системы остается постоянной. Такой «ньютоновский» режим течения наблюдается обычно при низких скоростях.

Разделение кривых течения на отдельные интервалы с разными режимами течения можно провести, используя корневые координаты ($\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$), где хорошо видны прямолинейные зависимости ($\tau^{1/2} \sim \dot{\gamma}^{1/2}$). На каждом участке имеется отдельный режим течения со своими значениями коэффициентов реологического уравнения. Поэтому невозможно описать весь диапазон измерений одним реологическим уравнением.

Отметим, что в качестве индивидуальных частиц могут выступать твердые частицы, капли, мицеллы, макромолекулы. Роль агрегатов частиц могут играть группировки мицелл, ассоциаты макромолекул, связанных зацеплениями.

Представленные выше рассуждения могут быть применены для объяснения упругих свойств вещества при равновесном сдвиговом течении. Упругое поведение при стационарном течении описывается с помощью первой разности нормальных напряжений $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$. Введем выражение для сдвиговой упругости вида $\eta_{ST} = N_1 / \dot{\gamma}$. Уравнение для сдвиговой упругости запишем в виде:

$$\eta_{ST}^{1/2} = n_\infty + B\tilde{N}_2. \quad (9)$$

Если агрегаты отсутствуют, то сдвиговая упругость обеспечивается только упругостью отдельных частиц, т.е. связана с коэффициентом n_∞.

Допустим, что количество частиц, образующих «упругие» агрегаты, равно $\tilde{N}_2$. Кинетическое уравнение разрушения и формирования «упругих» агрегатов запишем в виде, аналогичном (4):

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = k_2\tilde{N} - k_0\tilde{N}_2 - k_1\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_2 + k_3\dot{\gamma}^{1/2}\tilde{N}_1. \quad (10)$$

Смысл констант скорости остается прежним, но их величина изменяется. Аналогичные предыдущим рассуждения приводят к реологическому уравнению для интервала (III) высоких скоростей:

$$N_1^{1/2} = \frac{n_{ST}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi_{ST}}\dot{\gamma}^{1/2} + n_\infty\dot{\gamma}^{1/2}, \quad (11)$$

где $\chi_{ST} = k_0 / k_1$; $n_{ST} = B\tilde{N}k_2 / k_1$.

Для интервала (II) низких скоростей сдвига получим уравнение:

$$N_1^{1/2} = n_0\dot{\gamma}^{1/2} - \Delta N_1^{1/2}, \quad (12)$$

где

$$n_0 = n_\infty + B\tilde{N}\frac{k_3}{k_3 + k_1}; \Delta N_1^{1/2} = B\tilde{N}(k_0 - k_2) / (k_3 + k_1).$$

Коэффициент $\Delta N_1^{1/2}$ является положительным, если $k_0 > k_2$, и отрицательным, если $k_0 < k_2$.

На интервале очень высоких скоростей сдвига на кривых $N_1(\dot{\gamma})$, рассмотренных нами [16], какие-либо аномалии, похожие на «срыв», не наблюдались.

На интервале (I) очень низких скоростей сдвига наблюдается степенная зависимость вида

$$N_1 \approx n_{00}\dot{\gamma}^n, \quad (13)$$

где $n \approx 2$. Такого рода зависимость не следует из механизма формирования/разрушения агрегатов частиц. Структуру системы, вероятно, следует считать неизменной на интервале (I), а упругий отклик относить к реакции всей системы связанных частиц. Важно отметить, что границы режимов течения, найденные для зависимости $\tau(\dot{\gamma})$ и для зависимости $N_1(\dot{\gamma})$ в одной и той же структурированной жидкости, совпадают не полностью.

Осциллирующее сдвиговое течение рассматривается нами [9] как вид сдвигового течения, величина и направление которого изменяются по гармоническому закону. Амплитуда скорости сдвига ($\gamma_0\,\omega$) является некоторым аналогом скорости сдвига $\dot{\gamma}$: $\dot{\gamma} = k_{CM}\,\omega$, где k_{CM} – фактор смещения. Модель, описывающая динамические модули $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$, полностью аналогична модели, разработанной для стационарного течения [9]. Реологическое уравнение, описывающее вязкие свойства, для интервала высоких частот (III) имеет следующий вид:

$$G''^{1/2} = \frac{g'\omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_\infty'^{1/2}\omega^{1/2}. \quad (14)$$

Коэффициент агрегации g' показывает степень агрегации частиц или прочность зацеплений макромолекул, коэффициент компактности χ' указывает на тенденцию образования рыхлых агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул, коэффициент предельной вязкости $\eta_\infty'^{1/2}$ описывает вязкость, возникающую за счет обтекания отдельных частиц или макромолекул. Значения коэффициентов, присутствующих в уравнении (14), имеют вид: $\chi' = k_0' / k_1'$; $g' = B\tilde{N}k_2' / k_1'$.

Реологическое уравнение для интервала низких частот (II) имеет следующий вид:

$$G''^{1/2} = g_0'\omega^{1/2} - \Delta G''^{1/2}, \quad (15)$$

где $g_0' = \eta_\infty'^{1/2} + B\tilde{N}k_3' / (k_3' + k_1')$;

$\Delta G''^{1/2} = B\tilde{N}(k_0' - k_2') / (k_3' + k_1')$.

