

УДК 541. 182. 022: 532. 135

*Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин*

## НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ. VI. АППРОКСИМАЦИЯ КРИВЫХ ТЕЧЕНИЯ

### NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS. VI. FLOW CURVES APPROXIMATION

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

*Предложена уточненная классификация видов сдвигового течения. Показано, что правильный выбор интервала аппроксимации необходим для наилучшей аппроксимации экспериментальных данных. Сдвиговое разжижение описывается обобщённым уравнением течения.*

**Ключевые слова:** реологические уравнения, режимы течения, аппроксимация реологических данных.

*A refined classification of shear flow is proposed. It is shown that a right choice of the fitting interval is necessary for the best approximation of the experimental data. The shear-thinning behaviour is described by a generalized flow equation.*

**Key words:** rheological equations, flow regimes, approximation of rheological data.

#### Введение

Проблема неньютоновского течения насчитывает более ста лет. Несмотря на огромное число экспериментов и все возрастающую точность измерений, до сих пор не сформировано единое мнение о природе неньютоновского течения. Одни и те явления описываются множеством разных моделей. Имеются также разночтения в терминологии, используемой различными авторами [1—4].

Недавно нами разработана [5, 6] новая структурная модель неньютоновского течения, которая количественно описывает явление сдвигового разжижения в любых дисперсных и полимерных системах в условиях стационарного равновесного течения. В рамках той же модели можно качественно объяснить явление сдвигового затвердевания (дилатансии) и появление участка ньютоновского течения при низких скоростях сдвига. Обобщенное уравнение течения (ОУТ), выведенное в рамках новой микрореологической модели, является ключом к интерпретации сложных кривых течения.

В представленной работе показана возможность применения ОУТ для аппроксимации экспериментальных реологических данных.

#### 1. Уточнение терминологии

*Неньютоновское течение* (или неньютоновское реологическое поведение) представляет собой течение, при котором эффективная вязкость  $\eta$  текучей системы изменяется в результате изменения скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ . Системы, в которых на определенном

интервале скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$  наблюдается неньютоновское течение, называют *неньютоновскими текучими системами* (или неньютоновскими текучими средами (*fluids*) или неньютоновскими жидкостями).

К *неньютоновским системам* относят дисперсные и полимерные системы. Суспензии, эмульсии и растворы полимеров демонстрируют *ньютоновское течение* (с постоянной вязкостью  $\eta$ , не зависящей от  $\dot{\gamma}$ ), когда концентрация дисперсной фазы или макромолекул становится достаточно низкой. При достаточно высоких концентрациях всегда имеется определенный интервал скоростей сдвига, где вязкость  $\eta$  уменьшается (*сдвиговое разжижение*) или  $\eta$  увеличивается (*сдвиговое затвердевание или дилатантное поведение*).

Системы, в которых наблюдается неньютоновское течение, разделяют на три типа. Системы, в которых характеристики течения не зависят от времени измерения, называют чисто вязкими, неупругими или обобщенными ньютоновскими текучими средами (жидкостями). Системы, где величина вязкости зависит от времени измерения, характера изменения скорости или напряжения сдвига, механической предыстории образца, называют *тиксотропными системами*, средами, жидкостями. Системы, в которых помимо вязких свойств, наблюдаются упругие свойства, называют *вязкоупругими*.

Системы, которые демонстрируют неньютоновское поведение, также называют *структурированными системами* или структурированными текучими средами (жидкостями). К ним относятся суспензии, эмульсии, мицеллярные растворы, растворы и расплавы полимеров, лиотропные и термотропные жидкие кристаллы, в том числе полимерные.

Дальнейшая классификация видов течения производится по виду реологического уравнения, описывающего выделенный участок кривой течения. На достаточно широком интервале значений  $\dot{\gamma}$  часто наблюдают несколько различных видов течения на соседних участках общей кривой течения (или кривой вязкости). Будем называть вид течения на определенном интервале скоростей сдвига *«режимом течения»*. Каждый режим течения описывается определенным *механизмом течения*, который выражен реологической моделью (реологическим уравнением). Собственно, механизм течения представляет собой физико-химическое и структурное истолкование реологического уравнения или при его отсутствии – особенностей кривой течения.

