

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЛОГАРИФМА ВЯЗКОСТИ ОТ ОБРАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ЖИДКОПОДОБНЫХ ТЕКУЧИХ СИСТЕМ

Дорош А.К., д.х.н., профессор,

Черкасский государственный технологический университет

Гуцол О.А.

Издательско-полиграфический институт Национального технического университета Украины «КПИ»

З позицій активаційної теорії плинності реальних рідин та рідноподібних текучих (у тому числі „тиксотропних“) систем запропоновано новий математичний метод та алгоритм комп'ютерного моделювання експериментальних залежностей логарифму їх кінематичної (або динамічної) в'язкості від оберненої абсолютної температури при сталому зовнішньому тиску з використанням математичних засобів програмного продукту Mathcad.

From the positions of flow activating theory of real liquids and (including «thixotropic») systems a new mathematical method and algorithm of computer modeling for experimental dependences of the logarithm of their cinematic (or dynamic) viscosity on a reverse absolute temperature at constant external pressure with the use of mathematical facilities of Mathcad program product is offered.

1. Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными и практическими задачами

В настоящее время назрела большая научно и практически значимая, но по существу нерешенная проблема количественного описания и моделирования современными методами компьютерной математики экспериментальных зависимостей вязкости жидкостей и жидкоподобных систем от их термодинамических параметров и параметров внешних воздействий с целью получения данных об их структуре и ее изменениях в процессе течения под воздействием постоянных или же циклически изменяющихся сдвиговых усилий.

Решение данной проблемы имеет не только большое научное, но и громадное практическое значение при анализе реологических свойств реальных жидкостей и жидкоподобных текучих (особенно тиксотропных, в частности, печатных лакокрасочных) систем, широко применяемых в полиграфических и других технологических производственных процессах. Выбор оптимальных условий их использования базируется на прецизионных результатах экспериментального измерения их реологических свойств (вязкости и полных кривых течения) в широком интервале их температур, действующих давлений и прилагаемых сдвиговых усилий, и требует установления алгоритма прогнозирования их величины в любом интервале температур, давлений и сдвиговых усилий в условиях реального технологического процесса.

2. Анализ последних источников исследований и публикаций, в которых положено начало решения данной проблемы и на которые опираются авторы, выделение ранее не-

решенных вопросов общей проблемы, которой посвящена данная публикация

Известно, что вязкость (внутреннее трение) есть свойство текучих веществ (жидкостей, газов, жидкоподобных систем) оказывать сопротивление перемещению их слоев относительно друг друга, – является важной физико-химической характеристикой веществ [1–6]. Она тесно связана со структурой вещества и отражает те физико-химические изменения структуры материала, которые происходят во время сдвиговых технологических процессов [3–6].

Основной закон вязкого течения был установлен И. Ньютоном (1687 г.):

$$F = -h \nabla u \Delta S, \quad (1)$$

где F – тангенциальная (касательная) сила, вызывающая сдвиг слоев жидкости (газа) относительно друг друга;

ΔS – площадь слоя, по которому происходит сдвиг;

$$\nabla u = \frac{u_2 - u_1}{z_2 - z_1} \text{ – градиент скорости в направ-}$$

лении, перпендикулярном направлению течения; h – коэффициент динамической вязкости. Величина, обратная динамической вязкости, $j = 1/h$ называется текучестью непрерывной среды при условии ламинарности её течения.

В условиях установившегося слоистого (ламинарного) течения при постоянной температуре вязкость газов и нормальных жидкостей (так называемых ньютоновских жидкостей) – постоянная величина, не зависящая от градиента скорости.

Молекулярно-кинетическая теория объясняет вязкость движением и взаимодействием их молекул. В газах расстояния между молекулами

существенно больше радиуса действия молекулярных сил, поэтому вязкость газов определяется главным образом молекулярными соударениями. Между движущимися относительно друг друга слоями газа происходит постоянный обмен молекулами, обусловленный их непрерывным хаотическим (тепловым) движением. Переход молекул из одного слоя в соседний, движущийся с иной скоростью, приводит к переносу от слоя к слою определённого количества движения (импульса силы). В результате медленные слои ускоряются, а более быстрые замедляются. При этом работа внешней силы F , уравнивающей вязкое сопротивление и поддерживающей постоянную скорость установившегося течения, переходит в теплоту.

