



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ενότητα : Ρεολογία πολυμερών

Διδάσκων : Κων/νος Τσιτσιλιάνης, Καθηγητής
Ουρανία Κούλη, Ε.ΔΙ.Π.

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Σκοπός

Η εξάσκηση των φοιτητών με την ρεολογία υδατικών διαλυμάτων πολυμερών τα οποία εμφανίζουν νευτώνεια και μη νευτώνια συμπεριφορά.

Επιπλέον θα μελετηθεί μια ιδιαίτερη κατηγορία υδατοδιαλυτών πολυμερών τα “διασυνδέσιμα πολυμερή”, τα οποία λόγω του αμφίφιλου χαρακτήρα τους (συμπολυμερή που αποτελούνται από υδρόφοβες και υδρόφιλες συστάδες) αυτοδομούνται στο υδατικό τους περιβάλλον με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα φυσικό πήκτωμα απείρου μάζας, η ρεολογική συμπεριφορά του οποίου εμφανίζει εκπληκτικές ιδιότητες π.χ. με μόλις ένα γραμμάριο πολυμερούς στα 100 γρ. νερού το ιξώδες του διαλύματος αυξάνεται 5 με 6 τάξεις μεγέθους.

Εισαγωγή

- Μια από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες των υλικών είναι το ιξώδες τους, που φανερώνει την αντίσταση που προβάλλει το υλικό κατά την άσκηση σε αυτό διατμητικών τάσεων.
- Υλικά με μεγάλη τιμή ιξώδους πλησιάζουν σε συμπεριφορά τα στερεά ενώ αυτά με χαμηλή τιμή ιξώδους πλησιάζουν την υγρή συμπεριφορά.
- Σημαντική είναι η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία η οποία κυμαίνεται σε μια μεγάλη κλίμακα τιμών κατά τις διάφορες διεργασίες. Ωστόσο η εξάρτηση από το ρυθμό παραμορφώσεως είναι αυτή που χαρακτηρίζει το ρευστό ως **μη νευτώνειο**, ενώ τα ρευστά των οποίων το ιξώδες δεν εξαρτάται από το ρυθμό παραμορφώσεως ονομάζονται **νευτώνεια**.

Ρεολογία πολυμερών

Ρεολογία είναι η επιστήμη που μελετάει την παραμόρφωση και τη ροή υλικών (στερεά, υγρά, αέρια) όταν αυτά υπόκεινται σε τάσεις.

Τα **ιδανικά στερεά** παραμορφώνονται ελαστικά δηλ. η ενέργεια που απαιτείται για την παραμόρφωσή τους ανακτάται πλήρως όταν αφαιρούνται οι τάσεις.

Τα **ιδανικά ρευστά** παραμορφώνονται αναντίστρεπτα δηλ. η ενέργεια που απαιτείται για την παραμόρφωσή τους μεταπίπτει σε θερμική ενέργεια μέσα στο ρευστό και δεν ανακτάται με απλή αφαίρεση των τάσεων.

Τα τήγματα των πολυμερών είναι ιξωδοελαστικά (έχουν σε διαφορετικό βαθμό τόσο ιξώδες όσο και ελαστικότητα).

Ιξώδες

Το ιξώδες η είναι μια ιδιότητα των ρευστών η οποία σχετίζεται με τον τρόπο με τον οποίο αυτό ρέει και εξαρτάται από :

$$\eta = \eta (S, T, P, \dot{\gamma}, t, V)$$

S : το είδος του υλικού, σχετίζεται με τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του υλικού

T : η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το υλικό

P : η πίεση στην οποία υπόκειται το υλικό (ασθενής εξάρτηση: αύξηση της πίεσης κατά 1000 bar, προκαλεί αύξηση του ιξώδους κατά 30%)

$\dot{\gamma}$: ο ρυθμός διάτμησης ή παραμόρφωσης (μεταβολή της παραμόρφωσης με το χρόνο)

t : ο χρόνος, δηλαδή η ιστορία του δείγματος (οι παραμορφώσεις που έχει υποστεί)

V : η διαφορά δυναμικού που ασκείται στο υλικό καθώς ρέει (ισχυρή εξάρτηση από ηλεκτρικές δυνάμεις).