Интерпретация кривой течения начинается с выбора реологического уравнения, способного аппроксимировать экспериментальные данные в пределах режима течения. *Математическая реологическая модель* позволяет аппроксимировать кривую течения, *микрореологическая модель* дополнительно включает в себя объяснение зависимости вязкости системы от различных физико-химических свойств и характера структуры системы. Имеющаяся классификация видов течения (или видов реологического поведения) построена на выборе соответствующих реологических уравнений. Если кривая описывается уравнением, в которое включено предельное напряжение сдвига  $\tau_y$ , то реологическое поведение называют *пластичным* поведением (или псевдопластичным с предельным напряжением сдвига или вязкопластичным). Если кривая описывается уравнением, в котором присутствуют предельные значения вязкости  $\eta(0)$  и  $\eta_\infty$  при бесконечно малых и бесконечно больших скоростях сдвига, то реологическое поведение называют *псевдопластичным* (или просто сдвиговым разжижением).

Примечательно, что в большинстве книг и обзоров по реологической тематике не приводятся какие-либо реологические уравнения для *сдвигового затвердевания* (кроме эмпирического степенного закона).

В отечественной литературе [7] дисперсные системы делят на жидкообразные ( $\tau_y = 0$ ) и твердообразные ( $\tau_y > 0$ ). Жидкообразные системы разделяются на ньютоновские, псевдопластичные и дилатантные жидкости. Твердообразные системы разделяются на бингамовское тело, псевдопластическое твердообразное тело и пластическое дилатантное тело.

Достаточно часто кривую течения называют по используемому реологическому уравнению, например, кривая течения Бингама, она же кривая идеального пластичного течения или кривая пластичного течения (соответственно, идеальная пластичная среда или бингамовская пластичная среда или пластичное тело Бингама).

Наиболее общим выражением для кривых течения с предельным напряжением сдвига является эмпирическое уравнение Гершеля-Балкли:  $\tau = \tau_y + \eta_{pl} \dot{\gamma}^n$ , откуда при соответствующих значениях коэффициентов следуют уравнение Бингама и степенной закон Оствальда. Также используют эмпирическое уравнение Сиско:  $\eta = \eta_{pl} / \dot{\gamma}^{1-n} + \eta_\infty$ , которое получено механическим сложением уравнения Ньютона и уравнения Оствальда.

Следует отметить, что степенные законы не имеют под собой теоретического обоснования, хотя очень удобны для аппроксимации небольших участков кривой течения, особенно при решении инженерных задач.

Уравнение Кросса  $\eta = (\eta(0) - \eta_\infty) / (1 + \kappa \dot{\gamma}^n) + \eta_\infty$  получено на основе микро-реологической модели, хотя смысл показателя степени  $n$  недостаточно понятен. Кэссон получил уравнение  $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$  на основе достаточно строгой микро-реологической модели, в корневых координатах это уравнение представлено прямой линией и хорошо описывает пластичное поведение системы.

В общем, наилучшая точность аппроксимации получена для уравнения Карро-Яшида  $\eta = \tau_y / (\dot{\gamma}^n + \chi)^m + \eta_\infty$ , за счёт введения двух подгоночных показателей степени  $n$  и  $m$ . Однако все пять параметров уравнения не имеют ясной интерпретации.

В этой статье будем использовать обобщённое уравнению течения в виде  $\eta^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (\dot{\gamma}^{1/2} + \chi) + \eta_c^{1/2}$  или  $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} / (1 + \chi / \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$ .

Следует особо отметить, что все реологические уравнения справедливы для простого сдвигового течения и для стационарного (установившегося) течения, при котором характеристики течения не зависят от времени измерения. Однако это не мешает использовать известные реологические уравнения для описания тиксотропных систем.

В книге Барнеса [3] подробно описаны способы аппроксимации реологических данных наиболее распространёнными реологическими уравнениями. На рис. 1, а показаны типичные интервалы аппроксимации с указанием реологических уравнений, цифры показывают число подгоночных коэффициентов (параметров реологического уравнения).

Очевидно, что увеличение числа коэффициентов позволяет описывать более широкий интервал скоростей сдвига. Трёхпараметрическое обобщённое уравнение течения (ОУТ) позволяет описать тот же интервал, что четырёхпараметрическое уравнение Кросса или пятипараметрическое уравнение Карро – Яшида. Однако оно не предназначено для описания режима ньютоновского течения.

Отметим, что иногда исследователи отрицают существование ньютоновского «плато» при низких скоростях и приближенно аппроксимируют кривую на всем интервале уравнением Карро – Яшида. Ньютоновское «плато» при высоких скоростях сдвига наблюдается достаточно редко, в частности, при очень низких концентрациях дисперсной фазы; его существование необходимо проверять в линейных или корневых координатах. Также следует упомянуть явление «срыва течения», описанное нами ранее [6], которое происходит в высококонцентрированных системах при больших скоростях сдвига и легко определяется по факту снижения или постоянства величины  $\tau$  при увеличении скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ .

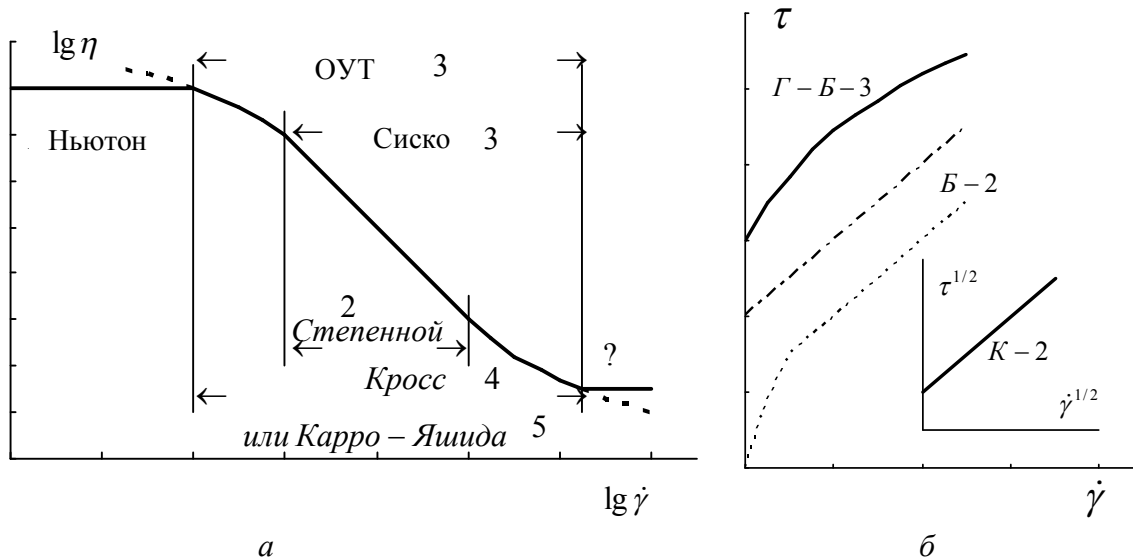


Рис. 1. Выбор интервалов аппроксимации для различных режимов течения:  
 а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривые течения в линейных координатах, на вставке кривая пластичного течения в корневых координатах

В обычных линейных координатах ньютоновское течение описывается прямой, проходящей через начало координат, идеальное пластичное течение (Бингама) – прямой, отсекающей положительный отрезок на оси  $\tau$ . Обычно на реальной кривой течения выбирают небольшой участок высоких скоростей сдвига и аппроксимируют «прямой Бингама» (кривая Б-2 на рис. 1, б). Проверка на пластичное течение легко проводится в корневых координатах («прямая Кэссона» на вставке рис. 1, б). Криволинейную зависимость в линейных координатах  $\tau - \dot{\gamma}$  часто описывают эмпирическим уравнением Гершеля – Балкли (кривая Г-Б-3), с той же точностью ее можно аппроксимировать обобщенным уравнением течения.

Покажем возможности аппроксимации кривых течения различных дисперсных и полимерных систем в рамках обобщенной модели течения [5, 6].

## 2. Примеры аппроксимации реологических данных

Будем использовать табличные данные, приведенные в качестве упражнений в учебном пособии по реологии неньютоновских систем [8]. Эти примеры, по-видимому,

представляются авторам учебника типичными для изучения реологических характеристик неньютоновских систем.

Водный раствор полимера 2 мас. % Separan AP-30 (температура 289,5 К) был исследован с помощью ротационного вискозиметра (конус-плоскость). Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига 2% водного раствора Separan AP-30 [8]**

$\dot{\gamma}, c^{-1}$	0,00449	0,00564	0,00712	0,00896	0,011	0,0142	0,0178	0,0225
$\tau, Pa$	0,26	0,33	0,42	0,53	0,66	0,75	0,96	1,14
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	0,0356	0,0283	0,0449	0,0564	0,0712	0,0896	0,113	0,178
$\tau, Pa$	1,65	1,39	1,99	2,30	2,85	3,33	3,83	5,50
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	0,283	0,449	0,712	1,13	1,78	4,49	7,12	11,25
$\tau, Pa$	6,94	8,37	10,16	12,32	14,60	19,85	22,96	26,13
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	17,83	28,3	44,9	71,2	112,5	89,6	56,4	35,6
$\tau, Pa$	29,93	34,44	40,38	46,32	53,44	49,88	43,00	37,5
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	22,5	14,2	8,96	5,64	3,56	2,25	1,42	0,896
$\tau, Pa$	32,1	28	25,2	21,1	18,2	15,6	13,3	11
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	0,564	0,356						
$\tau, Pa$	9,09	7,41						

Студентам предлагают построить график в двойных логарифмических координатах  $\log \tau - \log \dot{\gamma}$ , определить возможность ньютоновского режима течения при низких скоростях сдвига  $\dot{\gamma}$  и значение вязкости при нулевой скорости сдвига, подобрать подходящую реологическую модель и оценить отклонение расчетных значений  $\tau$  от экспериментальных.