Вязкость газа не зависит от его плотности, так как при сжатии газа общее количество молекул, переходящих из слоя в слой, увеличивается, но зато каждая молекула менее глубоко проникает в соседний слой и переносит меньший импульс (закон Максвелла). Вязкость идеальных газов согласно молекулярно-кинетической теории определяется соотношением

$$h = \frac{1}{3} mn\bar{u}l, \quad (2)$$

где m – масса молекулы;

n – число молекул в единице объёма;

\bar{u} – среднearифметическая скорость молекул и l – средняя длина свободного пробега молекул. Так как \bar{u} возрастает с повышением температуры T , то и вязкость газов увеличивается при нагревании (пропорционально \sqrt{T}). Для сильно разреженных газов понятие вязкости теряет смысл.

В жидкостях, где расстояния между молекулами много меньше, чем в газах, вязкость обусловлена в первую очередь действием сил межмолекулярного взаимодействия, ограничивающих подвижность молекул [3]. В жидкостях молекула может проникнуть в соседний слой лишь при образовании в нём вакансий, достаточных для перескакивания в них молекулы. На образование вакансий («дырок») расходуется энергия, называемая энергией активации. Существующие в настоящее время теории жидкостей основаны на том представлении, что энергия активации вязкого течения должна уменьшаться с ростом температуры и понижением давления, что является одной из основных причин резкого снижения вязкости жидкостей с повышением температуры и роста её при повышении давления. Опыт показывает, что при повышении давления до нескольких тысяч атмосфер вязкость жидкостей h увеличивается в десятки и сотни раз. Однако теория вязкости жидкостей, в связи с недостаточной разработанностью общей теории жидкого состояния вещества, пока не создана. Для описания экспериментальных результатов измерения

вязкости жидкостей применяют ряд эмпирических и полуэмпирических формул, достаточно хорошо отражающих зависимость вязкости отдельных классов жидкостей и растворов от температуры, давления и химического состава. Они представлены в работах [1–3].

Известно, что вязкость жидкостей зависит от их химической природы. Установлено [6], что в рядах сходных химических соединений (насыщенные углеводороды, спирты, органические кислоты и т.д.) вязкость изменяется закономерно – возрастает с возрастанием молекулярной массы их частиц. Две жидкости различной вязкости, которые химически не реагируют друг с другом при смешивании, обладают в смеси средним значением их вязкостей. Если же при смешивании образуется химическое соединение, то вязкость смеси может быть в десятки раз больше, чем вязкость исходных жидкостей, что ставит методы измерений вязкости жидкостей в число важнейших методов их физико-химического анализа.

Возникновение в структурированных жидкостях (дисперсных системах, растворах полимеров и т.п.) пространственных структур, образуемых взаимодействием их частиц или макромолекул, вызывает резкое повышение вязкости (явление «тиксотропии»). В случае течения структурированной жидкости работа внешней силы затрачивается не только на преодоление истинной (ньютоновской) вязкости, но и на разрушение их тиксотропной структуры [5–6].

Проведенный нами анализ температурных зависимостей вязкости различных жидкостей, считавшихся ранее ньютоновскими, показал, что ньютоновских жидкостей как таковых во всем температурном интервале их существования нет, и таковыми можно считать их условно лишь при определенных условиях или при принимаемых допущениях. Это дало нам основание утверждать, что вязкость (как и обратная к ней величина – текучесть), зависит от структурного состояния системы, а оно изменяется при различных механических, тепловых или другого рода внешних воздействиях.

Согласно активационной теории течения жидкостей, вязкость текучей системы описывается зависимостью

$$h = A(T) \times \exp\left(-\frac{G}{RT}\right) \quad (3),$$

где $A(T)$ – const, зависящая от температуры;

G – энергия активации вязкого течения;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К.