Коэффициент $\Delta G''^{1/2}$ является положительным, если $k_0' > k_2'$, и отрицательным, если $k_0 < k_2$. Если $k_0 \approx k_2$, то реологическое поведение похоже на «ньютоновское» с практически постоянным значением динамической вязкости η'.

Совершенно аналогично получим уравнения, описывающие упругие свойства:

$$G'^{1/2} = \frac{g''\omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_\infty''^{1/2}\omega^{1/2}, \quad (16)$$

где $\chi'' = k_0'' / k_1''$; $g'' = B\tilde{N}k_2'' / k_1''$ и

$$G'^{1/2} = g_0''\omega^{1/2} - \Delta G'^{1/2}, \quad (17)$$

где $g_0'' = \eta_\infty''^{1/2} + B\tilde{N}k_3'' / (k_3'' + k_1'')$;

$\Delta G'^{1/2} = B\tilde{N}(k_0'' - k_2'') / (k_3'' + k_1'')$.

Коэффициент $\Delta G'^{1/2}$ является положительным, если $k_0'' > k_2''$, и отрицательным, если $k_0'' < k_2''$. Физический смысл этих констант скорости тот же, что описан ранее в случае стационарного течения.

При очень низких частотах на интервале (I) наблюдается степенная зависимость

$$G'^{1/2} = g_{00}''\omega^{n/2}, \quad (18)$$

где $n \approx 2$. Можно допустить, что на этом интервале частот структура системы не изменяется при увеличении частоты. Тогда частотная зависимость (18) обусловлена реакцией всей упругой сетки зацеплений на действие осциллирующего сдвигового течения.

На интервале (IV) наблюдается аномальное снижение динамических модулей G'' и G', причем

их величина может даже уменьшаться при увеличении частоты. Будем называть это явление «срывом» осциллирующего течения или «срывом» модулей G'' и G'.

Примеры анализа частотных зависимостей модуля потерь G'' и модуля накопления G' с точки зрения структурной модели приведены в работах [13–15]. Здесь будут показаны и интерпретированы некоторые реологические кривые, полученные для стационарного течения структурированных жидкостей различной природы.

ПРИМЕРЫ РЕЖИМОВ СТАЦИОНАРНОГО ТЕЧЕНИЯ. СВЯЗЬ ВЯЗКОСТИ СО СТРУКТУРОЙ

В работе [19] приведена кривая вязкости полимерного водного раствора полиэтиленоксида (PEO), на которой имеется участок (II) сдвигового затвердевания при низких скоростях сдвига ($\dot{\gamma} \le 0.1$ с$^{-1}$). Экспериментальные данные показаны в табл. 2 (Приложение 2); кривая вязкости с результатами аппроксимации представлена на рис. 1. Сдвиговое затвердевание при низких скоростях авторы [19] пытались объяснить особым межмолекулярным взаимодействием. Однако незаряженные, гибкие и гидрофильные цепи PEO вряд ли способны на сильное межмолекулярное взаимодействие, хотя вполне возможно образование димеров.

Участок (II) на рис. 1 соответствует равновесному течению, в ходе которого происходят процессы формирования и разрушения зацеплений за счет сдвига, но процесс формирования преобладает ($\tilde{k}_1 > 0, \tilde{k}_3 > 0, \tilde{k}_0 > \tilde{k}_2$). Участок (III) соответствует равновесному течению, в котором формирование зацеплений за счет сдвига не происходит

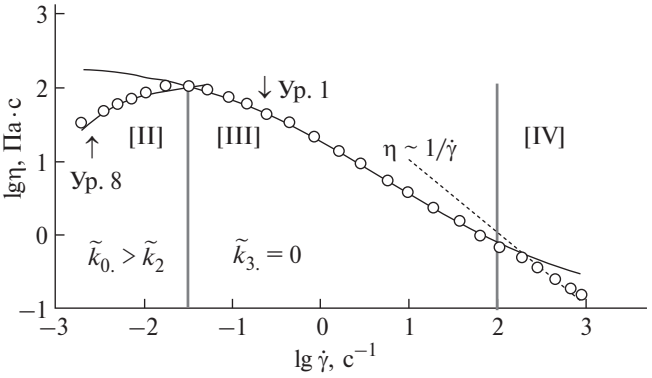


Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для водного раствора полиэтиленоксида с массовой концентрацией 2.5%. Экспериментальные данные из работы [19].

($\tilde{k}_1 > 0, \tilde{k}_3 = 0$) и преобладает процесс разрушения зацеплений.

На участке (IV) происходит аномальное снижение вязкости, которое постепенно приближается к зависимости $\eta \sim 1 / \dot{\gamma}$ (пунктирная прямая на рис. 1). Такое реологическое поведение называют срывом течения.

На рис. 2 показаны результаты аппроксимации уравнениями (1) и (8) на графиках в корневых координатах.

В соответствии со структурной реологической моделью [9] коэффициент $\eta_c^{1/2}$ является корнем из минимальной предельной вязкости, т.е. вязкости не агрегированной системы. Эта вязкость возникает при движении индивидуальных макромолекул в водном растворе и достаточно мала по сравнению с нулевой вязкостью полимерного раствора с зацеплениями, которая описывается коэффициентом $\eta^{1/2}(0)$.

