

УДК 541.182.022:532.135

Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**МЕСТО ОБОБЩЁННОГО УРАВНЕНИЯ ТЕЧЕНИЯ
СРЕДИ ДРУГИХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ**

**THE PLACE OF GENERALIZED FLOW EQUATION
BETWEEN OTHER RHEOLOGICAL EQUATIONS**

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

Проведено сравнение обобщённого уравнения течения с другими реологическими уравнениями. Показано применение приведённых координат для описания экспериментальных результатов.

Ключевые слова: *реология, обобщённое уравнение течения, приведённые координаты.*

The comparison of generalized flow equation with other rheological equations is performed. The application of reduced coordinates for the description of experimental data is shown.

Key words: *rheology, generalized flow equation, reduced coordinates*

Введение

В реологии дисперсных систем [1 – 7] возникла ситуация, когда новые реологические модели возникают, но старые модели при этом не отвергаются. В результате вязкопластичное течение весьма сходных систем объясняется принципиально разными моделями. Одновременно некоторые существующие модели с равным успехом описывают различные по своей природе системы, например, суспензии и растворы полимеров. Обилие эмпирических и полуэмпирических реологических уравнений, описывающих кривые течения и кривые вязкости, позволяет исследователю выбирать реологическое уравнение по своему вкусу и судить об его адекватности, в основном, по точности аппроксимации экспериментальных данных [1, 5, 6].

Одной из причин возникновения такой ситуации является убеждение, что «реологические модели, как известно, не являются физическими законами, а представляют собой эмпирические и полуэмпирические приближения, описывающие кривые течения в определённом интервале скоростей сдвига» [2]. Такой подход вполне приемлем для инженерных приложений, но не пригоден для фундаментальной науки.

Существует также мнение, что «широкие возможности варьирования состава концентрированных суспензий и различие природы составляющих их компонентов не позволяют предложить универсальные формулы для описания их свойств» [7]. Соответственно предполагается, что сама различная природа суспензий, эмульсий, растворов полимеров должна приводить к различным механизмам течения.

С другой стороны, экспериментальные кривые течения различных систем с пластичным или псевдопластичным поведением, по внешнему виду весьма сходны между собой [5]. Естественно, что для их аппроксимации используют математически сходные реологические уравнения, причём точность аппроксимации данных резко возрастает при увеличении числа подгоночных коэффициентов (параметров реологического уравнения).

В этой статье уточняется место обобщённой модели течения [8] в кругу известных реологических моделей. Показаны различные формы представления обобщённого уравнения течения и проведено сравнение с другими уравнениями для кривых течения и кривых вязкости.

Сравнение обобщённого уравнения течения с другими реологическими уравнениями

Важное отличие обобщённого уравнения течения от большинства известных реологических уравнений состоит в присутствии показателя степени (1/2). Этот показатель степени появляется в результате того, что осевое отношение модельного цилиндра (и, соответственно, размер агрегата частиц) пропорциональны величине $\dot{\gamma}^{-1/2}$; процедура перехода от разбавленной к концентрированной суспензии приводит к величине $\eta^{1/2}$ [8]. Учитывая это отличие, математически сходный вид имеют уравнение Кэссона [9] $\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}$ и уравнение Бингама $\tau = \tau_B + \eta_B \dot{\gamma}$, обобщённое уравнение течения в форме

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

и уравнение Джиллеспи-Вильямсона [10] $\tau = \frac{\tau_B}{1 + \beta / \dot{\gamma}} + \eta_B \dot{\gamma}$. Хотя течение крови обычно описывают уравнением Кэссона, существует модель Сирса [11], в которой используется реологическое уравнение вида $\eta = \frac{\tau_s}{\dot{\gamma} + \beta} + \eta_\infty$, которое совпадает по форме с

уравнением Вильямсона-Джиллеспи и отличается от обобщённого уравнения течения отсутствием «корней».

Обобщенное уравнение течения можно представить в форме

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

где $\eta(0)$ – предельное значение вязкости при нулевой скорости сдвига. Величина $\eta_\infty = \eta_c$ представляет собой предельное значение вязкости при бесконечной скорости сдвига. Сходную форму имеют уравнения Кросса [12] $\eta = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha_0 \dot{\gamma}^m}$ и Баскэла

[13] $\eta = \eta_\infty + \frac{\eta(0) - \eta_\infty}{1 + \alpha_0 \tau^m}$. Показатель степени m является четвёртым реологическим параметром, необходимым для успешной аппроксимации экспериментальной кривой

вязкости. Кригер и Догерти [14] получили хорошие результаты для суспензии монодисперсных латексов, принимая значение $m=1$ (уравнение Кригера-Догерти).

