

PODSTAWY TEORETYCZNE I METODY POMIAROWE REOLOGII

**Marek Dziubiński
Tomasz Kiljański
Jerzy Sęk**

**Monografie
Politechniki Łódzkiej 2014**



PODSTAWY TEORETYCZNE I METODY POMIAROWE REOLOGII

**Marek Dziubiński
Tomasz Kiljański
Jerzy Sęk**

**Monografie
Politechniki Łódzkiej 2014**

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI	3
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	7
1. PRZEDMOWA.....	9
2. WPROWADZENIE DO REOLOGII I REOMETRII.....	11
2.1. Definicja reologii	11
2.2. Historia reologii	12
2.3. Kierunki badań reologicznych	15
2.4. Podstawowe pojęcia reologiczne	15
2.4.1. Naprężenie	15
2.4.2. Odształcenie	17
2.4.3. Szybkość ścinania.....	18
2.4.4. Pojęcie lepkości płynu	20
2.4.4.1. Lepkość dynamiczna.....	20
2.4.4.2. Lepkość kinematyczna.....	23
2.4.4.3. Inne definicje lepkości	24
2.4.5. Wpływ temperatury i ciśnienia na lepkość cieczy.....	24
2.4.6. Krzywe płynięcia i krzywe lepkości.....	25
2.4.7. Liczba Debory	26
2.5. Klasyfikacja płynów.....	28
3. PŁYNY NIENEWTONOWSKIE.....	30
3.1. Płyny nienewtonowskie reologicznie stabilne	33
3.1.1. Płyny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem	33
3.1.2. Płyny nienewtonowskie zagęszczane ścinaniem.....	37
3.1.3. Płyny z granicą płynięcia	40
3.1.4. Koncepcja uogólnionego płynu newtonowskiego.....	42
3.2. Efekty pamięci płynu	45
3.3. Płyny sprężystolepkie.....	46
3.4. Płyny reologicznie niestabilne	56
3.5. Lepkość wzdłużna.....	61
4. OGÓLNE ZASADY POMIARÓW WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH PŁYNÓW.....	69
5. REOMETRY ROTACYJNE.....	74
5.1. Układ pomiarowy o współosiowych cylindrach	75
5.1.1. Płyn newtonowski	78
5.1.2. Płyn spełniający prawo potęgowe	80
5.1.3. Metoda Kriegera.....	85
5.2. Układ pomiarowy stożek-płytki	86
5.3. Układ pomiarowy płytki-płytki	88

5.4. Cylinder wirujący w nieograniczonej objętości płynu	90
5.5. Efekty uboczne występujące w reometrach rotacyjnych	91
5.5.1. Układ cylindrów współosiowych	91
5.5.1.1. Efekty końcowe i brzegowe	91
5.5.1.2. Efekty cieplne	92
5.5.1.3. Efekty przyścienne	94
5.5.1.4. Zakłócenia laminarnego charakteru ruchu płynu	96
5.5.2. Układ pomiarowy stożek-płytki	97
5.5.2.1. Zjawiska w sąsiedztwie krawędzi stożka	97
5.5.2.2. Ustawienie stożka pomiarowego w stosunku do płytki	97
6. REOMETRY KAPILARNE	100
6.1. Zasada działania i krótka charakterystyka reometrów kapilarnych	100
6.2. Teoria laminarnego przepływu płynu nienewtonowskiego przez przewody cylindryczne	103
6.3. Efekty uboczne i sposoby ich korygowania	109
6.3.1. Zjawiska przyścienne	110
6.3.2. Przepływ burzliwy	114
6.3.3. Wpływ ciśnienia i dyssypacji energii	114
6.3.4. Obliczanie spadku ciśnienia wywołanego oporami uformowanego przepływu płynu przez kapilarę	122
6.4. Dobór wymiarów kapilary	127
6.4.1. Długość kapilary	128
6.4.2. Średnica kapilary	129
7. WISKOZYMETRY	131
7.1. Wiskozymetry wypływowe	131
7.1.1. Wiskozymetr Forda	131
7.1.2. Wiskozymetry Englera, Saybolta i Redwooda	132
7.1.3. Wskaźnik płynięcia	134
7.2. Wiskozymetry przepływowe – Ostwalda i Ubbelohde’a	135
7.3. Wiskozymetry z ruchomym elementem pomiarowym	137
7.3.1. Wiskozymetry z przemieszczającym się liniowo elementem pomiarowym	137
7.3.1.1. Wiskozymetr Hoepplera	137
7.3.1.2. Penetrometry	139
7.3.2. Wiskozymetry z obracającym się elementem pomiarowym	140
7.3.2.1. Wiskozymetry z wirującym mieszadłem	140
7.3.2.2. Wiskozymetry z układem pomiarowym ślimak-dyfuzor	144
8. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI SPRĘŻYSTOLEPKICH PŁYNÓW	148
8.1. Pomiary różnicy naprężeń normalnych	150
8.1.1. Bezpośredni pomiar naprężeń normalnych	150

8.1.2. Określenie różnicy naprężeń normalnych na podstawie pomiaru wielkości efektu Barusa	153
8.1.3. Metoda określania różnicy naprężeń normalnych na podstawie pomiarów oscylacyjnych.....	155
8.1.4. Metody oparte na pomiarach krzywej płynięcia	155
8.2. Badania wykorzystujące przepływy jednokierunkowe nieustalone o parametrach zmieniających się w czasie.....	159
8.2.1. Pełzanie i powrót.....	160
8.2.2. Relaksacja	170
8.3. Badania oscylacyjne.....	172
9. POMIARY LEPKOŚCI WZDŁUŻNEJ.....	183
9.1. Jednoosiowe rozciąganie próbki	183
9.2. Pomiar lepkości vzdłużnej metodą ściskania próbki płynu	185
9.3. Reometr typu spin-line	186
9.4. Syfon bezprzewodowy	188
9.5. Metoda pomiaru za pomocą dwóch dysz zanurzonych w cieczy.....	189
9.6. Wypływ cieczy ze zbiornika przez ostrobrzeżny okrągły otwór.....	190
9.7. Przepływ w przewodzie stożkowym	191
9.8. Porównanie różnych metod określania lepkości vzdłużnej	193
10. POMIARY GRANICY PŁYNIĘCIA	195
11. WYZNACZANIE WŁAŚCIWOŚCI TIKSOTROPOWYCH CIECZY	202
11.1. Metoda skoku szybkości ścinania	203
11.2. Metoda wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania.....	205
11.3. Test pętli histerezy	207
12. WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE POWIERZCHNI CIECZY.....	210
12.1. Podstawowe definicje.....	212
12.2. Pomiar lepkości powierzchniowej	213
13. WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE EMULSJI.....	218
13.1. Struktura emulsji.....	218
13.1.1. Klasyfikacja układów emulsyjnych	219
13.1.2. Udział objętościowy fazy wewnętrznej.....	220
13.1.3. Maksymalny udział objętościowy fazy wewnętrznej.....	221
13.2. Wpływ wybranych parametrów na właściwości reologiczne emulsji	224
13.2.1. Wpływ przebiegu procesu emulgowania	224
13.2.2. Wpływ parametrów charakteryzujących strukturę emulsji	226
13.2.3. Wpływ udziału objętościowego fazy wewnętrznej.....	227
13.2.4. Wpływ średniej średnicy kropel fazy wewnętrznej.....	231
13.2.5. Wpływ maksymalnego udziału fazy wewnętrznej	233
13.2.6. Wpływ emulgatora oraz parametrów fizykochemicznych faz tworzących emulsje.....	235

13.3. Modele opisujące właściwości lepkie emulsji	237
13.3.1. Podział modeli	237
13.3.2. Modele teoretyczne i półempiryczne opisujące właściwości lepkie emulsji	238
13.3.3. Modele empiryczne opisujące właściwości lepkie emulsji	247
13.4. Modele opisujące właściwości lepkosprężyste emulsji	253
14. MIKROREOLOGIA	261
14.1. Wprowadzenie	261
14.2. Techniki pomiarowe stosowane w badaniach mikroreologicznych	263
14.2.1. Mikroreologia przepływowa	264
14.2.2. Pasywna mikroreologia optyczna	268
14.2.3. Aktywna mikroreologia optyczna	282
15. ELEKTRO- I MAGNETOREOLOGIA	289
LITERATURA CYTOWANA	295
LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA	299
SŁOWNIK WYBRANYCH TERMINÓW REOLOGICZNYCH	300
HISTORIA ROZWOJU REOLOGII	303
INDEKS	306

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- A – pole powierzchni [m^2]
- b – szerokość, odległość [m]
- c – ciepło właściwe płynu [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
- d – średnica przewodu [m]
- d_s – średnica kuli [m]
- d_0 – średnica strugi [m]
- D – współczynnik dyfuzji [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
- E – natężenie pola elektrycznego [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$]
- F – siła [N]
- F_N – siła normalna [N]
- G – moduł sprężystości [Pa]
- G^* – moduł zespolony [Pa]
- G' – moduł zachowawczy [Pa]
- G'' – moduł stratności [Pa]
- g – przyspieszenie ziemskie [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$]
- H – natężenie pola magnetycznego [$\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$]
- h – odległość mierzona w pionie, wysokość [m]
- k_B – stała Boltzmanna [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$]
- L – długość [m]
- l – długość [m]
- M – moment skręcający [$\text{N}\cdot\text{m}$]
- m – masa [kg]
- N – różnica naprężeń normalnych w przepływie rozciągającym [Pa]
- N_1 – pierwsza różnica naprężeń normalnych [Pa]
- N_2 – druga różnica naprężeń normalnych [Pa]
- N – częstość obrotów [s^{-1}]
- P_m – moc mieszania [W]
- P – energia [J]
- p – ciśnienie [Pa]
- Q – objętościowe natężenie przepływu [$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$]
- R – promień [m]
- r – promień [m]
- s – częstotliwość Laplace'a
- S – stosunek promieni cylindrów
- t – czas [s]
- T – temperatura [K]
- u – prędkość lokalna [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
- u_s – prędkość efektywnego poślizgu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
- V – objętość [m^3]
- v – średnia prędkość przepływu [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
- w – szerokość [m]

W – masowe natężenie przepływu [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$]
 Δ – przyrost, zmiana wartości danej wielkości
 Θ – czas relaksacji [s]
 Θ_c – czas charakterystyczny substancji [s]
 Ω – prędkość kątowna [$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$]
 γ – odkształcenie
 $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s^{-1}]
 ε – odkształcenie przy rozciąganiu
 $\dot{\varepsilon}$ – szybkość rozciągania [s^{-1}]
 ζ – współczynnik oporów lokalnych
 η – lepkość dynamiczna [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 η_s – lepkość zawiesiny [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 $[\eta]$ – lepkość istotna
 η_p – lepkość plastyczna [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 η_0 – lepkość płynu przy szybkości ścinania dążącej do zera [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 η_∞ – lepkość płynu przy szybkości ścinania dążącej do nieskończoności [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 η_e – lepkość równowagowa [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 η_E – lepkość wzdłużna [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 η_r – lepkość reprezentatywna [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 η_s – lepkość powierzchniowa [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
 λ – współczynnik przewodzenia ciepła [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
 σ – napięcie powierzchniowe [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$]
 σ_s – lepkość powierzchniowa względna [–]
 τ – naprężenie [Pa]
 τ_y – naprężenie graniczne, granica płynięcia [Pa]
 τ_w – naprężenie styczne przy ścianie [Pa]
 τ_E – naprężenie rozciągające [Pa]
 ϕ – udział objętościowy cząstek ciała stałego w zawiesinie lub fazy rozproszonej w emulsji [–]
 ν – lepkość kinematyczna [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
 φ – kąt [rad]
 ω – częstotliwość, prędkość kątowna [$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$]

Br – liczba Brinkmana
 De – liczba Debory
 Lm – liczba mocy mieszania
 Na – liczba Nahmego
 Re – liczba Reynoldsa
 Ta – liczba Taylora
 Tr – liczba Troutona

1. PRZEDMOWA

W wielu procesach technologicznych surowcami, półproduktami oraz produktami są płyny o złożonych właściwościach reologicznych zwane płynami nienewtonowskimi. Występują one w takich gałęziach przemysłu jak przetwórstwo tworzyw sztucznych, włókien chemicznych, przemysł petrochemiczny, farb i lakierów, farmaceutyczny, kosmetyczny, celulozowo-papierniczy, poligraficzny, przemysł spożywczy oraz w wybranych procesach biotechnologicznych i zagadnieniach inżynierii środowiska.

Wzrastająca szybko liczba nowych, złożonych technologii stosowanych w wielu gałęziach przemysłu powoduje, że liczba nowo wytwarzanych płynów nienewtonowskich rośnie w bardzo szybkim tempie. Płyny takie ze względu na swoje specyficzne właściwości stwarzają poważne problemy przetwórcze w wielu procesach technologicznych.

Jest więc rzeczą oczywistą konieczność precyzyjnego określania złożonych właściwości reologicznych takich płynów i na tej podstawie projektowanie lub modelowanie procesów technologicznych z ich udziałem. Określanie właściwości reologicznych płynów zajmuje się dział reologii zwany reometrią.

Obserwowany w ostatnich latach intensywny rozwój mikro i nanotechnologii w naturalny sposób wymusił konieczność badania właściwości mediów występujących w procesach realizowanych w mikroskali. Objętości mediów w takich procesach są w oczywisty sposób o kilka rzędów wielkości mniejsze niż w tradycyjnych technologiach realizowanych w makroskali. W ścisłym związku z rozwojem mikromechaniki płynów (nazywanej również mikrofluidiką) oraz mikro i nanotechnologii powstała z naturalnej potrzeby badań właściwości reologicznych płynów w mikroskali najnowsza gałąź reologii zwana mikroreologią.

Na polskim rynku literatury naukowo-technicznej nie ma w chwili obecnej książki omawiającej zagadnienia dotyczące podstaw reologii i mikroreologii oraz metodyki pomiarów złożonych właściwości reologicznych płynów w makro i mikroskali. Niezbyt liczne nakłady trzech podstawowych książek z tej dziedziny wydanych w Polsce w latach 1973, 1995 i 2009 zostały dawno wyczerpane i są praktycznie nieosiągalne.

Autorzy mają nadzieję, że prezentowana książka przedstawiająca bardzo szerokie spektrum podstaw pomiarów reometrycznych zarówno od strony teoretycznej, jak i praktycznej oraz uwzględniająca najnowsze trendy badań reologicznych – w tym mikroreologię – w pewnym stopniu zapełni tę lukę.

W książce zdefiniowano podstawowe pojęcia reologii i reometrii oraz scharakteryzowano właściwości szerokiej gamy płynów nienewtonowskich.

W kolejnych rozdziałach przedstawiono podstawy teoretyczne pomiarów właściwości reologicznych realizowanych za pomocą reometrów rotacyjnych i kapi-

larnych oraz klasyczne metody pomiaru lepkości płynów przy użyciu różnego typu wiskozymetrów.

Omówiono również metody pomiaru specyficznych właściwości reologicznych, takich jak: różnica naprężeń normalnych, lepkość wzdłużna, granica płynięcia, właściwości tiksotropowe. Przedstawiono techniki pomiarowe stosowane przy badaniu właściwości reologicznych układów dyspersyjnych, powierzchni cieczy, emulsji oraz płynów magneto- i elektroreologicznych. Po raz pierwszy w polskiej literaturze reologicznej przedstawiono zagadnienia wchodzące w zakres badań najnowszej gałęzi reologii, a mianowicie mikroreologii.

Prezentowana książka jest przeznaczona dla pracowników inżynierijno-technicznych wielu gałęzi przemysłu, w których występują płyny nienewtonowskie oraz dla studentów wyższych lat studiów wydziałów inżynierii chemicznej i procesowej, chemicznego, mechanicznego, technologii żywności oraz pracowników wyższych uczelni, instytucji naukowo-badawczych i biur projektów.

Miłym obowiązkiem autorów jest podziękowanie wszystkim, którzy przyczynili się do powstania tej książki. Wyrazy wdzięczności należą się dr. inż. Piotrowi Domagalskiemu z Katedry Inżynierii Chemicznej Politechniki Łódzkiej za współautorstwo rozdziału dotyczącego mikroreologii. Gorące podziękowanie pragniemy także przekazać dr. inż. Wojciechowi Strzeleckiemu pracownikowi wyżej wymienionej Katedry za wkład pracy w przygotowanie rysunków oraz tekstu maszynopisu.

Jesteśmy również niezmiernie wdzięczni Recenzentom za cenne uwagi, które pomogły nam w zredagowaniu końcowej wersji książki.

Autorzy

Łódź, wrzesień 2014

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki jako element projektu badawczego nr NN 209 764640 pt.: „Mikroreologia optyczna – nowe narzędzie do badań właściwości reologicznych płynów w skali mikro”.

Wyrazy podziękowania kierujemy do sponsorów za współudział w dofinansowaniu wydania książki. Były nimi następujące firmy: Anton Paar Polska, RHL Service, Uni-Export Instruments, F.H.P.U. Arpel Łódź oraz Rheotest Medingen (Niemcy).

2. WPROWADZENIE DO REOLOGII I REOMETRII

2.1. Definicja reologii

Reologia jest nauką zajmującą się różnymi aspektami odkształcania się ciał rzeczywistych pod wpływem przyłożonych do nich naprężeń [34, 52, 73]. Obejmuje ona zarówno zjawiska nieodwracalnego przepływu, jak i wiele innych przypadków odkształcania, które mogą prowadzić do zmiany wzajemnego położenia elementów danego materiału. W badaniach reologicznych nie interesują nas ruchy ciała jako całości, lecz ruch jednych elementów tego ciała względem innych. Często cytowana jest również definicja podana przez Reinera i Scotta Blaira, zgodnie z którą reologia jest nauką o odkształcaniu się materii, między innymi o jej przepływie. Oryginalna nazwa reologii pochodzi od greckich słów rheo (płynąć) i logos (słowo, nauka).

Reologia opisuje zjawiska, które występują w bardzo szerokim obszarze między stanem stałym i płynnym rozważanymi odrębnie w mechanice klasycznej. Możemy więc traktować reologię jako naukę zajmującą się zachowaniem się substancji rzeczywistych, które poddane odkształcaniu wykazują więcej niż jedną podstawową właściwość reologiczną, czyli sprężystość lub lepkość.

Istnieje szeroka gama substancji wykazujących złożone właściwości reologiczne. Należą do nich: roztwory polimerów, stopione polimery, zawiesiny, pasty, smary, emulsje, breje, pulpy, farby i lakiery, kosmetyki, krew, mazie stawowe i wiele innych. Materiały takie występują w wielu branżach przemysłu, takich jak: przemysł tworzyw sztucznych, farb i lakierów, papierniczy, kosmetyczny, farmaceutyczny, spożywczy. Zagadnienia reologiczne są niezmiernie ważne w trybologii, mechanice gruntów, inżynierii procesowej, inżynierii środowiska, biotechnologii i bioinżynierii i wielu innych dziedzinach nauki.

Badania właściwości reologicznych mediów dostarczają podstawowych danych niezbędnych przy:

- projektowaniu rurociągów, pomp, mieszalników, urządzeń do przetwórstwa tworzyw sztucznych, homogenizatorów, reometrów i wielu innych urządzeń,
- kontrolowaniu jakości wielu produktów pośrednich oraz finalnego produktu uzyskiwanego w wielu technologiach,
- testowaniu zmian właściwości reologicznych produktów w trakcie ich użytkowania.

Interesującą sprawą jest fakt, że z punktu widzenia reologii właściwości reologiczne substancji interesują nas na ogół tylko w takim stopniu, w jakim wpływają one na przebieg procesu technologicznego. Często występuje jednak także sytuacja odwrotna, gdy będziemy zainteresowani, w jaki sposób procesy przemy-

słowe wpływają na właściwości reologiczne decydujące o walorach użytkowych wytwarzanego produktu. Problemy takie występują głównie w przemyśle kosmetycznym, spożywczym, farmaceutycznym i innych.

Znaczenie reologii i badań właściwości reologicznych substancji występujących w różnych gałęziach przemysłu przetwórczego wynika z faktu, że w krajach uprzemysłowionych całkowita ilość przetwarzanych mediów o złożonych właściwościach reologicznych wynosi wiele milionów ton. Stąd nawet stosunkowo niewielka poprawa w sposobie operowania takimi mediami może przynieść znaczne korzyści ekonomiczne. Ponadto, potrzeba prowadzenia badań reologicznych w wielu gałęziach przemysłu staje się coraz bardziej oczywista w miarę modernizacji procesów technologicznych oraz wzrostu wymagań w stosunku do jakości końcowego produktu.

2.2. Historia reologii

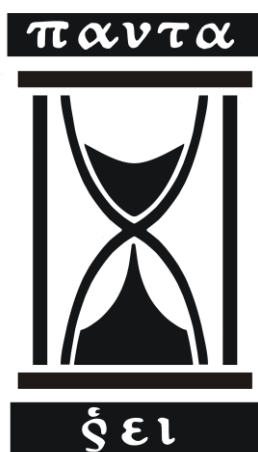
Reologia jako odrębna dyscyplina naukowa powstała 80 lat temu. Momentem przełomowym był dzień 29 kwietnia 1929 roku, kiedy to w Stanach Zjednoczonych w Columbus, Ohio, zostało utworzone Amerykańskie Towarzystwo Reologiczne.

Profesor Markus Reiner, jeden ze współtwórców reologii, tak wspomina okoliczności jej powstania. W 1928 r. prof. Bingham powiedział do niego:

„Obaj pracujemy nad tymi samymi zagadnieniami dotyczącymi układów dyspersyjnych – Pan jako inżynier budowlany i ja jako chemik. Taka sytuacja będzie się powtarzać coraz częściej w przyszłości. Powinniśmy więc utworzyć nową gałąź fizyki, zajmującą się wspomnianą problematyką”. Na to Reiner odpowiedział: „Taka gałąź fizyki już istnieje i nazywa się mechaniką ośrodków ciągłych”. „O nie – zaprotestował Bingham – taka nazwa nie zostanie nigdy zaakceptowana przez chemików”.

Po tej rozmowie Bingham spotkał się ze swoim przyjacielem, filologiem klasycznym, a ten zwrócił mu uwagę na słynne powiedzenie Heraklita, filozofa greckiego żyjącego w latach od 550 do 480 p.n.e., – „pantha rei” (wszystko płynie). Na tej podstawie Bingham zaproponował dla nowej dyscypliny naukowej nazwę „reologia” od greckich słów rheo – płynąć i logos – nauka. Na rys. 2.1 przedstawiono znak Amerykańskiego Towarzystwa Reologicznego ze słynną maksymą Heraklita.

Pierwsza publikacja profesora Reiner informująca o powstaniu nowej dyscypliny naukowej ukazała się w czasopiśmie „Natural Sciences” w 1932 r. i nosiła tytuł: „Hydrodynamika układów dyspersyjnych (reologia)”. Pierwszą książkę na temat reologii pod tytułem „Wprowadzenie do reologii przemysłowej” opublikował w 1938 r. George William Scott Blair.



Rys. 2.1. Symbol Amerykańskiego Towarzystwa Reologicznego

Rozważając historię rozwoju reologii, można sięgnąć do jej pradziejów. Spół w jaki substancje płyną lub stawiają opór ciałom poruszającym się w nich był przedmiotem zainteresowania i obserwacji już w czasach starożytnych. Na przykład rzymski poeta i filozof (żyjący w I wieku p.n.e.) Titus Lucretius Carus, autor między innymi poematu w 6 księgach „O naturze wszechrzeczy” napisał: „..... to, że woda jest wypychana z ziemi i zmuszana do płynięcia przez taką małą siłę napędową wynika stąd, iż składa się ona z małych toczących się cząstek. Natomiast miód wykazuje większą lepkość. Jego przepływ jest bardziej smarujący, a ruch wolniejszy, ponieważ jest on bardziej spójny wewnętrznie. Wynika to prawdopodobnie stąd, że cząstki, z jakich się składa, nie są tak gładkie, ani też tak małe i okrągłe”.

Szczególnym obiektem obserwacji były od najdawniejszych czasów środki spożywcze, z którymi człowiek ma do czynienia na co dzień. Na wielu malowidłach egipskich z epoki Ramzesa III (około roku 1200 p.n.e.) można zobaczyć piekarzy wygniatających ciasto stopami i trzymających w rękach kije, którymi najprawdopodobniej sprawdzają konsystencję ciasta. Taka zasada pomiaru konsystencji (lepkości) jest znana do dziś i wykorzystywana w tak zwanych penetrometrach.

Bardzo interesującym osiągnięciem z czasów starożytnego Egiptu był zegar wodny, skonstruowany około roku 1540 p.n.e. Jego twórcą był Amenemhet, według napisu nagrobnego „książę i strażnik pieczęci królewskiej”, niewątpliwie pierwszy znany nam z nazwiska hydrodynamik. Żył on w początkach XVIII dynastii, a więc w okresie największego rozkwitu państwa Górnego i Dolnego Egiptu. Jego zegar wodny miał kształt odwróconego stożka ściętego, z małym otworem w dnie naczynia. Na obwodzie górnej krawędzi alabastrowego naczynia umieszczono w regularnych odstępach symbole poszczególnych miesięcy, zaś pod znakiem każdego miesiąca były naniesione na wewnętrznej powierzchni naczynia punkty odpowiadające poszczególnym godzinom. Kąt nachylenia tworzącej stożka wynosił ok. 70° i był tak dobrany, aby poziom zwierciadła wody obniżał się rów-

nomiennie z upływem czasu, pomimo zmian wysokości słupa wody oraz zmiany temperatury. W warunkach klimatycznych Górnego Egiptu dobowe zmiany temperatury są dość znaczne. Na przykład według danych dla Assuanu może się ona obniżyć od 34°C o godz. 18-tej do 16°C o godz. 6 rano, co powoduje zmianę lepkości wody o około 30%. Wynika stąd, że wiadano już wówczas o zależności między temperaturą, a prędkością przepływu wody, mimo iż pojęcie lepkości w sensie hydrodynamicznym nie było chyba jeszcze znane.

Warto zwrócić uwagę, że zasada działania znanego wiskozymetru wypływowego Englera – skonstruowanego prawie 3,5 tysiąca lat później – jest odwróceniem zasady działania zegara wodnego Amenemheta. W zegarze wodnym ilość wypływającej cieczy oraz jej lepkość służyły jako miara czasu, natomiast w wiskozymetrze Englera ilość wypływającej cieczy oraz czas służą jako miara lepkości. Dodajmy jeszcze, że wodne zegary wypływowe były używane w starożytności aż do późnych czasów rzymskich, to znaczy w przybliżeniu do końca IV wieku n.e. Dopiero wówczas zostały one zastąpione przez zegary piaskowe, które miały tę zaletę, że ich wskazania były niezależne od temperatury.

Przenieśmy się teraz w czasy znacznie nam bliższe, to znaczy do wieku XIX naszej ery. Już od początku tego stulecia w przemyśle włókienniczym, farb drukarskich oraz w przemyśle olejowym były używane wiskozymetry wypływowe. Natomiast systematyczne badania właściwości reologicznych surowców i produktów przemysłowych były prowadzone w wielu krajach od połowy XIX wieku. W tym okresie powstały biura badania jakości, do obowiązków których należały nie tylko badania chemiczne substancji, lecz także badania ich właściwości mechanicznych. Tak więc, na długo przed powstaniem reologii jako dyscypliny naukowej, istniał obszerny zasób wiedzy dotyczący właściwości badanych materiałów.

Bardzo silnym impulsem rozwoju reologii było powstanie i rozwój w końcu XIX wieku chemii koloidów. Jej twórca Thomas Graham docenił znaczenie badań reologicznych, kiedy zauważył wyraźną zmianę lepkości w trakcie koagulacji różnych zoli. W rezultacie – według słów Bingham – wiskozymetr stał się równie ważny dla rozwoju chemii koloidów, jak galwanometr dla rozwoju nauki o elektryczności. Pierwsze sympozjum poświęcone lepkości koloidów zostało zorganizowane przez Faraday Society w Londynie w 1913 roku. Współorganizatorem tego spotkania był niemiecki fizykochemik Wolfgang Ostwald, syn twórcy chemii fizycznej Wilhelma Ostwalda. W trakcie wykładu wygłoszonego na tym sympozjum Wolfgang Ostwald wymienił aż dziesięć parametrów, które mają wpływ na lepkość roztworów koloidalnych, w przeciwieństwie do tylko dwóch, to znaczy stężenia i temperatury w przypadku zwykłych roztworów. Przez kilka następnych dziesięcioleci badania wiskozymetryczne dotyczyły głównie tak zwanych anomalii lepkości występujących w roztworach koloidalnych. Położyły one podwaliny rozwojowi współczesnej reologii. Chronologię rozwoju badań reologicznych zamieszczono w załączniku.

2.3. Kierunki badań reologicznych

Reologia jest nauką interdyscyplinarną. Jest ona przedmiotem zainteresowań fizykochemików, inżynierów o różnych specjalnościach, biologów, chemików, ale również matematyków i fizyków. Powoduje to duże zróżnicowanie w sposobie podejścia oraz stosowanych metodach badawczych i sposobach wykorzystywania wyników badań reologicznych. Jest więc rzeczą oczywistą, że każda klasyfikacja badań reologicznych jest w pewnym stopniu arbitralna.

Można wyróżnić cztery podstawowe kierunki badań reologicznych:

1. Reologia fenomenologiczna lub makroreologia
Ten kierunek badań zajmuje się opisem zjawisk zachodzących podczas odkształcania ciał rzeczywistych w skali makro. Przy tym sposobie podejścia zaniebija się molekularną strukturę materii i stosuje koncepcję ośrodka ciągłego.
2. Reologia strukturalna lub mikroreologia
Ten kierunek badań poszukuje związku między strukturą substancji na poziomie mikro a jej właściwościami reologicznymi. Dynamiczny rozwój nowych technik pomiarowych umożliwiających „wgląd” w strukturę molekularną substancji stwarza dla tego kierunku badań bardzo szerokie możliwości rozwoju. Badania mikroreologiczne dają szczególnie interesujące wyniki w przypadku polimerów i wielu produktów pochodzenia biologicznego.
3. Reometria
Zajmuje się wyznaczaniem na drodze doświadczalnej parametrów reologicznych charakteryzujących właściwości płynów.
4. Reologia techniczna lub stosowana
Ten kierunek badań zajmuje się opisem przepływu płynów o złożonych właściwościach reologicznych w procesach o znaczeniu praktycznym. Należą tu takie procesy, jak przetłaczanie płynów, przepływ w warstwie ziarnistej, mieszanie, wylączanie, sedymentacja cząstek w płynach nienewtonowskich i wiele innych.

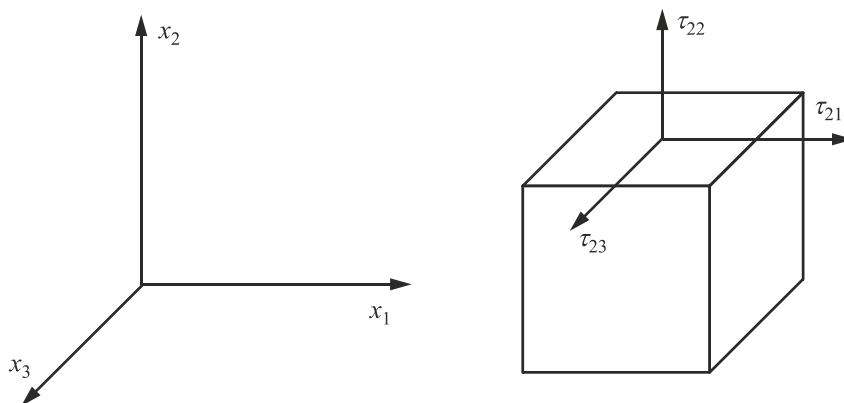
2.4. Podstawowe pojęcia reologiczne

Jak stwierdzono wcześniej, reologia jest nauką o odkształceniu substancji pod wpływem przyłożonego naprężenia. Rzeczą nieodzowną jest więc zdefiniowanie podstawowych pojęć reologicznych takich, jak: naprężenie, odkształcenie, szybkość ścinania oraz lepkość płynu.

2.4.1. Naprężenie

Naprężenie τ jest stosunkiem siły F do pola powierzchni A , na którą działa ta siła. Jednostką naprężenia jest oczywiście $1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ m}^2}$. Jeśli siła działa prostopadle do powierzchni, to mamy do czynienia z naprężeniem normalnym, gdy zaś

działa stycznie, to jest to naprężenie styczne. Rozważmy naprężenia działające na dowolny prostokątny element – rys. 2.2.



Rys. 2.2. Składowe naprężenia

Na każdą z płaszczyzn takiego elementu działają 3 składowe naprężenia, przy czym dwie z nich to naprężenie styczne τ_{21} i τ_{23} , zaś τ_{22} jest naprężeniem normalnym. Każda ze składowych naprężenia ma dwa indeksy. Przyjmuje się następującą konwencję tych indeksów. Pierwszy indeks oznacza kierunek, do którego rozpatrywana płaszczyzna jest prostopadła, drugi zaś kierunek działania siły. Naprężenia normalne są dodatnie, gdy są skierowane na zewnątrz rozpatrywanego elementu i powodują jego rozciąganie. Jak łatwo stwierdzić pełen opis naprężeń działających na wybrany prostokątny element wymaga podania 9 niezależnych składowych naprężenia. Pełen opis naprężeń może więc być przedstawiony w postaci tensora naprężeń. Składowe tensora naprężeń można zapisać w postaci następującej macierzy

$$\tau_{ij} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix}. \quad (2.1)$$

Można udowodnić, że w warunkach równowagowych, tensor naprężenia jest symetryczny, a więc

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}, \quad (2.2)$$

czyli

$$\tau_{12} = \tau_{21}; \quad \tau_{31} = \tau_{13} \quad \text{i} \quad \tau_{32} = \tau_{23}.$$

Jest to prawo Cauchy'ego symetrii naprężeń stycznych. Wynika z niego, że do scharakteryzowania stanu naprężeń w dowolnym punkcie ciała trzeba znać nie 9, ale tylko 6 składowych naprężenia: trzy składowe normalne i trzy składowe styczne.

2.4.2. Odształcenie

Jeżeli przyłożymy siłę do ciała, to ulega ono odkształceniu. Odształceniem nazywamy zmianę wzajemnego położenia elementów ciała. Wyróżniamy trzy podstawowe rodzaje odkształceń: odkształcenie sprężyste, plastyczne oraz przepływ.

Odształcenie sprężyste zanika natychmiast po odjęciu siły wywołującej to odkształcenie. Odształcenie plastyczne w przeciwieństwie do odkształcenia sprężystego jest nieodwracalne i nie zanika po ustaniu działania siły, która je wywołała. Energia zużyta na odkształcenie plastyczne ulega zamianie na energię ciepłą (dyssypacja).

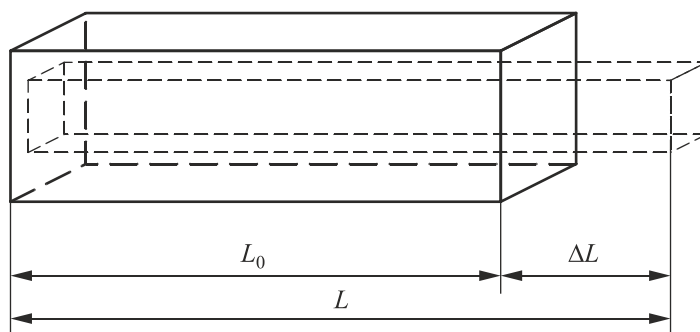
Przepływem nazywamy natomiast nieodwracalne odkształcenie wzrastające w sposób ciągły z upływem czasu.

