

УДК 541.182.022:532.135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXVIII. ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ РЕОЛОГИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ**

Государственный социально-гуманитарный университет,
ул. Зелёная, д. 30, 140411 Коломна, Московская область, Россия. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Для описания неньютоновского течения суспензий, полимерных растворов и расплавов применяют реологические уравнения с различным числом коэффициентов. Определение величины трех и более коэффициентов методом нелинейной регрессии является обратной задачей и не позволяет получить точные значения коэффициентов. Нами предложен метод оценки точности коэффициентов реологического уравнения, а именно, обобщенного уравнения течения, в котором используется метод статистических испытаний. Расчет среднеквадратичных отклонений ошибок оценки коэффициентов позволяет получить абсолютные и относительные погрешности величины коэффициентов. В зависимости от изученной системы относительные ошибки измерения коэффициентов находятся в интервале от 1 до 17 %, за исключением расплава полимера. В статье приведены графики для кривых течения в корневых координатах, которые демонстрируют хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными данными.

Ключевые слова: неньютоновское течение, реологическое уравнение, обобщенное уравнение течения, оценка точности коэффициентов уравнения.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.1.52

Е. А. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXVIII. ACCURACY ESTIMATION OF RHEOLOGICAL EQUATION COEFFICIENTS**

State University of Humanities and Social Studies,
30 Zelyonaya St., Kolomna, 140411, Moscow Region, Russia. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Rheological equations with different number of coefficients were used to describe the non-Newtonian flow of suspensions, polymer solutions, and melts. Determining of the magnitude of three or more coefficients by the nonlinear regression method is an inverse problem and does not allow to obtain exact values of the coefficients. We have proposed a method for estimating the exactness of the coefficients of the rheological equation, namely, the generalized flow equation, in which the method of statistical tests is used. The calculation of the root-mean-square deviations of the coefficient estimation error makes it possible to obtain the absolute and relative errors of the coefficients. Depending on the system studied, the relative measurement errors of the coefficients are in the range from 1 to 17 %, except for the polymer melt. The article presents graphs of flow curves in root coordinates, which demonstrate a good correspondence between experimental and calculated data.

Key words: non-Newtonian flow, rheological equation, generalized flow equation, estimation of the accuracy of the coefficients of the equation.

Введение

Величина коэффициентов реологических уравнений обычно определяется методом регрессии. Эта процедура является некорректной обратной задачей, поскольку определение коэффициентов приводит к неоднозначным результатам, которые сильно зависят от слабых возмущений измеряемой функции. В случае линейной регрессии стандартный метод «наименьших квадратов» позволяет определить наименьшую сумму квадратов разностей (СКР), откуда легко получить стандартное отклонение отдельного эксперимента (S_{n-2}), значения двух коэффициентов и стандартные отклонения этих коэффициентов. Таким образом, для линейной кривой течения имеется методика оценки погрешности двух имеющихся коэффициентов реологического уравнения.

Нелинейные кривые течения описываются трехпараметрическими реологическими уравнениями, где необходимо использовать методы нели-

нейной регрессии. Процессор *Excel* позволяет рассчитать величину минимальной СКР, но отсутствует возможность оценки погрешности трех коэффициентов предлагаемого реологического уравнения. Представляет интерес возможность оценки точности определения трех и более коэффициентов, используемых при аппроксимации реологических данных методами нелинейной регрессии. Будем использовать в качестве реологического уравнения обобщенное уравнение течения [1].

1. Принципы оценки точности результатов расчета

Для оценки точности результатов можно использовать следующие методики. Первая – это оценка интервалов Рао – Крамера. Оценкой интервалов Рао – Крамера при использовании для оценки метода наименьших квадратов является матрица, обратная к гессиану функционала. В данном случае функционал имеет вид:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \left(\tau_{\varepsilon_i}^{1/2} - \frac{\tau_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2}} - \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i^{1/2} \right)^2. \quad (1)$$

