

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

АППРОКСИМАЦИЯ И ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ APPROXIMATION AND EXTRAPOLATION OF RHEOLOGICAL DATA

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,
Коломна, Московская область. E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Обобщённое уравнение течения использовано для экстраполяции реологических данных на неизвестные интервалы скорости сдвига для суспензий, растворов и расплавов полимеров. Показано, что применение различных способов расчёта суммы квадратов разностей не влияет существенно на величину коэффициентов реологического уравнения. Показана необходимость учёта возможного участка ньютоновского течения при низких скоростях сдвига и возможного участка «срыва течения» при высоких скоростях сдвига. Показаны способы построения главной кривой вязкости в приведённых координатах и температурно-временная суперпозиция.

Ключевые слова: *реология, обобщённая модель течения, аппроксимация, экстраполяция, суспензии, расплавы и растворы полимеров, главная кривая, температурно-временная суперпозиция.*

Generalized flow equation is used for extrapolation of rheological data on the unknown intervals of shear rate for suspensions, solutions and polymer melts. It is shown that the use of different methods of calculating the sum of squared differences did not significantly affect the magnitude of the coefficients of rheological equation. The necessity of taking into account the possible plot of the Newtonian flow at low shear rates and a possible site of a «spurt of flow» at high shear rates is shown. The ways of building the main curve of viscosity in reduced coordinates and temperature-time superposition are shown.

Key words: *rheology, generalized flow model, approximation, extrapolation, suspensions, melts and polymer solutions, the master curve, temperature-time superposition.*

Интерпретация реологических данных разнообразных неньютоновских систем сводится к выбору адекватного реологического уравнения для кривых течения или кривых вязкости, определению коэффициентов уравнения в процедуре аппроксимации и объяснению физического смысла как самого реологического уравнения, так и его коэффициентов в отдельности. Ранее [1] нами показано, что точность аппроксимации экспериментальных данных не может быть решающим фактором при выборе реологического уравнения, поскольку увеличение числа эмпирических коэффициентов позволяет достаточно хорошо «подогнать» расчётную кривую к экспериментальным точкам. Возможность использования различных реологических уравнений для описания разных кривых течения объяснялась нами [1] тем, что их математическая форма близка к форме обобщённого уравнения течения, которое описывает пластичное и псевдопластичное течение коллоидных систем, суспензий, эмульсий, мицеллярных растворов, жидких

кристаллов, растворов и расплавов полимеров. Рассмотрим более подробно возможности обобщённого уравнения течения для аппроксимации реологических данных и для экстраполяции теоретической кривой вязкости на соседние интервалы скоростей сдвига.

Как писал Г. Шрамм [2], «кривая течения образца может быть названа его реологическим «отпечатком пальца». Несколько различных образцов лучше всего можно сопоставить, сравнивая их кривые течения и вязкости в как можно более широком диапазоне скоростей сдвига или в диапазоне, соответствующем технологическому процессу их переработки. Реометрические измерения редко дают значения вязкости с приемлемой достоверностью в диапазоне скоростей сдвига, превышающем два или три десятичных порядка, в то время как для описания конкретных условий переработки часто бывают необходимы данные далеко за пределами этого диапазона. Экстраполяция регрессионной кривой, наилучшим образом аппроксимирующей экспериментальные точки, по-видимому, могла бы быть очень хорошим решением, минимизирующим расхождения, следует лишь измерить вязкость в ограниченном интервале скоростей сдвига и экстраполировать полученную кривую в область высоких или низких скоростей сдвига».

Но такое простое решение невозможно при отсутствии надёжного реологического уравнения. Использование разных реологических уравнений, хорошо аппроксимирующих ограниченный участок кривой, приводит к значительным различиям на интервалах экстраполяции. Это обстоятельство связано с разнообразием реологических уравнений и с математическими трудностями при определении величины коэффициентов. Ф. Шерман [3] в книге «Эмульсии» отметил, что для оценки коэффициентов уравнений Кросса, Кригера-Догерти, Ри-Эйринга «требуется утомительная графическая процедура». Нужно учитывать, что наиболее популярная сотня реологических уравнений была представлена в статьях до 1970 г. В настоящее время разработаны методы нелинейной регрессии, позволяющие быстро находить коэффициенты многопараметрических уравнений, например, в электронных таблицах Excel. Это позволяет быстро подбирать приемлемые эмпирические уравнения для любых экспериментальных данных. Однако эти уравнения обычно не используются для экстраполяции на соседние интервалы скоростей сдвига, а применяется так называемая температурно-временная суперпозиция, а также правило Кокса-Мерца [2,4,5].