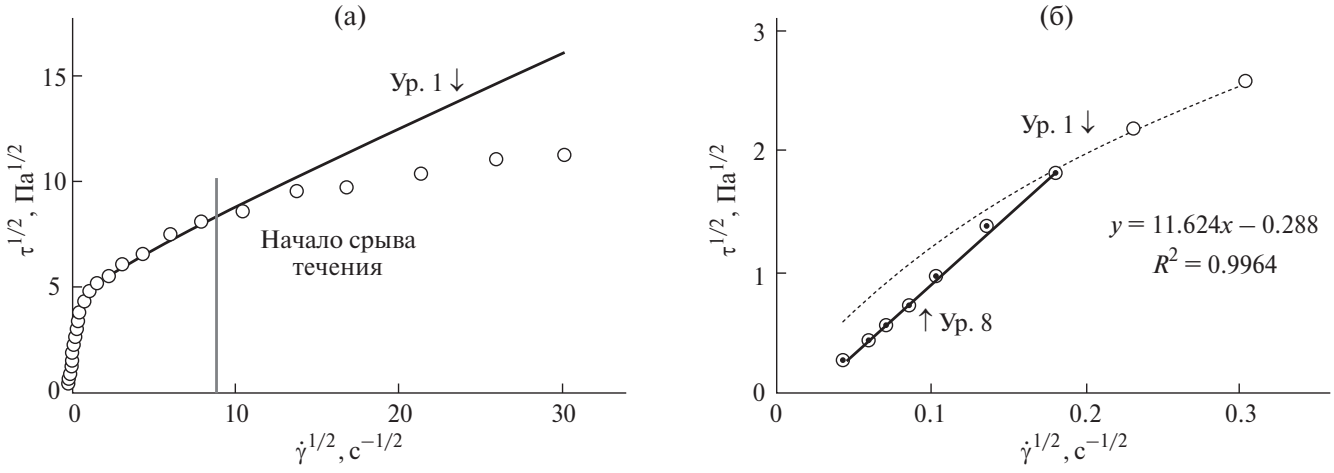


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в корневых координатах для водного раствора полиэтиленоксида с массовой концентрацией 2.5%. а – на полном интервале скоростей сдвига; б – на интервале низких скоростей сдвига.

Коэффициенты уравнения (8) равны:

$$\eta_{cv}^{1/2} = \eta_{\infty}^{1/2} + B\tilde{N}\tilde{k}_3 / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1), \qquad (19)$$

$$\tau_{cv}^{1/2} = B\tilde{N}(\tilde{k}_0 - \tilde{k}_2) / (\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1). \qquad (20)$$

Из уравнения (19) следует, что $\eta_{cv}^{1/2} > \eta_{\infty}^{1/2}$; коэффициент $\eta_{cv}^{1/2}$ может быть сравним по величине с коэффициентом $\eta^{1/2}(0)$. Из уравнения (20) следует, что величина $\tau_{cv}^{1/2}$ может быть отрицательной, положительной и близкой к нулю в зависимости от соотношения между константами скоростей $\tilde{k}_0$ и $\tilde{k}_2$. Эти выводы подтверждаются при сравнении величины коэффициентов в табл. 1.

В работе [20] рассмотрено реологическое поведение водных мицеллярных растворов. В качестве поверхностно активного вещества использовалось катионное соединение цетилтриметиламмонийбромид (CTAB), в качестве добавки применялась органическая соль салицилат натрия (NaSal). В таких системах образуются цилиндрические или червеобразные мицеллы. Сдвиговое затвердевание в мицеллярных растворах объясняют формированием структуры, индуцированной сдвигом (SIS).

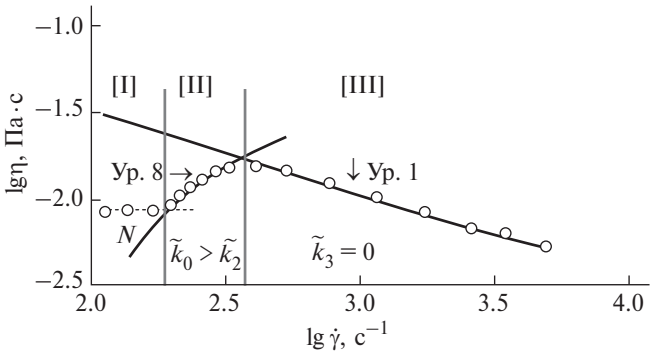


Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для мицеллярного раствора CTAB/NaSal с концентрацией сурфактанта $C_D(M) = 0.08$. Экспериментальные данные из работы [20].

Экспериментальные данные показаны в табл. 3 (Приложение 2), кривая вязкости с результатами аппроксимации представлена на рис. 3.

На графике (рис. 3) представлены три участка кривой вязкости с тремя различными режимами течения. При очень низких скоростях сдвига наблюдается ньютоновский режим течения (участок I). Поскольку вязкость не изменяется, то можно предположить, что структура системы также остается постоянной. Поскольку ньютоновская вязкость η_N меньше максимальной вязкости, но больше минимальной, присутствующих на графике, то можно предположить, что в постоянной структуре при очень низких скоростях имеются как отдельные мицеллы, так и небольшие ассоциаты мицелл.

На рис. 4 показаны результаты аппроксимации уравнениями (1) и (8) на графиках в корневых координатах.