Гессиан имеет вид:

$$\begin{aligned} H_{1,1} &= 2 \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\dot{\gamma}_i}{(\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2})^2}, & H_{1,2} &= 2 \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\dot{\gamma}_i}{(\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2})}, \\ H_{1,3} &= \sum_{i=1}^N \left(\tau_{\varepsilon_i}^{1/2} - \frac{\tau_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2}} - \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i^{1/2} \right) \cdot \frac{\dot{\gamma}_i^{1/2}}{(\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2})^2} - \sum_{i=1}^N \frac{\tau_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i}{(\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2})^3}; \\ H_{2,2} &= 2 \cdot \sum_{i=1}^N \dot{\gamma}_i, & H_{2,3} &= -2 \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\tau_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i}{(\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2})^2}, \\ H_{3,3} &= -2 \sum_{i=1}^N \left(\left(\tau_{\varepsilon_i}^{1/2} - \frac{\tau_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2}} - \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i^{1/2} \right) \cdot \frac{\tau_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i^{1/2}}{(\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2})^3} - \frac{\tau_c \cdot \dot{\gamma}_i}{(\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2})^4} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

В качестве примера рассмотрим обработку модельной зависимости для реологического уравнения следующего вида (обобщенное уравнение течения [1]):

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}_i^{1/2}} + \eta_c^{1/2} \cdot \dot{\gamma}_i^{1/2}, \quad (3)$$

где заданы фиксированные значения коэффициентов:

$$\tau_c^{1/2} = 1,5; \quad \eta_c^{1/2} = 10; \quad \chi = 5.$$

Расчетные значения показаны в таблице 1. Они представляют собой «точные значения» реологических величин, полученные с помощью заданного обобщенного уравнения течения.

Таблица 1. Расчетные значения корней величины напряжения сдвига, полученные с помощью реологического уравнения (3) при фиксированных значениях коэффициентов $\tau_c^{1/2}=1.5$, $\eta_c^{1/2}=10$, $\chi=5$

Table 1. Calculated root values of shear stress obtained with the help of the rheological equation (3) for fixed values of the coefficients $\tau_c^{1/2}=1.5$, $\eta_c^{1/2}=10$, $\chi=5$

$\dot{\gamma}^{1/2}$, с ⁻¹	0,5	2	3,5	5	6,5	8	9,5
$\tau^{1/2}$, Па ^{1/2}	5,14	20,42	35,62	50,75	65,85	80,92	96
$\dot{\gamma}^{1/2}$, с ⁻¹	11	12,5	14	15,5	17	18	20
$\tau^{1/2}$, Па ^{1/2}	111,0	126	141,1	156,1	171,2	186,2	201,2

На значения $\tau^{1/2}$ были наложены нормально распределенные ошибки со среднеквадратичным отклонением $\sigma = 0,23$. Ошибки модели-

ровались датчиком псевдослучайных чисел с нормальным распределением. Результат приведен в таблице 2.

Таблица 2. Расчетные значения корней величины напряжения сдвига, полученные с помощью реологического уравнения (3) при фиксированных значениях коэффициентов $\tau_c^{1/2}=1.5$, $\eta_c^{1/2}=10$, $\chi=5$ при наложении случайных ошибок

Table 2. Calculated root values of shear stress obtained with the help of the rheological equation (3) for fixed values of the coefficients $\tau_c^{1/2}=1.5$, $\eta_c^{1/2}=10$, $\chi=5$ at imposing random errors

$\tau^{1/2}$	5,055384	20,44374	35,32358	51,03688	66,19978	80,76906	95,59777
$\tau^{1/2}$	110,926	125,8706	140,8475	155,7937	170,7203	185,9847	201,1807

В результате обработки значений $\tau^{1/2}$ из табл. 2 получены следующие коэффициенты уравнения (3): $\tau_c^{1/2}=1.26$, $\eta_c^{1/2}=9.99$, $\chi=3.3$.

Гессиан в данном случае имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} 13.97707 & 224.4245 & 0.139971 \\ 224.4245 & 3965.5 & 22.08284 \\ 0.139971 & 22.08284 & 0.139971 \end{pmatrix}$$

Матрица обратная к гессиану имеет вид:

$$\begin{pmatrix} -0.01405 & 0.005903 & -0.91722 \\ 0.005903 & -0.0004 & 0.057782 \\ -0.91722 & 0.057782 & -1.05453 \end{pmatrix}$$

Результаты расчета говорят о том, что гессиан в найденном минимуме функционала (1) не является положительно определенным. Следовательно, найденные значения параметров являются точкой локального минимума функционала. Таким образом оценка интервалов Рао – Крамера в этой задаче недостоверна.