Рассмотрим применение обобщённого уравнения течения [6] для аппроксимации и экстраполяции экспериментальных реологических данных. Для расчёта используем две формы реологического уравнения:

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

и

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

Это уравнение справедливо только для участка спада вязкости с ростом скорости сдвига, где одновременно продолжается возрастание напряжения сдвига (т. е. для случая пластичного и псевдопластичного поведения системы).

Поэтому, в интервал аппроксимации нельзя включать участки ньютоновского течения как при низкой, так и при высокой скоростях сдвига. Кроме того, не включается участок «срыва течения» при высокой скорости сдвига, где напряжение сдвига по-

степенно перестаёт увеличиваться с ростом скорости сдвига, приобретает постоянное значение или даже снижается.

Поскольку обобщённое уравнение течения успешно применяется для реологического описания дисперсных и полимерных систем [6], то логично использовать его для экстраполяции на участки более высоких или более низких скоростей сдвига. Однако, даже допуская, что обобщённое уравнение течения правильно отражает реальный механизм течения, необходимо учитывать погрешности в величине коэффициентов уравнения, неизбежные при расчёте методом нелинейной регрессии. Определение величины коэффициентов уравнения при подгонке к массиву экспериментальных данных относится к так называемым обратным задачам. Обратные задачи некорректны и для однозначного определения коэффициентов требуется регуляризация. В частности, рассчитанная величина коэффициентов существенно зависит от процедуры минимизации, в том числе от выбора сравниваемых величин, экспериментальной и расчетной. Изменение интервала аппроксимации или количества экспериментальных точек на кривой также меняет значения коэффициентов. Разброс экспериментальных точек также увеличивает погрешность значения коэффициента. Строгое определение величины статистической ошибки при определении коэффициента является довольно сложной математической процедурой уже для трёхпараметрического уравнения. Кроме того, величина погрешности коэффициентов возрастает при увеличении числа подгоночных параметров.

Для оценки надёжности коэффициентов трёхпараметрического обобщённого уравнения течения нами предлагается обработка экспериментальных данных при четырёх разных способах выбора суммы квадратов разностей (*СКР*).

Используем следующие выражения суммы квадратов разностей:

$$СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2 \text{ (I)}, \quad СКР = \sum (\lg \tau - \lg \tau_{расч})^2 \text{ (II)}, \quad СКР = \sum (\lg \eta - \lg \eta_{расч})^2 \text{ (III)},$$

$$СКР = \sum (\eta^{1/2} - \eta_{расч}^{1/2})^2 \text{ (IV)}.$$

Удобно использовать опубликованные табличные данные [7], что допускает независимую проверку. Результаты аппроксимации и экстраполяции показаны на рис. 1. Сплошные кривые построены по обобщённому уравнению течения, причём вид выбранной *СКР* соответствует виду координатной системы.

Отметим, что в случае (I) наибольший вклад в *СКР* приходится на район высоких скоростей сдвига, для случая (IV) – на район низких скоростей. В то же время при низких скоростях сдвига наиболее вероятны погрешности, связанные с отклонением системы от равновесного состояния течения. Случаи (II) и (III) более точно описывают данные в интервале средних скоростей сдвига.

Полученные значения коэффициентов достаточно близки друг к другу, и можно рекомендовать использовать $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$ или $СКР = \sum (\lg \eta - \lg \eta_{расч})^2$ для сравнения различных кривых течения по величине коэффициентов реологического уравнения. Предельные значения вязкости также сходны по величине, что позволяет сделать оценку вязкости испытуемой системы как при очень низких, так и при очень высоких скоростях сдвига. Однако следует учитывать возможность возникновения других режимов течения. Например, при низких скоростях сдвига вероятно появление участка ньютоновского течения в неизвестной зоне экстраполяции (штриховые линии на рис. 1, в).

Таким образом, определяется возможный нижний предел вязкости при экстраполяции. В общем, достаточно провести два дополнительных измерения при низких скоростях, чтобы определить участок ньютоновского течения и тем завершить экстраполяцию в низкие скорости сдвига.