Odształcenia można również podzielić na objętościowe lub postaciowe. Jeżeli w wyniku odkształcenia ciało zmienia swoją objętość bez zmiany kształtu to takie odkształcenie nazywamy objętościowym. Odształcenie objętościowe może zachodzić pod wpływem izotropowego ciśnienia.

Dodajmy, iż zgodnie z pierwszym aksjomatem reologii, pod działaniem izotropowego ciśnienia wszystkie ciała zachowują się w taki sam sposób – jak ciała sprężyste. Aksjomat ten należy traktować jako wystarczające przybliżenie zachowania się ciał rzeczywistych.

Odształcenie postaciowe powoduje zmianę kształtu bez zmiany objętości ciała. Ten typ odkształcenia jest szczególnie ważny z punktu widzenia reologii. Dwa podstawowe rodzaje odkształceń postaciowych wykorzystywanych w pomiarach reometrycznych to odkształcenie rozciągające i proste ścinanie.

Rozważmy element płynu o długości początkowej L_0 , który jest poddany działaniu sił rozciągających – patrz rys. 2.3.



Rys. 2.3. Odształcenie rozciągające element płynu

Element ten wydłuża się o ΔL do długości $L = L_0 + \Delta L$ bez zmiany objętości. Odształcenie rozciągające definiujemy w tym przypadku jako

$$\gamma = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{L}{L_0} - 1. \quad (2.3)$$

Natomiast idea prostego ścinania prostopadłościennego elementu przedstawiona jest na rys. 2.4. Pod wpływem siły F przyłożonej do górnej ścianki prostopadłościennego elementu jest ona przemieszczana na odległość dl . Dolna ścianka jest nieruchoma. Odkształcenie (w tym przypadku nazywane również gradientem przesunięcia) jest stosunkiem

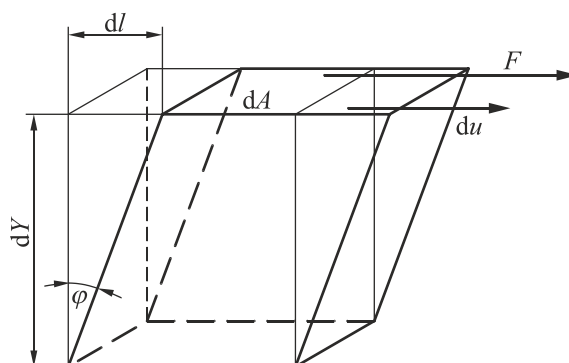
$$\gamma = \frac{dl}{dy} . \quad (2.4)$$

Odkształcenie jest więc równe tangensowi kąta φ , zaś dla małego odkształcenia $\gamma = \operatorname{tg}\varphi \approx \varphi$. Powstające odkształcenie jest miarą prostego ścinania prostopadłościennego elementu.

W przypadku ciała doskonale sprężystego Hooke'a w warunkach prostego ścinania występuje prosta proporcjonalność między przyłożonym do takiego ciała naprężeniem stycznym, a odkształceniem.

$$\tau = G\gamma , \quad (2.5)$$

gdzie G jest współczynnikiem proporcjonalności zwanym modułem sprężystości.



Rys. 2.4. Schemat prostego ścinania prostopadłościanu

2.4.3. Szybkość ścinania

Szybkość ścinania, nazywana również szybkością odkształcenia lub szybkością deformacji jest definiowana jako szybkość zmian odkształcenia w czasie. Oznaczana jest symbolem $\dot{\gamma} [s^{-1}]$. Kropka nad symbolem odkształcenia oznacza, że szybkość ścinania jest pochodną po czasie odkształcenia wywołanego przez naprężenie działające na rozważany element medium. Biorąc pod uwagę rys. 2.4 oraz równanie (2.4), możemy napisać

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{du}{dy} . \quad (2.6)$$

Szybkość ścinania jest więc gradientem prędkości w kierunku prostopadłym do kierunku odkształcenia.

Określenie rzeczywistej wartości szybkości ścinania występującej w konkretnym przypadku przepływu jest niezmiernie ważne z punktu widzenia matematycznego opisu analizowanego, praktycznego przypadku przepływu płynu. Parametry reologiczne opisujące właściwości płynu muszą, bowiem być wyznaczone dla zakresu szybkości ścinania, jaki występuje w rzeczywistym przepływie. Typowe wartości szybkości ścinania występujące w wybranych przypadkach przepływu przedstawiono w tabeli 2.1. Natomiast w tabeli 2.2 przedstawiono zależności umożliwiające obliczenie wartości szybkości ścinania przy przepływie płynu newtonowskiego w określonych geometriach przepływowych.

Tabela 2.1

Zakres wartości szybkości ścinania występujących w typowych procesach

Proces	Zakres $\dot{\gamma}$
Sedymentacja drobnych cząstek w cieczy	$10^{-6} \div 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
Wyrównywanie poziomu cieczy	$10^{-2} \div 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
Drenaż	$10^{-1} \div 10^1 \text{ s}^{-1}$
Wytłaczanie	$10^0 \div 10^3 \text{ s}^{-1}$
Kalandrowanie	$10^1 \div 10^2 \text{ s}^{-1}$
Przetwórstwo żywności	$10^1 \div 10^2 \text{ s}^{-1}$
Przepływ krwi w żyłach	$10^{-1} \div 2,5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$
Mieszanie cieczy	$10 \div 10^3 \text{ s}^{-1}$
Przepływ cieczy w przewodach	$10^0 \div 10^3 \text{ s}^{-1}$
Rozprowadzanie farby pędzlem	$10^3 \div 10^4 \text{ s}^{-1}$
Nacieranie rąk kremem	$10^4 \div 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
Mielenie pigmentów	$10^4 \div 10^5 \text{ s}^{-1}$
Powlekanie papieru	$10^4 \div 10^6 \text{ s}^{-1}$
Rozpylanie cieczy	$10^4 \div 10^6 \text{ s}^{-1}$
Smarowanie łożysk	$10^3 \div 10^7 \text{ s}^{-1}$

Tabela 2.2

Zależności umożliwiające obliczanie średniej wartości szybkości ścinania

Lp.	Geometria przepływu	Zależność
1.	Przepływ przez szczelinę o wysokości h między długimi równoległymi płytami o szerokości b	$\dot{\gamma} = \frac{6Q}{bh^2}$
2.	Przepływ płynu w przewodzie o średnicy d	$\dot{\gamma} = \frac{32Q}{\pi d^3} = \frac{8v}{d}$

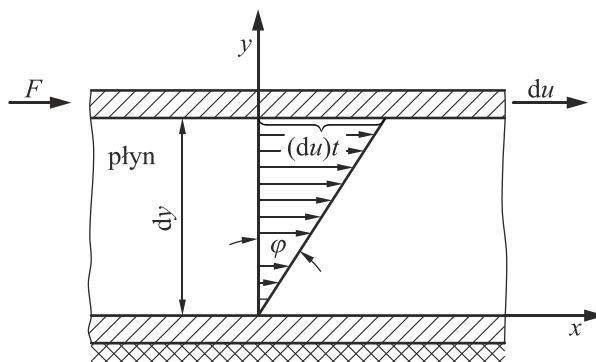
Tabela 2.2 (cd.)

3.	Przepływ w warstwie ziarnistej (ε – porowatość warstwy, d_p – zastępcza średnica ziaren, v_0 – prędkość liczona na pustym aparacie)	$\dot{\gamma} = \frac{12v_0(1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^2}$
4.	Mieszanie cieczy w mieszalniku (C – stała zależna od rodzaju mieszadła)	$\dot{\gamma} = CN$
5.	Opływ kuli o średnicy d_s	$\dot{\gamma} = \frac{v}{d_s}$

2.4.4. Pojęcie lepkości płynu

2.4.4.1. Lepkość dynamiczna

Rozważmy układ złożony z dwóch równoległych płyt, pomiędzy którymi znajduje się ciecz.



Rys. 2.5. Proste ścinanie cieczy

Odległość między płytami jest niewielka i wynosi dy . Dolna płyta jest nieruchoma, zaś w wyniku przyłożenia do górnej płyty siły stycznej, porusza się ona z prędkością du . Na skutek sił adhezji elementy cieczy znajdujące się w bezpośrednim kontakcie z płytą przylegają do niej i poruszają się z tą samą prędkością co płyta. W warunkach ustalonego ruchu górnej płyty siła wywołująca ruch F będzie równoważona przez siły tarcia wewnętrznego cieczy wynikające z jej lepkości.

Droga przebyta w czasie t przez ciecz przylegającą do górnej płyty wyniesie $du \cdot t$. Kąt φ można traktować jako miarę odkształcenia płynu wywołanego przez naprężenie styczne pochodzące od działającej siły F . Odkształcenie γ , zgodnie z definicją podaną za pomocą równania (2.4), wynosi więc

$$\gamma = \frac{dl}{dy} = \frac{(du)t}{dy}, \quad (2.7)$$

zaś szybkość odkształcenia, czyli szybkość ścinania, jakiej poddany jest płyn, wynosi

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{du}{dy} = \dot{\gamma}. \quad (2.8)$$

W pomiarach reometrycznych realizowanych w warunkach prostego ścinania można znaleźć na drodze eksperymentu zależność między naprężeniem stycznym i szybkością ścinania

$$\tau = f(\dot{\gamma}). \quad (2.9)$$

Podstawowym prawem reologicznym, sformułowanym po raz pierwszy przez Newtona, łączącym te wielkości, jest równanie

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (2.10)$$

w którym η jest współczynnikiem proporcjonalności zwanym współczynnikiem lepkości dynamicznej lub po prostu lepkością dynamiczną płynu. Jeżeli wartość parametru η jest stała w danej temperaturze i niezależna od szybkości ścinania oraz czasu, to takie płyny nazywamy newtonowskimi, zaś równanie (2.10) nazywane jest prawem lepkości Newtona.

Jeżeli porównamy prawo Hooke'a – równanie (2.5) i równanie (2.10) to stwierdzamy, że naprężenie styczne powoduje odkształcenie sprężyste ciała stałego, natomiast w przypadku cieczy jej przepływ. Czyli ciała stałe pod wpływem przyłożonego naprężenia deformują się w sposób odwracalny, a ciecze płyną.

Równanie (2.10) możemy również interpretować z punktu widzenia procesu przenoszenia pędu. Ciecz znajdująca się w bezpośrednim sąsiedztwie poruszającej się płyty posiada pewien pęd. Te elementy cieczy przekazują część swojego pędu sąsiadującej z nimi warstwie cieczy. Ta warstewka przekazuje część swojego pędu następnej warstewce cieczy, a ta z kolei następnym – patrz rys. 2.5. Naprężenie styczne τ może więc być traktowane jako lepki strumień pędu w kierunku y , ponieważ pęd odniesiony do jednostki czasu i na jednostkę przekroju poprzecznego ma taki sam wymiar fizyczny jak naprężenie styczne.

Stwierdzenie to jest zgodne z cząsteczkowym charakterem przenoszenia pędu w ruchu laminarnym. Pęd przenoszony jest bowiem w kierunku y , dzięki chaotycznym ruchom cząsteczek przenikających z jednej warstewki płynu do drugiej na odległość równą ich drogom swobodnym. Lepki strumień pędu przemieszcza się w kierunku ujemnego gradientu prędkości (od warstwy płynu o większej prędkości do warstwy płynu o mniejszej prędkości). Ujemny gradient prędkości jest siłą napędową zjawiska przenoszenia pędu. Jest to pełna analogia do procesów przenoszenia ciepła lub masy, w których siłą napędową jest odpowiednio ujemny gradient temperatury lub ujemny gradient stężenia.

Z zależności (2.10) wynika definicja lepkości dynamicznej płynów

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad (2.11)$$

Jednostką lepkości dynamicznej jest [Pa·s]. Podstawowa jednostka lepkości cieczy jest jednostką „dużą”, odpowiadającą na przykład lepkości cieczy o konsystencji zbliżonej do płynnego miodu. Znaczna część cieczy ma mniejsze wartości lepkości. Wprowadzono więc jednostkę mniejszą zwaną Poise [P]¹ i jednostkę pochodną centipoise [cP].

$$1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s} \text{ oraz } 1 \text{ cP} = 0,01 \text{ P},$$

czyli

$$1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 10^3 \text{ cP} = 10^3 \text{ mPa}\cdot\text{s}.$$

Jednostka lepkości [mPa·s] jest bardzo popularna, ponieważ lepkość wody w temperaturze 20°C jest w przybliżeniu równa 1 mPa·s, a dokładnie 1,002 mPa·s lub 1 mPa·s w temperaturze 20,2°C.

Jako pierwszy bezwzględną wartość lepkości wody określił Hagenbach w 1860 roku, wykorzystując opublikowane wcześniej klasyczne równanie Hagen-Poiseuille’a, będące podstawą teorii reometrii kapilarnej [52]. Pomiar lepkości za pomocą reometrów kapilarnych był do 1888 roku jedyną metodą określania bezwzględnej wartości lepkości dynamicznej. Od 1888 roku istnieje alternatywna metoda oparta na pomiarach w reometrze rotacyjnym o współosiowych cylindrach opracowana przez Couette’a – patrz rozdział 5.

Poszczególne ciecze znacznie różnią się między sobą wartością lepkości. Typowe wartości lepkości dynamicznej przykładowych cieczy w temperaturze 20°C przedstawiono w tabeli 2.3.

Tabela 2.3

Lepkość wybranych płynów w temperaturze 20°C

Ciecz	Lepkość [Pa·s]
Powietrze	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Aceton	$0,32 \cdot 10^{-3}$
Benzyna	$0,54 \cdot 10^{-3} \div 0,65 \cdot 10^{-3}$
Woda (20,2°C)	$1 \cdot 10^{-3}$
Etanol	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Rtęć	$1,55 \cdot 10^{-3}$
Wino, soki owocowe	$2 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-3}$
Mleko	$5 \cdot 10^{-3} \div 10 \cdot 10^{-3}$
Krew	$6 \cdot 10^{-3} \div 15 \cdot 10^{-3}$
Kwas siarkowy	$25 \cdot 10^{-3}$
Roztwór cukru (60%)	$57 \cdot 10^{-3}$
Oliwa z oliwek	10^{-1}

¹ Jednostka lepkości 1 Poise została wprowadzona dla uhonorowania francuskiego fizyka Jeana Poiseuille’a (1799-1869), profesora Szkoły Medycznej w Paryżu, który badał przepływ krwi w naczyniach włoskowatych. Około 1840 roku wykonał on szeroki zakres badań przepływu cieczy newtonowskich (woda i wodne roztwory alkoholi) w cienkich kapilarach. Stanowią one wzór badań określających precyzyjnie wpływ parametrów procesowych na opory przepływu.

Tabela 2.3 (cd.)

Gliceryna	10^0
Miód	$1 \div 10$
Smary	$1 \div 10^2$
Stopione polimery	$10^2 \div 10^5$
Masa bitumiczna	$10^8 \div 10^9$
Asfalt	$\sim 10^8$
Stopione szkło (500°C)	$\sim 10^{12}$
Szkło	$\sim 10^{23}$

2.4.4.2. Lepkość kinematyczna

Lepkość kinematyczna jest stosunkiem lepkości dynamicznej i gęstości cieczy

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (2.12)$$

Jednostką lepkości kinematycznej jest $[m^2 \cdot s^{-1}]$. W praktyce powszechnie stosowane są jednostki lepkości kinematycznej, takie jak Stokes [St] lub centistokes [cSt], przy czym

$$1 \text{ St} = 100 \text{ cSt} = 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} = 10^{-4} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}; \quad 1 \text{ cSt} = 1 \frac{\text{mm}^2}{\text{s}}.$$

Lepkość kinematyczna jest powszechnie stosowana głównie w przemyśle petrochemicznym do charakteryzowania lepkości olejów, smarów i paliw płynnych.

2.4.4.3. Inne definicje lepkości

W literaturze przedmiotu dotyczącej zagadnień reologii i reometrii płynów spotyka się również inne definicje lepkości. Należą do nich lepkość względna, bezwymiarowa lepkość właściwa oraz lepkość istotna. Pojęcia takie stosuje się przy opisie lepkości zawiesin oraz rozcieńczonych roztworów.

Lepkość względna η_r jest stosunkiem lepkości roztworu lub zawiesiny η_s do lepkości fazy ciągłej (rozpuszczalnika) η

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta}. \quad (2.13)$$

Bezwymiarowa lepkość właściwa

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_s - \eta}{\eta} = \eta_r - 1. \quad (2.14)$$

Lepkość właściwa nazywana również lepkością istotną $[\eta]$ (ang. intrinsic viscosity), której wymiarem jest $[m^3 \cdot \text{kg}^{-1}]$, jest definiowana jako

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{c}, \quad (2.15)$$

gdzie c jest stężeniem fazy rozproszonej.

2.4.5. Wpływ temperatury i ciśnienia na lepkość cieczy

Lepkość wszystkich cieczy maleje ze wzrostem temperatury, przy czym im wyższa jest lepkość cieczy tym większy jest wpływ temperatury na zmianę lepkości (większy temperaturowy gradient lepkości). I tak przy zmianie temperatury o 1°C lepkość wody zmienia się o około 2%, oleje zmieniają swoją lepkość o około 5%, zaś bituminy o około 15%.

W literaturze przedmiotu zaproponowano kilkadziesiąt równań opisujących zależność lepkości cieczy od temperatury. Najczęściej stosowane jest równanie o postaci zaproponowanej przez Arrheniusa

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T}}, \quad (2.16)$$

gdzie: A, B – stałe,

T – temperatura w skali Kelvina.

Yaws [144] podał równanie umożliwiające obliczanie wartości lepkości 355 cieczy w funkcji temperatury. Ma ono postać

$$\log \eta = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2, \quad (2.17)$$

gdzie: η – lepkość cieczy w mPa·s,

A, B, C, D – stałe,

T – temperatura w skali Kelvina.

Yaws w oryginalnej pracy [144] podał wartości stałych równania (2.17) dla każdej z rozważanych przez niego cieczy.

Zmienność lepkości wody w zakresie temperatur od 0 do 100°C jest dobrze opisywana przez równanie o postaci

$$\eta = \frac{\eta_{wo}}{1 + 0,0337T + 0,000221T^2}, \quad (2.18)$$

gdzie: η_{wo} – lepkość wody w temperaturze 0°C wynosząca 1,787 mPa·s,

T – temperatura wody w skali Celsjusza.

Z równania (2.18) wynika, że lepkość wody zmienia się o około 2% przy zmianie temperatury o jeden stopień Celsjusza. Oznacza to, że uzyskanie powtarzalności pomiaru lepkości wody i wodnych roztworów różnych związków z dokładnością 1% wymaga utrzymania stałości temperatury medium w trakcie pomiarów z dokładnością około 0,5°C.

Ciśnienie w znacznie mniejszym stopniu wpływa na lepkość cieczy, przy czym ze wzrostem ciśnienia lepkość cieczy wzrasta.

1. Dla większości cieczy organicznych dwukrotne zwiększenie lepkości wymaga zwiększenia ciśnienia od atmosferycznego do około 100 MPa.
2. Dla zakresu ciśnień do 100 MPa wpływ ciśnienia na lepkość jest w przybliżeniu wprost proporcjonalny, zaś dla wyższych ciśnień wpływ ten jest większy. Przy ciśnieniach około 200 MPa lepkość cieczy wzrasta około dziesięciokrotnie, zaś przy ciśnieniu 400 MPa około stukrotnie w porównaniu do lepkości pod ciśnieniem atmosferycznym. Ale przy ciśnieniu 1000 MPa lepkość olejów smarowych może być nawet 10^7 razy większa od ich lepkości pod ciśnieniem atmosferycznym. We wtryskarkach ciśnienie może wzrastać nawet do 100 MPa, co powoduje wzrost lepkości stopionych polimerów od 10 do 100 razy.

Woda i wodne roztwory są wyjątkiem, jeżeli chodzi o wpływ ciśnienia na ich lepkość. Dla zakresu temperatury od 0 do około 30°C ze wzrostem ciśnienia do około 100 MPa lepkość wody maleje. Dopiero dla ciśnień powyżej 100 MPa lepkość wody wzrasta ze wzrostem ciśnienia.

W przemyśle przetwórstwa polimerów wpływ temperatury i ciśnienia na lepkość stopionego polimeru określa się zależnością

$$h = Ke^{bT} e^{cp}, \quad (2.19)$$

gdzie K , b i c są parametrami zależnymi od rodzaju polimeru.

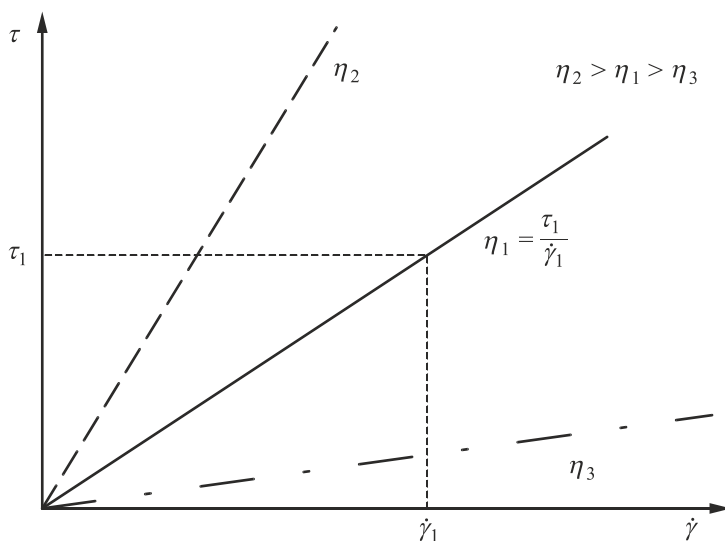
Podsumowując, należy jednak podkreślić, że w pomiarach reometrycznych, wykonywanych zazwyczaj przy niezbyt wysokich ciśnieniach, wpływ ciśnienia na lepkość badanych cieczy jest niewielki i może być pominięty.

2.4.6. Krzywe płynięcia i krzywe lepkości

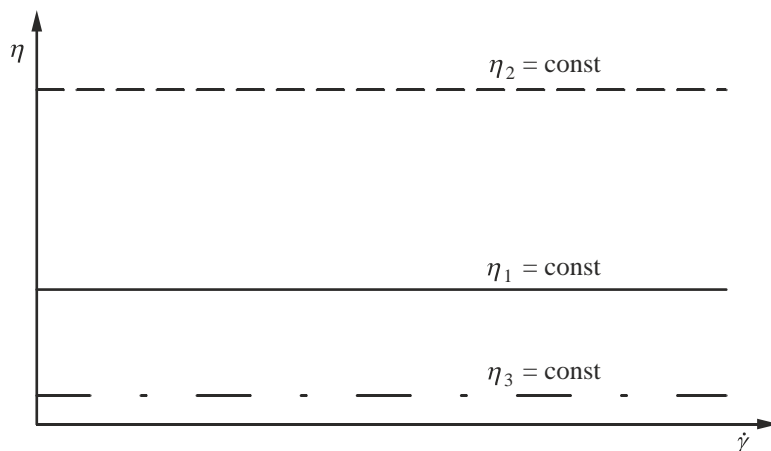
Pomiary reometryczne polegają na określaniu odpowiadających sobie wartości naprężenia stycznego τ i szybkości ścinania $\dot{\gamma}$. Uzyskane wyniki przedstawiamy na wykresie będącym zależnością $\tau = f(\dot{\gamma})$. Wykres taki nosi nazwę krzywej płynięcia. Krzywa płynięcia płynu newtonowskiego jest przedstawiona na rys. 2.6.

Krzywa płynięcia płynu newtonowskiego jest linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Wartość lepkości takiego płynu jest równa współczynnikowi kierunkowemu tej prostej.

Drugim podstawowym wykresem stosowanym w reometrii jest tak zwana krzywa lepkości. Jest to zależność lepkości płynu od szybkości ścinania. Krzywe lepkości płynu newtonowskiego przedstawiono na rys. 2.7.



Rys. 2.6. Krzywe płynięcia płynu newtonowskiego



Rys. 2.7. Krzywe lepkości płynu newtonowskiego

Krzywe lepkości przedstawione na rys. 2.7 są równoważne krzywom płynięcia przedstawionym na rys. 2.6. Zgodnie z metodyką pomiarów reometrycznych w pomiarach takich uzyskujemy najpierw krzywą płynięcia, którą możemy następnie transponować do krzywej lepkości.

2.4.7. Liczba Debory

Liczba Debory jest podstawowym modulem bezwymiarowym stosowanym w reologii, która wprowadza czas do rozważań reologicznych oraz podaje ogólną koncepcję podziału wszystkich ciał występujących w przyrodzie. Historia wprowadzenia tej bezwymiarowej liczby do rozważań reologicznych i jej nazwa jest

niezmiernie ciekawa i nieco zaskakująca, wynika bowiem z koncepcji łączenia całkowicie odmiennych dziedzin życia.

Jak łatwo stwierdzić słowo „reologia” różni się tylko pierwszą literą od słowa „teologia”. Ponieważ na tak zwanej klawiaturze QWERTY klawisze „R” i „T” znajdują się obok siebie, to czasami w tekstach reologicznych występuje omyłkowo – w wyniku błędu maszynowego – słowo „teologia” zamiast „reologia”. Otóż może się to wydać zaskakujące, ale istnieje pewien związek między tymi tak różnymi dziedzinami.

Wróćmy do stwierdzenia Heraklita „pantha rei”, czyli „wszystko płynie”. Powstaje pytanie, czy z reologicznego punktu widzenia jest to stwierdzenie ogólne dotyczące wszystkich substancji, a więc także ciał stałych, czy też tylko płynów?

Odpowiedź na to pytanie, jeszcze przed Heraklitem, dała prorokini i ktoś w rodzaju Joanny d’Arc Starego Testamentu, Debora. Po swoim zwycięstwie nad Filistynami stwierdziła ona, że „góry płynęły przed obliczem Pana”. Można wynioskować na tej podstawie, że wiedziała ona o dwóch rzeczach:

- po pierwsze, że góry płyną, tak jak wszystko płynie,
- po drugie, że góry płyną przed Panem, a nie przed człowiekiem, z tego prostego powodu, iż człowiek w swoim krótkim okresie życia nie jest w stanie zaobserwować tego przepływu, natomiast czas obserwacji boskiej jest nieskończony.

Innymi słowy wszystko płynie, lecz aby zaobserwować efekty przepływu czas obserwacji musi być dostatecznie długi. Pofałdowanie warstw geologicznych świadczy o tym, że w perspektywie milionów lat skały rzeczywiście płyną. Większa grubość szyb u ich podstawy w starych zamkach i kościołach jest kolejnym dowodem na wspomnianą powyżej zasadę.

Na tej podstawie profesor Reiner zdefiniował bezwymiarowy moduł podobieństwa, będący stosunkiem czasu charakterystycznego substancji do czasu charakterystycznego procesu i nazwał go liczbą Debory.

$$De = \frac{\text{czas charakterystyczny substancji}}{\text{czas charakterystyczny procesu}} .$$

Wartość liczby Debory określa różnicę między płynem a ciałem stałym. Jeżeli czas charakterystyczny procesu jest bardzo długi lub też czas charakterystyczny substancji jest bardzo krótki, to obserwujemy jej przepływ. Natomiast, jeżeli czas charakterystyczny substancji jest dłuższy od czasu charakterystycznego procesu, to substancja taka jest z praktycznego punktu widzenia ciałem stałym.

Wynika stąd, że liczba Debory jest w reologii wielkością fundamentalną, umożliwiającą połączenie ciał stałych i płynów w jednej ogólnej koncepcji. W tej sytuacji heraklitowskie „pantha rei” można traktować jako przypadek szczególny przy czasie charakterystycznym procesu dążącym do nieskończoności lub bardzo małym czasie charakterystycznym substancji.

Ogólnie, im większa wartość liczby Debory, tym bardziej stałe jest dane ciało, zaś im mniejsza jest ta liczba, tym jest ono bardziej płynne. Wykorzystując definicję liczby Debory, możemy więc podzielić wszystkie ciała na trzy kategorie

De $\gg 1$ ciała stałe,
De $\ll 1$ ciecze i gazy,
De $\sim R(1)$ płyny lepkosprężyste.

Czas charakterystyczny substancji dla ciał stałych Hooke'a przyjmuje wartości nieskończenie duże, natomiast dla cieczy newtonowskich jest w przybliżeniu równy zero. W rzeczywistości dla wody czas ten przyjmuje wartość rzędu 10^{-12} s, zaś dla olejów jest rzędu 10^{-6} s. Natomiast w przypadku stopionych polimerów czas charakterystyczny substancji wynosi od jednej do nawet stu sekund.

2.5. Klasyfikacja płynów

Rozwój badań dotyczących przepływu płynów można podzielić na trzy etapy wynikające z przyjmowanej w danym momencie klasyfikacji płynów i wynikającego z niej sposobu rozwiązywania praktycznych przypadków przepływu. W etapie pierwszym podstawowe zagadnienia przepływu płynów były rozwiązywane w oparciu o koncepcję tak zwanego płynu doskonałego lub idealnego, a więc płynu nielepkiego i nieściśliwego. W przepływie takiego płynu nie występują naprężenia ścinające, ponieważ jest on nielepkki. Przy jego przepływie nie występują więc opory przepływu. Uzyskane rozwiązania praktycznych problemów przepływu płynów w oparciu o teorię płynu doskonałego były wyłącznie przybliżeniem opisu przepływu płynów rzeczywistych. Koncepcja płynu doskonałego zawodzi w zdecydowanej większości praktycznych przepływów, w których lepkość lub ściśliwość rzeczywistych płynów ma decydujący wpływ na parametry rozważanego przepływu.

Opracowanie i opublikowanie w 1904 roku teorii warstwy granicznej przez Prandtla dało początek drugiemu etapowi rozwoju mechaniki płynów, a później reologii. Teoria ta umożliwiła opracowanie wielu zagadnień przepływu dla najprostszej grupy płynów rzeczywistych, czyli dla płynów newtonowskich.

Wzrastające lawinowo znaczenie praktycznych procesów z udziałem płynów o złożonych właściwościach reologicznych dało początek rozwojowi kolejnego etapu badań mechaniki płynów i reologii. Okazało się bowiem, że wiele cieczy przetwarzanych w rozlicznych technologiach nie spełnia prawa Newtona opisującego zachowanie płynów newtonowskich, a więc są one płynami należącymi do grupy płynów nienewtonowskich.

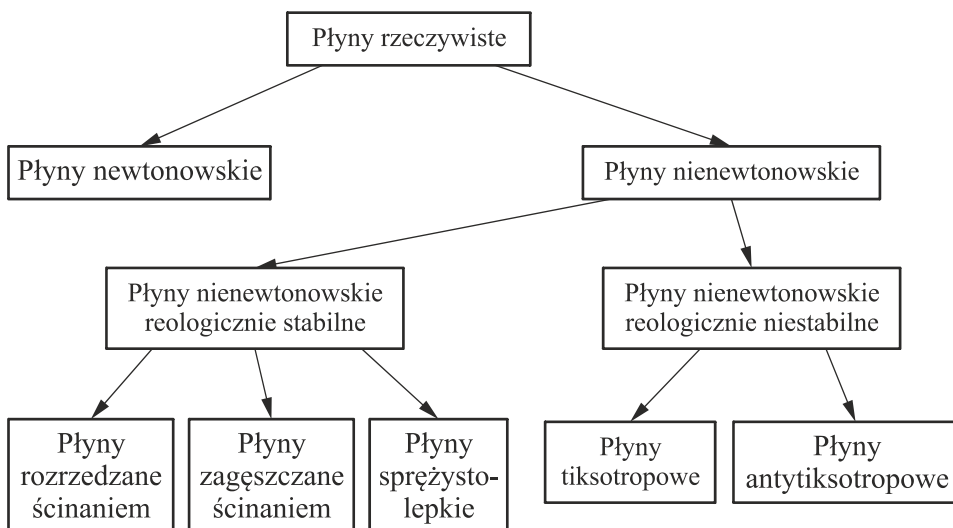
Historycznie biorąc, płyny klasyfikowano, dzieląc je na dwie grupy: płyny doskonałe i płyny rzeczywiste. Aktualnie wszystkie płyny dzielimy na dwie duże grupy: płyny newtonowskie i nienewtonowskie.

Każda szczegółowa klasyfikacja płynów nienewtonowskich jest w pewnym stopniu dyskusyjna. Nie ma bowiem w szerokim zakresie zmian właściwości reologicznych płynów ostrych granic pomiędzy płynami zaliczanymi do różnych klas. Wynika to z drugiego aksjomatu reologii, który mówi, że każde ciało rzeczywiste ma wszystkie możliwe właściwości reologiczne i ujawnia je tylko w różnym stopniu, zależnie od warunków w jakich się znajduje.

Mimo tych trudności i niuansów związanych z klasyfikacją płynów proponuje się, aby w ramach płynów nienewtonowskich wyodrębnić dwie grupy płynów: płyny reologicznie stabilne i reologicznie niestabilne, przy czym właściwości płynów reologicznie stabilnych nie są funkcją czasu, zaś płyny reologicznie niestabilne zmieniają swoje właściwości w czasie ścinania.

Te dwie duże grupy płynów nienewtonowskich reprezentują kilka klas płynów o diametralnie odmiennych właściwościach. I tak, w obrębie płynów nienewtonowskich reologicznie stabilnych wyróżnia się płyny rozrzedzane ścinaniem, zagęszczane ścinaniem i płyny sprężystolepkie [34].

Płyny nienewtonowskie reologicznie niestabilne można podzielić na dwie grupy: płyny tiksotropowe i płyny antytiksotropowe. Na rys. 2.8 przedstawiono schemat klasyfikacji płynów.



Rys. 2.8. Klasyfikacja płynów

3. PŁYNY NIENEWTONOWSKIE

Płyny, które nie spełniają prawa Newtona, wzór (2.10), nazywamy płynami nienewtonowskimi. Najprościej mówiąc – co jest bezpośrednią konsekwencją przedstawionej powyżej definicji – płyny nienewtonowskie to takie, których lepkość nie jest wartością stałą w danej temperaturze i ciśnieniu. W ogólnym przypadku jest ona zależna od szybkości i/lub czasu ścinania [34, 52, 73].

Jeszcze inna definicja stwierdza, że wszystkie płyny, których krzywa płynięcia nie jest prostą, przechodzącą przez początek układu współrzędnych nazywamy płynami nienewtonowskimi. Te definicje, o charakterze negatywnym mają genezę historyczną, kiedy płyny niespełniające prawa Newtona traktowane były jako wyjątek, odstępstwo od powszechnie obowiązującego prawa Newtona. Aktualnie w warunkach bardzo dynamicznego rozwoju przemysłu i opracowywania nowych technologii, wiele przetwarzanych płynów wykazuje złożone właściwości reologiczne. Liczba takich płynów znacznie przewyższa liczbę znanych płynów newtonowskich. W takiej sytuacji płyny newtonowskie można traktować jako jedną z grup płynów, tak jak to przedstawiono na schemacie rys. 2.8.

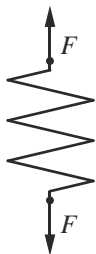
Z punktu widzenia zrozumienia mechanizmu zachowania się płynów nienewtonowskich niezmiernie ważną rzeczą jest budowa modeli mechanicznych takich płynów odwzorowujących ich właściwości. Modele takie umożliwiają opracowywanie matematycznych modeli reologicznych różnych rodzajów płynów nienewtonowskich.