Легко показать, что преобразование обычного реологического уравнения Кэссона (при $\chi=0$) приводит к выражению

$$\eta^{1/2} = \eta_c^{1/2} \left[1 - \frac{\tau_c^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right]^{-1}. \quad (3)$$

Оно совпадает по форме с уравнением, которое предложил Бирик [15]:

$$\eta = \eta_0 \left[1 - \left(\frac{\tau_s}{\tau} \right)^{1/\zeta} \right]^{-\alpha}, \text{ где } \zeta \text{ и } \alpha - \text{коэффициенты, } \tau_s - \text{предел текучести, который}$$

оценивается по экспериментальным данным.

Модель Чои и Шовальтера [16] для стационарного сдвигового течения концентрированных эмульсий приводит к уравнению вида $\eta = \frac{\eta(0) (1 + h_1 h_2 \dot{\gamma}^2)}{1 + h_1^2 \dot{\gamma}^2}$, где h_1, h_2

– коэффициенты, связанные с концентрацией, межфазным поверхностным натяжением и размером капель. Эта модель учитывает как деформацию капель (через капиллярное число $N_{ca} = \eta_0 \dot{\gamma} / (\sigma / r)$), так и гидродинамическое взаимодействие между соседними каплями. Описанная ячеистая модель является феноменологической, не учитывает возможности агрегирования достаточно стабильных капель и в качественном виде правильно показывает характер кривой течения.

Полученное нами ранее обобщённое уравнение течения легко представить в виде уравнения

$$\eta^{1/2} = \frac{\eta^{1/2}(0) \{1 + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / \eta^{1/2}(0) \chi\}}{1 + (1/\chi) \dot{\gamma}^{1/2}}, \quad (4)$$

которое сходно по форме с уравнением Чои, отличаясь наличием «корней». Преобразуя его далее, можно записать

$$\eta^{1/2} / \eta^{1/2}(0) = \frac{\{1 + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2} / \eta^{1/2}(0) \chi\}}{1 + (1/\chi) \dot{\gamma}^{1/2}}, \quad (5)$$

$$\text{или } \eta^{1/2} / \eta^{1/2}(0) \approx \frac{1}{1 + (1/\chi) \dot{\gamma}^{1/2}} \quad (6)$$

при условии $\dot{\gamma}^{1/2} \ll \frac{\eta^{1/2}(0) \chi}{\eta_c^{1/2}}$ или $\dot{\gamma} \ll \frac{\eta(0) \chi^2}{\eta_c} = \dot{\gamma}_L$. Это условие достаточно

хорошо соблюдается для концентрированных растворов и расплавов полимеров, что позволяет получать универсальные кривые вязкости в приведённых координатах $\eta / \eta(0)$ vs $\dot{\gamma} / \chi^2$.

О точности аппроксимации экспериментальных данных

Рассмотрим область применения описанных выше уравнений на примере тех дисперсных систем, для которых в литературных источниках приведены табличные значения экспериментальных величин, что позволяет провести независимую проверку модели заинтересованным исследователем.

На рис. 1, а сравниваются результаты аппроксимации экспериментальных данных по реологическим уравнениям Кросса, Кригера-Догерти, Вильямсона-Джиллеспи и обобщённому уравнению течения для суспензии латекса *GR-S X-667* [17] при объёмной концентрации $\Phi = 0,539$. Уравнение Кригера-Догерти [14] аппроксимирует экспериментальные данные с точностью, близкой к точности обобщённого уравнения течения.

На рис 1, б представлены экспериментальные данные Кросса [12]; теоретические кривые, построенные по четырёхпараметрическому уравнению Кросса [12] и трёхпараметрическому обобщённому уравнению течения, практически совпадают.