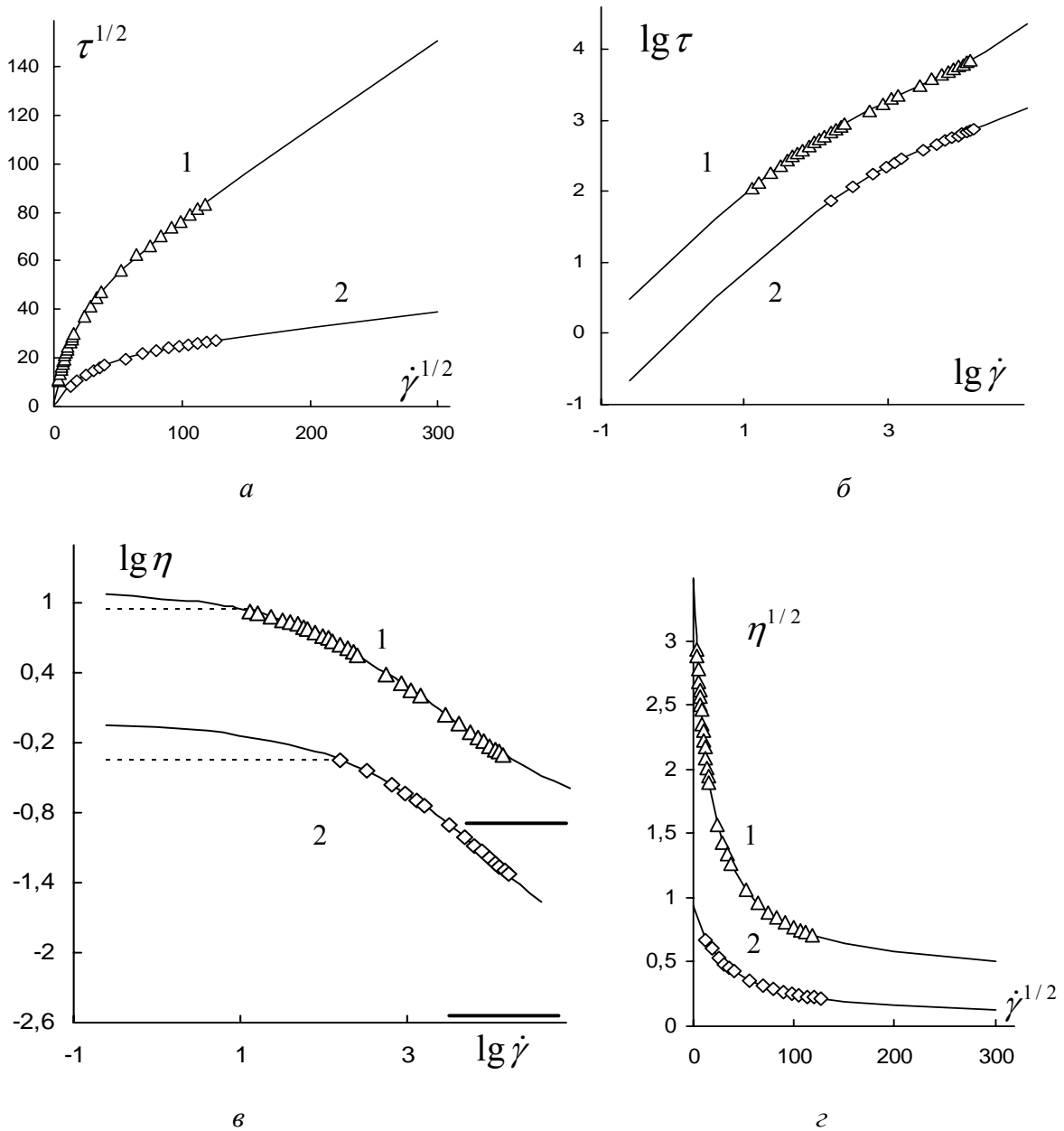


Рис. 1. Реологическое поведение водной суспензии поливинилацетата (1) и 3 % водного раствора натрий карбоксиметилцеллюлозы (2):

а – кривая течения в корневых координатах напряжение сдвига – скорость сдвига;
 б – зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; в – зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах; г – зависимость вязкости от скорости сдвига в корневых координатах.