Поэтому для оценки точности методики предлагается использовать метод статистических

испытаний. В соответствии с ним оценка точности проводится следующим образом. Сначала проводится вычисление минимума функционала (1) по экспериментальным данным. В результате мы получаем оценку параметров модели. Далее полученные значения берем за исходные и рассчитываем «точные экспериментальные» значения напряжений. Затем с помощью датчика псевдослучайных чисел моделируем ошибки экспериментальных измерений (с величиной СКО, определенной по результатам обработки экспериментальных данных) и определяем значения параметров, находя минимум (1). Для нахождения минимума (1) используем подпрограмму из пакета *Math Kernel library для Intel Visual Fortran*. Ошибки определения параметров модели усредняются по результатам 100 вариантов расчета, т. е., мы предполагаем, что задача определения параметров модели, использующая в данном случае метод наименьших квадратов, корректна. Поэтому оценки точности при близких значениях параметров модели будут близки.

2. Анализ результатов в методе статистических испытаний

Рассмотрим результаты расчетов, используя табличные реологические данные из различных работ. В табл. 3. представлена зависимость вязкости от скорости сдвига 3 %-го водного раствора карбоксиметилцеллюлозы, взятая из работы [2].

Таблица 3. Экспериментальные реологические данные для 3 %-го водного раствора карбоксиметилцеллюлозы [2]

Table 3. Experimental rheological data for the 3 % aqueous solution of carboxymethyl cellulose [2]

$\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	159	317	634	951	1270	1590	3170	4760
$\eta, \text{Па с}$	0,455	0,37	0,276	0,234	0,203	0,181	0,123	0,098
$\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	6340	7930	9510	11100	12700	14300	15900	
$\eta, \text{Па с}$	0,083	0,073	0,065	0,059	0,054	0,05	0,047	

Таблица 4. Значения квадратных корней скорости сдвига и напряжения сдвига для 3 %-го водного раствора карбоксиметилцеллюлозы

Table 4. Values of square roots of the shear rate and the shear stress for the 3 % aqueous solution of carboxymethyl cellulose

$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	12,61	17,8	25,18	30,84	35,64	39,87	56,3	68,99
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	8,506	10,83	13,23	14,92	16,06	16,96	19,75	21,61
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	79,62	89,05	97,52	105,4	112,7	119,6	126,1	
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	22,88	24,11	24,81	25,53	26,21	26,79	27,28	

Параметры модели, рассчитанные в процессе *Excel*, в данном случае следующие:

$$\tau_c^{1/2} = 25,34; \eta_c^{1/2} = 0,0525; \chi = 28,08, СКР = 1,63,$$

$$\text{где } СКР = \sum (\tau_i^{1/2} - \tau_{i\text{расч}}^{1/2})^2.$$

Величина среднеквадратичного отклонения (*СКО*) рассчитывается по формуле:

$$\sigma \tau_c^{1/2} = \sqrt{\sum (\tau_c^{1/2} - \tau_c^{1/2}_i)^2 / (N-1)},$$

где $\tau_c^{1/2}_i$ – значение коэффициента $\tau_c^{1/2}$, полученное в *i*-ом испытании, *N* – количество испытаний (*N* = 100). Аналогичные формулы используются для вычисления $\sigma \eta_c^{1/2}$ и $\sigma \chi$.

Результаты определения погрешности трех коэффициентов реологического уравнения можно представить в следующем виде. Среднеквадратич-

Экспериментальные данные и реологическая кривая, построенная по обобщенному уравнению течения (3), показаны на рис. 1, а.

Корневая зависимость напряжения сдвига $\tau^{1/2}$ от скорости сдвига $\dot{\gamma}^{1/2}$ имеет следующий вид (табл. 4).

ные отклонения (*СКО*) ошибок оценки коэффициентов получены методом статистических испытаний и равны $\sigma \tau_c^{1/2} = 1,03$; $\sigma \eta_c^{1/2} = 0,006$; $\sigma \chi = 1,45$.

Таким образом, результаты определения трех коэффициентов реологического уравнения можно представить в виде: $\tau_c^{1/2} = 25,34 \pm 1,03$ с относительной погрешностью 4 %; $\eta_c^{1/2} = 0,05 \pm 0,006$ с относительной погрешностью 11,7 %; $\chi = 28,08 \pm 1,45$ с относительной погрешностью 5,2 %.