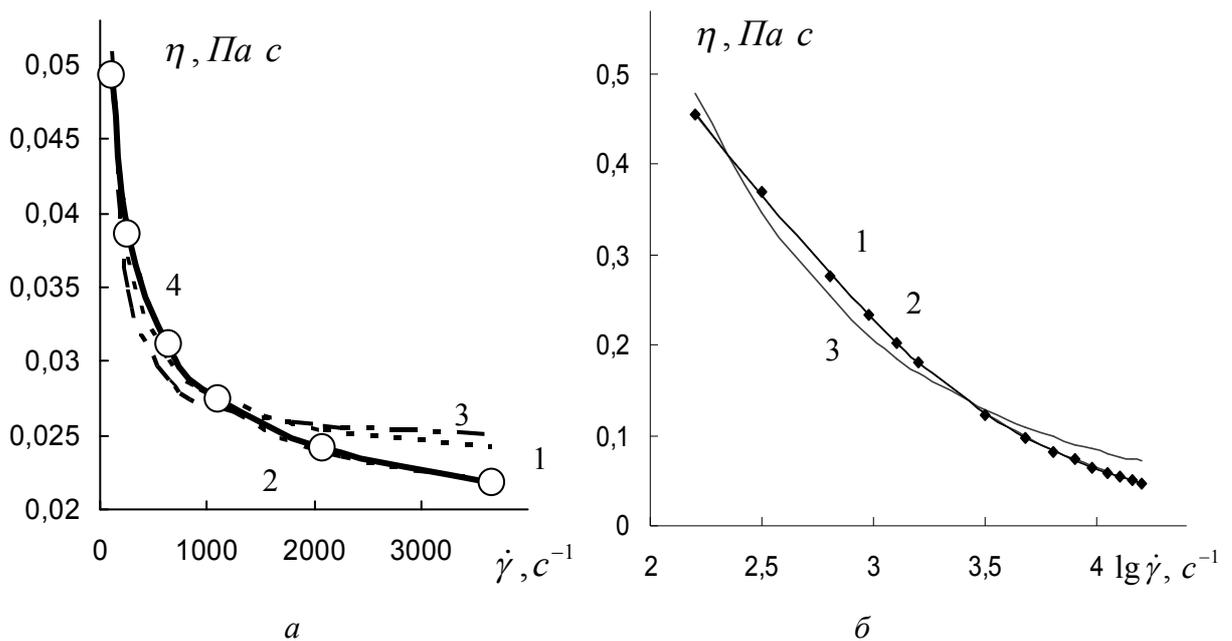


Рис. 1. Аппроксимация кривых вязкости различными реологическими уравнениями:
 а – суспензия латекса *GR-S X-667* описана уравнением Кросса (1), Кригера-Догерти (2), Вильямсона-Джиллеспи (3), обобщённым уравнением течения (4). Обобщённое уравнение течения соответствует сплошной линии, другие – штриховым линиям;
 б – водный раствор натрийкарбоксиметилцеллюлозы описан с помощью обобщённого уравнения течения (1) и уравнения Кригера-Догерти (3). Кривая 2, построенная по четырёхпараметрическому уравнению Кросса практически совпадает с кривой обобщённого уравнения течения

Таким образом, можно подобрать одно или несколько трёх- или четырёхпараметрических уравнений течения, которые описывают отдельные экспериментальные результаты с той же точностью, что и обобщённое уравнение течения. В то же время, обобщённое уравнение течения хорошо описывает все экспериментальные кривые течения, которые ранее описывались другими моделями.

Поэтому при выборе адекватного уравнения течения на первый план выходит не точность аппроксимации, а соответствие уравнения определённому механизму течения. Другими словами, реологическое уравнение должно следовать из микрореологической модели и подчиняться критериям Кросса-Ченга.

Представление экспериментальных данных в приведённых координатах

Построение функциональных зависимостей в приведенных координатах широко используется при обработке реологических данных. Например, Кригер использовал монодисперсные латексы со сферами разного радиуса для проверки своего метода анализа размерности [18]. Суть метода в том, что относительная вязкость η_r невзаимодействующих твёрдых сфер, участвующих в броуновском движении, должна зависеть от объёмной концентрации Φ и безразмерного параметра τ_r . Этот параметр представляет собой редуцированное напряжение сдвига $\tau_r = r_p^3 \tau / kT$, где r_p – радиус частицы, τ – напряжение сдвига, kT – тепловая энергия. Таким образом, была предложена универсальная зависимость $\eta_r = \eta_r(\Phi, \tau_r)$ для суспензий невзаимодействующих частиц разного радиуса и в дисперсионной среде с разной вязкостью η_0 .

С другой стороны, уравнение (3) позволяет получить зависимость вида $\eta/\eta_c = f(\Phi, \tau/\tau_c)$. Таким образом можно свести экспериментальные точки к единой «универсальной» кривой в приведенных координатах Кригера ($\eta/\eta_0, \tau/\tau_r$) или в приведённых координатах ($\eta/\eta_c, \tau/\tau_c$), если справедливо обычное уравнение Кэссона.

