

*st. kpt. mgr inż. Joanna RAKOWSKA*

*Zakład-Laboratorium Badań Chemicznych i Pożarowych*

## **ZJAWISKA REOLOGICZNE**

### **W PIANOTWÓRCZYCH ŚRODKACH GAŚNICZYCH**

#### **Część I – Podstawy teoretyczne badań reologicznych**

W artykule przedstawiono:

- opis zjawisk reologicznych,
- modele matematyczne krzywej płynięcia.

In article there is description:

- phenomenon of rheology,
- mathematical models of flow curve.

### **Wstęp**

W życiu codziennym stale mamy do czynienia z reologią – przede wszystkim przy wykonywaniu prozaicznych czynności, z których często nie zdajemy sobie sprawy, czy nie zastanawiamy się nad nimi. Z powodu właściwości reologicznych np:

1. nie da się rozsmarować masła;
2. miód jest zbyt ciekły;
3. farba kapie z sufitu;
4. nawierzchnia jezdni jest zdeformowana na skrzyżowaniu;
5. ketchup nie wypływa z butelki pod wpływem siły grawitacji (niektóre butelki trzeba wstrząsać, inne ścisnąć) [1].

W stosowanych przez jednostki ratowniczo-gaśnicze PSP akcjach wykorzystywane są pianotwórcze środki gaśnicze, których lepkość ma także wpływ na efektywność działań. Obecnie jedynym kryterium jest lepkość mniejsza niż  $200 \text{ mm}^2/\text{s}$  w najniższej temperaturze stosowania. Kryterium to związane jest z możliwością wykorzystywania typowego sprzętu dozującego. W praktyce okazuje się, że nie bez znaczenia jest fakt czy środek oblepia gaszone obiekty i czy piana nie spływa zbyt szybko z powierzchni pionowych. Za takie zachowanie się produktu odpowiadają jego właściwości reologiczne.

W pianach otrzymanych z cieczy o dużej lepkości, proces wykraplania jest zahamowany i rozpad piany uwarunkowany jest głównie dyfuzją gazu.

Jedną z metod stabilizacji piany jest wprowadzenie do roztworu stabilizatorów w postaci rozpuszczalnych w wodzie polimerów np. karboksymetylocelulozy, poliakryloamidu, alkoholu poliwinylowego. Substancje te, zwiększając lepkość roztworu i błonek, powodują zmniejszenie szybkości wypływu roztworu z pian. Piany z roztworów alkilosiarczanów stabilizuje się alkoholami tłuszczowymi i niektórymi eterami, w obecności, których obniża się przepuszczalność błonek dla gazu oraz wzrasta lepkość warstwy powierzchniowej. Dzieje się tak tylko w bardzo wąskim zakresie stężeń tego typu stabilizatorów. Ponadto istotną rolę odgrywa długość łańcucha węglowodorowego stabilizatora. Dla laurylosiarczanu sodowego optymalne są alkohole  $C_{11}+C_{12}$  [2].

## **Reologia, pojęcia ogólne**

Reologia jest nauką o płynięciu i odkształceniu materiałów, przebiegającym w skończonym czasie (nazwa reologia pochodzi od greckich słów *rheo* – płynąć i *logos* – słowo, nauka). Reologia jest dziedziną interdyscyplinarną związaną z matematyką, fizyką, chemią fizyczną, inżynierią materiałową i biologią [3].

Reologia opisuje odkształcenia ciał pod wpływem naprężeń. Odkształceniom ulegać mogą ciała stałe, ciecze lub gazy.

Idealne ciała stałe odkształcają się w sposób sprężysty. W takim przypadku energia zużyta do wywołania odkształcenia zostaje całkowicie odzyskana po usunięciu naprężeń.

Idealne ośrodki płynne, takie jak ciecze i gazy, deformują się w sposób nieodwracalny – płyną. W ośrodku ciągłym energia zużyta na deformację zostaje rozproszona w formie ciepła i nie może być odzyskana po usunięciu naprężeń.

Ciała rzeczywiste, spotykane w przyrodzie, nie są ani idealnymi ciałami stałymi, ani idealnymi ośrodkami płynnymi.

Rzeczywiste ciała stałe mogą także odkształcać się nieodwracalnie pod wpływem dostatecznie dużych sił – zachodzi wtedy proces pełzania lub płynięcia.

*Pełzanie (płynięcie) to stały wzrost odkształceń pod wpływem długotrwałego działania naprężeń o stałej wartości.*

*Podczas przetwarzania płynu mogą wystąpić efekty pamięci. Istnieją dwa mechanizmy powstawania tych efektów.*

- Substancje mogą magazynować część energii mechanicznej i w wyniku tego następuje opóźnienie w ich odpowiedzi. Magazynowanie a następnie relaksacja energii mechanicznej występuje w przypadku płynów lepkosprężystych.*
- Energia mechaniczna jest całkowicie rozpraszana, a efekty pamięci wynikają z opóźnionego przystosowywania się struktury wewnętrznej do aktualnych warunków ścinania. Zjawisko jest charakterystyczne dla płynów lepkich i nazywana się tiksotropią lub antytiksotropią (reopeksją).*