В таблице 5 и на рис. 1, б представлена зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для 2 %-го водного раствора *Separan AP-30* [3]. Звездочками отмечены значения, не участвующие в аппроксимации, поскольку они соответствуют участку ньютоновского течения.

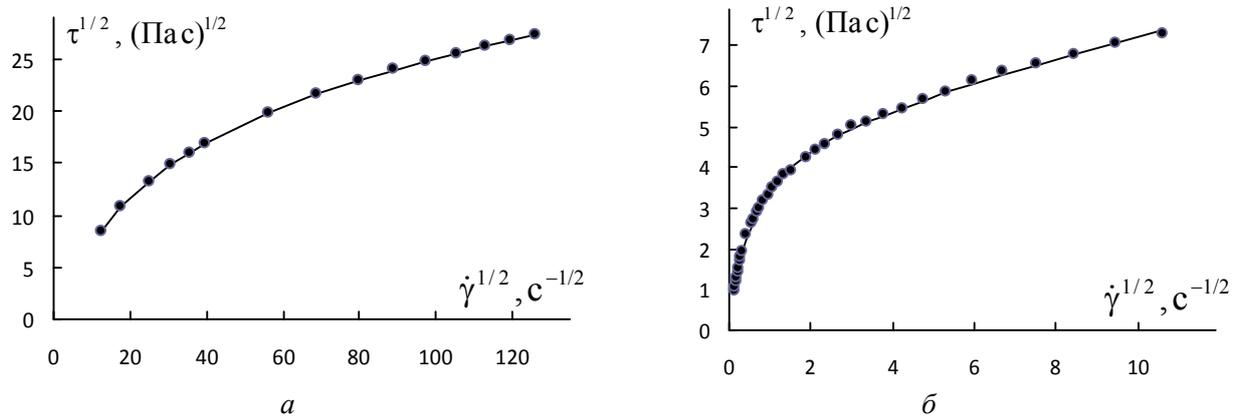


Рис. 1. Кривые течения в корневых координатах, аппроксимированные с помощью обобщенного уравнения течения (3):

a – 3 %-й водный раствор натрий карбоксиметилцеллюлозы [2],

б – 2 %-й водный раствор полиакриламида *Separan AP-30* [3]

Fig. 1. Flow curves in root coordinates, approximated by of the generalized flow equation (3):

a – aqueous solution of sodium carboxymethyl cellulose, 3 % [2],

b – aqueous solution of polyacrylamide *Separan AP-30*, 2 % [3]

Параметры модели в данном случае следующие: $\tau_c^{1/2} = 5,0$; $\eta_c^{1/2} = 0,25$; $\chi = 0,57$, $СКР = 0,056$. Методом статистических испытаний получены значения $СКО$ ошибок оценки $\sigma\tau_c^{1/2} = 0,08778$; $\sigma\eta_c^{1/2} = 0,0113$; $\sigma\chi = 0,0246$. Таким образом, результаты определения трех коэффициентов реологического уравнения можно представить в виде $\tau_c^{1/2} = 5,0 \pm 0,08778$ с относительной погрешностью 1,75 %; $\eta_c^{1/2} = 0,25 \pm 0,0113$ с относительной по-

грешностью 4,5 %; $\chi = 0,57 \pm 0,0246$ с относительной погрешностью 4,3 %.

В таблице 6 показана корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига. В табл. 7 представлена зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига суспензии оксида кремния (рис. 2, *a*) при массовой концентрации 905 кг/м³ [3].

Корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига имеет вид (табл. 8).

Таблица 5. Экспериментальные реологические данные для 2 %-го водного раствора полиакриламида *Separan AP-30* [3]

Table 5. Experimental rheological data for the 2 % aqueous solution of polyacrylamide *Separan AP-30* [3]

$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	0,0045*	0,00564*	0,00712*	0,009*	0,011*	0,0142*	0,0178	0,0225	
τ , Па	0,26	0,33	0,42	0,653	0,66	0,75	0,96	1,14	
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	0,0283	0,0356	0,0449	0,0564	0,0712	0,0896	0,113	0,178	0,283
τ , Па	1,39	1,65	1,99	2,3	2,85	3,33	3,83	5,5	6,94
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	0,356	0,449	0,564	0,712	0,896	1,13	1,42	1,78	2,25
τ , Па	7,41	8,37	9,09	10,16	11,0	12,32	13,3	14,6	15,6
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	3,56	4,49	5,64	7,12	8,96	11,25	14,2	17,83	22,5
τ , Па	18,2	19,85	21,1	22,96	25,2	26,13	28,0	29,93	32,1
$\dot{\gamma}$, с ⁻¹	28,3	35,6	112,5	44,9	56,4	71,2			
τ , Па	34,44	37,0	53,44	40,38	43,0	46,32			