3. Основной целью представляемой нами работы была разработка компьютерного метода и алгоритма линеаризации легкоразличимых линейных участков экспериментальных зависимостей $\ln(h)$ от $1/T$ для реальных жидкостей и жидкоподобных текучих (тиксотропных) систем.

Описанный ниже метод позволяет экспериментальную зависимость $\ln(h) = f(1/T)$ текучей системы представить совокупностью экспериментально различных прямолинейных участков средствами компьютерной математики.

4. Изложение основного материала исследования с обоснованием полученных научных и практических результатов

На примере обработки справочных данных о вязкости водных растворов солей и других жидкостей нами оценивалась адекватность предложенной модели.

Каждая из прямых, полученных в процессе выбора явно линейных последовательных участков указанной зависимости, в алгебраическом виде будет представлять собой функцию вида

$$\ln h_i = tg a_i \frac{1}{T} + a_i \quad (4)$$

где a – const;

$tg a$ – угловой коэффициент i -ой прямой. Отсюда аналитическое выражение для определения температурной зависимости вязкости приобретает вид

$$h_i = \exp(tg a_i \frac{1}{T} + a_i) \quad \text{или} \quad h_i = \exp(a_i) \times \exp(\frac{tg a_i}{T}) \quad (5)$$

Сопоставив полученное выражение с формулой зависимости вязкости от температуры (3), находим, что

$$tg a_i = -\frac{G_i}{R} \quad (6)$$

и тогда абсолютное значение энергии активации в каждом i -ом температурном интервале линейной зависимости будет равно:

$$G_i = R \times tg a_i \quad (7)$$

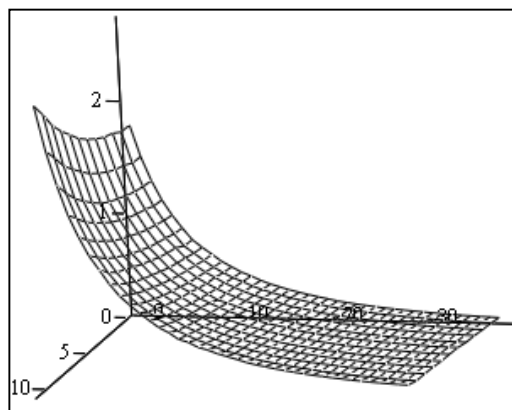
где $R = 8,31441$ Дж/Моль·К.

В основу алгоритма линеаризации заложен критерий того, что значения исследуемой функции не отклоняются от выбираемой прямой больше, чем это допускается ошибкой проведения эксперимента. Если измерения проводятся с известной погрешностью e , то для исследуемой логарифмической кривой эти отклонения допускаются в интервале от $\ln(1-e)$ до $\ln(1+e)$. Отклонение проверяемых значений от прямой на величину большую, чем допустимая, является критерием для начала выбора следующего прямолинейного участка.

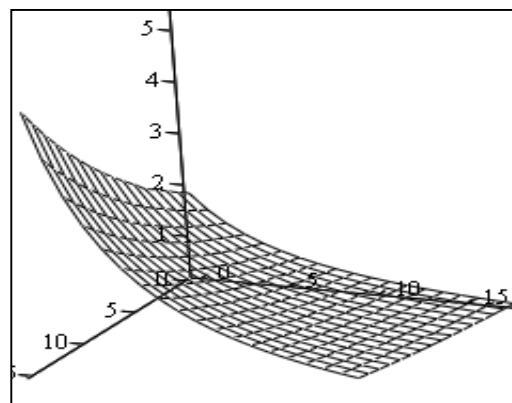
Вся вычислительная работа проводилась нами в системе MathCad. Для определения коэффициентов в уравнениях прямых и расчета коэффициента корреляции Пирсона использовались встроенные функции, и был запрограммирован алгоритм линеаризации с помощью встроенных средств системы. Результат работы соответ-

ствующей программы представляется матрицей M , в которой столбцов столько же, сколько выделено прямолинейных участков, и каждый столбец содержит следующую информацию: значения свободного члена и углового коэффициента прямой; начало и конец выделенного интервала (индексы элементов в массиве); рассчитанный для данного интервала коэффициент корреляции Пирсона.