Modele mechaniczne zachowania się płynów nienewtonowskich powstają jako odpowiednia kombinacja trzech podstawowych modeli reologicznych ciał doskonałych. Są nimi:

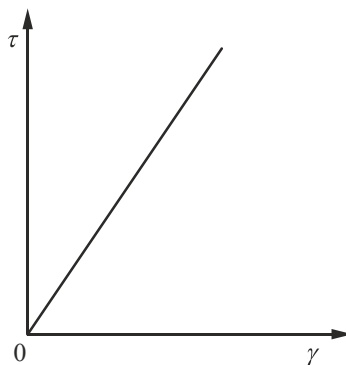
- ciało doskonale sprężyste Hooke’a,
- ciało doskonale plastyczne St. Venanta,
- płyn doskonale lepki Newtona.

Modelem mechanicznym ciała doskonale sprężystego Hooke’a jest sprężyna – patrz rys. 3.1.

Przyłożenie siły wywołuje natychmiastowe wydłużenie (odkształcenie) sprężyny. Po jej odjęciu sprężyna natychmiast wraca do pierwotnego kształtu. Jest to model w pełni oddający zachowanie się ciał stałych sprężystych w zakresie małych odkształceń. Jego charakterystykę reologiczną przedstawiono na wykresie rys. 3.2, na którym widzimy prostą proporcjonalność między naprężeniem a odkształceniem. Współczynnik kierunkowy tej prostej jest równy modułowi sprężystości sprężyny – porównaj równanie (2.5).



Rys. 3.1. Model ciała doskonale sprężystego Hooke'a



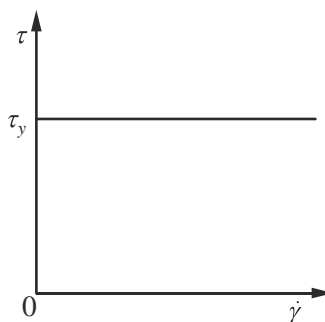
Rys. 3.2. Charakterystyka ciała doskonale sprężystego

Modelem mechanicznym ciała doskonale plastycznego jest suwak przesuwający się z tarcia po płaskiej powierzchni. Został on przedstawiony schematycznie na rys. 3.3.

Siła przyłożona do suwaka powoduje jego ruch dopiero po przekroczeniu pewnej wartości tej siły odpowiadającej sile tarcia statycznego suwaka. Odjęcie siły nie powoduje powrotu do pierwotnego położenia suwaka. Zastępując siłę przez naprężenie styczne, a wydłużenie przez odkształcenie, otrzymamy charakterystykę ciała doskonale plastycznego – patrz rys. 3.4.

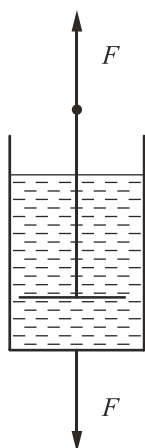


Rys. 3.3. Model ciała doskonale plastycznego St. Venanta

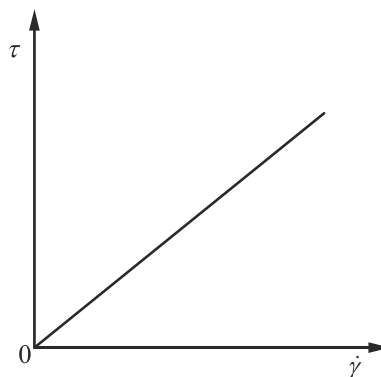


Rys. 3.4. Charakterystyka ciała doskonale plastycznego

Modelem mechanicznym płynu doskonale lepkiego Newtona jest tłumik hydrauliczny – rys. 3.5. Jest to tłok zanurzony i poruszający się w naczyniu wypełnionym lepką cieczą.



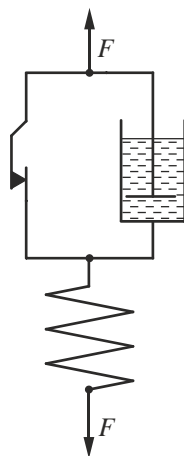
Rys. 3.5. Model mechaniczny płynu doskonale lepkiego Newtona



Rys. 3.6. Charakterystyka płynu doskonale lepkiego

Dowolnie mała siła przyłożona do tłoka wywołuje jego ruch z odpowiednią prędkością. Odjęcie siły nie powoduje powrotu tłoka do jego pierwotnego położenia. Analogicznie jak w przypadku poprzednich modeli siła odpowiada naprężeniu, a szybkość ruchu tłoka szybkości odkształcenia. Prowadzi to do wykresu reologicznego płynu doskonale lepkiego, przedstawionego na rys. 3.6.

Prześledźmy przykładowo zachowanie się złożonego modelu mechanicznego płynu z granicą płynięcia – patrz rozdział 3.1.3, będącego kompilacją trzech przedstawionych powyżej podstawowych modeli mechanicznych – patrz rys. 3.7.



Rys. 3.7. Model mechaniczny płynu z granicą płynięcia

Przy małych wartościach przyłożonej siły F odkształca się tylko sprężyna. Odpowiada to sprężystemu odkształceniu ciała stałego. Po przekroczeniu pewnej wartości siły F , równej sile tarcia elementu reprezentującego model mechaniczny ciała doskonale plastycznego, model będzie się wydłużał. Odpowiada to przepływowi substancji, która w takich warunkach zachowuje się jak płyn. Szybkość odkształcania się modelu będzie wprost proporcjonalna do różnicy między przyłożoną siłą a siłą tarcia elementu St. Venanta.

Z analizy zachowania się modelu przedstawionego na rys. 3.7 wynika, że opisuje on zachowanie się płynu z granicą płynięcia. Zachowanie się takiego płynu, jak wynika z jego modelu mechanicznego, może być opisane równaniem

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}, \quad (3.1)$$

gdzie: τ_y – naprężenie graniczne, granica płynięcia,

η_p – lepkość plastyczna.

Równanie to reprezentuje model płynu plastycznolepkiego Binghama. Podobne modele mechaniczne można zbudować dla innych rodzajów płynów.

3.1. Płyiny nienewtonowskie reologicznie stabilne

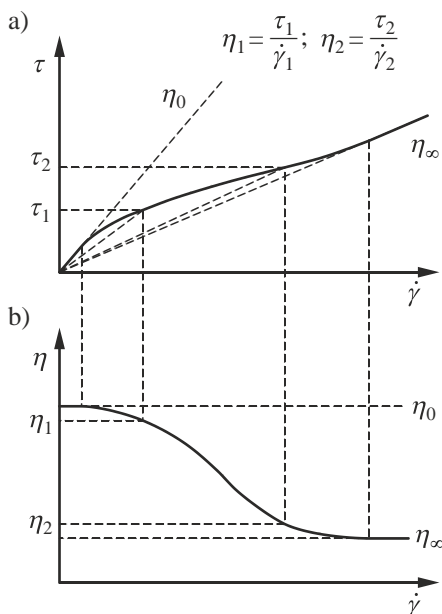
3.1.1. Płyiny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem

Nie ulega najmniejszej wątpliwości, że płyiny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem stanowią najliczniejszą grupę płynów nienewtonowskich. Należą do nich roztwory polimerów, zawiesiny, emulsje, wiele mediów spożywczych (sery, jogurty, śmietana) stopione polimery, ale również krew, mazie stawowe i wiele innych. Ta grupa płynów ma również inną historyczną nazwę. W wielu starszych podręcznikach są one nazywane płynami pseudoplastycznymi. Zostały one odkryte po płynach plastycznolepkich Binghama. Ponieważ obie te grupy płynów wykazywały pewne wspólne cechy – ich lepkość malała wraz ze wzrostem szybkości ścinania, omawiane płyiny nazwano pseudoplastycznymi.

Płyiny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem to płyiny, których lepkość maleje ze wzrostem szybkości ścinania. Krzywa płynięcia i krzywa lepkości takiego płynu są przedstawione na rys. 3.8.

Jak łatwo stwierdzić, krzywa płynięcia płynu rozrzedzanego ścinaniem w odróżnieniu od krzywej płynięcia płynu newtonowskiego nie jest linią prostą. Przyjmuje ona kształt „esowaty”, przy czym dla bardzo małych i bardzo dużych wartości szybkości ścinania (rzędu 10^{-6} oraz 10^8 s^{-1}), płyiny te zachowują się jak ciecze newtonowskie o stałej lepkości odpowiednio η_0 i η_∞ . Właściwości nienewtonowskie takich płynów uwidaczniają się w pośrednim zakresie szybkości ścinania. Jeżeli weźmiemy pod uwagę dwie wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma}_1$ i $\dot{\gamma}_2$, to odpowiadają im naprężenia τ_1 i τ_2 – patrz rys. 3.8a. Łatwo stwierdzić, że dużemu wzro-

stowi wartości szybkości ścinania odpowiada znacznie mniejszy wzrost naprężenia stycznego. Zgodnie z definicją lepkości – patrz równanie (2.11) – wskazuje to na zmniejszanie się lepkości ze wzrostem szybkości ścinania, co przedstawiono na krzywej lepkości płynu rozrzedzanego ścinaniem – rys. 3.8b. Podobny wniosek można również wyciągnąć z analizy krzywej płynięcia, wyznaczając nachylenie linii prostej łączącej początek układu współrzędnych z danym punktem na krzywej płynięcia (współczynnik kierunkowy tej linii jest równy lepkości płynu) w punktach odpowiadających różnym wartościom szybkości ścinania. Jak łatwo stwierdzić – ze wzrostem szybkości ścinania współczynnik ten maleje, a więc lepkość płynu również maleje.

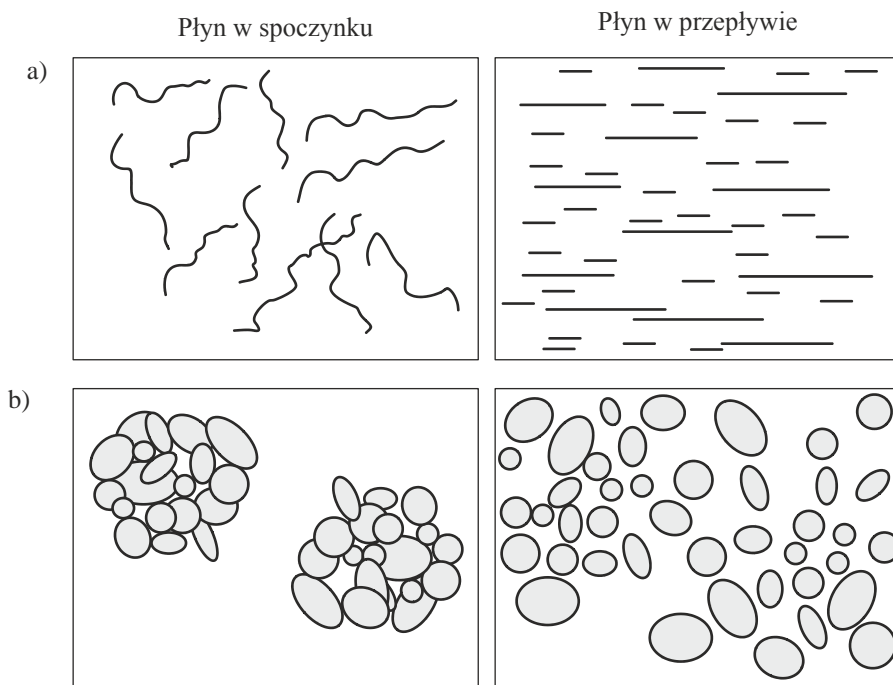


Rys. 3.8. Krzywa płynięcia a) i krzywa lepkości b) płynu rozrzedzanego ścinaniem

W literaturze przedmiotu są przedstawiane różne teorie wyjaśniające mechanizm rozrzedzania ścinaniem. Przyjmuje się, że w zawiesinach cząstek liniowych i roztworach polimerów o budowie liniowej na skutek ruchów Browna cząsteczki mają w nieruchomym płynie zupełnie przypadkowe położenie, bez żadnego wyróżnionego kierunku orientacji – patrz rysunek 3.9a.

Jeżeli cząstki znajdują się w polu przepływu, na przykład takim jak przedstawione na rys. 2.5, to koniec liniowej cząstki, znajdujący się w pobliżu górnej poruszającej się płytki, będzie się poruszał szybciej, niż dolny. Oznacza to obrót cząstki aż do położenia równoległego do kierunku przepływu, w którym oba końce poruszają się z tą samą szybkością. Ruch obrotowy ulega wtedy zatrzymaniu, a cząstki układają się równoległe do kierunku przepływu. Taka konfiguracja oznacza mniejsze opory tarcia, a więc niższą lepkość. Równocześnie ciągle działają jednak czynniki wytrącające cząstki z położenia równoległego względem przepływu. Ustala się

więc stan równowagi między położeniem równoległym, wywołanym przez przepływ, a przypadkowym, wywołanym przez ruchy Browna. Ten stan równowagi będzie tym bardziej przesunięty w stronę ułożenia równoległego cząstek, im większa będzie szybkość ruchu górnej płaszczyzny, czyli im większy gradient prędkości. Powoduje to zmniejszenie lepkości ze wzrostem szybkości ścinania, czyli rozrzedzanie ścinaniem.



Rys. 3.9. Mechanizmy rozrzedzania ścinaniem: a) zawiesina cząstek włóknistych, b) aglomeraty cząstek zawiesiny

Przedstawiony powyżej model umożliwia również wyjaśnienie, dlaczego płyny rozrzedzane ścinaniem wykazują newtonowskie zachowanie przy bardzo małych i bardzo dużych szybkościach ścinania. Przy bardzo małych szybkościach ścinania równowaga jest praktycznie całkowicie przesunięta w stronę chaotycznego usytuowania cząstek, co nie zmienia struktury płynu, a zatem i jego lepkości. Z drugiej strony, przy dostatecznie dużej szybkości ścinania, równowaga jest całkowicie przesunięta w stronę pełnego uporządkowania i dalszy wzrost szybkości ścinania nic już nie może zmienić w strukturze płynu. A więc jego lepkość pozostaje stała – rys. 3.8.

Mechanizm rozrzedzania ścinaniem można również wytłumaczyć w inny sposób. W zawiesinach aglomerujących powstają zespoły cząstek o objętości większej, niż suma objętości tworzących je ziaren – porównaj rys. 3.9b. Powoduje to pozorny wzrost stężenia objętościowego fazy stałej, prowadzący do podwyższenia lepkości. Gdy zawiesina podlega przepływowi, powstają naprężenia lepkościowe,

które mogą częściowo rozrywać te aglomeraty na tym mniejsze cząstki, im większe naprężenia występują w przepływie. Powoduje to uwolnienie części cieczy zatrzymanej między ziarnami, pozorny spadek stężenia fazy stałej i obniżenie lepkości. Równocześnie ciągle działają siły, które doprowadziły do powstania aglomeratów. Ustala się więc stan równowagi między rozpadem ziaren na skutek przepływu a ich łączeniem się na skutek sił wzajemnego oddziaływania. Stan ten jest tym bardziej przesunięty w kierunku rozpadu aglomeratów, im większe naprężenia występują w cieczy, którym odpowiada większa wartość szybkości ścinania. Struktura zawiesiny jest więc zależna od szybkości ścinania, co jest równoznaczne ze zmniejszeniem lepkości ze wzrostem szybkości ścinania, czyli z rozrzedzaniem ścinaniem. Taki model zjawisk pozwala wyjaśnić newtonowskie zachowanie tego typu zawiesin przy bardzo małych i bardzo dużych szybkościach ścinania. Przy dostatecznie małych naprężeniach, związanych z małą wartością szybkości ścinania, stan równowagi może być całkowicie przesunięty w kierunku aglomeracji, a niewielki wzrost naprężeń nie doprowadzi do rozpadu aglomeratów. Ta niezmienność struktury oznacza stałą lepkość. Przy dostatecznie dużych naprężeniach cząstki są całkowicie rozproszone i dalszy wzrost szybkości ścinania nie może już nic zmienić w strukturze zawiesiny, co również oznacza newtonowskie zachowanie płynu.

W literaturze przedmiotu są przedstawione rozliczne prace podejmujące zagadnienie opisu matematycznego krzywej płynięcia płynu rozrzedzanego ścinaniem. Równania takie noszą nazwę *matematycznych modeli reologicznych* lub też *reologicznych równań stanu*. Ich postać jest bardziej lub mniej złożona w zależności od zakresu opisu krzywej płynięcia (w mniejszym lub szerszym zakresie szybkości ścinania).

Najprostszym, a jednocześnie najczęściej stosowanym jest empiryczny model potęgowy, zwany również modelem Ostwalda-de Waele'a od nazwisk jego twórców. Opisuje on krzywą płynięcia – w wąskim zakresie pośrednich wartości szybkości ścinania – w przedziale od około jednej do dwóch dekad szybkości ścinania. Ma on postać

$$\tau = k \dot{\gamma}^n . \quad (3.2)$$

Postać matematyczna tego modelu reologicznego jest konsekwencją faktu, że dane doświadczalne w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych $\tau = f(\dot{\gamma})$ można w pewnym zakresie przybliżyć linią prostą.

Model ten ma dwa parametry reologiczne: n – wskaźnik charakterystyczny płynięcia [–] i k – współczynnik konsystencji [Ns^n/m^2]. Dla płynów newtonowskich $n = 1$ oraz $k = \eta$, zaś model potęgowy (3.2) redukuje się do prawa Newtona (2.10). Dla płynów nienewtonowskich, rozrzedzanych ścinaniem wskaźnik charakterystyczny płynięcia przyjmuje wartości $n < 1$.

Model potęgowy posiada dwie zasadnicze wady:

- parametry reologiczne n i k muszą być podawane wspólnie; wymiar parametru k zależy bowiem od wartości parametru n ,

- model ten niewłaściwie przewiduje lepkość płynu nienewtonowskiego w granicznych przypadkach przy $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ i $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$.

Określając lepkość płynu z modelu potęgowego, mamy

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{k\dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1}. \quad (3.3)$$

Z zależności (3.3) wynika, że

$$\eta \rightarrow \infty \quad \text{dla} \quad \dot{\gamma} \rightarrow 0$$

oraz

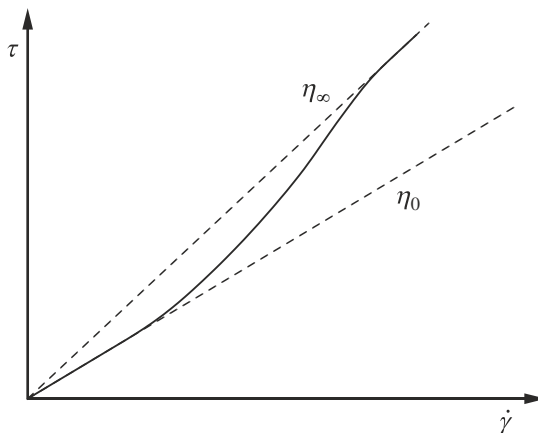
$$\eta \rightarrow \infty \quad \text{dla} \quad \dot{\gamma} \rightarrow \infty.$$

Są to wartości całkowicie sprzeczne z danymi doświadczalnymi.

Model potęgowy należy więc traktować jako bardzo użyteczną formułę empiryczną. Ze względu na swoją prostotę znalazł on bardzo szerokie zastosowanie praktyczne. Jedynym warunkiem jego prawidłowego stosowania jest wyznaczenie parametrów reologicznych tego modelu w zakresie szybkości ścinania występujących w analizowanym procesie.

3.1.2. Płyny nienewtonowskie zagęszczane ścinaniem

Płynami nienewtonowskimi zagęszczanymi ścinaniem nazywamy płyny, których lepkość w warunkach stałej temperatury rośnie ze wzrostem szybkości ścinania. Krzywa płynięcia i krzywa lepkości takiego płynu są przedstawione na rysunkach 3.10 i 3.11.

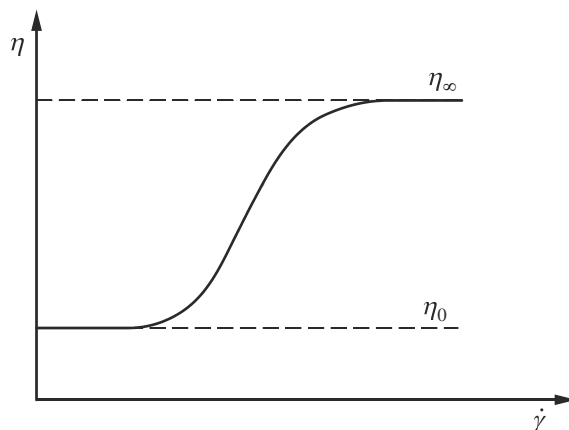


Rys. 3.10. Krzywa płynięcia płynu zagęszczanego ścinaniem

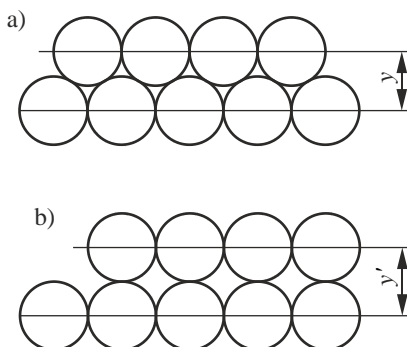
Pierwsza próba wyjaśnienia mechanizmu zagęszczania ścinaniem została zaproponowana przez Reynoldsa w 1888 roku dla stężonych zawiesin cząstek ziarnistych niepodlegających deformacji (na przykład zawiesina cząstek piasku w wo-

dzie). Modelowy układ takich cząsteczek w stanie spoczynku i podczas ścinania zawiesziny przedstawiono na rys. 3.12.

W stanie spoczynku cząstki są silnie upakowane. Przy małej wartości szybkości ścinania, siły tarcia między cząstkami są małe, bo znajdująca się między nimi ciecz działa jak „smar”. Ze wzrostem szybkości ścinania następuje przemieszczanie się cząstek, co skutkuje wzrostem odległości między nimi $y' > y$, i powoduje wzrost wolnej przestrzeni międzyziarnowej. Ciecz nie jest więc w stanie zappełnić zwiększonej przestrzeni międzyziarnowej. Właściwości smarnej cieczy ulegają więc zmniejszeniu. Rośnie tarcie między cząsteczkami, a więc i lepkość układu. Zjawisko zagęszczania ścinaniem jest wyjaśniane jako rozszerzanie się objętości układu, a więc poprzez zjawisko dylatacji. Jak wynika z rys. 3.12 wymiar y' jest większy od wymiaru y , co powoduje, że płyny zagęszczane ścinaniem są w wielu starszych podręcznikach nazywane płynami dilatacyjnymi.



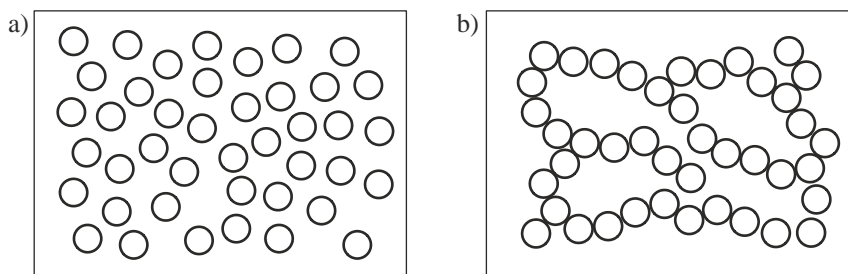
Rys. 3.11. Krzywa lepkości płynu zagęszczanego ścinaniem



Rys. 3.12. Ilustracja mechanizmu zagęszczania ścinaniem:
a) stan spoczynku, b) proste ścinanie

Inny, częściej występujący w praktyce mechanizm zagęszczania ścinaniem dotyczy cząstek stałych stężonej zawiesziny, obdarzonych ładunkiem elektrycznym. Powstające siły odpychające naładowane cząstki zawiesziny powodują, że przy

małych szybkościach ścinania zachowują one dużą ruchliwość wskutek równomiernego (homogenicznego) rozmieszczenia w cieczy, co przedstawiono na rys. 3.13. Tarcie między cząstkami zawiesiny jest małe, a lepkość układu dla małych szybkości ścinania jest bliska lepkości fazy ciągłej. Ze wzrostem szybkości ścinania zmienia się struktura układu. Zanika równomierne rozmieszczenie cząstek zawiesiny. Tworzy się struktura, w której cząstki stykają się ze sobą, co powoduje zwiększenie tarcia wewnętrznego, a więc i lepkości układu.



Rys. 3.13. Mechanizm zagęszczania ścinaniem: a) homogeniczna zawiesina w stanie spoczynku, b) struktura utworzona w wyniku ścinania

Krzywą płynięcia płynów zagęszczanych ścinaniem można w ograniczonym zakresie szybkości ścinania – podobnie jak w przypadku płynów rozrzedzanych ścinaniem – opisać modelem potęgowym (3.2), przy czym w tym przypadku parametr reologiczny $n > 1$.

Jest rzeczą oczywistą, że oprócz modelu potęgowego istnieje wiele innych równań reologicznych opisujących krzywe płynięcia płynów rozrzedzanych i zagęszczanych ścinaniem. Najważniejsze z tych równań są przedstawione w tabeli 3.1.

Tabela 3.1

Modele reologiczne płynów reologicznie stabilnych bez granicy płynięcia [55]

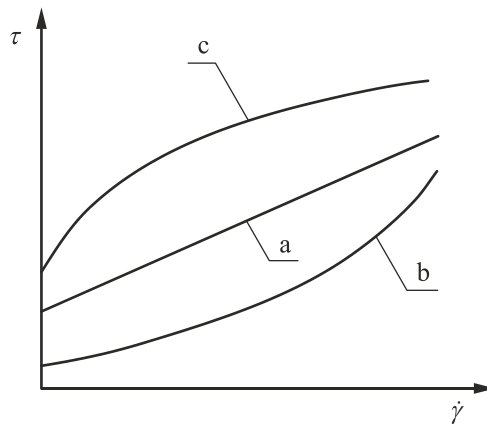
Lp.	Autorzy	Postać matematyczna	Parametry reologiczne
1.	Ostwald-de Waele	$\tau = k\dot{\gamma}^n$	$k [\text{Pa} \cdot \text{s}^n], n[-]$
2.	Ellis	$\tau = \frac{1}{A + B\tau^{\alpha-1}} \dot{\gamma}$	$A \left[\frac{\text{m}^2}{\text{Ns}} \right], B \left[\frac{\text{m}^{2\alpha}}{\text{N}^\alpha \text{s}} \right], \alpha[-]$
3.	De Haven	$\tau = \frac{\eta_0}{1 + C\tau^n} \dot{\gamma}$	$[\text{Pa} \cdot \text{s}], C \left[\frac{\text{m}^{2n}}{\text{N}^n} \right], n[-]$
4.	Prandtl	$\tau = A \operatorname{arc\,sinh} \left(\frac{\dot{\gamma}}{C} \right)$	$A [\text{Pa}], C [\text{s}^{-1}]$
5.	Prandtl-Eyring	$\tau = A \operatorname{arc\,sinh} \left(\frac{\dot{\gamma}}{B} \right)$	$A [\text{Pa}], B [\text{s}^{-1}]$
6.	Eyring	$\tau = \frac{\dot{\gamma}}{B} + C \sin \frac{\tau}{A}$	$A [\text{Pa}], B [\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}], C [\text{Pa}]$

Tabela 3.1 (cd.)

7.	Powell-Eyring	$\tau = C\dot{\gamma} + \frac{1}{B} \operatorname{arc\,sinh}\left(\frac{\dot{\gamma}}{A}\right)$	$A[\text{s}^{-1}], B[\text{Pa}], C[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
8.	Williamson	$\tau = \left[\frac{A}{B + \dot{\gamma}} + \eta_{\infty} \right] \dot{\gamma}$	$A[\text{Pa}\cdot\text{s}], B[\text{s}^{-1}], \eta_{\infty}[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
9.	Reiner-Philippoff	$\tau = \left(\eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \left(\frac{\tau}{A}\right)^2} \right) \dot{\gamma}$	$\eta_{\infty}[\text{Pa}\cdot\text{s}], \eta_0[\text{Pa}\cdot\text{s}], A[\text{Pa}]$
10.	Sisko	$\tau = A\dot{\gamma} + B\dot{\gamma}^n$	$A[\text{Pa}\cdot\text{s}], B[\text{Pa}\cdot\text{s}^n], n[-]$
11.	Rabinowitsch	$\tau = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{1 + C\tau^2}$	$\eta_0[\text{Pa}\cdot\text{s}], C[\text{Pa}^{-2}]$

3.1.3. Płyny z granicą płynięcia

Na właściwości rozrzedzania lub zagęszczania ścinaniem płynu nienewtonowskiego może się nakładać jeszcze jedna cecha płynu, a mianowicie granica płynięcia. Jest to graniczna wartość naprężenia stycznego, po przekroczeniu której płyn zaczyna płynąć. Kształt typowych krzywych płynięcia płynów z granicą płynięcia, zwanych również płynami plastycznolepkimi przedstawiono na rys. 3.14.



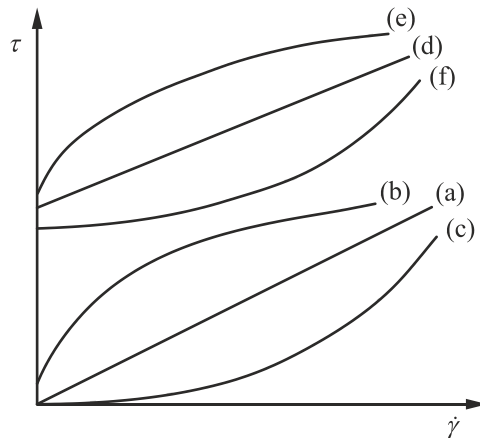
Rys. 3.14. Krzywe płynięcia płynów z granicą płynięcia: a – płyn Binghama, b, c – nieliniowe płyny plastycznolepkie

Podsumowując rozważania dotyczące płynów nienewtonowskich reologicznie stabilnych, na rys. 3.15 przedstawiono porównawczo krzywe płynięcia tych mediów.

Tabela 3.2

Modele reologiczne płynów plastycznolepkich [55]

Lp.	Autorzy	Postać matematyczna	Parametry reologiczne
1.	Bingham	$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma}$	$\tau_y [\text{Pa}], \eta_p [\text{Pa} \cdot \text{s}]$
2.	Herschel, Bulkley	$\tau = \tau_y + (\eta_{pm} \dot{\gamma})^m$	$\tau_y [\text{Pa}], \eta_{pm} [\text{Pa} \cdot \text{s}^m], m[-]$
3.	Casson	$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2}$	$\tau_y [\text{Pa}], \eta_{p2} [\text{Pa} \cdot \text{s}]$
4.	Casson – uogólniony	$\tau^{1/n} = \tau_y^{1/n} + (\eta_{pn} \dot{\gamma})^{1/n}$	$\tau_y [\text{Pa}], \eta_{pn} [\text{Pa} \cdot \text{s}], n[-]$
5.	Skelland	$\tau = \tau_y + \frac{\eta_{pl} \dot{\gamma}}{1 + C(\tau - \tau_y)^n}$	$\tau_y [\text{Pa}], \eta_{pl} [\text{Pa} \cdot \text{s}], C [N^n m^{2-n}], n[-]$
6.	Schulman	$\tau^{1/n} = \tau_y^{1/n} + (\eta_{pl} \dot{\gamma})^{1/n}$	$\tau_y [\text{Pa}], \eta_{pl} [\text{Pa}^{m/n} \cdot \text{s}^{m/n}], m[-], n[-]$
7.	Oka	$(\tau + \tau_{ka})^{1/n} = \tau_y^{1/2} + [\eta_{pm} (\dot{\gamma} + \dot{\gamma}_{ka})]^{1/n}$	$\tau_y [\text{Pa}], \eta_{pn} [\text{Pa} \cdot \text{s}], \tau_{ka} [\text{Pa}], \dot{\gamma}_{ka} [\text{s}^{-1}], n[-]$
8.	Vocadlo	$\tau^{1/n} = \tau_y^{1/n} + \eta_p \dot{\gamma}$	$\tau_y [\text{Pa}], \eta_p [\text{Pa} \cdot \text{s}], n[-]$
9.	Kembłowski, Kaczmarczyk	$(\tau + \tau_{ka})^{1/n} = \tau_y^{1/n} + [\eta_p (\dot{\gamma} + \dot{\gamma}_{ka})]^{1/n}$	$\tau_y [\text{Pa}], \eta_{pn} [\text{Pa} \cdot \text{s}], \tau_{ka} [\text{Pa}], \dot{\gamma}_{ka} [\text{s}^{-1}], m[-], n[-]$
10.	Briant	$\tau = \eta_\infty \dot{\gamma} \left[1 + \left(\frac{\tau_\infty}{\eta_\infty m \dot{\gamma}} \right)^m \right]$	$\tau_\infty [\text{Pa}], \eta_\infty [\text{Pa} \cdot \text{s}], m[-]$



Rys. 3.15. Krzywe płynięcia płynów nienewtonowskich reologicznie stabilnych: a – płyn newtonowski, b – płyn rozrzedzany ścinaniem, c – płyn zagęszczany ścinaniem, d – płyn plastycznolepki Bingham, e, f – nieliniowe płyny plastycznolepkie

3.1.4. Koncepcja uogólnionego płynu newtonowskiego

Bardzo uniwersalnym i wygodnym sposobem podejścia do opisu właściwości reologicznych płynów jest koncepcja uogólnionego płynu newtonowskiego, szeroko wykorzystywana w praktyce. Płyny nienewtonowskie wykazują bardzo wiele złożonych właściwości reologicznych. Okazuje się jednak, że z praktycznego punktu widzenia najważniejszą właściwością płynu nienewtonowskiego jest jego zmienna lepkość. Lepkość płynów nienewtonowskich może się zmieniać w bardzo szerokim zakresie, rzędu setek razy.

Prawo lepkości Newtona (2.10) można uogólnić na płyny nienewtonowskie uwzględniając fakt, że lepkość płynu nienewtonowskiego jest funkcją szybkości ścinania. W związku z tym równanie to można zapisać w następującej postaci

$$\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}, \quad (3.4)$$

gdzie $\eta(\dot{\gamma})$ jest lepkością płynu nienewtonowskiego zależną od szybkości ścinania

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{var}. \quad (3.5)$$

Równanie (3.5) definiuje uogólniony płyn newtonowski, a więc czysto lepki płyn nienewtonowski, o lepkości zależnej wyłącznie od szybkości ścinania. W celu opisu zależności lepkości układu w funkcji szybkości ścinania posługujemy się tak zwanymi modelami lepkości płynu. Są to równania matematyczne o ogólnej postaci $\eta = f(\dot{\gamma})$

W najprostszym przypadku modele takie uzyskuje się, wprowadzając do równania definiującego lepkość odpowiednie reologiczne równanie stanu.

