

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΑΛΑΡΗΣ ΥΛΗΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΡΕΟΛΟΓΙΑ

Ασκηση 3.4: Μετρήσεις Ιξώδους Κολλοειδών διασπορών

Γ. Πετεκίδης

Βιβλιογραφία

1. H.A. Barnes, J.F. Hutton, K.F. Walters *An Introduction to Rheology*, Elsevier, 1989
2. C. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, 1994
2. D. F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry, Biology and Technology meet*, 2nd Edition, John Willey and Sons, New York, 1999.
3. Κ. Παναγιώτου, *Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κολλοειδή Συστήματα*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1998.
4. J. Mewis, N.J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*, Cambridge, 2012
5. J. C. Berg, *An Introduction to Interfaces & Colloids*, World Scientific, 2010

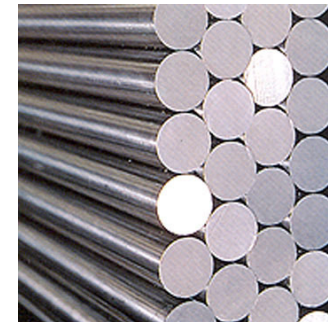
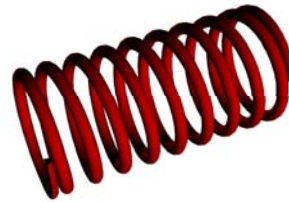
Ρεολογία

Μελέτη της μηχανικής απόκρισης υλικών σε εξωτερικές παραμορφώσεις, τάσεις και ροή

Υγρά



Στερεά



Άλλα: ? Μαγιονέζα, Οδοντόκρεμα, gels, Άμμος ...



Ιξωδοελαστικά / Ιξωδοπλαστικά Ρευστά

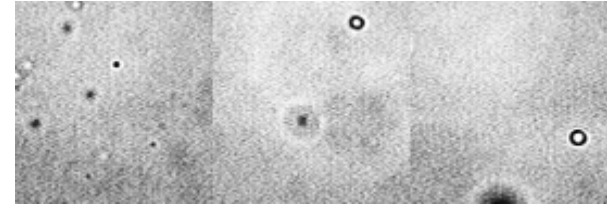
Παραδείγματα σύνθετων Ιξοδωελαστικών υλικών

- Foods
 - Emulsions (mayonaisse, ice cream)
 - Foams (ice cream, whipped cream)
 - Suspensions (mustard, chocolate)
 - Gels (cheese)
- Biofluids
 - Suspension (blood)
 - Gel (mucin)
 - Solutions (spittle)
- Personal Care Products
 - Suspensions (nail polish, face scrubs)
 - Solutions/Gels (shampoos, conditioners)
 - Foams (shaving cream)
- Electronic and Optical Materials
 - Liquid Crystals (Monitor displays)
 - Melts (soldering paste)
- Pharmaceuticals:
 - Gels (creams, particle precursors)
 - Emulsions (creams)
 - Aerosols (nasal sprays)
- Polymers

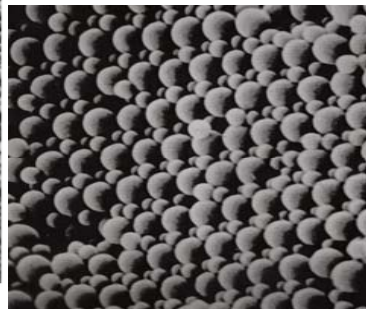
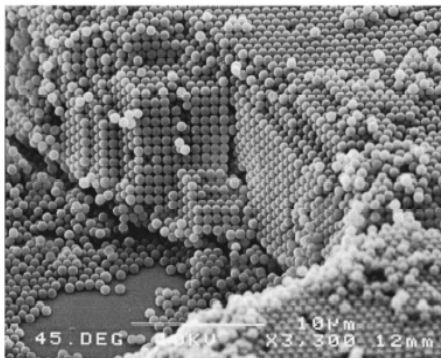
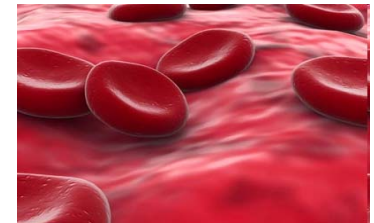
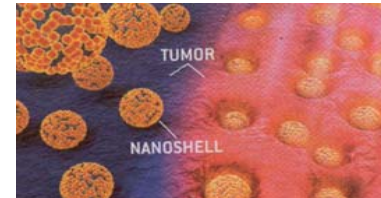
ΚΟΛΟΕΙΔΗ

Particles (~10nm-10μm) suspended in a liquid

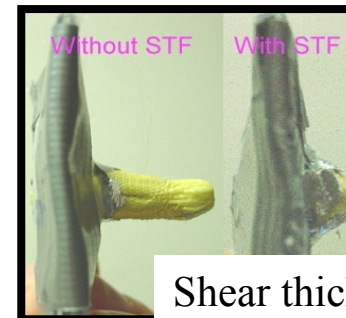
$$k_B T > m_B g R$$



Paints, Inks, lubricants, shampoo, foodstuff, drugs, biomaterials



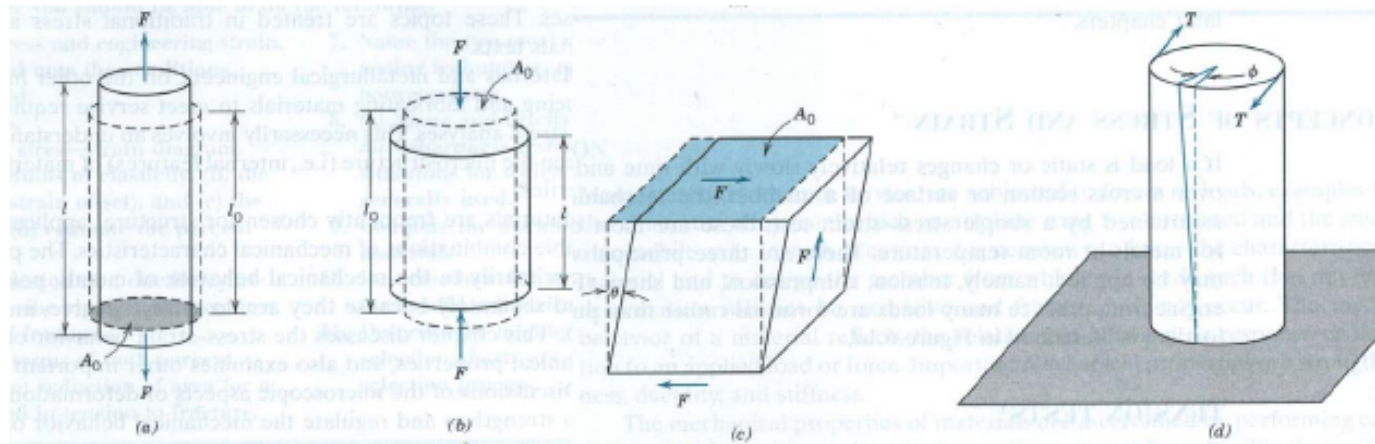
(b)