Данные из [7]

Таблица 1

**Результаты аппроксимации обобщённым уравнением течения водной суспензии
и водного раствора полимера**

Система	Вид СКР	$\tau_c^{1/2}$ Па ^{1/2}	$\eta_c^{1/2}$ (Па с) ^{1/2}	χ $c^{-1/2}$	$\eta(0)$, Па с	η_∞ Па с
ПВА	I	47,171	0,3582	14,637	12,823	0,1283
ПВА	II	47,172	0,3582	14,638	12,823	0,1283
ПВА	III	47,171	0,3582	14,637	12,823	0,1283
ПВА	IV	47,083	0,3589	14,601	12,841	0,1288
Na КМЦ	I	25,336	0,0525	28,08	0,9115	0,00276
Na КМЦ	II	25,190	0,0533	27,85	0,9174	0,00284
Na КМЦ	III	25,188	0,0533	27,85	0,9174	0,00284
Na КМЦ	IV	25,189	0,0533	27,85	0,9175	0,00284

Другой режим, а именно «срыв течения» возможен в растворах и расплавах полимеров [2, 5] при высоких скоростях сдвига. Он характеризуется спадом вязкости при одновременном аномальном снижении напряжения сдвига. По нашему мнению, предельно низкое значение вязкости в этом эффекте должно соответствовать полному разрыву связей между частицами. Поэтому значение $\eta_\infty = \eta_c$ можно выбрать как возможный нижний предел вязкости при экстраполяции к бесконечно высокой скорости сдвига (сплошные горизонтальные прямые на рис. 1, в)

Рассмотрим расчёт кривых вязкости и течения для расплавов полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полипропилена (ПП) при 200 °С (графики из книги Ч. Д. Хана [8], С. 46, рис III. 1). Аппроксимация охватывает примерно пять порядков величины скорости сдвига, экстраполяция произведена на два порядка величины в сторону низких и в сторону высоких скоростей сдвига. Результаты представлены на рис. 2 и в табл. 2.

Эти результаты показывают, что при наличии достаточно точных экспериментальных данных на широком интервале скоростей сдвига вполне возможна интерполяция на соседние участки скоростей сдвига для оценки вязкости системы. Значения коэффициентов реологического уравнения, рассчитанные по разным формам СКР, достаточно близки друг к другу.

Однако эти значения вязкости показывают верхний предел вязкости, поскольку возможен переход к ньютоновскому течению на интервале низких скоростей сдвига или переход к режиму срыва на интервале высоких скоростей сдвига. В последнем случае нижняя граница вязкости равна величине коэффициента Кэссона η_c .

Покажем, каким образом в рамках обобщённой модели течения объясняется существование обобщённых кривых течения в приведённых координатах. Обобщённое уравнение течения легко представить в виде

$$\frac{\eta^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} = \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}} \quad (3)$$