Очевидно, что ньютоновское «плато» легче определить в координатных осях  $\log \eta - \log \dot{\gamma}$  (рис. 2, а). Видно, что монотонное снижение вязкости начинается с седьмой экспериментальной точки. Именно она является нижней границей интервала аппроксимации любым уравнением неньютоновского течения. Верхней границей является максимальное значение скорости сдвига  $112,5 c^{-1}$ . Важно отметить, что точки, полученные при увеличении скорости ( $\uparrow$ ) и уменьшении скорости сдвига ( $\downarrow$ ), лежат на одной кривой, т. е. течение является стационарным и равновесным.

Участок неньютоновского течения легко аппроксимировать уравнениями Кросса и Карро, а также обобщенным уравнением течения (ОУТ). По критериям Кросса – Ченга выбираем реологическое уравнение с наименьшим числом параметров – ОУТ. Для аппроксимации экспериментальных данных обобщенное уравнение течения (ОУТ) представим в виде:  $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / (\chi + \dot{\gamma}^{1/2}) + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$ .

Выражение суммы квадратов разностей:  $СКР = \sum (\tau^{1/2} - \tau_{расч}^{1/2})^2$  обеспечивает наибольшее сходство теоретических и экспериментальных величин в области высоких скоростей сдвига (рис. 2, а и б, сплошная линия).

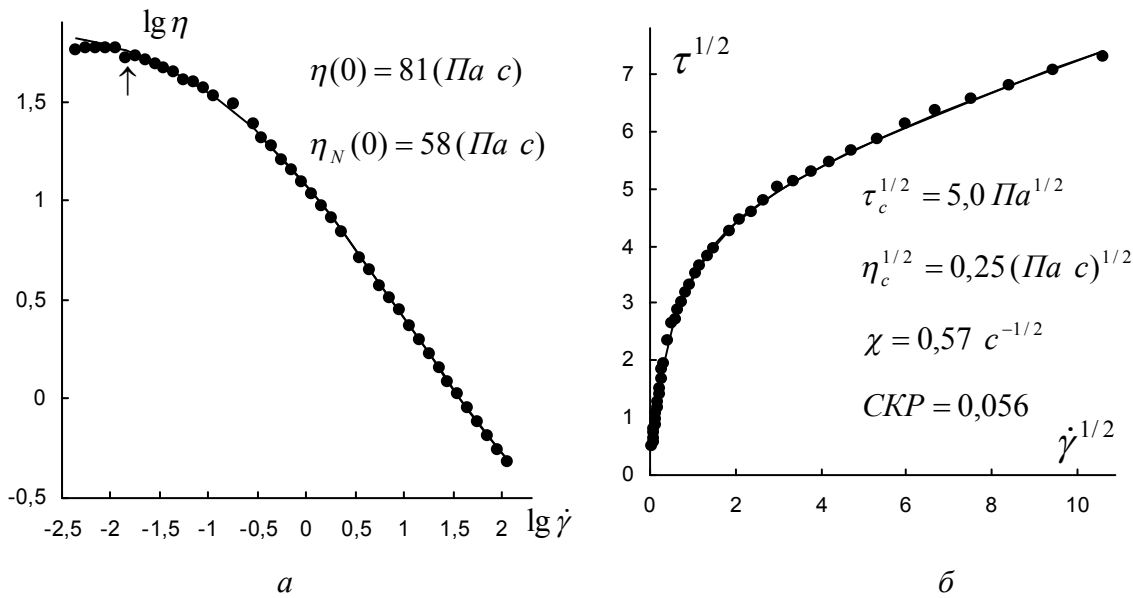


Рис. 2. Реологическое поведение водного раствора полимера 2 мас. % Separan AP-300: *a* – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; *б* – кривая течения в корневых координатах. Стрелка указывает нижний предел аппроксимации ОУТ. Данные из работы [8]

На рис. 2, *б* представлены результаты расчета по ОУТ, тенденция к прямолинейной зависимости в корневых координатах прямо указывает на возможность использования структурной модели – обобщенной модели течения [5, 6]. Ясно, что степенной закон можно использовать только приближенно, на ограниченном интервале скоростей сдвига (рис. 2, *а*). Полученная из ОУТ величина предельной нулевой вязкости  $\eta(0)$  существенно выше значения вязкости на «неньютоновском плато»  $\eta_N(0)$ . Само существование плато связано с ограничением размеров исходных группировок макромолекул, по видимому, за счет броуновского движения. Таким образом, экспериментальное значение вязкости, измеренное при низких скоростях сдвига, не имеет прямого отношения к процессам в районе сдвигового разжижения.