Коэффициенты реологических уравнений представлены в табл. 2. Можно видеть, что величина $\eta_c^{1/2}$ много меньше $\eta^{1/2}(0)$; величина $\eta^{1/2}(0)$ сравнима с величиной $\eta_{cv}^{1/2}$. Величина $\tau_{cv}^{1/2}$ является положительной, что указывает на преобладание процесса формирования над процессом разрушения контактов между мицеллами.

На рис. 5 показана кривая вязкости для эмульсии ньютоновского масла в водном растворе, приведенная в книге [7]. Экспериментальные данные представлены в табл. 4 (Приложение 2). Масло представляет собой смесь: тритолилфосфат (24 масс. %) и диоктилфталат (76 масс. %). Водный раствор имеет вязкость 0.00265 Па·с и содержит 20 масс. % анионного ПАВ. Отношение вязкости масла к вязкости водного раствора равно 24.7.

На рис. 6 показаны результаты аппроксимации уравнениями (1) и (8) на графиках в корневых координатах.

На рис. 5 имеются два режима течения. Режим (II) соответствует равновесному течению, в ходе которого происходят процессы формирования и разрушения контактов между каплями за счет сдвига, но процесс разрушения преобладает ($\tilde{k}_1 > 0, \tilde{k}_3 > 0, \tilde{k}_0 < \tilde{k}_2$). Поэтому величина $\tau_{cv}^{1/2}$ меньше нуля. Участок (III)

Таблица 1. Реологические характеристики полимерного раствора, мицеллярного раствора и эмульсии: коэффициенты реологических уравнений 1 и 8 (система СИ)

Структурированная жидкость	$\tau_c^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$	χ	$\eta^{1/2}(0)$	$\eta_{cv}^{1/2}$	$\tau_{cv}^{1/2}$
Раствор полиэтиленоксида	5.29	0.364	0.362	14.98	11.62	0.288
Мицеллярный раствор CTAB/NaSal	2.36	0.042	7.32	0.364	0.232	1.924
Эмульсия масла в водном растворе	5.35	0.306	0.676	8.211	2.30	−1.04

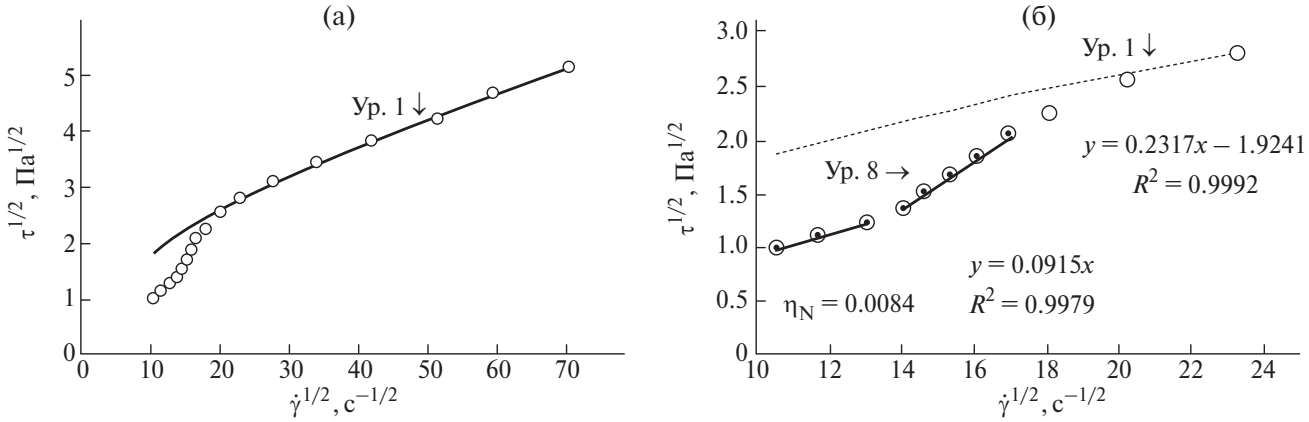


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в корневых координатах для мицеллярного раствора CTAB/NaSal с концентрацией сурфактанта $C_D(M) = 0.08$. а – на полном интервале скоростей сдвига; б – на интервале низких скоростей сдвига.

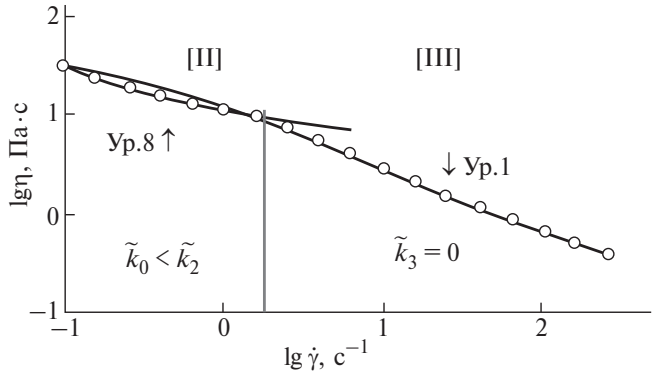


Рис. 5. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах для водной эмульсии масла с объемной концентрацией φ = 0.8.
Экспериментальные данные из работы [7].