Основываясь на данных Кригера [19] мы построили график зависимости $\eta_r(\tau_r)$ для суспензий сферических частиц латекса с фракциями разного диаметра в бензиловом спирте и в μ – крезоле (рис. 2, а). На рис. 2, б показана зависимость величины η/η_c от величины τ/τ_c , полученная для этих же экспериментальных данных. Легко видеть, что отклонения от «универсальной» кривой наиболее велики в области низких напряжений сдвига.

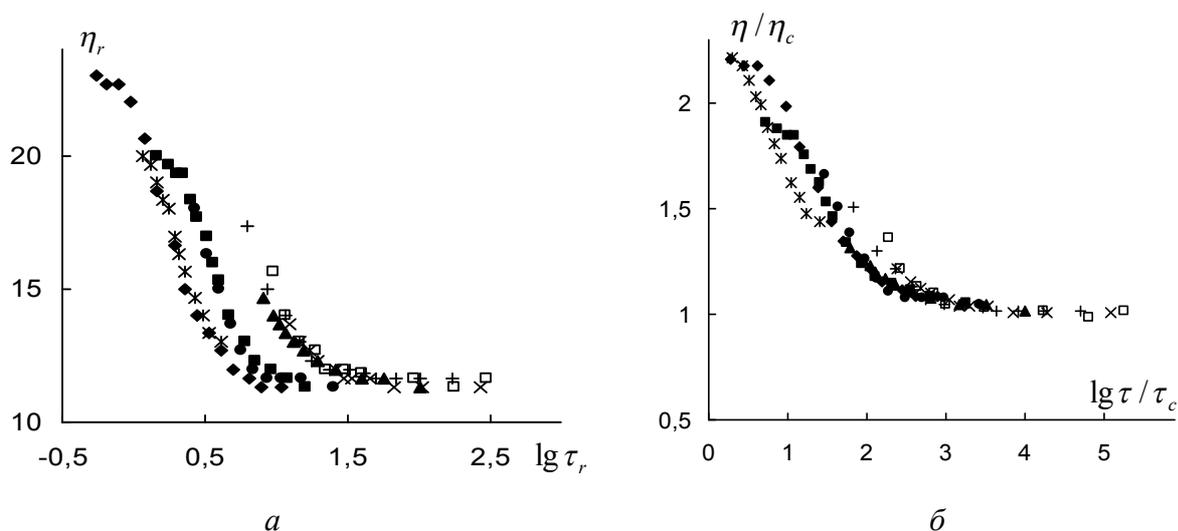


Рис. 2. «Универсальные» зависимости в приведённых координатах для суспензий монодисперсных латексов, имеющих четыре разных радиуса (0,155; 0,22; 0,362; 0,433 мкм) и диспергированных в две органические жидкости с разной вязкостью (4,99 и 17,38 мПа с) при постоянной объёмной концентрации $\Phi = 0,5$:
а – по методу Кригера [18]; б – согласно уравнению (3)

Известно [1], что вязкость полимерных растворов зависит от скорости сдвига сходным образом при разных концентрациях. Поскольку кривые сходны по форме, они могут быть наложены на единую кривую, если только вязкость и скорость сдвига нормировать при каждой концентрации. Обычно такую обобщенную (универсальную) кривую получают, совмещая разные кривые в двойных логарифмических координатах. Процесс совмещения соответствует нормированию переменных: $\eta/\eta(0)$, $\theta\dot{\gamma}$, где $\eta(0)$ – максимальная вязкость при низких скоростях, θ – фактор сдвига кривых, который обычно сопоставляют с неким временем релаксации. Обобщенные кривые были получены для образцов с различной концентрацией полимера, с различной молекулярной массой, с различной температурой.

Ранее показано, что возможность построить обобщенную кривую вязкости в приведенных координатах прямо следует из формы записи обобщенного уравнения течения (6). Это приближенное уравнение (6) стремится к исходному уравнению (5) по мере увеличения эффективной вязкости η и уменьшения $\dot{\gamma}$. Поэтому его можно считать справедливым в области достаточно низких скоростей сдвига при достаточно малом соотношении $\eta_c/\eta(0)$.

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 (6). При этом фактор сдвига может быть записан как $\theta = (1/\chi)^2$.

Рассмотрим, в качестве примера, обобщенную кривую вязкости для раствора Acryloid K-125 [20]. На графике (рис. 3, б) хорошо видно, что точки в приведённых координатах «сгущаются» либо на участке низких скоростей, либо при условии большой величины отношения $\eta(0)/\eta_c$, т. е. при высоких концентрациях полимера.