W przypadku modelu potęgowego mamy

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{k\dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1}, \quad (3.6)$$

zaś w przypadku modelu Binghama

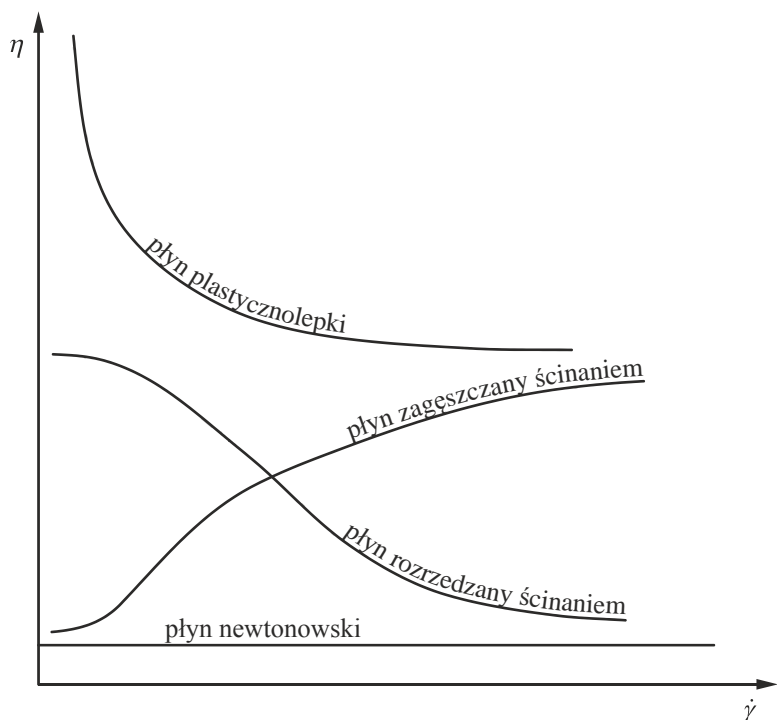
$$\eta = \frac{\tau_y + \eta_p \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + \eta_p. \quad (3.7)$$

Typowe krzywe zmian lepkości różnych płynów nienewtonowskich w funkcji szybkości ścinania przedstawiono na rys. 3.16, natomiast przegląd najważniejszych modeli lepkości przedstawiono w tabeli 3.3.

Tabela 3.3

Modele lepkości uogólnionych płynów newtonowskich [52]

Lp.	Autorzy	Postać matematyczna	Parametry reologiczne
1.	Ostwald-de Waele	$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$	$k [\text{Pa} \cdot \text{s}^n], n [-]$
2.	Ellis	$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{1/2}}\right)^{\alpha-1}}$	$\eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \tau_{1/2} [\text{Pa}], \alpha [-]$
3.	Peek, Mc Lean	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \tau/\tau_m}$	$\eta_\infty [\text{Pa} \cdot \text{s}], \eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \tau_m [\text{Pa}]$
4.	Reiner – Philippof	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_m}\right)^2}$	$\eta_\infty [\text{Pa} \cdot \text{s}], \eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \tau_m [\text{Pa}]$
5.	Meter	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_m}\right)^{\alpha-1}}$	$\eta_\infty [\text{Pa} \cdot \text{s}], \eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \tau_m [\text{Pa}], \alpha [-]$
6.	Eyring	$\eta = \eta_0 \frac{\text{arcsinh}(\beta\dot{\gamma})}{\beta\dot{\gamma}}$	$\eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \beta [\text{s}]$
7.	Powell-Eyring	$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{\text{arcsinh}(\beta\dot{\gamma})}{\beta\dot{\gamma}}$	$\eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \eta_\infty [\text{Pa} \cdot \text{s}], \beta [\text{s}]$
8.	Sutterby	$\eta = \eta_0 \left[\frac{\text{arcsinh}(\beta\dot{\gamma})}{\beta\dot{\gamma}} \right]^{\alpha-1}$	$\eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \beta [\text{s}], \alpha [-]$
9.	Sutterby (model uogólniony)	$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \left[\frac{\text{arcsinh}(\beta\dot{\gamma})}{\beta\dot{\gamma}} \right]^{\alpha-1}$	$\eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \eta_\infty [\text{Pa} \cdot \text{s}], \beta [\text{s}], \alpha [-]$
10.	Seely	$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) e^{-\sigma\tau}$	$\eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \eta_\infty [\text{Pa} \cdot \text{s}], \sigma [\text{Pa}^{-1}]$
11.	Carreau	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{\left[1 + (\Lambda_C \dot{\gamma})^2\right]^{N_C}}$	$\eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \eta_\infty [\text{Pa} \cdot \text{s}], \Lambda_C [\text{s}^{-1}], N_C [-]$
12.	Cross	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + K\dot{\gamma}^n}$	$\eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \eta_\infty [\text{Pa} \cdot \text{s}], K [\text{s}^{-1}], n [-]$
13.	Van Wazer	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + K_1\dot{\gamma} + K_2\dot{\gamma}^n}$	$\eta_0 [\text{Pa} \cdot \text{s}], \eta_\infty [\text{Pa} \cdot \text{s}], K_1 [\text{s}^{-1}], K_2 [\text{s}^n], n [-]$



Rys. 3.16. Zależność lepkości różnych płynów nienewtonowskich od szybkości ścinania

W modelach lepkości przedstawionych w tabeli 3.3 występują najczęściej cztery parametry reologiczne: η_0 – lepkość płynu przy szybkości ścinania dążącej do zera, η_∞ – lepkość płynu przy szybkości ścinania dążącej do nieskończoności, τ_m – naprężenie styczne, przy którym lepkość płynu wynosi $\eta = \frac{1}{2}(\eta_0 + \eta_\infty)$ oraz $\tau_{1/2}$ – naprężenie styczne, któremu odpowiada lepkość płynu wynosząca $\eta = \frac{1}{2}\eta_0$.

Jak łatwo stwierdzić, w tabelach 3.1 i 3.2 przedstawiono wiele modeli reologicznych opisujących krzywe płynięcia płynów nienewtonowskich z granicą i bez granicy płynięcia. Większość z tych zależności ma skomplikowaną postać i zawiera wiele parametrów reologicznych możliwych do wyznaczenia tylko w specjalistycznych laboratoriach, co powoduje, że ich praktyczne znaczenie jest niewielkie. Zaletą tych modeli jest jednak fakt, że opisują one krzywe płynięcia w bardzo szerokim zakresie szybkości ścinania.

Do rozwiązywania wielu praktycznych przypadków przepływu płynów newtonowskich i nienewtonowskich stosuje się najczęściej pięć podstawowych modeli reologicznych. Są to modele:

Newtona

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (3.8)$$

Ostwalda-de Waele'a

$$\tau = k\dot{\gamma}^n, \quad (3.9)$$

Bingham

$$\tau = \tau_y + \eta\dot{\gamma}, \quad (3.10)$$

Herschela-Bulkleya

$$\tau = \tau_y + k\dot{\gamma}^n, \quad (3.11)$$

Carreau

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + (\Lambda_c \dot{\gamma})^2 \right]^{-N_c}. \quad (3.12)$$

Modele te wykorzystano przy opracowywaniu wielu zależności opisujących przepływ płynów nienewtonowskich w najczęściej występujących geometriach przepływu (tura, przepływ przez przewód stożkowy, przepływ w przestrzeni między współosiowymi walcami, przepływ w warstwie ziarnistej i inne). Metody wyznaczania parametrów reologicznych występujących w wyżej wymienionych modelach umożliwiające ich wykorzystanie do opisu praktycznych przypadków przepływu płynów nienewtonowskich zostały przedstawione w osobnej pracy [64].

3.2. Efekty pamięci płynu

Model uogólnionego płynu newtonowskiego nie obejmuje zagadnień „pamięci” pewnej grupy płynów nienewtonowskich. Płyny takie wykazują tak zwany efekt pamięci, czyli płyn „pamięta” wcześniejsze odkształcenia, które mają wpływ na aktualny stan naprężeń w płynie.

Istnieją dwa podstawowe mechanizmy, którymi tłumaczy się efekty pamięci płynu.

1. Niektóre płyny o złożonej strukturze wykazują zdolność do magazynowania części energii mechanicznej podczas odkształceń sprężystych. Powoduje to w rezultacie opóźnienie ich odpowiedzi na przyłożone naprężenie, a więc magazynowanie energii, a następnie relaksację powstałych naprężeń w czasie, typową dla tak zwanych płynów sprężystolepkich.
2. Drugi mechanizm efektów pamięci płynów występuje przy całkowitym rozproszeniu energii mechanicznej w postaci ciepła, a efekty pamięci wynikają z opóźnionego przystosowania się struktury wewnętrznej płynu do aktualnych warunków przepływu – ścinania. To zjawisko „pamiętania” przez płyn „historii” poprzednich deformacji nosi nazwę tiksotropii.

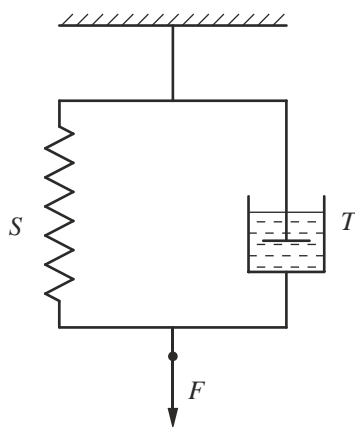
Słowo pamięć w odniesieniu do płynu należy rozumieć jako wpływ minionych deformacji, jakim podlegał płyn na aktualny stan naprężeń w płynie. Na podstawie

aktualnej informacji o stanie naprężeń i odkształceń można podjąć próbę odtworzenia „historii” deformacji płynu.

Innymi słowy, wszystkie deformacje, jakim podlegał płyn w przeszłości, mają wpływ na aktualny stan naprężeń, ale wpływ ten jest tym mniejszy, im deformacja miała miejsce wcześniej. Stwierdzenie to jest istotą tak zwanej zasady zanikającej pamięci płynu. Samo stwierdzenie „zapamiętywania” czegoś przez płyn brzmi nieco zagadkowo, zaś sama istota „zapamiętywania” przez płyn poprzednich deformacji jest stosunkowo prosta.

Rozważmy deformację prostego modelu składającego się ze sprężyny i tłumika przedstawionego na rys. 3.17.

Do modelu płynu przykładamy siłę F . Wydłużenie sprężyny jest „opóźnione” przez tłumik tak, że swoją równowagową długość wynikającą z działania siły osiąga ona po pewnym czasie. Bez tłumika sprężyna natychmiast osiągnęłaby równowagowe wydłużenie. Istota pamięci płynu polega więc na opóźnionym przystosowaniu się układu do aktualnych warunków deformacji.



Rys. 3.17. Model mechaniczny płynu wykazującego efekty pamięci

3.3. Płyny sprężystolepkie

Płyny sprężystolepkie oprócz cech typowo lepkich, charakterystycznych dla cieczy, wykazują właściwości sprężyste typowe dla ciał stałych. Podstawową cechą odróżniającą płyn sprężystolepkie od płynu lepkiego jest występowanie częściowego sprężystego powrotu odkształcenia po usunięciu przyłożonego naprężenia stycznego powodującego to odkształcenie. Natomiast zasadniczą cechą odróżniającą płyn sprężystolepkie od ciała stałego sprężystego jest występowanie przepływu, czyli nieodwracalnego postępującego w czasie odkształcenia. Naprężenie sprężyste ulega w płynie sprężystolepkim częściowej relaksacji. Czas potrzebny na relaksację przyłożonych naprężeń nosi nazwę czasu relaksacji. Typowe wartości czasów relaksacji różnych płynów przedstawiono w tabeli 3.4.

Tabela 3.4

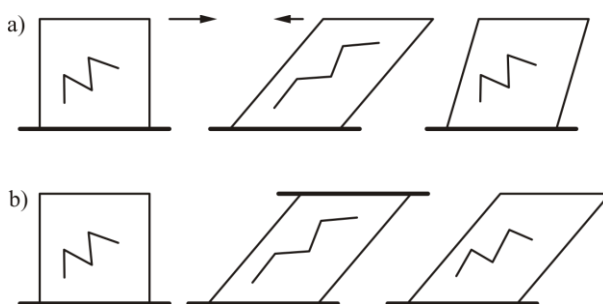
Czasy relaksacji różnych płynów

Płyn	Lepkość [Pa·s]	Czas relaksacji [s]
Woda	10^{-3}	10^{-12}
Olej	0,1	10^{-9}
Roztwory polimerów	~ 1	$\sim 0,1$
Stopiony polimer	10^5	10
Szkło	$> 10^{15}$	10^5

Należy podkreślić, że polimery z punktu widzenia teorii molekularnej charakteryzują się widmem czasów relaksacji. W problemach inżynierskich dąży się jednak do stosowania jednej zastępczej wartości czasu relaksacji lub pewnej liczby czasów relaksacji.

Klasycznymi przykładami płynów sprężystolepkich są stopione polimery oraz stężone roztwory polimerów wysokopolimeryzowanych, na przykład wodne roztwory poliakryloamidów PAA.

Polimery zawierają długie, elastyczne makrocząsteczki. Podczas przepływu ulegają one rozciąganiu, uginaniu i ścisaniu, co prowadzi do powstania sił sprężystych. Na rysunku 3.18a przedstawiono rozciągnięcie jednej elastycznej cząsteczki w deformowanym płynie. Gdy siła powodująca ruch płynu przestanie działać, cząsteczka wraca do formy wyjściowej. Ruch wielu takich rozciągniętych cząsteczek sumuje się w całej objętości cieczy, co objawia się sprężystym powrotem cieczy w skali makro. Jeśli po odjęciu tej siły zatrzymamy ciecz tak, aby nie mogła się cofnąć – rys. 3.18b, cząsteczki też wrócą do pierwotnej postaci, przemieszczając się jednak w stosunku do siebie tak, aby cała ciecz pozostała nieruchoma. Nastąpi więc relaksacja naprężeń.



Rys. 3.18. Zachowanie się cieczy sprężystolepkiej: a) sprężysty powrót, b) relaksacja naprężeń

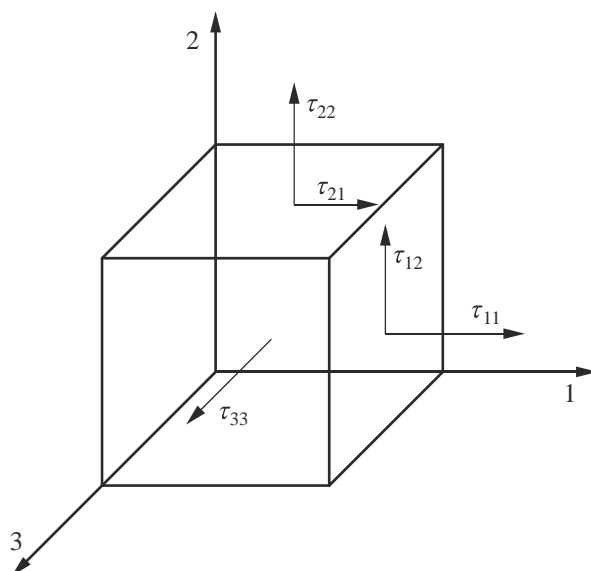
Dość powszechne jest wykazywanie sprężystolepkości przez emulsje. Mechanizm tego zjawiska w uproszczeniu jest taki, że pod wpływem deformacji emulsji krople płynu również ulegają deformacji – rys. 3.19, w wyniku czego ich

naturalny kształt kulisty zmienia się w inny, co prowadzi do wzrostu powierzchni kropli. Napięcie powierzchniowe dąży do nadania kropli kształtu kuli, więc gdy siła powodująca ruch przestanie działać, kropla wraca do poprzedniego, kulistego kształtu, cofając wokół siebie również otaczającą ją ciecz. Objawia się to sprężystym powrotem w całej objętości emulsji.



Rys. 3.19. Przebieg zjawiska powrotu sprężystego w emulsjach

W przepływach płynów sprężystolepkich oprócz naprężeń stycznych występują również naprężenia normalne (niewystępujące w przepływie płynów czysto lepkich) i działające w kierunku prostopadłym do kierunku przepływu płynu – rys. 3.20.



Rys. 3.20. Składowe naprężeń podczas prostego ścinania płynu sprężystolepkiego

Pełne scharakteryzowanie stanu naprężeń przy przepływie płynu sprężystolepkiego wymaga więc podania wielkości naprężenia stycznego τ oraz pierwszej N_1 i drugiej N_2 różnicy naprężeń normalnych w funkcji szybkości ścinania:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (3.13)$$

$$N_1 = \tau_{11} - \tau_{22} = f(\dot{\gamma}), \quad (3.14)$$

$$N_2 = \tau_{22} - \tau_{33} = f(\dot{\gamma}). \quad (3.15)$$

Jest oczywiste, że w przypadku płynu nieposiadającego właściwości sprężystych $N_1 = 0$ i $N_2 = 0$.

Wykonane w ramach wielu prac badania eksperymentalne wykazują, że przy niskich wartościach szybkości ścinania pierwsza oraz druga różnica naprężeń normalnych są w przybliżeniu wprost proporcjonalne do kwadratu szybkości ścinania. Równania od (3.13) do (3.15) można więc zapisać w postaci

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (3.16)$$

$$\Psi_1 = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2}, \quad (3.17)$$

$$\Psi_2 = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2}, \quad (3.18)$$

gdzie Ψ_1 i Ψ_2 są współczynnikami naprężeń normalnych.

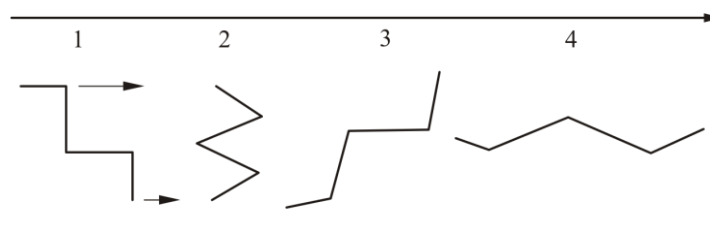
W wielu pracach można również spotkać inne definicje współczynników naprężeń normalnych

$$\Psi_1 = \frac{N_1}{2\dot{\gamma}^2}, \quad (3.17a)$$

$$\Psi_2 = \frac{N_2}{2\dot{\gamma}^2}, \quad (3.18a)$$

wynikające z opisu zachowania płynu sprężystolepkiego wybranymi modelami reologicznymi.

Naprężenia normalne w płynach sprężystolepkich mogą w wielu przypadkach znacznie przewyższyć naprężenie styczne. Opublikowane w literaturze przedmiotu rozliczne dane doświadczalne wskazują, że $N_1 > 0$. Natomiast druga różnica naprężeń normalnych $N_2 \approx 0$ lub przyjmuje wartości ujemne $N_2 < 0$, przy czym w zdecydowanej większości przypadków N_2 jest znacznie mniejsze od wartości N_1 . Hipoteza Weissenberga wręcz zakłada, że $N_2 \approx 0$.



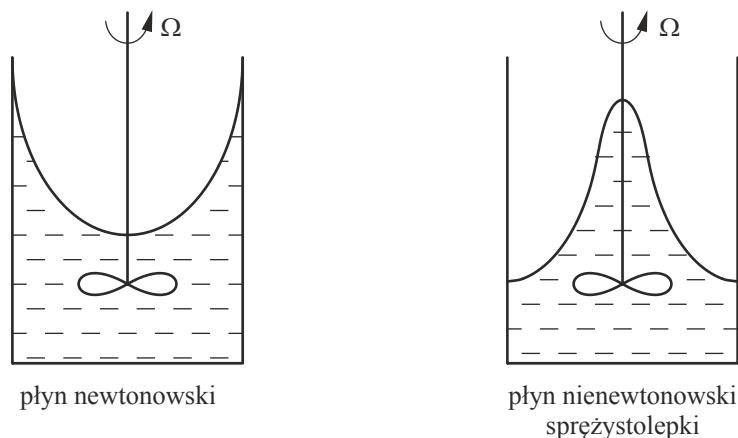
Rys. 3.21. Wyjaśnienie zjawiska naprężeń normalnych

Zjawisko naprężeń normalnych można wytłumaczyć ścisaniem cząsteczki liniowej przy jej przechodzeniu od położenia 1 do 2 podczas prostego przepływu ścinającego – rys. 3.21 – gdy jej górny koniec porusza się szybciej, niż dolny. Tę różnicę prędkości obu końców cząsteczki, powodującą jej obracanie, reprezentują na rysunku wektory prędkości.

Ściśnięta elastyczna cząsteczka, chcąc się wydłużyć, wywiera nacisk w kierunku prostopadłym do płaszczyzny przepływu. Objawia się to wystąpieniem naprężenia normalnego prostopadłego do kierunku przepływu. W położeniu 3 cząsteczka jest rozciągana na skutek różnicy prędkości jej końców i gdy zbliży się do położenia równoległego do płaszczyzny przepływu – położenie 4, będzie rozciągnięta. W miarę obracania się cząsteczki do położenia równoległego do kierunku przepływu, różnica prędkości obu jej końców maleje, przez to siła rozciągająca ją również maleje i cząsteczka pod wpływem siły sprężystości ulega ponownie skróceniu. Objawia się to wystąpieniem naprężenia normalnego, równoległego do kierunku przepływu. Efekt ten nie jest możliwy w przypadku deformacji elastycznej cząstki kulistej – dlatego emulsje zwykle nie wykazują efektów naprężeń normalnych.

Występowanie naprężeń normalnych manifestuje się dużą liczbą spektakularnych efektów towarzyszących przepływowi płynów sprężystolepkich. Do najbardziej znanych należą: efekt Weissenberga i efekt Barusa.

Na rys. 3.22 oraz na zdjęciu, wykonanym w ramach własnych badań (rys. 3.23), przedstawiono efekt Weissenberga.



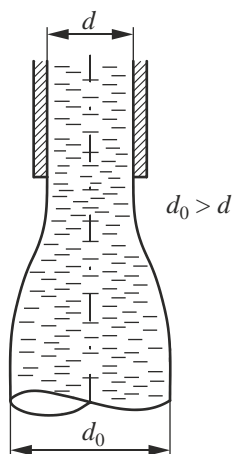
Rys. 3.22. Idea efektu Weissenberga

Efekt Weissenberga występujący wyłącznie przy mieszaniu cieczy sprężystolepkich polega na wspinaniu się cieczy po osi mieszadła wbrew siłom ciężkości i sile odśrodkowej wytwarzanej przez mieszadło. W przypadku mieszania cieczy sprężystolepkich powstające siły normalne przewyższają siły odśrodkowe, co powoduje, że elementy płynu są wypychane ku górze.



Rys. 3.23. Efekt Weissenberga

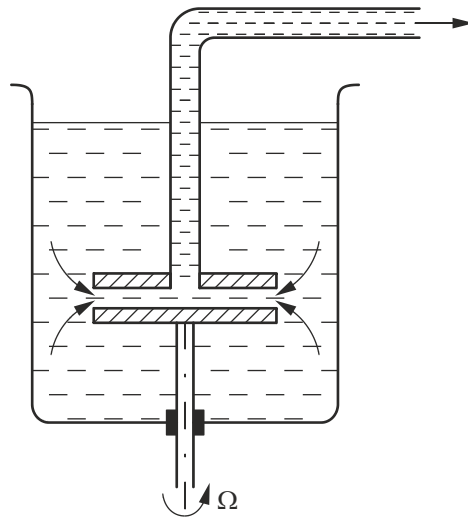
Natomiast efekt Barusa polega na spęcznianiu strugi płynu sprężystolepkiego wypływającego z kapilary. Został on przedstawiony schematycznie na rys. 3.24.



Rys. 3.24. Idea efektu Barusa

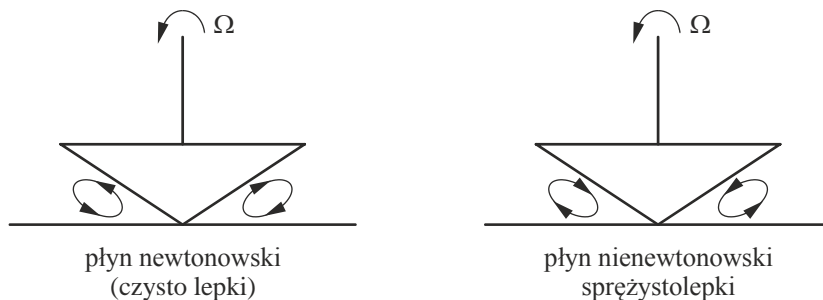
Inne spektakularne przykłady zachowań płynów sprężystolepkich przedstawiono schematycznie na rysunkach 3.25 i 3.26.

Jeżeli powyżej wirującej tarczy zostanie umieszczona równolegle druga tarcza z otworem, do którego jest doprowadzony przewód, tak jak to przedstawiono na rys. 3.25, to płyn sprężystolepki będzie pompowany przez ten przewód. Oczywiście praktyczne znaczenie tego typu pompy nie jest zbyt duże. Urządzenie takie wskazuje jednak na nietypowe zachowanie płynów sprężystolepkich.



Rys. 3.25. Pompa wykorzystująca naprężenie normalne

Efekty towarzyszące przepływowi płynu sprężystolepkiego w przestrzeni między płytką a stożkiem (typowa geometria układu stosowanego powszechnie w pomiarach reometrycznych) przedstawiono na rys. 3.26.



Rys. 3.26. Przepływ w przestrzeni stożek-płytką płynu lepkiego i sprężystolepkiego

Płyny sprężystolepkie wykazują liniową lub nieliniową sprężystolepką. Jeżeli w dowolnym momencie czasu występuje prosta proporcjonalność między odkształceniem sprężystym i naprężeniem, to mówimy o sprężystolepkości liniowej. Ma to zwykle miejsce dla małych wartości odkształcenia i naprężenia. Równania różniczkowe opisujące zachowanie takich płynów są liniowe, a występujące w nich parametry są stałymi charakteryzującymi właściwość płynu. Jeżeli jesteśmy w obszarze sprężystości liniowej, to dwukrotne zwiększenie naprężenia skutkuje dwukrotnym zwiększeniem odkształcenia sprężystego. Oprócz liniowej zależności między naprężeniem i odkształceniem występuje liniowa zależność między ich pochodnymi po czasie.

Bardzo proste wyjaśnienie zachowania się płynu sprężystolepkiego można przedstawić na przykładzie modeli mechanicznych takich płynów. Do najprostszych z nich należą: model Maxwella i model Burgersa. Natomiast model Kelvina-Voigta reprezentuje ciało stałe wykazujące również właściwości lepkie.

Model Maxwella

Model Maxwella jest szeregowym połączeniem modelu Hooke'a (sprężyna) reprezentującego cechy sprężyste i modelu Newtona (tłumik z ciecżą) reprezentującego cechy lepkie płynu.

Jest oczywiste, że przyłożone do modelu Maxwella naprężenie jest takie samo w obu jego elementach

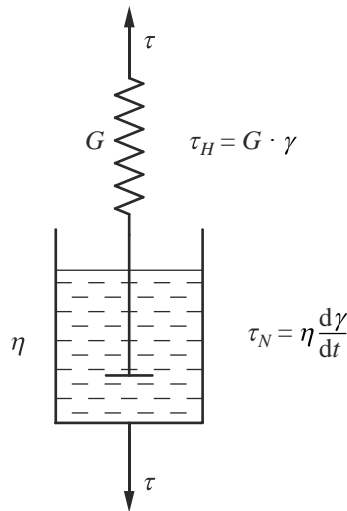
$$\tau_H = \tau_N = \tau, \quad (3.19)$$

zaś odkształcenie modelu Maxwella jest sumą odkształcenia sprężystego γ_H i lepkiego γ_N , czyli

$$\gamma = \gamma_H + \gamma_N. \quad (3.20)$$

Po zróżniczkowaniu po czasie ostatniego równania mamy

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_H}{dt} + \frac{d\gamma_N}{dt}. \quad (3.21)$$



Rys. 3.27. Model Maxwella

Biorąc pod uwagę zależności przedstawione na rys. 3.27 oraz równanie (3.19), szybkość deformacji elementu sprężystego można określić jako

$$\frac{d\gamma_H}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau_H}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt}, \quad (3.22)$$

zaś dla tłumika

$$\frac{d\gamma_N}{dt} = \frac{\tau_N}{\eta} = \frac{\tau}{\eta}. \quad (3.23)$$

Podstawienie równań (3.22) i (3.23) do równania (3.21) daje końcową postać modelu Maxwella

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta}. \quad (3.24)$$

Model ten można zapisać w alternatywnej, prostszej postaci

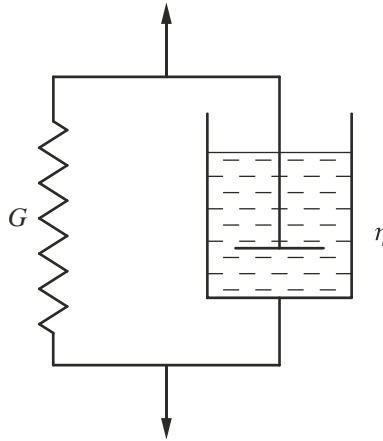
$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta}, \quad (3.25)$$

gdzie $\dot{\tau}$ – szybkość zmian naprężenia w czasie.

Dla szczególnego przypadku gdy $\tau = \text{const.}$, a więc $\dot{\tau} = 0$, model Maxwella (3.25) redukuje się do modelu Newtona (2.10).

Model Kelvina-Voigta

Model ten stanowi równoległe połączenie modelu Hooke'a (sprężyna) i modelu Newtona (tłumik) – rys. 3.28.



Rys. 3.28. Model Kelvina-Voigta

Jak wynika z rys. 3.28 przyłożone do tego modelu naprężenie jest sumą naprężeń elementu Hooke'a i elementu Newtona, zaś powstające odkształcenie obu elementów jest takie samo, czyli

$$\tau = \tau_H + \tau_N, \quad (3.26)$$

$$\gamma = \gamma_H = \gamma_N. \quad (3.27)$$

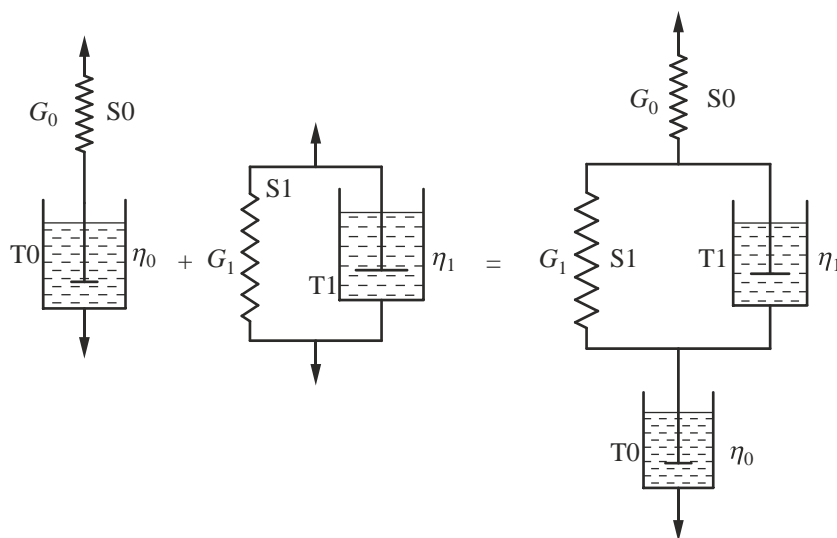
Korzystając z zależności (2.5) i (2.10) i podstawiając je do równania (3.26), można napisać końcową postać równania modelu Kelvina-Voigta

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}. \quad (3.28)$$

Modele Maxwella i Kelvina-Voigta są zbyt proste, aby w pełni mogły opisać właściwości płynu sprężystolepkiego. Właściwości takich płynów dobrze opisuje model Burgersa będący sumą dwóch poprzednio wspomnianych modeli. Przedstawiono go na rys. 3.29.

Model Burgersa składa się z dwóch sprężyn o modułach G_0 i G_1 oraz dwóch tłumików z cieczami o lepkościach η_0 i η_1 . Końcowa postać matematyczna modelu Burgersa może być przedstawiona w formie

$$\tau = G_1\gamma_1 + \eta_1 \frac{d\gamma}{dt} - \eta_1 \left(\frac{1}{G_0} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta_0} \right). \quad (3.29)$$



model Maxwella + model Kelvina-Voigta = model Burgersa

Rys. 3.29. Modele Maxwella, Kelvina-Voigta oraz Burgersa

Podsumowując przedstawione w punkcie 3.3 rozważania, można stwierdzić, że w pomiarach reometrycznych mogą być zastosowane cztery metody badania parametrów reologicznych sprężystolepkości liniowej. Są one przedstawione w tabeli 3.5.

Tabela 3.5

Metody wyznaczania parametrów reologicznych
sprężystolepkości liniowej

Rodzaj testu	Metodyka
Test pełzania	Stosujemy stałą wartość naprężenia, monitorujemy zmienne odkształcenie.
Testy pomiarów oscylacyjnych	Stosujemy oscylacyjnie zmienne wartości naprężenia lub odkształcenia, monitorujemy zmienne odkształcenie lub naprężenie.
Test relaksacyjny	Po skokowej zmianie odkształcenia obserwujemy zmiany naprężenia w czasie.
Test startowy	Stosujemy stałą szybkość ścinania, monitorujemy zmiany naprężenia w czasie.

Najczęściej stosowanymi testami służącymi do charakteryzowania właściwości płynów sprężystolepkich są testy pełzania i pomiary oscylacyjne. Szczegóły wykonywania pomiarów oscylacyjnych zostaną omówione w dalszej części książki.

3.4. Płyny reologicznie niestabilne

Jak wspomniano wcześniej płyny nienewtonowskie reologicznie niestabilne to takie, których właściwości są funkcją czasu ścinania. Zachowanie tej grupy płynów wynika z opóźnionego przystosowania się struktury takiego płynu do warunków przepływu. Typowymi przykładami płynów tiksotropowych są stężone emulsje, zawiesiny, niektóre media biologiczne.

Termin tiksotropia wywodzi się od greckich słów *tixis* – poruszać lub wstrząsać oraz *trepo* – obracać, zmieniać. Oryginalnie termin ten został wprowadzony na nazwanie zjawiska przejścia zolu w żel, który pod wpływem poruszania, wstrząsania może być ponownie zmieniony w zol [37]. Obecna reologia znacznie rozszerzyła znaczenie terminu tiksotropia. Terminem tym jest określany każdy proces, w którym występuje niszczenie wewnętrznej struktury płynu, skutkujące zmniejszeniem tarcia wewnętrznego w płynie (a więc zmniejszeniem jego lepkości) z upływem czasu ścinania, jak również powolny proces odbudowy struktury płynu do jego pierwotnej konsystencji.

Płyny reologicznie niestabilne dzielą się na dwie grupy:

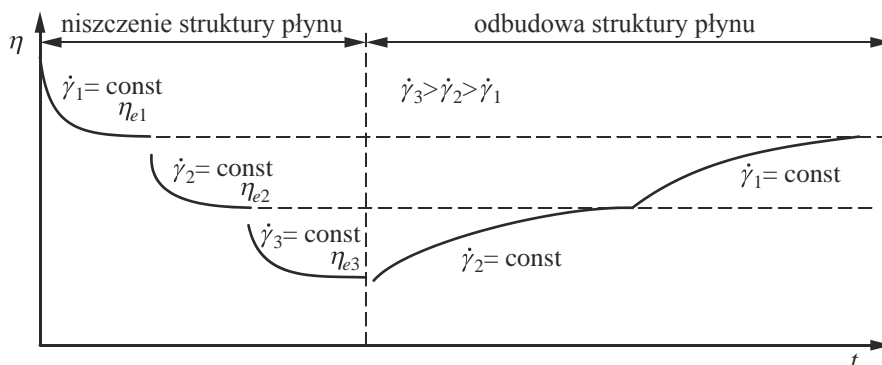
1. Płyny tiksotropowe.