Wśród cieczy mających praktyczne zastosowanie tylko nieliczne zachowują się w sposób zbliżony do cieczy idealnych. Biorąc pod uwagę właściwości reologiczne, przeważającą większość cieczy należy zaklasyfikować gdzieś pośrodku między cieczami a ciałami stałymi: są one w różnym stopniu zarówno sprężyste, jak i lepkie, dlatego mogą być nazwane lepkosprężystymi. Ciała stałe mogą być poddane zarówno naprężeniom rozciągającym, jak i ścinającym, podczas gdy ośrodki płynne mogą być poddawane jedynie naprężeniom ścinającym. [4,5]

Ta klasyfikacja reologicznego zachowania się materiałów, przeprowadzona na podstawie ich reakcji na przyłożone naprężenia, musi być w dalszym ciągu rozszerzona przez wprowadzenie

skali czasu dla procesów deformacyjnych zgodnie z zasadą, że „wszystko płynie, jeśli poczeka się dostatecznie długo, nawet góry...”

Dla każdego materiału można wyznaczyć charakterystyczny współczynnik  $\lambda$ , który jest nieskończenie duży dla idealnych, sprężystych ciał stałych i jest prawie równy 0 dla cieczy takich jak woda ( $\lambda_w = 10^{-12}$ ).

Z drugiej strony procesy deformacyjne opisywane są za pomocą czasu  $t$ . Duża wartość liczby Deborah ( $\lambda/t$ ) określa zachowanie zbliżone do zachowania ciała stałego, podczas gdy mała wartość liczby Deborah określa zachowanie zbliżone do cieczy.

Rozważmy dwa przykłady:

- a) Jeśli woda rozpylana jest z bardzo dużą prędkością, to jej krople uderzając o twardą ścianę ulegają spłaszczeniu. Następnie krople spływają i odzyskują niemal natychmiast swój kształt sferyczny. W tych niezwykle szybkich procesach deformacji (małe  $t$  i duża liczba Deborah) nawet woda, charakteryzująca się małą wartością  $\lambda$ , reaguje sprężystością.
- b) Słynne witraże katedry w Chartres we Francji „płyną” od sześciuset lat, czyli od czasu ich powstania. Szybki szklane, które w czasach średniowiecznych miały tę samą grubość u góry i na dole, dzisiaj na górze mają grubość kartki papieru, natomiast na dole ich grubość wzrosła ponad dwukrotnie. Bardzo długi czas  $t$  tego procesu płynięcia daje w wyniku małą liczbę Deborah. Tak, więc można stwierdzić, że szkło w postaci stałej, mimo dużej wartości  $\lambda$ , w temperaturze pokojowej należy do ośrodków płynnych – oczywiście, jeśli poczeka się dostatecznie długo.

Ważnym wnioskiem wynikającym ze stosowania liczby Deborah jest to, że substancje, takie jak: woda lub szkło, nie mogą być zakwalifikowane wprost jako ciecze albo ciała stałe, lecz w zależności od warunków zachowują się one jak ośrodek płynny lub ciało stałe.

Idealne ciała stałe poddane naprężeniom ścinającym ulegają odkształceniu:

$$\tau = G \cdot \frac{dL}{dy} = G \cdot tgy \approx G \cdot \gamma \quad (1)$$

gdzie:

$\tau$  - naprężenie ścinające = siła/powierzchnia [ $N/m^2 = Pa$ ],

$G$  - moduł Younga, który określa sprężystość ciała stałego [ $N/m^2$ ],

$\gamma = dL / y$  = odkształcenie (wielkość bezwymiarowa),

$y$  = wysokość ciała stałego [cm],

$\Delta L$  = deformacja ciała powstająca w wyniku naprężenia ścinającego [m].

Moduł Younga  $G$  występujący w tym równaniu jest czynnikiem określającym sprężystość danego ciała stałego wynikająca głównie z jego właściwości fizykochemicznych. Określa on odporność danego ciała stałego na odkształcenia.

Opór ciała płynnego wobec wszelkich nieodwracalnych zmian położenia jego elementów objętościowych nazywamy lepkością. Aby uzyskać ciągły przepływ ciała płynnego, należy w sposób ciągły dostarczać energię.

Ciała stałe i płyny reagują bardzo różnie, kiedy są deformowane w wyniku działania naprężeń, natomiast właściwości reologiczne cieczy i gazów są podobne. Gazy są po prostu płynami o dużo mniejszej lepkości. Np. wodór w stanie gazowym, w temperaturze 20°C ma lepkość równą setnej części lepkości wody. Warto zauważyć różnicą między cieczą i gazem jest to, że ich zależności lepkości od temperatury są przeciwne.

Przyrządy do mierzenia właściwości lepkością ciał stałych, półstałych i płynnych nazywane są reometrami.

Przyrządy, których zastosowanie ogranicza się do pomiarów zachowania lepkiego przepływu płynów, są nazywane lepkościomierzami.