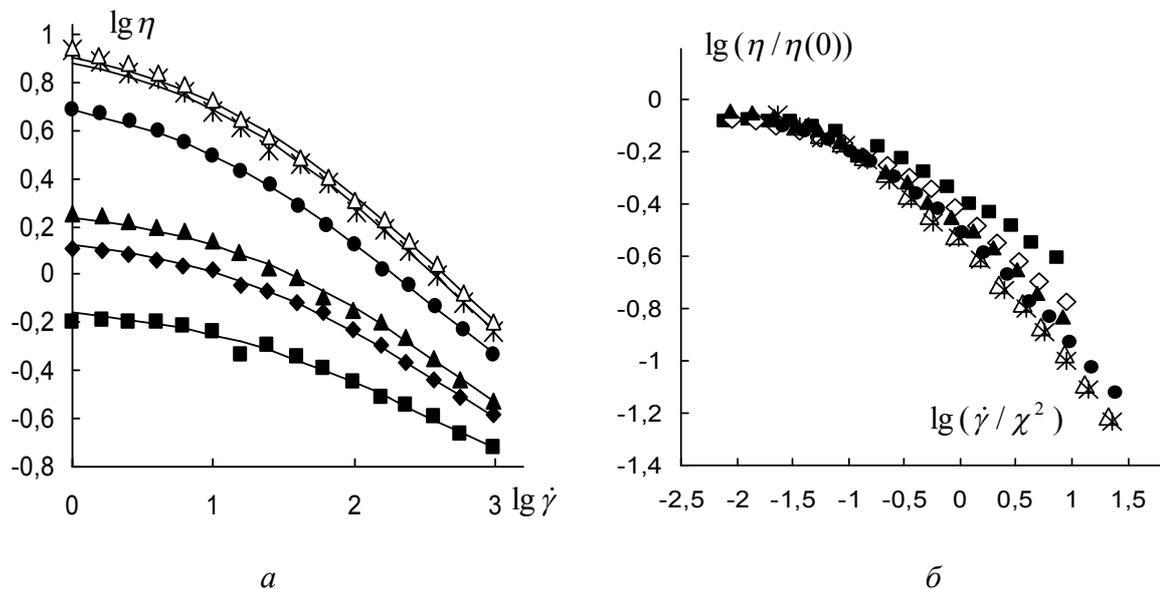


Рис. 3. Реологическое поведение раствора полиметилметакрилата в органическом растворителе Dovanol (Acryloid K-125):

а – зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах [20];

б – обобщённая кривая вязкости в приведённых координатах согласно уравнению (6).

Пояснения в таблице 1

Величина параметров $\eta(0)$ и χ в уравнении (6) может зависеть от концентрации, температуры, молекулярной массы полимера в растворе. Соответственно, можно построить «универсальную» или обобщённую кривую вязкости для систем, где изменяются эти физико-химические свойства.

Таблица 1

**Расчет параметров для построения обобщённой кривой
в приведенных координатах для системы Acryloid K-125**

Ф мас. %	4,5	5	5,5	6,5	7	7,5
χ	11,36	10,48	10,79	6,23	6,54	6,77
η_c	0,0751	0,0671	0,0576	0,1044	0,0705	0,077
$\eta(0)$	0,774	1,535	2,013	6,235	9,825	10,35
$\eta(0)/\eta_c$	10,31	22,88	34,95	59,72	139,36	134,42
символы	квадрат	ромб	треугольник	круг	звезда	Белый треугольник

Приведенные координаты часто используются для построения прямолинейных зависимостей, что позволяет рассчитать более простым способом значения коэффициентов или наглядно показать справедливость используемого уравнения. Примером тому является уравнение Хаггинса-Крамера, которое приобретает линейный вид в координатах $(\eta_r - 1/c, c)$.

Известно, что обычное уравнение Кэссона отображается прямолинейной зависимостью в корневых координатах. Покажем, что обобщенное уравнение течения можно также представить теоретической прямой в особых приведенных координатах.

Для этого уравнение $\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi + \dot{\gamma}^{1/2}} + \eta_c^{1/2}$ преобразуем к виду

$$\frac{1}{\eta^{1/2} - \eta_c^{1/2}} = \frac{1}{\tau_c^{1/2}} \dot{\gamma}^{1/2} + \frac{\chi}{\tau_c^{1/2}}. \quad (7)$$

В приведенных координатах $(1/(\eta^{1/2} - \eta_c^{1/2}), \dot{\gamma}^{1/2})$ теоретическая зависимость выражается прямой линией. С другой стороны, коэффициент $\eta_c^{1/2}$ необходимо определять предварительно с помощью трехпараметрического обобщённого уравнения течения. Поэтому такие графики имеют вспомогательный характер, демонстрируя справедливость выбранного уравнения или отклонения от него.