Τυπικές τιμές του δυναμικού ιξώδους

Υλικό	Πετρέλαιο	Νερό	Hg	Γκρέιπ Φρουτ	Αίμα (37°C)	Καφές	Μέλι	Τήγματα πολυμερών	Πίσσα	Γυαλί
Ιξώδες στους (20° C) (mPa s)	0.65	1.0	1.5	2.5	4-15	10	10 ⁴	10 ³ -10 ⁶	10 ⁸	10 ²³

Νευτώνεια ρευστά

Νευτώνεια είναι τα ρευστά στα οποία η διατμητική τάση τ , και ο ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\gamma}$ συνδέονται με μια γραμμική σχέση :

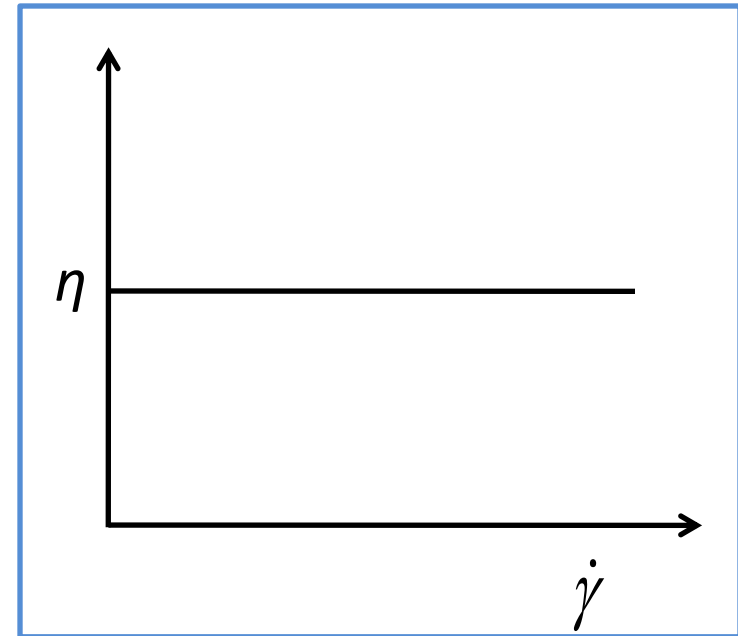
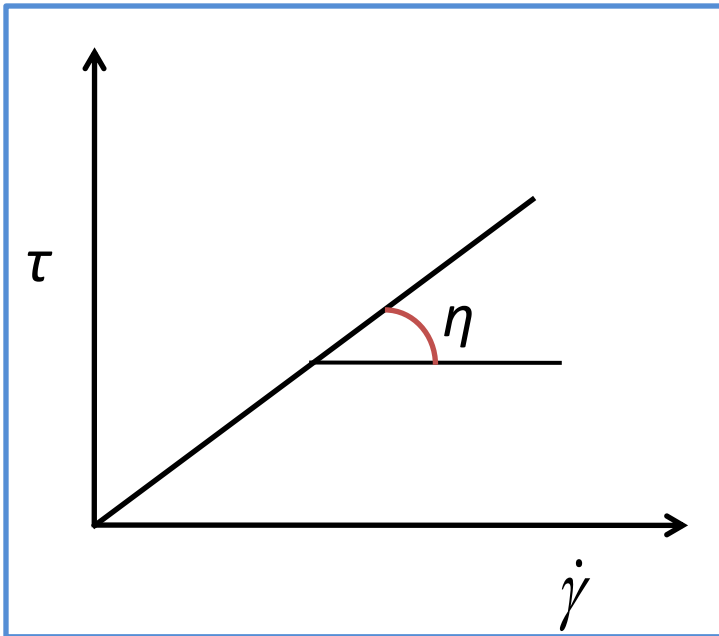
$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

η το δυναμικό ιξώδες

Παραδείγματα νευτώνειων ρευστών αποτελούν όλα τα αέρια και όσα υγρά αποτελούνται από ομοιόμορφα (ή σχεδόν ομοιόμορφα) μόρια, όπως π.χ. το νερό, οι κοινοί υδρογονάνθρακες (βενζίνη, κεροζίνη), η γλυκόλη, η αιθανόλη.

- ✓ στα νευτώνεια ρευστά το ιξώδες είναι μια πραγματική (και όχι φαινομενική) ιδιότητα, της οποίας η τιμή εξαρτάται από τη φύση του ρευστού και τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

Διαγράμματα τ και η συναρτήσει του ρυθμού $\dot{\gamma}$



✓ στα νευτώνεια ρευστά το ιξώδες είναι ανεξάρτητο από το ρυθμό παραμορφώσεως

Μη νευτώνεια ρευστά

Αποκλίνουν από το νόμο του Νεύτωνα και είναι υγρά που περιέχουν μόρια των οποίων το μέγεθος διαφέρει πολύ, όπως διαλύματα πολυμερών ή διαλύματα που περιέχουν αιωρούμενα σωματίδια. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τόσο τα κολλοειδή όσο και τα αδρομερή.

