

RYSZARD STELLER

Politechnika Wrocławska

Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów

ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

e-mail: ryszard.steller@pwr.wroc.pl

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.913

Nowe modele cieczy lepkich oparte na równaniu Carreau

Streszczenie — Przedstawiono kilka nowych modeli cieczy lepkich, stanowiących modyfikacje lub rozszerzenia modelu Carreau, opisujących krzywe lepkości jako funkcje szybkości ścinania w obszarze przejściowym między zakresem newtonowskim i potęgowym. Modele dopasowano do opisu lepkości jako funkcji naprężenia ścinającego i uogólniono do opisu bardziej złożonego zachowania, np. pseudoplastyczno-dylatantnego.

Słowa kluczowe: ciecze nienewtonowskie, lepkość dynamiczna, modele reologiczne.

NOVEL MODELS OF VISCOUS LIQUIDS BASED ON CARREAU EQUATION

Summary — Several novel models of viscous liquids, which can be regarded as modifications or extensions of the Carreau model, are presented. These models describe the viscosity curves as functions of shear rate in the transition region between Newtonian and power law flow. Models were adapted for the description of viscosity as a function of shear stress and generalized to describe more complex behaviour, e.g. pseudoplastic-dilatant.

Keywords: non-Newtonian liquids, shear viscosity, rheological models.

WSTĘP

Na przestrzeni wielu dziesiątków lat zaproponowano szereg równań teoretycznych, semiempirycznych bądź empirycznych, opisujących krzywe lepkości uogólnionych cieczy newtonowskich w przepływach ścinających, jako funkcję zarówno szybkości ścinania, jak i naprężenia ścinającego. Równania tego typu były dotychczas przedmiotem ogromnej liczby publikacji, a ich mniej lub bardziej wyczerpujące zestawienia i omówienia można znaleźć w licznych opracowaniach. Do najbardziej znanych i najczęściej wykorzystywanych równań zalicza się równanie Ostwalda-de Waele (potęgowe), Crossa-Williamsona, Ellisa oraz Carreau [1–3].

Przedmiotem tej publikacji jest omówienie kilku nowych równań opisujących krzywe lepkości uogólnionych cieczy newtonowskich, które stanowią modyfikacje 3- lub 4-parametrowego równania Carreau [1], zaliczonego (oprócz równania potęgowego) do najczęściej stosowanych. Podstawową wadą obu modeli jest nie zawsze dostatecznie dokładne odwzorowanie przebiegu krzywych lepkości dla małych szybkości ścinania w obszarze przejściowym między zakresem newtonowskim i potęgowym. Dotyczy to zwłaszcza krzywych lepkości polimerów o dużym stopniu dyspersyjności i polimerów rozgałęzionych oraz niektórych kompozycji polimerowych charakteryzujących się szeroką strefą przejściową [4]. W celu ograniczenia wspomnianej wady 3- bądź 4-parametrowego równania Carreau, wprowadzono modyfikację

otrzymując model znany jako równanie Carreau-Yasudy [1]:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^n \right]^{\frac{n-1}{\alpha}} \quad (1)$$

gdzie: η_0 — dolna lepkość newtonowska, η_{∞} — górna lepkość newtonowska, n , α , λ — stałe materiałowe.

Założenie: $\eta_{\infty} = 0$ i $\alpha = 2$ odpowiada 3-parametrowemu modelowi Carreau, przewidującemu, podobnie jak analogiczny wzór dla $\eta_{\infty} = 0$ i $\alpha \neq 2$, zachowanie newtonowskie przy $n = 1$, pseudoplastyczne przy $n < 1$ oraz dylatantne przy $n > 1$.

Założenie $\eta_{\infty} > 0$ i $\alpha = 2$ odpowiada natomiast 4-parametrowemu równaniu Carreau, które, tak jak równanie Carreau-Yasudy, ma nieco inne właściwości niż równanie przy założeniu $\eta_{\infty} = 0$, gdyż przewiduje jedynie zachowanie newtonowskie dla $n = 1$ oraz pseudoplastyczne dla $n < 1$. Nietrudno stwierdzić, że dla $n > 1$ (co przy $\eta_{\infty} = 0$ odpowiadało zachowaniu dylatantnemu), model z $\eta_{\infty} > 0$ prowadzi do błędnych wartości lepkości, gdyż lepkość maleje do $-\infty$ dla $\eta_{\infty} > \eta_0$ (założenie wzrostu lepkości), natomiast rośnie do $+\infty$ dla $\eta_{\infty} < \eta_0$ (założenie spadku lepkości) ze wzrostem szybkości ścinania.

Specyficzny przypadek równania Carreau-Yasudy odpowiadający wartości $\alpha = 1-n$ stanowi model Crossa-Williamsona opisujący tylko zachowanie pseudoplastyczne.

Stężone roztwory polimerów i polimery stopione są pseudoplastyczne ($n < 1$) i nie wykazują zwykle niezerowej górnej lepkości newtonowskiej, tzn. $\eta_{\infty} = 0$ w równa-

niu (1). W takim przypadku, dla małych szybkości ścinania lepkość osiąga stałą wartość η_{or} podczas gdy dla dostatecznie dużych szybkości ścinania jest ona opisywana równaniem potęgowym postaci:

$$\eta = \eta_o (\lambda \dot{\gamma})^{n-1} \quad (2)$$

Nachylenie krzywej lepkości zmieniające się monotonicznie od 0 do $(n-1)$ przedstawia wzór:

$$\frac{d \ln \eta}{d \ln \dot{\gamma}} = \frac{(n-1)(\lambda \dot{\gamma})^\alpha}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^\alpha} \quad (3)$$

Równanie Carreau-Yasudy w przypadku, zarówno $\eta_\infty = 0$, jak i $\eta_\infty > 0$ zapewnia wprawdzie lepszy opis krzywych lepkości w zakresie przejściowym, jednakże jest niezbyt poprawne teoretycznie, gdyż zakłada zależność lepkości od dowolnych potęg szybkości ścinania w całym zakresie jej zmian (α jest dowolną liczbą dodatnią). Z kolei mniej dokładne równanie Carreau, odpowiadające $\alpha = 2$, które uzależnia lepkość od drugiej – parzystej potęgi szybkości ścinania, jest bardziej poprawne teoretycznie, gdyż taką zależność przewidują różne fenomenologiczne i molekularne teorie cieczy nienewtonowskich, w tym teorie cieczy polimerowych. Z tego względu poszukiwanie uogólnień równania Carreau, zapewniających, przy teoretycznej poprawności dokładniejszy opis krzywych lepkości jest jak najbardziej uzasadnione. Niektóre uogólnienia tego typu przedstawiono poniżej.