В качестве примера рассмотрим линейное представление обобщенного уравнения течения для некоторых растворов полимеров. На рис. 4, а представлены экспериментальные данные для водного раствора 1,2 мас. % полиакриламида (*Separan*) [21] при 30 °С. Расчет, произведенный с помощью обобщённого уравнения течения, позволил получить реологические коэффициенты: $\tau_c^{1/2} = 4,83$, $\eta_c^{1/2} = 0,124$, $\chi = 1,77$. На рис. 4, б те же экспериментальные результаты показаны «ромбами» в приведённых координатах, сплошная линия представляет собой прямолинейный «тренд».

Если коэффициент $\eta_c^{1/2}$ искусственно уменьшить, то произойдет отклонение от прямой линии вниз («квадраты» при $\eta_c^{1/2} = 0,10$); если коэффициент увеличить, то произойдет отклонение вверх («треугольники» при $\eta_c^{1/2} = 0,14$). Таким образом, отклонение от прямой линии в приведенных координатах может служить указанием на погрешность в определении коэффициента вязкости Кэссона $\eta_c^{1/2}$.

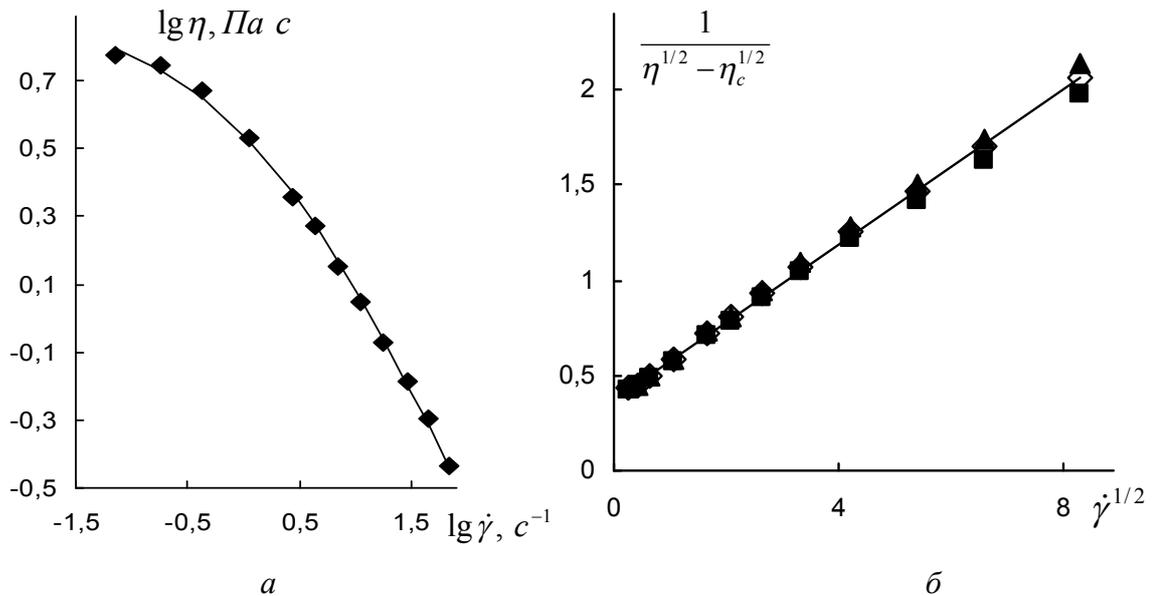


Рис. 4. Реологическое поведение водного раствора полиакриламида (Separan):
 а – зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах [21];
 б – прямолинейная зависимость в приведённых координатах согласно уравнению (7)

На рис. 5, а показаны кривые течения в корневых координатах для полиметилметакрилата в органической жидкости (*Acryloid K-125*) [20], реологическое поведение которого уже представлено на рис. 3, а. Нелинейность этих кривых обусловлена положительными значениями коэффициента χ реологического уравнения. При использовании приведённых координат в соответствии с уравнением (7) получается прямолинейная зависимость (рис. 5, б).