соответствует равновесному течению, в котором не формируются контакты за счет сдвига, а происходит только разрушение контактов ($\tilde{k}_1 > 0$, $\tilde{k}_3 = 0$).

Коэффициенты реологических уравнений представлены в табл. 2. Величина $\eta_c^{1/2}$ много меньше $\eta^{1/2}(0)$; величина $\eta^{1/2}(0)$ сравнима с величиной $\eta_{cv}^{1/2}$. Величина $\tau_{cv}^{1/2}$ является отрицательной, что указывает на преобладание процесса разрушения над процессом формирования контактов между каплями.

Рассмотренные примеры показывают, что «экспериментальные окна» демонстрируют разные режимы течения при исследовании разных структурированных жидкостей. Трудности при интерпретации данных могут возникнуть, если режимы течения представлены на графиках только частично. Поэтому важно проводить измерения на максимально большом интервале скоростей сдвига, а также выбирать время измерения, достаточное для достижения равновесного состояния течения при каждом измерении.

Следует добавить, что существует другой структурный подход к описанию вязкости структурированной жидкости. Реологическая модель [21] описывает зависимость сдвиговой вязкости от объемной концентрации η(Φ), причем каждая кривая вязкости получена для постоянной скорости сдвига [22]. В модели, предложенной нами, коэффициенты (параметры)

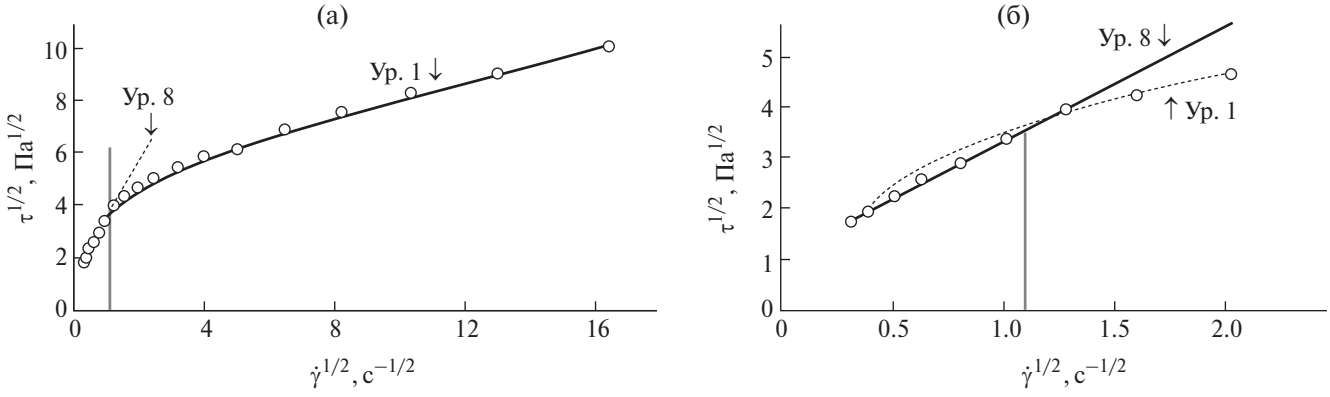


Рис. 6. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в корневых координатах для водной эмульсии масла с объемной концентрацией φ = 0.8: а – на полном интервале скоростей сдвига; б – на интервале низких скоростей сдвига.

реологического уравнения вида $\eta(\dot{\gamma})$ зависят от концентрации дисперсной фазы. Обобщенное уравнение течения способно аппроксимировать кривые течения, которые ранее описывались уравнениями Гершеля-Балкли или Кросса, для разнообразных дисперсных систем, в том числе полимерных композитных материалов [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены уравнения структурной реологической модели, которые с единой точки зрения описывают равновесное стационарное и равновесное осциллирующее течение. Эти уравнения необходимы и достаточны для анализа реологических кривых $\tau(\dot{\gamma})$, $N_1(\dot{\gamma})$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$. Уравнения представляют собой альтернативу уравнениям, использующим степенной закон (Гершеля-Балкли и т.п.), и уравнениям, основанным на механических моделях (пружина, демпфер, элемент сухого трения).

На полном интервале скоростей сдвига (или частоты колебаний) выделены четыре режима течения. На интервале (I) структура системы практически постоянна, что соответствует «ньютоновскому» поведению. На интервале (II) происходит одновременное формирование и разрушение контактов между частицами (зацеплений между макромолекулами), что описывается реологическим уравнением с двумя коэффициентами. Если преобладает процесс формирования, то сдвиговая вязкость η увеличивается, если преобладает процесс разрушения, то вязкость η уменьшается с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$. То же относится к сдвиговой упругости η_{ST} ($= N_1 / \dot{\gamma}$), динамической вязкости η' и динамической упругости η''. На интервале (III) происходит только разрушение контактов (разрыв зацеплений) под действием сдвига, что описывается реологическим уравнением с тремя коэффициентами. При увеличении скорости сдвига (или частоты) уменьшаются реологические величины η, η_{ST}, η', η''.

На интервале (IV) происходит аномальное снижение реологических величин τ, G'' и G', что, возможно, связано со сдвиговым расслоением и изменением профиля скорости течения.