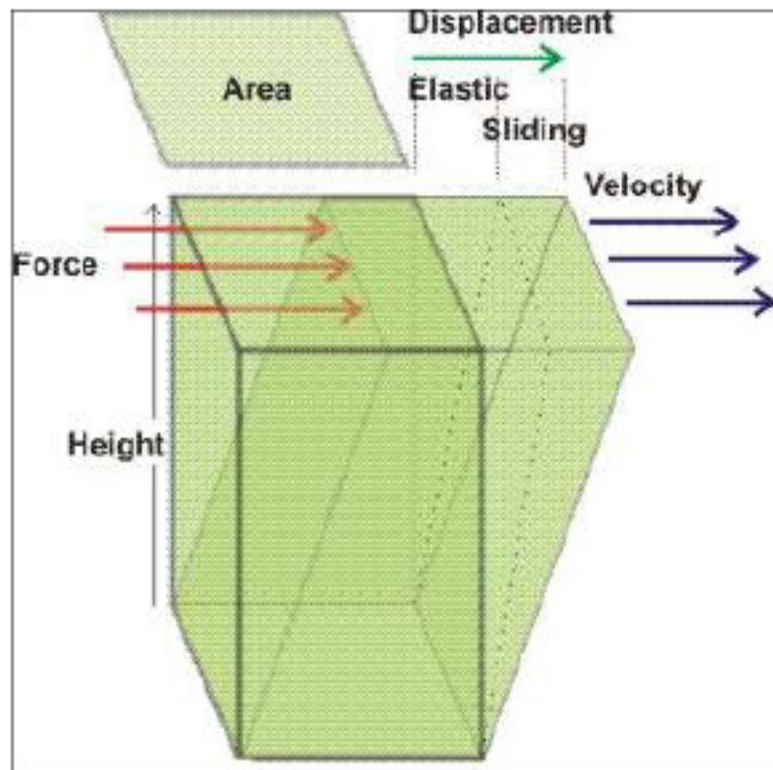
Shear thickening
⇒ Liquid Armor

Μηχανικές Ιδιότητες

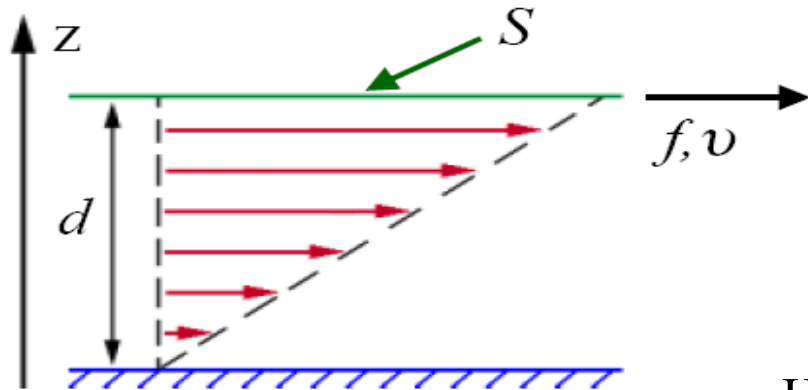
- Παραμόρφωση (Strain) \Leftrightarrow τάση (Stress)
- Είδη Παραμόρφωσης:
 - Εφελκυσμός (Tension) / Συμπίεση (Compression)
 - Διάτμηση (Shear) / Στρέψη (Torsion)



Διάτμηση (Shear)



Διατμητική Ρεολογία



Διατμητική τάση (σ) (shear stress):

Δύναμη ανα επιφάνεια
($\text{Nm}^{-2} = \text{Pa}$)

Παραμόρφωση (γ) (strain):

Η σχετική αλλαγή του μήκους, S/d , (αδιάστατο)

Ρυθμός παραμόρφωσης ($\dot{\gamma}$) (strain rate):

Παραμόρφωση ανά μονάδα χρόνου (1/s)

Ζητούμενο: Σχέση τάσης-παραμόρφωσης (?)

Νευτωνικό Υγρό

1687: Isaac Newton addresses liquids and steady simple shearing flow in his "*Principia*"

- “The resistance which arises from the lack of slipperiness of the parts of the liquid, other things being equal, is proportional to the velocity with which the parts of the liquid are separated from one another.”



Νόμος του Νεύτωνα

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

η : Συντελεστής Ιξώδους (viscosity)

Μονάδες σε Pa s = 10 P (poise)

Νευτωνικά Υγρά

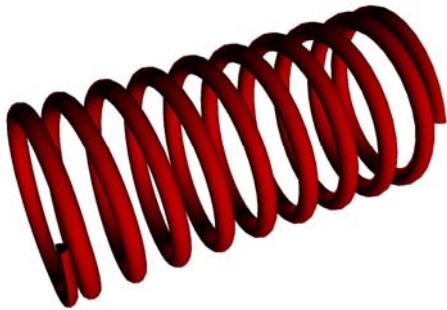


Liquid	Viscosity (cp)
Castor oil	1000
Chloroform	0.563
Ethyl alcohol	1.19
Glycerol	400
Olive oil	100
Water	1.0019

Ελαστικά στερεά

1678: Robert Hooke develops his
“True Theory of Elasticity”

- “The power of any spring is in the same proportion with the tension thereof.”



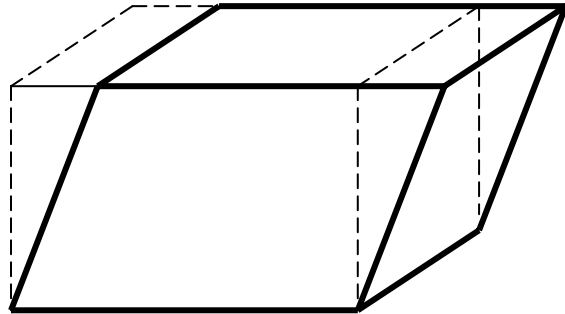
Νόμος του Hook:

$$\sigma = G \gamma$$

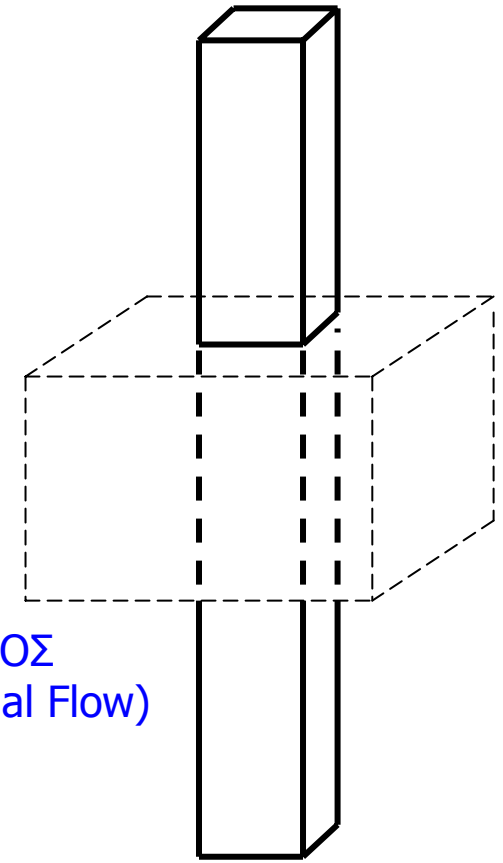
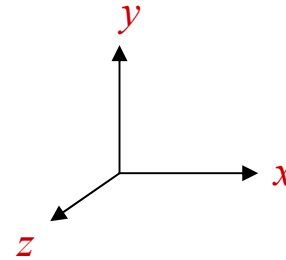
G : μέτρο διάτμησης (shear modulus) σε Pa

