

Людмила Петровна СЕМИХИНА<sup>1</sup>  
Даниил Дмитриевич КОРОВИН<sup>2</sup>  
Дмитрий Витальевич СЕМИХИН<sup>3</sup>

УДК 665.613.22: 532.135

## АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЯЗКОСТИ НЕНЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ\*

- <sup>1</sup> доктор физико-математических наук, директор  
Цentra биологически и поверхностно-активных веществ,  
Тюменский государственный университет  
semihina@mail.ru
- <sup>2</sup> лаборант-исследователь, Тюменский индустриальный университет;  
инженер-исследователь, Тюменский государственный университет  
danil7b@mail.ru
- <sup>3</sup> кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры информационных систем,  
Институт математики и компьютерных наук,  
Тюменский государственный университет  
assist@inbox.ru

### Аннотация

С помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro проведено исследование вязкости почти однокомпонентного (1-2% примеси) образца синтанола АЛМ-7. В представленной работе этот реагент используется в качестве образца высоковязкой неньютоновской жидкости и концентрированной мицеллярной дисперсной системы,

---

\* Статья подготовлена в рамках технологического проекта «Цифровой керн», реализуемого в Западно-Сибирском межрегиональном научно-образовательном центре мирового уровня.

---

**Цитирование:** Семихина Л. П. Анализ теоретических методов интерпретации экспериментальных данных по вязкости неньютоновских жидкостей / Л. П. Семихина, Д. Д. Коровин, Д. В. Семихин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2022. Том 8. № 4 (32). С. 95-110. DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-4-95-110

---

частицами дисперсной фазы в которой являются мицеллы из молекул данного поверхностно-активного вещества с размерами менее 10 нм. На примере данного реагента показано, что наблюдаемое у него типичное для дисперсных систем снижение вязкости по мере повышения скорости сдвига сопровождается повышением энергии активации вязкого течения, что не согласуется с уравнениями Аррениуса и Френкеля. Причиной является неучет в этих уравнениях изменений энтропии  $\Delta S$  при вязком течении неньютоновской жидкости, величина которых фактически определяет знак изменения ее вязкости при повышении скорости или напряжения сдвига. Единственный на данный момент способ расчета  $\Delta S$  основывается на использовании уравнения Эйринга. Однако для корректного расчета  $\Delta S$  по температурной зависимости динамической вязкости неньютоновской жидкости и по уравнению Эйринга необходим независимый корректный способ нахождения величины предэкспоненты  $B$  в этом уравнении.

В статье проведен анализ описанных в литературе методов расчета значений  $B$ , в том числе и предложенного самим Генри Эйрингом. В результате выявлено, что лишь разработанный нами экспериментальный способ оценки значений  $B$  соответствует реальным процессам в неньютоновской жидкости, поскольку лишь при таких расчетах повышение температуры и сдвиговых деформаций приводит к значениям  $\Delta S > 0$ , указывающим на деструктурирующее действие этих факторов на исследуемую жидкость. Показано, что иные способы расчета  $B$  могут приводить к некорректным значениям  $\Delta S < 0$  и, как следствие, ошибочным выводам о происходящих внутри неньютоновской жидкости процессах.

#### Ключевые слова

Неньютоновские жидкости, вязкость, уравнения Аррениуса и Эйринга, скорость и напряжение сдвига, изменения энтропии и энтальпии.

DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-4-95-110

#### Введение

Исследованию вязкости неньютоновских жидкостей (НЖ) посвящено огромное число работ, обзоры которых приведены, например, в [8, 11, 21, 24]. В качестве таких жидкостей преимущественно рассматриваются дисперсные системы (ДС) с жидкой дисперсионной средой и дисперсной фазой из твердых частиц [8, 11, 21, 24, 25]. Примерами НЖ являются также все нефти, представляющие собой, согласно исследованиям последних лет, нефтяные дисперсные системы (НДС), частицами в которых являются многокомпонентные наноагрегаты из молекул асфальтенов, смол и парафинов [3, 6, 17, 19]. В связи со сложностью анализа свойств многокомпонентных НДС особый интерес вызывает выявленное в [12, 16] подобие реологических свойств нефтяных и более простых по составу концентрированных мицеллярных нанодисперсных систем (МДС). Учитывая, что рассмотрение вязкости НЖ в виде таких МДС вплоть до работ [12, 16] фактически отсутствовало, представляется актуальным их доскональное изучение.

Целью данной работы является проведение такого исследования на примере образца высоковязкой однокомпонентной МДС известного химсостава, а также анализ на основании результатов этого исследования существующих теоретических методов описания экспериментальных данных по вязкости НЖ.

#### Объекты и методы исследования

Исследование проведено на примере ~98% (1-2% примеси) жидкой товарной формы синтанола АЛМ-7 (ООО «Завод синтанолов», ГК «Норкем», Россия). Этот реагент ( $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_7H$  — оксиэтилированный спирт) является неионогенным поверхностно-активным веществом и представляет собой бесцветную однородную высоковязкую жидкость с молярной массой  $M = 0,494$  кг/моль и плотностью  $\rho = 970$  кг/м<sup>3</sup> при температуре  $T = 25$  °С.

Измерение вязкости АЛМ-7 проводилось по описанной в [12, 16] методике с помощью ротационного вискозиметра Brookfield DV-II+Pro при температурах  $T = 20-60$  °С и скоростях сдвига  $\nu = 20-200$  с<sup>-1</sup>. Необходимая температура в измерительной ячейке вискозиметра обеспечивалась с помощью жидкостного термостата «КРИО-ВТ-01» с точностью  $\pm 0,1$  °С.

Кроме того, поскольку вязкость ДС определяется релаксационными процессами в них, для данного реагента были исследованы также частотные зависимости тангенса угла его диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) в низкочастотной области (до 10 МГц) по описанной в [13] методике.