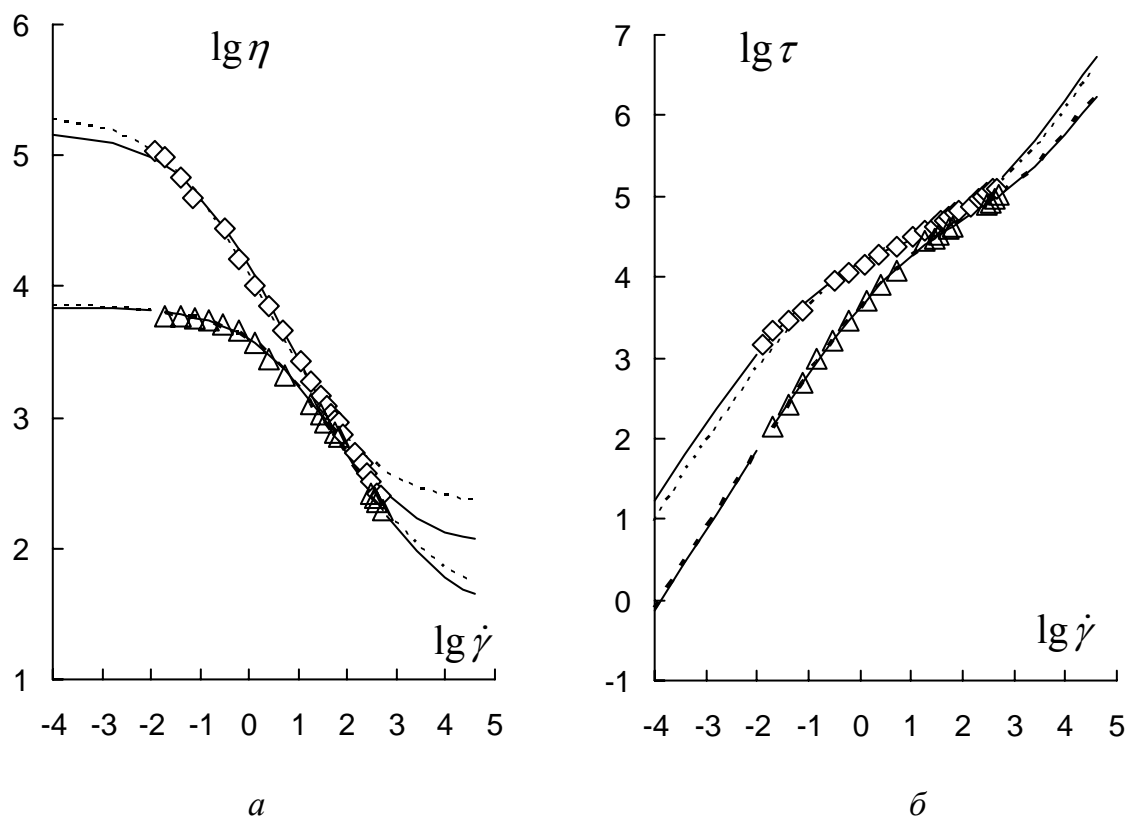


Рис. 2. Реологическое поведение расплавов полимеров ПЭВП (ромбы) и ПП (треугольники): зависимость вязкости (а) и напряжения сдвига (б) от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах. Пояснения в табл. 2

Таблица 2

Результаты аппроксимации обобщённым уравнением течения реологических данных для расплавов полимеров

Расплав полимера	Вид СКР	$\tau_c^{1/2}$ Па ^{1/2}	$\eta_c^{1/2}$ (Па с) ^{1/2}	χ $c^{-1/2}$	$\eta(0)$, Па с	Рисунок линия	Район лучшей подгонки
ПП	I	217,7	5,5	2,7	7517	б_---	Высокие скорости
ПП	II	213,2	5,7	2,6	7709	б_	средние
ПП	III	216,1	5,6	2,8	6939	а_	средние
ПП	IV	202,1	6,4	2,6	7123	а_---	низкие
ПЭВП	I	176,4	9,1	0,57	101952	б_---	Высокие
ПЭВП	II	152,4	10,8	0,37	177409	б_	средние
ПЭВП	III	152,4	10,1	0,40	150000	а_	средние
ПЭВП	IV	120,4	14,6	0,28	199720	а_---	Низкие скор.

$$\text{где } \eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}, \quad \eta_\infty^{1/2} = \eta_c^{1/2}.$$

Перепишем это уравнение в виде

$$\frac{\frac{\eta^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)} - \frac{\eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)}}{1 - \frac{\eta_\infty^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)}} = \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}.$$

Если $\eta_\infty^{1/2} / \eta^{1/2}(0) \ll 1$, то

$$\left[\frac{\eta}{\eta(0)} \right]^{1/2} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}} \quad (4)$$

Это приближенное уравнение (4) стремится к исходному уравнению (3) по мере увеличения эффективной вязкости η и уменьшения $\dot{\gamma}$. Поэтому его можно считать справедливым в области низких скоростей сдвига при достаточно малом соотношении $\eta_\infty / \eta(0)$.

Очевидно, что при построении кривых вязкости в приведенных координатах $\eta / \eta(0)$ vs $\dot{\gamma} / \chi^2$ все экспериментальные точки окажутся на одной обобщенной кривой при соблюдении условий вывода приближенного уравнения (4). Важно отметить, что реальные измеренные значения вязкости на «ньютоновском плато» $\eta_N(0)$ обычно немного меньше теоретического значения $\eta(0)$.

Допуская, что $\eta(0) \approx \eta_N(0)$, получим выражение

$$\left(\frac{\eta}{\eta_N(0)} \right)^{1/2} \approx \frac{1}{1 + (1/\chi)\dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (5)$$

Таким образом, величины $\eta / \eta_N(0) - (1/\chi)^2 \dot{\gamma}$ также являются приведенными координатами, при использовании которых на одной обобщенной кривой совмещаются разные экспериментальные результаты.

