

Nowe modele opisu krzywych lepkości ścinania ustalonych cieczy nienewtonowskich

Ryszard Steller¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.636

Streszczenie: Przedstawiono wybrane nowe modele oraz metody opisu krzywych lepkości w ustalonych przepływach ścinających cieczy nienewtonowskich. Omówiono modele wynikające z teorii objętości swobodnej, modele będące uogólnieniem równania Carreau oraz tzw. modele wielomodowe, umożliwiające opis lepkości układów reologicznie złożonych. Podano szereg praktycznych przykładów opisu krzywych lepkości różnorodnych kompozycji ciekłych za pomocą omawianych modeli.

Słowa kluczowe: krzywe lepkości ścinania, modele reologiczne, opis przepływu.

Novel models for description of steady shear flow curves of non-Newtonian liquids

Abstract: Selected novel models and methods of describing viscosity curves in steady shear flows of non-Newtonian liquids are presented. The models resulting from free volume theory, those being a generalization of the Carreau equation and so called multi-mode models, which make it possible to describe the viscosity of rheologically complex systems, are discussed. A few practical examples for describing the viscosity curves of various liquid compositions using these models are given.

Keywords: shear viscosity curves, rheological models, flow description.

Układy ciekłe stanowią bardzo liczną grupę materiałów, które ze względu na swoje właściwości reologiczne są szeroko wykorzystywane w wielu dziedzinach technologii i przemysłu. Opublikowano już ogromną liczbę artykułów i bardzo wiele szczegółowych monografii na temat właściwości reologicznych, wytwarzania i przetwarzania oraz zastosowania różnych materiałów ciekłych. Najlepszymi przykładami mogą tu być pozycje książkowe z ostatnich kilku lat: [1] (zawiesiny, emulsje, układy koloidalne, żele, zagęszczacze, itp.), [2] (produkty żywnościowe), [3] (płyny biologiczne i ustrojowe), [4] (modyfikatory właściwości reologicznych do różnorodnych zastosowań), [5] (złożone ciecze polimerowe i inne), [6] (materiały polimerowe i układy dyspersyjne). Większość układów ciekłych zalicza się do nienewtonowskich, których lepkość ścinania zależy od warunków przepływu (w tym niekiedy czasu). Układami newtonowskimi o stałej lepkości są zazwyczaj materiały małocząsteczkowe, w tym gazy, woda, typowe rozpuszczalniki i ciekłe metale. Materiały wielkocząsteczkowe lub układy złożone (zawiesiny, lateksy, pasty, emulsje, piany, itp.) są zazwyczaj nienewtonowskie. W ich charakterystyce szczególnie ważny jest odpowiedni opis krzywych lepkości ścinania ustalonego w funkcji naprężeń ścinających bądź

szybkości ścinania. W literaturze opisano dotychczas liczne modele empiryczne, semiempiryczne oraz teoretyczne, umożliwiające ilościowy opis lepkości ustalonych przepływów różnych układów ciekłych lub plastycznych, np. materiałów polimerowych, produktów spożywczych, zawiesin nieorganicznych i płynów fizjologicznych, jako funkcji naprężenia ścinającego bądź szybkości ścinania. Prawdopodobnie najbardziej obszerne zestawienie tego typu równań, obejmujące kilkadziesiąt pozycji (ponadto wiele specyficznych równań lepkości zawiesin), zawiera praca [7] poświęcona problemom reologii krwi. Skromniejszy zbiór takich równań przedstawia także literatura krajowa, np. [8, 9]. Zestawienia te formalnie odnoszą się do opisu lepkości cieczy lepkich (uogólnionych cieczy newtonowskich) lub lepkoplastycznych, nie uwzględniają jednak wielu specyficznych równań lepkości, wynikających z fenomenologicznych lub molekularnych teorii lepkoelastycznych cieczy polimerowych, np. [6, 10, 11].

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie i omówienie kilku nowych równań lepkości uogólnionych cieczy newtonowskich, które mogą być użyte do opisu krzywych lepkości ścinania, nie tylko układów polimerowych, lecz także innych cieczy nienewtonowskich.

ANALIZA TEORETYCZNA

W pracy omówiono wybrane nowe modele oparte na teorii objętości swobodnej [12] oraz stanowiące rozwinię-

¹⁾ Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Zakład Inżynierii i Technologii Polimerów, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław; e-mail: ryszard.steller@pwr.wroc.pl

cie kilku znanych już modeli cieczy lepkich, w szczególności równań Carreau bądź Carreau-Yasudy [11, 13].

Teoria objętości swobodnej zakłada, że tarcie wewnętrzne podczas przepływu, którego miarą jest lepkość, zależy od względnego udziału przestrzeni niewypełnionej przez materiał – tzw. objętości swobodnej V_{fr} , która wraz z objętością wypełnioną – tzw. objętością zajęta V_{oc} określa makroskopową objętość właściwą materiału V . Wyrazem matematycznym teorii objętości swobodnej jest równanie Doolittle'a, zapisane w następującej postaci ogólnej [12]:

$$\ln \eta_0 = K + \theta_0 \quad (1)$$

$$\theta_0 = B \frac{V_{oc}}{V_{fr}} = \frac{E_0}{R(t - T_c)} \approx \frac{E_0}{RT} \quad (2)$$

Parametrowi θ w równaniu (1) odpowiada w tym przypadku pierwszy człon równania (2), a K i B są stałymi (indeks „0” przy θ oraz E określa warunki odniesienia wykorzystywane dalej). Można założyć, że objętość zajęta V_{oc} , zależna od sił atomowych, w przeciwieństwie do objętości swobodnej V_{fr} zależnej od znacznie słabszych sił międzycząsteczkowych i efektów sterycznych, pozostaje praktycznie biorąc niezmienna. Objętość swobodna może jednak podlegać dużym zmianom wskutek działania różnych czynników zewnętrznych, takich jak: temperatura, ciśnienie lub naprężenia (siły) ścinające. Zakładając, że objętość swobodna zwiększa się liniowo z temperaturą, można pokazać, że równanie Doolittle'a jest równoważne równaniu Vogela–Fulchera–Tammana. Odpowiada mu wartość θ w równaniu (1), określona drugim członem równania (2), przy czym R jest stałą gazową, T – temperaturą, E – energią aktywacji lepkiego płynięcia a T_c – stałą materiałową. Przy założeniu, że ta ostatnia wartość jest równa zeru, otrzymuje się – jako przypadek szczególny – równanie Arrheniusa, tzn. θ określa trzeci człon w równaniu (2).