Ρεολογία

Γενική μορφή: τανυστές τάσης



ΔΙΑΤΜΗΣΗ (Shear Flow)



ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ (Elongational Flow)

Total stress tensor*

Stress tensor

$$\underline{\pi} = p \underline{\delta} + \underline{\sigma} = \begin{pmatrix} p + \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & 0 \\ \sigma_{yx} & p + \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & p + \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Hydrostatic pressure forces

Shear Stress : σ_{yx}

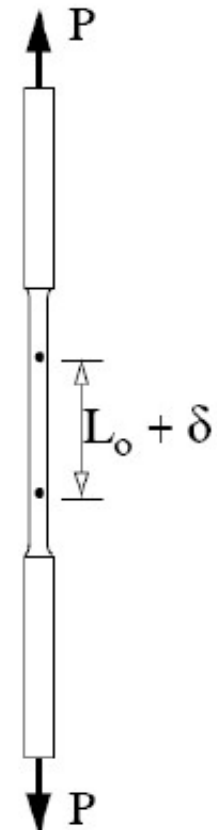
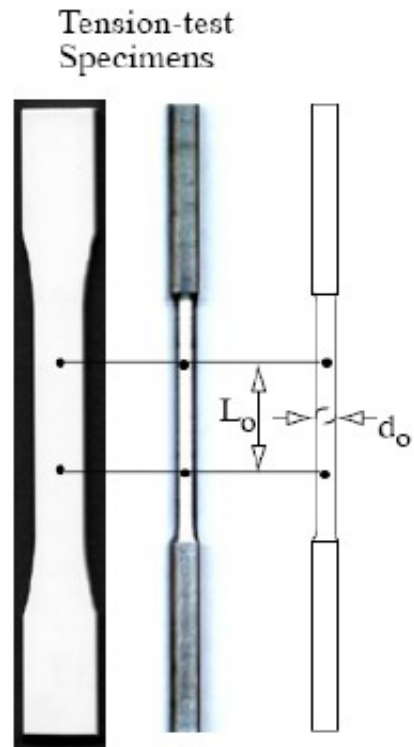
First Normal Stress Difference : $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$

Second Normal Stress Difference : $\sigma_{yy} - \sigma_{zz}$

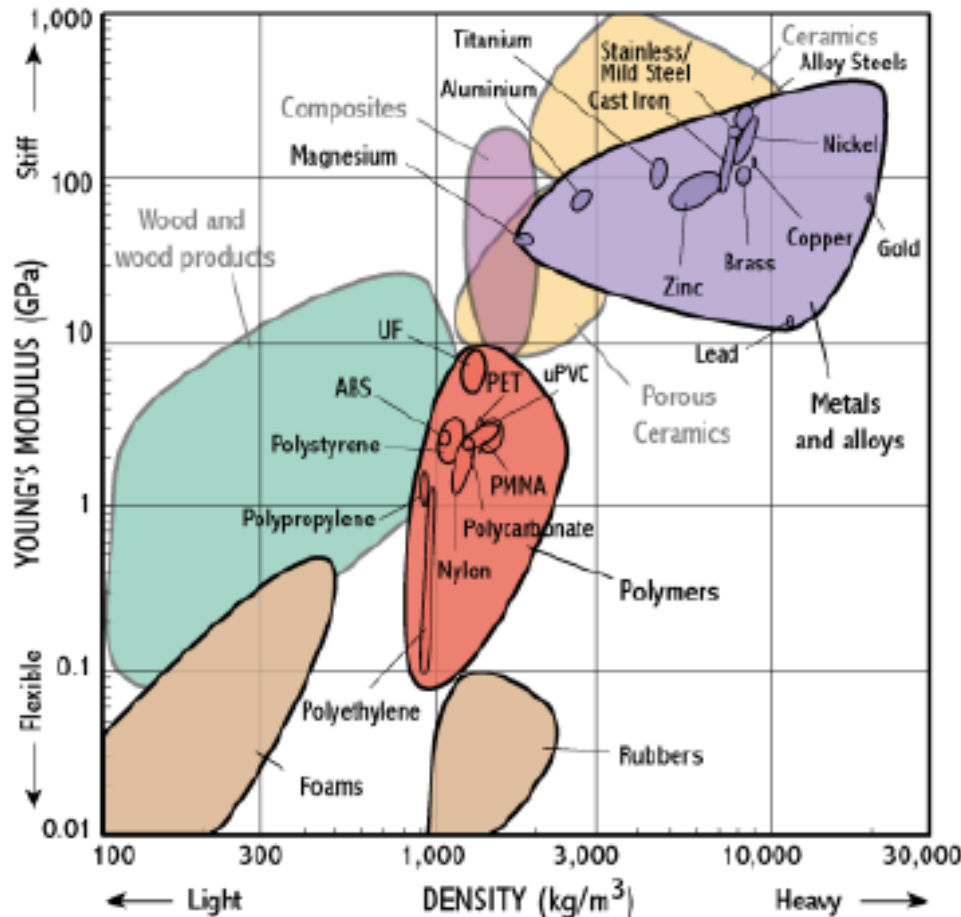
$$\underline{\pi} = p \underline{\delta} + \underline{\tau} = \begin{pmatrix} p + \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & p + \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & p + \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Tensile Stress : $\sigma_{zz} - \sigma_{xx}$

Εφελκυσμός (*Tension*)



Μέτρο Ελαστικότητας (Young)



- Ελαστική συμπεριφορά στον Εφελκυσμό

$$\sigma \equiv \frac{F}{A_0} \text{ (τάση)}$$

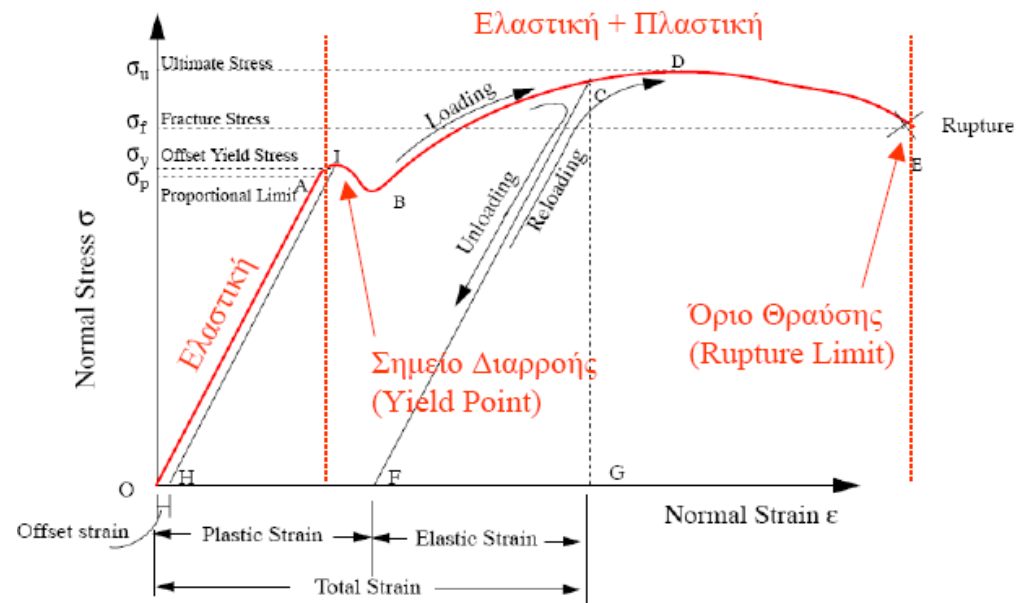
$$\varepsilon \equiv \frac{l - l_0}{l_0} \text{ (παραμόρφωση)}$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ (Μέτρο Young)}$$