Учитывая, что $\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi}$, получим $\chi = \frac{\tau_c^{1/2}}{\eta^{1/2}(0) - \eta_\infty^{1/2}} \approx \frac{\tau_c^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)}$.

Отсюда

$$\left(\frac{\eta}{\eta(0)} \right)^{1/2} \approx \frac{1}{1 + \frac{\tau_c^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (6)$$

Таким образом, величины $\eta / \eta(0)$ и $\eta(0)\dot{\gamma}$ также являются приведенными координатами, при использовании которых на одной обобщенной кривой совмещаются разные экспериментальные результаты, но при условии, что величина $\tau_c^{1/2}$ одинакова для различных образцов неньютоновской системы.

Тогда известный фактор сдвига θ , используемый для совмещения кривых вязкости в двойных логарифмических координатах, может быть записан как $\theta = (1/\chi)^2$

или $\theta = \eta(0)$. Нужно отметить, что процедура приведения дает достаточно хорошие результаты только при условии $\eta \gg \eta_\infty$.

Поэтому обобщенная кривая описывает экспериментальные данные тем лучше, чем ниже значения скорости $\dot{\gamma}$ и чем больше соотношение $\eta(0) > \eta_c$. Таким образом можно построить обобщенные кривые вязкости в приведенных координатах (концентрационно инвариантная или температурно инвариантная характеристики).

Эти же уравнения позволяют обосновать возможность температурно-временной суперпозиции к определенной температуре приведения $T_{пр}$. Запишем уравнения для произвольной температуры образца

$$\frac{\eta^{1/2}}{\eta^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^{1/2} / \chi} \quad (7)$$

и для температуры приведения $T_{пр}$

$$\frac{\eta_T^{1/2}}{\eta_T^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + \dot{\gamma}^{1/2} / \chi_T} \quad (8)$$

Введём факторы сдвига по температуре:

$$b_T = \eta_T^{1/2}(0) / \eta^{1/2}(0), \quad a_T = \chi_T / \chi.$$

Используя (7) получим

$$\frac{\eta^{1/2} b_T}{\eta_T^{1/2}(0)} \approx \frac{1}{1 + a_T \dot{\gamma}^{1/2} / \chi_T} \quad (9)$$

Тогда значения «вязкости» $\eta' = \eta b_T^2$ и «скорости сдвига» $\dot{\gamma}' = \dot{\gamma} a_T^2$, полученные для любой температуры образца, будут находиться на теоретической кривой вязкости, которая получена для температуры приведения $T_{пр}$. Геометрически эта операция сводится к смещению кривых вязкости на величину $\lg(a_T^2)$ и $\lg(b_T^2)$ на графике $\lg \dot{\gamma} - \lg \eta$. Приведенные значения вязкости η' (при приведенной величине скорости сдвига $\dot{\gamma}'$) можно считать реально существующими, если для всех рассмотренных температур реологическое поведение описывается обобщенным уравнением течения. В некоторых случаях подобная температурно-временная суперпозиция позволяет расширить интервал скоростей сдвига.

Рассмотрим построение обобщенной кривой вязкости (master curve) и температурно-временную суперпозицию на примере расплава полимера А [9], который является идеально статистическим сополимером бутадиена со стиролом (25 % стирола). Расчёт по уравнению (1) показал, что значения $\eta_c^{1/2}$ практически равны нулю. Результаты представлены на рис. 3 и в табл. 3.

Таблица 3

Результаты аппроксимации обобщённым уравнением течения образца расплава полимера А при различных температурах (средняя молекулярная масса 400000)

Температура, °С	$\tau_c^{1/2}$ Па ^{1/2}	$\eta_c^{1/2}$ (Па с) ^{1/2}	χ , с ^{-1/2}	$\eta^{1/2}(0)$, Па с	Кривая
80	1154	0	2	534	1
135	1113	0	5	215	2
160	1138	0	7	166	3