Реологическое поведение раствора полиизобутилена в декалине (*Vistanex L-140*) [20] представлено на рис. 6, а. На рис. 6, б хорошо видно отклонение точек от теоретической прямой, которое связано с отклонением экспериментальных данных от значений, рассчитанных по обобщенному уравнению течения. При высоких скоростях сдвига значительные отклонения соответствуют резкому снижению вязкости в области высоких скоростей сдвига, вплоть до снижения напряжения сдвига при увеличении скорости сдвига (явление срыва течения).

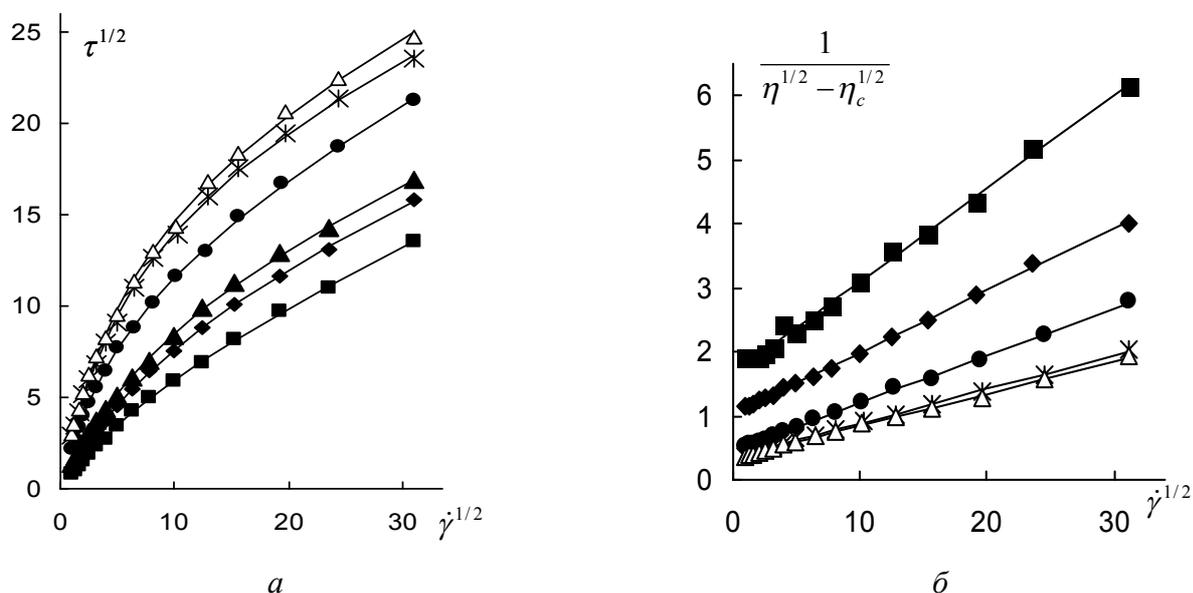


Рис. 5. Реологическое поведение полиметилметакрилата в органической жидкости (Acryloid K-125):

a – кривые течения в корневых координатах; *б* – представление данных в виде прямолинейной зависимости в приведённых координатах согласно уравнению (7). Пояснения в таблице 1