W warunkach izotermicznego przepływu/deformacji płynu ze stałą szybkością ścinania naprężenie styczne maleje z upływem czasu. A więc lepkość takiego płynu przy $\dot{\gamma} = \text{const}$ maleje z upływem czasu.

2. Płyny antytiksotropowe.

Zachowują się one przeciwnie do płynów tiksotropowych. Przy stałej szybkości ścinania naprężenie styczne przy deformacji takiego płynu rośnie z upływem czasu, a więc jego lepkość wzrasta z czasem.

Na rys. 3.30 przedstawiono charakterystyczny dla płynów tiksotropowych wykres zmian ich lepkości z upływem czasu ścinania uzyskiwany w eksperymencie skoku szybkości ścinania.



Rys. 3.30. Eksperyment skoku szybkości ścinania

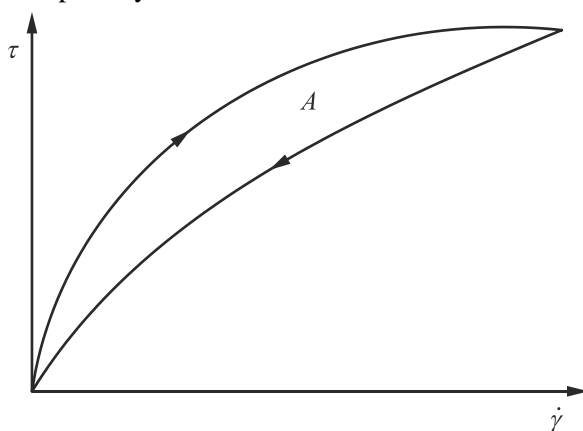
Polega on na pomiarach naprężenia stycznego lub lepkości płynu w funkcji czasu, w warunkach stałej wartości szybkości ścinania, a następnie skokowej zmianie wartości szybkości ścinania i prowadzeniu analogicznych pomiarów przy tej zmiennej wartości szybkości ścinania.

Analiza tego wykresu pozwala szczegółowo scharakteryzować ideę eksperymentu skoku szybkości ścinania, a zarazem na jego podstawie określić właściwości płynu tiksotropowego. Z danych przedstawionych na takim wykresie można wyciągnąć następujące wnioski:

1. W warunkach izotermicznych lepkość płynu tiksotropowego przy stałej szybkości ścinania maleje, aż do uzyskania wartości równowagowej η_e .
2. Po skokowej zmianie szybkości ścinania na wyższą wartość następuje powolny spadek lepkości w czasie, aż do uzyskania nowej, mniejszej wartości równowagowej.
3. Dla każdej stałej wartości szybkości ścinania lepkość płynu dąży do odpowiadającej jej wartości równowagowej.
4. Wartość lepkości równowagowej maleje ze wzrostem szybkości ścinania.
5. Zmniejszenie w kolejnym skoku wartości szybkości ścinania w stosunku do poprzednio stosowanej w pomiarach – i prowadzenie dla tej nowej mniejszej szybkości ścinania pomiarów zmian lepkości płynu w czasie – skutkuje odbudową struktury płynu, aż do uzyskania odpowiedniej wartości lepkości równowagowej odpowiadającej nowej wartości szybkości ścinania.

6. Czas odbudowy struktury płynu jest zazwyczaj wielokrotnie dłuższy od czasu niszczenia struktury płynu. (Potwierdza to ogólną zasadę, że dużo łatwiej jest „coś” zburzyć niż odbudować).
7. Analiza danych doświadczalnych uzyskanych w eksperymencie skoku szybkości ścinania umożliwia opis ilościowy właściwości tiksotropowych płynu. Zostanie on przedstawiony w dalszej części książki.

Klasycznym sposobem stwierdzenia istnienia tiksotropii płynu jest przeprowadzenie testu pętli histerezy. Polega on na pomiarach wartości naprężenia stycznego uzyskiwanych dla kolejnych rosnących wartości szybkości ścinania, aż do maksymalnej jej wartości zaplanowanej w tym eksperymencie. Następnie wykonuje się analogiczne pomiary dla kolejnych tym razem malejących wartości szybkości ścinania – patrz rys. 3.31.



Rys. 3.31. Pętla histerezy płynu tiksotropowego

Pętłę histerezy uzyskuje się, gdy krzywa otrzymana przy wzrastających wartościach szybkości ścinania nie odpowiada krzywej uzyskanej dla malejących szybkości ścinania. Powierzchnia tej pętli A może być pewną miarą tiksotropii płynu. Ma ona wymiar „energii” odniesionej do jednostki objętości próbki płynu poddanej ścinaniu. Można bowiem zaproponować następujące rozumowanie. Powierzchnia pętli jest proporcjonalna do iloczynu naprężenia stycznego i szybkości ścinania. Biorąc pod uwagę jednostki tych wielkości fizycznych, mamy

$$A \sim \tau \dot{\gamma}, \quad (3.30)$$

$$A \sim \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{s}^{-1} = \frac{\text{Nm}}{\text{s}} \frac{1}{\text{m}^3} = \frac{\text{praca}}{\text{czas ścinania}} \frac{1}{\text{objętość próbki}} = \frac{\text{energia}}{\text{objętość}}.$$

Wielkość powierzchni pętli histerezy może być jednak jedynie porównawczą miarą właściwości tiksotropowych płynów. Powierzchnia ta nie może być bezwzględną miarą tiksotropii, ponieważ nawet dla tego samego płynu powierzchnia pętli histerezy będzie różna dla różnego sposobu przeprowadzania pomiarów.

Zmiana zakresu wartości szybkości ścinania, dla których wykonujemy pomiary, zmienia kształt pętli histerezy.

Mechanizm tiksotropii jest związany ze zjawiskiem rozrzedzania ścinaniem. Zjawisko tiksotropii może być wyjaśnione jako wynik agregacji cząstek płynu tiksotropowego. Gdy płyn taki, na przykład zawiesina, znajduje się w spoczynku, to agregacja cząstek powoduje powstanie wewnętrznej struktury zawiesiny. Jeżeli płyn poddamy ścinaniu to wytworzona struktura może ulegać częściowemu lub całkowitemu rozpadowi. Po pewnym czasie ustala się równowaga określająca nowy stan sieci wiązań międzycząsteczkowych w agregatach. Scharakteryzowanie stanu sieci tych wiązań jest praktycznie niewykonalne. Aby więc opisać właściwości płynów tiksotropowych, wprowadza się parametr fenomenologiczny charakteryzujący w zastępczy sposób stan struktury płynu tiksotropowego. Parametr ten jest nazywany parametrem strukturalnym i zazwyczaj oznaczany w literaturze przedmiotu grecką literą κ . Koncepcja takiego parametru została w 1965 roku zaproponowana przez Chenga i Evansa [16, 17], a w późniejszych latach rozwinięta przez Kembłowskiego i Peterę [57, 58].

W celu opisu zjawiska tiksotropii formuluje się odpowiednie równanie reologiczne uzależniające naprężenie styczne od szybkości ścinania i chwilowego stanu struktury płynu reprezentowanego przez parametr strukturalny κ . Szybkość zmian parametru strukturalnego zależy także od szybkości ścinania i jego chwilowej wartości.

Pełny ilościowy opis zjawiska tiksotropii wymaga podania dwóch równań konstytutywnych:

1. Równania podającego zależność naprężenia stycznego w funkcji szybkości ścinania i chwilowej wartości parametru strukturalnego

$$\tau = h(\dot{\gamma}, \kappa). \quad (3.31)$$

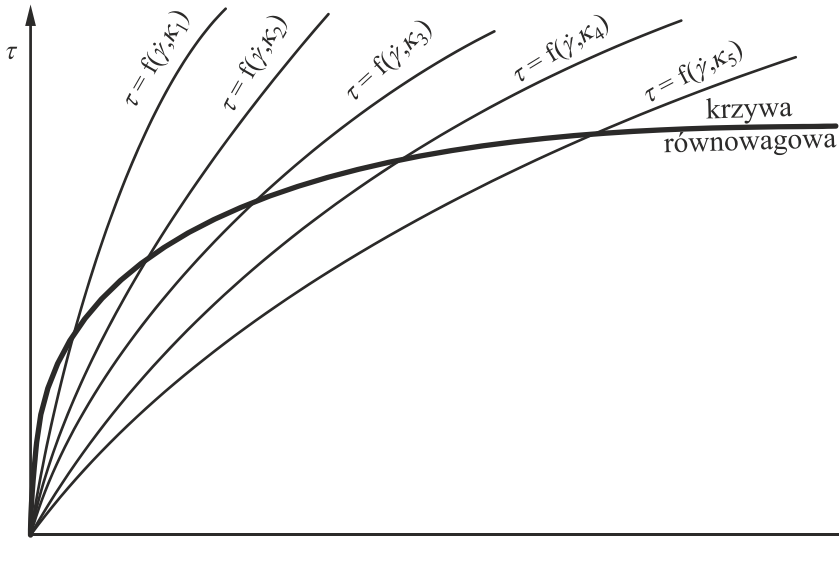
2. Równania opisującego szybkość zmian wartości parametru strukturalnego w funkcji szybkości ścinania i wartości parametru strukturalnego

$$\frac{d\kappa}{dt} = f(\dot{\gamma}, \kappa). \quad (3.32)$$

W warunkach równowagowych $\frac{d\kappa}{dt} = 0$.

Jest oczywiste, że w warunkach równowagowych szybkość rozpadu struktury jest równa szybkości jej odbudowy, zaś parametr strukturalny przyjmuje wówczas wartość równowagową.

Z danych doświadczalnych uzyskanych w eksperymencie wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania można wykreślić krzywe płynięcia płynu tiksotropowego dla różnych wartości parametru strukturalnego oraz równowagową krzywą płynięcia – rys. 3.32.



Rys. 3.32. Krzywe płynięcia płynu tiksotropowego oraz równowagowa krzywa płynięcia

Szczegółowa postać równań (3.31) i (3.32) jest następująca:

$$\tau = k^* \kappa \dot{\gamma}^n, \quad (3.33)$$

$$\frac{d\kappa}{dt} = \frac{C(\Delta\kappa)}{\Theta_n} [(\alpha\dot{\gamma})^{n-m} - \kappa]; \quad \alpha = 1 \text{ s}, \quad (3.34)$$

$$C(\Delta\kappa) = \begin{cases} 1 & \text{dla } (\alpha\dot{\gamma})^{n-m} - \kappa < 0 \\ C & \text{dla } (\alpha\dot{\gamma})^{n-m} - \kappa \geq 0 \end{cases}. \quad (3.35)$$

W równaniach tych występuje pięć parametrów reologicznych k^* , m , n , C , Θ_n . Czas Θ_n jest średnią wartością czasu naturalnego płynu tiksotropowego. Wszystkie parametry reologiczne mogą być wyznaczone na podstawie danych doświadczalnych uzyskanych w eksperymencie skoku szybkości ścinania.

Rozwiązanie równania różniczkowego (3.34) dla $\dot{\gamma} = \text{const}$ i dla warunku początkowego $\kappa(0) = \kappa_0$ ma postać

$$\kappa(t) = (\alpha\dot{\gamma})^{n-m} + \left[\kappa_0 - (\alpha\dot{\gamma})^{n-m} \right] e^{-\frac{C}{\Theta_n} t}. \quad (3.36)$$

Uwzględnienie równania (3.36) w równaniu (3.33), po przekształceniach daje zależność opisującą zmianę naprężenia stycznego w czasie

$$\tau(t) = \tau_e(\dot{\gamma}) + \left[\tau_0 - \tau_e(\dot{\gamma}) \right] e^{-\frac{C}{\Theta_n} t}, \quad (3.37)$$

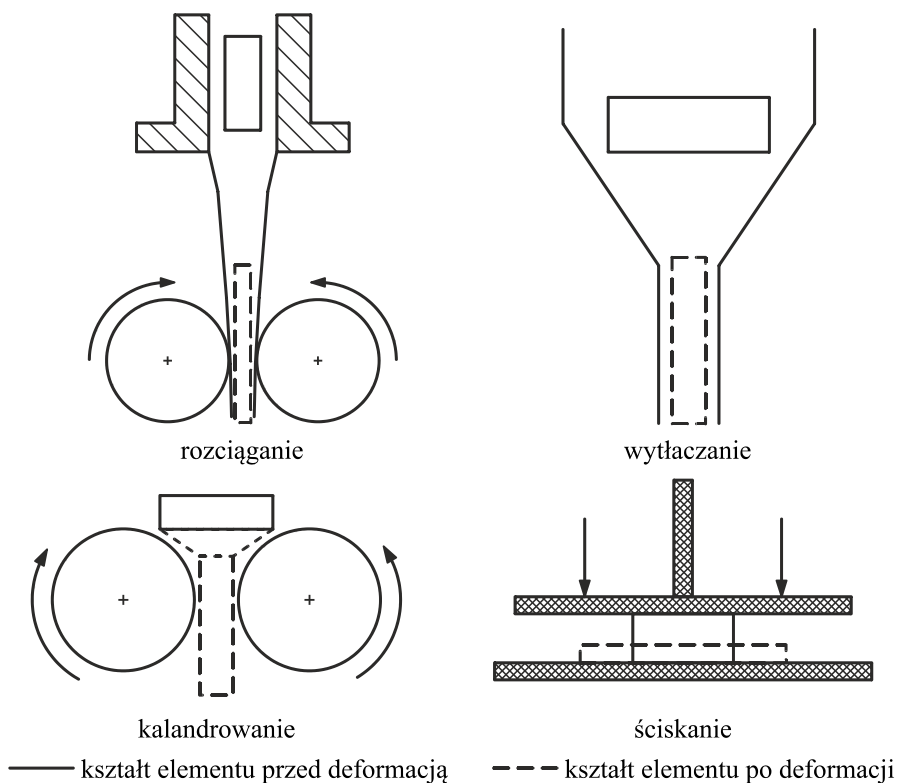
gdzie naprężenie $\tau_e(\dot{\gamma})$ jest nazywane naprężeniem równowagowym i wyraża się wzorem

$$\tau_e(\dot{\gamma}) = (k^* \alpha^{n-m}) \dot{\gamma}^n = k \dot{\gamma}; \alpha = 1 \text{ s}. \quad (3.38)$$

Omówienie sposobu wyznaczania parametrów reologicznych płynów tiksotropowych przedstawiono w rozdziale 11.

3.5. Lepkość wzdłużna

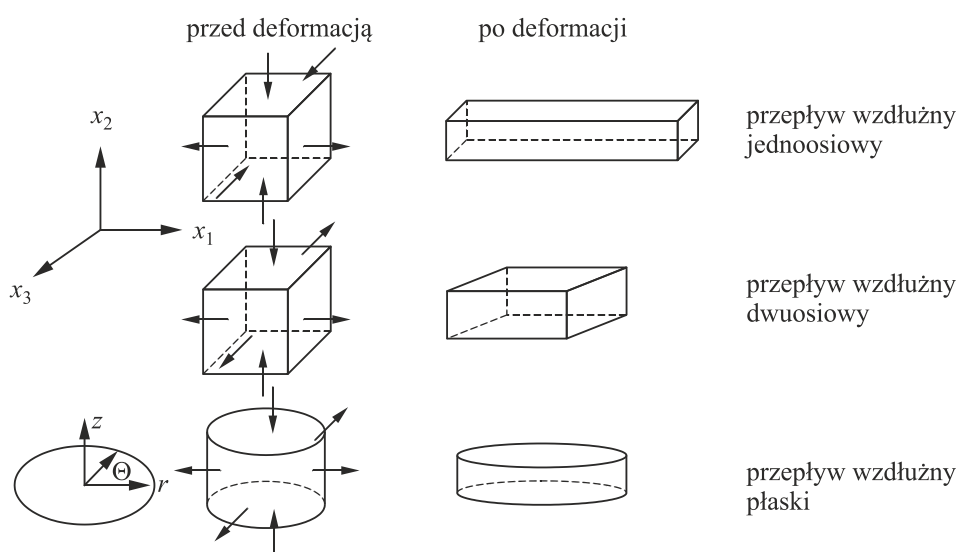
Obserwacja wielu praktycznych przypadków przepływu płynów pozwala – wręcz intuicyjnie – stwierdzić, że decydujące znaczenie odgrywa w nich odkształcenie wzdłużne, a nie proste ścinanie elementu płynu. Należą do nich przepływy płynów w przewodach stożkowych, wypływy przez przewężenia, wypływy cieczy ze zbiornika przez mały otwór, przepływy cieczy między obracającymi się walcami, przepływ w kanalikach warstwy ziarnistej, ściskanie płynu między dwiema równoległymi płytkami. Przepływy takie występują w procesach wytłaczania, kalandrowania, przetwórstwa tworzyw sztucznych, przetwórstwa środków spożywczych, produkcji farb i lakierów, kosmetyków.



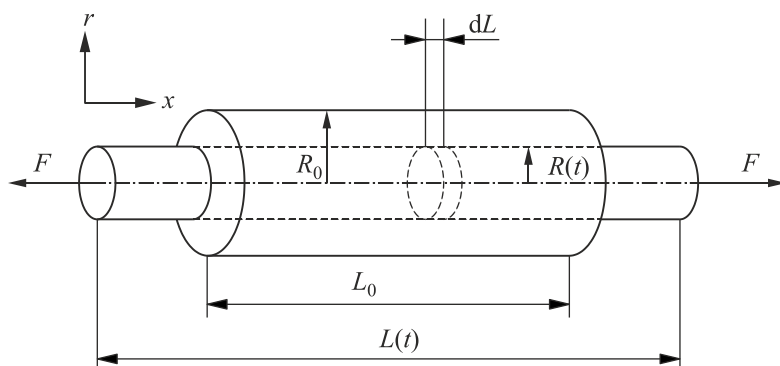
Rys. 3.33. Przypadki przepływów wzdłużnych

Na rys. 3.33 przedstawiono schematycznie typowe przypadki przepływu, w których występuje odkształcenie wzdłużne przepływających elementów płynu. Ma ono znaczny wpływ na właściwości reologiczne cieczy w takim przepływie.

Na rys. 3.34 pokazano natomiast schematycznie kształty elementów płynu przed i po odkształceniu wzdłużnym. Można tutaj rozróżnić trzy przypadki przepływu wzdłużnego: przepływ jednoosiowy, dwuosiowy i płaski. W przepływie jednoosiowym materiał jest rozciągany w jednym kierunku. Towarzyszy temu odpowiednie zmniejszenie rozmiarów próbki w pozostałych dwóch kierunkach. W przepływie dwuosiowym próbka jest rozciągana w dwóch kierunkach, czemu towarzyszy zmniejszenie grubości próbki w trzecim kierunku, natomiast w płaskim przepływie wzdłużnym próbka materiału jest ściskana lub rozciągana w jednym kierunku, co powoduje zmianę jej grubości.



Rys. 3.34. Przykłady przepływów wzdłużnych



Rys. 3.35. Jednoosiowy przepływ wzdłużny

Zdefiniujmy dla jednoosiowego przepływu wzdłużnego podstawowe zależności opisujące ten rodzaj przepływu, a więc odkształcenie próbki, szybkość odkształcenia i lepkość wzdłużną płynu (ang. extensional viscosity). Schematycznie odkształcenie takie przedstawiono na rys. 3.35.

Załóżmy, że do obu końców próbki płynu o początkowej długości L_0 i promieniu R_0 przyłożona jest siła F powodująca jej rozciąganie.

Różniczkowe odkształcenie rozciąganej próbki definiujemy jako

$$d\varepsilon = \frac{dL}{L}, \quad (3.39)$$

zaś szybkość odkształcenia (rozciągania) próbki $\dot{\varepsilon}$ (odpowiednik szybkości ścinania w przepływie ścinającym)

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt}. \quad (3.40)$$

Uwzględniając w równaniu (3.40) równanie (3.39), mamy

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt}. \quad (3.41)$$

Ponieważ $\frac{dL}{dt}$ jest prędkością rozciągania próbki v_x w kierunku x , to

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v_x}{L}. \quad (3.42)$$

Ustalone jednoosiowe rozciąganie występuje w przypadku następującego rozkładu prędkości w próbce poddawanej rozciąganiu

$$v_x = \dot{\varepsilon} x, \quad (3.43)$$

$$v_r = \frac{1}{2} \dot{\varepsilon} r. \quad (3.44)$$

Aby taki rozkład prędkości osiągnąć, obydwie końce próbki muszą się poruszać z prędkością

$$v = \frac{\dot{\varepsilon} L}{2} \quad (3.45)$$

lub (co wynika z równania (3.41)) spełniona jest zależność

$$\frac{dL}{dt} = \dot{\varepsilon} L. \quad (3.46)$$

Całkując równanie (3.46), otrzymujemy

$$L(t) = L_0 e^{\dot{\varepsilon}t}, \quad (3.47)$$

co pozwala stwierdzić, że długość rozciąganej próbki wzrasta wykładniczo z upływem czasu.

Logarytmowanie równania (3.47) umożliwia zapisanie związku

$$\ln \frac{L}{L_0} = \dot{\varepsilon}t = \varepsilon. \quad (3.48)$$

Logarytmiczna zależność odkształcenia od długości próbki w literaturze przedmiotu nazywana jest odkształceniem Hencky'ego.

W przepływie wzdłużnym przy rozciąganiu próbki nie występują naprężenia styczne. Naprężenie powodujące rozciąganie próbki jest różnicą naprężeń normalnych $\tau_{xx} - \tau_{rr}$. Oblicza się ją z zależności

$$\tau_{xx} - \tau_{rr} = \frac{F}{A(t)}, \quad (3.49)$$

gdzie: F – siła rozciągająca,

$A(t)$ – zmienny w czasie przekrój rozciąganej próbki.

Zakładając, że objętość próbki poddawanej rozciąganiu nie ulega zmianie możemy napisać (porównaj rysunek 3.34)

$$\pi R_0^2 L_0 = \pi R^2(t) L(t) = A(t) L(t) \quad (3.50)$$

lub

$$A(t) = \frac{\pi R_0^2 L_0}{L(t)}. \quad (3.51)$$

Uwzględniając w ostatnim równaniu przedstawioną wcześniej zależność (3.47), po prostych przekształceniach uzyskujemy

$$A(t) = \frac{\pi R_0^2 L_0}{L_0 e^{\dot{\varepsilon}t}} = \pi R_0^2 e^{-\dot{\varepsilon}t}. \quad (3.52)$$

Podstawiając równanie (3.52) do równania (3.49), mamy

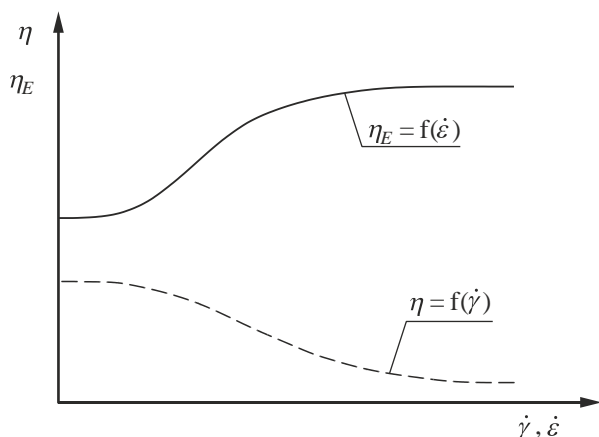
$$\tau_{xx} - \tau_{rr} = \frac{F e^{\dot{\varepsilon}t}}{\pi R_0^2}. \quad (3.53)$$

Dysponując zależnością (3.53), lepkość wzdłużną (ang. extensional viscosity) można obliczyć z zależności

$$\eta_E = \frac{\tau_{xx} - \tau_{rr}}{\dot{\varepsilon}}. \quad (3.54)$$

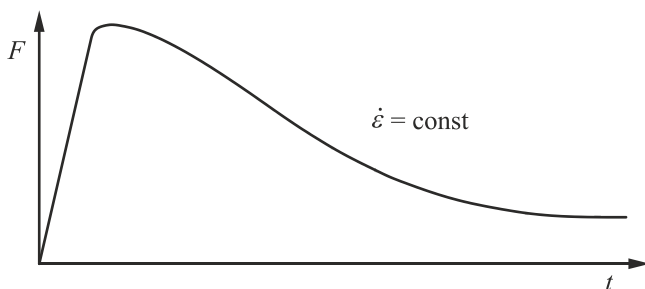
Lepkość wzdłużna jest funkcją szybkości rozciągania płynu $\dot{\epsilon}$ (analogicznie jak w przypadku prostego przepływu ścinającego lepkość dynamiczna płynu jest funkcją szybkości ścinania).

Należy jednak podkreślić całkowitą odmienną cech i wartości lepkości wzdłużnej η_E oraz lepkości dynamicznej płynu η . Na przykład roztwory polimerów lub stopione polimery charakteryzują się zwykle lepkością dynamiczną malejącą ze wzrostem szybkości ścinania (płyny rozrzedzane ścinaniem), podczas gdy ich lepkość wzdłużna wzrasta zwykle bardzo szybko ze wzrostem szybkości rozciągania. Typowy charakter zmian obu lepkości od zmian $\dot{\gamma}$ lub $\dot{\epsilon}$ dla takich mediów przedstawiono na rys. 3.36.



Rys. 3.36. Porównanie zależności $\eta_E = f(\dot{\epsilon})$ i $\eta = f(\dot{\gamma})$

W pomiarach lepkości wzdłużnej w bardzo wielu przypadkach niezmiernie trudną rzeczą – z technicznego, aparaturowego i eksperymentalnego punktu widzenia – jest zachowanie w trakcie wykonywanego pomiaru warunków stałości szybkości rozciągania lub stałości naprężenia rozciągającego próbkę. Jak wiadomo problemy takie nie występują przy pomiarach lepkości w warunkach prostego ścinania. Utrzymanie stałości naprężenia stycznego lub stałości szybkości ścinania w trakcie pomiaru z technicznego punktu widzenia nie przedstawia żadnego problemu i jest realizowane w wielu komercyjnych reometrach.



Rys. 3.37. Zależność siły F od czasu dla jednoosiowego rozciągania próbki

Na rys. 3.37 przedstawiono typowy kształt zależności siły F rozciągającej próbkę od czasu w warunkach $\dot{\varepsilon} = \text{const}$.

Uzyskanie zależności przedstawionej na rys. 3.37 wymaga odpowiedniej konstrukcji reometru umożliwiającej kontrolę długości rozciąganej próbki, aby uzyskać warunki pomiaru zapewniające $\dot{\varepsilon} = \text{const}$. Długość rozciąganej próbki musi wzrastać wykładniczo zgodnie z równaniem (3.47). Ponadto należy podkreślić, że podczas rozciągania próbki jej przekrój maleje w sposób ciągły, co powoduje ciągły wzrost naprężenia rozciągającego próbkę.

Niezależnie od wielu trudności technicznych w wykonywaniu pomiarów lepkości wzdłużnej (szczegóły przedstawiono w rozdziale 9) w skonstruowanych reometrach stosuje się najczęściej następujące rodzaje przepływu wzdłużnego: jedno lub dwuosiowe rozciąganie lub ściskanie próbki płynu. W tabeli 3.6 przedstawiono podstawowe zależności opisujące te rodzaje przepływu, które są stosowane w reometrach do pomiaru lepkości wzdłużnej.

Tabela 3.6

Podstawowe zależności stosowane przy określaniu lepkości wzdłużnej płynu

Rodzaj przepływu wzdłużnego	Odształcenie	Szybkość odształcenia	Różnica naprężeń	Lepkość wzdłużna
Jednoosiowy	$\varepsilon = \ln \frac{L}{L_0}$	$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \frac{2v}{L}$	$\tau_{xx} - \tau_{rr} = \frac{F e^{\dot{\varepsilon} t}}{\pi R_0^2}$	$\eta_E = 3\eta$
Dwuosiowy	$\varepsilon = -\frac{1}{2} \ln \frac{L(t)}{L_0}$	$\dot{\varepsilon} = -\frac{1}{2L} \frac{dL}{dt}$	$\tau_{xx} - \tau_{rr} = \frac{F}{\pi R_0^2}$	$\eta_E = 6\eta$

Dla cieczy newtonowskich zależność między lepkością wzdłużną η_E i lepkością dynamiczną płynu η można przedstawić w postaci:

- dla przepływu wzdłużnego jednoosiowego

$$\eta_E = 3\eta, \quad (3.55)$$

czyli lepkość wzdłużna jest trzykrotnie większa od lepkości dynamicznej tego samego płynu. Lepkość wzdłużna dla jednoosiowego rozciągania nosi nazwę „lepkości troutonowskiej”. Zależność (3.55) została uzyskana eksperymentalnie przez Troutona już w 1906 roku.

- dla przepływu wzdłużnego płaskiego

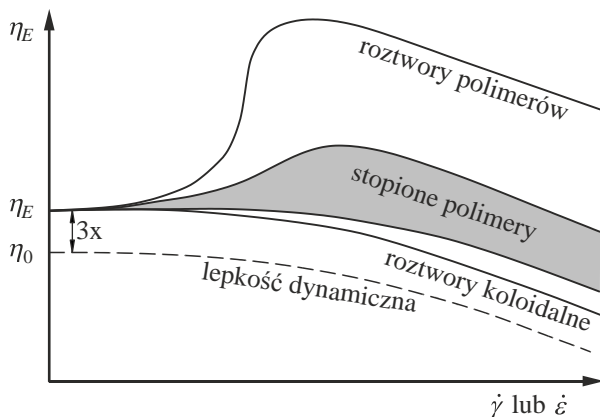
$$\eta_{EP} = 4\eta, \quad (3.56)$$

- dla przepływu wzdłużnego dwuosiowego

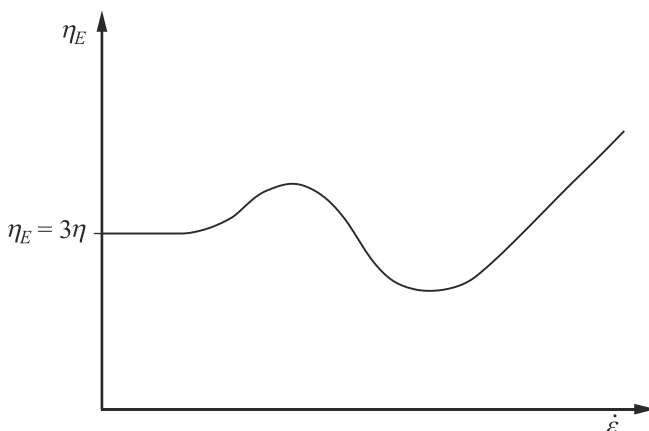
$$\eta_{ED} = 6\eta. \quad (3.57)$$

Na rys. 3.38 przedstawiono porównanie typowych zmian lepkości wzdłużnej od szybkości deformacji $\dot{\varepsilon}$ dla różnych płynów. Na wykresie tym naniesiono również

typowy kształt zależności lepkości dynamicznej płynu od szybkości ścinania. Tak jak to przedstawiono schematycznie lepkość wzdłużna przy jednoosiowym rozciąganiu płynu newtonowskiego η_E jest równa trzykrotnej wartości lepkości dynamicznej tego samego płynu η , czyli $\eta_E = 3\eta$. Powyższy związek między obydwoma rodzajami lepkości jest słuszny również w przypadku płynów nienewtonowskich, dla $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ i $\dot{\epsilon} \rightarrow 0$. Dla większych wartości $\dot{\epsilon}$ lepkość wzdłużna może być setki, a nawet tysiące razy większa od lepkości dynamicznej płynu.



Rys. 3.38. Zmiany wartości lepkości wzdłużnej różnych płynów w funkcji szybkości rozciągania



Rys. 3.39. Typowy wykres zależności lepkości wzdłużnej od szybkości rozciągania

Definicję lepkości wzdłużnej – równanie (3.54), można rozszerzyć na nienewtonowskie zachowanie się płynu w warunkach przepływu wzdłużnego. Jeżeli lepkość wzdłużna maleje ze wzrostem szybkości deformacji to płyn taki jest rozrzedzany odkształceniem (rozciąganiem). Jeżeli zaś lepkość wzdłużna płynu wzrasta ze wzrostem szybkości deformacji to płyn taki jest zagęszczany rozciąganiem, przy czym ten sam płyn może w pewnym zakresie $\dot{\epsilon}$ być rozrzedzany, a w innym

zagęszczany rozciąganiem. Typowy wykres zależności $\eta_E = f(\dot{\epsilon})$ dla szerokiego zakresu szybkości rozciągania $\dot{\epsilon}$ przedstawiono na rys. 3.39.

Różnice między dwoma rodzajami lepkości – lepkości wzdłużnej i lepkości dynamicznej, które wskazują na różnice w zachowaniu się płynu w przepływie wzdłużnym i ścinającym są dobrze ilustrowane przez liczbę bezwymiarową zwaną liczbą Troutona. Jest ona stosunkiem lepkości wzdłużnej do lepkości dynamicznej płynu

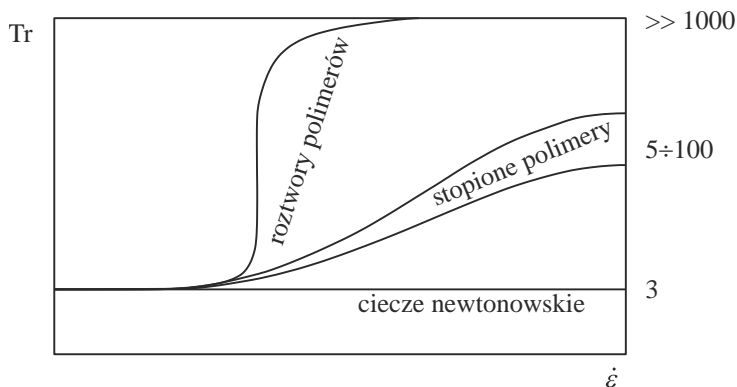
$$\text{Tr} = \frac{\text{lepkość wzdłużna}}{\text{lepkość dynamiczna}}. \quad (3.58)$$

Wysuwane są jednak wątpliwości dotyczące zasadności porównywania lepkości wzdłużnej będącej funkcją szybkości rozciągania $\dot{\epsilon}$ z lepkością dynamiczną zależną od szybkości ścinania $\dot{\gamma}$, ponieważ są to lepkości charakteryzujące zasadniczo różne mechanizmy przepływu płynu. W celu uniknięcia tej dwuznaczności Jones zaproponował, aby wartość lepkości dynamicznej wstawianej do liczby Troutona obliczać dla szybkości ścinania równej liczbowo $\sqrt{3}\dot{\epsilon}$.

Liczbę Troutona dla przepływu wzdłużnego, jednoosiowego można więc zapisać w postaci

$$\text{Tr} = \frac{\eta_E(\dot{\epsilon})}{\eta(\sqrt{3}\dot{\epsilon})}. \quad (3.59)$$

Na rys. 3.40 przedstawiono zależność liczby Troutona od szybkości rozciągania $\dot{\epsilon}$ dla wybranych mediów doświadczalnych.



Rys. 3.40. Zależność wartości liczby Troutona od szybkości rozciągania $\dot{\epsilon}$

Dla płynów newtonowskich niewykazujących właściwości sprężystych liczba Troutona $\text{Tr} = 3$. Wysokie wartości liczby Troutona wykazują płyny posiadające silne właściwości sprężyste. Dla stopionych polimerów liczba Troutona zmienia się od 5 do około 100, przy czym w większości przypadków przyjmuje ona wartości wynoszące około 15.