ANALIZA TEORETYCZNA

Uogólnień równania Carreau dokonano wychodząc z modelu Carreau-Yasudy (1), pamiętając, że jego 3- lub 4-parametrowa wersja jest przypadkiem szczególnym modelu (1) dla $\alpha = 2$ i, odpowiednio przy $\eta_\infty = 0$ bądź $\eta_\infty > 0$.

Jedną z możliwości uogólnienia równania (1) jest zastąpienie dwumianu w podstawie potęgi przez wielomian odpowiednio wysokiego stopnia oraz stosowna zmiana wykładnika potęgi, co prowadzi do następującego wyrażenia:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_o - \eta_\infty} = \left[1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_2 \dot{\gamma})^{2\alpha} + \dots + (\lambda_k \dot{\gamma})^{k\alpha} \right]^{\frac{n-1}{k\alpha}} \quad (4)$$

Nietrudno stwierdzić, że uogólnione równanie (4) posiada właściwości podobne do właściwości równania (1), w szczególności dla $\eta_\infty = 0$ przewiduje istnienie zakresu newtonowskiego i potęgowego [w równaniu (2) należy przyjąć $\lambda = \lambda_k$], a także monotoniczny spadek ($n < 1$) bądź wzrost ($n > 1$) nachylenia krzywej lepkości ze wzrostem szybkości ścinania, opisywany wzorem podobnym do wzoru (3). Obecność jednak dodatkowych członów wielomianu modyfikuje przebieg krzywej lepkości w obszarze przejściowym, pomiędzy zakresem newtonowskim i potęgowym.

Istotnym mankamentem równania (4) przy $\eta_\infty > 0$ jest fakt, że podobnie jak model Carreau-Yasudy (1) przewiduje ono błędne wartości lepkości dla dużych szybkości ścinania przy $n > 1$, z założenia odpowiadających zachowaniu dylatantnemu, o czym wspomniano już poprzednio. Mankament ten można łatwo usunąć wprowadzając

wartość bezwzględną w wykładniku potęgi we wzorze (4). Stąd, dla $\eta_\infty > 0$ otrzymuje się:

$$\frac{\eta_o - \eta_\infty}{\eta - \eta_\infty} = \left[1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_2 \dot{\gamma})^{2\alpha} + \dots + (\lambda_k \dot{\gamma})^{k\alpha} \right]^{\frac{|n-1|}{k\alpha}} \quad (5)$$

Dla $n < 1$ oraz $\eta_\infty < \eta_o$ równanie (5) jest identyczne z równaniem (4), podczas gdy, dla $n > 1$ i $\eta_\infty > \eta_o$, lepkość względna, jako funkcję szybkości ścinania opisuje wyrażenie już prawidłowo przewidujące wzrost lepkości do określonej wartości granicznej η_∞ :

$$\frac{\eta}{\eta_o} = \frac{\eta_\infty}{\eta_o} - \left(\frac{\eta_\infty}{\eta_o} - 1 \right) \left[1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_2 \dot{\gamma})^{2\alpha} + \dots + (\lambda_k \dot{\gamma})^{k\alpha} \right]^{\frac{1-n}{k\alpha}} \quad (6)$$

Dla $\eta_\infty > 0$ i $\alpha = 2$ wzór (5) jest uogólnieniem 4-parametrowego modelu Carreau opisującego jednak dodatkowo w poprawny sposób zachowanie dylatantne.

Dla $\eta_\infty = 0$ obowiązuje równanie (4), wartość bezwzględna w wykładniku potęgi nie występuje, dla $\alpha = 2$ równanie to jest uogólnieniem 3-parametrowego modelu Carreau.

Dla $n < 1$ oraz $k = 1$ i $\alpha = 1-n$ równanie (5) jest równoważne modelowi Crossa-Williamsona, a dla $n < 1$ oraz $k = 2$ i $\alpha = 1-n$, modelowi typu Winogradowa-Małkina [2], obu opisujących wyłącznie zachowanie pseudoplastyczne.

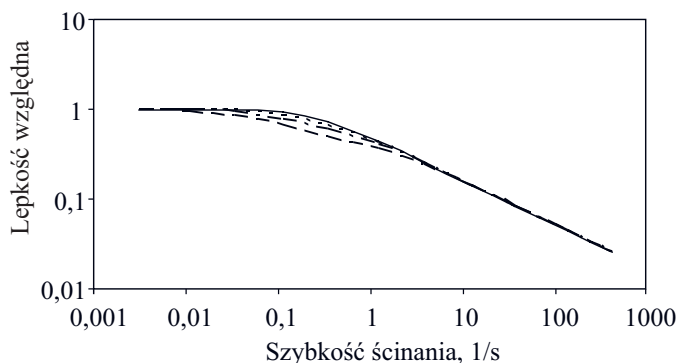
Wydaje się, że dla $\alpha = 2$ dobrą dokładność opisu krzywej lepkości w zakresie przejściowym zapewnia już drugie przybliżenie, tzn. przyjęcie $k = 2$ ($k = 1$ odpowiada równaniom Carreau), co prowadzi do 4-parametrowego modelu dla $\eta_\infty = 0$:

$$\frac{\eta_o}{\eta} = \left[1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^2 + (\lambda_2 \dot{\gamma})^4 \right]^{\frac{n-1}{4}} \quad (7a)$$

lub 5-parametrowego modelu dla $\eta_\infty > 0$:

$$\frac{\eta_o - \eta_\infty}{\eta - \eta_\infty} = \left[1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^2 + (\lambda_2 \dot{\gamma})^4 \right]^{\frac{|n-1|}{4}} \quad (7b)$$