Таблица 6. Значения квадратных корней скорости сдвига и напряжения сдвига для 2 %-го водного раствора полиакриламида *Separan AP-30*

Table 6. Values of square roots of shear rate and shear stress for the 2 % aqueous solution of polyacrylamide *Separan AP-30*

$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	0,067*	0,075*	0,084*	0,095*	0,105*	0,119*	0,133	0,150	0,168
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	0,510	0,574	0,648	0,728	0,812	0,866	0,980	1,068	1,179
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	0,189	0,212	0,237	0,267	0,299	0,336	0,422	0,532	0,597
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,285	1,411	1,517	1,688	1,825	1,957	2,345	2,634	2,722
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	0,670	0,751	0,844	0,947	1,063	1,192	1,334	1,500	1,887
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	2,893	3,015	3,187	3,317	3,510	3,647	3,821	3,950	4,266
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	2,119	2,375	2,668	2,993	3,354	3,768	4,223	4,743	
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	4,455	4,593	4,792	5,020	5,112	5,292	5,471	5,666	
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	5,320	5,967	6,701	7,510	8,438	9,466	10,607		
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	5,869	6,124	6,355	6,557	6,806	7,063	7,310		

Таблица 7. Экспериментальные реологические данные для суспензии оксида кремния при массовой концентрации 905 кг/м³ [3]

Table 7. Experimental rheological data for silicon oxide suspension at mass concentration of 905 kg / m³ [3]

$\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	1,9	2,6	3,8	4,9	5,9	7	8	9	12,2	13,5
$\tau, \text{Па}$	3,79	3,9	4,02	4,12	4,19	4,3	4,38	4,44	4,64	4,7
$\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	14,9	18,2	21,4	24,7	28	34,4	40,7			
$\tau, \text{Па}$	4,79	5	5,15	5,3	5,4	5,82	5,97			

Таблица 8. Значения квадратных корней скорости сдвига и напряжения сдвига для суспензии оксида кремния при массовой концентрации 905 кг/м³

Table 8. Values of square roots of shear rate and shear stress for silicon oxide suspension at mass concentration of 905 kg / m³

$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	1,38	1,61	1,95	2,21	2,43	2,65	2,83	3,00	3,49	3,67
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,95	1,97	2,00	2,03	2,05	2,07	2,09	2,11	2,15	2,17
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	3,86	4,27	4,63	4,97	5,29	5,87	6,38			
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	2,19	2,24	2,27	2,30	2,32	2,41	2,44			

Параметры модели в данном случае следующие: $\tau_c^{1/2} = 1,8$; $\eta_c^{1/2} = 0,1$; $\chi = 0,0$. Значения *СКО* ошибок оценки равны $\sigma\tau_c^{1/2} = 0,04$; $\sigma\eta_c^{1/2} = 0,007$; $\sigma\chi = 0,025$. Таким образом, результаты определения трех коэффициентов реологического уравне-

ния можно представить в виде: $\tau_c^{1/2} = 1,8 \pm 0,04$ с относительной погрешностью 2,2 %; $\eta_c^{1/2} = 0,1 \pm 0,007$ с относительной погрешностью 7,1 %; $\chi = 0 \pm 0,025$.