4. OGÓLNE ZASADY POMIARÓW WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH PŁYNÓW

Przedstawione w poprzednich rozdziałach omówienie podstaw reologii pozwala stwierdzić, że istniejące w naturze ciecze, a także ciecze wytwarzane w czasie rozlicznych procesów technologicznych posiadają różnorodne, niekiedy bardzo złożone właściwości reologiczne. Gałąź nauki zajmująca się identyfikacją tych cech, ich jakościowym i ilościowym określeniem oraz badaniem ich zależności od zmian innych parametrów nosi nazwę reometrii, a przyrządy stosowane do uzyskiwania pełnych charakterystyk reologicznych tych płynów noszą nazwę reometrów.

Historycznie dzielono te przyrządy na dwie grupy. Pierwszą grupę tych urządzeń nazywano reometrami, rozumiejąc pod tą nazwą przyrządy pozwalające tylko na wyznaczenie zależności naprężenia stycznego od szybkości ścinania i czasu, a tym samym na określenie tylko właściwości lepkich badanych cieczy. Do grupy drugiej zaliczano przyrządy nazywane reogoniometrami. Za ich pomocą można wyznaczać zależności pomiędzy szybkością ścinania, a wszystkimi rodzajami naprężeń występującymi w płynie. Możliwe jest wówczas uzyskanie pełnej charakterystyki reologicznej płynu obejmującej zarówno jego cechy lepkie jak i sprężyste.

Obecnie można zauważyć, że tylko w najtańszych i najprostszych modelach produkowanych reometrów ich możliwości pomiarowe są ograniczone wyłącznie do wyznaczania krzywej płynięcia badanego płynu. Wszystkie przyrządy wyższej klasy mają wbudowane układy pomiarowe pozwalające na wyznaczenie wartości zarówno naprężeń stycznych jak i normalnych. Są one powszechnie nazywane przez producentów również reometrami. Istniejący więc niegdyś podział na wymienione dwie grupy uległ stopniowemu zatarciu i w zdecydowanej większości prac naukowych, materiałów informacyjnych i reklamowych używa się obecnie wyłącznie nazwy reometry.

Właściwości reologiczne płynów charakteryzują ich zachowanie w czasie przepływu i w związku z tym tylko w warunkach przepływu mogą zostać zmierzone. Z tego powodu układy pomiarowe reometrów muszą być tak skonstruowane, aby wymuszały przepływ próbki badanego medium. Jednocześnie przepływ ten powinien odbywać się w układzie o takiej geometrii, dla której można uzyskać ściśle rozwiązanie równań ruchu. Możliwe jest wówczas określenie wartości szybkości ścinania i wartości naprężeń w każdym punkcie pola przepływu, a tym samym wyznaczenie bezwzględnych wartości parametrów reologicznych charakteryzujących dany płyn. Jeżeli dla danego przypadku przepływu w danej geometrii można

uzyskać tylko przybliżone rozwiązanie równań ruchu, to popełnione błędy muszą być mniejsze od zakładanej dokładności pomiarów.

Przyrządy, których układy pomiarowe spełniają powyższe warunki, przyjęto nazywać niekiedy przyrządami absolutnymi. W przyrządzie absolutnym dokonujemy oznaczenia parametrów reologicznych płynu na podstawie znajomości geometrii układu pomiarowego oraz korzystając z zależności wynikających z praw fizyki opisujących występujący w przyrządzie przepływ.

Konieczność spełniania powyższych wymagań oraz względy konstrukcyjne powodują, że pomiary właściwości reologicznych płynów realizuje się w szczególnie prostych przypadkach przepływów, podczas których występuje tylko jedna składowa prędkości różna od zera. Przepływy spełniające to założenie noszą nazwę przepływów wiskozymetrycznych.

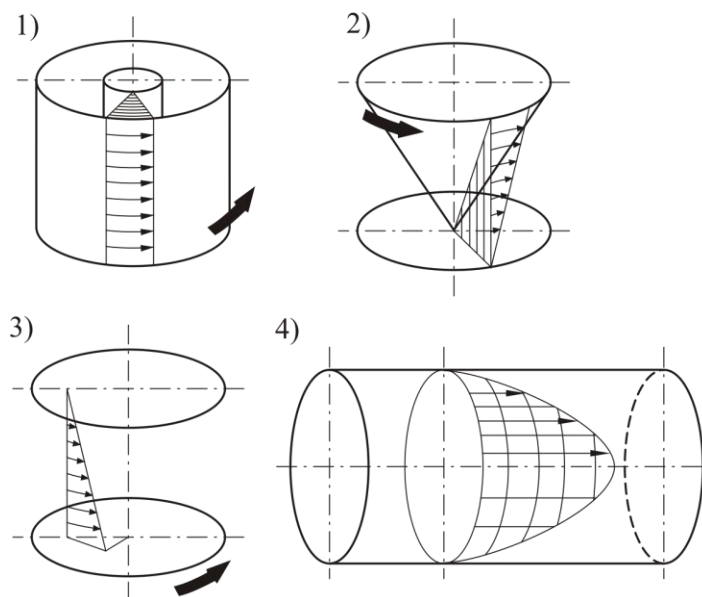
Najczęściej występującymi w układach pomiarowych reometrów są ustalone, izotermiczne, laminarne, w pełni rozwinięte przepływy wleczone nazywane przepływami Couette'a oraz mające te same cechy przepływy ciśnieniowe nazywane przepływami Poiseuille'a. Przepływy te są realizowane w następujących układach pomiarowych:

1. Przepływ wleczony w szczelinie pomiędzy dwoma współosiowymi cylindrami, z których jeden wykonuje ruch obrotowy.
2. Przepływ wleczony w szczelinie pomiędzy wirującym stożkiem a płytką.
3. Przepływ wleczony w szczelinie pomiędzy płaskimi równoległymi płytkami, z których jedna wykonuje ruch obrotowy.
4. Przepływ ciśnieniowy w przewodzie cylindrycznym.

Geometrię wymienionych układów oraz powstające w czasie tych przepływów profile prędkości przedstawiono na schematach rys. 4.1.

Przepływy wymienione w punktach 1, 2 i 3 są wykorzystywane przy konstrukcji reometrów rotacyjnych z wirującymi elementami pomiarowymi [54]. W przyrządach tych wartości szybkości ścinania wyznacza się, znając prędkość obrotową wirującego elementu pomiarowego. Natomiast wartości naprężeń ścinających są obliczane na podstawie znajomości momentu skręcającego działającego na oś elementu pomiarowego. Jeżeli przyrząd ma również służyć do pomiaru cech sprężystych medium, to konieczna jest także rejestracja sił normalnych do kierunku przepływu płynu. Może to być dokonane w przypadku układu stożek płytka – punkt 2 i układu dwóch równoległych płytek – punkt 3.

Przepływ ciśnieniowy wymieniony w punkcie 4 stanowi podstawę konstrukcji reometrów kapilarnych i rurowych. W przyrządach tych szybkość ścinania jest wyznaczana na podstawie średniej prędkości przepływu płynu w przewodzie, a wartość naprężenia na podstawie spadku ciśnienia występującego w rurze lub kapilarze, wywołującego dany przepływ.



Rys. 4.1. Wybrane przypadki przepływów wiskozymetrycznych: 1) przepływ wleczony w szczelinie pomiędzy dwoma współosiowymi cylindrami, 2) przepływ wleczony w szczelinie pomiędzy stożkiem a płytką, 3) przepływ wleczony w szczelinie pomiędzy płaskimi równoległymi płytkami, 4) przepływ ciśnieniowy w przewodzie cylindrycznym

Z teoretycznego punktu widzenia do przepływów wiskozymetrycznych można również zaliczyć następujące przypadki:

1. Przepływ wleczony w szczelinie pomiędzy przesuwającymi się równolegle względem siebie płaskimi płytkami.
2. Przepływ ciśnieniowy w szczelinie pomiędzy płaskimi równoległymi płytami.
3. Przepływ ciśnieniowy w kierunku osiowym przez pierścieniową szczelinę utworzoną przez dwa współosiowe cylindry.

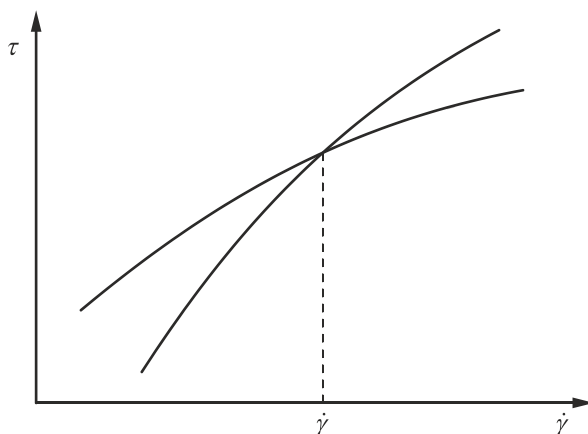
Tego rodzaju geometrie są jednak rzadko wykorzystywane w konstrukcjach współczesnych reometrów.

Oczywiście przedstawione przypadki przepływów wiskozymetrycznych nigdy nie mogą być w praktyce w pełni zrealizowane. Podczas ruchu cieczy w przestrzeniach pomiarowych występują liczne efekty powodujące, że rzeczywisty przepływ istotnie odbiega od wymienionych przypadków modelowych. Wpływ tych efektów ubocznych na wyniki pomiarów musi być brany pod uwagę i uwzględniany podczas wyznaczania parametrów reologicznych badanych mediów.

Tak jak to już omówiono we wcześniejszych rozdziałach, obraz właściwości reologicznych płynów uzyskuje się, wyznaczając zmiany badanych parametrów najczęściej w funkcji szybkości ścinania. Najpopularniejszym przykładem jest tutaj krzywa płynięcia badanego medium lub jego krzywa lepkości. W związku z tym konstrukcja reometru powinna pozwalać na wykonanie pomiarów dla wielu wartości szybkości ścinania z możliwie szerokiego przedziału wartości. Tylko

takie przeprowadzenie pomiarów pozwala na ustalenie, czy mamy do czynienia z płynem newtonowskim czy też nienewtonowskim i jak płyn ten zachowuje się w zależności od warunków przepływu. Pomiar wykonany na przykład tylko przy jednej wartości szybkości ścinania wystarczy w najlepszym przypadku do wyznaczenia lepkości płynu newtonowskiego i może być przydatny tylko w sytuacji, gdy już wcześniej wiadomo, że mamy do czynienia z takim medium.

Ponadto jest niemożliwe porównywanie między sobą różnych płynów nienewtonowskich w oparciu o pomiar jednopunktowy. Tę samą lepkość przy danej, zastosowanej szybkości ścinania mogą mieć układy zachowujące się z reologicznego punktu widzenia w zupełnie odmienny sposób, jeżeli ich krzywe płynięcia przecinają się przypadkowo w danym punkcie, tak jak to przedstawiono na wykresie rys. 4.2.



Rys. 4.2. Krzywe płynięcia dwóch różnych płynów

Istotnym problemem, na jaki również napotyka się przy pomiarach reometrycznych jest dobór właściwego zakresu szybkości ścinania. Jak wiadomo płyn może wykazywać różne właściwości reologiczne w różnych zakresach szybkości ścinania. Tak jak już wspomniano w poprzednich rozdziałach, wiele płynów zachowuje się jak płyny newtonowskie przy bardzo małych i bardzo dużych szybkościach ścinania. Mają one jednak lepkość zmienną w zakresie pośrednich wartości $\dot{\gamma}$. Należy więc dążyć do uzyskania krzywej płynięcia badanego płynu w takim zakresie wartości szybkości ścinania, jaki występuje w praktycznie badanym przypadku przepływu.

Przyrządy określane niegdyś nazwą reometrów nazywano również powszechnie wiskozymetrami, czyli lepkościomierzami ponieważ służyły tylko do pomiaru właściwości lepkich badanych płynów. Obecnie nazwa wiskozymetry jest stosowana do całej grupy przyrządów wykorzystywanych przede wszystkim do wyznaczania lub oszacowywania lepkości płynów newtonowskich. Do najbardziej rozpowszechnionych należą kubek Forda, wiskozymetr Ubbelohde'a, wiskozymetr Hoepplera oraz różne typy wiskozymetrów rotacyjnych, takich jak amylografy, farinografy, plastografy i inne.

Przy konstrukcji tych urządzeń, historycznie starszych od reometrów, przyjmowano, że mierzone za ich pomocą wielkości, na przykład czas wypływu płynu z kubka Forda, czas opadania kulki w wiskozymetrze Hoepplera czy też moment skręcający działający na oś obracającego się elementu pomiarowego w wiskozymetrach rotacyjnych są funkcją lepkości badanego medium. W przestrzeni pomiarowej większości tych urządzeń nie zachodzi jednak żaden przepływ wiskozymetryczny. Niemożliwe jest więc, na drodze ścisłego rozwiązania równań ruchu, określenie bezwzględnych wartości naprężenia stycznego i szybkości ścinania. W związku z tym lepkość za pomocą tych przyrządów wyznacza się na drodze pomiarów porównawczych, dokonując ich wstępnej kalibracji za pomocą płynu wzorcowego. W praktyce przyrządy te są powszechnie wykorzystywane do prowadzenia pomiarów mających na celu wykazanie, czy występuje odstępstwo lepkości badanego produktu od wartości wzorcowej. Umożliwia to bieżącą kontrolę procesów produkcyjnych i decyduje o szerokim rozpowszechnieniu przyrządów pomiarowych tego typu w przemyśle.

W przypadku niektórych typów wiskozymetrów rotacyjnych, posiadających na przykład układ pomiarowy ze ślimakiem obracającym się wewnątrz dyfuzora, możliwe jest wyznaczenie średnich wartości naprężenia stycznego i szybkości ścinania. Pozwala to na wyznaczenie krzywej płynięcia badanego medium, a tym samym na wyznaczenie jego parametrów reologicznych.

5. REOMETRY ROTACYJNE

Reometry rotacyjne stanowią podstawową grupę obecnie produkowanych i stosowanych urządzeń do badania właściwości reologicznych płynów. Do ich najważniejszych zalet należy zaliczyć małą, wymaganą objętość próbek badanego płynu oraz prostotę obsługi. Możliwa jest też pełna automatyzacja pomiarów oraz komputerowa analiza uzyskiwanych wyników. Same pomiary mogą być prowadzone zarówno w warunkach ustalonych jak i nieustalonych – pomiary oscylacyjne, a także w funkcji czasu ścinania, co pozwala na badanie zjawisk tiksotropii i antytiksotropii. Bardziej zaawansowane modele tych urządzeń umożliwiają pomiar zarówno naprężeń ścinających jak i normalnych niezbędnych przy określaniu właściwości sprężystolepkich płynów. Obserwuje się także wyposażanie reometrów rotacyjnych w przystawki pozwalające na wykonywanie pomiarów w wysokich temperaturach rzędu kilkuset stopni Celsjusza i więcej, co pozwala wykorzystywać te urządzenia do pomiaru właściwości reologicznych stopionych polimerów, a nawet metali. Istnieją również systemy wyposażone w kamery wizyjne, przekazujące obrazy zachowania się płynu w szczelinach pomiarowych.

Reometry rotacyjne tradycyjnie konstruowano jako przyrządy, w których użytkownik mógł wpływać na częstość obrotową elementu pomiarowego, a tym samym wymuszać określoną wartość szybkości ścinania, przy której odczytywano wartości naprężeń powstających w próbce badanej cieczy. Obecnie, dzięki rozwojowi konstrukcji układów sterujących reometrami, możliwe jest również w licznych modelach ustalanie wartości naprężeń, jakie mają powstać w badanym płynie i odczytywanie odpowiadających im szybkości ścinania. W związku z tym pomiary wykonywane za pomocą reometrów rotacyjnych są klasyfikowane jako wykonane odpowiednio przy kontrolowanej szybkości ścinania lub przy kontrolowanym naprężeniu i oznaczane odpowiednio skrótami CR i CS.

Każdy pomiar wiskozymetryczny czy oscylacyjny polega na znalezieniu zależności między przyłożonym naprężeniem a szybkością deformacji, czy całkowitą deformacją. Różnica między tymi dwoma rodzajami reometrów polega na tym, która z tych dwóch wielkości jest zadana, czyli wejściowa, a która jest wynikowa, czyli wyjściowa.

Klasyczny reometr jest tak skonstruowany, że silnik o regulowanej szybkości obrotowej zapewnia określoną szybkość obrotową elementu pomiarowego (np. cylindra lub stożka), a przez to określoną szybkość ścinania. Dzięki znacznemu nadmiarowi momentu obrotowego lub odpowiedniemu systemowi regulacji silnika, te obroty, a więc i szybkość ścinania są niezależne od przyłożonego momentu hamującego, czyli praktycznie od lepkości próbki. Mierzony moment ob-

rotowy, hamujący ruch układu pomiarowego, czyli po przeliczeniu – naprężenie styczne, zależy od lepkości próbki i jest wielkością wyjściową, mierzoną.

W miarę rozwoju układów sterowania za pomocą komputera, pojawił się inny typ reometru rotacyjnego, w którym wielkością zadaną jest naprężenie styczne (czyli praktycznie moment obrotowy), a szybkość ścinania, czyli szybkość obrotowa elementu pomiarowego zależy od lepkości płynu, czyli jest wielkością wynikową, mierzoną. Taki system ma pewne przewagi nad poprzednim, np. pozwala na łatwiejszy pomiar granicy płynięcia i uzyskanie szerszego zakresu niskich szybkości ścinania – ze względów technicznych trudno jest spowodować, aby silnik elektryczny obracał się z równomierną zadaną prędkością np. 1 obrót na dobę, ale zadając odpowiednio mały moment obrotowy, można tak wolne obroty uzyskać i dość łatwo zmierzyć szybkość obrotową. Taki system jest jednak mniej przydatny przy wyznaczaniu krzywej płynięcia, którą z reguły chcemy uzyskać w określonym zakresie szybkości ścinania. W takim wypadku możliwość określenia zakresu szybkości ścinania przed pomiarem jest przydatna, a w przyrządzie o sterowanym naprężeniu nie wiemy z góry, jaka szybkość ścinania ustali się w płynie przy określonym naprężeniu.

Zasada działania reometrów rotacyjnych polega na ścinaniu próbki cieczy w szczelinie pomiędzy wirującymi względem siebie elementami pomiarowymi. Zależności teoretyczne pozwalające na wyznaczenie krzywych płynięcia badanego płynu za pomocą tego typu reometrów wiążą ze sobą:

- prędkość obrotową N wirującego elementu z szybkością ścinania $\dot{\gamma}$

$$N \rightarrow \dot{\gamma}, \quad (5.1)$$

- moment skręcający M działający na oś wirującego elementu z naprężeniem stycznym τ

$$M \rightarrow \tau. \quad (5.2)$$

Największe praktyczne znaczenie uzyskały przyrządy, w których układ pomiarowy ma postać:

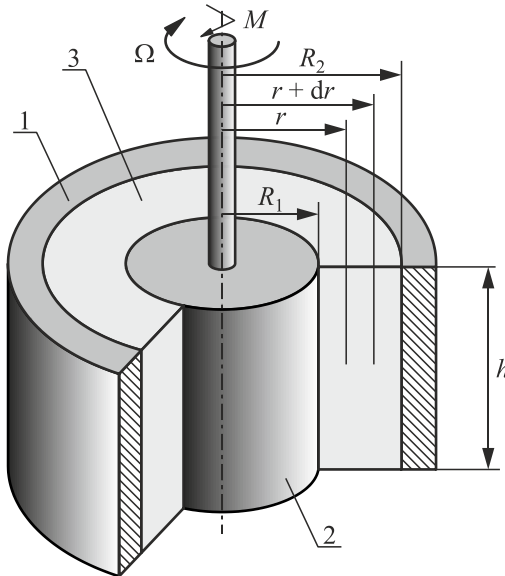
- cylindrów współosiowych,
- stożka i płytki.

Można spotkać również układy z dwiema wirującymi płytkami.

5.1. Układ pomiarowy o współosiowych cylindrach

Schemat układu pomiarowego o współosiowych cylindrach przedstawiono na schemacie rys. 5.1. Układ ten składa się z cylindra wewnętrznego o promieniu R_1 i cylindra zewnętrznego o promieniu R_2 . Cylinder wewnętrzny wiruje z prędkością kątową Ω , i z taką samą prędkością porusza się warstwa płynu przylegająca do jego powierzchni. Natomiast ciecz przylegająca do powierzchni nieruchomego cylindra zewnętrznego pozostaje także nieruchoma. Możliwy jest też układ odwrotny: nieruchomy cylinder wewnętrzny i wirujący cylinder zewnętrzny. Ten rodzaj przepływu

nosi nazwę przepływu wlezonego albo przepływu Couette'a. Przyjmuje się tutaj, dla uproszczenia rozważań teoretycznych, że cylindry mają nieskończoną długość, a rozpatrywana jest tylko część układu o wysokości h .



Rys. 5.1. Układ pomiarowy o współosiowych cylindrach:
1 – cylinder zewnętrzny, 2 – cylinder wewnętrzny, 3 – badany płyn

Rozważmy warstwę płynu o różniczkowej grubości dr znajdującą się w odległości r od osi obrotów. Siła styczna F_r w płynie w tej odległości może być wyrażona wzorem

$$F_r = 2\pi r h \tau_r, \quad (5.3)$$

gdzie τ_r – naprężenie ścinające w odległości r od osi układu pomiarowego.

Moment skręcający wywołany przez siłę F_r będzie równy

$$M = F_r r \quad (5.4)$$

lub po podstawieniu wzoru (5.3)

$$M = 2\pi h r^2 \tau_r. \quad (5.5)$$

Przekształcając równanie (5.5), uzyskujemy zależność pozwalającą wyznaczyć wartość naprężenia stycznego w odległości r od osi obrotów.

$$\tau_r = \frac{M}{2\pi h r^2}. \quad (5.6)$$

Naprężenie to będzie przyjmowało wartość maksymalną na powierzchni cylindra wewnętrznego, gdy $r = R_1$

$$\tau_{\max} = \tau_1 = \frac{M}{2\pi h R_1^2} \quad (5.7)$$

i wartość minimalną na powierzchni cylindra zewnętrznego, gdy $r = R_2$

$$\tau_{\min} = \tau_2 = \frac{M}{2\pi h R_2^2}. \quad (5.8)$$

Dzieląc przez siebie stronami równania (5.7) i (5.8), można zauważyć, że stosunek wartości tych naprężeń będzie równy

$$\frac{\tau_{\max}}{\tau_{\min}} = \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{R_2^2}{R_1^2} = S^2, \quad (5.9)$$

gdzie S , jak wynika z zależności (5.9), jest stosunkiem promieni cylindrów układu pomiarowego.

Szybkość ścinania w szczelinie pomiędzy cylindrami jest powiązana ze zmieniającą się wraz z odległością od osi r , prędkością kątową ω , za pomocą następującej zależności

$$\dot{\gamma}_r = -\frac{r d\omega}{dr}. \quad (5.10)$$

Wartość szybkości ścinania można powiązać z wartościami naprężenia stycznego, przekształcając zależność (5.6) do postaci

$$r = \left(\frac{M}{2\pi h \tau_r} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{M}{2\pi h} \right)^{\frac{1}{2}} \tau_r^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.11)$$

Różniczkując zależność (5.11) względem τ_r , uzyskujemy

$$\frac{dr}{d\tau_r} = \left(\frac{M}{2\pi h} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{1}{2} \right) \tau_r^{-\frac{3}{2}}, \quad (5.12)$$

a podstawiając do równania (5.12), w miejsce momentu skręcającego M wzór (5.5), otrzymamy

$$\frac{dr}{d\tau_r} = \left(\frac{2\pi h r^2 \tau_r}{2\pi h} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{1}{2} \right) \tau_r^{-\frac{3}{2}} = \frac{-r}{2\tau_r} \quad (5.13)$$

i po dalszych przekształceniach

$$\frac{dr}{r} = -\frac{d\tau_r}{2\tau_r}. \quad (5.14)$$

Szybkość ścinania jest pewną funkcją naprężenia stycznego

$$\dot{\gamma}_r = -r \frac{d\omega}{dr} = f(\tau_r). \quad (5.15)$$

Przekształcając to równanie do postaci

$$d\omega = -\frac{dr}{r} f(\tau_r) \quad (5.16)$$

i podstawiając wzór (5.14), uzyskujemy

$$d\omega = \frac{1}{2} f(\tau_r) \frac{d\tau_r}{\tau_r}. \quad (5.17)$$

Całkując zależność (5.17) w granicach: dla $r = R_1$: $\omega = \Omega$ i $\tau_r = \tau_1$ oraz dla $r = R_2$: $\omega = 0$ i $\tau_r = \tau_2$, mamy

$$\int_{\omega=\Omega}^{\omega=0} d\omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} f(\tau_r) \frac{d\tau_r}{\tau_r}. \quad (5.18)$$

Lewa strona zależności (5.18) może być scałkowana bezpośrednio, co daje

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} f(\tau_r) \frac{d\tau_r}{\tau_r}. \quad (5.19)$$

Należy zauważyć, że zależność (5.17) ma charakter ogólny. Może być ona rozwiązywana również dla przypadku, gdy nieruchomy jest cylinder wewnętrzny, a wiruje cylinder zewnętrzny. Ulegają wówczas zmianie tylko granice całkowania. Ma ona zastosowanie także w sytuacjach, gdy wirują obydwa cylindry.

Scałkowanie prawej strony równania (5.19) jest możliwe po przyjęciu określonego modelu reologicznego uzależniającego szybkość ścinania od naprężeń stycznych występujących w badanym płynie. Poniżej przedstawione zostały rozwiązania dla wybranych modeli reologicznych opisujących właściwości płynów.

5.1.1. Płyn newtonowski

Jeżeli badany płyn jest płynem newtonowskim, to zależność pomiędzy szybkością ścinania a naprężeniem stycznym można wyrazić wzorem Newtona

$$\dot{\gamma}_r = f(\tau_r) = \frac{\tau_r}{\eta}. \quad (5.20)$$

Podstawiając wzór (5.20) do (5.19), uzyskujemy

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\tau_r}{\eta} \frac{d\tau_r}{\tau_r} = -\frac{1}{2\eta} \int_{\tau_1}^{\tau_2} d\tau_r, \quad (5.21)$$

a po scałkowaniu

$$\Omega = \frac{1}{2\eta}(\tau_1 - \tau_2). \quad (5.22)$$

Podstawiając do zależności (5.22) w miejsce τ_1 i τ_2 odpowiednio zależności (5.7) i (5.8), uzyskujemy

$$\Omega = \frac{1}{2\eta} \left(\frac{M}{2\pi h R_1^2} - \frac{M}{2\pi h R_2^2} \right), \quad (5.23)$$

a po przekształceniach

$$\Omega = \frac{M}{4\pi\eta h} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right). \quad (5.24)$$

Wzór (5.24) nosi nazwę równania Margulesa. Przekształcając je do postaci

$$\eta = \frac{M}{4\pi\Omega h} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right), \quad (5.25)$$

można zauważyć, że, stosując układ cylindrów współosiowych, lepkość badanego płynu newtonowskiego można wyznaczyć, znając tylko geometrię przyrządu oraz mierząc prędkość kątową i moment skręcający.

Szybkość ścinania w takim układzie daje się powiązać z wymiarami układu pomiarowego na drodze następujących przekształceń. Zapisując wzór (5.20) w postaci

$$\tau_r = \eta \dot{\gamma}_r \quad (5.26)$$

i podstawiając do równania (5.5), mamy

$$M = 2\pi h \eta \dot{\gamma}_r r^2. \quad (5.27)$$

Wprowadzając następnie wzór (5.27) w miejsce momentu skręcającego M w równaniu Margulesa (5.24), otrzymujemy

$$\Omega = \frac{2\pi h \eta \dot{\gamma}_r r^2}{4\pi\eta h} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right). \quad (5.28)$$

Równanie (5.28) po uproszczeniach i dalszych przekształceniach pozwala wyprowadzić zależność służącą wyznaczaniu szybkości ścinania w rozpatrywanym układzie pomiarowym reometru

$$\dot{\gamma}_r = \frac{2\Omega}{r^2 \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right)}. \quad (5.29)$$

Jak wynika ze wzoru (5.29), szybkość ścinania płynu w szczelinie, podobnie jak naprężenie styczne, jest zależna od odległości od osi obrotów r . Przyjmuje ona wartości maksymalne dla $r = R_1$

$$\dot{\gamma}_{\max} = \dot{\gamma}_1 = \frac{2\Omega}{R_1^2 \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right)} \quad (5.30)$$

oraz wartości minimalne dla $r = R_2$

$$\dot{\gamma}_{\min} = \dot{\gamma}_2 = \frac{2\Omega}{R_2^2 \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right)}. \quad (5.31)$$

Iloraz maksymalnej i minimalnej wartości szybkości ścinania ma taką samą wartość jak stosunek naprężeń (wzór (5.9))

$$\frac{\dot{\gamma}_{\max}}{\dot{\gamma}_{\min}} = \frac{\dot{\gamma}_1}{\dot{\gamma}_2} = \frac{R_2^2}{R_1^2} = S^2. \quad (5.32)$$

Wyrażenia na szybkość ścinania (5.30) i (5.31) można zapisać również z uwzględnieniem definicji parametru S

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{2\Omega}{\left(1 - \frac{1}{S^2}\right)}, \quad (5.33)$$

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{2\Omega}{(S^2 - 1)}. \quad (5.34)$$

5.1.2. Płyn spełniający prawo potęgowe

Jeśli płyn ścinany w szczelinie pomiędzy cylindrami spełnia prawo potęgowe – wzór (3.9), to zależność pomiędzy szybkością ścinania a naprężeniem stycznym można wyrazić jako

$$\dot{\gamma}_r = \left(\frac{\tau_r}{k} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (5.35)$$

Podstawiając zależność (5.35) do równania (5.19), uzyskujemy wzór

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \left(\frac{\tau_r}{k} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{d\tau_r}{\tau_r}. \quad (5.36)$$

Zależność (5.36) po scałkowaniu przyjmuje postać

$$\Omega = \frac{n}{2k^{\frac{1}{n}}} \left(\tau_1^{\frac{1}{n}} - \tau_2^{\frac{1}{n}} \right). \quad (5.37)$$

Podstawiając w miejsce τ_1 i τ_2 odpowiednio równania (5.7) i (5.8), uzyskujemy

$$\Omega = \frac{n}{2k^{\frac{1}{n}}} \left(\left(\frac{M}{2\pi h R_1^2} \right)^{\frac{1}{n}} - \left(\frac{M}{2\pi h R_2^2} \right)^{\frac{1}{n}} \right), \quad (5.38)$$

a po przekształceniach

$$\Omega = \frac{n}{2k^{\frac{1}{n}}} \left(\frac{M}{2\pi h} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{R_1^{\frac{n}{2}}} - \frac{1}{R_2^{\frac{n}{2}}} \right). \quad (5.39)$$

Zależność pozwalającą obliczać szybkość ścinania można wyprowadzić, przekształcając wzór (5.35)

$$\tau_r = k \dot{\gamma}_r^n \quad (5.40)$$

i podstawiając zależność (5.40) w miejsce τ_r w równaniu (5.5). Mamy wówczas

$$M = 2\pi h r^2 k \dot{\gamma}_r^n. \quad (5.41)$$

Podstawiając z kolei zależność (5.41) do równania (5.39), uzyskujemy

$$\Omega = \frac{n}{2k^{\frac{1}{n}}} \left(\frac{2\pi h r^2 k \dot{\gamma}_r^n}{2\pi h} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{R_1^{\frac{n}{2}}} - \frac{1}{R_2^{\frac{n}{2}}} \right). \quad (5.42)$$

Po uproszczeniach wzór (5.42) przyjmuje postać

$$\Omega = \frac{nr^{\frac{2}{n}} \dot{\gamma}_r}{2} \left(\frac{1}{R_1^{\frac{n}{2}}} - \frac{1}{R_2^{\frac{n}{2}}} \right), \quad (5.43)$$

a stąd po dalszych przekształceniach uzyskujemy końcową zależność na szybkość ścinania w szczelinie w odległości r od osi obrotów

$$\dot{\gamma}_r = \frac{2\Omega}{nr^{\frac{2}{n}} \left(\frac{1}{R_1^{\frac{n}{2}}} - \frac{1}{R_2^{\frac{n}{2}}} \right)}. \quad (5.44)$$

Należy zauważyć, że w przypadku gdy parametr n jest równy jedności, zależność (5.44) przyjmuje postać równania (5.29) służącego do obliczania szybkości ścinania w płynie newtonowskim.

Szybkość ścinania na powierzchniach cylindrów wewnętrznego i zewnętrznego wynosi, zgodnie z równaniem (5.44), odpowiednio:

$$\text{gdy } r = R_1; \quad \dot{\gamma}_1 = \frac{2\Omega}{n \left(\begin{array}{c} \frac{2}{2} \\ 1 - \frac{R_1^n}{R_2^n} \\ \frac{2}{2} \end{array} \right)}, \quad (5.45)$$

$$\text{gdy } r = R_2; \quad \dot{\gamma}_2 = \frac{2\Omega}{n \left(\begin{array}{c} \frac{2}{2} \\ \frac{R_2^n}{R_1^n} - 1 \\ \frac{2}{2} \end{array} \right)}. \quad (5.46)$$

Uwzględniając, że $S = R_2/R_1$, wzory (5.45) i (5.46) można również zapisać jako

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{2\Omega}{n \left(\begin{array}{c} 1 \\ 1 - \frac{1}{S^n} \\ \frac{2}{2} \end{array} \right)}, \quad (5.47)$$

$$\dot{\gamma}_2 = \frac{2\Omega}{n \left(\begin{array}{c} \frac{2}{2} \\ S^n - 1 \\ \frac{2}{2} \end{array} \right)}. \quad (5.48)$$

Z wyprowadzonych zależności wynika, że w przypadku ścinania płynu potęgowego w szczelinie między cylindrami szybkość ścinania jest zależna od wartości parametru n , który dopiero ma być wyznaczony w wyniku pomiarów reometrycznych. Wielkość tę jednak można wyznaczyć niezależnie, jeżeli znane są wartości mierzonego naprężenia stycznego lub momentu skręcającego dla kolejnych wartości prędkości kątowej Ω lub powiązanych z nią prędkości obrotowych N wirującego cylindra

$$\Omega = 2\pi N. \quad (5.49)$$

Naprężenie styczne na powierzchni cylindra wewnętrznego o promieniu R_1 , zgodnie z wzorem (5.40), będzie równe

$$\tau_1 = k\dot{\gamma}_1^n. \quad (5.50)$$

Podstawiając do równania (5.50) zależność (5.45) i uwzględniając (5.49), uzyskujemy

$$\tau_1 = k \left(\frac{2\pi N}{n \left(1 - \frac{1}{S^n} \right)} \right)^n \quad (5.51)$$

lub

$$\tau_1 = N^n \left(\frac{2\pi k^{\frac{1}{n}}}{n \left(1 - \frac{1}{S^n} \right)} \right)^n. \quad (5.52)$$

Logarytmując następnie zależność (5.52), uzyskujemy

$$\log \tau_1 = n \log N + n \log \left(\frac{2\pi k^{\frac{1}{n}}}{n \left(1 - \frac{1}{S^n} \right)} \right). \quad (5.53)$$

Różniczkując równanie (5.53) względem N , mamy

$$d \log \tau_1 = n d \log N \quad (5.54)$$

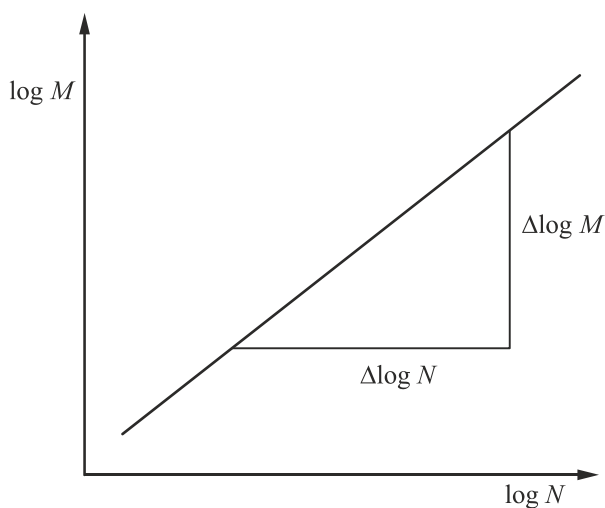
lub

$$n = \frac{d \log \tau_1}{d \log N}. \quad (5.55)$$

Uwzględniając w zależności (5.51) wzór (5.7) można na podstawie analogicznych rozważań wykazać, że

$$n = \frac{d \log M}{d \log N}. \quad (5.56)$$

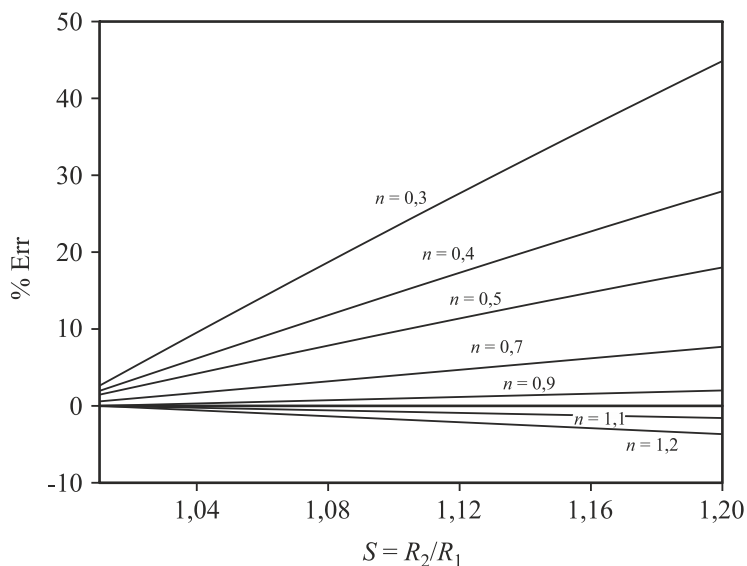
Z zależności (5.55) i (5.56) wynika, że w przypadku płynu potęgowego wartość parametru n można wyznaczyć jako nachylenie linii prostej w układzie współrzędnych $\log \tau_1$ lub $\log M$ w funkcji $\log N$, tak jak to przedstawiono na wykresie rys. 5.2 dla skończonych zmian wartości M i N , a następnie wykorzystać przy obliczaniu skorygowanych wartości szybkości ścinania.