#### Полученные экспериментальные данные и их анализ

Для исследованного в данной работе высоковязкого реагента (~98% синтанол АЛМ-7) наблюдалось типичное для НЖ уменьшение динамической вязкости  $\mu$  по мере повышения скорости сдвига и температуры (рис. 1).

Рассмотрим сначала пригодность для описания полученных экспериментальных данных уравнения Аррениуса — Френкеля:

$$\mu = C \cdot \exp(E/RT), \quad (1)$$

где  $E$  — энергия активации вязкого течения;  $R$  — универсальная постоянная;  $T$  — температура;  $C$  — константа, не зависящая от температуры  $T$  и скорости сдвига  $\nu$  (с<sup>-1</sup>) [20].

Из уравнения (1) следует, что экспериментально выявляемое у НЖ снижение динамической вязкости  $\mu$  при повышении скорости сдвига  $\nu$  (с<sup>-1</sup>) и температуры  $T$  должно сопровождаться снижением энергии активации вязкого течения  $E$ . Но представленные на рис. 1 уравнения линейных аппроксимаций температурных зависимостей вязкости в переменных  $\ln \mu$  и  $1/T$  указывают на то, что повышение скорости сдвига сопровождается не снижением, а, наоборот, повышением значений  $E$  (на это указывают значения коэффициентов  $k$  при  $x$  в приведенных на рис. 1 уравнениях). В результате приходим к выводу, что уравнение (1) не пригодно для описания вязкости НЖ. Причина этого выявляется при использовании вместо (1) уравнения Эйринга  $\mu = B \cdot \exp(\Delta G/RT)$ , которое представим в виде:

$$\ln \mu = \ln B + (\Delta H - T\Delta S)/RT = \Delta H/RT - (\Delta S/R - \ln B) = \Delta H/RT - A, \quad (2)$$

где  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  — изменения свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии;  $A = \Delta S/R - \ln B$ ;  $B$  — константа (предэкспонента) [4, 14].

Из (2) следует, что по температурной зависимости  $\ln \mu$  от  $1/T$  находятся значения не  $C$  и  $E$  в (1), а  $\Delta H$  и  $A$  [14]. Причем несоответствие уравнения (1) экспериментальным данным по вязкости НЖ обусловлено пренебрежением в нем величиной  $\Delta S$ , что корректно только для ньютоновских жидкостей.

Из (2) следует, что уменьшение вязкости НЖ при повышении скорости сдвига, несмотря на происходящее при этом увеличение  $\Delta H$ , может происходить лишь за счет компенсации увеличения  $\Delta H$  одновременным увеличением  $\Delta S$  [12, 14, 15]. Таким образом, выявляется, что теоретическая интерпретация вязкости НЖ невозможна без оценки значений  $\Delta S$ , что на данный момент позволяет осуществить лишь их расчет по экспериментально найденной в уравнении (2) величине  $A$ :

$$A = \Delta S/R - \ln B. \quad (3)$$

Сложность таких расчетов обусловлена неопределенностью значений предэкспоненты  $B$  в (3). На этом основании оценка влияния  $\Delta S$  на вязкость НДС и МДС проводилась нами ранее лишь с точностью до неопределенной константы [15].

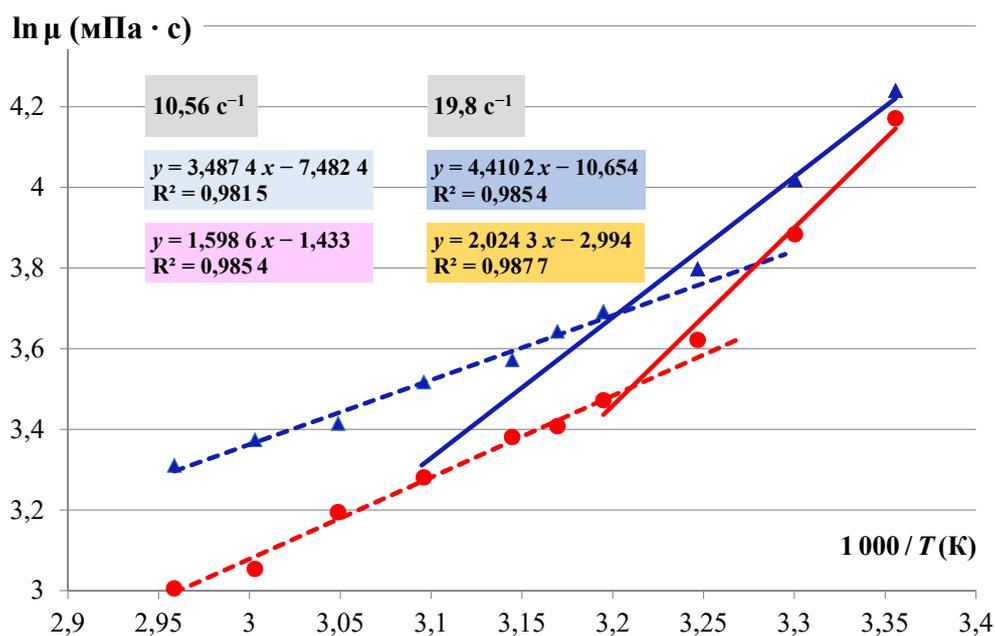


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости  $\mu$  (мПа · сек) синтанола АЛМ-7 при скоростях сдвига, равных 10,56 и 19,8  $s^{-1}$

Fig. 1. Temperature dependences of viscosity  $\mu$  (mPa · s) for sintanol ALM-7 at shear rates 10.56 and 19.8  $s^{-1}$

В зарубежных работах вплоть до последних лет для этого используются значения  $B$ , рассчитанные по соотношению Эйринга:

$$B = RT/(f \cdot V_M) = (h \cdot N_A)/V_M, \quad (4)$$

где  $h$  — постоянная Планка;  $N_A$  — число Авогадро;  $V_M$  — молярный объем [4, 14]. Соотношение (4) основывается на гипотезе Эйринга, что частота, с которой молекулы жидкостей перемещаются на новое положение равновесия, для всех жидкостей одинакова и равна  $f \approx 6 \cdot 10^{12}$  Гц. Однако рис. 2 на примере четырех однокомпонентных НЖ, вязкость которых значительно зависит от скорости сдвига, демонстрирует, что релаксационные процессы в них происходят на частотах на несколько порядков меньше, чем полагал Г. Эйринг.