W cieczach istnieją cztery modelowe przypadki przepływu wywołanego ścinaniem:

a) *Przepływ między dwiema równoległymi płaskimi płytkami*

Jedna płytka porusza się, a druga pozostaje nieruchoma. Wytwarza to laminarny przepływ warstw, który przypomina przemieszczanie poszczególnych kart w talii.

Podobne warunki powstają, kiedy górna płytka działa, jak łopatką używaną przy pokrywaniu płaskich powierzchni. Materiał pokrywający, zwykle farba lub klej, poddawany jest laminarnemu przepływowi w wąskiej szczelinie utworzonej między pokrywaną powierzchnią a łopatką.

b) *Przepływ w pierścieniowej szczelinie między dwoma koncentrycznymi cylindrami*

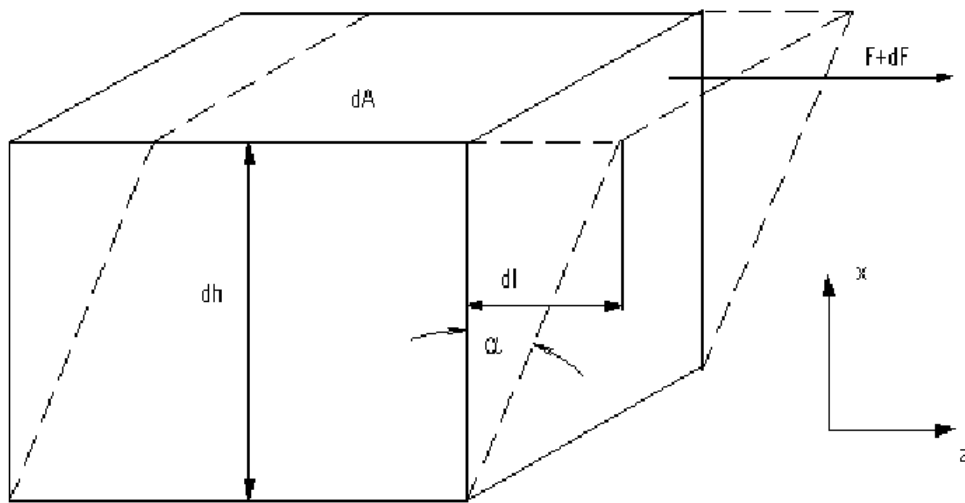
Zakłada się, że jeden z cylindrów jest nieruchomy, podczas gdy drugi może się obracać. Taki przepływ może być rozważany jako przemieszczenia koncentrycznych warstw umieszczonych jedna w drugiej. Tego typu przepływ występuje na przykład w łożyskach tulejkowych, w rotacyjnych reometrach z systemem cylindrycznych, współosiowych czujników.

c) *Przepływ przez rury, węże lub kapilary*

Różnica ciśnienia pomiędzy wlotem i wylotem sprawia, że rozkład prędkości przepływu cieczy przez kapilarę jest paraboliczny. Przypomina to teleskopowe przemieszczenia rurowatych warstw cieczy przesuwających się jedna w drugiej. Odmianą przepływu kapilarnego jest przepływ w kanałach o prostokątnych przekrojach, takich jak kapilary szczelinowe. Jeśli takie rozwiązania stosowane są w reometrii kapilarnej, to wówczas kanał powinien być szeroki w porównaniu z jego głębokością, aby zminimalizować wpływy pochodzące od ścian bocznych.

d) *Przepływ między dwiema płytkami równoległymi lub między układami czujników stożek-płytki reometrów rotacyjnych, gdy jeden jest nieruchomy, a drugi obraca się*

Rozważono poniżej elementarny przykład przepływu ścinającego, w którym występuje względne przemieszczanie się równoległych, nieskończenie cienkich płaszczyzn ciała sprężystego. Przepływ taki nosi nazwę prostego przepływu ścinającego.



Rys. 1. Geometria płynięcia [6].

Miarą odkształcenia jest w tym przypadku naprężenie styczne (ścinające)

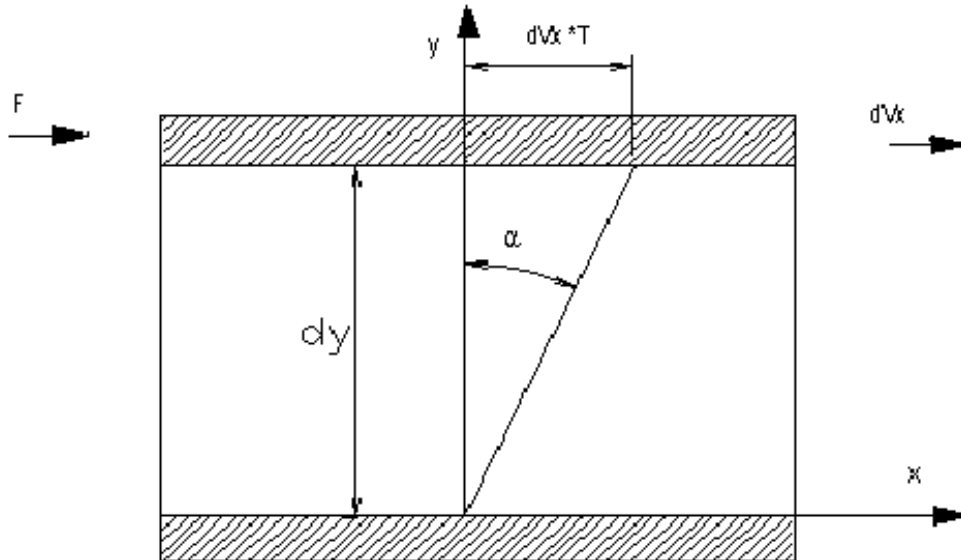
$$\tau = dF/dh \quad (2)$$

Odształcenie przy ścinaniu można przedstawić równaniem

$$\tau = dl/dh = \operatorname{tg}\alpha \quad (3)$$

gdzie  $\tau$  jest miarą ścinania.