Είδη Παραμόρφωσης

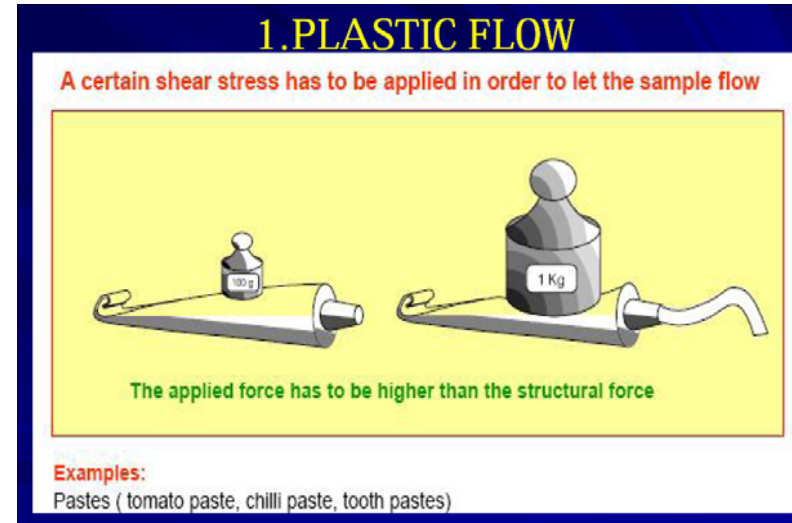
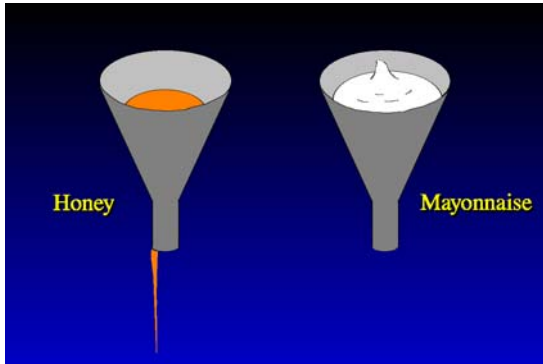
- Ελαστική: Η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης.
- Πλαστική: Μόνιμη παραμόρφωση που παραμένει και μετά την απομάκρυνση του αιτίου που τη δημιούργησε.

Καμπύλη Τάσης-Παραμόρφωσης



Ιξωδοελαστικότητα

Συμπεριφορά Υγρού ή στερεού ;



Ιξωδο-ελαστικά/Ιξωδο-πλαστικά, μη νευτωνικά ρευστά:

• Το ιξώδες εξαρτάται από τον ρυθμό παραμόρφωσης: $\eta = \eta(\dot{\gamma})$
(ρεοπηκτικά, θιξοτροπικά ρευστά)

• Ρευστά Bingham/Herschel-Bulkley :

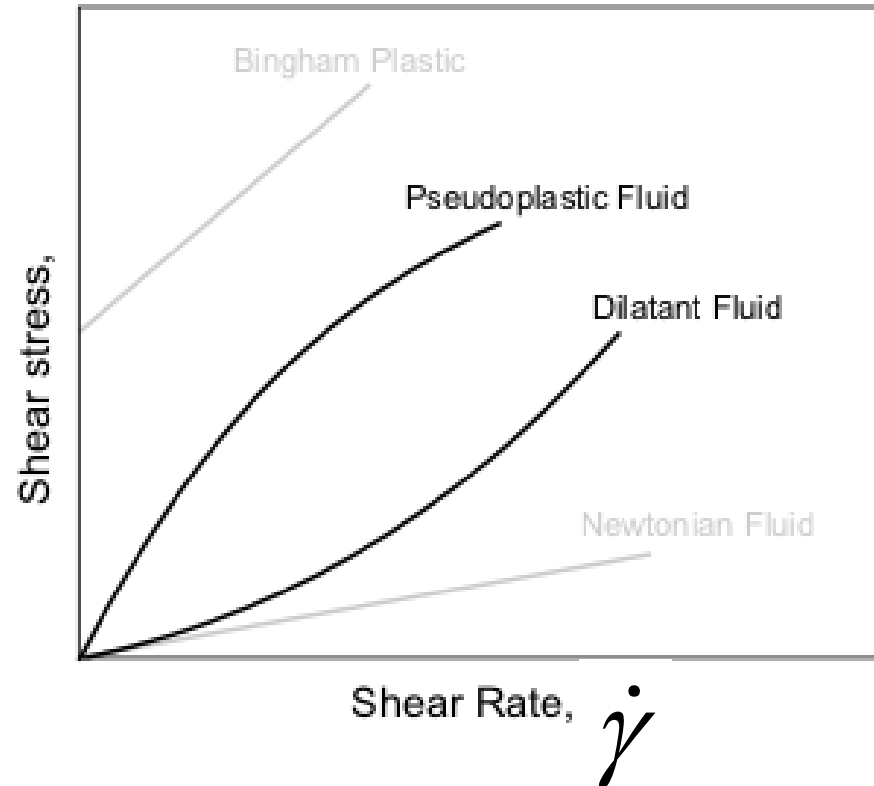
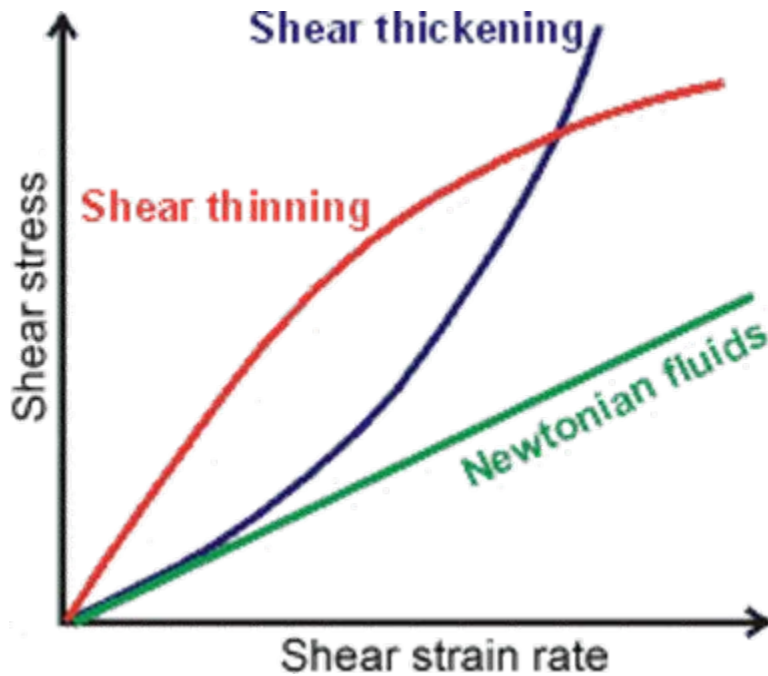
$$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma}^n \quad n \leq 1$$