Приведены примеры использования уравнений на выделенных интервалах скоростей сдвига при описании кривых течения некоторых дисперсных систем (полимерный раствор, мицеллярный раствор, эмульсия).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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 заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 С.
2. *Hunter R.J.* Rheology of colloidal dispersions. Oxford University Press. 1989. P. 993–1052.
3. *Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K.* An introduction to rheology. Amsterdam: Elsevier. 1989. 199 P.
4. *Barnes H.A.* A Handbook of elementary rheology. Aberystwyth: University of Wales. 2000. 201 P.
5. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. под ред. В. Г. Куличихина. Москва: КолосС. 2003. 312 С.
6. *Малкин А.Я., Исаев А.И.* Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. Санкт-Петербург: Профессия. 2007. 560 С.
7. *Larson R. G.* The structure and rheology of complex fluids. New York, Oxford: Oxford University Press. 1999. 668 P.
8. *Кирсанов Е.А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново: Изд.-во «Ивановский государственный университет». 2006. 232 С.
9. *Кирсанов Е. А., Матвеенко В. Н.* Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. Москва: Техносфера. 2016. 384 С.
10. *Casson N.* A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type // Rheology of disperse systems / ed. Mill C.C. London: Pergamon Press. 1959. P. 84–104.
11. *Cross M.* Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems // J. Colloid Sci. 1965. V. 20. P. 417–437.
12. *Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А.* Структурное обоснование неньютоновского течения // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2017. Т. 58. № 2. С. 59–82.
13. *Матвеенко В. Н., Кирсанов Е. А.* Структурная вязкость и структурная упругость полимерных расплавов // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 72–748.
14. *Матвеенко В. Н., Кирсанов Е. А.* Структурная модель вязкоупругости полимеров // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2019. Т. 60. № 4. С. 207–225.
15. *Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А.* Реология расплава полидиметилсилоксана. Структурный подход //

Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2022. Т. 63. № 2. С.55–68.

16. *Матвеенко В.Н., Кирсанов Е.А.* Нормальные напряжения в реологии структурированных систем // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2022. Т. 63. № 3. С. 187–204.
17. *Левинский А.И.* К реологии тиксотропных и реопексных суспензий // Колл. Журнал. 2023. Т. 85. № 6. С. 762–767. https://doi.org/10.31857/S0023291223600591
18. *Yufei Wei.* Investigating and modeling the rheology and flow instabilities of thixotropic yield stress fluids. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy (Chemical Engineering). University of Michigan. 2019. 139 P.
19. *Ebagninin K. W., Benchabane A., Bekkour K.* Rheological characterization of poly(ethylene oxide) solutions of different molecular weights // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 336. № 1. P. 360–367. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.01
20. *Cressely R., Hartmann V.* Rheological behaviour and shear thickening exhibited by aqueous CTAB micellar solutions // Eur. Phys. J. B. 1998. V. 6. P. 57–62. https://doi.org/10.1007/s100510050526
21. *Rajinder Pal.* New generalized viscosity model for non-colloidal suspensions and emulsions // Fluids. 2020. V. 5. № 3. 150. P. 1–28. https://doi.org/10.3390/fluids5030150
22. *Mehdi Maleki, Clément de Loubens, Hugues Bodiguel.* Viscous resuspension of droplets // Phys. Rev. Fluid. 2022. V. 7. № 1. P. L011602. https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.7.L011602
23. *Федоров Ю. И., Михайлов А. С.* Применение обобщенного уравнения течения для высоконаполненных полимерных систем // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. № 8. С. 90–93.

RHEOLOGY OF STRUCTURED LIQUIDS. FLOW REGIMES AND RHEOLOGICAL EQUATIONS

V. N. Matveenko, E. A. Kirsanov

A system of rheological equations is presented, obtained on the basis of structural-kinetic representations, which describes viscous and elastic properties of structured liquids, namely concentrated suspensions, emulsions, micellar solutions, solutions and polymer melts. The structural model equations hold for equilibrium steady-state flow and for equilibrium oscillating flow. The equations are suitable for approximating rheological curves $\tau(\dot{\gamma})$, $N_1(\dot{\gamma})$, $G''(\omega)$, $G'(\omega)$, at individual intervals of shear rate or oscillation frequency. Each such interval corresponds to a certain state of the structure. As an example, the results of approximation of shear viscosity curves for polymer solution, micellar solution and emulsion are given.

Keywords: rheological equations, structural rheological model, equilibrium stationary flow, equilibrium oscillating flow

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Реологическая модель Кессона [10]. Модель рассматривает текучие системы, обладающие предельным динамическим напряжением сдвига. Пластичное поведение таких систем хорошо описывается уравнением $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2}$, где коэффициенты Кессона $\tau_c^{1/2}$ и $\eta_c^{1/2}$ соответствуют предельному динамическому напряжению сдвига и коэффициенту вязкости при бесконечно большой скорости сдвига. Экспериментальные точки в корневых координатах $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$ в этом случае располагаются на одной прямой, что хорошо подтверждается опытными данными для дисперсий красителей, крови и многих структурированных жидкостей.