Rys. 5.2. Sposób wyznaczania wartości parametru n

Względne różnice pomiędzy szybkościami ścinania obliczonymi za pomocą wzoru (5.47) i wzoru (5.33) dla różnych wartości n i zakresu S typowego dla spotykanych w praktyce układów pomiarowych przedstawiono na rys. 5.3. Wartości %Err obliczono ze wzoru

$$\% \text{Err} = \frac{\dot{\gamma}_{n \neq 1} - \dot{\gamma}_{n=1}}{\dot{\gamma}_{n=1}} 100\% . \quad (5.57)$$



Rys. 5.3. Wpływ wartości parametru n na wartości szybkości ścinania

Z rys. 5.3 wynika, że nieuwzględnianie w pomiarach reometrycznych nienewtonowskiego charakteru płynu może prowadzić do istotnych błędów w wyznaczaniu szybkości ścinania w układzie pomiarowym dwóch współosiowych cylindrów. Już przy wartościach parametru n rzędu 0,7 błędy te mogą wynosić kilka procent.

5.1.3. Metoda Kriegera

Zależność pozwalająca na obliczanie poprawnej wartości szybkości ścinania w szczelinie pomiędzy cylindrami dla przypadku, gdy nie przyjmuje się a priori żadnego modelu reologicznego opisującego właściwości płynu została zaproponowana przez Kriegera. Jak wykazano w punkcie 5.1, równanie (5.19) jest ogólną zależnością pomiędzy szybkością ścinania wyrażoną poprzez prędkość kątową a naprężeniem stycznym. Różniczkując to równanie względem τ_1 , mamy

$$\frac{d\Omega}{d\tau_1} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{f(\tau_1)}{\tau_1} \right) - \left(\frac{f(\tau_1)}{\tau_1} \right) \left(\frac{d\tau_2}{d\tau_1} \right) \right]. \quad (5.58)$$

Z równania (5.5) wynika natomiast, że dla danej częstości obrotowej

$$\frac{M}{2\pi h} = \tau_1 r^2 = \text{const}, \quad (5.59)$$

co pozwala wykazać, że

$$\tau_2 R_2^2 = \tau_1 R_1^2. \quad (5.60)$$

Można więc zapisać

$$\frac{d\tau_2}{d\tau_1} = \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 = \frac{1}{S^2}. \quad (5.61)$$

Podstawiając równanie (5.61) do zależności (5.58), mamy

$$\frac{d\Omega}{d\tau_1} = \frac{1}{2\tau_1} \left(f(\tau_1) - \frac{f(\tau_1)}{S^2} \right). \quad (5.62)$$

Rozwiązanie równania (5.62) zostało zaproponowane przez Kriegera w postaci szeregu nieskończonego. Ustalono, że wystarczającą dokładność zapewnia jego ograniczenie tylko do pierwszego członu i zaprezentowanie w następującej postaci

$$\dot{\gamma}_1 = \left(\frac{2\Omega}{s} \right) \left(\frac{S^{\frac{2}{\beta}}}{S^{\frac{2}{\beta}} - 1} \right) (1 + \beta^2 \beta' g'), \quad (5.63)$$

gdzie:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{d \log \Omega}{d \log M}. \quad (5.64)$$

$$\beta' = \frac{d\left(\frac{1}{\beta}\right)}{d \log M}, \quad (5.65)$$

$$g' = \frac{x_g \left(e^{x_g} (x_g - 2) + x_g + 2 \right)}{2(e^{x_g} - 1)^2}. \quad (5.66)$$

Parametr x_g w równaniu (5.66) jest zdefiniowany jako

$$x_g = \frac{2 \log S}{\beta}. \quad (5.67)$$

Zależność wyrażona wzorem (5.63) może być wykorzystana do korygowania szybkości ścinania w przypadku dowolnego płynu nienewtonowskiego znajdującego się w szczelinie pomiarowej. W praktyce jednak różnice pomiędzy wartościami szybkości ścinania obliczonymi za pomocą tego wzoru, a zależnościami dla płynu potęgowego – wzór (5.47) – są bardzo małe. Maksymalna wartość poprawki wyrażonej wzorem (5.66) jest bowiem rzędu 0,1 a i pozostałe współczynniki korygujące β i β' są wielkościami bardzo małymi. Można również zauważyć, że dla $\beta = n$ i przy zaniedbaniu poprawek β , β' i g' , zależność (5.63) przyjmuje postać wzoru (5.47).

5.2. Układ pomiarowy stożek-płytką

Układ pomiarowy stożek-płytką należy obecnie do najczęściej stosowanych układów pomiarowych w reometrach rotacyjnych. Jego geometrię przedstawiono na schemacie rys. 5.4. Układ ten składa się z wirującego stożka o promieniu R_s opartego swoim wierzchołkiem o, powierzchnię nieruchomej płytki. Stożek wiruje ze stałą częstością obrotową Ω . Ścinanie lepkiego płynu w szczelinie pomiędzy poboczną stożka a powierzchnią płytki wywołuje moment skręcający, obciążający oś stożka. Podobnie jak w przypadku wszystkich reometrów rotacyjnych konieczne jest na podstawie mierzonych wartości częstości obrotowej i momentu skręcającego, wyprowadzenie wzorów na szybkość ścinania i naprężenie styczne. Można tego dokonać na podstawie poniższych rozważań.

W odległości r od osi obrotów prędkość liniowa lub obwodowa stożka wynosi

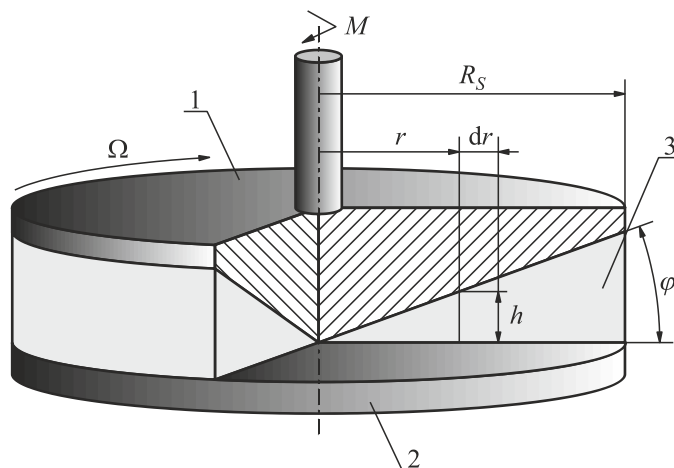
$$\Omega r = 2\pi r N. \quad (5.68)$$

Wysokość szczeliny w odległości r wynosi

$$h = r \tan \varphi. \quad (5.69)$$

Szybkość ścinania w odległości r od osi obrotów będzie więc wynosiła

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega r}{h} = \frac{2\pi r N}{r \operatorname{tg} \varphi}. \quad (5.70)$$



Rys. 5.4. Układ pomiarowy stożek płytki:
1 – wirujący stożek, 2 – nieruchoma płytka, 3 – badany płyn

Zazwyczaj kąt φ jest bardzo mały i maksymalnie wynosi kilka stopni. Jak wiadomo, można wówczas napisać

$$\operatorname{tg} \varphi = \varphi, \quad (5.71)$$

co powoduje, że wzór (5.70) przyjmuje postać

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi N}{\varphi}. \quad (5.72)$$

Z zależności tej wynika, że w układzie pomiarowym stożek-płytki szybkość ścinania jest niezależna od promienia, czyli stała w całej szczelinie od osi obrotów, aż do krawędzi stożka. Jeżeli szybkość ścinania jest stała w całej szczelinie, to również stałe musi być naprężenie styczne.

W przestrzeni pierścieniowej o promieniu wewnętrznym r i różniczkowej szerokości dr , różniczkowa siła tarcia dF na powierzchni stożka przy małej wartości kąta φ może być wyrażona wzorem

$$dF_r = 2\tau\pi r dr, \quad (5.73)$$

a różniczkowy moment skręcający

$$dM = 2\tau\pi r^2 dr. \quad (5.74)$$

Ponieważ wartość τ jest stała, więc powyższe równanie można scałkować w następujący sposób

$$M = 2\pi\tau \int_0^{R_s} r^2 dr = \frac{2}{3}\pi R_s^3 \tau, \quad (5.75)$$

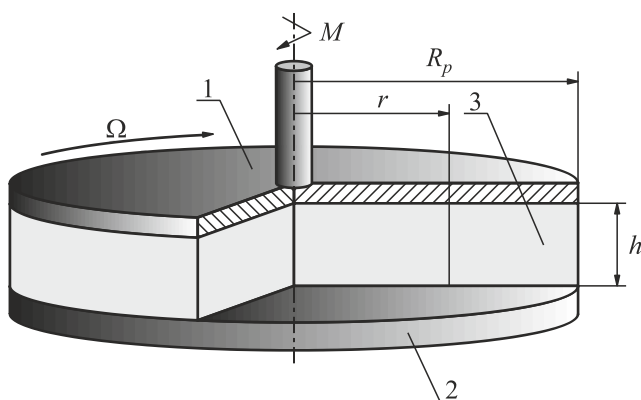
gdzie R_s – promień stożka.

Po prostych przekształceniach zależności (5.75) można ostatecznie wyprowadzić wzór na naprężenie styczne

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R_s^3}. \quad (5.76)$$

5.3. Układ pomiarowy płytka-płytką

Geometrię układu pomiarowego płytka-płytką przedstawiono na schemacie rys. 5.5. Składa się on z nieruchomej płaskiej dolnej płytki oraz wirującej w odległości h od niej płaskiej tarczy.



Rys. 5.5. Układ pomiarowy płytka – płytka:
1 – płytka wirująca, 2 – płytka nieruchoma, 3 – badany płyn

Szybkość ścinania w szczelinie pomiędzy elementami pomiarowymi jest funkcją promienia r i może być wyrażona wzorem

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega r}{h} \quad (5.77)$$

i w związku z tym w odległości R_p od osi obrotów jest ona równa

$$\dot{\gamma}_{R_p} = \frac{\Omega R_p}{h}. \quad (5.78)$$

Ponieważ w układzie płytka-płytką szybkość ścinania jest zależna od odległości od osi obrotów, to również naprężenie ścinające będzie zależne od promienia r . Moment skręcający będzie można wówczas wyznaczyć, całkując równanie (5.74)

$$M = 2\pi \int_0^{R_p} \tau r^2 dr . \quad (5.79)$$

Rozwiązania zależności (5.79) uzyskuje się, przyjmując określone właściwości reologiczne badanego medium. Jeżeli jest to płyn newtonowski, to dla analizowanego układu, po uwzględnieniu równania (5.77), zależność pomiędzy naprężeniem stycznym a szybkością ścinania ma postać

$$\tau = \eta \frac{\Omega r}{h} . \quad (5.80)$$

Podstawiając równanie (5.80) do zależności (5.79), uzyskujemy

$$M = 2\pi \int_0^{R_p} \eta \frac{\Omega}{h} r^3 dr . \quad (5.81)$$

Całkując równanie (5.81), otrzymujemy po przekształceniach

$$\frac{2M}{\pi R_p^3} = \eta \frac{\Omega R_p}{h} . \quad (5.82)$$

Ponieważ zgodnie z zależnością (5.78) wyrażenie po prawej stronie wzoru (5.82) jest równe szybkości ścinania w odległości R_p od osi obrotów, to wyrażenie po lewej stronie będzie równe naprężeniu stycznemu

$$\tau_{R_p} = \frac{2M}{\pi R_p^3} . \quad (5.83)$$

Podobne rozważania przeprowadzone dla przypadku, gdy w szczelinie znajduje się płyn potęgowy, prowadzą do równania

$$\frac{M(3+n)}{2\pi R_p^3} = k \left(\frac{\Omega R_p}{h} \right)^n . \quad (5.84)$$

W tym przypadku naprężenie styczne jest wyrażone poprzez lewą stronę równania (5.84) i równe

$$\tau_{R_p} = \frac{M(3+n)}{2\pi R_p^3} , \quad (5.85)$$

i jak można zauważyć, jest ono zależne od wartości wykładnika n w modelu potęgowym.

Jeżeli nie przyjmujemy żadnego szczególnego modelu opisującego właściwości reologiczne płynu, to wartość naprężenia na krawędzi wirującej płytki można wyrazić następującym wzorem

$$\tau_{R_p} = \frac{M}{2\pi R_p^3} \left(3 + \frac{d \ln M}{d \ln \dot{\gamma}_{R_p}} \right). \quad (5.86)$$

Uważa się, że układ pomiarowy, składający się z dwóch równoległych płytek posiada wiele zalet. Do najważniejszych z nich zalicza się:

1. Łatwe napełnianie przestrzeni między płytkami nawet w przypadku bardzo lepkich cieczy.
2. Szybkość ścinania może być zmieniana nie tylko przez zmianę częstości obrotów, ale i poprzez zmianę odległości między płytkami, co zwiększa możliwość uzyskiwania w prosty sposób szerokiego zakresu szybkości ścinania dla jednej serii pomiarowej.
3. Proste określenie poślizgu na ścianie układu pomiarowego przez wykonanie pomiarów dla dwóch wysokości szczeliny między płytkami.
4. Preferowana geometria pomiarowa w przypadku badania właściwości płynów wysokolepkich i stopionych polimerów.

5.4. Cylinder wirujący w nieograniczonej objętości płynu

Jednym z często stosowanych w pomiarach przemysłowych rodzajem reometru jest przyrząd, w którym elementem pomiarowym jest obracający się pojedynczy cylinder zanurzony w naczyniu o dużej objętości. Z reometrycznego punktu widzenia mamy tutaj do czynienia z układem dwóch współosiowych cylindrów, przy czym promień cylindra zewnętrznego jest nieskończenie duży. W takiej sytuacji naprężenie styczne na powierzchni zanurzonego cylindra o promieniu R_1 i wysokości h można obliczyć na podstawie wzoru (5.7)

$$\tau = \frac{M}{2\pi h R_1^2}, \quad (5.87)$$

a szybkość ścinania w tym przypadku można obliczyć, korzystając z równania (5.45), które przy R_2 dążącym do nieskończoności będzie miało postać

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{2\Omega}{n} = \frac{4\pi N}{n}. \quad (5.88)$$

Jeżeli pomiar będzie dotyczył płynu newtonowskiego, dla którego $n = 1$, to wówczas zależność (5.88) przyjmie następującą postać

$$\dot{\gamma}_1 = 4\pi N. \quad (5.89)$$

5.5. Efekty uboczne występujące w reometrach rotacyjnych

Zależności przedstawione w poprzednich rozdziałach wyprowadzono, nie uwzględniając licznych efektów ubocznych, które mogą mieć istotny wpływ na wyniki pomiarów reometrycznych. Do najistotniejszych należą zakłócenia przepływu na krawędziach wirujących elementów pomiarowych oraz zmiany temperatury badanego płynu w wyniku długotrwałego ścinania próbki płynu w wąskiej szczelinie reometru. Błędy pomiarowe mogą być także spowodowane tak zwanym efektywnym poślizgiem na powierzchniach elementów pomiarowych, a także pojawieniem się zakłóceń laminarnego charakteru przepływu płynu w szczelinach pomiarowych. Sposoby korygowania wpływu tych zjawisk na wyniki pomiarów są zależne od geometrii układu reometrycznego.

5.5.1. Układ cylindrów współosiowych

5.5.1.1. Efekty końcowe i brzegowe

Zależności teoretyczne przedstawione w rozdziale 5.1 uzyskano przy założeniu, że cylindry pomiarowe są nieskończenie długie. W praktyce jednak należy uwzględnić zakłócenia wynikające ze ścinania płynu, przy końcach wirującego cylindra. Szczególnie istotne są efekty występujące w szczelinie utworzonej między dnami cylindrów. Rozkład naprężeń w tej szczelinie jest bardzo złożony i trudny do uwzględnienia przy wyprowadzeniu zależności teoretycznych.

Ścinanie płynu przy końcach wirującego cylindra powoduje dodatkowe opory ruchu. W wyniku ich działania cylinder o wysokości h zachowuje się tak jak gdyby jego wysokość była większa o Δh . Efektywną wysokość cylindra h_e możemy więc traktować jako sumę wysokości rzeczywistej h_{rzecz} i dodatkowej Δh .

$$h_e = h_{rzecz} + \Delta h. \quad (5.90)$$

Wysokość efektywną najprościej i najdokładniej można wyznaczyć doświadczalnie. W tym celu należy dokonać kalibracji przyrządu, mierząc wartości momentu skręcającego M przy różnych wartościach prędkości kątowej Ω podczas ścinania płynu newtonowskiego o znanej lepkości η . Przekształcając zależność (5.24) do następującej postaci

$$h_e = \frac{M}{4\pi\eta\Omega} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad (5.91)$$

i korzystając z uzyskanych wyników, można wyznaczyć z powyższego równania efektywną wysokość wirującego cylindra.

W praktyce znacznie przydatniejsze jest określenie lub sprawdzenie tak zwanej stałej przyrządu. Jest to wielkość pozwalająca bezpośrednio przeliczać wskazania miernika momentu skręcającego na wartości naprężenia stycznego

$$\tau_1 = z' M, \quad (5.92)$$

gdzie z' – stała przyrządu.

Stałą z' można wyznaczyć, korzystając ze wzoru na szybkość ścinania (5.33). Uwzględniając tę zależność we wzorze (2.10), uzyskujemy

$$\tau_1 = \eta \frac{2\Omega}{1 - \frac{1}{S^2}}, \quad (5.93)$$

a po uwzględnieniu, że

$$\Omega = 2\pi N, \quad (5.94)$$

otrzymujemy

$$\tau_1 = \eta \frac{4\pi N}{1 - \frac{1}{S^2}}. \quad (5.95)$$

Porównując stronami równania (5.95) i (5.92), po odpowiednich przekształceniach, można napisać

$$z' = \eta \frac{4\pi}{1 - \frac{1}{S^2}} \frac{N}{M}. \quad (5.96)$$

Podobnie jak w opisanym wcześniej sposobie postępowania należy dokonać pomiarów wartości momentu skręcającego przy różnych częstościach obrotowych cylindra, używając płynu wzorcowego o znanej lepkości. Wyniki takich pomiarów kalibracyjnych oraz zależność (5.96) pozwolą określić stałą przyrządu z' i tym samym uwzględnić wpływ efektów końcowych i brzegowych na wyniki pomiarów naprężenia stycznego.

5.5.1.2. Efekty cieplne

Efekty cieplne towarzyszące ścinaniu próbki płynu w reometrze rotacyjnym są znacznie większe niż w reometrze kapilarnym przy tych samych szybkościach ścinania – patrz rozdział 6. Jest to spowodowane przebywaniem tej samej objętości płynu w przestrzeni pomiarowej w długim okresie czasu, co powoduje akumulowanie się ciepła powstającego w wyniku lepkiego rozproszenia energii.

Zazwyczaj producenci reometrów zapewniają możliwość starannego termostatowania układu pomiarowego reometru. Jednak przy badaniu próbek płynów o dużej lepkości i przy dużych szybkościach ścinania należy liczyć się z istotnym wzrostem temperatury medium.

Dokładne określenie tych zmian na drodze teoretycznej jest bardzo trudne. Jednak do ich przybliżonego oszacowania mogą być przydatne poniższe zależności wyprowadzone przy następujących założeniach:

- w układzie dwóch cylindrów współosiowych wiruje cylinder wewnętrzny,
- temperatura powierzchni cylindra zewnętrznego jest stała i równa temperaturze początkowej układu T_0 ,
- badany płyn spełnia model potęgowy Ostwalda-de Waele'a,
- parametr reologiczny k jest funkcją temperatury, natomiast wartości parametru reologicznego n jak i współczynnika przewodzenia ciepła λ są wielkościami stałymi.

W takich warunkach maksymalny wzrost temperatury płynu można określić, korzystając ze wzoru [16]

$$\frac{(T-T_0)_{\max}}{T_0 \text{Br}} = \frac{n^2 x_T^{1+\frac{1}{n}}}{4} \left[1 - \frac{n}{2} \psi_T \left(1 - \ln \frac{n}{2} \psi_T \right) \right], \quad (5.97)$$

zaś szybkość ścinania przy ścianie cylindra wewnętrznego z zależności

$$\dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_0 \left\{ 1 - \frac{\alpha_T \text{Br} S n^2 x_T^{1+\frac{1}{n}}}{16} \left[1 - S^{-\frac{4}{n}} - n \left(1 - S^{-\frac{2}{n}} \right) \psi_T \right] \right\}. \quad (5.98)$$

Przy założeniu braku wymiany ciepła przez ścianę cylindra wewnętrznego zależności (5.97) i (5.98) przyjmują następujące postacie:

$$\frac{(T-T_0)_{\max}}{T_0 \text{Br}} = \frac{n^2 x_T^{1+\frac{1}{n}}}{4} \left(1 - S^{-\frac{2}{n}} - \frac{2}{n} S^{-\frac{2}{n}} \ln S \right) \quad (5.99)$$

oraz

$$\dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_0 \left[1 - \frac{\alpha_T \text{Br} S n^2 x_T^{1+\frac{2}{n}}}{16} \left(1 - S^{-\frac{4}{n}} - \frac{4}{n} S^{-\frac{2}{n}} \ln S \right) \right], \quad (5.100)$$

gdzie $\dot{\gamma}_0$ – szybkość ścinania płynu przy ścianie cylindra wewnętrznego w warunkach izotermicznych.

Pozostałe wielkości w równaniach (5.97)÷(5.100) są wyrażone za pomocą następujących wzorów:

$$x_T = S^{2-n} \left(\frac{\dot{\gamma}_0}{\Omega} \right)^n, \quad (5.101)$$

$$\psi_T = \frac{1 - S^{-\frac{2}{n}}}{\ln S}, \quad (5.102)$$

$$\alpha_T = k_0 T_0, \quad (5.103)$$

gdzie k_0 – wartość parametru reologicznego k w temperaturze T_0 .

Liczba Brinkmana Br zdefiniowana jest w sposób następujący

$$\text{Br} = \frac{R_1^{1-n} k_0 u_1^{1+n}}{\lambda T_0}, \quad (5.104)$$

gdzie: u_1 – prędkość liniowa na powierzchni wirującego cylindra,
 λ – współczynnik przewodnictwa cieplnego płynu.

Korzystając z powyższych zależności, należy wziąć pod uwagę fakt, że obliczenie wartości $\dot{\gamma}'_1$ jest możliwe tylko pod warunkiem znajomości parametrów k_0 , n , których wyznaczenie jest jednocześnie celem pomiarów. Dlatego też oszacowanie wielkości efektów cieplnych jest możliwe dopiero po wykonaniu badań.

5.5.1.3. Efekty przyścienne

Podczas ścinania w szczelinie między cylindrami płynu o strukturze heterofazowej – emulsji, zawiesiny lub też homogenicznego roztworu zawierającego duże molekuly, jakim jest na przykład roztwór polimeru – może wystąpić zjawisko nazywane efektywnym poślizgiem przy ścianie. Jest ono wywoływane gromadzeniem się czystego rozpuszczalnika lub warstwy stężonej zawiesiny przy powierzchni elementu pomiarowego. W efekcie profil prędkości w szczelinie, a tym samym rozkład szybkości ścinania, jest inny niż miałyby to miejsce, gdyby struktura badanego medium była taka sama w całym polu przepływu.

Korygowanie wpływu tych zjawisk na wyznaczanie krzywej płynięcia zostało zaproponowane przez Mooney'a [82]. Zgodnie z tą metodą konieczne jest wykonanie pomiarów dla trzech zestawów cylindrów o różnym stosunku średnicy cylindra zewnętrznego do wewnętrznego. Modyfikacja tej metody, zmniejszająca liczbę układów pomiarowych do dwóch została przedstawiona przez Kiljańskiego [63].

Zgodnie z zaproponowanym sposobem postępowania należy najpierw uzyskać dwie krzywe płynięcia badanego płynu, każdą dla zestawu cylindrów o innej szerokości szczeliny pomiarowej. W tym celu, korzystając z odczytanych w czasie pomiarów wartości prędkości kątovej Ω obracającego się cylindra i naprężenia stycznego na powierzchni wewnętrznego cylindra τ_1 , należy obliczyć wielkości zdefiniowane następującymi wzorami odpowiednio dla zestawów cylindrów A i B:

$$\dot{\gamma}'_{mA} = \left[\frac{\Omega}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \right]_A ; \tau_{mA} = \tau_{1A} \left[\frac{1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2}{2 \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right)} \right]_A, \quad (5.105)$$

$$\dot{\gamma}'_{mB} = \left[\frac{\Omega}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \right]_B ; \tau_{mB} = \tau_{1B} \left[\frac{1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2}{2 \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right)} \right]_B . \quad (5.106)$$

Wielkości zdefiniowane powyższymi wzorami przedstawiają szybkości ścinania $\dot{\gamma}'_{mA}$ i $\dot{\gamma}'_{mB}$ oraz naprężenia styczne τ_{mA} i τ_{mB} w środku szczeliny dla każdego zestawu pomiarowego. Natomiast wielkości τ_{1A} i τ_{1B} są to wartości naprężenia stycznego na powierzchni wewnętrznego cylindra wyznaczone bezpośrednio w czasie pomiarów w układach odpowiednio A i B.

Tak obliczone wartości szybkości ścinania i naprężenia stycznego są podstawą do wykreślenia dwóch krzywych płynięcia. Krzywe te są obciążone błędem wynikającym z istnienia efektywnego poślizgu przy ściankach układów pomiarowych. Ich znajomość pozwala jednak na obliczenie szybkości efektywnego poślizgu u_s dla danej wartości naprężenia stycznego.

$$u_s = \frac{\dot{\gamma}'_{mA} - \dot{\gamma}'_{mB}}{\frac{1}{b_A} - \frac{1}{b_B}} . \quad (5.107)$$

Do powyższego wzoru podstawia się wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma}'_{mA}$ i $\dot{\gamma}'_{mB}$ w układach pomiarowych A i B odczytane z wyznaczonych w wyżej opisany sposób krzywych płynięcia dla tej samej wartości naprężenia stycznego $\tau_{mA} = \tau_{mB}$. Współczynniki b_A i b_B oblicza się, korzystając z następujących wzorów:

$$b_A = \left[\frac{R_1 R_2 \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right)}{R_1 + R_2} \right]_A ; b_B = \left[\frac{R_1 R_2 \ln \left(\frac{R_2}{R_1} \right)}{R_1 + R_2} \right]_B . \quad (5.108)$$

Przyjmując, że dla wykorzystywanych układów cylindrów $u_s = u_{sA} = u_{sB}$ można dla każdego z nich wyznaczyć skorygowane wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma}_{mA}$ i $\dot{\gamma}_{mB}$ za pomocą następujących zależności:

$$\dot{\gamma}_{mA} = \dot{\gamma}'_{mA} - \frac{u_s}{b_A} , \quad (5.109)$$

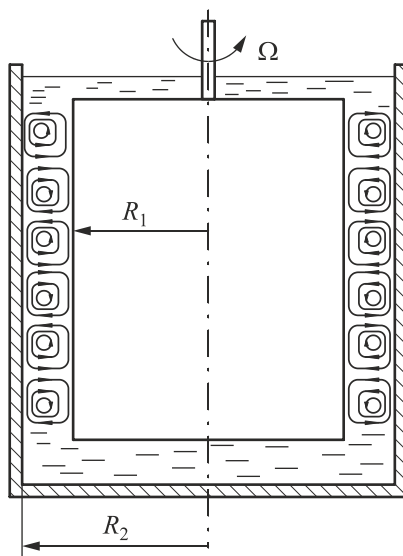
$$\dot{\gamma}_{mB} = \dot{\gamma}'_{mB} - \frac{u_s}{b_B} . \quad (5.110)$$

5.5.1.4. Zakłócenia laminarnego charakteru ruchu płynu

Przy dużej częstotliwości obrotowej jednego z cylindrów w reometrze z cylindrami współosiowymi może nastąpić zakłócenie laminarnego charakteru ruchu płynu w szczelinie pomiarowej.

Stwierdzono doświadczalnie, że przepływ laminarny jest znacznie bardziej stabilny, jeżeli ruch obrotowy wykonuje cylinder zewnętrzny. Wynika to z kierunku działania siły odśrodkowej. Jeżeli bowiem wiruje cylinder zewnętrzny, to element płynu znajdujący się w odległości r od osi przeciwstawia się przesunięciu do warstwy o mniejszym promieniu. Działająca na ten element siła odśrodkowa przewyższa siłę działającą na sąsiedni element położony bliżej osi. Z kolei jednak siła odśrodkowa jest mniejsza od siły działającej na element płynu znajdujący się dalej od osi. Ruch w tym kierunku jest także utrudniony. Siła odśrodkowa działa w opisanym przypadku, jako element stabilizujący przepływ.

W przypadku, gdy wiruje cylinder wewnętrzny pierwszymi objawami zmiany charakteru ruchu płynu w szczelinie między współosiowymi cylindrami jest pojawienie się charakterystycznych wirów. Ich powstanie zostało przewidziane i udowodnione doświadczalnie przez Taylora i dlatego są one powszechnie nazywane wirami Taylora [135]. Ich położenie i kształt pokazano schematycznie na rys. 5.6. Można zauważyć, że osie tych wirów są równoległe do zasadniczego kierunku przepływu płynu.



Rys. 5.6. Położenie i kształt wirów Taylora

W literaturze przedmiotu można znaleźć różnie definiowane kryteria stabilności ruchu laminarnego w przypadku ścinania płynu newtonowskiego w cylindrycznej szczelinie. Podaje się między innymi, że warunkiem uniknięcia wirów w szczelinie [51] jest spełnienie nierówności

$$\text{Re}_m \leq 41,3 \sqrt{\frac{R_2}{R_2 - R_1}}, \quad (5.111)$$

gdzie Re_m jest zmodyfikowaną postacią liczby Reynoldsa zdefiniowaną jako

$$\text{Re}_m = \frac{u_1 (R_2 - R_1) \rho}{\eta}, \quad (5.112)$$

gdzie u_1 – prędkość obwodowa na powierzchni cylindra wewnętrznego.

Zależność (5.111) bywa również przedstawiana w postaci bezwymiarowej liczby Taylora Ta

$$Ta = \text{Re}_m \sqrt{\frac{R_2 - R_1}{R_2}} \leq 41,3, \quad (5.113)$$

co pozwala bezpośrednio wyznaczyć granicę, powyżej której można oczekiwać zakłóceń w laminarnym przepływie płynu w szczelinie pomiarowej.

5.5.2. Układ pomiarowy stożek-płytką

Efekty uboczne wpływające na wyniki pomiarów wykonywanych za pomocą układu stożek-płytką są w zasadzie tego samego typu jak w przypadku układu cylindrów współosiowych. Można tutaj także oczekiwać zakłóceń w przepływie płynu w sąsiedztwie krawędzi stożka, efektów cieplnych, efektywnego poślizgu na powierzchniach pomiarowych oraz pojawienia się przepływów wtórnych. Jednak ich analiza ilościowa jest znacznie trudniejsza do przeprowadzenia. Odstępstwa od idealnej geometrii, włączając w to nieosiowość ustawienia stożka, jak i jego ekscentryczność, należy w zasadzie oceniać wzrokowo. Przyrost temperatury próbki ze względu na jej małą objętość i małą grubość, w warunkach dobrego termostatowania może być w większości przypadków pominięty.

Problemami specyficznymi dla układu stożek-płytką, na które należy zwrócić szczególną uwagę są natomiast: wypływanie badanego medium ze szczeliny pomiarowej, zmiana jego składu w wyniku odparowania oraz zagadnienie właściwego ustawienia stożka w stosunku do płytki pomiarowej.

5.5.2.1. Zjawiska w sąsiedztwie krawędzi stożka

Przy dużych częstościach obrotowych stożka może następować, pod działaniem sił odśrodkowych, wymuszony wypływ badanej cieczy ze szczeliny pomiarowej. Niekiedy zjawisko to jest bardzo trudne do wizualnego zaobserwowania, a jedynym wskaźnikiem jego występowania może być nagły spadek rejestrowanych wartości momentu skręcającego lub naprężenia, występujący powyżej pewnej wartości częstości obrotowej. W takiej sytuacji zalecane jest wstępne określenie maksymalnej wartości szybkości ścinania, przy której uzyskiwane wyniki można uznać za wiarygodne.