Na rys. 1 porównano przebieg krzywej lepkości względnej η/η_o opisanej równaniem (1) dla $\alpha = 2$ i równa-



Rys. 1. Przebieg krzywych lepkości względnej η/η_o : ——— równanie (1) dla $\alpha = 2$, - - - - - równanie (7) dla $\lambda_1 = 20$ s, - · - · - - równanie (7) dla $\lambda_1 = 50$ s, · · · · · równanie (7) dla $\lambda_1 = 100$ s, $\eta_\infty = 0$, $n = 0,5$, $\lambda = \lambda_2 = 5$ s

Fig. 1. Course of relative viscosity curves η/η_o : ——— equation (1) for $\alpha = 2$, - - - - - equation (7) for $\lambda_1 = 20$ s, - · - · - - equation (7) for $\lambda_1 = 50$ s, · · · · · equation (7) for $\lambda_1 = 100$ s, $\eta_\infty = 0$, $n = 0,5$, $\lambda = \lambda_2 = 5$ s

niem (7b), z założeniem dla obu równań $\eta_\infty = 0$, $n = 0,5$, $\lambda = \lambda_2 = 5$ s oraz różnych wartości λ_1 .

Wzrost wartości λ_1 powoduje wyraźne spłaszczenie przebiegu krzywej lepkości w przejściowym zakresie szybkości ścinania (por. rys. 1), co eliminuje podstawowy mankament klasycznego równania Carreau. Trzeba zaznaczyć, że dla $n < 1$ przebieg krzywej lepkości określonej równaniem Carreau jest zbliżony do przebiegu krzywej otrzymanej z równania (7) dla $\lambda_1 = 0$. Obie krzywe opisuje ogólne równanie (8):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^{k\alpha} \right]^{\frac{n-1}{k\alpha}} \quad (8)$$

przy czym, $\alpha = 2$ oraz $k = 1$ dla równania Carreau, dla równania (7b) natomiast $\alpha = 2$ oraz $k = 2$.

Równanie (8) ma interesujące właściwości graniczne albowiem, dla $k \rightarrow \infty$ gdy $\lambda\dot{\gamma} \leq 1$ — ciecz jest newtonowska, tzn. $\eta = \eta_0$, gdy natomiast $\lambda\dot{\gamma} > 1$ zachowanie opisuje równanie potęgowe (2). Jest to tzw. obcięte równanie potęgowe (bądź tzw. model zredukowany) [2].

Równanie (1) można bezpośrednio uogólnić do postaci typu (5) dla $k = 2$, zapisując go jako:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{\left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^\alpha \right]^{\frac{n+\delta}{\alpha}}}{\left[1 + (\lambda\dot{\gamma})^\alpha \right]^{\frac{1+\delta}{\alpha}}} \quad (9)$$

Parametr δ jest dowolny, gdyż, jak widać, nie zmienia wartości wyrażenia (9). Dalsza modyfikacja tej zależności polega na wprowadzeniu w miejsce λ dwóch różnych stałych czasowych, w liczniku (t_1) i mianowniku (t_2), zmieniających całkowicie wagę parametru δ . Najciekawsze właściwości tak zmodyfikowanego wyrażenia otrzymuje się przyjmując:

$$\delta = -\frac{1+n}{2} \quad (10a)$$

$$t_1 = \lambda \exp\left(-\frac{\theta}{\alpha}\right) \quad (10b)$$

$$t_2 = \lambda \exp\left(\frac{\theta}{\alpha}\right) \quad (10c)$$

gdzie: θ — nowa stała materiałowa.

Po uwzględnieniu modyfikacji (5) dla $\eta_\infty > 0$, otrzymuje się następujący model:

$$\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta - \eta_\infty} = \left[1 + 2(\lambda\dot{\gamma})^\alpha \cosh \theta + (\lambda\dot{\gamma})^{2\alpha} \right]^{\frac{|n-1|}{2\alpha}} \quad (11)$$

Wyjściowe równanie Carreau-Yasudy można traktować jako przypadek graniczny równania (11) dla $n < 1$ i $\theta = 0$. Dla $\theta > 0$ równanie (11) przewiduje zmiany przebiegu krzywej lepkości, ze zmianą θ w zakresie małych szybkości ścinania, co umożliwi dobrą aproksymację krzywych lepkości. Wzór (11) można traktować jako specyficzną postać zależności (5) odpowiadającą $k = 2$ lub (7) dla $\alpha = 2$ przy $\lambda_2 = \lambda$ i $\lambda_1 = \lambda(2\cosh\theta)^{1/\alpha}$. Tym samym zmiany przebiegu funkcji lepkości ze zmianą θ dla równania (11) są jakościowo identyczne z przedstawionymi na rys. 1 (z tego względu nie będą przedstawiane graficznie). Ogólnie można stwierdzić, że wzrost wartości parametru θ powoduje wyraźne spłaszczenie przebiegu krzywej lepkości w zakresie przejściowym. Przez wprowadzenie

nowej stałej β model (11) można sprowadzić do prostszej postaci:

$$\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta - \eta_\infty} = \left[1 + \beta(\lambda\dot{\gamma})^\alpha + (\lambda\dot{\gamma})^{2\alpha} \right]^{\frac{|n-1|}{2\alpha}} \quad (12)$$

Nietrudno zauważyć, że w tym przypadku dla $n < 1$ i $\beta = 2$ zależność (12) także redukuje się do wyjściowego modelu Carreau-Yasudy (1).