Istnienie przepływu wpływa na wzrost intensywności zderzeń cząstek, zależnej od wielkości naprężeń, co w konsekwencji powoduje zwiększenie objętości swobodnej. Ma ono jednak charakter relaksacyjny, tzn. objętość swobodna rośnie z szybkością proporcjonalną do intensywności naprężeń lecz, równocześnie, zmniejsza się z szybkością proporcjonalną do wielkości odchylenia od stanu równowagi. Stąd, w czasie przepływu ustalonego zmiana objętości swobodnej również osiąga pewien ustalony poziom. W wyniku takiego podejścia równaniu (1) można nadać następującą postać, przedstawiającą zmiany lepkości η jako funkcję naprężenia ścinającego τ [12]:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = -\theta_0 \frac{\alpha \tau^n}{1 + \alpha \tau^n} \quad (3)$$

W równaniu (3) indeks „0” odnosi się do stanu bez ścinania, tzn. w praktyce dolnego zakresu newtonowskiego, natomiast θ_0 można obliczyć z równania Arrheniusa. Parametr α związany jest z szybkością generowania i czasem relaksacji (zaniku) objętości swobodnej. Dla cieczy newtonowskich $\alpha = 0$, gdyż w układach złożonych z ma-

łych cząstek dodatkowa objętość swobodna zanika niemal od razu po ich zderzeniu. Teoretyczna wartość stałej n , przy bardzo małych szybkościach ścinania, wynosi 2, podczas gdy dla większych szybkości ścinania $n < 2$. Praktyka wskazuje jednak, że warunek $n < 2$ jest wystarczający do bardzo dobrego opisu krzywych lepkości w całym zakresie naprężeń bądź szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$). Tę ostatnią wielkość określa wzór, wyprowadzony z równania (3) i ogólnego równania krzywej płynięcia:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta_0} \exp\left(\theta_0 \frac{\alpha \tau^n}{1 + \alpha \tau^n}\right) \quad (4)$$

Należy wspomnieć, że postać równania (3) opiera się na założeniu, iż procesy relaksacji objętości swobodnej, a więc i zmiany lepkości (zwłaszcza układów polimerowych), są uwarunkowane poziomem naprężenia ścinającego, a nie szybkości ścinania [zastąpienie w równaniu (3) naprężenia przez szybkość ścinania drastycznie zmniejsza dokładność opisu]. Równanie (3) przewiduje istnienie nie tylko dolnej, lecz także górnej lepkości newtonowskiej:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \ln \eta = \ln \eta_\infty = \ln \eta_0 - \theta_0 \quad (5)$$

Po uwzględnieniu (1) otrzymuje się ważną zależność wiążącą stałą K w równaniu Arrheniusa lub Doolittle'a z górną lepkością newtonowską:

$$\ln \eta_\infty = K \quad (6)$$

Wiadomo, że stała K odnosząca się do polimerów jest zależna praktycznie biorąc tylko od ich ciężaru cząsteczkowego i struktury chemicznej łańcucha. Z kolei górna lepkość newtonowska przy ekstremalnie wysokich naprężeniach ścinających (szybkościach ścinania) musi odpowiadać stanowi niemal całkowitego rozkłębnienia i orientacji łańcuchów polimerowych w kierunku przepływu, gdyż tylko wtedy jej wartość nie zależy w istotnym stopniu od czynników takich jak temperatura lub stężenie rozpuszczalnika w przypadku roztworów [14]. Uzasadnia to słuszność równania (6). Nie wnikając w omówione podstawy teoretyczne, równanie (3) można formalnie potraktować jako zwykłe 4-parametrowe równanie korelacyjne i zapisać w postaci:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = -\frac{\delta \tau^n}{1 + \alpha \tau^n} \quad (7)$$

Łatwo stwierdzić, że dla $\delta = 0$ wzór (7) opisuje zachowanie newtonowskie, a dla $\delta > 0$, lub $\delta < 0$, odpowiednio, zachowanie pseudoplastyczne lub dylatantne, z górną lepkością newtonowską.

Równania (3) lub (7) są przykładami modelu 4-parametrowego, w którym $\eta_\infty \neq 0$. Ponieważ większość przepływów zachodzi przy mniejszych naprężeniach ścinających, równanie można znacznie uprościć, zaniebując członem $\alpha \tau^n$ w mianowniku wykładnika eksponenty. Otrzymuje się model 3-parametrowy, w którym $\eta_\infty = 0$. Jego przybliżenie w postaci modelu Ellisa [8, 9] można uzyskać w wyniku rozwinięcia funkcji wykładniczej w szereg potęgowy, z zachowaniem dwóch pierwszych wyrazów:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \exp(-\delta\tau^n) = \frac{1}{\exp(\delta\tau^n)} \approx \frac{1}{1 + \delta\tau^n} \quad (8)$$

Można pokazać, że jakościowo podobne rozwinięcie w szereg potęgowy równania (3) lub (7) po kilku przekształceniach algebraicznych prowadzi do modelu typu Ellisa z górną lepkością newtonowską o postaci:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + \phi\tau^n} \quad (9)$$

Parametry η_∞ oraz ϕ wyrażają się jako funkcje parametrów równania (3) lub (7). Szybkość ścinania dla modelu (8) można obliczyć na podstawie równania krzywej płynięcia:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta_0} \exp(\delta\tau^n) \quad (10)$$

Można zauważyć, że równania (3) i (4) oraz (8) i (10) stanowią parametryczną reprezentację (z parametrem τ) zależności $\eta = f(\dot{\gamma})$, tzn. modeli odwrotnych do modeli (3) oraz (8). Można je formalnie traktować jako nowe związki konstytutywne, zadane w postaci parametrycznej. Ponadto trzeba stwierdzić, że modele oparte na teorii objętości swobodnej dobrze tłumaczą zachowanie pseudoplastyczne związane ze wzrostem objętości swobodnej, lecz na ich podstawie trudno wyjaśnić zachowanie dylatantne, związane ze zmniejszeniem objętości swobodnej. Jak pokazano powyżej taki zabieg czysto formalnie jest jednak możliwy.