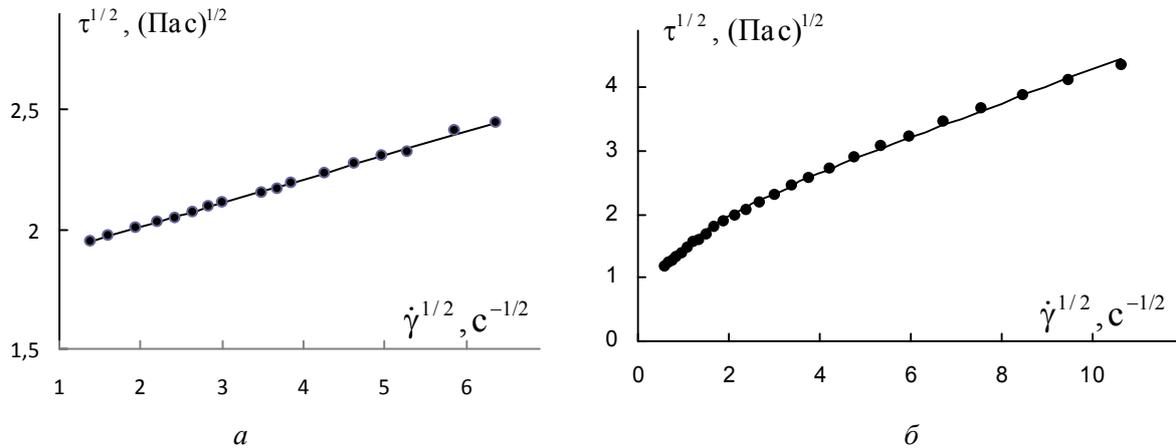


Рис. 2. Кривые течения в корневых координатах, аппроксимированные с помощью обобщенного уравнения течения (3):

a – суспензия оксида кремния при массовой концентрации 905 кг/м³ [3],
b – 0,6 %-й водный раствор карбопола с добавлением 1,5 мас. % NaOH [3]

Fig. 2. Flow curves in root coordinates, approximated by the generalized flow equation (3):
a – suspension of silicon oxide at mass concentration of 905 kg / m³ [3],
b – 0,6 % aqueous solution of carbopol with the addition of 1.5 wt. % NaOH [3]

В таблице 9 представлена зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига водного полимерного раствора 0,6 мас. % карбопола с до-

бавлением 1,5 мас. % NaOH [3]. Корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига приведена в табл. 10.

Таблица 9. Экспериментальные реологические данные для водного полимерного раствора 0,6 мас. % карбопола с добавлением 1,5 мас. % NaOH [3]

Table 9. Experimental rheological data for aqueous polymer solution of carbopol (0.6 wt. %) with addition of 1.5 wt. % NaOH [3]

$\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	0,356	0,449	0,564	0,712	0,896	1,13	1,42	1,78	2,25	2,83
$\tau, \text{Па}$	1,43	1,54	1,65	1,79	1,97	2,17	2,44	2,61	2,84	3,27
$\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	3,56	4,49	5,64	7,12	8,96	11,25	14,17	17,82	22,47	28,3
$\tau, \text{Па}$	3,6	3,98	4,38	4,86	5,4	6,03	6,62	7,45	8,4	9,46
$\dot{\gamma}, \text{c}^{-1}$	35,57	44,89	56,43	71,15	89,55	112,5				
$\tau, \text{Па}$	10,41	12,06	13,6	15,14	17,03	19,16				

Таблица 10. Значения квадратных корней скорости сдвига и напряжения сдвига для водного 0,6 мас. % карбопола с добавлением 1,5 мас. % NaOH

Table 10. Values of square roots of shear rate and shear stress for aqueous solution of carbopol (0.6 wt. %) with addition of 1.5 wt. % of NaOH

$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	0,60	0,67	0,75	0,84	0,95	1,06	1,19	1,33	1,50	1,68
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,20	1,24	1,28	1,34	1,40	1,47	1,56	1,62	1,69	1,81
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	1,89	2,12	2,37	2,67	2,99	3,35	3,76	4,22	4,74	5,32
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	1,90	1,99	2,09	2,20	2,32	2,46	2,57	2,73	2,90	3,08
$\dot{\gamma}^{1/2}, \text{c}^{-1}$	5,96	6,70	7,51	8,44	9,46	10,61				
$\tau^{1/2}, \text{Па}^{1/2}$	3,23	3,47	3,69	3,89	4,13	4,38				

Параметры модели в данном случае следующие: $\tau_c^{1/2} = 1,86$; $\eta_c^{1/2} = 0,25$; $\chi = 0,55$. Значения СКО ошибок оценки $\sigma_{\tau_c^{1/2}} = 0,08$; $\sigma_{\eta_c^{1/2}} = 0,01$; $\sigma_{\chi} = 0,057$. Таким образом, результаты определения трех коэффициентов реологического уравнения можно представить в виде: $\tau_c^{1/2} = 1,86 \pm 0,33$ с относительной погрешностью 4,2 %; $\eta_c^{1/2} = 0,25 \pm$

0,01 с относительной погрешностью 3,8 %; $\chi = 0,55 \pm 0,05$ с относительной погрешностью 10,5 %. Кривая течения представлена на рис. 2, б.