Procedurę umożliwiającą otrzymanie elementarnych równań Carreau lub Carreau-Yasudy, jako przypadków szczególnych dla określonych wartości parametrów, łatwo uogólnić dla równań typu (5), zawierających wielomiany wyższych stopni. Przykładem może być równ. (13):

$$\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta - \eta_\infty} = \left[1 + \beta_1(\lambda\dot{\gamma})^\alpha + \beta_2(\lambda\dot{\gamma})^{2\alpha} + (\lambda\dot{\gamma})^{3\alpha} \right]^{\frac{|n-1|}{3\alpha}} \quad (13)$$

W tym przypadku również, przyjmując $\beta_1 = \beta_2 = 3$ otrzymuje się równanie Carreau-Yasudy.

Dalszej modyfikacji poddać można też równanie (4) dla $k = 2$, zapisując go w postaci:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left\{ \frac{\left[1 + (\lambda_1\dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_2\dot{\gamma})^{2\alpha} \right]^n}{\left[1 + (\lambda_1\dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_2\dot{\gamma})^{2\alpha} \right]} \right\}^{\frac{1}{2\alpha}} \quad (14)$$

Analiza zachowania funkcji (14) wskazuje na możliwość uzyskania równania o ciekawych właściwościach w wyniku działania odjęcia wartości „1” w liczniku i mianowniku ułamka po prawej stronie równania i wprowadzenia stałych czasowych uzależnionych w odpowiedni sposób od wykładnika potęgowego n :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left\{ \frac{\left[1 + (\lambda_1\dot{\gamma})^\alpha + n^{1/n}(\lambda_2\dot{\gamma})^{2\alpha} \right]^n - 1}{n \left[(\lambda_1\dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_2\dot{\gamma})^{2\alpha} \right]} \right\}^{\frac{1}{2\alpha}} \quad (15)$$

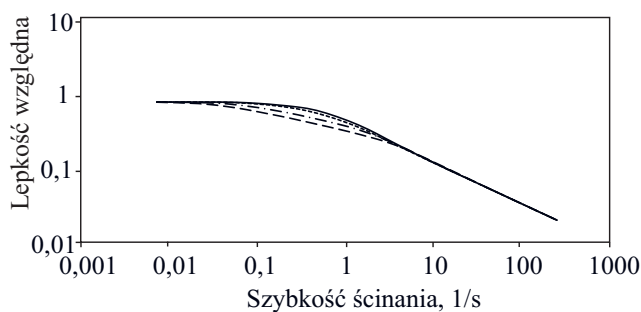
Nietrudno stwierdzić, że wyrażenie (15) przewiduje zachowanie newtonowskie dla $n = 1$ i pseudoplastyczne dla $n < 1$. Stała lepkości η_0 , tzn. zachowanie newtonowskie, występuje także dla małych szybkości ścinania. Przy założeniu $\eta_\infty = 0$, dla dużych szybkości ścinania, lepkość opisuje równanie potęgowe (2), przy czym $\lambda = \lambda_2$. Główny mankament tego równania związany z opisem zachowania dylatantnego dla $n > 1$ i $\eta_\infty > 0$ jest taki sam jak w przypadku równania (4). Równie łatwo można go usunąć wprowadzając następującą modyfikację wzoru (15):

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left\{ \frac{\left[1 + (\lambda_1\dot{\gamma})^\alpha + n^{1/n}(\lambda_2\dot{\gamma})^{2\alpha} \right]^n - 1}{n \left[(\lambda_1\dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_2\dot{\gamma})^{2\alpha} \right]} \right\}^{\frac{\text{sgn}(1-n)}{2\alpha}} \quad (16)$$

Wyrażenie (16) można też otrzymać wychodząc bezpośrednio z równania (5), stanowiącego, zmodyfikowany pod kątem opisu zachowania dylatantnego, odpowiednik równania (4).

Wzór (15) obowiązuje natomiast (także przy zachowaniu dylatantnym) w przypadku $\eta_\infty = 0$.

Na rys. 2 przedstawiono przebieg krzywych lepkości względnej η/η_0 opisanych równaniem (16), dla $\alpha = 2$, $\eta_\infty = 0$, $n = 0,5$, $\lambda_2 = 5$ s i różnych wartości λ_1 . Jak widać, wzrost wartości parametru λ_1 powoduje też wyraźne spłaszczenie przebiegu krzywej lepkości w zakresie przejściowym.



Rys. 2. Przebieg krzywych lepkości względnej η/η_0 : ——— równanie (16) dla $\lambda_1 = 0$ s, — — — — równanie (16) dla $\lambda_1 = 20$ s, - - - - - równanie (16) dla $\lambda_1 = 50$ s, - - - - - równanie (16) dla $\lambda_1 = 100$ s, $\alpha = 2$, $\eta_\infty = 0$, $n = 0,5$, $\lambda_2 = 5$ s

Fig. 2. Course of relative viscosity curves η/η_0 : ——— equation (16) for $\lambda_1 = 0$ s, — — — — equation (16) for $\lambda_1 = 20$ s, - - - - - equation (16) for $\lambda_1 = 50$ s, - - - - - equation (16) for $\lambda_1 = 100$ s, $\alpha = 2$, $\eta_\infty = 0$, $n = 0,5$, $\lambda_2 = 5$ s

Wzór (16) można także uogólnić przez zastosowanie wielomianów odpowiednio wysokiego stopnia. W ogólnym przypadku wzór ten ma następującą postać:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left\{ \frac{[1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_2 \dot{\gamma})^{2\alpha} + \dots + n^{1/n} (\lambda_k \dot{\gamma})^{k\alpha}]^n - 1}{n [(\lambda_1 \dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_2 \dot{\gamma})^{2\alpha} + \dots + (\lambda_k \dot{\gamma})^{k\alpha}]} \right\}^{\frac{\text{sgn}(1-n)}{k\alpha}} \quad (17)$$