Разработанный нами метод демонстрируется на примере обработки справочных данных для вязкости водных растворов электролитов. Согласно [1], погрешность измерений их динамической вязкости (10^{-3} Па·с) не превышает 1%. Для водных растворов NaCl (от 2 до 24 весовых процентов концентраций) в температурном интервале 0–190 °С, CoCl₂ (от 2 до 32 весовых процентов концентраций) в температурном интервале 0–90 °С, с шагом изменения температур $\Delta t = 5^\circ$, на рис. 1 представлены построенные поверхности значений кинематической вязкости (определяемой как h/r) в зависимости от температуры и концентрации.



М η k
а)



М η k
б)

Рис. 1. Поверхности зависимостей кинематической вязкости водных растворов солей а) NaCl; б) CoCl₂ от температуры (Т, К) и концентрации (вес. %).

Экспериментальные результаты взяты из работы [1, с. 90, 170–171, 29–30, 126–127]

На рис. 2 представлены графики зависимости значений натурального логарифма кинематической вязкости от обратной температуры ($1/T, K^{-1}$) для изоконцентрат 16 % водных растворов: а) NaCl и б) CoCl₂.

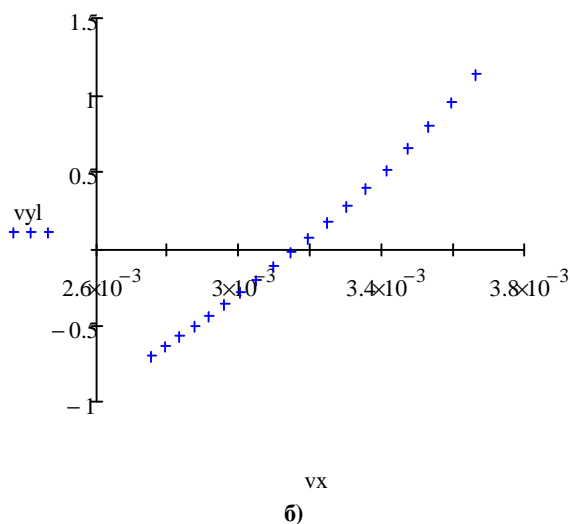
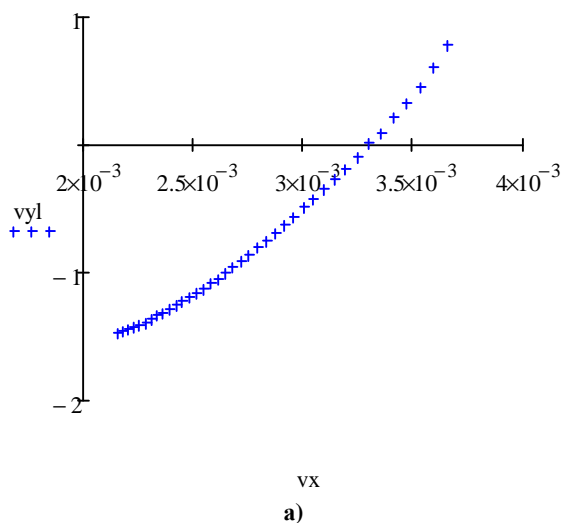


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма кинематической вязкости $\ln \eta$ от $1/T, K^{-1}$ для 16 %-го раствора а) NaCl; б) CoCl₂

На рис. 3 показан результат работы программы, реализующей созданный алгоритм линеаризации участков кривой $\ln(h) = f(1/T)$ для NaCl, а на рис. 4 – для CoCl₂. В матрице M содержатся характеристики каждого выделенного линейного участка (значения свободного члена и углового коэффициента прямой, номер первой и последней точки интервала в массиве аргумента, вычисленный коэффициент корреляции), и приведено графическое изображение найденных линейных функций.