Inną grupę nowych modeli stanowią odpowiednie rozszerzenia znanego modelu Carreau [10], występującego w dwóch odmianach — jako model 3-parametrowy, odpowiadający $\eta_\infty = 0$, lub model 4-parametrowy, dla $\eta_\infty > 0$:

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

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

Trójparametrowe równanie (11) przewiduje dolną lepkość newtonowską oraz zachowanie newtonowskie dla $n = 1$, pseudoplastyczne dla $n < 1$, z lepkością malejącą do zera, i dylatantne dla $n > 1$, z lepkością rosnącą nieograniczenie. Czteroparametrowy model (12) przewiduje zachowanie newtonowskie dla $n = 1$ oraz pseudoplastyczne z dolną i górną granicą lepkości dla $n < 1$ oraz $\eta_\infty < \eta_0$. Traci natomiast sens w przypadku zachowania dylatantnego z dolną i górną lepkością newtonowską, gdyż, jak widać, dla $n > 1$ oraz $\eta_\infty < \eta_0$ są możliwe ujemne wartości lepkości. Wadę tę można łatwo usunąć w wyniku wprowadzenia wartości bezwzględnej w wykładniku potęgi wzoru (12) [13]:

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

Jak łatwo stwierdzić, dla $n < 1$ oraz $\eta_\infty < \eta_0$ (zachowanie pseudoplastyczne) równania (12) i (13) są identyczne, natomiast dla $n > 1$ oraz $\eta_\infty < \eta_0$ równanie (13) przewiduje, już prawidłowo, wzrost lepkości ze wzrostem szybkości ścinania do odpowiedniej wartości granicznej. Powyższą zmianę utrzymano też w dalszych modyfikacjach równania Carreau.

Równanie Carreau ma jeden istotny mankament, gdyż nie zawsze dokładnie opisuje przebieg krzywych lepkości w obszarze przejściowym między zakresem newtonowskim i potęgowym, a także niedoszacowuje wartości dolnej lepkości newtonowskiej, w szczególności wtedy, gdy zakres przejściowy jest szeroki. W celu zniwelowania tej wady Yasuda zaproponował wprowadzenie nowej stałej α w miejsce „dwójek” w równaniach (11) i (12), co prowadzi, odpowiednio, do 4- i 5-parametrowego modelu Carreau-Yasudy [10]. Taka modyfikacja, mimo że daje dobre rezultaty i jest szeroko stosowana, nie jest całkowicie poprawna teoretycznie, gdyż teorie fenomenologiczne i molekularne uzależniają lepkość od parzystych, a nie dowolnych potęg szybkości ścinania. Zależność od dowolnych potęg (jak np. w równaniu potęgowym) ma charakter asymptotyczny. Bardzo dobrym sposobem na usunięcie omówionych błędów teoretycznych jest zastąpienie dwumianów w podstawie potęg wyrażań (11) i (13) odpowiednimi wielomianami o parzystych potęgach, co prowadzi do wzorów [13]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[1 + (\lambda_1\dot{\gamma})^2 + (\lambda_2\dot{\gamma})^4 + \dots + (\lambda_k\dot{\gamma})^{2k} \right]^{\frac{n-1}{2k}} \quad (14)$$

$$\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + (\lambda_1\dot{\gamma})^2 + (\lambda_2\dot{\gamma})^4 + \dots + (\lambda_k\dot{\gamma})^{2k} \right]^{\frac{|n-1|}{2k}} \quad (15)$$

W zastosowaniach praktycznych przybliżenie $k = 2$ jest zwykle wystarczające dla większości przypadków. Redefiniując stałe czasowe λ_i , równaniom (14) i (15) można nadać postać [13]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[1 + \beta(\lambda\dot{\gamma})^2 + (\lambda\dot{\gamma})^4 \right]^{\frac{n-1}{4}} \quad (16)$$

$$\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + \beta(\lambda\dot{\gamma})^2 + (\lambda\dot{\gamma})^4 \right]^{\frac{|n-1|}{4}} \quad (17)$$

Nietrudno stwierdzić, że dla $\beta = 2$ równania (16) i (17) stanowią przypadki szczególne 4-parametrowego modelu Carreau (11) lub 5-parametrowego modelu Carreau (13). Modele (16) i (17) mają własności bardzo podobne do własności odpowiednich równań Carreau-Yasudy, lecz jak już wspomniano, są bardziej poprawne teoretycznie.

Po przekształceniu równań (16) i (17) otrzymuje się inną modyfikację modeli Carreau, o interesujących własnościach, którą zapisać można w postaci równania [18]:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left\{ \frac{\left[1 + \beta(\lambda\dot{\gamma})^2 + n^{1/n}(\lambda\dot{\gamma})^4 \right]^n - 1}{n \left[\beta(\lambda\dot{\gamma})^2 + (\lambda\dot{\gamma})^4 \right]} \right\}^{\frac{\text{sgn}(1-n)}{4}} \quad (18)$$

Wzór (18) obowiązuje dla przypadku $\eta_\infty > 0$. Dla $\eta_\infty = 0$ w wykładniku wzoru (18) zamiast $\text{sgn}(1-n)/4$ należy przyjąć $1/4$. Otrzymane w ten sposób 4-parameterowe równanie, dla $n = 1$ przedstawia zachowanie newtonowskie, dla $n < 1$ — zachowanie pseudoplastyczne a dla $n > 1$ — zachowanie dylatantne, oba z dolną lepkością newtonowską, natomiast 5-parametrowy model (18) dla $\eta_\infty < \eta_0$ i $n < 1$ przewiduje zachowanie pseudoplastyczne, a dla $\eta_\infty > \eta_0$ i $n > 1$ — zachowanie dylatantne, oba z dolną i górną lepkością newtonowską.