Wszystkie omówione modele można zaadaptować do opisu krzywych lepkości jako funkcji naprężenia ścinającego. Ogólna procedura polega na zastąpieniu wyjściowego równania przez jego odwrotność, szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ przez naprężenie ścinające τ , stałych czasowych λ_i przez stałe skalujące naprężenie $1/\tau_i$ oraz stałej n przez jej odwrotność m . Zmodyfikowane w taki sposób przykładowo wyrażenia (5) i (17), są następujące:

$$\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta - \eta_\infty} = \left[1 + (\tau/\tau_1)^\alpha + (\tau/\tau_2)^{2\alpha} + \dots + (\tau/\tau_k)^{k\alpha} \right]^{\frac{m-1}{k\alpha}} \quad (18)$$

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left\{ \frac{m [(\tau/\tau_1)^\alpha + (\tau/\tau_2)^{2\alpha} + \dots + (\tau/\tau_k)^{k\alpha}]}{[1 + (\tau/\tau_1)^\alpha + (\tau/\tau_2)^{2\alpha} + \dots + m^{1/m} (\tau/\tau_k)^{k\alpha}]^m - 1} \right\}^{\frac{\text{sgn}(m-1)}{k\alpha}} \quad (19)$$

Przyjmując we wzorze (18), dla $m > 1$ wartości $k = 1$ i $\alpha = m-1$, jako przypadek szczególny, otrzymuje się znany model Ellisa [1] opisujący tylko zachowanie pseudoplastyczne. Dla $\eta_\infty = 0$ wartość bezwzględna w wykładniku potęgi we wzorze (18) nie występuje, funkcja $\text{sgn}(m-1)$ we wzorze (19) jest natomiast równa jedności.

Odrębnym zagadnieniem jest właściwe odwzorowanie kształtu krzywych lepkości cieczy złożonych reologicznie, tj. takich, w których następuje istotna zmiana struktury wewnętrznej w warunkach określonych szybkości ścinania. Ciecze takie, np. polimery ciekłokrystaliczne i elastomery termoplastyczne o strukturze blokowej, mają zwykle złożone krzywe płynięcia odznaczające się istnieniem pośredniego plateau (zakresu małych zmian lepkości) przedzielonego obszarami dużego spad-

ku lepkości [5]. Często można też spotkać układy, np. polimery z napełniaczami o nieregularnym kształcie i stężone zawiesiny drobnych cząstek mineralnych lub polimerów, np. pasty PVC, wykazujące przy małych szybkościach ścinania zachowanie pseudoplastyczne, przy dużych zaś zachowanie dylatantne [6]. Wcześniej już zauważono [7, 8], że krzywe lepkości tego typu można przedstawić stosując model złożony, stanowiący liniową kombinację dwóch modeli typu Carreau, który dla $\eta_\infty = 0$ ma postać:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1-a}{[1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^2]^{1-n_1}} + \frac{a}{[1 + (\lambda_2 \dot{\gamma})^2]^{1-n_2}} \quad (20)$$

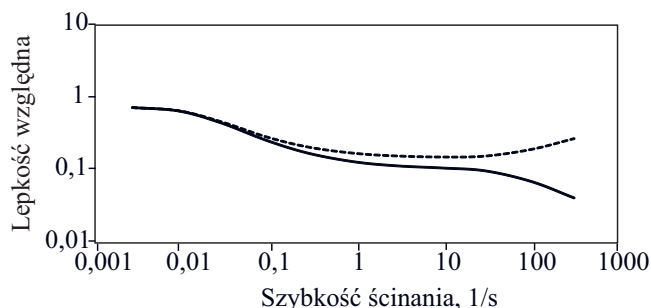
gdzie: η_0 , a , λ_1 , λ_2 , n_1 , n_2 – parametry tego uogólnionego modelu.

Trzeba wspomnieć, że przytoczone prace [7, 8] rozpatrywały jedynie przypadek zachowania pseudoplastycznego ze strefą plateau, pomijając zachowanie pseudoplastyczno-dylatantne.

Na rysunku 3 przedstawiono krzywe lepkości obu omówionych wyżej typów, które można opisać za pomocą uogólnionego równania (20).

Należy tu podkreślić, że równanie (20) powstało na podstawie 3-parametrowego modelu Carreau (dla $\eta_\infty = 0$), który dla $\eta_\infty > 0$, prawidłowo opisuje zachowanie dylatantne ($n > 1$), przewidując jednak nieograniczony wzrost lepkości ze wzrostem szybkości ścinania, w odróżnieniu od zmodyfikowanego jak w równaniu (5), dla $k = 1$ i $\alpha = 2$, modelu 4-parametrowego, przewidującego istnienie lepkości granicznej.

Wzór (20) można uogólnić w wyniku użycia innych omówionych modyfikacji modelu Carreau-Yasudy (lub Carreau). Zastosowanie jednej ze szczegółowych postaci równania (5), w kombinacji liniowej z innym właściwie dobranym równaniem, umożliwi istotne rozszerzenie



Rys. 3. Lepkość względna η/η_0 cieczy reologicznie złożonych według wzoru (21): — — — zachowanie pseudoplastyczno-dylatantne ($a = 0,15$; $\lambda_1 = 70$ s; $\lambda_2 = 0,02$ s; $n_1 = 0,2$; $n_2 = 1,4$), — zachowanie pseudoplastyczne ze strefą plateau ($a = 0,10$; $\lambda_1 = 70$ s; $\lambda_2 = 0,02$ s; $n_1 = 0,2$; $n_2 = 0,4$)

Fig. 3. Relative viscosity η/η_0 of rheologically complex liquids according to expression (21): — — — pseudoplastic – dilatant behaviour ($a = 0.15$; $\lambda_1 = 70$ s; $\lambda_2 = 0.02$ s; $n_1 = 0.2$; $n_2 = 1.4$), — pseudoplastic behaviour with plateau region ($a = 0.10$; $\lambda_1 = 70$ s; $\lambda_2 = 0.02$ s; $n_1 = 0.2$; $n_2 = 0.4$)

możliwości, w porównaniu z przedstawionymi na rys. 3, opisu krzywych lepkości cieczy reologicznie złożonych. Złożone modele typu (20) można też w identyczny sposób tworzyć opierając się na prostych modelach lepkości jako funkcjach naprężenia ścinającego, opisanych równaniami (18) i (19).