Все имеющиеся в литературе иные способы расчета  $B$  основываются на значениях вязкости жидкостей при температуре  $T \rightarrow \infty$ , при которой  $\Delta G/RT \rightarrow 0$ . То есть полагается, что  $B$  равно вязкости жидкости при  $T \rightarrow \infty$ . В [18] на основании того, что при  $T \rightarrow \infty$  вязкость любых жидкостей оказывается близкой, предложено считать значение  $B = 0,1$  мПа · с для всех жидкостей. А в серии отечественных работ по вязкости НДС [1, 2, 5, 7, 9, 10] для расчета  $B$  используется соотношение:

$$B (\text{Па} \cdot \text{с}) = T \cdot (6,6 - 2,25 \lg M) \cdot 10^{-8}, \quad (5)$$

где  $M$  — молярная масса вещества (кг/моль).

С результатами таких расчетов в данной работе были сопоставлены значения  $B$ , найденные разработанным нами в [14] экспериментальным методом. Этот метод основывается на исследовании вязкости ДС в зависимости от двух факторов — температуры и скорости сдвига — и заключается в расчетах по уравнениям

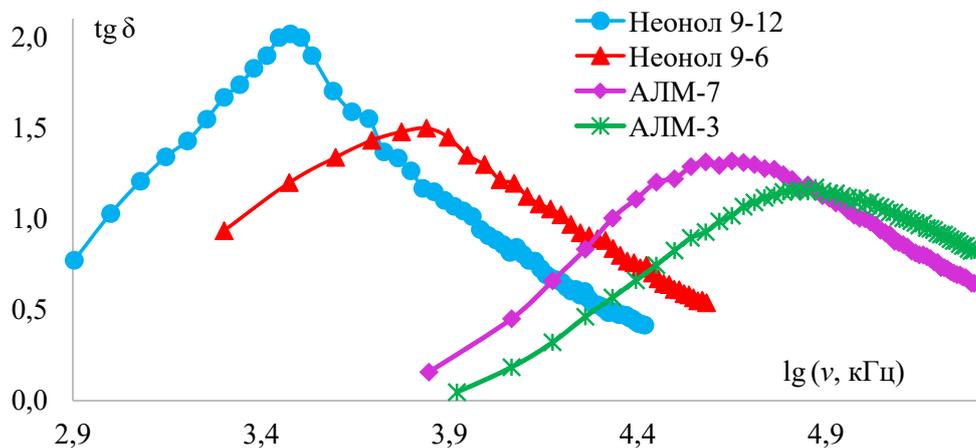


Рис. 2. Частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  при 25 °С для четырех НЖ (~98% синтанол АЛМ-7)

Fig. 2. Frequency dependences of  $\text{tg } \delta$  at 25 °С for four non-Newtonian fluids (~98% sintanol ALM-7)

линейных аппроксимаций зависимостей  $\ln \mu$  от  $1/T$  при нескольких скоростях сдвига для данной ДС набора значений  $\Delta H$  и  $A$ . Зависимость  $A(\Delta H)$ , полученная по такому набору  $\Delta H$  и  $A$ , для исследуемой в данной работе НЖ приведена на рис. 3.

Как видим, зависимость  $A(\Delta H)$  для АЛМ-7 (аналогично другим НЖ, а также НДС и МДС) является линейной с достоверностью  $R^2 > 0,999$ , поэтому может быть представлена в виде уравнения:

$$A = \beta \cdot \Delta H - A_o. \quad (6)$$

Сопоставляя уравнения (6) и (3), находим, что

$$\Delta S = \beta R \Delta H, \ln B = A_o. \quad (7)$$

В таком случае из представленного на рис. 3 уравнения получаем для АЛМ-7 значение  $\ln B$  (мПа · с) =  $A_o = 3,345 6$ ,  $B = 28,38$  мПа · с.

В таблице 1 найденное таким способом значение  $B$  для АЛМ-7 сопоставлено с его значениями, найденными иными способами.

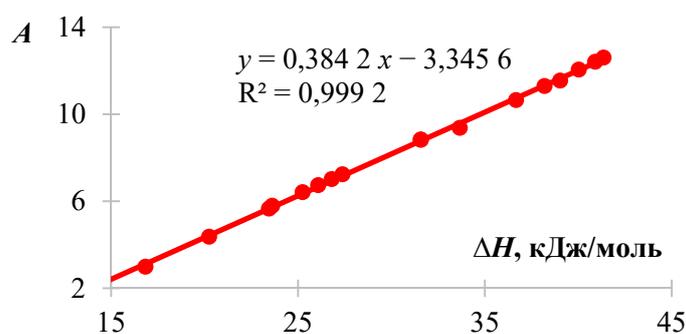


Рис. 3. Зависимость  $A(\Delta H)$  для АЛМ-7

Fig. 3. Dependence  $A(\Delta H)$  for ALM-7

Таблица 1

Сопоставление значений  $B$  и  $\ln B$ , полученных разными способами

Table 1

Comparison of  $B$  and  $\ln B$  values obtained by different methods

Способ определения $B$	$B$ (мПа · с)	$\ln B$ (мПа · с)
Экспериментальный по рис. 3	28,38	3,345 6
По уравнению (4) Эйринга	0,000 78	-7,156
По уравнению (5) при $T = 293$ К	0,021 357	-3,846 37
По уравнению (5) при $T = 323$ К	0,023 544	-3,748 89
По гипотезе А. А. Тагер [18]	0,1	-2,302 59

Затем по приведенным в таблице 1 значениям  $B$  и уравнению (3) были рассчитаны зависимости  $\Delta S$  от скорости сдвига при температурах 20 и 50 °С (рис. 4). Заметим, что для значений  $B$ , найденных по экспериментальной зависимости  $A(\Delta H)$  на рис. 3, значения  $\Delta S > 0$ , независимо от температуры и скорости сдвига. Этот же вывод получается из полученного выше соотношения для  $\Delta S = \beta R \Delta H$ . Поскольку значения  $\beta$  и  $\Delta H$  в нем положительны, то как для исследуемой в данной работе НЖ, так и для других НЖ, например НДС и МДС, значения  $\Delta S$  только положительны [14]. Соответственно, повышение температуры или сдвиговых деформаций в подобных ДС сопровождается какими-то деструктурирующими процессами.