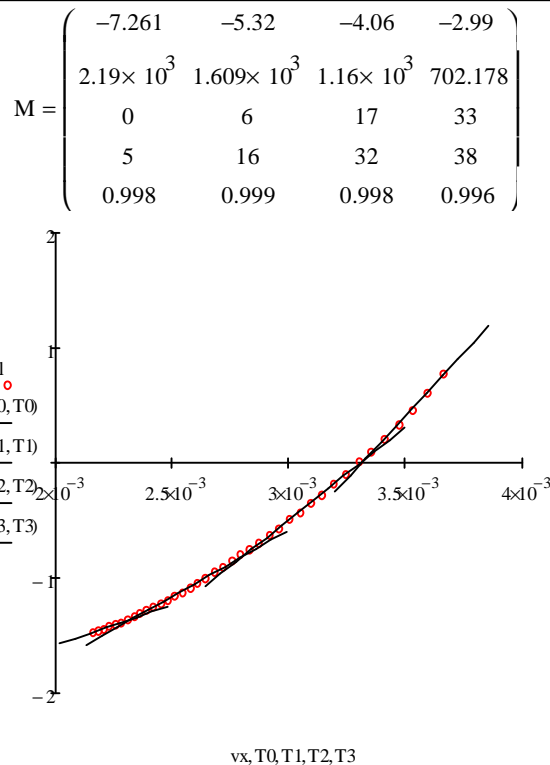


Рис. 3. Результат линеаризации участков зависимости логарифма кинематической вязкости $\ln \eta$ от $1/T, K^{-1}$ для 16 %-го водного раствора NaCl

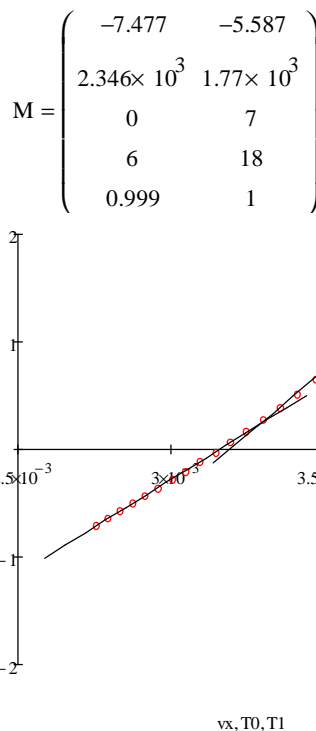


Рис. 4. Результат линеаризации участков зависимости логарифма кинематической вязкости $\ln \eta$ от $1/T, K^{-1}$ для 16 %-го водного раствора CoCl₂

Представление зависимости $\ln h = f(\frac{1}{T})$ совокупностью прямолинейных участков осуществляется в соответствии с алгоритмом, который учитывает ошибку измерения исходных экспе-

риментальных данных. Это позволяет рассчитать энергию активации по значению углового коэффициента выделенной прямой: $G_i = R \cdot \text{tg} a_i$, где R – универсальная газовая постоянная, $\text{tg} a_i$ – угловой коэффициент.

$$G_{wy} := M_{1,j} \cdot Rg$$

$$Rg := 8.31441$$

$$G = \begin{pmatrix} 1.821 \times 10^4 \\ 1.338 \times 10^4 \\ 9.649 \times 10^3 \\ 5.838 \times 10^3 \end{pmatrix} \text{ Дж/Моль} \cdot \text{К}$$

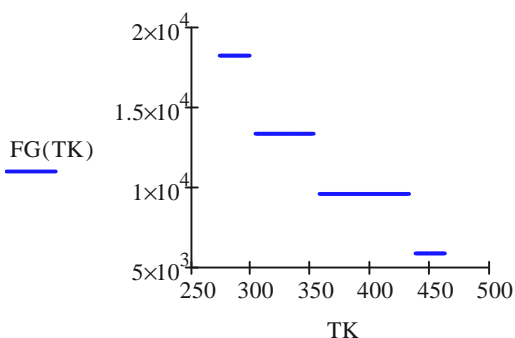


Рис. 5. Рассчитанные значения энергий активации вязкого течения на выделенных температурных интервалах линейности $\ln h = f(\frac{1}{T})$ и графическое отображение полученных величин энергии активации вязкого течения для 16 %-го водного раствора NaCl

$$G = \begin{pmatrix} 1.95 \times 10^4 \\ 1.471 \times 10^4 \end{pmatrix} \text{ Дж/Моль} \cdot \text{К}$$