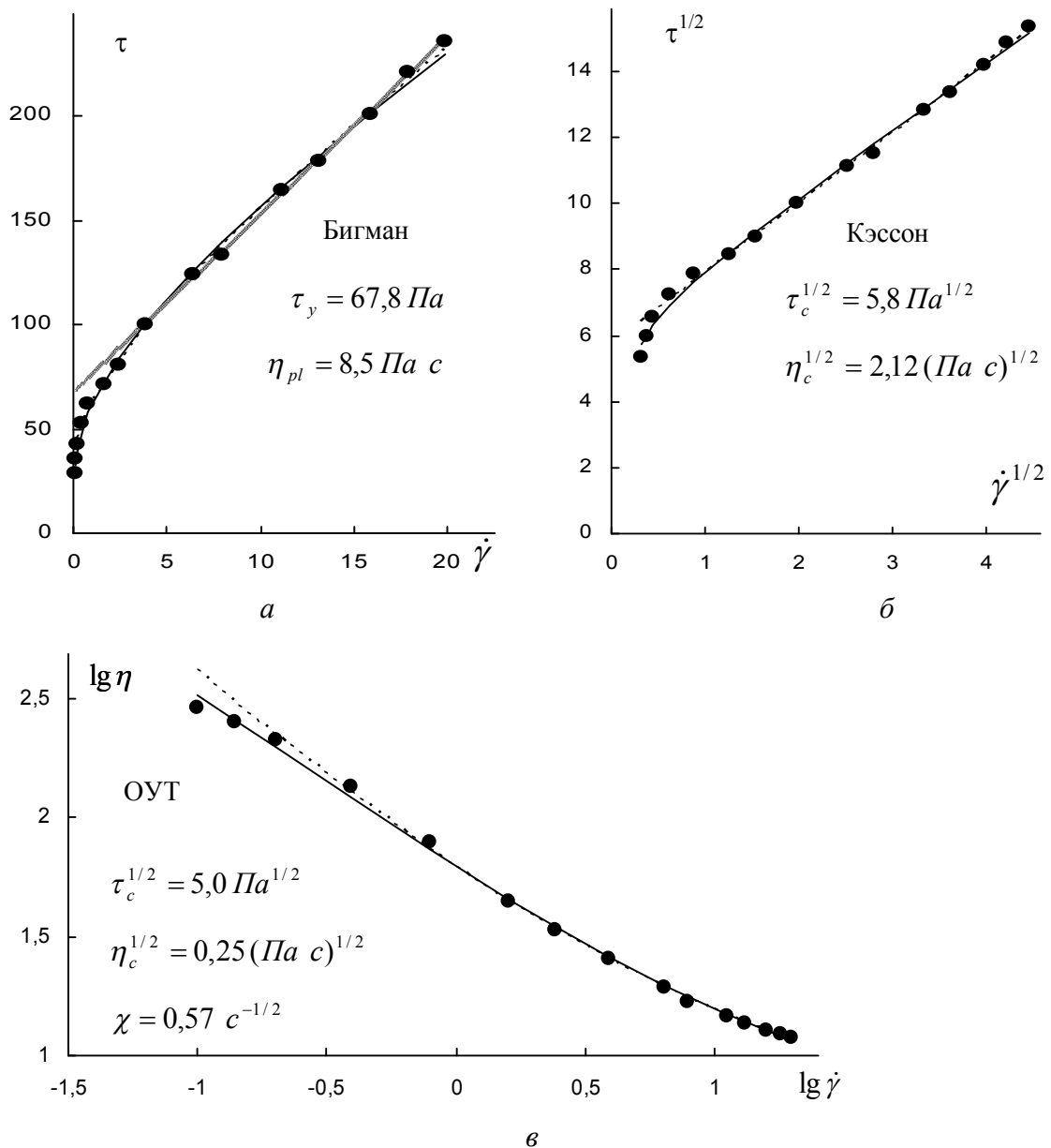
Величина вязкости при бесконечно большой скорости сдвига в рамках структурной модели равна коэффициенту вязкости Кэссона  $\eta_\infty = \eta_c = 0,062 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ; это значение намного ниже значений вязкости, полученных экспериментально, и на графике отсутствует какой-либо участок неньютоновского течения при высоких скоростях сдвига. Отсутствие «неньютоновской прямой» при высоких скоростях хорошо видно на графике в корневых координатах.