Wydaje się, że niemal wszystkie typy krzywych lepkości (także omówione wcześniej) można przedstawić stosując inne, uogólnienie równania Carreau-Yasudy (1) o postaci:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \prod_i \left[\frac{1 + (\lambda_{1ni} \dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_{2ni} \dot{\gamma})^{2\alpha} + \dots + (\lambda_{kni} \dot{\gamma})^{k\alpha}}{1 + (\lambda_{1di} \dot{\gamma})^\alpha + (\lambda_{2di} \dot{\gamma})^{2\alpha} + \dots + (\lambda_{kdi} \dot{\gamma})^{k\alpha}} \right]^{\frac{v_i}{k\alpha}} \quad (21)$$

Potencjalne możliwości opisu krzywych lepkości za pomocą „wielomodowego” równania (21) wymagają dokładniejszej analizy, ale już teraz można podać kilka ogólnych właściwości tego równania. Dla $v_i = 0$ wzór (21) przedstawia model cieczy newtonowskiej, dla $v_i > 0$ oraz $\lambda_{kdi} > \lambda_{kni}$ natomiast model cieczy pseudoplastycznej, dla $v_i > 0$ oraz $\lambda_{kdi} < \lambda_{kni}$; model cieczy dylatantnej — oba modele z dolną i górną granicą lepkości, gdzie górna granica jest równa:

$$\eta_\infty = \eta_0 \prod_i \left(\frac{\lambda_{kni}}{\lambda_{kdi}} \right)^{v_i} \quad (21a)$$

Możliwości opisu dowolnych krzywych lepkości tkwią w doborze liczby mód, stopnia wielomianów w liczniku i mianowniku mody (21) i doborze wartości stałych czasowych λ_{jni} oraz λ_{jdi} .

Należy wspomnieć, że model wielomodowy, oparty wyłącznie na trójparametrowym równaniu Carreau, był już wykorzystany przez Yasudę [9] do poprawy opisu krzywych lepkości polimerów pseudoplastycznych za pomocą równania Carreau, w zakresie przejściowym, tzn. uzyskania podobnych efektów jak dla modelu Carreau-Yasudy lub modeli omawianych wcześniej w tej pracy. Model wielomodowy złożony z kilku mód o strukturze równania Carreau, w zastosowaniu do tego celu jest jednak mało efektywny, gdyż wymaga wyznaczenia znacznie większej liczby parametrów niż, np. modele typu (1), (12) lub (16), stanowiące dla $\eta_\infty = 0$ tylko jedną modę w równaniu (21), zawierającą jednak wielomian wyższego stopnia niż w równaniu Carreau.

We wszystkich omawianych przypadkach można też uwzględnić istnienie granicy płynięcia τ_p w wyniku wprowadzenia w dowolnym równaniu lepkości dodatkowego składnika $\tau_p / \dot{\gamma}$. Jako przykład podać można model stanowiący równanie Carreau z granicą płynięcia:

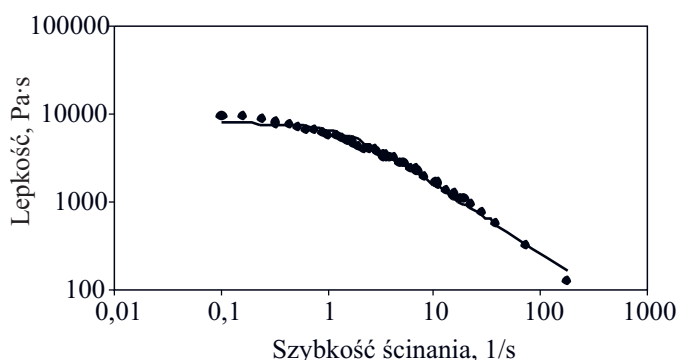
$$\eta = \frac{\tau_p}{\dot{\gamma}} + \frac{\eta_0}{\left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{1-n}{2}}} \quad (22)$$

Równanie (22) przewiduje nieograniczony wzrost lepkości ze spadkiem szybkości ścinania (przy małych szybkościach ścinania), typowy dla zachowania lepko-plastycznego, często wykazywany w przypadku stężonych zawiesin drobnych cząstek w cieczach (także w polimerach).

WERYFIKACJA DOŚWIADCZALNA MODELII

W celu oceny dokładności opisu krzywych lepkości rzeczywistych układów polimerowych przez proponowane modele, porównano krzywe lepkości kilku przykładowych układów wyznaczonych w różnych badaniach własnych z krzywymi opisanymi za pomocą modeli. Parametry modeli dobrano na podstawie krzywych doświadczalnych, wykorzystując typowe programy komputerowe oparte na metodach regresji nieliniowej.

Na rys. 4 przedstawiono krzywą lepkości mieszaniny PE-LD/PP o równym udziale składników, wyznaczone w 190 °C oraz krzywą przewidywaną 3-parametrowym równaniem Carreau, [równanie (1)] przy założeniu $\eta_\infty = 0$ i $\alpha = 2$. Mieszaninę PE-LD/PP wybrano ze względu na to,