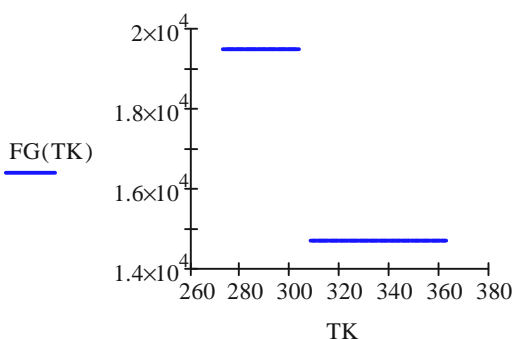


Рис. 6. Рассчитанные значения энергий активации вязкого течения на выделенных температурных интервалах линейности $\ln h = f(\frac{1}{T})$ и графическое отображение полученных величин энергии активации вязкого течения для 16 %-го водного раствора CoCl₂

Предложенный нами метод интерпретации зависимости $\ln h = f(\frac{1}{T})$ и полученные значения энергии активации ассоциированных жидкостей (вода, спирты, растворы электролитов и др.) по-

зволяет утверждать, что структура их будет изменяться, но будет оставаться относительно стабильной в каждом из экспериментально различных температурных интервалах линейности. Для исследуемого 16 %-го водного раствора NaCl первый тип структуры реализуется в интервале температур [273,15–298,15] К, второй – в интервале [303,15–353,15] К, третий – [358,15–433,15] К, четвертый – [438,15–463,15] К; для CoCl₂ диапазонами стабильности являются интервалы температур [273,15–303,15] К и [308,15–363,15] К. На данном этапе исследования можно утверждать, что перестройка структуры происходит в промежуточных температурных интервалах длиной 5°.

Таким образом, пространственно-усредненные структуры растворов изменяются «квазискачкообразно» при переходе от одного интервала линейности зависимости $\ln h = f(\frac{1}{T})$ к последующему, с другой энергией активации. При этом связь между серединами интервалов стабильности структуры (где значения энергий активации неизменны) носит линейный или слабонелинейный характер.

Проверка адекватности линеаризованной модели выполнялась с помощью критерия Фишера. Модель считается адекватной, если выполняется неравенство:

$$F = \frac{s_{ao}^2}{s_y^2} \leq F(0,05; f_{ao}; f_y), \quad (8)$$

где $s_{ao}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - y_i)^2}{n - k - 1}$;

\bar{y}_i – экспериментальное, а y_i – расчетное значение функции в точке i ; $F(0,05; f_{ao}; f_y)$ – критерий Фишера при 5 %-м уровне значимости; $f_{ao} = n - k - 1$ – число степеней свободы дисперсии адекватности; f_y – число степеней свободы дисперсии воспроизводимости.

Для созданной модели s_y^2 (дисперсия воспроизводимости, или ошибка опыта) может быть определена из величины максимально возможной погрешности получения экспериментальных данных e . Для логарифмической кривой такая относительная погрешность приводит к диапазону $[\ln(1-e); \ln(1+e)]$; «наихудший» вариант разности между параллельными опытами – разность между значениями в крайних точках: $\Delta = \ln(1+e) - \ln(1-e)$, или $\Delta = \ln \frac{1+e}{1-e}$. Дисперсию в каждой точке в этом случае (в предположении, что имеется по два значения для определения y_i) можно рассчитать по формуле $s_i^2 = \frac{\Delta^2}{2}$, а дисперсия воспроизводимости (ошибка опыта) определяется по формуле

$$s_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^n s_i^2}{n}, \tag{9}$$

где n – число независимых оценок дисперсии. В рассматриваемом нами случае дисперсии s_i^2 в каждой точке одинаковы, поэтому

$$s_y^2 = \frac{n \times \frac{\Delta^2}{2}}{n} = \frac{\Delta^2}{2} = \frac{\ln^2\left(\frac{1+e}{1-e}\right)}{2}. \text{ Расчеты для представленных выше исследуемых данных дают } s_y^2 = 8,002 \cdot 10^{-4}.$$