- για πολύ μικρούς ρυθμούς διάτμησης τα ρευστά αυτά συμπεριφέρονται σαν νευτώνεια
- ενώ για μεγαλύτερους ρυθμούς διάτμησης ισχύει η ακόλουθη μη γραμμική σχέση:

$$\eta = m |\dot{\gamma}|^{n-1}$$

σταθερά

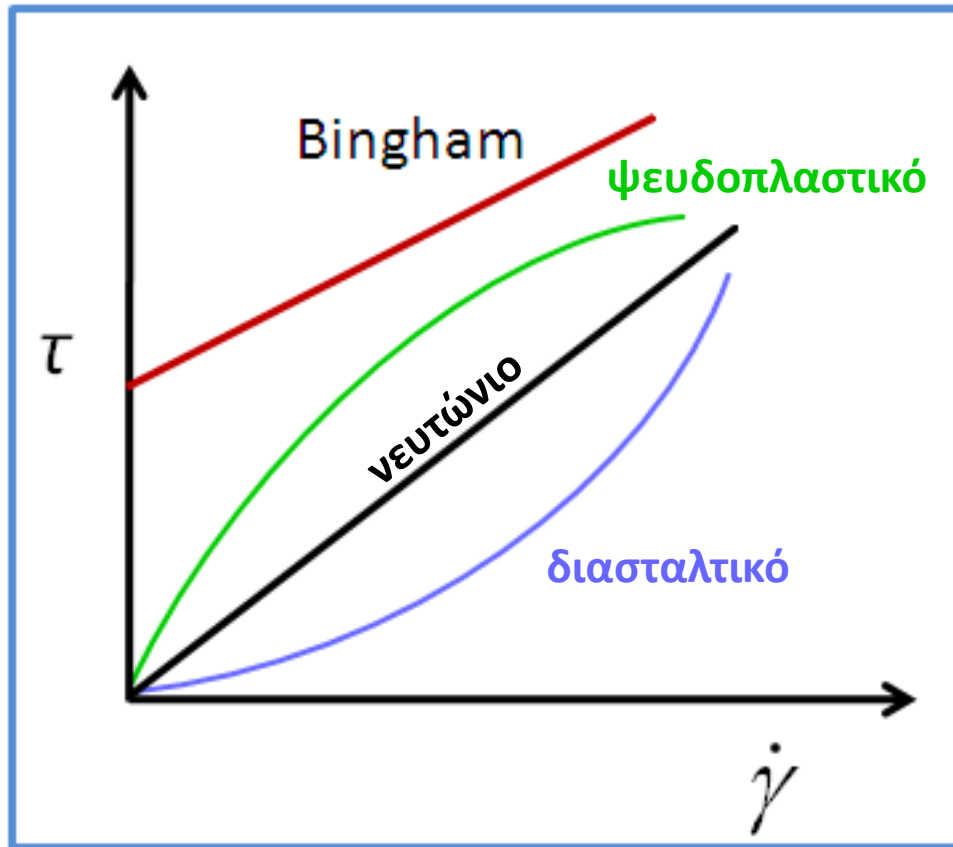


Ψευδοπλαστικά ρευστά

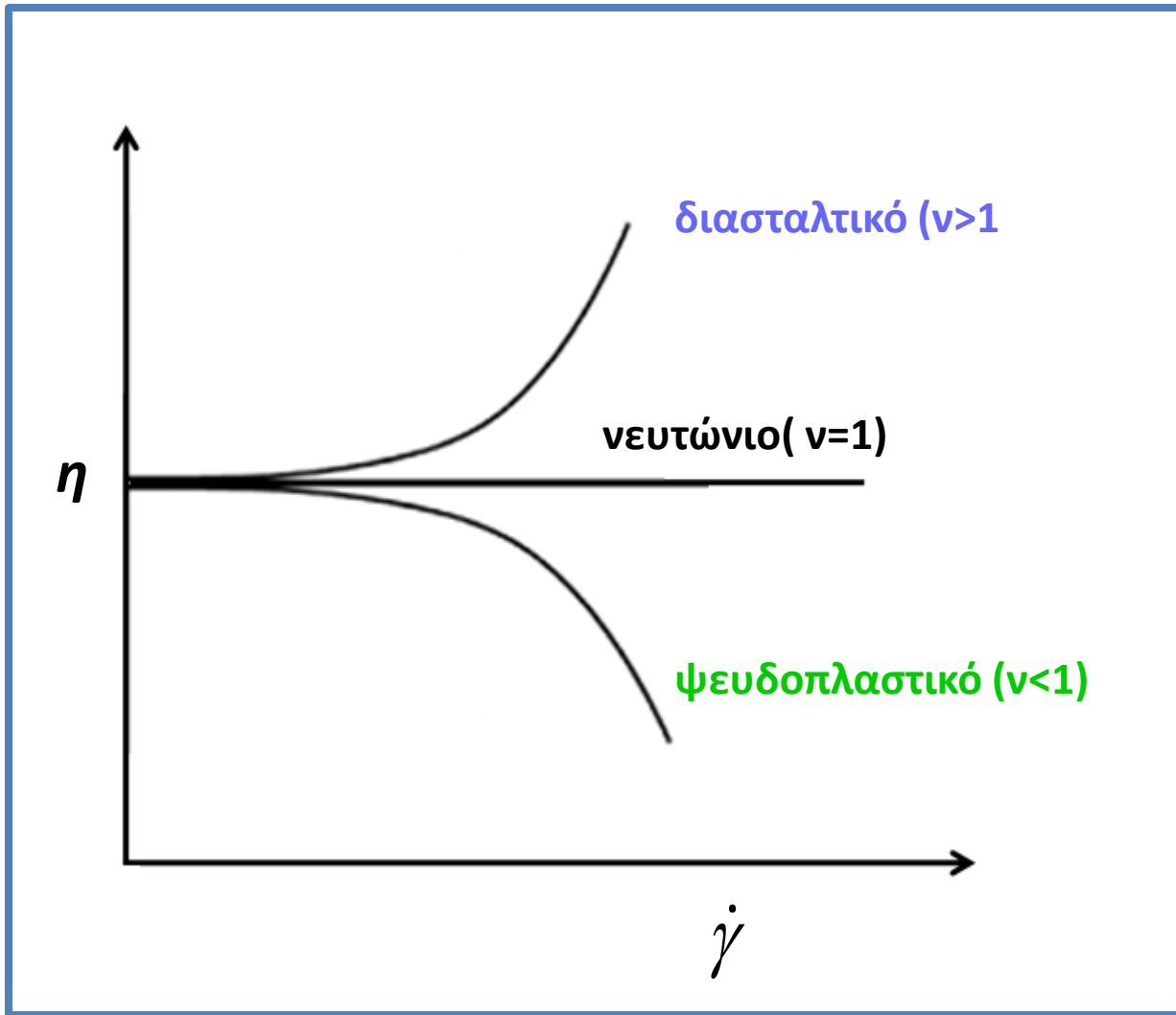
- όταν το φαινομενικό ιξώδες του ρευστού ελαττώνεται καθώς ο ρυθμός διάτμησης αυξάνει τότε το ρευστό καλείται **ψευδοπλαστικό** (π.χ. γαλακτώματα, κολλοειδή, χυμούς φρούτων, φυσικές κόλλες κ.ά.)

Διασταλτικά ρευστά

- όταν το φαινομενικό ιξώδες του ρευστού αυξάνεται καθώς ο ρυθμός διάτμησης αυξάνει τότε το ρευστό καλείται **διασταλτικό** (π.χ. τσιμεντοσκυρόδεμα, αμυλούχες κόλλες κ.ά.)



✓ το ρευστό Bingham (οδοντόπαστα, μαγιονέζα, ζελέ κ.ά.) ρέει γραμμικά μόνο όταν η διατμητική τάση που του ασκείται ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή

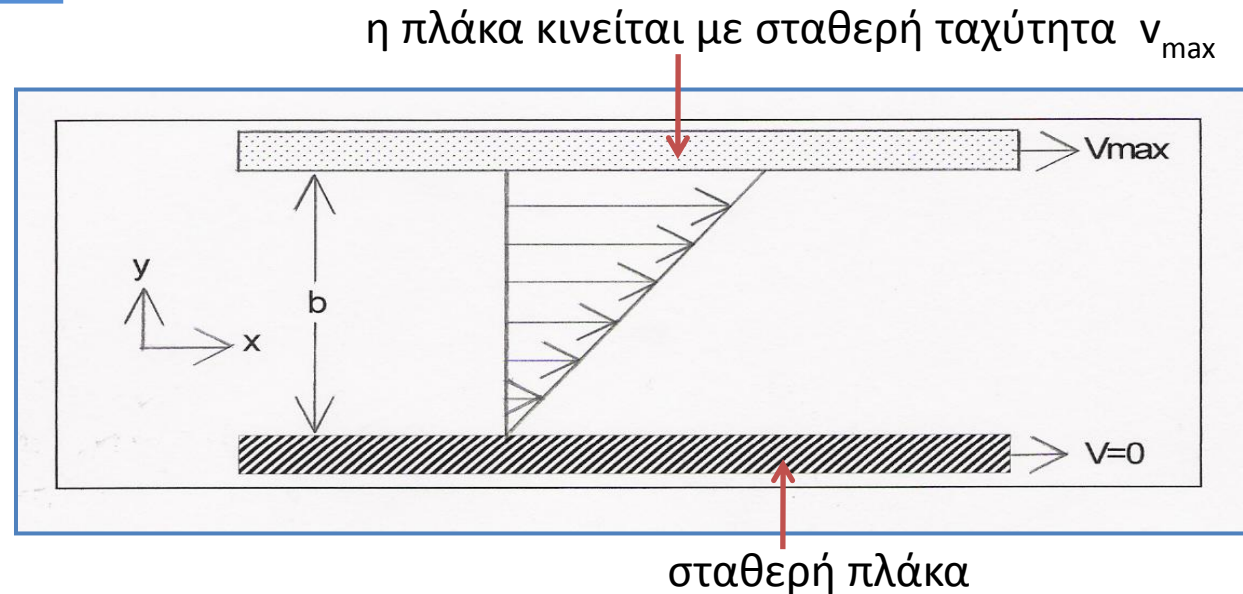


$$\eta = m |\dot{\gamma}|^{\nu-1}$$

Ροή νευτώνειου ρευστού μεταξύ παράλληλων πλακών

Η επιφάνεια του ρευστού που έρχεται σε επαφή με την άνω πλάκα θα δέχεται διατμητική τάση τ_{xy} η οποία θα ισούται με το λόγο της δύναμης F η οποία κινεί την πλάκα προς την επιφάνεια επαφής A της πλάκας με το ρευστό:

$$\tau_{xy} = F/A, \text{ (Pa)}$$



Με τη πάροδο μικρού χρονικού διαστήματος το προφίλ των ταχυτήτων v_x θα γίνει γραμμικό με την απόσταση y .

$$\dot{\gamma} = dv_x/dy = v_{\max}/b \quad (\text{s}^{-1})$$