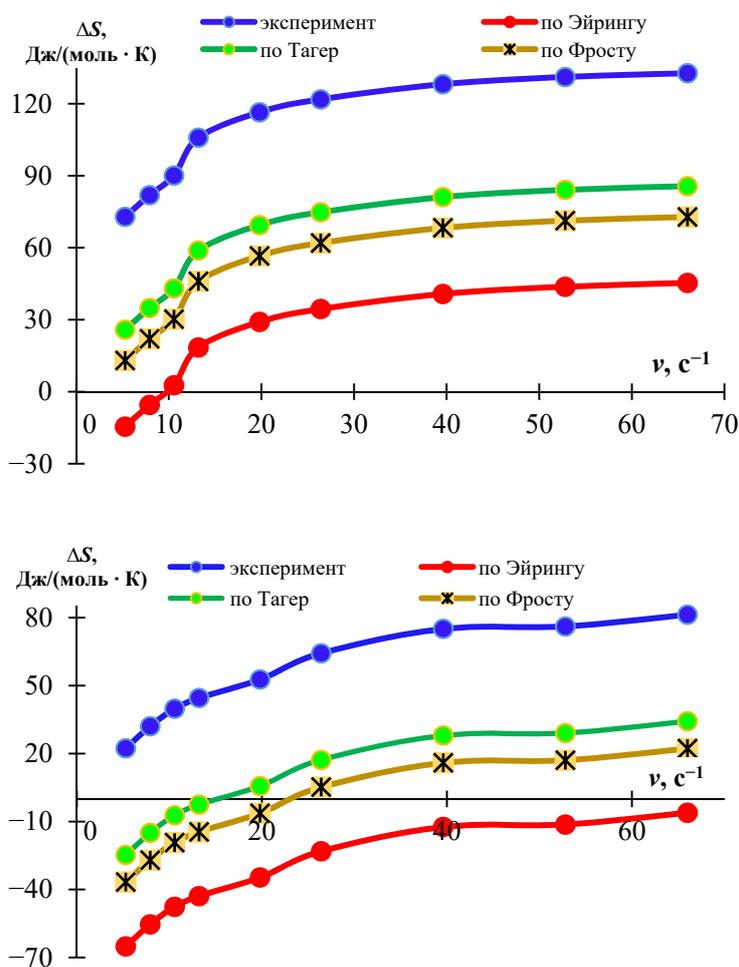


Рис. 4. Зависимости  $\Delta S$  от скорости сдвига для АЛМ-7 при 20 °С (вверху) и 50 °С (внизу) при разных способах расчета значений  $B$

Fig. 4. Shear rate dependences of  $\Delta S$  for ALM-7 at 20 °C (above) and 50 °C (below) under different methods of calculating  $B$  values

Однако из представленных на рис. 4 кривых следует, что все иные рассмотренные способы расчета  $B$  могут приводить к противоположным заключениям о процессах внутри НЖ из-за возможности получения отрицательных значений  $\Delta S < 0$ , особенно при повышенных температурах. Можно привести целый ряд работ, в которых при использовании соотношений (4) и (5) для расчета  $B$  получены значения  $\Delta S < 0$ , интерпретируемые наличием той или иной упорядоченности в ДС [1, 2, 5, 7, 9, 10, 22, 23].

Однако в случае рассмотренной в данной работе НЖ в виде МДС со сферическими мицеллами с размерами менее 10 нм любая упорядоченность в их расположении, тем более при повышенных температурах и повышенных тепловых колебаниях частиц, исключается. То есть значения  $\Delta S < 0$  на рис. 4 есть следствие лишь использования некорректного способа расчета значений  $B$ . При применении разработанного в [14] и использованного в этой работе метода нахождения  $B$  подобные ошибки исключаются.

Некорректность использования соотношения Эйринга (4) для расчета предэкспоненты  $B$  в его уравнении можно выявить по зависимостям не только  $\Delta S$  от скорости сдвига (рис. 4), но и  $\Delta G$  от температуры (рис. 5). Так, значения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , рассчитанные с использованием экспериментально найденных значений  $B$ , монотонно уменьшаются по мере повышения температуры, меняя знак при  $T > T^*$ , где  $T^*$  — температура, при которой на зависимости  $\ln \mu$  от  $1/T$  наблюдается перегиб (рис. 1 и 5).

В [14] на примере НДС и МДС показано, что наличие перегиба на зависимости  $\ln \mu$  от  $1/T$  при температуре  $T^*$  обусловлено фазовым переходом в данных ДС, к которым относится и исследуемая в данной работе НЖ в виде МДС.