В нашей модели для 16 %-го водного раствора NaCl: количество точек $n = 39$, количество факторов $k = 1$. Отношение суммы квадратов разностей экспериментального и расчетного (определяемого линеаризованной моделью) значения к величине $n - k - 1$ дает значение $s_{ad}^2 = 2,997 \cdot 10^{-7}$.

На основании этого можно найти значение критерия Фишера:

$$F = \frac{s_{ad}^2}{s_y^2} = 3,745 \times 10^{-4} < F(0,05;37;39) = 1,7$$

Для 16 %-го водного раствора CoCl_2 – количество точек $n = 19$, количество факторов $k = 1$, $s_{ad}^2 = 7,404 \cdot 10^{-6}$.

$$F = \frac{s_{ad}^2}{s_y^2} = 9,252 \times 10^{-3} < F(0,05;17;19) = 2,18$$

Этими расчетами полностью подтверждается адекватность предлагаемой нами модели.

Результаты аналогичных исследований в отношении динамической вязкости чистых металлов Hg и Sn приведены на рис. 7 (экспериментальные данные взяты из работы [9]).

Адекватность подобной модели подтверждена нами и на других исследованных водных растворах электролитов, а также при анализе тиксотропных дисперсных систем (полиграфических красок для офсетной и флексографической печати и др.). Возможность определения величины энергии активации в исследованиях и разработках позволяет не только получить энергетические и структурные физические характеристики веществ (например, оценить размеры кинетических структурных элементов тиксотропных систем), но также разработать и предложить практические технологические рекомендации по их использованию в технологических системах и процессах производства печатной продукции.

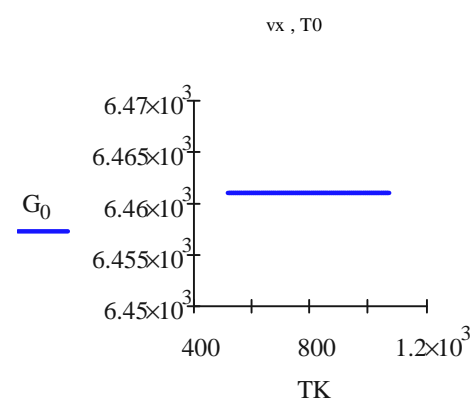
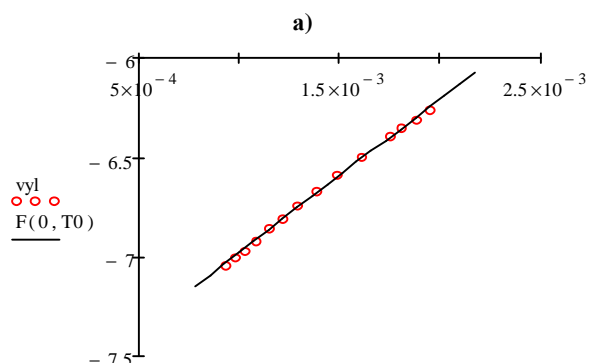
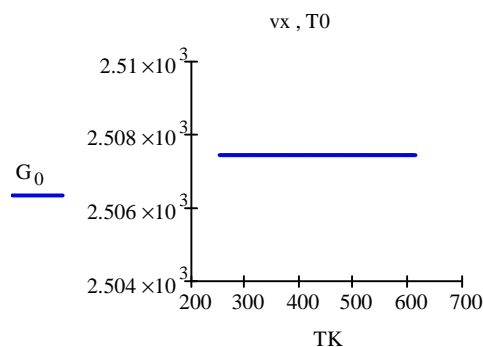
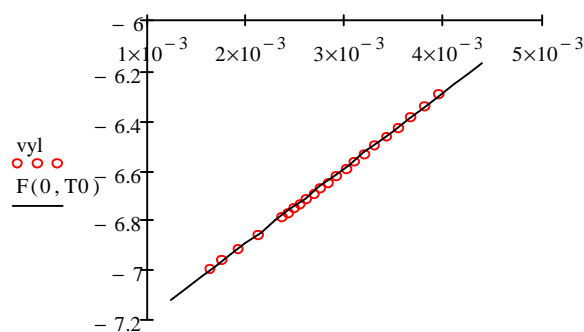