- ο νόμος του Newton έχει ως εξής: $\tau_{xy} = \eta \dot{\gamma} = \eta (dv_x/dy)$

Υπολογίζεται η τιμή του ιξώδους η ($\eta = \tau_{xy}/\dot{\gamma}$) γνωρίζοντας τις τιμές των F , A , v_{\max} , b .

Το ιξώδες μπορεί επίσης να υπολογισθεί αν σχεδιασθεί η τάση τ_{xy} σαν συνάρτηση του ρυθμού $\dot{\gamma}$ και ισούται με την κλίση του διαγράμματος τ_{xy} vs. $\dot{\gamma}$.

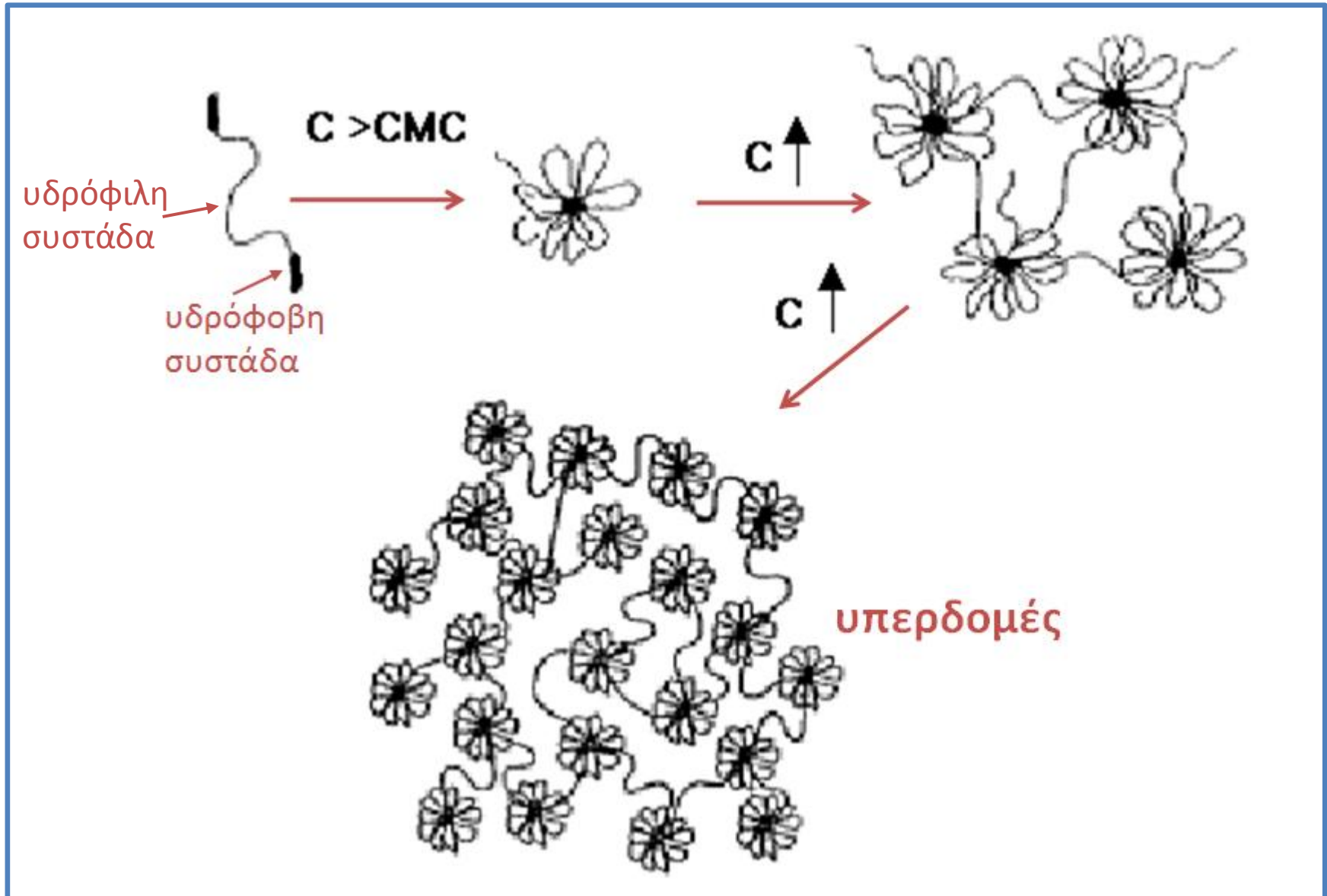
Για την κατασκευή του πρέπει να ληφθούν πειραματικές μετρήσεις τις τ_{xy} για διάφορους ρυθμούς $\dot{\gamma}$.