Interesującą alternatywę dla uogólnień równania Carreau, danych wzorami (14) i (15), może stanowić model o ogólnej postaci:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[\frac{1 + (\lambda_{1n}\dot{\gamma})^2 + (\lambda_{2n}\dot{\gamma})^4 + \dots + (\lambda_{kn}\dot{\gamma})^{2k}}{1 + (\lambda_{1d}\dot{\gamma})^2 + (\lambda_{2d}\dot{\gamma})^4 + \dots + (\lambda_{kd}\dot{\gamma})^{2k}} \right]^{\frac{\mu}{2k}} \quad (19)$$

Nietrudno dostrzec, że przyjmując $\lambda_{in} = 0$ oraz $\mu = 1 - n$ otrzymuje się równanie (14) dla $\eta_\infty = 0$. Przy $\lambda_{in} \neq 0$ równanie (19) stanowi właściwą alternatywę dla modelu (15), w którym $\eta_\infty > 0$. W tym przypadku górną lepkość newtonowską (która nie jest parametrem) wyraża wzór:

$$\eta_\infty = \eta_0 \left(\frac{\lambda_{kn}}{\lambda_{kd}} \right)^\mu \quad (20)$$

Dla $\mu > 0$, w zależności od tego czy $\lambda_{kn} < \lambda_{kd}$, $\lambda_{kn} > \lambda_{kd}$ czy $\lambda_{kn} = \lambda_{kd}$, wzór (19) przedstawia, odpowiednio, ciecz pseudoplastyczną, dylatantną lub newtonowską. Użyteczną alternatywą dla 4-parametrowego równania Carreau w postaci (13) jest 4-parametrowy wzór:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[\frac{1 + (\lambda_1\dot{\gamma})^2}{1 + (\lambda_2\dot{\gamma})^2} \right]^{\frac{\mu}{2}} \quad (21)$$

Należy wspomnieć, że funkcje lepkości podobnego typu (odpowiadające najczęściej $\mu = 2$) wynikają z kilku modeli fenomenologicznych cieczy lepkością, do których można zaliczyć np. różne modele typu Oldroyda lub Jeffreysa [10].

Omówione modyfikacje nie mogą służyć do opisu zachowania bardziej złożonego, które może się objawiać np. właściwościami pseudoplastycznymi przy mniejszych szybkościach ścinania i dylatantnymi przy większych szybkościach ścinania, wykazywanych np. przez liczne układy o charakterze zawieszin. Innym typem zachowania złożonego jest zachowanie pseudoplastyczne przedzielone newtonowską strefą *plateau*. Zachowanie takie występuje często w układach, w których podczas przepływu w określonym zakresie szybkości ścinania następuje zmiana struktury wewnętrznej cieczy, np. w żywicach fenolowych, kopolimerach blokowych lub polimerach ciekłokrystalicznych. Do opisu tego typu układów proponowano zastosowanie liniowych kombinacji prostych modeli Carreau [15]. Wydaje się jednak, że możliwości lepszego opisu lepkości takich układów, związane np. z ograniczeniem liczby parametrów w równaniach konstytutywnych, zapewnia użycie tzw. równań wielomodowych, stanowiących iloczyn dwóch lub kilku członów o podobnej strukturze. W tym przypadku przyjęto ogólną strukturę tych członów, która odpowiada równaniu (19):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \prod_i \left[\frac{1 + (\lambda_{1n}^i\dot{\gamma})^2 + (\lambda_{2n}^i\dot{\gamma})^4 + \dots + (\lambda_{kn}^i\dot{\gamma})^{2k_i}}{1 + (\lambda_{1d}^i\dot{\gamma})^2 + (\lambda_{2d}^i\dot{\gamma})^4 + \dots + (\lambda_{kd}^i\dot{\gamma})^{2k_i}} \right]^{\frac{\mu_i}{2k_i}} \quad (22)$$

Koncepcję użycia równań wielomodowych tego typu przedstawił już wcześniej Yasuda [16]. Za pomocą wzoru, w którym człony miały postać 3-parametrowego równania Carreau (11), próbował on usunąć wspomniane braki tego równania w opisie krzywych lepkości układów z szeroką strefą przejściową.

Na podstawie dotychczasowego doświadczenia można stwierdzić, że większość krzywych lepkości opisuje już dość dobrze dwumodowe równanie o strukturze zawierającej tylko najwyższe potęgi wielomianów w równaniu (22), tj.:

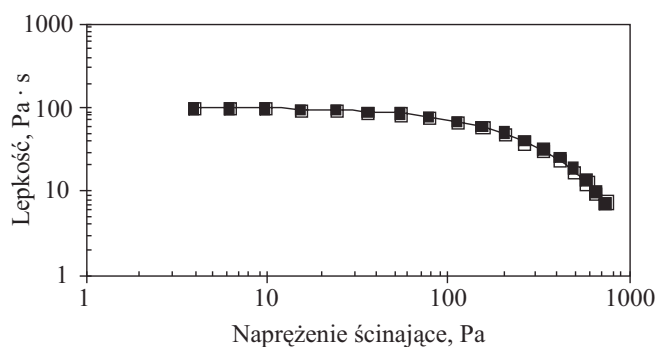
$$\eta = \eta_0 \left[\frac{1 + (\lambda_{1n}\dot{\gamma})^{k_1}}{1 + (\lambda_{1d}\dot{\gamma})^{k_1}} \right]^{\frac{\mu_1}{k_1}} \left[\frac{1 + (\lambda_{2n}\dot{\gamma})^{k_2}}{1 + (\lambda_{2d}\dot{\gamma})^{k_2}} \right]^{\frac{\mu_2}{k_2}} \quad (23)$$

Ponadto, wartości współczynników k_1 i k_2 są zwykle równe 2 lub 4 (przy bardzo silnych zmianach lepkości). Poniżej podano przykłady zastosowania równania (23) do opisu krzywych lepkości cieczy reologicznie złożonych.

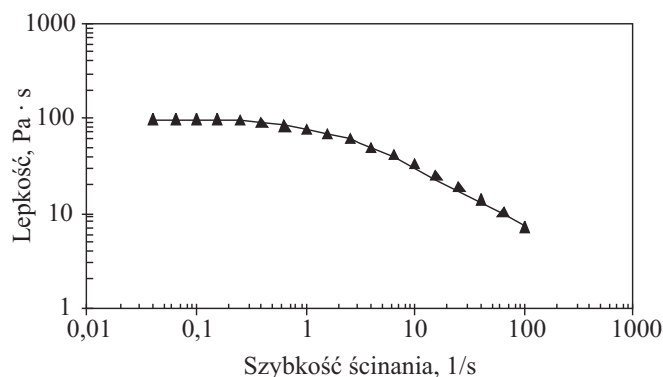
WERYFIKACJA DOŚWIADCZALNA MODELI

Weryfikację doświadczalną nowych modeli oparto na wynikach pomiarów krzywych lepkości różnych układów, uzyskanych zarówno w ramach badań własnych, jak i opisanych w literaturze. Oceny modeli wynikających z teorii objętości swobodnej dokonano na podstawie pomiarów lepkości w temp. 25 °C, 11,4-proc. roztworu poliizobutyleny (PIB) w 2,6,10,14-tetrametylopentadecanie (TMPD) [17]. Roztwór ten, o właściwościach pseudoplastycznych, stanowi wzorzec reologiczny (np. do cechowania przyrządów pomiarowych) zalecany przez National Institute of Standards and Technology (NIST) w USA.