Рис. 7. Результат линеаризации зависимости логарифма динамической вязкости $\ln \eta$ от $1/T, \text{K}^{-1}$ и рассчитанные значения энергий активации для металлов: а) Hg; б) Sn

5. Основные итоги проведенного исследования и перспективы дальнейших поисков в данном направлении

5.1 Разработан новый объективный прецизионный метод компьютерной математической

обработки и моделирования логарифмических зависимостей вязкости от обратной температуры для реальных жидкостей и жидкоподобных текучих (тиксотропных) систем, позволяющий получать научно значимые и технологически важные характеристики исследуемых веществ в широком интервале их температур существования.

- 5.2 На основании анализа экспериментальных зависимостей логарифма вязкости от обратной температуры с использованием активационной теории течения показано, что во многих реальных жидкостях и жидкоподобных (тиксотропных) системах в достаточно протяженных температурных интервалах существуют области «квазиустойчивости» структуры с характерной (присущей им) энергией активации, «квазискачкообразно» изменяющейся (уменьшающейся) с переходом системы от одной области (более низких) температур к другой области устойчивости, реализующейся при более высоких температурах, после чего система переходит к состоянию с квазиклассическим (ньютоновским) механизмом течения с наименьшей энергией активации.
- 5.3 В результате проведенного исследования установлено, что лишь в расплавах некоторых металлов, ряде сжиженных газов, молекулярных жидкостях и других немногочисленных системах с квазисферическим усредненным (групповым) потенциалом межмолекулярного взаимодействия реализуется «квазиньютоновский» (моноэнергетический) механизм течения с присущей ему одной величиной энергии активации.
- 5.4 Разработанный нами метод моделирования зависимостей $\ln h = f\left(\frac{1}{T}\right)$ будет в дальнейшем использован для обработки собственных экспериментальных результатов определения таких зависимостей для широкого класса систематизированных рядов жидких мономолекулярных растворителей, растворов электролитов, расплавов металлов и солей, технологически важных для полиграфи-

ческой промышленности расходных материалов: красок, лаков, простых и сложных растворителей, увлажняющих и смывных растворов и других систем с целью определения параметров их микро- и макроструктуры и изменения их в зависимости от температуры, плотности (объёма), давления, действия постоянных, циклических (и других) сдвиговых усилий в реальных производственных системах и технологических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочник. – М.: «Химия», 1988. – С. 415.
2. Карапетян Ю.А., Эйчис И.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. – М.: «Химия», 1989. – С. 256.
3. Адаменко І.І., Булавін Л.А. Фізика рідин та рідинних систем. – К.: «АСМІ», 2006. – С. 659.
4. Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В. Реология тиксотропных систем. – К.: Наукова думка, 1972. – С. 115.
5. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: «Химия», 1980. – С. 118.
6. Михайлов Н.В., Ребиндер П.А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем // Коллоидный журнал. – 1955. – Т. XVII, №2. – С. 107–119.
7. Винарский М.С., Лурье М.В. Планирование эксперимента в технологических исследованиях. – К.: Изд-во «Техника», 1975. – С. 168.
8. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике. – М.: «Финансы и статистика», 1982. – С. 271.
9. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: «Атомиздат», 1976.

Дорош А.К., д.х.н., профессор, Черкаський державний технологічний університет.

Гуцол О.О., старший викладач кафедри «Репрографії» видавничо-поліграфічного інституту Національного технічного університету України «КПІ».