Кессон получил это уравнение на основе микрореологической теории, в которой под действием некоторых сил сцепления F_s возникают агрегаты-цепочки из двух и более частиц. Поскольку гидродинамические расчёты для описания разрыва цепочки и диссипации энергии при обтекании цепочки оказались слишком сложными, Кессон заменил цепочки длинными модельными цилиндрами, полагая, что их гидродинамическое поведение в простом сдвиговом течении идентично поведению жёстких цепочек частиц. При обтекании противоположных частей цилиндра возникает гидродинамическая сила $F_н$ вдоль оси, которая при определённой ориентации цилиндра способствует его разрыву. Разрыв цилиндра на две части происходит, если растягивающая гидродинамическая сила $F_н$ превышает силу сцепления F_s, которая препятствует разрыву цилиндра. Длинные цилиндры разрываются в сдвиговом течении, а короткие цилиндры самопроизвольно объединяются при столкновении в более длинные цилиндры. Такая замена цепочек на цилиндры дала возможность использовать модель Куна для расчёта гидродинамической разрывающей силы и величины диссипации энергии.

Опуская расчеты Кессона, приведенные нами в опубликованных монографиях [8, 9], запишем выражение для вязкости «разбавленной» суспензии модельных цилиндров:

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \Phi\right) + \eta_0 \bar{a} \Phi \left(\alpha + \beta / \left(\eta_0 \dot{\gamma}\right)^{1/2}\right),$$

где η_0 – вязкость дисперсионной (жидкой) среды, коэффициент $\bar{a} \approx 0{,}7$ в предположении случайной исходной ориентации модельных цилиндров. Параметр α можно интерпретировать как предельно низкое осевое отношение при бесконечной скорости сдвига. В уравнении появляется корень скорости сдвига. Для учета гидродинамического взаимодействия частиц использован метод среднего поля (аппроксимация Бринкмана и Роско, 1952). В результате расчета в уравнении появляется корень значения вязкости: $\eta^{1/2} = \dfrac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2}$.

В результате модификации модели Кессона нами получено обобщённое уравнение течения $\tau^{1/2} = \dfrac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi}\dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2}\dot{\gamma}^{1/2}$, причем рассчитанные значения коэффициентов несколько отличаются от полученных в модели Кэссона.

Реологическая модель Кросса [11]. Процессы разрушения и восстановления агрегатов в ходе сдвигового течения можно описать с помощью кинетических уравнений. Такой подход использовал Кросс, который заменил концентрацию вещества, используемую в химической кинетике, на число связей между частицами (L). Кросс допустил, что суспензия состоит из цепочек частиц со средним числом L связей между частицами, ввел константу скорости формирования связей ($\tilde{k}_2$), константу скорости спонтанного разрыва связей ($\tilde{k}_0$) и константу скорости разрыва связей в результате сдвигового течения ($\tilde{k}_1\dot{\gamma}^n$). Скорость изменения числа связей между частицами принята равной $\dfrac{dL}{dt} = \tilde{k}_2 N - \left(\tilde{k}_0 + \tilde{k}_1\dot{\gamma}^n\right) L$, где N – полное число исходных частиц в единице объема, L – число связей между частицами.

Кросс использовал эмпирическое выражение из теории полимеров: $\eta = \eta_\infty + BL$, где η_∞ – вязкость системы при $\dot{\gamma} \to \infty$, когда все связи разорваны, B – некоторый коэффициент. Опуская здесь расчеты Кросса, запишем итоговое уравнение Кросса в виде: $\dfrac{\eta - \eta_\infty}{\eta(0) - \eta_\infty} = \dfrac{1}{1 + \left(\tilde{k}_1/\tilde{k}_0\right)\dot{\gamma}^n}$.

Комментируя вывод уравнения Кросса, Хантер отметил, что отсутствует теоретическое обоснование для выбора константы в виде $\tilde{k}_1\dot{\gamma}^n$. Уравнение Кросса широко используется для описания дисперсных и полимерных систем.

В результате модификации модели Кросса нами получено уравнение, аналогичное обобщенному уравнению течения, где коэффициенты выражены через константы скоростей разрушения/формирования агрегатов, количество связей заменено количеством агрегированных частиц, вводятся корень вязкости и корень скорости сдвига по аналогии с моделью Кессона.

Коагуляция и агрегация частиц. Рассмотрим связь между уравнениями структурной модели и классической теорией коагуляции. Допустим, что спонтанный отрыв частиц от агрегатов отсутствует ($\tilde{k}_0 = 0$) и нет течения ($\tilde{k}_1\dot{\gamma}^{1/2}$=0). Тогда процесс объединения частиц формально происходит вплоть до

образования сплошной сетки ($N_2 = N$): $\frac{dN_2}{dt} = \tilde{k}_2 N$; $\int_0^N dN_2 = \int_0^{t_g} \tilde{k}_2 N dt$; $N = \tilde{k}_2 N t_g$; т.е. время образования сплошной сетки равно $t_g = 1/\tilde{k}_2$.

В теории коагуляции исходное уравнение содержит некоторое количество «условных» частиц ν, которые представляют собой как отдельные частицы, так и агрегаты частиц: $\frac{d\nu}{dt} = -k\nu^2$. Решение имеет вид: $\nu(t) = \frac{\nu_0}{1 + k\nu_0 t}$. Образование сплошной сетки частиц формально эквивалентно образованию одной большой «частицы» т.е. $\frac{\nu_0}{1 + k\nu_0 t_g} = 1$. Отсюда время «полной» коагуляции формально равно $t_g = \frac{1}{k}(1 - \frac{1}{\nu_0}) \approx \frac{1}{k}$. Таким образом, нет прямого противоречия между описанием процесса агрегирования (в уравнении Кросса) и описанием процесса коагуляции, хотя оба кинетические уравнения фактически уже не работают при возникновении больших агрегатов частиц.