Rozpatrując ścinanie proste w warunkach przepływu, rozważa się ciekłą warstwę płynu lepkiego umieszczoną między dwiema równoległymi płytami płaskimi o bardzo dużej powierzchni.



Rys. 2. Ścinanie proste w warunkach przepływu [4,5].

Dolna płyta jest nieruchoma, natomiast do górnej płyty przyłożona jest styczna siła  $F$ , która powoduje jej przesunięcie się ze stałą prędkością  $dV_x$  względem dolnej płyty. W warunkach ruchu ustalonego siła  $F$  jest równoważona przez siłę tarcia wewnętrznego płynu. Rozkład prędkości w płynie jest taki, jak przedstawiono na rysunku 2. Droga przebyta przez warstwę płynu, znajdująca się bezpośrednio pod górną płytą, w czasie  $T$ , wyniesie  $dV_x T$ .

Przez analogię z ciałami sprężystymi, tangens kąta  $\alpha$  traktuje się jako miarę odkształcenia płynu wywołanego przez naprężenie styczne  $\tau$ . Wielkość tę przedstawia się jako:

$$\operatorname{tg} \alpha = \gamma = \frac{dV_x \cdot T}{dy} \quad (4)$$

Stąd prędkość odkształcenia jest równa:

$$\frac{d\gamma}{dT} = \frac{dV_x}{dy} = \dot{\gamma} \quad (5)$$

i ma wymiar  $s^{-1}$ . Zależność ta jest gradientem poprzecznym prędkości, nazywanym często krócej prędkością ścinania. Z zależności (5) przy oznaczeniach podanych na rysunku 2 wynika, że:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dV_x}{dy} \quad (6)$$

$$dV_x = \gamma \cdot dy;$$

$$dV_y = dV_z = 0$$

Przepływ opisany tą zależnością określa się jako prosty przepływ ścinający [3-5].

Płynami newtonowskimi nazywa się tradycyjnie – w sensie definicji elementarnej – gazy, ciecze i ciała (tworzywa) plastyczne, dla których występuje w warunkach ścinania prostego warstewek płynu prosta proporcjonalność między naprężeniem stycznym i prędkością ścinania, wyrażona w równaniu Newtona

$$\tau = \eta \cdot \frac{dV_x}{dy} \quad \text{lub} \quad \tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (7)$$

gdzie  $\eta$  jest współczynnikiem proporcjonalności nazywanym współczynnikiem lepkości dynamicznej lub lepkością dynamiczną i ma wymiar [Pa·s].

### **Ciecze newtonowskie i nienewtonowskie**

Płyny niespełniające zależności (7) nazywane są płynami nienewtonowskimi. Płyny newtonowskie traktuje się jako szczególny, choć bardzo ważny, przypadek ogólniejszej grupy płynów nienewtonowskich.

Dla cieczy newtonowskich wartość lepkości dynamicznej  $\eta$  jest stała i całkowicie niezależna od prędkości ścinania (prędkość odkształcenia postaciowego). Ciecze nienewtonowskie nie spełniają prawa Newtona tzn. ich lepkość zmienia się z prędkością odkształcenia postaciowego (lub innymi warunkami płynięcia), oraz ich krzywe płynięcia nie są liniami prostymi. Wartość  $1/\eta$  będąca odwrotnością lepkości dynamicznej została określona w literaturze jako płynność cieczy [3,5].

Graficzne przedstawienie równania Newtona:  $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$  dla cieczy idealnej to linia prosta wychodząca z początku układu i nachylona pod kątem  $\alpha$  do osi odciętych. Każdy punkt na tej prostej określa parę wartości  $\tau$  i  $\dot{\gamma}$ . Dzieląc te wartości przez siebie (równanie:  $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ )

otrzymujemy wartość  $\eta$ . Wartość ta może być także zdefiniowana jako  $\tan \alpha$ .