Rysunek 1 przedstawia porównanie krzywej lepkości 11,4-proc. roztworu PIB w TMPD z przewidywaniami 4-parametrowego modelu (3), opartego na teorii objętości swobodnej, jako funkcji $\eta = f(\tau)$. Rysunek 2 przedstawia natomiast odwrotną (parametryczną) zależność $\eta = g(\dot{\gamma})$, opartą na wzorach (3) i (4). Podane wartości parametrów wyznaczono z danych doświadczalnych metodami regresji nieliniowej, zgodnie z metodyką przedstawioną



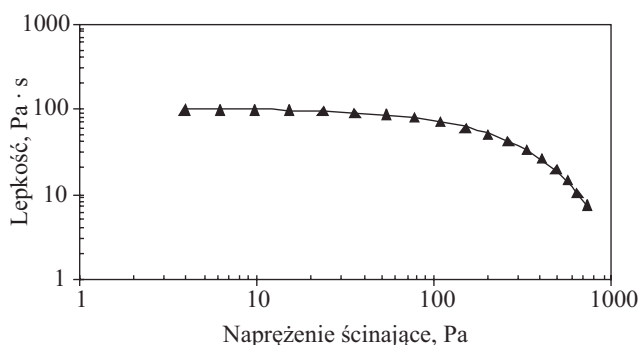
Rys. 1. Porównanie teoretycznej i doświadczalnej zależności lepkości 11,4-proc. roztworu PIB w TMPD, w 25 °C, od napężenia ścinającego: ■ — dane doświadczalne, — — przewidywanie równania (3), $\eta_0 = 98,75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\theta_0 = 13,723$, $\alpha = 1,198 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{1/n}$, $n = 1,149$
Fig. 1. Comparison of the theoretical and experimental dependence of viscosity of 11.4 wt % PIB solution in TMPD at 25 °C on the shear stress: ■ — experimental data, — — predictive equation (3), $\eta_0 = 98.75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\theta_0 = 13.723$, $\alpha = 1.198 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{1/n}$, $n = 1.149$



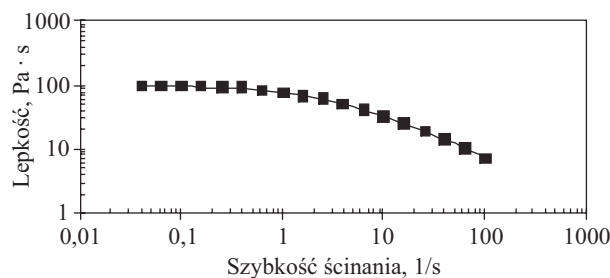
Rys. 2. Porównanie teoretycznej i doświadczalnej zależności lepkości 11,4-proc. roztworu PIB w TMPD, w 25 °C, od naprężenia ścinającego: ▲ — dane doświadczalne, — — przewidywanie równań (3) i (4), $\eta_0 = 98,75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\theta_0 = 13,723$, $\alpha = 1,198 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{1/n}$, $n = 1,149$
 Fig. 2. Comparison of the theoretical and experimental dependence of viscosity of 11.4 wt % PIB solution in TMPD at 25 °C on the shear stress: ▲ — experimental data, — — predictive equations (3) and (4), $\eta_0 = 98.75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\theta_0 = 13.723$, $\alpha = 1.198 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{1/n}$, $n = 1.149$

w pracy [10]. Można stwierdzić, że model 4-parametrowy bardzo dobrze opisuje dane pomiarowe w całym zakresie, co świadczy o poprawności jego założeń.

Dokładność opisu krzywych lepkości omawianego układu przez model przybliżony, dany równaniami (8) i (10), ilustrują rys. 3 i 4, będące jakościowymi odpowiednikami rys. 1 i 2. Widać, że 3-parametrowy model przybliżony opisuje wyniki pomiarów lepkości równie dobrze jak 4-parametrowy model dokładny. Wskazuje to, że naprężenia ścinające są znacznie mniejsze niż wartości charakterystyczne dla obszaru górnej lepkości newtonowskiej. Korzystną cechą zarówno modelu dokładnego, jak i przybliżonego jest bardzo dobre odwzorowanie krzywej lepkości w zakresie dolnej lepkości newtonows-



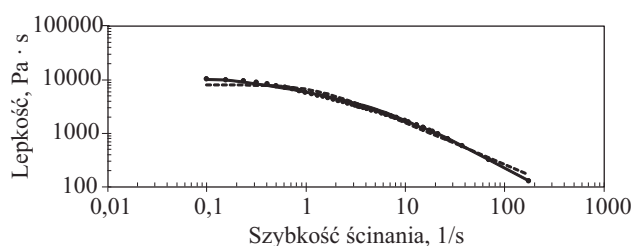
Rys. 3. Porównanie teoretycznej i doświadczalnej zależności lepkości 11,4-proc. roztworu PIB w TMPD, w 25 °C, od naprężenia ścinającego: ▲ — dane doświadczalne, — — przewidywanie równania (8), $\eta_0 = 98,75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\delta = 2,124 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{1/n}$, $n = 1,079$
 Fig. 3. Comparison of the theoretical and experimental dependence of viscosity of 11.4 wt % PIB solution in TMPD at 25 °C on the shear stress: ▲ — experimental data, — — predictive equation (8), $\eta_0 = 98.75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\delta = 2.124 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{1/n}$, $n = 1.079$



Rys. 4. Porównanie teoretycznej i doświadczalnej zależności lepkości 11,4-proc. roztworu PIB w TMPD, w 25 °C, od szybkości ścinania: ■ — dane doświadczalne, — — przewidywanie równań (8) i (10), $\eta_0 = 98,75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\delta = 2,124 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{1/n}$, $n = 1,079$
 Fig. 4. Comparison of the theoretical and experimental dependence of viscosity of 11.4 wt % PIB solution in TMPD at 25 °C on the shear rate: ■ — experimental data, — — predictive equations (8) and (10), $\eta_0 = 98.75 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\delta = 2.124 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{1/n}$, $n = 1.079$

kiej (małych naprężeń ścinających), mimo że rzeczywista wartość parametru $n \approx 1,1$ znacznie odbiega od teoretycznej wartości $n = 2$, charakterystycznej dla tego obszaru [10].