Кинетические уравнения для процессов формирования/разрушения агрегатов

Нами предложено выражение

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = \tilde{k}_2 \tilde{N} - \tilde{k}_0 \tilde{N}_2 - \tilde{k}_1 \dot{\gamma}^{1/2} \tilde{N}_2 + \tilde{k}_3 \dot{\gamma}^{1/2} \tilde{N}_1.$$

В работе [17] представлено кинетическое уравнение, которое здесь приведем в виде, необходимом для сравнения, заменяя объемную концентрацию количеством синглетов $\tilde{N}_1$ или дуплетов $\tilde{N}_2$ в единице объема и заменяя индексы констант скорости:

$$\frac{d\tilde{N}_1}{dt} = -\tilde{k}_2 \tilde{N}_1^2 + \tilde{k}_0 \tilde{N}_2 + \tilde{k}_1 \dot{\gamma} \tilde{N}_2 \text{ или}$$

$$\frac{d\tilde{N}_2}{dt} = \tilde{k}_2 \tilde{N}_1^2 - \tilde{k}_0 \tilde{N}_2 - \tilde{k}_1 \dot{\gamma} \tilde{N}_2.$$

Различие заключается в отсутствии квадратного корня, изменении системы до синглетов и дуплетов и использовании классической теории коагуляции для процесса агрегации частиц.

В работе [18] используется кинетическое уравнение для тиксотропной дисперсии вида $d\Lambda / dt = -k_1 \Lambda \dot{\gamma}^{\beta} + k_3 (1 - \Lambda) \dot{\gamma}^{1/2} + k_0 (1 - \Lambda)$, где Λ является неким структурным параметром, который описывает изменение внутренней структуры при изменении скорости сдвига. Если записать структурный параметр как относительное число агрегированных частиц ($\Lambda = \tilde{N}_2 / \tilde{N}$), то получим уравнение вида $d\tilde{N}_2 / dt = k_0 \tilde{N} - k_0 \tilde{N}_2 - k_1 \dot{\gamma}^{\beta} \tilde{N}_2 + k_3 \dot{\gamma}^{1/2} \tilde{N}_1$.

Различие заключается в том, что приравниваются константы скорости $\tilde{k}_0 = \tilde{k}_2$ и показатель степени β имеет произвольную величину. Важно отметить, что полностью совпадают члены уравнений, описывающие формирование агрегатов под действием сдвига.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига водного раствора полиэтиленоксида с массовой концентрацией 2.5%

$\lg\dot{\gamma}$, c^{-1}	−2.686	−2.425	−2.273	−2.116	−1.954	−1.724	−1.473
$\lg\eta$, Па·с	1.479	1.661	1.739	1.818	1.909	2.000	1.987
$\lg\dot{\gamma}$, c^{-1}	−1.028	−0.824	−0.594	−0.343	−0.061	0.211	0.462
$\lg\eta$, Па·с	1.844	1.739	1.609	1.479	1.297	1.115	0.945
$\lg\dot{\gamma}$, c^{-1}	0.755	1.001	1.283	1.582	1.822	2.042	2.293
$\lg\eta$, Па·с	0.698	0.548	0.333	0.151	−0.018	−0.188	−0.344
$\lg\dot{\gamma}$, c^{-1}	2.460	2.669	2.837	2.962	–	–	–
$\lg\eta$, Па·с	−0.487	−0.643	−0.760	−0.865	–	–	–

Таблица 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига мицеллярного раствора CTAB/NaSal с концентрацией поверхностно активного вещества C_D (M) = 0.08 при соотношении C_D / C_{NaSal} = 4.21

$\lg\dot{\gamma}$, c^{-1}	2.050	2.142	2.233	2.300	2.333	2.375
$\lg\eta$, Па·с	−2.082	−2.078	−2.074	−2.047	−1.990	−1.941
$\lg\dot{\gamma}$, c^{-1}	2.417	2.463	2.517	2.617	2.733	2.892
$\lg\eta$, Па·с	−1.897	−1.853	−1.826	−1.818	−1.849	−1.924
$\lg\dot{\gamma}$, c^{-1}	3.067	3.250	3.425	3.550	3.700	–
$\lg\eta$, Па·с	−2.003	−2.091	−2.179	−2.215	−2.281	–

Таблица 4. Зависимость вязкости от скорости сдвига эмульсии масла в водном растворе с объемной концентрацией φ = 0.8 и средним радиусом капель 7.7 мкм

$\lg\dot{\gamma}$, c^{-1}	−1.000	−0.795	−0.577	−0.385	−0.179	0.013
$\lg\eta$, Па·с	1.484	1.369	1.280	1.204	1.102	1.038
$\lg\dot{\gamma}$, c^{-1}	0.218	0.410	0.615	0.808	1.026	1.218
$\lg\eta$, Па·с	0.975	0.847	0.720	0.579	0.439	0.312
$\lg\dot{\gamma}$, c^{-1}	1.410	1.628	1.833	2.038	2.230	2.436
$\lg\eta$, Па·с	0.166	0.045	−0.076	−0.197	−0.312	−0.427