Ελαστικά για μικρές παραμορφώσεις ή τάσεις και πλαστικά (ρέουν) για μεγαλύτερες
Τόση διαρροής (Yield stress) σ_0

Διατμητική Λέπτυνση – Ρεοπηξία

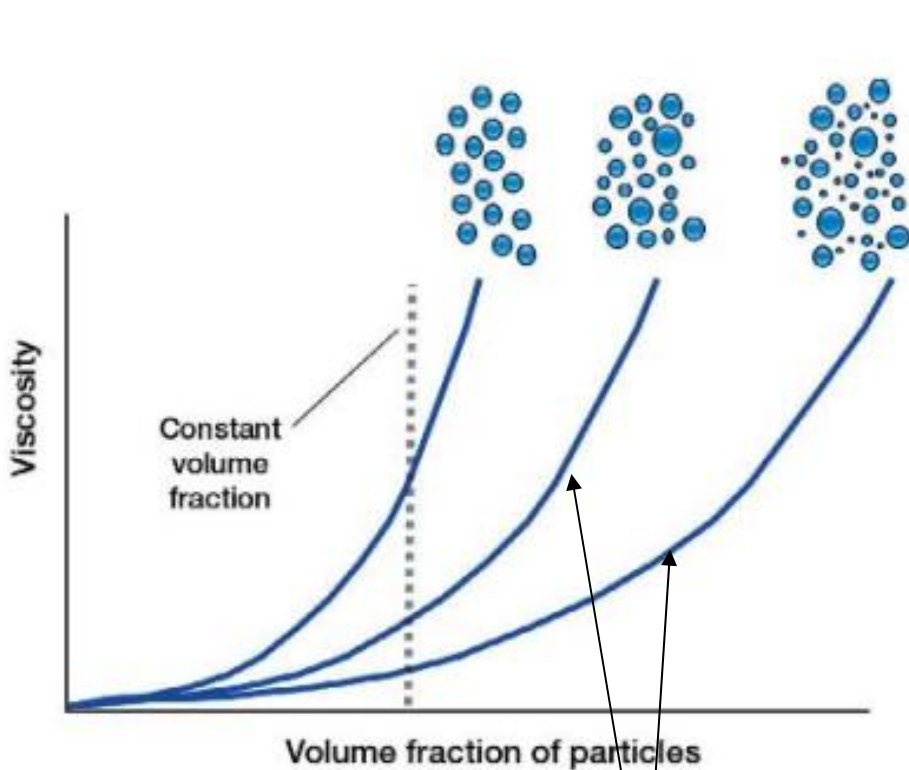
(Shear thinning – shear thickening)

Μη Νευτώνικα ρευστά: Το ιξώδες εξαρτάται από τον ρυθμό παραμόρφωσης ($\dot{\gamma}$).
(**ρεοηκτικά, ψευδοπλαστικά ή θιξοτροπικά ρευστά**)

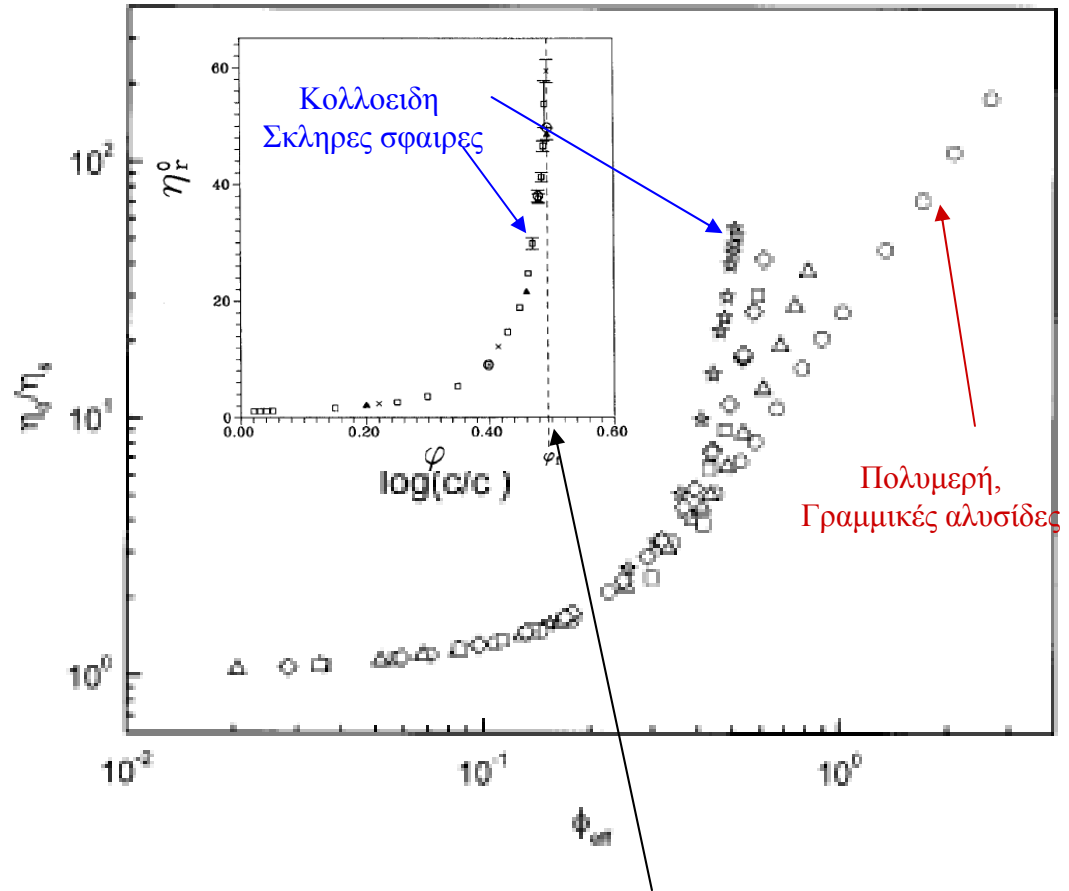


Πυκνά διαλύματα (πολυμερή ή κολλοειδή)