Реологические данные для молочного шоколада при 313 К представлены в табл. 2. Известно, что подобные системы являются тиксотропными и обычно описываются уравнениями с предельным напряжением сдвига. Поэтому студентам предлагают проверить уравнения Бингама и Кэссона и оценить отклонения от этих моделей. Отклонения настолько велики, что рекомендуется проводить аппроксимацию отдельно на трех интервалах скоростей сдвига:  $\dot{\gamma} < 20 \text{ с}^{-1}$ ;  $1,6 < \dot{\gamma} < 20$ ;  $\dot{\gamma} < 1,6 \text{ с}^{-1}$ .

Таблица 2

**Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига  
расплава молочного шоколада [8]**

$\dot{\gamma}, c^{-1}$	0,099	0,14	0,20	0,39	0,79	1,60	2,40	3,9
$\tau, Pa$	28,6	35,7	42,8	52,4	61,9	71,4	80,9	100
$\dot{\gamma}, c^{-1}$	6,4	7,9	11,5	13,1	15,9	17,9	19,9	
$\tau, Pa$	123,8	133,3	164,2	178,5	201,1	221,3	236	



**Рис. 3.** Реологическое поведение расплава молочного шоколада:  
 а – кривая течения в линейных координатах; б – кривая течения в корневых координатах;  
 в – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах. Данные из работы [8]

Аппроксимация уравнением Бингама (широкая серая линия) соответствует эксперименту только выше  $5 \text{ с}^{-1}$ . Уравнение Кэссона (пунктирная линия) удовлетворительно описывает экспериментальные данные уже выше  $0,3 \text{ с}^{-1}$ . Полностью кривая описывается ОУТ (сплошная линия). Таким образом, обобщенное уравнение течения позволяет описать максимально большой интервал скоростей сдвига (рис. 3). Однако для надежной проверки справедливости реологических уравнений в такой тиксотропной системе необходимо проводить три последовательных опыта с увеличением и уменьшением скорости  $\uparrow\downarrow\uparrow$ , из которых последний опыт приближается к равновесным условиям течения.

Используем табличные данные [8] для описания водной суспензии оксида кремний при различной массовой концентрации. Студентам предлагается построить кривые в линейных и в логарифмических координатах, провести аппроксимацию по уравнению Гершеля – Балкли и сравнить значения коэффициентов при разной концентрации.