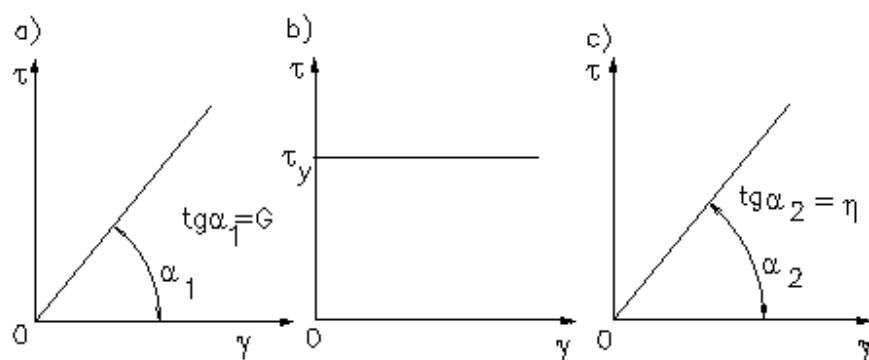


Ponieważ krzywa płynięcia dla cieczy idealnych jest linią prostą, stosunek wszystkich par  $\tau$  i  $\dot{\gamma}$  jest stały. Oznacza to, iż  $\eta$  nie zależy od szybkości ścinania. Wszystkie ciecze, dla których jest to prawdziwe, nazywamy cieczami newtonowskimi. Przykłady: woda, oleje mineralne, bitumy, melasy itd.

Wszystkie inne ciecze, których przepływ nie ma charakteru idealnego, nazywamy cieczami nienewtonowskimi. Jest ich znacznie więcej niż cieczy newtonowskich.

### Modele reologiczne

Podobnie jak w innych dyscyplinach naukowych również w reologii wprowadza się pojęcie ciał doskonałych, nieistniejących w rzeczywistości. Ciała doskonałe definiowane są za pomocą odpowiednich reologicznych równań stanu (zwanymi też równaniami reologicznymi). Reologiczne równanie stanu przedstawia zależność między naprężeniem, odkształceniem i czasem, natomiast parametry występujące w tym równaniu określają właściwości reologiczne danego ciała. W danych warunkach, właściwości reologiczne ciał rzeczywistych przybliżone są przez matematyczne modele reologiczne, będące odpowiednim łączeniem modeli trzech podstawowych reologicznych ciał doskonałych, które przedstawione są na rysunku 3.



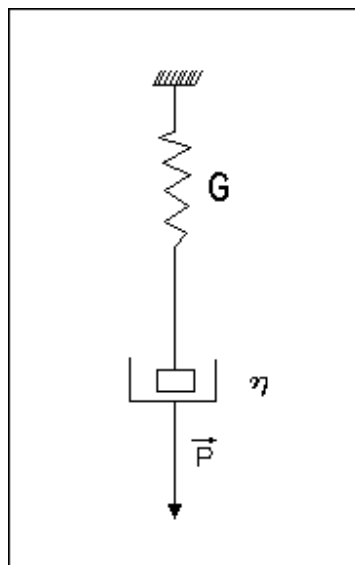
Rys. 3. Wykresy reologiczne: a) ciała sprężystego Hooke'a, b) ciała plastycznego St. Venanta, c) płynu lepkiego Newtona.

Znanych jest wiele modeli mechanicznych ciał o złożonych właściwościach reologicznych. Z punktu widzenia przetwórstwa, duże znaczenie mają modele Maxwella i Kelvina – Voigta. Są to układy tłumików i sprężyn połączonych ze sobą, przy czym sprężyny opisują cechy sprężyste, a tłumiki cechy lepkie. Sprężyna symbolizuje magazynowanie energii

odkształcenia, natomiast tłumienie rozpraszania energii. Układy te zawierają wiele parametrów, które można dobierać tak, aby możliwie dobrze opisywały i odtwarzały uzyskane z doświadczeń krzywe pełzania i relaksacji [7-10].

*Relaksacja jest to osłabienie naprężeń w miarę upływu czasu przy równoczesnym zachowaniu stałego odkształcenia.*

Najprostszym modelem jest model Maxwella przedstawiony na rys. 4, składa się on ze sprężyny o stałej sztywności połączonej szeregowo z tłumikiem hydraulicznym wypełnionym cieczą o stałej lepkości. Model Maxwella jest szeregowym połączeniem modelu Hooke'a – sprężyna (ang. Hookean solid) i Newtona – tłumik hydrauliczny (ang. Newtonian liquid). Jeśli jeden koniec modelu zostanie zamocowany, a do drugiego zostanie przyłożona siła  $P$ , powstanie odkształcenie, początkowo natychmiastowe, wywołane działaniem sprężyny, a następnie odkształcenie zależna od czasu, związane z przesuwaniem się tłoczka w cylindrze [9-12].



Rys. 4. Model ciała Maxwella.

Odształcenie całkowite  $d\gamma/dt$  jest sumą odkształcenia sprężyny i odkształcenia tłumika.