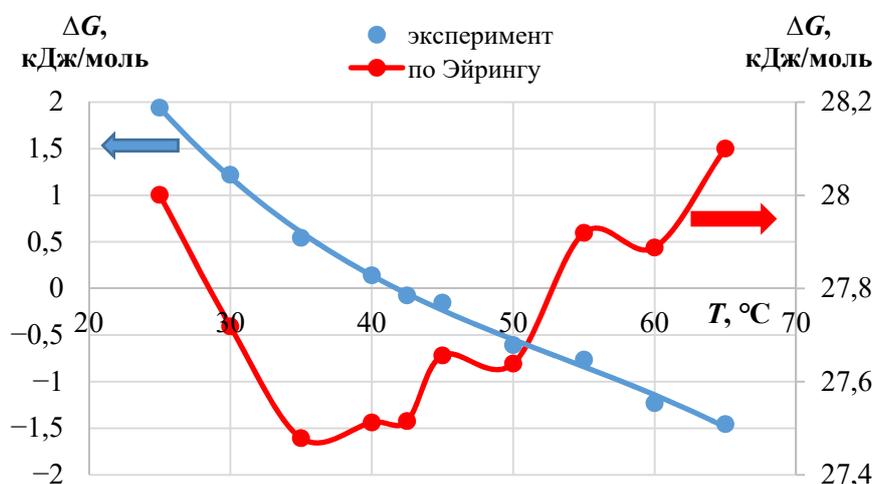


Рис. 5. Температурные зависимости  $\Delta G$  (кДж/моль) для синтанола АЛМ-7, полученные при использовании разных способов расчета значений  $B$

Fig. 5. Temperature dependences of  $\Delta G$  (kJ/mol) for sintanol ALM-7 under different methods of calculating  $B$  values

Значение  $\Delta G < 0$  при  $T > T^*$  с точки зрения классической термодинамики указывает на самопроизвольный переход НЖ в более стабильное равновесное состояние. При этом рост значений  $\Delta G$ , найденных с использованием рассчитанных по соотношению Эйринга значений  $B$ , противоречит основам термодинамики, т. к. в условиях проводимого эксперимента при той или иной  $T = \text{const}$  и примерно постоянном внешнем давлении ( $p \approx 10^5 \text{ Па} = \text{const}$ ) в ДС самопроизвольно могут протекать лишь процессы, когда  $\Delta G \leq 0$ .

В заключение рассмотрим информацию, позволяющую получить о НЖ анализ их кривых течения, по которым преимущественно проводится исследование любых жидких ДС (рис. 5). Такие кривые, т. е. зависимости напряжения сдвига  $\tau$  от скорости сдвига  $v$  для синтанола АЛМ-7 соответствуют идеально-пластичному течению неньютоновских жидкостей, поскольку с достоверностью  $R^2 \geq 0,999$  являются линейными, а значит, описываются уравнением Бингама [4, 20, 24]:

$$\tau = \tau_0 + \mu^* \cdot v, \quad (8)$$

где  $\tau_0$  — величина предельного напряжения сдвига, а  $\mu^*$  численно равна вязкости жидкости при  $v \rightarrow \infty$ . Данный вывод подтверждает приведенный на рис. 5 пример уравнения для линии тренда зависимости  $\tau(v)$  для температуры  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Найденные по подобным уравнениям значения  $\tau_0$  и  $\mu^*$  для АЛМ-7 представлены на рис. 6 в виде зависимости от температуры.

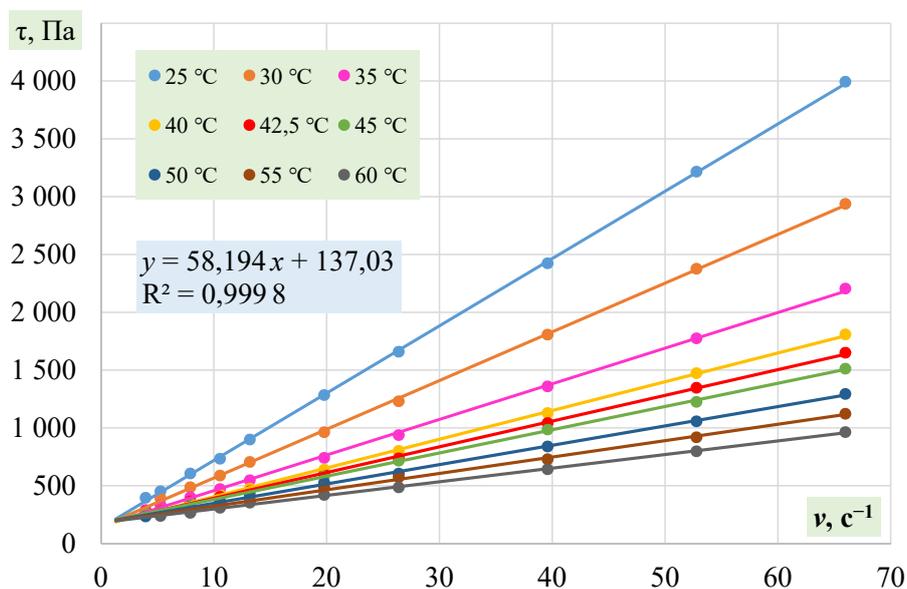


Рис. 6. Зависимости напряжения сдвига  $\tau$  (Па) от скорости сдвига  $v$  ( $\text{с}^{-1}$ ) для синтанола АЛМ-7 при температурах  $T = 25\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 6. Dependences the shear stress  $\tau$  (Pa) from shear rate  $v$  ( $\text{s}^{-1}$ ) for sintanol ALM-7 at temperatures  $T = 25\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$