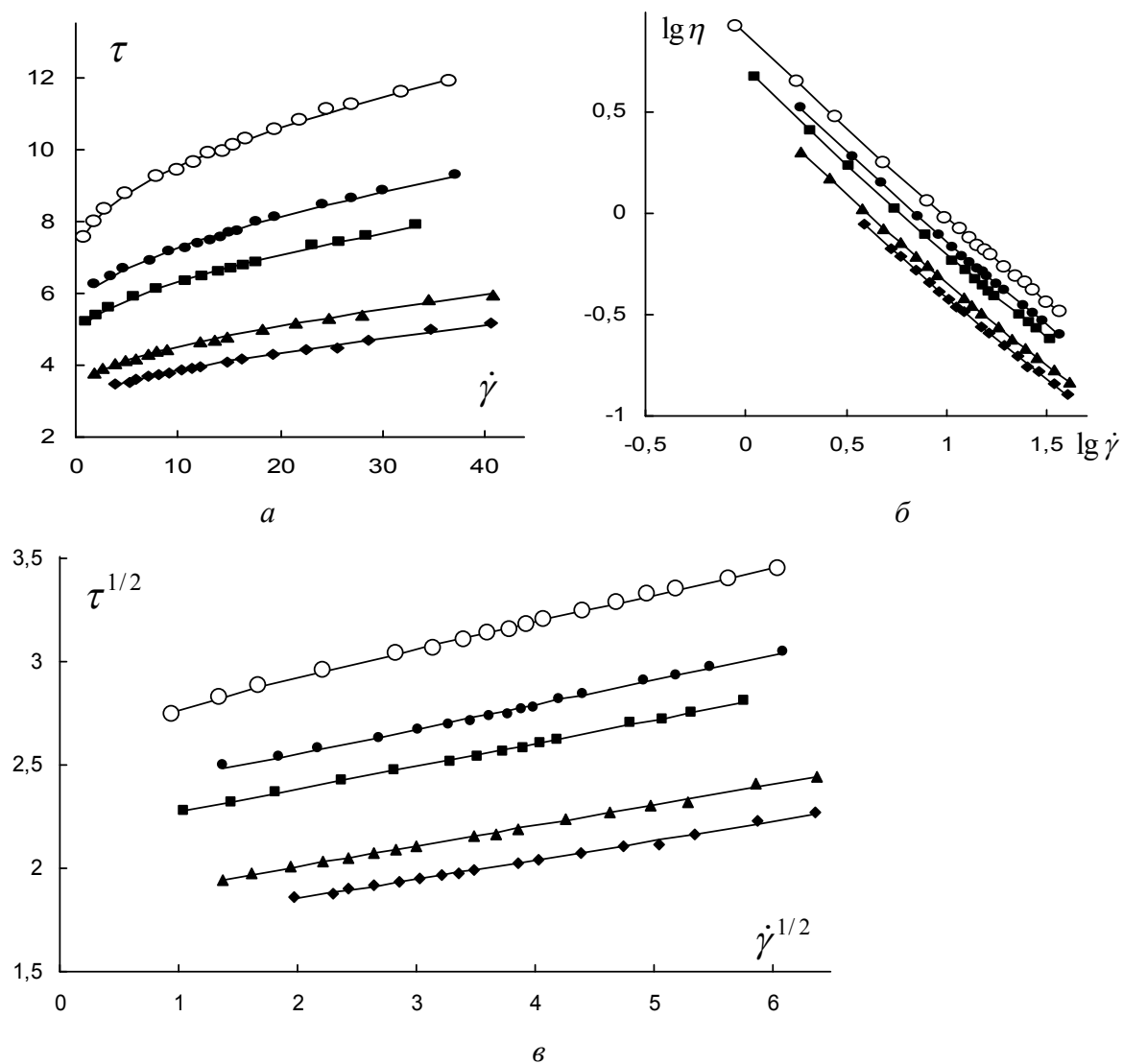


Рис. 4. Реологическое поведение суспензии оксида кремния:

а – кривая течения в линейных координатах; б – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; в – кривая течения в корневых координатах. Данные из работы [8]



Сама постановка вопроса предполагает наличие предельного напряжения сдвига, т. е. пластичное течение. Соответствующие графики приведены на рис. 4, а, б. Достаточно условно, небольшой участок при высоких скоростях можно описать уравнением Бингама. Конечно, эти кривые можно аппроксимировать трёхпараметрическим уравнением Гершеля – Балкли. С другой стороны, кривые течения прекрасно аппроксимируются двухпараметрическим уравнением Кэссона (рис. 4, в). Результаты расчёта в табл. 3.

Таблица 3

**Коэффициенты обобщённого уравнения течения водной суспензии оксида кремния при различных массовых концентрациях**

$C, \text{ кг/м}^3$	880	905	937	965	995
$\tau_c^{1/2}, \text{ Па}^{1/2}$	1,67	1,81	2,16	2,32	2,70
$\eta_c^{1/2}, (\text{Па с})^{1/2}$	0,093	0,100	0,111	0,119	0,267
$\chi, \text{ с}^{-1/2}$	0	0	0	0	0,025
СКР	0,0010	0,00066	0,0009	0,0016	0,0009
символ	ромб	треугольник	квадрат	точка	круг

Реологические данные представлены [8] для водного раствора 0,6 масс. % Карбопола с добавлением 1,5 масс. % NaOH при температуре 292 К (рис. 5, а).