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_1}{dt} + \frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (8)$$

Funkcja relaksacji dla ciała Maxwella (rys. 4.1):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \quad (9)$$

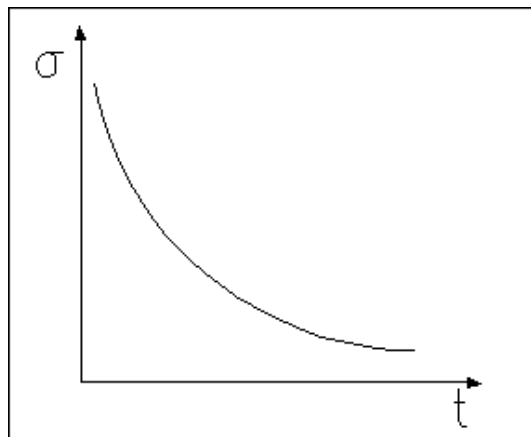
gdzie: G moduł sztywności;

t czas odkształcenia;

$\tau_R$  czas relaksacji;

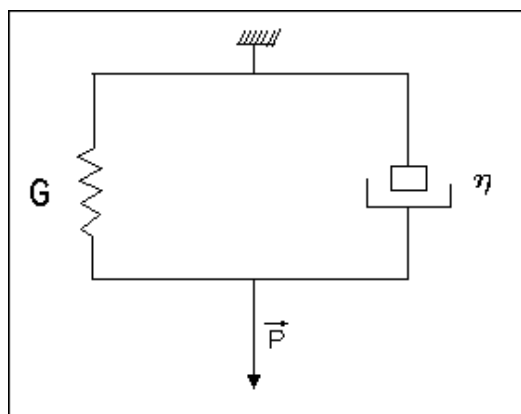
$\sigma$  naprężenie;

$\gamma$  odkształcenie;



Rys. 4.1. Funkcja relaksacji dla ciała Maxwella.

Innym prostym modelem reologicznym jest model Kelvina – Voigta, który niekiedy przypisywany jest Mayerowi. Model przedstawiony jest na rys. 5. Składa się on ze sprężyny, obrazującej sprężystość, i tłumika hydraulicznego, obrazującego lepkość, połączonych ze sobą równolegle.



Rys. 5. Model ciała Kelvina – Voigta.

W połączeniu równoległym wydłużenie  $\gamma$  sprężyny i tłumika są sobie równe, natomiast naprężenie  $\sigma$  rozdziela się na dwie części  $\sigma_s$  (w sprężynie) i  $\sigma_t$  (w tłumiku)

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_t \quad (10)$$

$$\sigma = \eta \cdot \gamma_2 + G \cdot \gamma_1 \quad (11)$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = \eta \cdot \frac{d\gamma_2}{dt} + G \cdot \frac{d\gamma_1}{dt} \quad (12)$$

Jest to fizyczne równanie stanu ciała Kelvina – Voigta. Równanie to oznacza, że przy natychmiastowym przyłożeniu siły odkształcenie modelu będzie równe zero, ponieważ tłumik nie daje rozciągnięcia sprężyny i powstania odkształcenia. Z upływem czasu nastąpi jednak przesunięcie tłoczniaka w tłumiku, związane z lepkością cieczy, a razem z nią może rozciągać się sprężyna. W ten sposób stopniowo odkształcenie będzie narastać. Model Kelvina – Voigta opisuje, więc pełzanie (płynięcie mechaniczne) materiału.

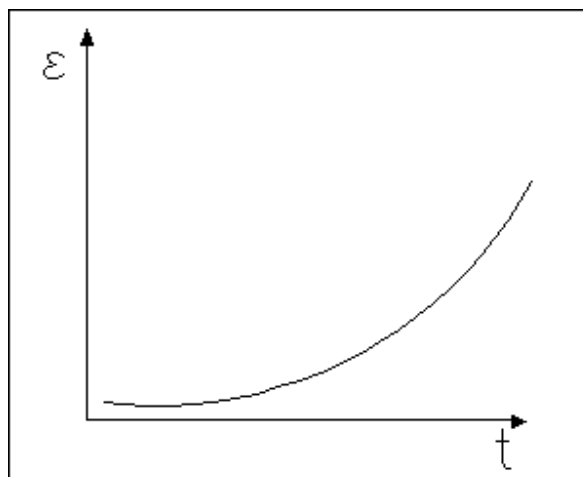
Retardacja to zjawisko stopniowego powrotu do stanu pierwotnego po odjęciu naprężeń.

Jeżeli pełzanie zachodzi przy stałej wielkości naprężeń to:

Funkcja opisująca retardację (czas opóźnienia) (rys. 5.1):

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \cdot \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_J}\right) \right) \quad (13)$$