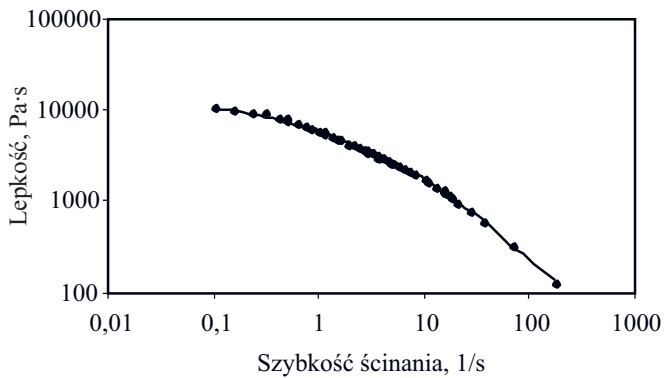


Rys. 4. Porównanie wyznaczonej doświadczalnie w 190 °C krzywej lepkości mieszaniny PE-LD/PP (1:1) (punkty) z krzywą opisywaną równaniem Carreau (1), dopasowaną metodą najmniejszych kwadratów $\alpha = 2$, $\eta_\infty = 0$, $\eta_0 = 8040$ Pa·s, $n = 0,23$, $\lambda = 0,81$ s

Fig. 4. Comparison of the viscosity curve of PE-LD/PP (1:1) blend experimentally determined at 190 °C (points) with the curve described by Carreau equation (1) fitted with the least squares method $\alpha = 2$, $\eta_\infty = 0$, $\eta_0 = 8040$ Pa·s, $n = 0,23$, $\lambda = 0.81$ s

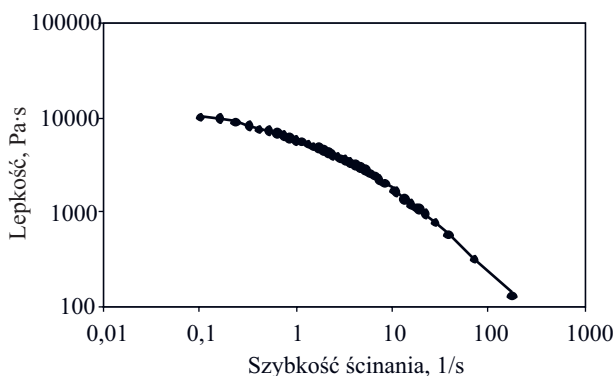
że jej krzywą lepkości charakteryzuje bardzo szeroka strefa przejściowa pomiędzy obszarem opisywanym równaniem newtonowskim (małe szybkości ścinania) i równaniem potęgowym (duże szybkości ścinania). Rysunek 4 jednoznacznie potwierdza wspomniany już fakt, że w takim przypadku równanie Carreau niezbyt dokładnie opisuje lepkość na krańcach przedziału szybkości ścinania, niedoszacowuje zwłaszcza lepkość newtonowską [1]. Była to, jak już wspomniano, jedna z przyczyn wprowadzenia modyfikacji Carreau-Yasudy (1).

Jak ilustruje rys. 5 użycie własnej modyfikacji, którą w tym przypadku stanowiło równanie (12), jako jednej z równoważnych, alternatywnych możliwości, zapewnia niemal idealny opis krzywej lepkości kompozycji PE-LD/PP (por. rys. 4) w całym zakresie szybkości ścinania. Należy zauważyć, że stała n w wykładniku potęgi



Rys. 5. Porównanie wyznaczonej doświadczalnie w 190 °C krzywej lepkości mieszaniny PE-LD/PP (1:1) (punkty) z krzywą opisywaną równaniem (12), dopasowaną metodą najmniejszych kwadratów $\alpha = 2$, $\eta_{\infty} = 0$, $\eta_0 = 10500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\nu = 0,02$, $\lambda = 0,46 \text{ s}$, $\beta = 43,5$

Fig. 5. Comparison of the viscosity curve of PE-LD/PP (1:1) blend experimentally determined at 190 °C (points) with the curve described by equation (12) fitted with the least squares method $\alpha = 2$, $\eta_{\infty} = 0$, $\eta_0 = 10500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n = 0.02$, $\lambda = 0.46 \text{ s}$, $\beta = 43.5$



Rys. 6. Porównanie wyznaczonej doświadczalnie w 190 °C krzywej lepkości mieszaniny PE-LD/PP (1:1) (punkty) z krzywą opisywaną równaniem (23), dopasowaną metodą najmniejszych kwadratów $\eta_0 = 10500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n = 0,02$, $\lambda = 0,92 \text{ s}$, $\beta = 43,5$

Fig. 6. Comparison of the viscosity curve of PE-LD/PP (1:1) blend experimentally determined at 190 °C (points) with the curve described by equation (23) fitted with the least squares method $\eta_0 = 10500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $n = 0.02$, $\lambda = 0.92 \text{ s}$, $\beta = 43.5$

jest w tym równaniu z reguły wyraźnie mniejsza niż w równaniu Carreau.

Z rys. 6 wynika, że zastosowanie „modyfikacji” równania Carreau w postaci modelu (16), dla $\eta_{\infty} = 0$ i $\alpha = 2$, zapewnia opis krzywej lepkości układu PE-LD/PP równie dokładny jak w przypadku użycia równania (12). Zapisując ten model w postaci:

$$\eta = \eta_0 \left\{ \frac{[1 + \beta(\lambda\dot{\gamma})^2 + n^{1/n}(\lambda\dot{\gamma})^n] - 1}{n[\beta(\lambda\dot{\gamma})^{\alpha} + (\lambda\dot{\gamma})^4]} \right\}^{\frac{1}{4}} \quad (23)$$

stwierdzono, że parametry równania, zapewniające najlepszy opis krzywej lepkości, są niemal identyczne jak w równaniu (12), z wyjątkiem stałej czasowej λ , która w

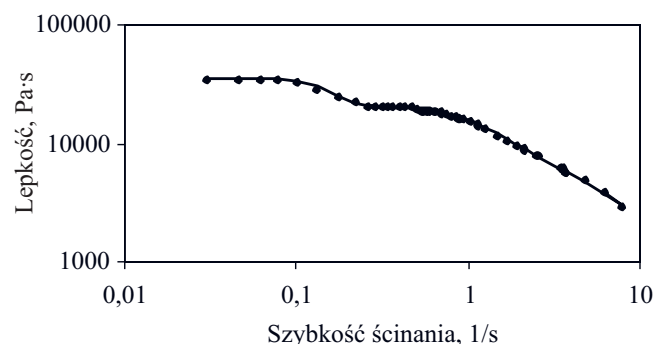
równaniu (23) jest dwa razy większa. Przy tym założeniu wykreślono krzywą (por. rys. 6). Wadą modelu (16) jest jednak bardziej złożona struktura niż modelu (12), który w szczególnym przypadku $\beta = 2$ redukuje się do modelu Carreau.