Jak już wspomniano jedną z istotnych cech równania Carreau (12), stanowiącą niekiedy jego wadę, jest dość wąska strefa przejścia między zakresem newtonowskim i potęgowym. W konsekwencji w układach mających szeroką strefę przejściową równanie to niedokładnie opisuje zmiany lepkości w tej strefie oraz niedoszacowuje wartości lepkości newtonowskiej. Wśród materiałów polimerowych najczęściej polimery rozgałęzione, polimery o szerokim rozkładzie ciężaru cząsteczkowego i niektóre mieszaniny polimerowe mają szeroką strefę przejściową (rozciągającą się nie na jedną lecz na kilka dekad szyb-

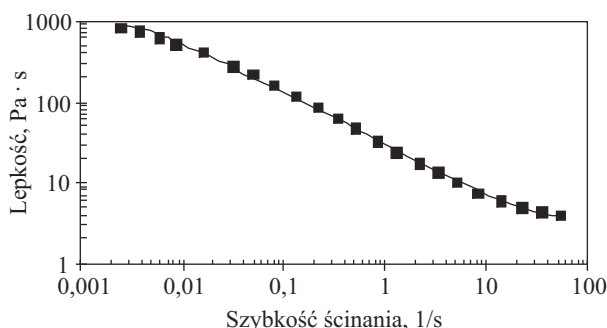


Rys. 5. Porównanie doświadczalnej lepkości w 190 °C mieszaniny PE-LD/PP (●) z krzywymi według równania Carreau oraz jego modyfikacji; - - - — równanie Carreau (12): $\eta_\infty = 0$, $\eta_0 = 8040 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $n = 0,23$, $\lambda = 0,81 \text{ s}$; — — równanie (17): $\eta_\infty = 0$, $\eta_0 = 10\,500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $n = 0,02$, $\lambda = 0,46 \text{ s}$, $\beta = 43,5$; — — równanie (18): $\eta_\infty = 0$, $\eta_0 = 10\,500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $n = 0,02$, $\lambda = 0,92 \text{ s}$, $\beta = 43,5$ [krzywe według równań (17) i (18) pokrywają się niemal całkowicie]

Fig. 5. Comparison of the experimental viscosity of PE-LD/PP blend at 190 °C (●) with the curves according to the Carreau equation and its modifications; - - - — Carreau equation (12): $\eta_\infty = 0$, $\eta_0 = 8040 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $n = 0.23$, $\lambda = 0.81 \text{ s}$; — — equation (17): $\eta_\infty = 0$, $\eta_0 = 10\,500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $n = 0.02$, $\lambda = 0.46 \text{ s}$, $\beta = 43.5$; — — equation (18): $\eta_\infty = 0$, $\eta_0 = 10\,500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $n = 0.02$, $\lambda = 0.92 \text{ s}$, $\beta = 43.5$ [curves according to the equations (17) and (18) overlap almost completely]

kości ścinania). W celu pokazania wspomnianych wad równania Carreau oraz korzystnych cech proponowanych równań (17) i (18), będących jego modyfikacją, na rys. 5 przedstawiono krzywą lepkości mieszaniny PE-LD/PP, wybranej na podstawie różnych badań własnych, specjalnie ze względu na dużą szerokość strefy przejściowej. Jak widać równanie Carreau wykazuje dość duże odstępstwa od rzeczywistego przebiegu krzywej lepkości, które mogą sięgać nawet 30 % (dla lepkości newtonowskiej wynoszą ok. 20 %, o czym świadczą stałe η_0 z rys. 5). Oba równania własne, doskonale i niemal identycznie (obie krzywe w praktyce pokrywają się), opisują rzeczywisty przebieg krzywej lepkości, a odstępstwa wynoszą najwyżej kilka procent. Co ciekawe, mimo różnej struktury równań (17) i (18) ich parametry są takie same, z wyjątkiem stałej czasowej, która dla równania (18) jest dwukrotnie większa. Pozornie małe różnice między wartościami lepkości odpowiadającymi różnym równaniom są wynikiem użycia na rys. 5 skal logarytmicznych.

W celu zobrazowania możliwości opisu doświadczalnych krzywych lepkości przez równanie (21), będące alternatywą dla 4-parametrowego równania Carreau (12), na rys. 6 przedstawiono za pomocą równania (21) opis krzywej lepkości 2-proc. roztworu poliizobutyleny w mieszaninie ciekłych węglowodorów nasyconych, o handlowej nazwie Primol [18].

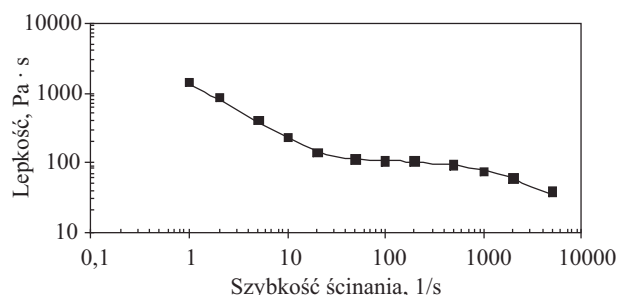


Rys. 6. Porównanie teoretycznej i doświadczalnej zależności lepkości 2-proc. roztworu PIB w Primolu, w 25 °C, od szybkości ścinania; ■ — dane doświadczalne, — — przewidywanie równania (21), $\eta_0 = 950 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\lambda_1 = 0,032 \text{ s}$, $\lambda_2 = 240 \text{ s}$, $\mu = 0,630$, ($\eta_\infty = 3,4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)

Fig. 6. Comparison of the theoretical and experimental dependence of viscosity of 2 wt % PIB solution in Primol at 25 °C on the shear rate; ■ — experimental data, — — predictive equation (21), $\eta_0 = 950 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\lambda_1 = 0.032 \text{ s}$, $\lambda_2 = 240 \text{ s}$, $\mu = 0.630$, ($\eta_\infty = 3.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)

Jak widać, dla podanych wartości stałych równanie (21) stanowi całkiem dobry model opisu krzywej lepkości wspomnianego układu. Możliwości ewentualnej poprawy tego opisu dają zwiększenie stopnia wielomianów w liczniku i mianowniku wzoru.