Διασυνδέσιμα πολυμερή

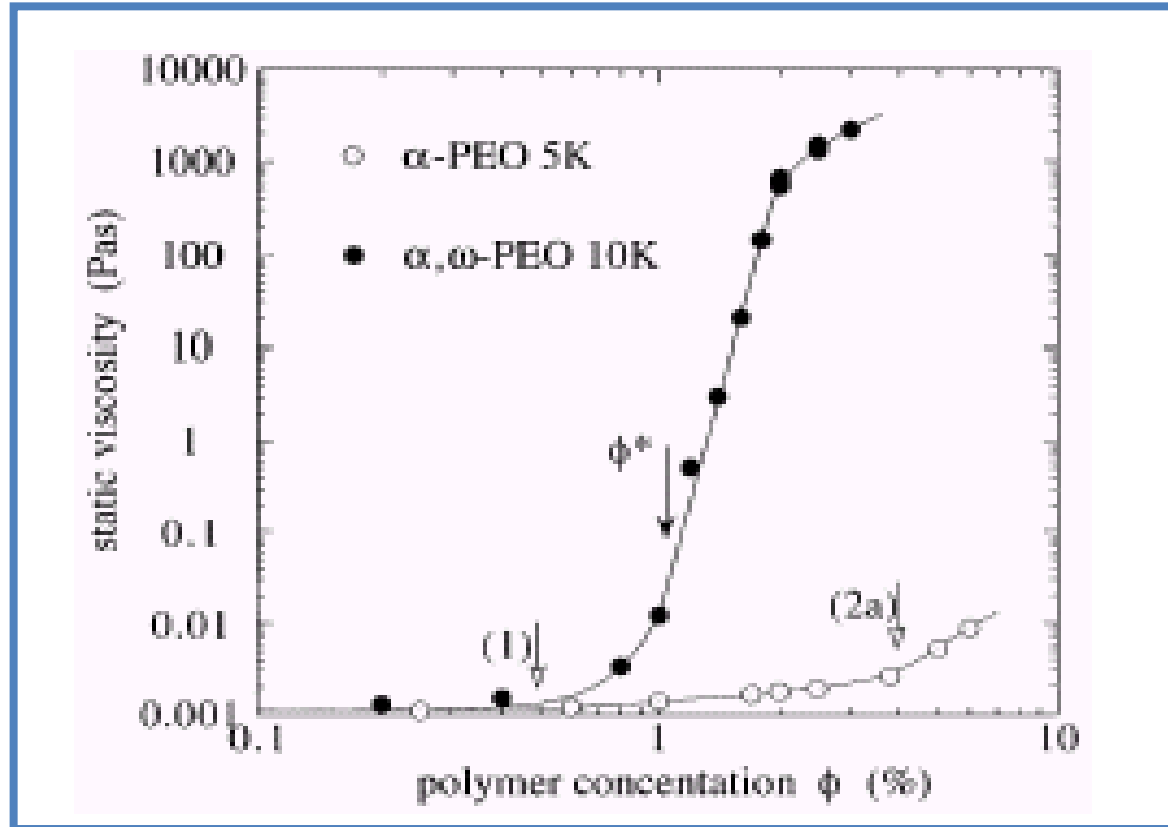
Μία από τις ιδιότητες των πολυμερών αυτών, που βασίζονται και οι περισσότερες εφαρμογές τους είναι ότι μπορούν να αυξήσουν το ιξώδες του νερού κατά μερικές τάξεις μεγέθους με αποτέλεσμα να αναφέρονται ως "πηκτικά μέσα".