Ιξώδες (για $\dot{\gamma} \rightarrow 0$) συναρτήσεσι της συγκέντρωσης



Μίγματα διαφορών μεγεθών
Μείωση ιξώδους για δεδομένη συγκέντρωση



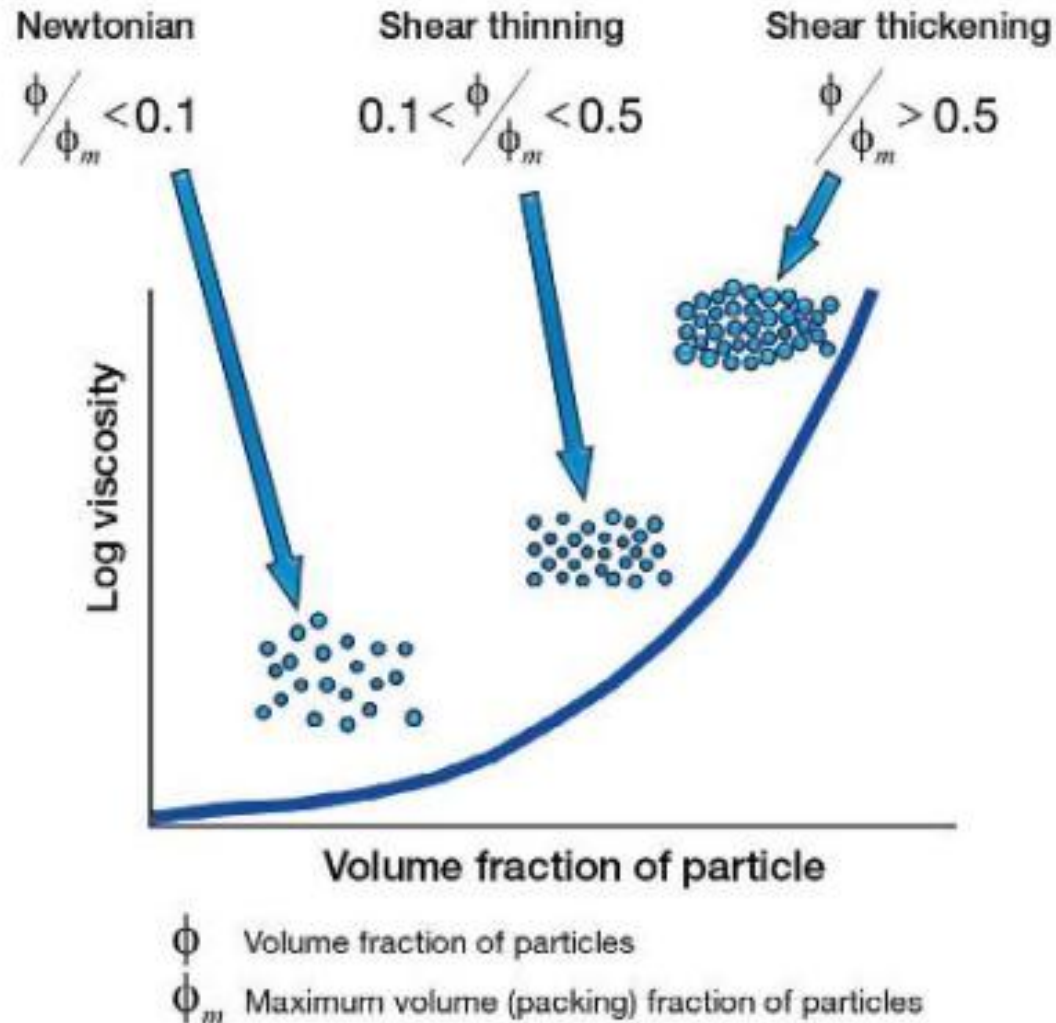
$\phi \sim 0.5$, υγρό- \rightarrow κρύσταλλος

Αραιές διασπορές σφαιρικών σωματιδίων (Einstein): $\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + \dots)$

Λέπτυνση - Ρεοπηξία

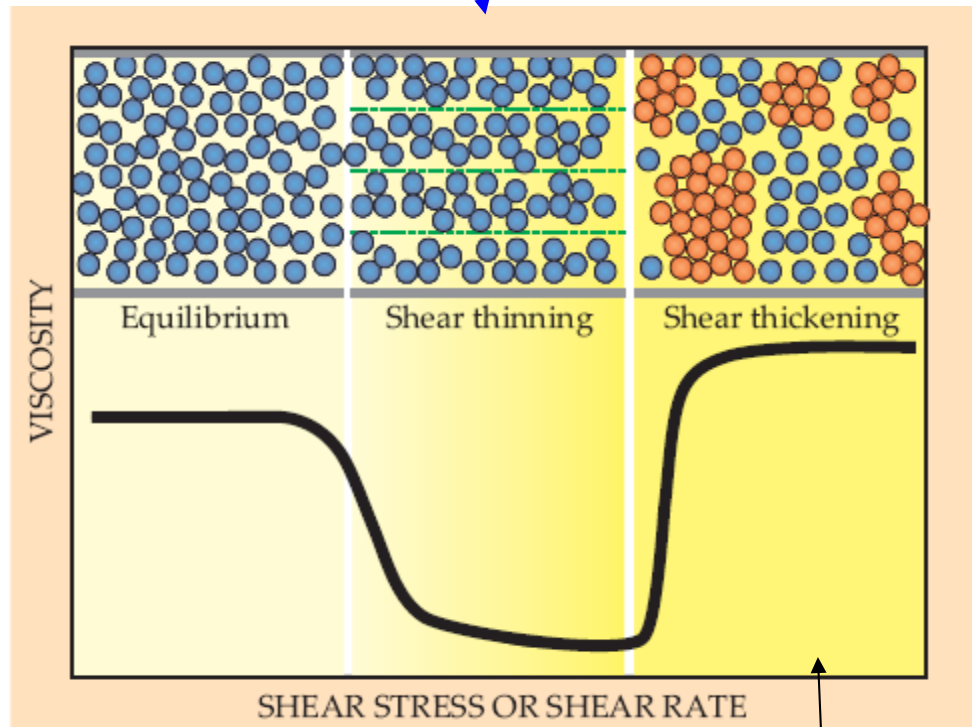
(σε πυκνές διασπορές)

Αύξηση της συγκέντρωσης (ή κλάσματος όγκου) των κολλοειδών => αύξηση Ιξώδους



Λέπτυνση - Ρεοπηξία

Μέτριοι ρυθμοί παραμόρφωσης => Διατμητική Λέπτυνση (shear thinning)