Rysunek 7 przedstawia krzywą lepkości polimeru ciekłokrystalicznego Vectra B950 — terpolimeru kwasu 2,6-hydroksynaftoesowego, kwasu hydroksybenzoeso-



Rys. 7. Krzywa lepkości polimeru ciekłokrystalicznego Vectra B950 w 310 °C: ■ — dane doświadczalne, — — przewidywanie równania (24), $\eta_0 = 3600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\lambda_1 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$, $\lambda_2 = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, $\lambda_3 = 3,0 \text{ s}$, $\mu_1 = 0,60$, $\mu_2 = 0,84$

Fig. 7. Viscosity curve of liquid crystal polymer Vectra B950 at 310 °C: ■ — experimental data, — — predictive equation (24), $\eta_0 = 3600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\lambda_1 = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$, $\lambda_2 = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, $\lambda_3 = 3.0 \text{ s}$, $\mu_1 = 0.60$, $\mu_2 = 0.84$

wego oraz aminofenolu w stosunku molowym 0,6:0,2:0,2 [19]. Tego typu krzywą ze strefą plateau (zakres newtonowski) można dobrze opisać za pomocą niepełnego równania dwumodowego o postaci:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left[1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^2\right]^{\frac{\mu_1}{2}} \left[1 + (\lambda_3 \dot{\gamma})^2\right]^{\frac{\mu_2}{2}}} \quad (24)$$

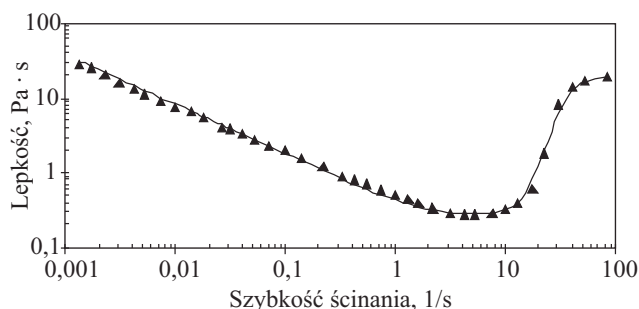
Wartości sześciu parametrów równania (24) podano w opisie rys. 7. Równanie (24) jest przypadkiem szczególnym ogólniejszego równania (23).

Najbardziej złożony przykład krzywej lepkości ilustruje zachowanie pseudoplastyczne przy małych szybkościach ścinania oraz zachowanie dylatantne z górną lepkością newtonowską przy dużych szybkościach ścinania, które jest obserwowane w stężonych wodnych zawiesinach skrobi kukurydzianej [20]. Krzywą lepkości tego typu jest w stanie dobrze opisać pełne, dwumodowe, 7-parametrowe równanie typu (22) o specyficznej postaci:

$$\eta = \eta_0 \left[\frac{1 + (\lambda_1 \dot{\gamma})^2}{1 + (\lambda_2 \dot{\gamma})^2} \right]^{\frac{\mu_1}{2}} \left[\frac{1 + (\lambda_3 \dot{\gamma})^4}{1 + (\lambda_4 \dot{\gamma})^4} \right]^{\frac{\mu_2}{4}} \quad (25)$$

Na rysunku 8 pokazano porównanie rzeczywistej krzywej lepkości omawianego układu z jej opisem teoretycznym za pomocą równania (25). Parametry tego równania podano w podpisie rys. 8. Widać, że stosunkowo proste równanie, zawierające relatywnie niewielką liczbę parametrów, jest w stanie całkiem dobrze opisać bardzo złożoną krzywą lepkości w pięciorderowym przedziale wielkości szybkości ścinania.

Zastosowanie równania wielomodowego wymaga odpowiedzi na pytanie, ile mód należy przyjąć w równaniu, aby — przynajmniej potencjalnie — opisać daną krzywą. Liczba mód musi być równa liczbie zakresów, w których dany układ wykazuje zachowanie nienewtonowskie, przy czym zakresy te są oddzielone zakresami zachowania w przybliżeniu newtonowskiego. Tak więc, na krzywej na rys. 7 można wyróżnić pierwszy zakres, w którym występuje zachowanie pseudoplastyczne z



Rys. 8. Krzywa lepkości 55-proc. zawiesiny skrobi kukurydzianej w wodzie w 25 °C: ▲ — dane doświadczalne, — — przewidywanie równania (25) $\eta_0 = 68 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\lambda_1 = 0,58 \text{ s}$, $\lambda_2 = 2600 \text{ s}$, $\lambda_3 = 0,05 \text{ s}$, $\lambda_4 = 0,035 \text{ s}$, $\mu_1 = 0,66$, $\mu_2 = 12$

Fig. 8. Viscosity curve of 55 % corn starch suspension in water at 25 °C; ▲ — experimental data, — — predictive equation (25), $\eta_0 = 68 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\lambda_1 = 0.58 \text{ s}$, $\lambda_2 = 2600 \text{ s}$, $\lambda_3 = 0.05 \text{ s}$, $\lambda_4 = 0.035 \text{ s}$, $\mu_1 = 0.66$, $\mu_2 = 12$

dolną i górną granicą lepkości (ta pierwsza nie jest widoczna) oraz drugi zakres — pseudoplastyczny, wyłącznie z dolną granicą lepkości. Jak widać, w modelu (24) występują obydwie mody opisujące te zakresy (w odwrotnej kolejności). Krzywa z rys. 8 ma dwa zakresy — jeden z zachowaniem pseudoplastycznym, drugi — z dylatantnym, przy czym oba mają dolną i górną granicę lepkości. Fakt ten uwzględnia odpowiadający jej dwumodowy wzór (25). Stopień wielomianu mody zależy głównie od szybkości zmian lepkości w danym zakresie. Lepkość zawiesiny skrobi na rys. 8 powyżej 10 s^{-1} rośnie bardzo szybko, dlatego temu zakresowi odpowiada moda z szybkością ścinania w potęgze 4 (a nie 2).

Omawiając modele wielomodowe, umożliwiające adekwatny opis krzywych lepkości układów złożonych reologicznie, należy zwrócić uwagę na możliwość użycia do tego celu równania (7) jako pojedynczej mody. Po uwzględnieniu logarytmicznej formy tego zapisu można zauważyć, że iloczyn większej liczby mód będzie miał następującą postać logarytmiczną:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = - \sum_i \frac{\delta_i \tau^{\mu_i}}{1 + \alpha_i \tau^{\mu_i}} \quad (26)$$

Nietrudno stwierdzić, że równanie wielomodowe (26) zachowuje pierwotną, wykładniczą strukturę pojedynczej mody. Zasady doboru liczby mód oraz liczby parametrów w modzie są tu podobne, jak w przypadku omawianych powyżej równań z modami potęgowymi.