Η ικανότητά τους αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι μπορούν να αναπτύσσουν ιδιαίτερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών τους μονάδων (αλληλεπιδράσεις αντίθετων φορτίων, δεσμοί H, υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις) με αποτέλεσμα να αυτοοργανώνονται στο υδατικό τους περιβάλλον σχηματίζοντας υπερδομές που είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση της ιδιαίτερης ρεολογικής τους συμπεριφοράς.

Διασύνδεση τρισυσταδικού συμπολυμερούς στο νερό συναρτήσει της συγκέντρωσης του



Εξάρτηση του ιξώδους υδατ. διαλύματος αμφίφιλου συμπολυμερούς από την συγκέντρωση του

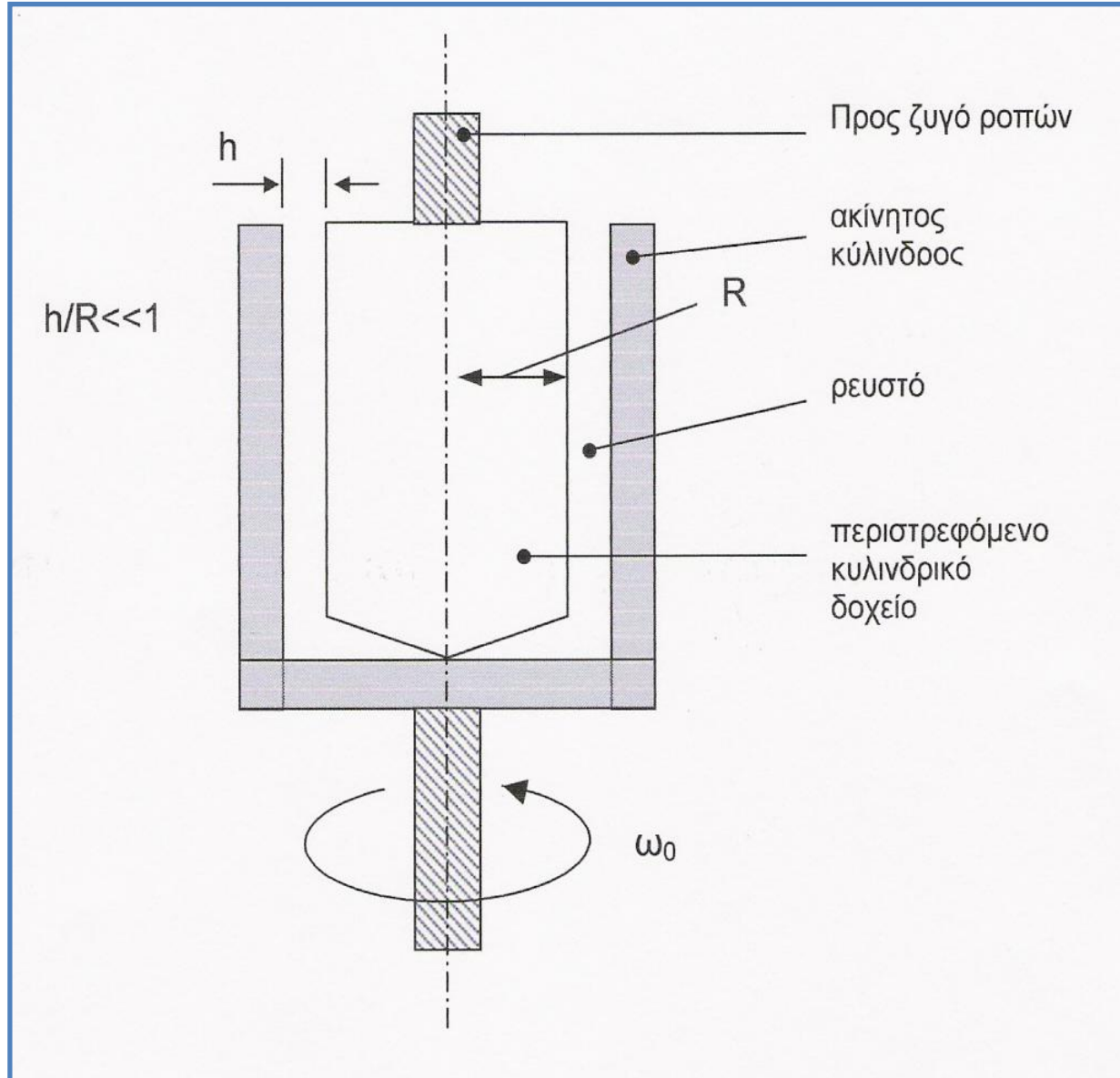


Πειραματική διάταξη

Ιξωδόμετρο Couette



λουτρό σταθερής
θερμοκρασίας



Πειραματική διαδικασία

Ένα διάλυμα πολυμερούς τοποθετείται στο κενό χώρο μεταξύ των δύο ομόκεντρων κυλινδρικών δοχείων και θερμοστατείται με τη βοήθεια λουτρού σταθερής θερμοκρασίας.

Για την λειτουργία του ιξωδομέτρου χρησιμοποιείται το πρόγραμμα Η/Υ που συνοδεύει το όργανο.

- 1^η σειρά πειραμάτων (μεταβολή ιξώδους με τη μοριακή μάζα σε σταθερή θερμοκρασία, 30°C):

Δίνονται 3 υδατικά διαλύματα πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) με μοριακή μάζα 10.000, 20.000 και 35.000 αντίστοιχα.

Μελετάται η μεταβολή του ιξώδους των διαλυμάτων στην περιοχή ρυθμού διάτμησης 10^0 - 10^3 s⁻¹.

- 2^η σειρά πειραμάτων (μεταβολή ιξώδους με τη θερμοκρασία για σταθερή μοριακή μάζα) :

Μελετάται η μεταβολή του ιξώδους του διαλύματος PEO 35000 στις θερμοκρασίες 35, 40 και 45°C στην ίδια περιοχή ρυθμού διάτμησης.

- 3^η σειρά πειραμάτων

Σε άγνωστο δείγμα **μη νευτώνειου υγρού** το οποίο είναι διάλυμα ενός αμφίφιλου τρισυσταδικού συμπολυμερούς μελετάται η μεταβολή του ιξώδους στην περιοχή ρυθμού διάτμησης : $5 \cdot 10^{-1} - 10^3 \text{ s}^{-1}$.

Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Για τη 1^η σειρά πειραμάτων :

1. να κατασκευαστούν τα διαγράμματα

- η έναντι του $\dot{\gamma}$
- τ έναντι του $\dot{\gamma}$

και να σχολιαστεί η ρεολογική συμπεριφορά των διαλυμάτων με τη μεταβολή της μοριακής μάζας.

2. να υπολογισθεί το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης η_0 για όλα τα διαλύματα

3. να κατασκευαστεί το διάγραμμα $\log \eta_0$ έναντι του $\log MB$ και να υπολογισθεί ο νόμος κλίμακας $\eta_0 = K M^\alpha$.

Για τη 2^η σειρά πειραμάτων :

1. να κατασκευαστούν τα διαγράμματα

- η έναντι του $\dot{\gamma}$
- τ έναντι του $\dot{\gamma}$

και να σχολιαστεί η ρεολογική συμπεριφορά του διαλύματος με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

2. Να σχεδιαστεί το διάγραμμα Arrhenius $\ln \eta_0$ έναντι $1/T$ και να υπολογισθεί η ενέργεια ενεργοποίησης ΔE .

Για τη 3^η σειρά πειραμάτων :

Να σχολιαστεί η ρεολογική συμπεριφορά του αμφίφιλου συμπολυμερούς.

Βιβλιογραφία

1. «Συνθετικά Μακρομόρια, Βασική Θεώρηση», Α.Ντόντος, Εκδ. Κωσταράκης, Αθήνα, 2012.
2. «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», Κ. Παναγιώτου, Εκδ. ΠΗΓΑΣΟΣ, Θεσσαλονίκη, 2000.
3. ΑΛΚΙΒΙΑΔΗΣ Χ. ΠΑΓΙΑΤΑΚΗΣ: « ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΡΕΥΣΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ » Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 1996.
4. «Επιστήμη Πολυμερών» , Καθηγητής, Κωνσταντίνος Τσιτσιλιάνης Πανεπιστήμιον Πατρών, Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2154/>

ΤΕΛΟΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιον Πατρών, Καθηγητής, Κωνσταντίνος Τσιτσιλιάνης . «Εργαστήριο Πολυμερών». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2158/>

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως Μη Εμπορική ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.