Dla zademonstrowania możliwości opisu bardziej złożonych krzywych lepkości za pomocą wielomodowego modelu (21), wykorzystano dane doświadczalne dotyczące kompozycji skrobi plastyfikowanej gliceryną (30 %) z niewielkim dodatkiem kwasu szczawowego (1 %). Jak wskazują pomiary układ ten jest pseudoplastyczny, jednak krzywa lepkości wykazuje plateau w zakresie pośrednich szybkości ścinania, co jak wspomniano jest dość często spotykane w systemach wykazujących zmiany struktury stopu podczas przepływu. Do opisu krzywej płynięcia użyto następującej specyficznej, 2-modowej, 6-parametrowej postaci równania (21):

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda_1\dot{\gamma})^4]^{\frac{\mu}{4}}} \left[\frac{1 + (\lambda_2\dot{\gamma})^6}{1 + (\lambda_3\dot{\gamma})^6} \right]^{\frac{\nu}{6}} \quad (24)$$

Na rys. 7 porównano dane doświadczalne z krzywą regresji wynikającą z równania (24). Nietrudno stwierdzić, że przy odpowiednim doborze parametrów krzywa teoretyczna bardzo dobrze opisuje wyniki doświadczeń.

Opierając się na doświadczeniach własnych, z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że modele dwumodowe będą w większości przypadków wystarczające nie tylko do opisu krzywych lepkości z plateau lecz także krzywych lepkości układów wykazujących zachowanie pseudoplastyczno-dylatantne oraz krzywych z niezerową górną lepkością newtonowską. W tym ostatnim przypadku mogą one stanowić alternatywę dla równania (5), w którym $\eta_{\infty} > 0$.



Rys. 7. Porównanie wyznaczonej doświadczalnie w temp. 130 °C krzywej lepkości układu skrobi/gliceryna/kwas szczawowy (punkty) z krzywą opisywaną równaniem (24), dopasowaną metodą najmniejszych kwadratów $\eta_0 = 34140 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\mu = 0,83$, $\nu = 3,00$, $\lambda_1 = 1,25 \text{ s}$, $\lambda_2 = 5,87 \text{ s}$, $\lambda_3 = 7,00 \text{ s}$

Fig. 7. Comparison of the viscosity curve of starch/glycerol/oxalic acid system experimentally determined at 130 °C (points) with the curve described by equation (24) fitted with the least squares method $\eta_0 = 34140 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\mu = 0.83$, $\nu = 3.00$, $\lambda_1 = 1.25 \text{ s}$, $\lambda_2 = 5.87 \text{ s}$, $\lambda_3 = 7.00 \text{ s}$

PODSUMOWANIE

Omówione metody modyfikacji i uogólnienia modelu Carreau-Yasudy, zwłaszcza w przypadku szczególnym $\alpha = 2$, odpowiadającym poprawnemu teoretycznie a równocześnie prostemu 3- lub 4-parametrowemu równaniu Carreau, pozwalają na uzyskanie różnych modeli wieloparametrowych, które nie budząc zastrzeżeń teoretycznych umożliwiają poprawne odwzorowanie przebiegu krzywych lepkości jako funkcji szybkości ścinania w zakresie przejściowym pomiędzy obszarem newtonowskim i potęgowym. Możliwe jest też sformułowanie poprawnych „modeli odwrotnych”, uzależniających lepkość od naprężenia ścinającego. Ponadto, poprzez liniową kombinację dwóch lub więcej modeli prostych oraz odpowiednią definicję górnej granicy lepkości (jeśli istnieje), można otrzymać modele złożone o większej liczbie parametrów, ilościowo opisujące krzywe lepkości cieczy reologicznie złożonych, charakteryzujących się różnym zachowaniem w różnych zakresach szybkości ścinania bądź naprężenia ścinającego, np. pseudoplastycznym z górną granicą lub bez górnej granicy lepkości. Pokazano też możliwość innego uogólnienia równania Carreau-Yasudy (Carreau) do postaci wielomodowej, opisującej potencjalnie wszystkie typy krzywych lepkości. Na wybranych przykładach pokazano efektywność i dokładność opisu wyznaczonych doświadczalnie krzywych lepkości przez proponowane nowe modele.

LITERATURA

1. Carreau P. J., DeKee D. C. R., Chhabra R. P.: „Rheology of Polymeric Systems”, Hanser, New York 1997.
2. Wilczyński K.: „Reologia w Przetwórstwie Tworzyw Sztucznych”, WNT, Warszawa 2001.
3. Kiliański T., Dziubiński M., Sęk J., Antosik K.: „Wykorzystanie Pomiarów Właściwości Reologicznych Płynów w Praktyce Inżynierskiej”, Wyd. EKMA, Warszawa 2009.
4. Dealy J. M., Larson R. G.: „Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow”, Hanser, Munich 2006.
5. Lyngae-Jorgensen J.: „Melt properties of block copolymers”, w „Processing, structure and properties of block copolymers” (red. Folkes M. J.), Elsevier, London 1985.
6. Ferguson J., Kębłowski Z.: „Reologia Stosowana Płynów”, Wyd. Marcus, Łódź 1995.
7. Sigillo I., Grizzuti N.: *J. Rheol.* 1994, **38**, 589.
8. Stastna J., Zenzotto L., Vacin O. J.: *J. Colloid Interface Sci.* 2003, **259**, 200.
9. Yasuda K.: *J. Textile Eng.* 2005, **52**, 171.

Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

Otrzymano 19 IX 2012 r.