В таблице 11 представлена зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига полиэтилена низкой плотности при температуре 190 °С [4].

Таблица 11. Экспериментальные реологические данные для расплава полиэтилена низкой плотности [4]

Table 11. Experimental rheological data for low density polyethylene melt [4]

$\dot{\gamma}$	0,0005*	0,0068*	0,0085*	0,0108*	0,017*	0,0214	0,027	0,034	0,0427	0,0539
τ	206,6	284,7	338,4	424,4	672,3	839,1	1022	1254	1431	1696
$\dot{\gamma}$	0,0677	0,0854	0,1075	0,135	0,17	0,214	0,27	0,34	0,427	
τ	2067	2438	2915	3339	3869	4558	5303	6135	7279	

Звездочками отмечены значения, не участвующие в аппроксимации, поскольку они соответствуют участку ньютоновского течения. Корневая зависи-

мость напряжения сдвига от скорости сдвига имеет вид (табл. 12). Кривая течения представлена на рис. 3, а.

Таблица 12. Значения квадратных корней скорости сдвига и напряжения сдвига для расплава полиэтилена низкой плотности

Table 12. Values of square roots of shear rate and shear stress for low density polyethylene melt

$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,023	0,082	0,092	0,104	0,130	0,146	0,164	0,184	0,207	0,232
$\tau^{1/2}$	14,374	16,873	18,396	20,601	25,929	28,967	31,969	35,412	37,829	41,18
$\dot{\gamma}^{1/2}$	0,260	0,292	0,328	0,367	0,412	0,463	0,520	0,583	0,653	
$\tau^{1/2}$	45,464	49,376	53,991	57,784	62,201	67,513	72,822	78,326	85,317	

Параметры модели в данном случае следующие: $\tau_c^{1/2} = 69,9$; $\eta_c^{1/2} = 60,8$; $\chi = 0,35$. Значения СКО ошибок оценки $\sigma\tau_c^{1/2} = 25,0$; $\sigma\eta_c^{1/2} = 12,4$; $\sigma\chi = 0,1$. Таким образом, результаты определения трех коэффициентов реологического уравнения можно представить в виде: $\tau_c^{1/2} = 69,9 \pm 25$ с относительной погрешностью 35,6 %; $\eta_c^{1/2} = 60,8 \pm 12,4$ с

относительной погрешностью 12,4 %; $\chi = 0,35 \pm 0,1$ с относительной погрешностью 30,3 %.

В таблице 13 представлена зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига водного раствора полимера КАРБОПОЛ при температуре 293 К [3]. Корневая зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига имеет вид (табл. 14).

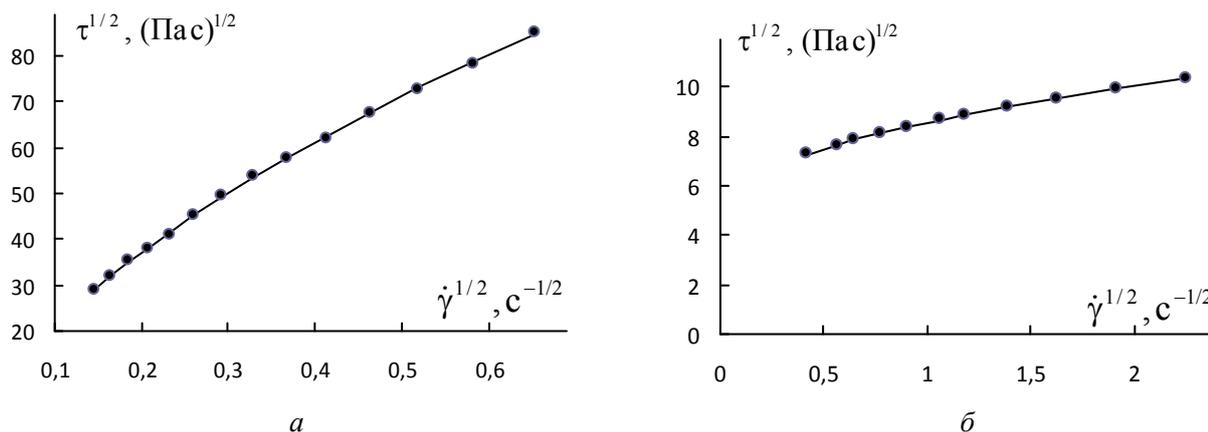


Рис. 3. Кривые течения в корневых координатах, аппроксимированные с помощью обобщенного уравнения течения (3):

a – расплав полиэтилена низкой плотности при 190 °C [4],
b – водный раствор полимера КАРБОПОЛ при температуре 293 К [3]