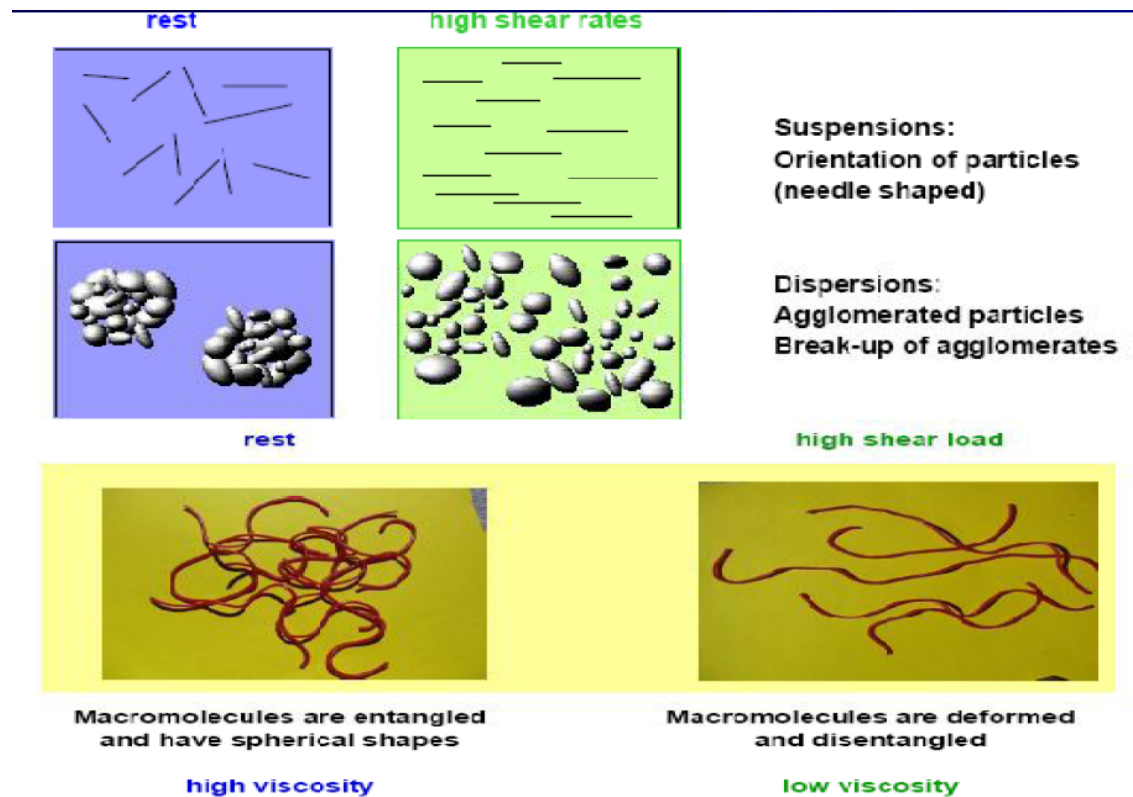
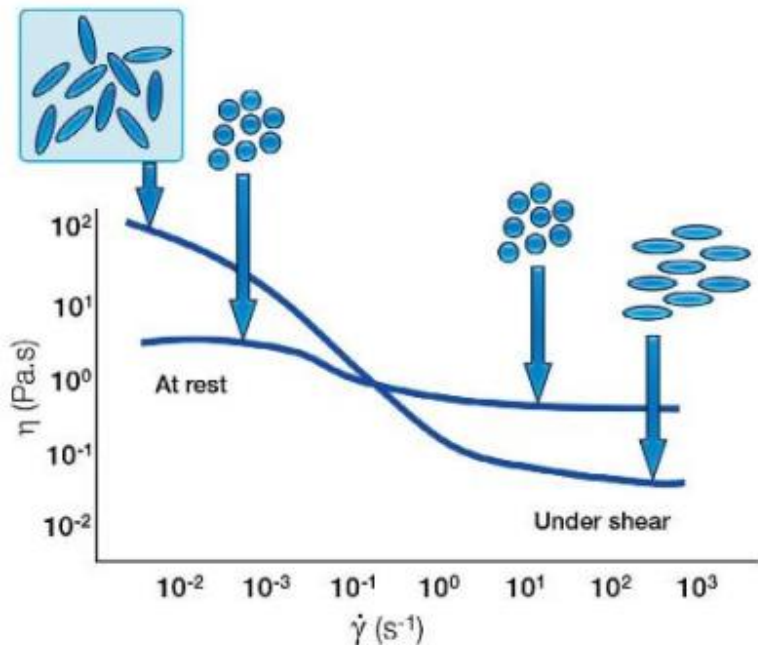


$\phi \sim 0.45$

Μεγάλοι ρυθμοί παραμόρφωσης => Ρεοπηξία (shear thickening)

Διατμητική Λεπτυνση (shear thinning)

Μείωση του Ιξώδους με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης
=< Δομικές αλλαγές



Κολλοειδή – Ρεοπηξία

«πώς να περπατήσεις σε υγρό»

- <http://www.youtube.com/watch?v=5GWhOLorDtw>
- <http://www.youtube.com/watch?v=f2XQ97XHjVw>

Ιξωδοελαστικά διαλύματα πολυμερών: Rod-Climbing Experiment



(Απλο Νευτώνικό Υγρό)

Φυγόκεντρη δύναμη



(Πολυμερικό διάλυμα ή τήγμα)

Εντροπική ελαστικότητα αλυσίδων
=> Δημιουργία κάθετων δυνάμεων

<http://www.youtube.com/watch?v=npZzlgKjs0I&feature=related>

Ρεολογικές μετρήσεις Περιστροφικά Ρεόμετρα

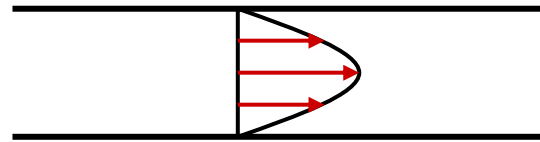


Σταθερής παραμόρφωσης (strain controlled) ή σταθερής τάσης (stress controlled)

ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΕΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

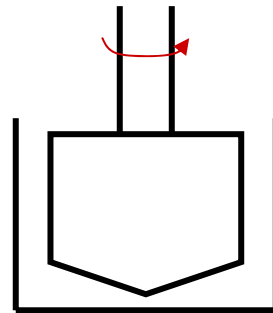
(A) ΔΙΑΤΜΗΣΗ

Pressure Flow:

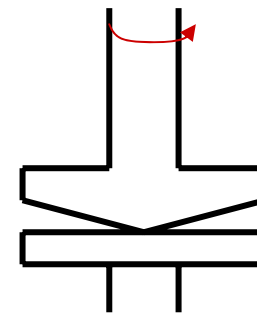


Capillary

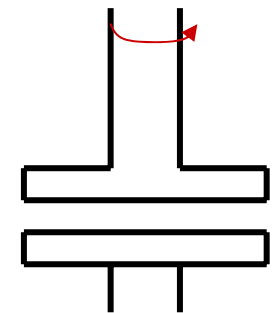
Drag Flows:



Concentric Cylinder
(Couette)



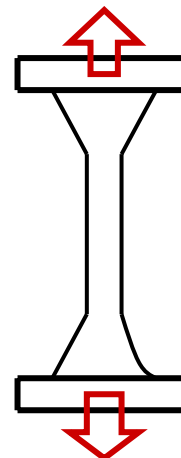
Cone-and-Plate



Parallel Plates

(B) ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΣ

Uniaxial Elongation ($b = 0, \dot{\epsilon} > 0$):



Moving Clamps

Γεωμετρία Couette

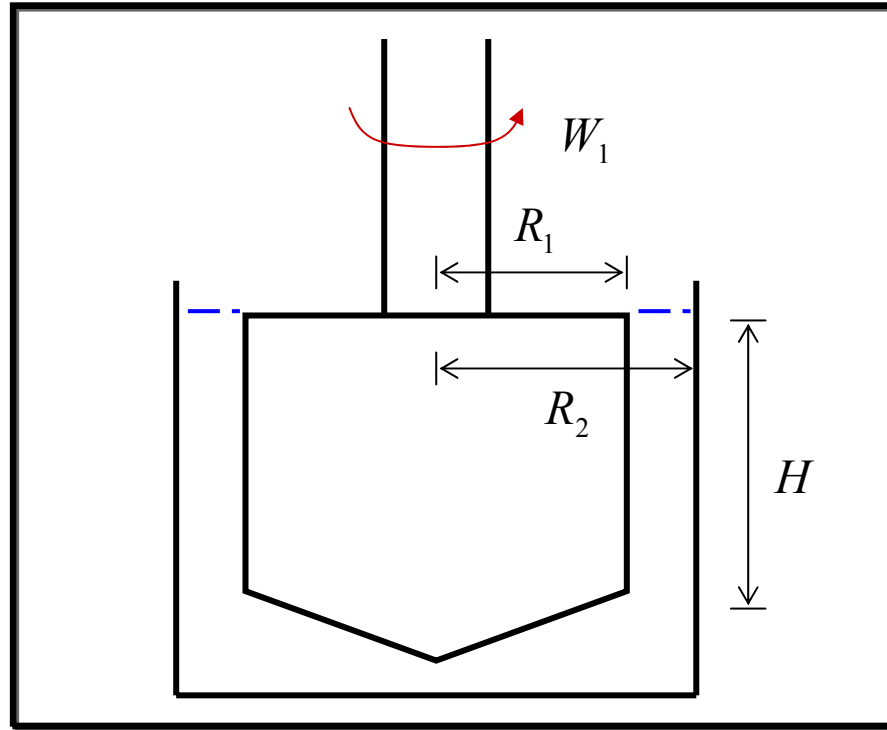


FIG. Concentric cylinder viscometer

Shear rate $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \frac{W_1 R_1}{R_2 - R_1}$$