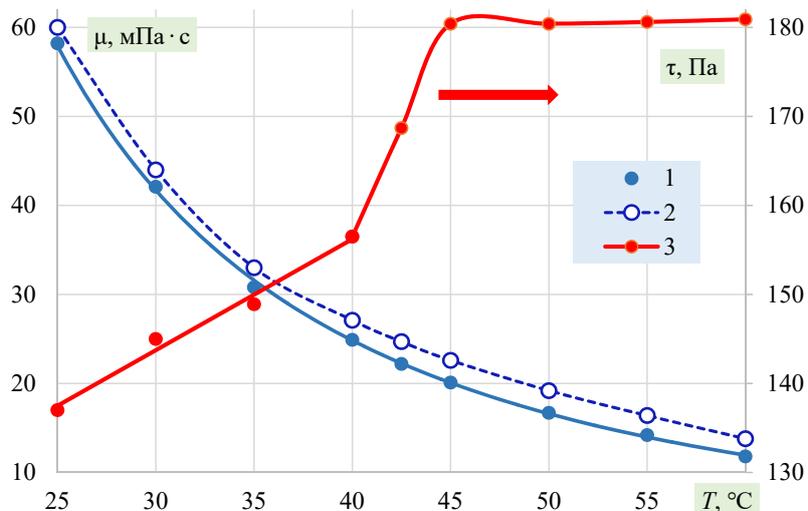


Рис. 7. Температурные зависимости для синтанола АЛМ-7 значений вязкости  $\mu^*$  (1),  $\mu$  при скорости сдвига  $92 \text{ c}^{-1}$  (2) и  $\tau_0$  из уравнения (8)

Fig. 7. Temperature dependences for sintanol ALM-7 values of viscosity  $\mu^*$  (1),  $\mu$  at shear rate  $92 \text{ s}^{-1}$  (2) and  $\tau_0$  from (8)

Следовательно, при скорости сдвига  $\nu = 92 \text{ c}^{-1}$  значение вязкости  $\mu$  синтанола АЛМ-7 приближается к величине  $\mu^*$  при  $\nu \rightarrow \infty$ , соответствующей его вязкости при максимально возможном искажении его состояния. В чем заключается это искажение, позволяет прогнозировать температурная зависимость значений предельного напряжения сдвига  $\tau_0$ . Как оказалось, для исследуемой НЖ эта величина достаточно значительна и в диапазоне температур  $25\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$  линейно растет с повышением температуры. Затем в узком диапазоне температур, равном  $T^* \pm 2,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , где  $T^* = 42,5 \text{ }^\circ\text{C}$  и соответствует температуре фазового перехода в данной НЖ, фиксируемой по перегибу температурной зависимости ее вязкости в переменных  $\ln \mu$  и  $1/T$  (рис. 7), наблюдается резкое увеличение значений  $\tau_0$ , и при  $T^* = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  величина  $\tau_0$  достигает максимума.

### Заключение

Искажение состояния НЖ при повышении температуры или воздействия сдвиговых деформаций может определяться двумя факторами: разрывом связей между частицами и изменением состояния самих частиц. Достаточно очевидно, что для исследуемой в данной работе НЖ действие первого фактора не является определяющим, поскольку при неизменном состоянии самих частиц он должен приводить к снижению, а не к наблюдаемому в эксперименте увеличению  $\tau_0$ . В таком случае главным фактором, влияющим на вязкость НЖ в виде НДС или МДС при повышении температуры или скорости сдвига, является изменение состояния частиц их дисперсной фазы, в частности изменение их размеров, выявленное нами ранее в работах [4, 13, 14, 20].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойцова А. А. Анализ и сравнение структурно-механических свойств и термодинамических характеристик активации вязкого течения нефтяных дисперсных систем различной природы / А. А. Бойцова, Н. К. Кондрашева, М. Амро // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 44 (70). С. 45-51. DOI: 10.15217/issn1998984-9.2018.44.45
2. Бойцова А. А. Исследование динамической вязкости и компенсационного эффекта в углеводородных средах с высоким содержанием смол и парафинов / А. А. Бойцова, Н. К. Кондрашева, М. Ю. Доломатов // Инженерно-физический журнал. 2017. Том 90. № 6. С. 1581-1587.
3. Ганеева Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Успехи химии. 2011. Том 80. № 10. С. 1034-1050.
4. Глесстон С. Теория абсолютных скоростей реакций. Кинетика химических реакций, вязкость, диффузия и электрохимические явления / С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. М.: Иностранная литература, 1946. С. 461-471.
5. Доломатов М. Ю. Исследование взаимосвязи реологических, квантовых и структурно-химических характеристик жидких ароматических углеводородов / М. Ю. Доломатов, Э. А. Ковалева // Бутлеровские сообщения. 2017. Том 52. № 11. С. 35-41. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/17-52-11-35
6. Задымова Н. М. Тяжелая нефть как эмульсия: состав, структура и реологические свойства / Н. М. Задымова, З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин и др. // Коллоидный журнал. 2016. Том 78. № 6. С. 675-687.
7. Ишкинин А. А. Получение углеродных связующих материалов с заданными физико-химическими свойствами: автореф. канд. техн. наук / А. А. Ишкинин. Уфа. 2012. 24 с.
8. Кирсанов Е. А. Неньютоновское поведение структурированных систем / Е. А. Кирсанов, В. Н. Матвеевко. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. 384 с.
9. Кондрашева Н. К. Исследование квазитермодинамических параметров активации вязкого течения многокомпонентных углеводородных систем / Н. К. Кондрашева, А. А. Бойцова // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Том 31. № 4. С. 16-18.
10. Кондрашева Н. К. Сравнительная оценка структурно-механических свойств тяжелых нефтей Тимано-Печорской провинции / Н. К. Кондрашева, Ф. Д. Байгалов, А. А. Бойцова // Записки Горного института. 2017. Том 225. С. 320-329.
11. Рудяк В. Я. Современное состояние исследований вязкости наножидкостей / В. Я. Рудяк // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2015. Том 10. № 1. С. 5-22.
12. Семихина Л. П. Влияние температуры и напряжения сдвига на реологические свойства нефтяных и мицеллярных дисперсных систем / Л. П. Семихина, И. В. Ковалева // Известия Уфимского научного центра РАН. 2019. № 2. С. 5-14. DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-5-14
13. Семихина Л. П. Влияние энтропии на зависимость вязкости наножидкостей от температуры и скорости сдвига / Л. П. Семихина, Д. Д. Коровин //

- Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2021. Том 7. № 3 (27). С. 89-105.  
DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-3-89-105
14. Семихина Л. П. Изменения энтропии при вязком течении дисперсных систем с фазовым переходом в их частицах / Л. П. Семихина, С. В. Штыков // Письма в Журнал технической физики. 2022. Том 48. № 3.  
DOI: 10.21883/PJTF.2022.17.53277.19213
  15. Семихина Л. П. Низкочастотные диэлектрические параметры водных объектов в электрических полях различной напряженности / Л. П. Семихина, Д. Д. Коровин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2021. Том 7. № 4 (28). С. 79-92. DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-4-79-92
  16. Семихина Л. П. Подобие реологических свойств и фазовых переходов в нефтяных и мицеллярных дисперсных системах / Л. П. Семихина, И. В. Ковалева, Е. С. Демин, Д. В. Семихин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2019. Том 5. № 1. С. 10-26.  
DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-10-26
  17. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сюняев, Р. З. Сафиева. М.: Химия, 1990. 226 с.
  18. Тагер А. А. Активационные параметры вязкого течения и структура концентрированных растворов полимеров / А. А. Тагер, Г. О. Ботвинник // Высокомолекулярные соединения. 1974. Том 16. № 6. С. 1284-1288.
  19. Унгер Ф. Г. Фундаментальные и прикладные результаты исследования нефтяных дисперсных систем / Ф. Г. Унгер. Уфа: Изд-во ГУП ИНХБ РБ, 2011. 264 с.
  20. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. Л.: Наука, 1975. 227 с.
  21. Malkin A. Ya. Rheology: Concepts, Methods and Applications / Ya. A. Malkin // Toronto: ChemTec, 2012. 510 p.
  22. Moosavi M. Rheological properties of {[bmim]PF<sub>6</sub> + methanol} mixtures at different temperatures, shear rates and compositions / M. Moosavi, A. Daneshvar, E. Sedghamiz // Journal of Molecular Liquids. 2015. Vol. 209. No. 1. Pp. 693-705.  
DOI: 10.1016/j.molliq.2015.05.029
  23. Rubio-Hernández F. J. An activation energy approach for viscous flow: A complementary tool for the study of microstructural evolutions in sheared suspensions / F. J. Rubio-Hernández, A. I. Gómez-Merino, R. Delgado-García, N. M. Páez-Flor // Powder Technology. 2017. Vol. 308. Pp. 318-323. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.071
  24. Uriev N. B. Technology of Dispersed Systems and Materials: Physicochemical Dynamics of Structure Formation and Rheology / N. B. Uriev. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. XIV, 178 p.
  25. Yapici K. Dependency of nanofluid rheology on particle size and concentration of various metal oxide nanoparticles / K. Yapici, O. Osturk, Yu. Uludag // Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2018. Vol. 35. No. 2. Pp. 575-586.  
DOI: 10.1590/0104-6632.20180352s20160172

**Lyudmila P. SEMIKHINA**<sup>1</sup>

**Daniil D. KOROVIN**<sup>2</sup>

**Dmitry V. SEMIKHIN**<sup>3</sup>

UDC 665.613.22: 532.135

**ANALYSIS OF THEORETICAL METHODS  
FOR INTERPRETATION THE NON-NEWTONIAN  
FLUIDS VISCOSITY EXPERIMENTAL DATA \***

<sup>1</sup> Dr. Sci (Phys.-Math.),  
Director of the Center of Bioactive and Surface-Active Agents,  
University of Tyumen  
semihina@mail.ru

<sup>2</sup> Laboratory Research Assistant, Tyumen Industrial University;  
Research Engineer, University of Tyumen  
danil7b@mail.ru

<sup>3</sup> Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor,  
Department of Information Systems,  
Institute of Mathematics and Computer Science,  
University of Tyumen  
assist@inbox.ru

**Abstract**

Using a rotary viscometer Brookfield DV-II+Pro, the viscosity of an almost one-component (1-2% impurity) sample of synthanol ALM-7 was studied. In the presented work, this reagent is use as a sample of a highly viscous non-Newtonian fluid and a concentrated micellar disperse system, the particles of the dispersed phase in which are micelles from molecules of this

---

\* The article was prepared under the engineering project titled “Digital Core” being implemented at a world-level transregional West-Siberian Research & Educational Center.

---

**Citation:** Semikhina L. P., Korovin D. D., Semikhin D. V. 2022. “Analysis of theoretical methods for interpretation the non-Newtonian fluids viscosity experimental data”. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 8, no. 4 (32), pp. 95-110.

DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-4-95-110

---

surfactant with dimensions less than 10 nm. Using the example of such a fluid, it is shown that the decrease in viscosity observed in it, typical for dispersed systems, as the shear rate increases, is accompanied by an increase in the activation energy of the viscous flow, which is inconsistent with the Arrhenius and Frenkel equation. The reason is that these equations do not take into account the changes in entropy  $\Delta S$  during the viscous flow of the non-Newtonian fluid, the value of which actually determines the sign of the change in the viscosity of the non-Newtonian fluid with increasing velocity or shear stress. The only way to calculate  $\Delta S$  now based on the use of the Eyring equation. However, for the correct calculation of  $\Delta S$  by the temperature dependence of the dynamic viscosity of the non-Newtonian fluid and the Eyring equation, an independent correct way of finding the value of the preexponent  $B$  in this equation is necessary.

The article analyzes the methods described in the literature for calculating the values of  $B$ , including those proposed by Henry Eyring himself. As a result, it was revealed that only the experimental method we developed for estimating the values of  $B$  corresponds to real processes in the non-Newtonian fluid, since only with such calculations does an increase in temperature and shear deformations lead to values of  $\Delta S > 0$ , indicating the destructive effect of these factors on the non-Newtonian fluid. It is shown that other methods of calculating  $B$  can lead to incorrect values of  $\Delta S < 0$  and, as a consequence, erroneous conclusions about the processes occurring inside the non-Newtonian fluid.

#### **Keywords**

Non-Newtonian fluids, viscosity, Arrhenius and Eyring equations, shear rate and stress, entropy and enthalpy changes.