Należy też wspomnieć, że wszystkie omówione modele, przedstawiające lepkość jako funkcję szybkości ścinania, mogą mieć odwrotną reprezentację przedstawiającą lepkość jako funkcję naprężenia ścinającego. Podobnie jak to pokazano — zarówno analitycznie, jak i graficznie — w przypadku modeli wynikających z teorii objętości swobodnej, reprezentacja ta ma zwykle charakter parametryczny. Zasady tworzenia takich odwrotnych modeli w skrócie można przedstawić następująco:

— w przypadku gdy wyjściowe równanie lepkości ma postać $\eta = f(\tau)$, równanie odwrotne $\eta = g(\dot{\gamma})$ ma następującą reprezentację parametryczną:

$$\eta = f(\tau) \quad (27)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{f(\tau)} \quad (28)$$

gdzie parametrem jest naprężenie ścinające τ .

— W przypadku, gdy wyjściowym równaniem lepkości jest $\eta = g(\dot{\gamma})$, parametryczna postać równania odwrotnego $\eta = f(\tau)$ jest następująca:

$$\eta = g(\dot{\gamma}) \quad (29)$$

$$\tau = g(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (30)$$

gdzie parametrem jest szybkość ścinania $\dot{\gamma}$.

W niektórych równaniach, np. w równaniu potęgowym, parametr można łatwo wyeliminować i uzyskać nieparametryczną postać analityczną zależności odwrotnej.

PODSUMOWANIE

Przedstawione modele opisu krzywych lepkości w ustalonych przepływach ścinających uogólnionych cieczy newtonowskich obejmują modele typu molekularnego, wykorzystujące teorię objętości swobodnej, oraz modele typu fenomenologicznego, które można traktować jako uogólnienia równania lepkości Carreau. Pierwsza grupa modeli opiera się głównie na interpretacji zjawisk obserwowanych w układach polimerowych, podczas gdy grupa druga wykorzystuje zasadę, że lepkość może być funkcją jedynie parzystych potęg szybkości ścinania (bądź naprężenia ścinającego). Wprowadzono również tzw. modele wielomodowe, stanowiące iloczyn kilku czynników (mód) o podobnej strukturze, które mogą służyć do opisu krzywych lepkości układów o złożonym zachowaniu, np. pseudoplastyczno-dylatantnym. Na podstawie różnorodnego materiału doświadczalnego wykazano, że proponowane modele mogą służyć do opisu nieraz bardzo złożonych krzywych lepkości. Omówiono także sposób tworzenia tzw. modeli odwrotnych, mających najczęściej postać parametryczną.

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

LITERATURA

- [1] "Product design and Engineering. Formulation of gels and pastes" (red. Broeckel U., Meier W., Wagner G.), Wiley-VCH, Weinheim 2013.
<http://dx.doi.org/10.1002/9783527654741>
- [2] Rao M.A.: "Rheology of fluid, semisolid, and solid foods. Principles and applications", Springer, New York 2014.
<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-9230-6>

- [3] Roselli R.J., Diller K.R.: "Biotransport: principles and applications", Springer, New York 2011.
<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-8119-6>
- [4] Braun D.B., Rosen M.R.: "Rheology modifiers handbook. Practical use and applications", William Andrew Publishing, New York 2013.
- [5] "Rheology of complex fluids", (red. Desphande A.P., Krishnan J.M., Kumar S.), Springer, New York 2010.
<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-6494-65>
- [6] Malkin A.Ya., Isayev A.I.: "Rheology. Concepts, methods and applications", Chemtec, Toronto 2011.
- [7] Yilmaz F., Gundogdu M.Y.: *Korea-Australia Rheology Journal* **2008**, 20, 197.
- [8] Wilczyński K.: „Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2001.
- [9] Kiliański T., Dziubiński M., Sęk J., Antosik K.: „Wykorzystanie pomiarów właściwości reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej”, Wyd. EKMA, Warszawa 2009.
- [10] Carreau P.J., DeKee D.C.R., Chhabra R.P.: "Rheology of Polymeric Systems", Hanser, New York 1997.
- [11] Dealy J.M., Larson R.G.: "Structure and rheology of molten polymers: From structure to flow", Hanser, Munich 2006.
<http://dx.doi.org/10.3139/9783446412811>
- [12] Steller R.: *Polimery* **2012**, 57, 562.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.562>
- [13] Steller R.: *Polimery* **2013**, 58, 913.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.913>
- [14] Schott H.: *Rheologica Acta* **1968**, 7, 179.
- [15] Stastna J., Zanzotto L., Vacin O.J.: *Journal of Colloid Interface Science* **2003**, 259, 200.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00197-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00197-2)
- [16] Yasuda K.: *Journal of Textile Engineering* **2005**, 52, 171.
<http://dx.doi.org/10.4188/jte.52.171>
- [17] Schultheisz C.R., Leigh S.D.: NIST Special Publication 260–143. Standard Reference Materials. <http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/upload/SP260-143.PDF>
- [18] Huppler J.D., Ashare E., Holmes L.A.: *Transactions of the Society of Rheology* **1967**, 11, 159.
- [19] Nguyen T.N., Geiger K., Walther T.H.: *Polymer Engineering and Science* **2000**, 40, 1643.
<http://dx.doi.org/10.1002/pen.11296>
- [20] Bishoff-White E.E., Chellamuthu M., Rothstein J.P.: *Rheologica Acta* **2010**, 49, 119.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00397-009-0415-3>

Otrzymano 3 X 2014 r.

RHL SERVICE
GENERALNY PRZEDSTAWICIEL FIRMY:

Thermo
SCIENTIFIC

NESLAB HAAKE PRISM

REOMETRY I WISKOZYMETRY
WYTŁACZARKI JEDNO- I DWUŚLIMAKOWE
MINIATUROWE WYTŁACZARKI
WTRYSKARKI LABORATORYJNE
KRIOSTATY (CHŁODZIARKI)
WANNY WODNE I OLEJOWE
WYTRZĄSARKI
PRZYRZĄD DO POMIARU LOTNOŚCI
AKCESORIA DODATKOWE

LITERATURA:
G. SCHRAMM „REOLOGIA. PODSTAWY I ZASTOSOWANIE”

ul. Budziszyska 74, 60-179 Poznań
tel: +48 61 8689138, fax: +48 61 8630122
sekretariat@rhl.pl
www.rhl.pl