(homogeneous)

R_1, R_2 : Radii of inner and outer cylinders
 H : Height of cylinders

Shear - rate dependent viscosity $\eta(\dot{\gamma})$:

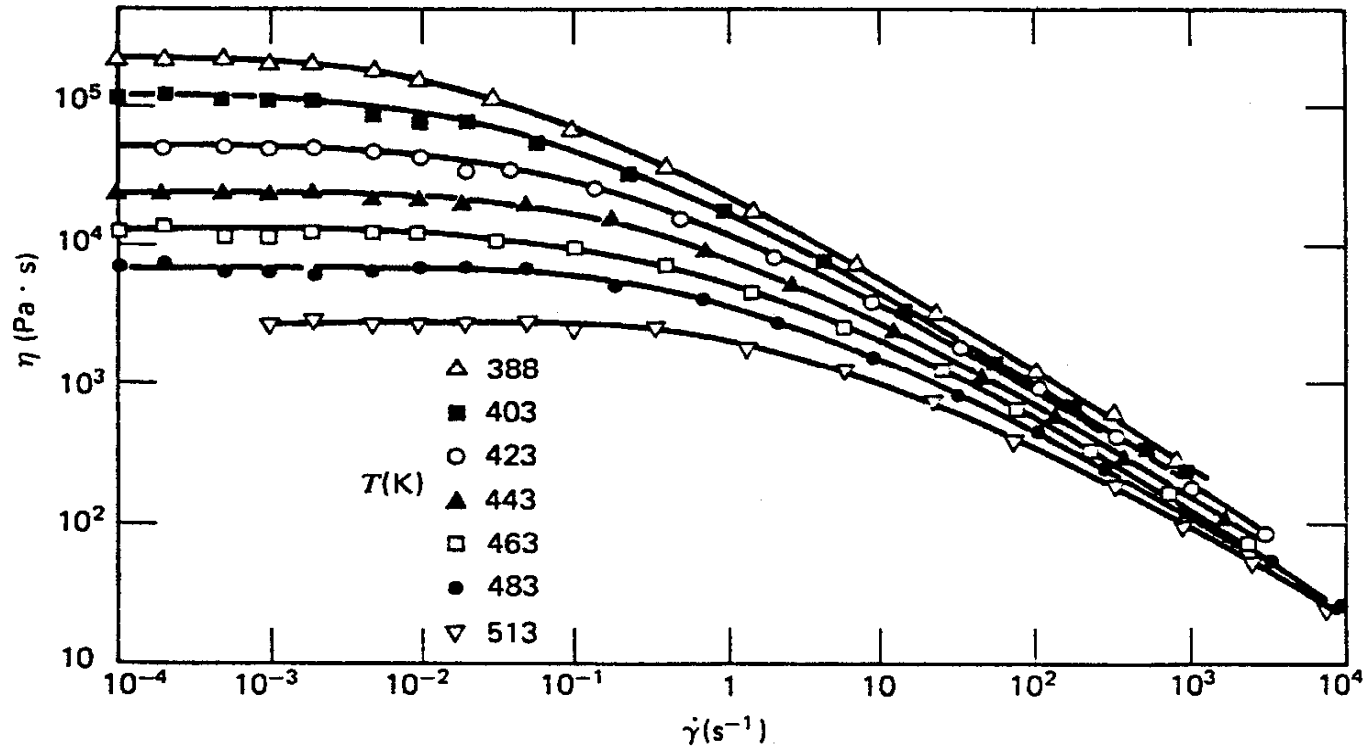
$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma(r = R_1)}{\dot{\gamma}} = \frac{T}{2\pi R_1^2 H \dot{\gamma}}$$

where the torque acting on the surface of the inner cylinder T is :

$$T = \left[\sigma_{r\theta} \Big|_{r=R_1} (2\pi R_1 H) \right] R_1$$

W_1 : Angular velocity of inner cylinder
 T : Torque on inner cylinder

Παραδείγματα: Ιξώδες συναρτήσει του ρυθμού παραμόρφωσης



Non-Newtonian viscosity η of a low-density polyethylene at several different temperatures

Ιξωδόμετρο DV-2P Anton-Paar

Specifications

		DV-1P	DV-2P, DV-3P
Measuring range (with standard spindles)	L-model	15 to 2,000,000 mPa·s	15 to 2,000,000 mPa·s
	R-model	100 to 13,000,000 mPa·s	100 to 13,000,000 mPa·s
	H-model	0.32*) to 106,000 Pa·s	0.16*) to 106,000 Pa·s
Resolution (depending on the range)	L-model	0.01**) to 10 mPa·s	
	R-model	0.1**) to 100 mPa·s	
	H-model	0.01 to 1 Pa·s	
Resolution	Low Visc. Adapter		0.01 digit
	visc. <10,000 mPa·s		0.1 digit
	visc. >10,000 mPa·s		1 digit
Precision		±1 % of full scale	±1 % of full scale
Repeatability		0.2 %	0.2 %
Spindle speeds		18 (0.3 to 100 rpm)	19 (0.3 to 200 rpm)



DV-2P with Small Sample Adapter and set of TL-spindles

Μετρήσεις Ιξώδους

ΟΡΙΣΜΟΙ:

- Το Ιξώδες διαλύματος (διασποράς) εν γένει εξαρτάται από την συγκέντρωση (κλάσμα όγκου) και τον ρυθμό παραμόρφωσης:

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}, \varphi)$$

- Σχετικό ιξώδες (relative viscosity): $\eta_{rel} = \eta / \eta_0$
- Ειδικό ιξώδες (specific viscosity): $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$
- Ανηγμένο ιξώδες (reduced viscosity): $\eta_{red} = \eta_{sp} / c$
- Εσωτερικό ιξώδες (intrinsic viscosity): $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$

Μετρήσεις Ιξώδους

ΠΕΙΡΑΜΑ 3.4 (X4)

Μετρήσεις ιξώδους διαφόρων κολλοειδών διασπορών συναρτήσει του ρυθμού παραμόρφωσης, $\dot{\gamma}$ σε διάφορα κλάσματα όγκου, φ

- Χρησιμοποιήστε τα σωματίδια που συνθέσατε σε διάφορους χρόνους πολυμερισμού.
- Παρασκευάστε διασπορές γνωστών κλασμάτων όγκου.
- Μετρήστε το ιξώδες τους συναρτήσει του $\dot{\gamma}$
- Υπολογίστε το ειδικό ιξώδες κλπ.
- Απαντήστε στις ερωτήσεις και σχεδιάστε τα διαγράμματα που ζητούνται.