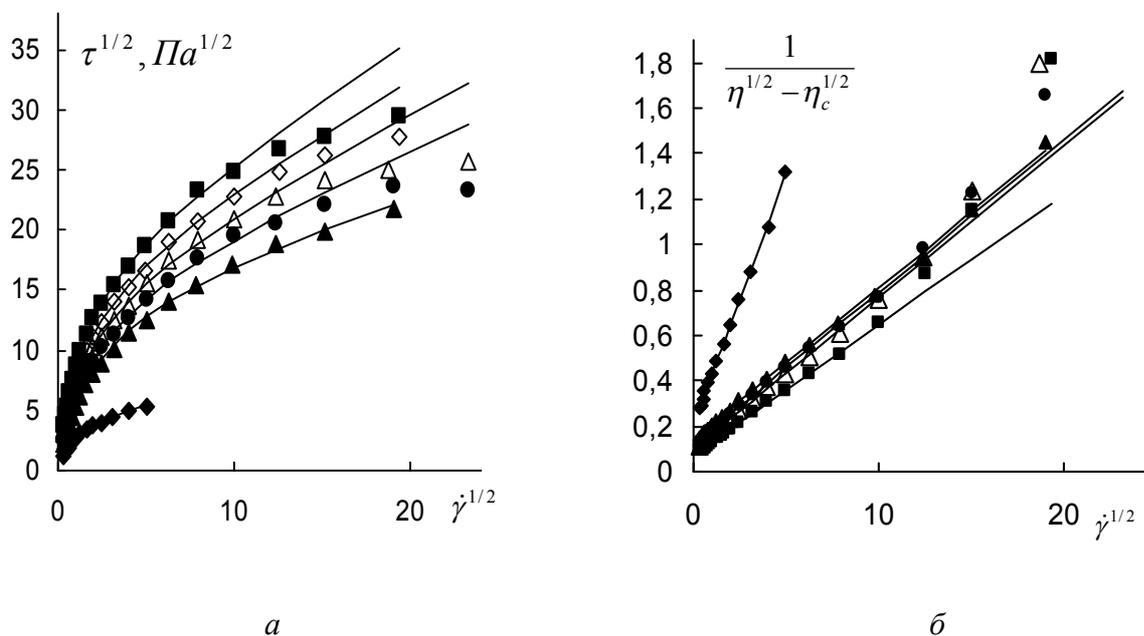


Рис. 6. Реологическое поведение раствора полиизобутилена в декалине (Vistanex L-140):

a – кривые течения в корневых координатах [20]; *б* – представление данных в виде прямолинейной зависимости в приведённых координатах согласно уравнению (7).

Пояснения в таблице 2

Таблица 2

**Реологические характеристики
раствора полиизобутилена в декалине (Vistanex L-140)**

Ф мас. %	5,5	6	6,5	7	7,5	8
$\tau_c^{1/2}$	4,58	15,0	14,9	14,9	16,3	17,5
$\eta_c^{1/2}$	0,32	0,45	0,64	0,78	0,86	0,97
χ	0,97	2,14	1,80	1,47	1,45	1,27
символы	ромб	треуголь- ник	круг	Белый тре- угольник	Белый ромб	квадрат

Список литературы

1. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я.* Реология полимеров. М. : Химия, 1977. 440 с.
2. *Фройштетер Г. Б., Трильский К. К., Ицук Ю. Л., Ступак П. М.* Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок / под ред. Г. В. Виноградова. М. : Химия, 1980. 176 с.
3. *Бибик Е. Е.* Реология дисперсных систем. Л. : Изд-во ЛГУ, 1981. 171 с.
4. *Урьев Н. Б., Потанин А. А.* Текучесть суспензий и порошков. М. : Химия, 1992. 264 с.
5. *Barnes H. A.* A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, Aberystwyth, 2000.
6. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии : пер. с англ. / под ред. В. Г. Куличихина. М. : Колосс, 2003. 312 с.
7. *Малкин А. Я., Исаев А. И.* Реология : концепции, методы, приложения: Пер. с англ. СПб. : Профессия, 2007. 560 с.
8. *Кирсанов Е. А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1/2. С. 21 – 30.
9. *Casson N.* // Rheology of disperse systems / ed. C. C. Mill. London : Pergamon Press, 1959. P. 84 – 104.
10. *Gillespie T.* // J. Colloid Sci. 1960. Vol. 15. P. 219 – 231.
11. *Sirs J. A.* // J. Physiol. 1991. Vol. 442. P. 569 – 583.
12. *Cross M.* // J. Colloid Sci. 1965. Vol. 20. P. 417 – 437.
13. *Buscall R.* // Colloids and Surf. A. 1994. Vol. 83. P. 33 – 42.
14. *Krieger I. M., Dougherty T. J.* // Trans. Soc. Rheol. 1959. № 3. P. 137 – 152.
15. *Бибик Е. Е.* Сборник задач по коллоидной химии: Уч. пособие. СПб.ГТИ (ТУ), 2004.
16. *Han Ch. D., King R. G.* // J. Rheol. 1980. Vol. 24. № 2. P. 231 – 237.
17. *Maron S. N., Fok S. M.* // J. Colloid Sci. 1955. Vol. 10. P. 482 – 493.
18. *Krieger I. M.* // Trans. Soc. Rheol. 1963. Vol. 7. P. 101 – 109.
19. *Krieger I. M.* Rheology of polymer colloids. In Polymer colloids / ed. R. Buscall, T. Corner, J. Stageman. Elsevier Applied Science Publishers, London & New York, 1985. Chapter 6. P. 219 – 246.
20. *Joseph D. D., Reavers G. S., Cers A., Dewald C., Hoger A., Than P. T.* // J. Rheol. 1984. Vol. 28. № 4. P. 325 – 345.
21. *Lem K. W., Han Ch. D.* // J. Rheology. 1983. Vol. 27. № 3. P. 263 – 288.

Поступила в редакцию 3.09.2010 г.