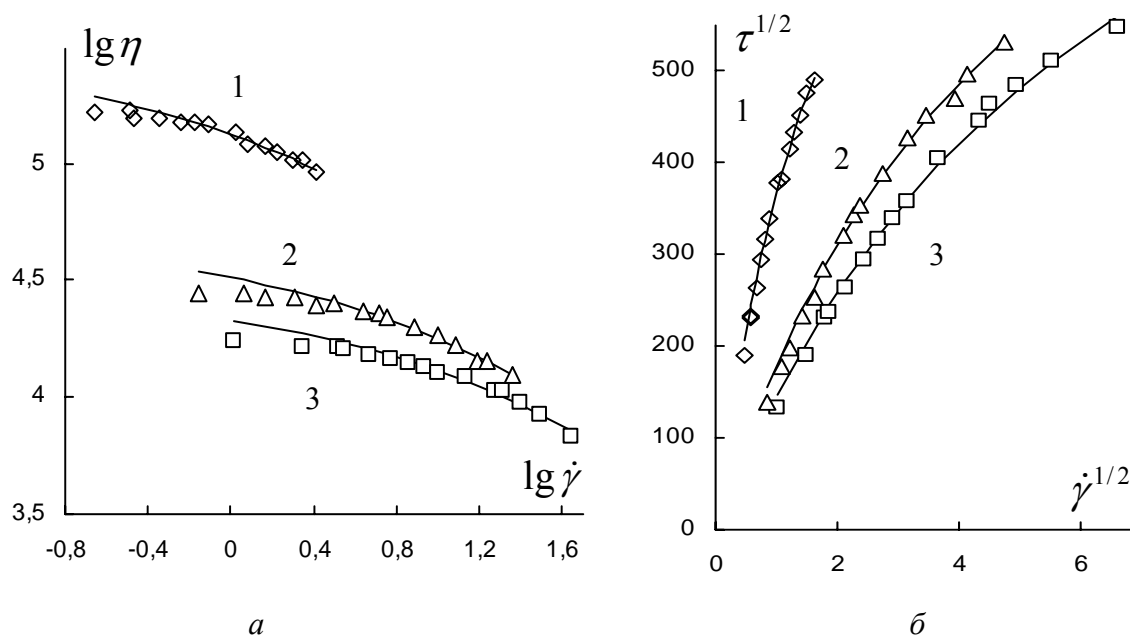


Рис. 3. Реологическое поведение сополимера бутадиена со стиролом (образец А):
 а – зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах;
 б – кривая течения в корневых координатах. Расчёт по уравнению (1). Данные из [9]