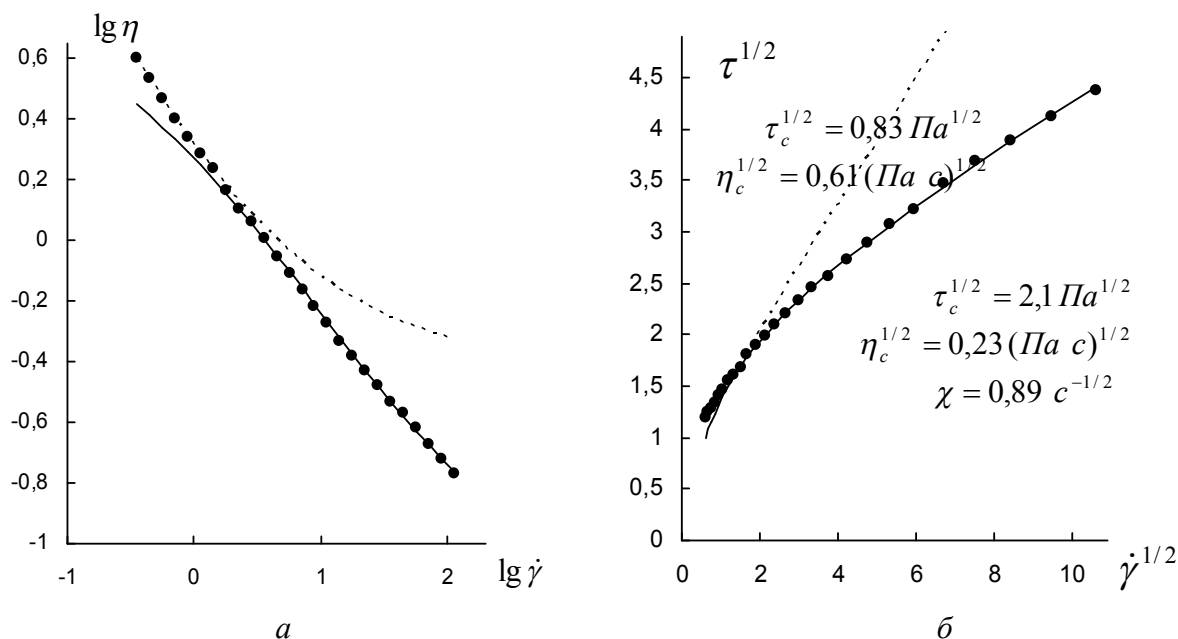


Рис. 5. Реологическое поведение водного раствора 0,6 масс. % Карбопола с добавлением 1,5 масс. % NaOH: а – кривая вязкости в двойных логарифмических координатах; б – кривая течения в корневых координатах. Данные из работы [8]

Студентам предлагают построить график в линейных координатах  $\tau - \dot{\gamma}$  и в двойных логарифмических координатах  $\log \eta - \log \dot{\gamma}$ , проверить аппроксимацию степенным законом, уравнением Эллиса или Карро.

В грубом приближении можно описать отдельные участки кривой вязкости степенным законом, достаточно хорошие результаты получены при использовании эмпирических уравнений Эллиса и Карро. Обобщенное уравнение течения (ОУТ) не может с достаточной точностью описать весь интервал скоростей сдвига (рис. 5), но в корневых координатах хорошо видны два участка: при низких скоростях реализуется пластичное течение (прямая Кэссона обозначена пунктиром); при высоких скоростях – псевдопластичное течение, которое хорошо описывается ОУТ. Аналогичное реологическое поведение с двумя режимами течения рассматривалось нами ранее [5, 6] в ЖК-системах и эмульсиях. Таким образом, обобщенное уравнение течения является ключом к выявлению отдельных режимов течения при сложном реологическом поведении.

### Заключение

Представлена методика аппроксимации экспериментальных реологических данных с помощью обобщенного уравнения течения (ОУТ). Для первоначального выделения участков с разными режимами течения необходимо представить данные в двух системах координат: корневые координаты  $\tau^{1/2} - \dot{\gamma}^{1/2}$  и логарифмические координаты  $\log \eta - \log \dot{\gamma}$ . Определяются участки ньютоновского течения, участки сдвигового разжижения, участки «срыва течения» и переходные участки с дилатантным поведением.

Эмпирические степенные законы удобны для инженерных приложений, но не имеют отношения к реальному механизму течения. Нами показано, что можно обойтись без подгоночных значений показателей степени. Использовались табличные данные из учебного пособия по реологии неньютоновских жидкостей [8], что позволяет читателю легко проверить представленные здесь результаты.

### Список использованной литературы

1. Малкин А. Я., Исаев А. И. Реология: концепции, методы, приложения / пер. с англ. СПб. : Профессия, 2007. 560 с.
2. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. ; под ред. В. Г. Куличихина. М. : КолосС, 2003. 312 с.
3. Barnes H. A. A Handbook of Elementary Rheology / Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales. Aberystwyth, 2000.
4. Hackley V. A., Ferraris Ch. F. The Use of Nomenclature in Dispersion Science and Technology. National Institute Standards and Technology. Special Publication 960-3. Washington, 2001. 72 p.
5. Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем / под ред. Н. В. Усольцевой. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с.
6. Матвеев В. Н., Кирсанов Е. А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2 : Химия. 2011. Т. 52, № 4. С. 243—276.
7. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов. М. : ООО ТИД «Альянс», 2004. 464 с.
8. Chhabra R. P., Richardson J. F. Non-Newtonian Flow in the Process Industries. Fundamentals and Engineering Applications. Butterworth-Heinemann Linacre House, Oxford, 1999.

Поступила в редакцию 14.07.2013 г.