Fig. 3. Flow curves in root coordinates, approximated by the generalized flow equation (3):

a – low density polyethylene melt at 190 °C [4],
b – aqueous solution of polymer KARBOPOL at temperature of 293 K [3]

Таблица 13. Экспериментальные реологические данные для водного раствора полимера КАРБОПОЛ при температуре 293 К [3]

Table 13. Experimental rheological data for aqueous solution of KARBOPOL polymer at temperature of 293 K [3]

$\dot{\gamma}$, c ⁻¹	0,17	0,32	0,42	0,60	0,81	1,12
τ , Па	53,14	57,86	61,59	66,00	70,00	75,47
$\dot{\gamma}$, c ⁻¹	1,38	1,92	2,63	3,67	5,07	
τ , Па	78,18	84,37	90,23	98,26	106,76	

Таблица 14. Значения квадратных корней скорости сдвига и напряжения сдвига для водного раствора полимера КАРБОПОЛ при температуре 293 К

Table 14. Values of square roots of shear rate and shear stress for aqueous solution of KARBOPOL polymer at temperature of 293 K

$\dot{\gamma}^{1/2}$, c ^{-1/2}	0,41	0,56	0,65	0,78	0,90	1,06
$\tau^{1/2}$, Па ^{1/2}	7,29	7,61	7,85	8,12	8,37	8,69
$\dot{\gamma}^{1/2}$, c ^{-1/2}	1,18	1,39	1,62	1,92	2,25	
$\tau^{1/2}$, Па ^{1/2}	8,84	9,19	9,50	9,91	10,33	

Параметры модели в данном случае следующие: $\tau_c^{1/2} = 7,78$; $\eta_c^{1/2} = 1,24$; $\chi = 0,065$. Значения СКО ошибок оценки $\sigma\tau_c^{1/2} = 0,19$; $\sigma\eta_c^{1/2} = 0,09$; $\sigma\chi = 0,01$. Таким образом, результаты определения трех коэффициентов реологического уравнения можно представить в виде: $\tau_c^{1/2} = 7,78 \pm 0,19$ с относительной погрешностью 2,5 %; $\eta_c^{1/2} = 1,24 \pm 0,09$ с относительной погрешностью 7,5 %; $\chi = 0,065 \pm 0,01$ с относительной погрешностью 16,8 %.

Выводы

На первый взгляд, необходимость количественной оценки точности коэффициентов кажется излишней. Действительно, рассчитанные кривые течения хорошо описывают экспериментальные данные, что видно по графикам (рис. 1–3). С другой стороны, коэффициенты обобщенного уравнения течения имеют определенный физический смысл, их зависимость от концентрации дисперсной фазы, вязкости дисперсионной среды и температуры предсказана реологической моделью [1]. Поэтому необходимо знать возможные пределы отклонения этих коэффициентов от предполагаемого «истинного значения». В зависимости от изученной системы относительные ошибки измерения находятся в интервале от 1 до 17 %, за исключением расплава полимера, где ошибка достаточно велика (до 36 %). Погрешность в определении вели-

чины коэффициентов обобщенного уравнения течения обусловлена неоднозначностью в процедуре выбора минимума СКР при использовании нелинейной регрессии.

Список литературы / References

1. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М. : Техносфера, 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.)].
2. Cross M. Rheology of Non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid Sci.*, 1965, **20**, 417–437.
3. Chhabra R.P., Richardson J.F. Non-Newtonian Flow in the Process Industries. Fundamentals and Engineering Applications. Butterworth-Heinemann Linacre House, Oxford, 1999, 436 p.
4. Boger D.V., Halmos A.L. Non-Newtonian Flow I-Characterization of Fluid Behavior. Monash University Clayton, Australia, American Institute of Chemical Engineers, Module C2.1, 1981, 1–7.

Поступила в редакцию 28.08.2018 г.
Received 28 August 2018