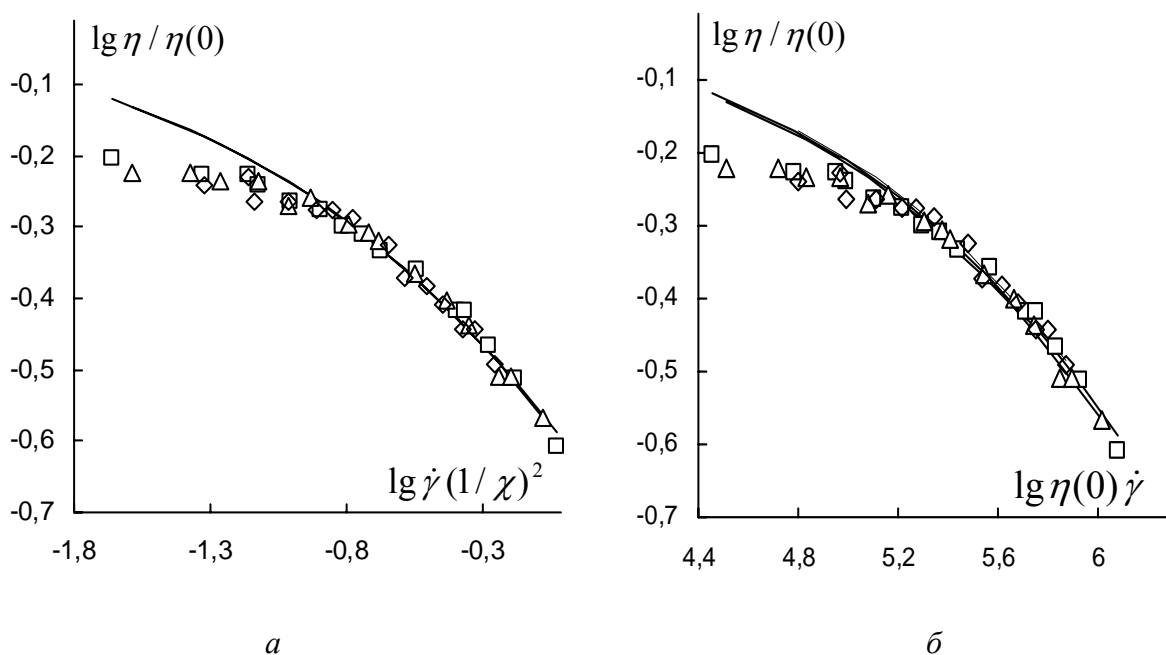


Рис. 4. Соплимер бутадиена со стиролом (образец А):
 а – обобщённая кривая вязкости в приведенных координатах $\eta / \eta(0) - (1 / \chi)^2 \dot{\gamma}$, уравнение 4;
 б – обобщённая кривая вязкости в приведённых координатах $\eta / \eta(0) - \eta(0) \dot{\gamma}$, уравнение 6

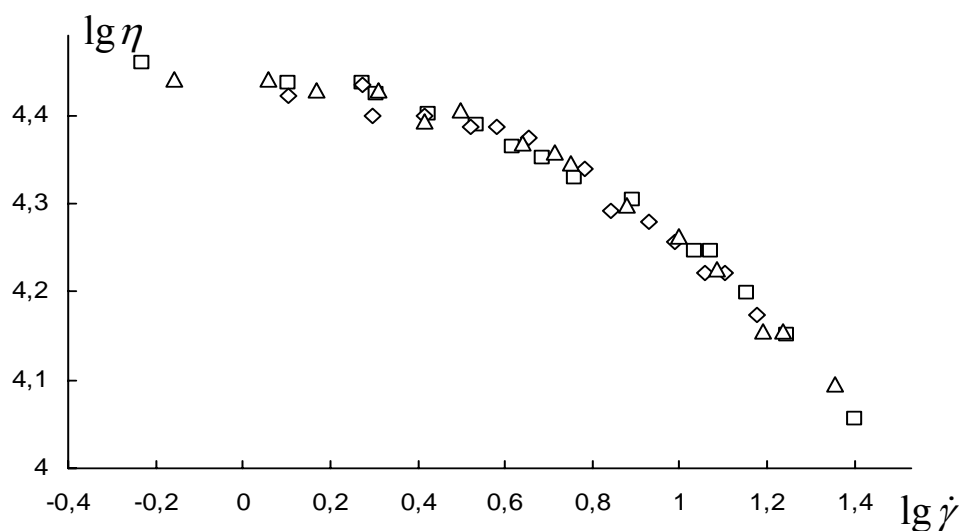


Рис. 5. Приведённая кривая вязкости сополимера бутадиена со стиролом (образец А) в двойных логарифмических координатах, приведённая к температуре $T_{пр} = 135^{\circ}\text{C}$

Все рассчитанные значения на графиках (рис. 4 и 5) получены с помощью коэффициентов, представленных в табл. 3, а не традиционным способом смещения кривых. Интересно, что произошло совмещение экспериментальных точек на «ньютоновском участке» при низких скоростях сдвига, который, в общем, не аппроксимируется обобщённым уравнением течения.



Список литературы

1. *Курсанов Е. А., Тимошин Ю. Н.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2010. Вып. 4 (34). С. 38.
2. *Шрам Г.* Основы практической реологии и реометрии: пер. с англ. / под ред. В. Г. Куличихина. М. : КолосС, 2003. 312 с.
3. *Эмульсии* : пер. с англ. / под ред. Ф. Шермана. Л. : Химия, 1972. 448 с.
4. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я.* Реология полимеров. М. : Химия, 1977. 440 с.
5. *Малкин А. Я., Исаев А. И.* Реология: концепции, методы, приложения : пер. с англ. СПб. : Профессия, 2007. 560 с.
6. *Курсанов Е. А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с.
7. *Cross M.* // J. Colloid Sci. 1965. Vol. 20. P. 417.
8. *Хан Ч. Д.* Реология в процессах переработки полимеров : пер. с англ. / под ред. Г. В. Виноградова и М. Л. Фридмана. М. : Химия, 1979. 368 с.
9. *Краус Г., Грювер Дж.* Физическая химия полимеров за рубежом : пер. с англ. / под ред. З. А. Роговина и А. Я. Малкина. М. : Мир, 1970. С. 236.

Поступила в редакцию 2.09.1011 г.