**DOI:** 10.21684/2411-7978-2022-8-4-95-110

#### **REFERENCES**

1. Boytsova A. A., Kondrasheva N. K., Amro M. 2018. "Analysis and comparison of structural — mechanical properties and thermodynamic characteristics of viscous flow activation of oil dispersed systems of various natures". Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), no. 44 (70), pp. 45-51. DOI: 10.15217/issn1998984-9.2018.44.45 [In Russian]
2. Boytsova A. A., Kondrasheva N. K., Dolomatov M. Yu. 2017. "Dynamic viscosity and compensation effect in hydrocarbon media with a high content of resins and paraffins". Journal of Engineering Physics and Thermophysics, vol. 90, no. 6, pp. 1506-1512. DOI: 10.1007/s10891-017-1712-9 [In Russian]
3. Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N., Romanov G. V. 2011. "Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems". Russian Chemical Reviews, vol. 80, no. 10, pp. 993-1008. DOI: 10.1070/RC2011v080n10ABEH004174 [In Russian]
4. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. 1946. The theory of rate processes the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena. Moscow: Foreign Literature. Pp. 461-471. [In Russian]

5. Dolomatov M. Yu., Kovaleva E. A. 2017. "Relationship study of structurally — mechanical, quantum and structurally — chemistry characteristics of liquid aromatic hydrocarbons". *Butlerov Communications*, vol. 52, no. 11, pp. 35-41. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/17-52-11-35 [In Russian]
6. Zadymova N. M., Skvortsova Z. N., Traskin V. Yu. et al. 2016. "Heavy oil as an emulsion: composition, structure, and rheological properties". *Colloid Journal*, vol. 78, no. 6, pp. 675-687. [In Russian]
7. Ishkinin A. A. 2012. "Production of carbon binding materials with specified physicochemical properties". *Cand. Sci. (Tech.) abstract. Ufa*. 24 p. [In Russian]
8. Kirsanov E. A., Matvienko V. N. 2016. *Non-newtonian behavior of structured systems*. Moscow: TECHNOSPHERE. 384 p. [In Russian]
9. Kondrasheva N. K., Boitsova A. A. 2017. "Research of quasi-thermodynamic parameters of viscous flow activation of multicomponent hydrocarbon systems". *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 16-18. [In Russian]
10. Kondrasheva N. K., Baitalov F. D., Boytsova A. A. 2017. "Comparative assessment of structural and mechanical properties of heavy oils of the Timan-Pechora province". *Notes of the Mining Institute*, vol. 225, pp. 320-329. [In Russian]
11. Rudyak V. Ya. 2015. "Modern status of researches of nanofluids viscosity". *Vestnik Novosibirsk State University. Series: Physics*, vol. 10, no. 1, pp. 5-22. [In Russian]
12. Semikhina L. P., Kovaleva I. V. 2019. "Influence of temperature and shear stress on rheological properties of petroleum and micellar dispersed systems". *Proceedings of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, no. 2, pp. 5-14. DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-5-14 [In Russian]
13. Semikhina L. P., Korovin D. D. 2021. "Entropy influence on the dependence of the nanofluids viscosity on temperature and shear rate". *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, vol. 7, no. 3 (27), pp. 89-105. DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-3-89-105 [In Russian]
14. Semikhina L. P., Shtykov S. V. 2022. "Entropy changes in viscous flow of dispersed systems with phase transition in their particles". *Technical Physics Letters*, vol. 48, no. 3. DOI: 10.21883/PJTF.2022.17.53277.19213 [In Russian]
15. Semikhina L. P., Korovin D. D. 2021. "Low-frequency dielectric parameters of water bodies in electric fields of various intensity". *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, vol. 7, no. 4 (28), pp. 79-92. DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-4-79-92 [In Russian]
16. Semikhina L. P., Kovaleva I. V., Demin E. S., Semikhin D. V. 2019. "Analogy of rheological properties and phase transitions in oil and micellar disperse systems". *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 10-26. DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-10-26 [In Russian]
17. Syunyaev Z. I., Syunyaev R. Z., Safieva R. Z. 1990. *Oil dispersed systems*. Moscow: Khimiya. 226 p. [In Russian]
18. Tager A. A., Botvinnik G. O. 1974. "Activation parameters of viscous flow and structure of concentrated polymer solutions". *High-Molecular Compounds*, vol. 16, no. 6, pp. 1284-1288. [In Russian]
19. Unger F. G. *Fundamental and applied results of the study of oil dispersed systems*. Ufa: Publishing House of SUE IPCP RB. 2011. 264 p. [In Russian]

20. Frenkel Ya. I. 1975. Kinetic theory of liquids. Leningrad: Nauka. 227 p. [In Russian]
21. Malkin A. Ya. 2012. Rheology: Concepts, methods and applications. Toronto: ChemTec. 510 p.
22. Moosavi M., Daneshvar A., Sedghamiz E. 2015. "Rheological properties of {[bmim]PF<sub>6</sub> + methanol} mixtures at different temperatures, shear rates and compositions". *Journal of Molecular Liquids*, vol. 209, no. 1, pp. 693-705. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.05.029
23. Rubio-Hernández F. J., Gómez-Merino A. I., Delgado-García R., Páez-Flor N. M. 2017. "An activation energy approach for viscous flow: A complementary tool for the study of microstructural evolutions in sheared suspensions". *Powder Technology*, vol. 308, pp. 318-323. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.071
24. Uriev N. B. 2016. *Technology of dispersed systems and materials: Physicochemical dynamics of structure formation and rheology*. Weinheim: Wiley-VCH. XIV, 178 p.
25. Yapici K., Osturk O., Uludag Yu. 2018. "Dependency of nanofluid rheology on particle size and concentration of various metal oxide nanoparticles". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, no. 2, pp. 575-586. DOI: 10.1590/0104-6632.20180352s20160172