gdzie:  $\tau_J = \frac{\eta}{E}$



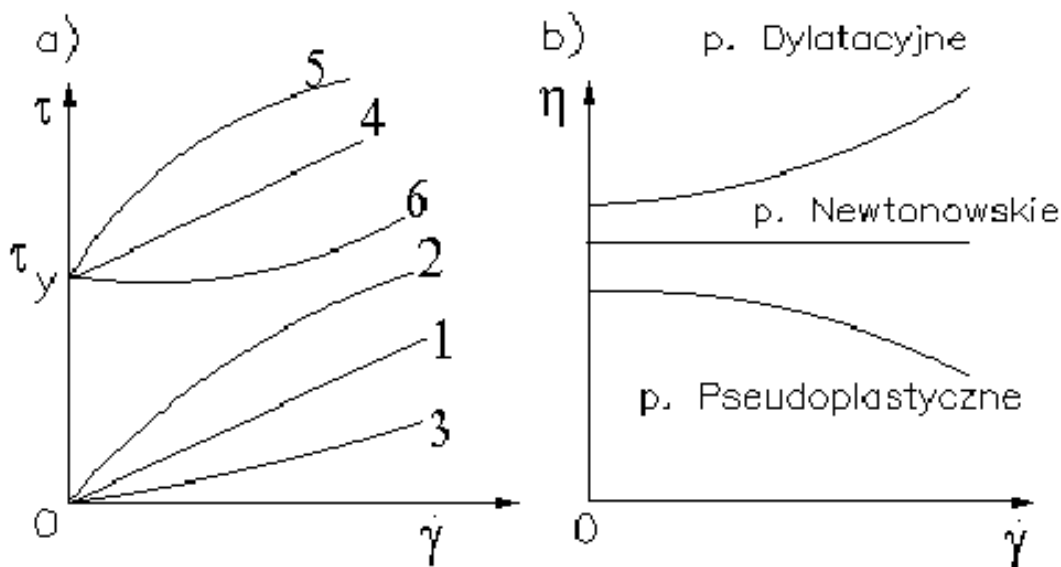
Rys. 5.1. Funkcja opisująca retardację dla ciała Kelvina – Voigta

Można, więc powiedzieć, że w dowolnym czasie  $\Delta t$  wielkość odkształcenia jest mniejsza od tego, które występowałyby, gdyby ciało ulegało tylko odkształceniom sprężystym. Wszystkie materiały można podzielić na kilka klas. Najpowszechniejszą klasyfikacją jest podział na ciecz newtonowskie i nienewtonowskie.

Ciecz newtonowska to taka ciecz, której lepkość nie zależy od naprężenia ścinającego względnie od prędkości ścinania. W praktyce okazuje się, że większość cieczy ma charakter nienewtonowski. Zachowanie się wielu substancji zależy od czasu, tzn. ich lepkość maleje lub rośnie z czasem z różnych powodów; w wyniku reakcji chemicznych (sieciowanie, destrukcja termiczna), odparowanie rozpuszczalnika, tworzenie lub niszczenie struktur. Jeżeli w wyniku tworzenia struktur lepkość rośnie z czasem, to zjawisko takie nazywa się reopeksją, a jeżeli lepkość maleje, to tiksotropią [12-14].

### **Opis stanu cieczy nienewtonowskich.**

Większość produktów w stanie ciekłym lub plastycznym wykazuje właściwości płynu nienewtonowskiego. Płyny nienewtonowskie, których właściwości reologiczne nie zależą od czasu ścinania, a prędkość ścinania w danym punkcie jest jedynie funkcją naprężenia stycznego, definiuje się jako płyny pseudoplastyczne (reostabilne). Wykres reologiczny sporządzony w układzie naprężenie styczne  $\tau$  - prędkość ścinania  $\dot{\gamma}$  nosi nazwę krzywej płynięcia. Stanowi ona podstawową charakterystykę płynu. Krzywą płynięcia przedstawia się również często w postaci zależności lepkości dynamicznej  $\eta$  od szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ . Płyny pseudoplastyczne nie mające granicy płynięcia i płyny pseudoplastyczne po przekroczeniu granicznej wartości naprężenia stycznego, w warunkach ścinania zachowują się różnie (rys 6):



Rys. 6. Rodzaje krzywych płynięcia płynów pseudoplastycznych (a) i krzywe płynięcia płynów idealnych (b): 1) płyn newtonowski; 2) i 5) płyny nieliniowe rozrzedzane ścinaniem; 4) płyn binghamowski; 3) i 6) płyny nieliniowe zagęszczane ścinaniem;  $\tau_y$  naprężenie graniczne, granica płynięcia [3,6].

Istnieją w literaturze bardzo liczne próby opisu krzywej płynięcia płynów pseudoplastycznych nie mających granicy plastyczności (zagęszczane ścinaniem) za pomocą odpowiedniego matematycznego modelu reologicznego. Do najpopularniejszych modeli reologicznych służących do opisu krzywych przedstawionych na rysunku 6 należą [3, 5, 6,12]:

#### Model potęgowy Oswalda-de Waele;

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (14)$$

gdzie:  $k$  – stała zwana współczynnikiem konsystencji,

$n$  – wykładnik potęgi, zwany wykładnikiem płynięcia. Współczynniki  $k$  i  $n$  są parametrami reologicznymi wyznaczonymi doświadczalnie dla danej próbki w określonej temperaturze;

Współczynnik konsystencji jest miarą lepkości  $\eta$ . Im  $k$  jest większe, tym płyn jest bardziej lepki. Dla płynów rozrzedzanych ścinaniem  $n < 1$ , dla płynów zagęszczanych ścinaniem  $n > 1$ , zaś dla płynów newtonowskich  $n = 1$  ( $k = \eta$ ), zatem  $n$  jest miarą nienewtonowskiego zachowania się

płynów. Podstawiając powyższą zależność do zależności na lepkość pozorną  $\eta_a$  ( $\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ )

otrzymuje się drugą postać modelu potęgowego:

$$\eta_a = \frac{k \cdot (\dot{\gamma})^n}{\dot{\gamma}} = k \cdot (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (15)$$

Model potęgowy został wyprowadzony ze stwierdzenia, że dla płynów pseudoplastycznych zależność  $\ln \eta = f(\ln \dot{\gamma})$  daje się często przybliżyć linią prostą w określonym zakresie prędkości ścinania. Wadą jednak tego modelu jest trudność ekstrapolacji danych doświadczalnych w kierunku mniejszych prędkości ścinania. Poza tym współczynnik  $k$  ze względu na swój wymiar, zależy od wykładnika  $n$ , zatem parametry te mają jedynie sens fizyczny tylko wtedy, gdy rozpatrywane są łącznie.

### **Model Ellisa;**

Najczęściej zapisywany w postaci:

$$\frac{\eta_0}{\eta_a} = 1 + \left[ \frac{\tau}{\tau_{\frac{1}{2}}} \right]^{\alpha-1} \quad (16)$$

Parametrami tego modelu są lepkość zerowa  $\eta_0$  [Pa\*s], naprężenie styczne  $\tau$  [Pa] oraz  $\alpha$  (wykładnik  $\alpha - 1$  jest nachyleniem linii uzyskanej przez wykreślenie w skali logarytmicznej podanej wyżej zależności). Główną zaletą tego modelu jest dobre przybliżenie danych doświadczalnych. Trudno jest jednak znaleźć, posługując się tym modelem, lepkość dla zadanej prędkości ścinania, a właśnie ona ma ważne znaczenie praktyczne.

Znanych jest w literaturze wiele prób opisu płynów pseudoplastycznych mających granicę płynięcia. Płyny te zachowują się podobnie jak płyny nie mające granicy płynięcia, lecz dopiero po przekroczeniu granicznego naprężenia stycznego. Poniżej zamieszczono przykładowe modele reologiczne stosowane do prób opisu płynów pseudoplastycznych mających granicę płynięcia.

## Model Binghama

$$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + \eta_p \quad (17)$$

gdzie:  $\tau_0$  – granica płynięcia;

$\eta_p$  – lepkość plastyczna;

Obie te wielkości są parametrami modelu reologicznego.

## Model Herschela-Bulkleya

Model ten należy do najprostszych modeli reologicznych opisujących nieliniowe płyny lepkoplastyczne.

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n + \tau_0 \quad (18)$$

gdzie:  $\tau_0$  – granica płynięcia,  $k$ ,  $n$  są parametrami reologicznymi modelu;

Istnieje oczywiście wiele modeli reologicznych opisujących płyny nienewtonowskie. Często można jednak spotkać się z poglądem, że tylko modele przedstawione powyżej są na tyle proste, iż mogą być przydatne w zastosowaniach technicznych [3,5,6].

## Podsumowanie

Wiskozymetry kapilarne i z opadającą kulką pozwalają jedynie na pomiary lepkości cieczy newtonowskich. Wyniki uzyskane przy użyciu różnych kapilar mogą znacznie się różnić między sobą. Badanie innych cech reologicznych możliwe jest przy użyciu wiskozymetrów rotacyjnych.

W przypadku badania cieczy pseudoplastycznych na podstawie wiedzy teoretycznej i eksperymentalnej dokonuje się wyboru odpowiedniego modelu matematycznego opisującego krzywą płynięcia.

## Literatura

1. R. Pożdżał, Z. Poślaniec; Oznaczanie wskaźnika szybkości płynięcia tworzyw termoplastycznych, materiały konferencyjne Structure-physical properties relationships of



block copolymers and polymer blends: 4th International Symposium on Thermoplastic Elastomers Szczecin: PS, 1997 - S. 119-122

2. A. Mizerski, M.Sobolewski; Srodki gaśnicze. Ćwiczenia laboratoryjne; SGSP, Warszawa, 1997
3. J. Ferguson, Z. Kembłowski; Reologia stosowana płynów.; Wydawnictwo Naukowe Marcus, Łódź, 1995.
4. R. Leszczyński; Reologia – nauka o lepkości, LAB 1-4/2003
5. G. Schramm; Reologia. Podstawy i zastosowania. OWN, Poznań 1998
6. W. A.Birley, B.Haeorth, J.Batchelor; Physics of Plastics. Processing, Properties and Materials Engineering; Hanser Publishers, Munich, 1991.
7. B.M. Walker, Ch. P. Rader; Handbook of thermoplastic elastomers; Van Nostrand Reinhold, New York 1988.
8. R. Lenk; Polymer Rheology. Applied Science Publ., London 1978, vol. 3, 20-29; The Temperature Dependence of Viscous Flow.
9. J. Pindera; Reologiczne właściwości materiałów modelowych. WNT, Warszawa 1962.
10. M. Wolna; Materiały elastoptyczne. PWN Warszawa 1993. 47-66.
11. W. Derski, S.Ziamba; Analiza modeli reologicznych. PWN, Warszawa 1968.
12. A. Müller; Wstęp do reologii. Warsztaty reologiczne 24-25.11.2004 Poznań – Merazet S.A.
13. Rheometric Scientific; Seminarium Reologiczne, Poznań, 26.11.1995.
14. D. W. Van Krevelen; Properties of Polymers. Netherlands 1990, chapter 15, 457-498.