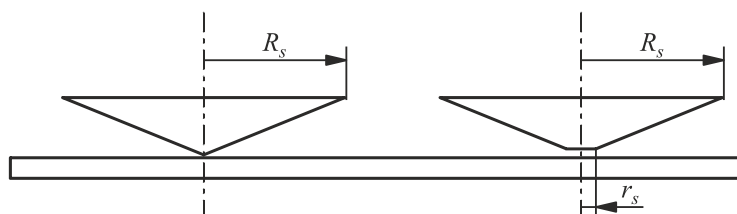
Innym zjawiskiem występującym w sąsiedztwie krawędzi stożka jest zmiana składu badanego medium. Jeżeli znajdujący się w szczelinie płyn zawiera lotne rozpuszczalniki, to w podwyższonych temperaturach może następować ich intensywne parowanie, a tym samym zmiana właściwości reologicznych próbki. Możliwa jest też krystalizacja składników, jak i zupełne zasycanie materiału badanego na krawędzi stożka.

Problem ten jest zazwyczaj dostrzegany przez producentów reometrów, którzy wyposażają przyrządy w specjalne osłony minimalizujące szybkość tego typu zjawisk.

5.5.2.2. Ustawienie stożka pomiarowego w stosunku do płytki

Przedstawione w rozdziale 5.2 zależności wyprowadzono dla przypadku, gdy stożek dotyka swoim ostrzem powierzchni płytki. Uzyskanie takiego idealnego ustawienia napotyka w praktyce na bardzo liczne trudności. Pomimo stosowania zaawansowanych pod względem konstrukcyjnym układów mechanicznych i elektronicznych ciągle możliwe jest ustawienie w czasie pomiarów ostrza stożka w pewnej odległości od płytki lub w skrajnych przypadkach wbicie go w jej powierzchnię. Poprawę sytuacji przynosi stosowanie stożków ściętych, takich jak to przedstawiono na schemacie rys. 5.7.

Takie rozwiązanie pozwala na bardziej jednoznaczne określenie momentu zetknięcia się stożka z płytką. Jednak geometria układu pomiarowego odbiega wówczas od przyjętej przy wyprowadzaniu zależności na naprężenie styczne przedstawionej w rozdziale 5.2. Wielkość powstających błędów można określić na podstawie następujących rozważań.



Rys. 5.7. Stożek ostry i stożek ścięty

Moment skręcający w układzie ściętego stożka stykającego się z powierzchnią płytki można określić, całkując równanie (5.74) w granicach od r_s do R

$$M = 2\pi\tau \int_{r_s}^{R_s} r^2 dr, \quad (5.114)$$

co daje

$$M = \frac{2}{3}\pi(R_s^3 - r_s^3)\tau. \quad (5.115)$$

Względną różnicę w wartości momentu skręcającego, wynikającą z obliczeń dokonanych za pomocą wzorów dla stożka ostrego (5.75) i dla stożka ściętego (5.115), można wyznaczyć z zależności

$$\% \text{Err} = \left(\frac{M_{\text{ostry}} - M_{\text{ścięty}}}{M_{\text{ostry}}} \right) 100\% = \left(1 - \frac{M_{\text{ścięty}}}{M_{\text{ostry}}} \right) 100\% . \quad (5.116)$$

Po podstawieniu zależności (5.75) i (5.95) uzyskujemy

$$\% \text{Err} = \left(1 - \frac{\frac{2}{3} \pi (R_s^3 - r_s^3) \tau}{\frac{2}{3} \pi R_s^3 \tau} \right) 100\% \quad (5.117)$$

lub po uproszczeniach

$$\% \text{Err} = \left(1 - \frac{(R_s^3 - r_s^3)}{R_s^3} \right) 100\% = \left(\frac{r_s}{R_s} \right)^3 100\% . \quad (5.118)$$

Łatwo zauważyć, że jeżeli nawet $r_s = 0,1R_s$, to względna różnica w wartościach momentu skręcającego będzie równa 0,1%, czyli w praktyce jest zupełnie pomijalna.

6. REOMETRY KAPILARNE

6.1. Zasada działania i krótka charakterystyka reometrów kapilarnych

Zasada działania reometrów kapilarnych polega na przetłaczaniu badanego płynu przez cylindryczne rurki o średnicach od kilku dziesiątych milimetra do kilku milimetrów, w warunkach uformowanego przepływu laminarnego jak najbardziej zbliżonego do izotermicznego. Ze względu na małe średnice stosowanych do tego celu rurek są one zwykle nazywane kapilarami, choć przy średnicach kilku milimetrów nie jest to już określenie poprawne.

Mierząc spadek ciśnienia w kapilarze – zwykle przez pomiar nadciśnienia w zbiorniku z płynem – można obliczyć naprężenie styczne w płynie przy ścianie rurki. Na podstawie pomiaru objętości próbki wypływającej z kapilary w określonym czasie można obliczyć szybkość ścinania przy ścianie kapilary. Na tej podstawie wyznacza się jeden punkt na krzywej płynięcia. Zmieniając ciśnienie w zbiorniku można wyznaczyć dalsze punkty na krzywej.

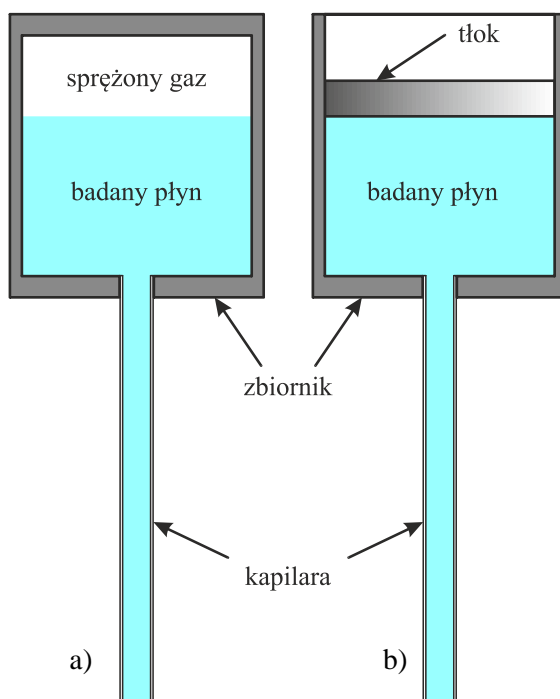
Na tej samej zasadzie działają także tak zwane reometry rurowe, w których badany płyn jest przetłaczany przez przewody o średnicy od kilkunastu do nawet ponad stu milimetrów. Różnią się one od kapilarnych w zasadzie tylko tym, że średnice przewodów są w nich większe. Są one stosowane do badania zawiesin mających duże cząstki lub tworzących duże aglomeraty, na przykład zawiesiny włókniste lub celulozowe. Wspólnie z reometrami kapilarnymi są one nazywane reometrami przepływowymi.

W ostatnich latach wskutek szybkiego rozwoju technik komputerowego sterowania przyrządami reometry kapilarne są wypierane przez przyrządy rotacyjne, które mają szereg zalet, zwłaszcza możliwość zaprogramowania całego testu i komputerowej obróbki danych. Reometry kapilarne są nadal jednak trudne do zastąpienia przy badaniu właściwości reologicznych płynów silnie sprężystolepkich i zawiesin gruboziarnistych.

Warunek laminarności przepływu realizuje się przez odpowiedni dobór prędkości przepływu i średnicy kapilar i może on być sprawdzony dopiero po opracowaniu wyników pomiarów. Przepływ uformowany, czyli niezakłócony efektami wlotowymi i wylotowymi może być zrealizowany tylko w środkowej części długości kapilary, nieobejmującej obszaru wlotowego i wylotowego. W reometrach rurowych zwykle mierzy się spadek ciśnienia za pomocą czujników ciśnienia za instalowanych w rurze w odpowiednio dużej odległości od jej końców. W kapilarach o średnicach około 1 mm nie da się jednak tak zamontować czujników ciśnienia, gdyż są one zbyt duże. W praktyce warunki przepływu uformowanego

w kapilarze osiąga się w przybliżeniu, stosując wystarczająco długie kapilary, tak aby zakłócenia przepływu związane z wlotem i wylotem były pomijalnie małe. Jeśli warunek ten nie może być zrealizowany z dostateczną dokładnością, stosuje się techniki pomiarowe pozwalające te efekty wyeliminować w obliczeniach.

Przepływ izotermiczny nigdy nie może być w pełni zrealizowany ze względu na dyssypację energii podczas przepływu, powodującą rozgrzewanie płynu. Jednakże termostatując kapilary, wykonując je z materiału dobrze przewodzącego ciepło i stosując odpowiednie ich wymiary pozwalające minimalizować opory przepływu, można się zbliżyć do warunku izotermiczności. W przeciwieństwie do reometrów rotacyjnych badany płyn przebywa w układzie pomiarowym krótko, dzięki czemu ciepło dyssypacji akumuluje się w płynie w mniejszym stopniu.



Rys. 6.1. Schemat budowy reometrów kapilarnych:
 a) reometr gazowy, b) reometr tłokowy

Przepływ płynu w kapilarze jest zwykle wymuszony przez sprężony gaz doprowadzany do zbiornika z płynem lub przez napędzany mechanicznie tłok poruszający się w tym zbiorniku, tak jak to przedstawiono na schematach na rys. 6.1. W niektórych reometrach przepływ płynu jest wymuszony przez wytłaczarkę ślimakową. W reometrach rurowych ze względu na duże objętościowe natężenia przepływu, czynnikiem przetłaczającym płyn jest pompa.

Reometry tłokowe są przyrządami o zadanej szybkości ścinania – wartość ta jest określana przez średnicę kapilary i zastosowaną szybkość przesuwu tłoka.

Spadek ciśnienia w kapilarze, a zatem i naprężenie styczne przy ścianie stanowi wielkość wyjściową, zależną od właściwości badanej substancji. Umożliwiają one uzyskanie szczególnie wysokich naprężeń stycznych – ciśnienie wytwarzane przez tłok dochodzi w niektórych typach reometrów kapilarnych do 3000 barów ($3 \cdot 10^8$ Pa). Są więc one szczególnie przydatne do badania stopionych polimerów, mających bardzo wysoką lepkość. Ich wadą są opory ruchu tłoka, które przy powolnych przepływach cieczy o niedużych lepkościach mogą być porównywalne do oporów przepływu przez kapilarę, co stanowi istotne źródło błędów. Ta wada sprawia, że tego typu przyrządy nie są wskazane do pomiarów przy niskich wartościach naprężeń stycznych.

Reometry gazowe charakteryzują się znacznie prostszą budową, ponieważ nie mają części ruchomych. Dzięki temu mogą być wykonane w zwykłych warunkach warsztatowych. Niestety, ograniczone ciśnienie sprężonego gazu dostarczanego w butlach nie pozwala uzyskać w nich tak dużych naprężeń, jak w reometrach tłokowych. Ponadto w razie awarii – pęknięcia części w układzie ciśnieniowym, sprężony gaz jest szczególnie niebezpieczny. Za to brak tarcia części mechanicznych pozwala stosować je do pomiarów przy niskich naprężeniach, gdzie przyrządy tłokowe zawodzą ze względu na opory ruchu tłoka. Reometry gazowe są to przyrządy o zadanym naprężeniu, gdyż naprężenie jest określone przez wartość zastosowanego ciśnienia i wymiary kapilary. Szybkość przepływu badanej cieczy, a więc szybkość ścinania w kapilarze stanowi wielkość wyjściową, zależną od właściwości badanej substancji. Dzięki temu przy badaniach cieczy o niewielkich lepkościach reometry gazowe pozwalają uzyskać wyższe szybkości ścinania, niż tłokowe.

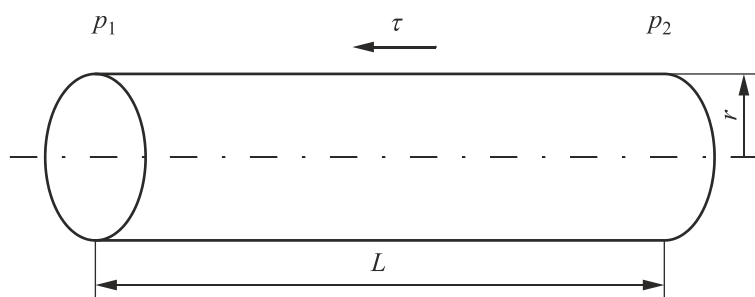
Kapilary reometrów tłokowych, poddawane bardzo dużym siłom, zwykle wykonane są ze stali lub z wykazujących mniejszą rozszerzalność cieplną węglików metali. Te materiały oprócz wytrzymałości zapewniają też dobre warunki termostatowania, ze względu na dobre przewodnictwo cieplne. Kapilary reometrów gazowych, przeznaczone do znacznie mniejszych ciśnień i mniejszych lepkości płynów są zwykle dłuższe i na ogół szklane.

Reometry kapilarne ustępują rotacyjnym bardziej kłopotliwą obsługą, dłuższym czasem wykonywania pomiaru i potrzebą dysponowania większą ilością płynu, który przepływa przez kapilarę tylko raz i w celu powtórnego wykorzystania musi być powtórnie umieszczony w zbiorniku. Poza tym nie można w nich wykonywać wielu rodzajów badań, przede wszystkim związanych ze sprężystolepkością i tiksotropią, które są możliwe w reometrach rotacyjnych. W reometrach kapilarnych można jednak stosować bardzo wysokie temperatury bez obawy o uszkodzenie delikatnych części mechanicznych i elektrycznych. W reometrach rotacyjnych takie elementy zawsze są blisko układu pomiarowego i przez to trudno zapewnić im znacznie niższe temperatury pracy, niż panujące w układzie pomiarowym. Reometry kapilarne są więc szczególnie przydatne do stopionych polimerów. W przypadku płynów sprężystolepkich pozwalają uzyskać wyższe wartości szybkości ścinania, nieosiągalne w reometrach rotacyjnych z powodu wyciągania płynu ze szczeliny między elementami układu pomiarowego wywołanego

efektem Weissenberga. Stosując reometry kapilarne, można również zmierzyć pierwszą różnicę naprężeń normalnych stopionych polimerów za pomocą efektu Barusa, opisanego w rozdziale 3.3.

6.2. Teoria laminarnego przepływu płynu nienewtonowskiego przez przewody cylindryczne

Wyodrębnimy myślowo, w płynie poruszającym się w poziomej kapilarze uformowanym ruchem laminarnym, część w postaci walca o długości L i promieniu r , współosiowego z kapilarą – rys. 6.2.



Rys. 6.2. Element strugi płynu w kapilarze

Na skutek tarcia wewnętrznego (oporów przepływu) w płynie powstaje gradient ciśnienia powodujący, że ciśnienia działające na obie podstawy tego walca nie są równe. Na jego podstawy działają więc niejednakowe siły parcia. Równocześnie na powierzchnię boczną działa siła tarcia lepkiego ze strony otaczającej go cieczy, która równoważy wypadkową sił parcia. Sporządzając bilans tych sił

$$p_1 \pi r^2 - p_2 \pi r^2 - 2\pi r L \tau = 0, \quad (6.1)$$

otrzymamy

$$\tau = \frac{\Delta p r}{2L}, \quad (6.2)$$

gdzie τ jest naprężeniem stycznym w odległości r od osi przewodu, a $\Delta p = p_1 - p_2$ jest spadkiem ciśnienia na odcinku o długości L .

Ze wzoru (6.2) wynika, że naprężenie zmienia się liniowo wzdłuż promienia od zera w osi ($r = 0$) do wartości maksymalnej przy ścianie ($r = R$), wynoszącej

$$\tau_w = \frac{\Delta p R}{2L} = \frac{\Delta p d}{4L}, \quad (6.3)$$

gdzie: R – promień przewodu,
 d – średnica przewodu.

Wartość Δp można wyznaczyć na podstawie pomiaru spadku ciśnienia w kapilarze. W reometrach gazowych zazwyczaj mierzona jest różnica pomiędzy ciśnieniem w zbiorniku z płynem i na wylocie z kapilary, czyli nadciśnienie w zbiorniku. Taki pomiar jest łatwiejszy i dokładniejszy, niż pomiar różnicy ciśnień czujnikami umieszczonymi w ściankach kapilary, zwłaszcza gdy ma ona małą średnicę. To nadciśnienie jest spowodowane nie tylko oporami uformowanego przepływu, ale również dodatkowymi efektami. Powyższe efekty i sposób obliczania różnicy ciśnień, którą należy podstawić do wzoru (6.3), zostaną omówione w dalszej części tego rozdziału. Ze wzoru tego wynika, że naprężenie styczne przy ściance jest niezależne od właściwości płynu, a zależy tylko od zastosowanego nadciśnienia i rozmiarów kapilary.

Jeśli znane jest naprężenie styczne przy ściance, to dla wyznaczenia jednego punktu na krzywej płynięcia należy znać wartość szybkości ścinania w tym samym miejscu. Sposób obliczenia szybkości ścinania przy ściance $\dot{\gamma}_w$ jest już zależny od właściwości płynu.

W laminarnym, uformowanym przepływie płynu newtonowskiego przez przewód cylindryczny zależność między objętościowym natężeniem przepływu Q , a spadkiem ciśnienia opisana jest równaniem Hagena-Poiseuille'a

$$Q = \frac{\pi \Delta p d^4}{128 \eta L}, \quad (6.4)$$

stąd lepkość

$$\eta = \frac{\pi \Delta p d^4}{128 L Q} = \frac{\Delta p d}{\frac{4L}{32Q} \cdot \frac{\pi d^3}{\pi d^3}}. \quad (6.5)$$

Jeżeli średnią prędkość przepływu płynu w kapilarze v obliczymy ze wzoru

$$v = \frac{Q}{\frac{\pi d^2}{4}}, \quad (6.6)$$

to zależność (6.5) można zapisać jako

$$\eta = \frac{\Delta p d}{\frac{4L}{8v} \cdot \frac{\pi d^3}{\pi d^3}}. \quad (6.7)$$

Z drugiej strony, lepkość jako stosunek naprężenia stycznego do szybkości ścinania, musi spełniać warunek

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w}. \quad (6.8)$$

W równaniu (6.7) licznik jest równy naprężeniu stycznemu przy ścianie τ_w (por. równanie 6.3), mianownik musi więc być równy szybkości ścinania przy ścianie $\dot{\gamma}_w$. Przy przepływie płynu newtonowskiego wielkość $\frac{8v}{d}$ jest więc równa szybkości ścinania przy ścianie kapilary.

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8v}{d}. \quad (6.9)$$

Aby omówić przypadek przepływu płynów nienewtonowskich, należy wyjść z tak zwanego ogólnego równania przepływu w rurze [52], wiążącego objętościowe natężenie przepływu Q z naprężeniem stycznym przy ścianie τ_w .

$$\frac{8Q}{\pi d^3} = \tau_w^{-3} \int_0^{\tau_w} \tau^2 f(\tau) d\tau. \quad (6.10)$$

W powyższym równaniu wyrażenie $f(\tau)$ jest funkcją wiążącą szybkość ścinania z naprężeniem stycznym w przepływie laminarnym. Równanie (6.10) jest słuszne dla laminarnego przepływu dowolnego płynu w cylindrycznym przewodzie. Mnożąc obie strony równania (6.10) przez τ_w^3

$$\frac{8Q\tau_w^3}{\pi d^3} = \int_0^{\tau_w} \tau^2 f(\tau) d\tau \quad (6.11)$$

i różniczkując względem τ_w , otrzymamy

$$\tau_w^3 d\left(\frac{8Q}{\pi d^3}\right) + 3\tau_w^2 \left(\frac{8Q}{\pi d^3}\right) d\tau_w = \tau_w^2 f(\tau_w) d\tau_w. \quad (6.12)$$

Różniczkując prawą stronę równania (6.11), wykorzystano fakt, że pochodna funkcji górnej granicy całkowania jest równa funkcji podcałkowej dla wartości zmiennej równej granicy całkowania. Z ostatniego równania można wyznaczyć po uproszczeniach i przekształceniach szybkość ścinania przy ścianie.

$$\dot{\gamma}_w = f(\tau_w) = 3\frac{8Q}{\pi d^3} + \tau_w \frac{d\left(\frac{8Q}{\pi d^3}\right)}{d\tau_w}. \quad (6.13)$$

Równanie powyższe można przedstawić w prostszej postaci. Zauważmy, że

$$\frac{8Q}{\pi d^3} = \frac{1}{4} \frac{8v}{d}. \quad (6.14)$$

Podstawiając tę zależność do równania (6.13), po przekształceniach otrzymamy

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3}{4} \frac{8v}{d} + \frac{1}{4} \frac{8v}{d} \frac{d \left[\frac{1}{4} \left(\frac{8v}{d} \right) \right]}{d(\tau_w)/(\tau_w)} = \quad (6.15)$$

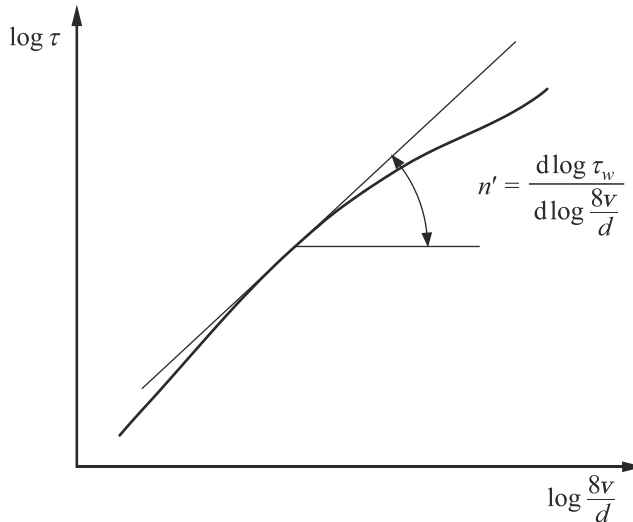
$$= \frac{3}{4} \frac{8v}{d} + \frac{1}{4} \frac{8v}{d} \frac{d \log \frac{8v}{d}}{d \log \tau_w}.$$

Oznaczając

$$n' = \frac{d \log \tau_w}{d \log \frac{8v}{d}}, \quad (6.16)$$

ostatecznie otrzymamy

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8v}{d} \frac{3n' + 1}{4n'}. \quad (6.17)$$



Rys. 6.3. Przebieg stycznej do krzywej płynięcia płynu

Omówiona wyżej metoda obliczania szybkości ścinania została opracowana przez Rabinowitscha [114], a następnie zmodyfikowana przez Metznera i Reeda [80]. Wyrażenie $\frac{8v}{d}$, jak wykazano powyżej, jest równe szybkości ścinania przy ścianie kapilary w przypadku laminarnego przepływu cieczy newtonowskiej i zwykle jest określane jako newtonowska lub nominalna szybkość ścinania. Wielkość n' jest zgodnie z definicją (6.16) równa nachyleniu stycznej do krzywej

na wykresie $\log \tau_w$ w funkcji $\log \frac{8v}{d}$, tak jak to przedstawiono na rys. 6.3. Wykres taki można sporządzić w oparciu o wyniki pomiarów przeprowadzonych w reometrze.

W przypadku ogólnym, gdy wykres taki jest linią krzywą, n' jest wielkością zmienną, zależną od wartości $\frac{8v}{d}$. Okazuje się jednak, że dla wielu płynów wartość n' jest w przybliżeniu stała w szerokim zakresie wartości $\frac{8v}{d}$. Wtedy scałkowanie równania (6.16) prowadzi do zależności

$$\tau_w = k' \left(\frac{8v}{d} \right)^{n'} \quad (6.18)$$

gdzie k' – stała.

Wielkość n' jest nazywana wskaźnikiem charakterystycznym płynięcia. Charakteryzuje ona stopień nienewtonowskiego zachowania płynu. W przypadku płynów newtonowskich, gdy $\frac{8v}{d}$ równe jest szybkości ścinania przy ścianie, równanie (6.18) jest inną formą równania Newtona – wzór (2.10), co oznacza, że w takim przypadku $n' = 1$, a $k' = \eta$. Dla płynów rozrzedzanych ścinaniem wskaźnik charakterystyczny płynięcia n' jest mniejszy od jedności, a dla płynów zagęszczanych ścinaniem n' jest większe od jedności. Im bardziej wartość n' odbiega od jedności, tym bardziej nienewtonowski jest płyn.

Zależność naprężenia stycznego przy ścianie kapilary od newtonowskiej szybkości ścinania przy ścianie

$$\tau_w = f \left(\frac{8v}{d} \right), \quad (6.19)$$

czyli tak zwana nominalna (nieskorygowana) krzywa płynięcia nie jest, ściśle rzecz biorąc, krzywą płynięcia płynu. Znając zależność (6.19), można łatwo wyznaczyć rzeczywistą krzywą płynięcia w postaci zależności

$$\tau_w = f(\dot{\gamma}_w), \quad (6.20)$$

korygując za pomocą równania (6.17) newtonowską wartość szybkości ścinania. Podobnie jak krzywa płynięcia opisana równaniem (6.20), zależność (6.19) charakteryzuje jednoznacznie właściwości reologiczne płynu.

Omówiona wyżej metoda obliczania szybkości ścinania w kapilarze nie jest jedyna. Schümmer i Worthoff [122] zaproponowali następujące podejście do zagadnienia. Wyobraźmy sobie taki płyn newtonowski, który, płynąc przez kapilarę z taką samą prędkością jak badany płyn nienewtonowski, wykazuje takie same opory przepływu. Zgodnie z równaniem (6.3) naprężenie styczne przy ścianie

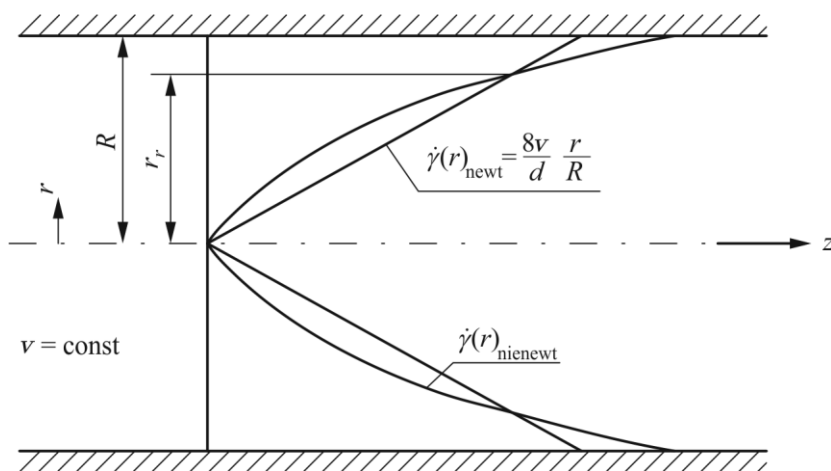
w obu tych przepływach jest równe. Rozkład gradientu prędkości w płynie newtonowskim wzdłuż promienia kapilary

$$\dot{\gamma} = f_1(r) \quad (6.21)$$

jest prostoliniowy – rys. 6.4, gdyż dla płynów newtonowskich gradient prędkości jest proporcjonalny do naprężenia stycznego, a naprężenie to zmienia się liniowo z odległością od osi – równanie (6.2). Analogiczny rozkład w płynie nienewtonowskim

$$\dot{\gamma} = f_2(r) \quad (6.22)$$

jest krzywoliniowy, gdyż szybkość ścinania nie jest proporcjonalna do naprężenia stycznego, tak jak to również przedstawiono na wykresie rys. 6.4.



Rys. 6.4. Zmiany szybkości ścinania wzdłuż promienia przewodu

Przy takim samym objętościowym natężeniu przepływu prosta $\dot{\gamma} = f_1(r)$ dla pomyślanego płynu newtonowskiego przecina się z krzywą $\dot{\gamma} = f_2(r)$ dla badanego płynu nienewtonowskiego w pewnej odległości r_r od osi przewodu. Szybkość ścinania w tym punkcie jest więc równa dla obu rozpatrywanych płynów i wyraża się zależnością

$$\dot{\gamma} = \frac{r_r}{R} \frac{8v}{d}, \quad (6.23)$$

a naprężenie styczne

$$\tau = \frac{r_r}{R} \tau_w. \quad (6.24)$$

Znajomość wielkości r_r pozwoliłaby więc w bezpośredni sposób wyznaczyć punkt na krzywej płynięcia. Z postaci większości równań reologicznych stosowanych do opisu krzywej płynięcia, zwłaszcza o postaci wielomianu, wynika jednak, że wartość r_r/R waha się w dość wąskich granicach wokół wartości $\pi/4$ nawet dla płynów o bardzo różnych właściwościach.

$$\frac{r_r}{R} \approx \frac{\pi}{4}. \quad (6.25)$$

Punkty na krzywej płynięcia można więc wyznaczyć ze wzorów

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi}{4} \frac{8v}{d}, \quad (6.26)$$

$$\tau = \frac{\pi}{4} \tau_w. \quad (6.27)$$

Metoda ta nie jest ścisła, w przeciwieństwie do metody Rabinowitscha-Mooney'a [16]. Pozbawiona jest jednak niedokładności tej ostatniej, powstającej w praktyce przy oszacowaniu lokalnego nachylenia linii na wykresie τ_w jako funkcji $\frac{8v}{d}$, potrzebnego do obliczenia wartości wskaźnika płynięcia n' – rys. 6.3.

6.3. Efekty uboczne i sposoby ich korygowania

Omówione sposoby obliczenia naprężenia stycznego i szybkości ścinania wymagają uwzględnienia licznych efektów ubocznych. Rozważania prowadzące do wzorów na naprężenie styczne i szybkość ścinania przy ścianie kapilary były prowadzone przy założeniu, że w całej kapilarze występuje uformowany i izotermiczny przepływ laminarny, a płyn w każdym punkcie strumienia ma jednakowe właściwości, takie jak stężenie i orientacja cząstek.

Warunki te w rzeczywistości nigdy nie są spełnione, gdyż:

- w wyniku tarcia wewnętrznego w płynie następuje rozproszenie energii, czyli wzrost temperatury,
- w wyniku podwyższonego ciśnienia w kapilarze następuje wzrost lepkości,
- w pobliżu ścianki mogą następować zmiany stężenia lub orientacji cząstek prowadzące do deformacji profilu prędkości, tak zwanego efektywnego poślizgu przy ścianie (porównaj rozdział 5.5.1.3),
- przy niskiej lepkości płynu i dużej szybkości przepływu może wystąpić przepływ burzliwy.

Ponadto występująca w równaniu (6.3) różnica ciśnień spowodowana oporami uformowanego przepływu przez kapilarę jest zwykle określana na podstawie pomiaru różnicy ciśnienia w zbiorniku i na wylocie z kapilary. Taki pomiar zawiera jednak dodatkowe straty ciśnienia związane z następującymi efektami:

- część energii ciśnienia panującego przed wlotem do kapilary zostaje zużyta na wzrost energii kinetycznej płynu,
- część ciśnienia jest zużywana na pokonanie oporów lokalnych wlotu i wylotu z kapilary,
- jeśli kapilara nie jest pozioma, występuje dodatkowa różnica ciśnień związana z ciśnieniem hydrostatycznym płynu w kapilarze i zbiorniku,
- w przypadku reometrów tłokowych występują dodatkowe opory ruchu tłoka w zbiorniku z płynem powodujące, że ciśnienie pod tłokiem jest niższe, niż wynikałoby to z mierzonej siły nacisku na tłok.

Nieuwzględnienie powyższych efektów spowoduje odchylenia wyznaczonej krzywej płynięcia od krzywej rzeczywistej. Znajomość natury tych efektów pozwala jednak prowadzić pomiary w taki sposób, aby zminimalizować ich wpływ na wyniki. Nigdy jednak nie da się ich uniknąć. Powinny więc być uwzględnione w obliczeniach, a jeśli to nie jest możliwe, należy przynajmniej ocenić, czy ich wielkość nie stawia pod znakiem zapytania wiarygodności wyników pomiarów.

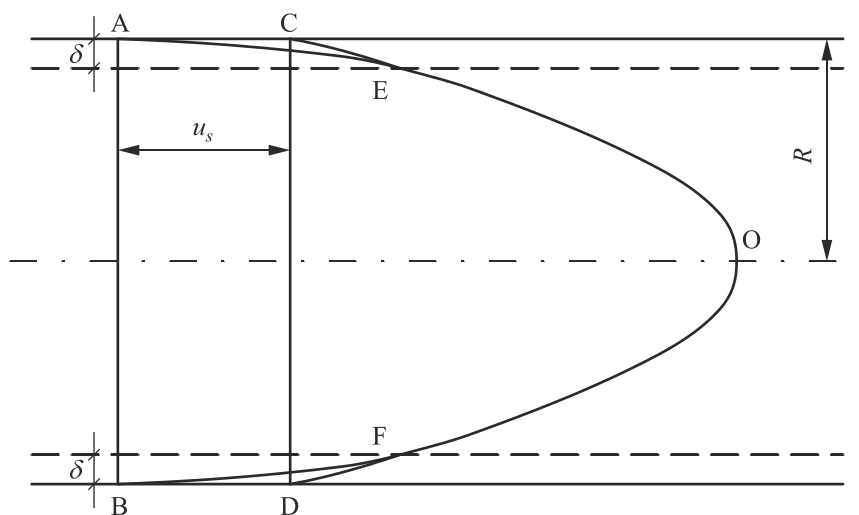
6.3.1. Zjawiska przyścienne

Równanie (6.5), w oparciu o które został wyprowadzony wzór na szybkość ścinania przy ścianie kapilary, opisuje wyłącznie takie płyny, w których szybkość ścinania zależy tylko od wartości naprężenia stycznego. W pewnych przypadkach nawet dla płynu nieobdarzonego pamięcią warunek ten może nie być spełniony w pobliżu ścianki przewodu. Ścianka wprowadza w kontaktującą się z nią cieczy uprzywilejowany kierunek, przez co układ izotropowy w rdzeniu płynu może być anizotropowy przy ścianie. Na przykład w roztworze polimeru orientacja liniowych cząstek w dostatecznie małej odległości od ścianki nie może być dowolna – jest ograniczona obecnością ścianki. Może to spowodować zmianę zachowania płynu w warstwie przyściennej podczas przepływu, a w szczególności – spadek jego lepkości. Szczególnie często spotyka się takie zjawisko podczas przepływu zawiesin. W warstwie przyściennej, w odległości dostatecznie małej w porównaniu z wymiarami cząstek stałych, może znajdować się już tylko czysta ciecz. Oczywiście lepkość czystego płynu jest znacznie mniejsza, niż zawiesiny, a więc i szybkość ścinania przy ścianie jest większa, niż wynikałoby to z właściwości zawiesiny. Ze względu na bardzo małą grubość tej warstwy strumień płynu zachowuje się tak, jakby przy powierzchni ścianki następował jego poślizg. W rzeczywistości jest to tylko bardzo duży gradient prędkości przy ścianie, a zjawisko to nosi nazwę efektywnego poślizgu.

Znacznie rzadziej spotyka się zjawisko odwrotne; oddziaływanie ścianek i cząstek zawiesiny lub roztworu może czasem prowadzić do zwiększenia stężenia przy ścianie, co powoduje wzrost lepkości w tym obszarze i zmniejszenie gradientu prędkości.

Zjawiska przyścienne zmieniają właściwości płynu przy ścianie, czyli w miejscu, w którym jest obliczana szybkość ścinania. Przez to fałszują wyniki pomiarów

i utrudniają wyznaczenie krzywej płynięcia. Rozważmy wpływ efektywnego poślizgu na średnią liniową prędkość przepływu – rys. 6.5.



Rys. 6.5. Zjawisko efektywnego poślizgu w przewodzie

Gdyby nie efekty przyścienne, profil prędkości, tak jak to przedstawiono na rys. 6.5, miałby kształt zgodny z przebiegiem linii COD, odpowiadający właściwościom płynu. Ze względu na występowanie anomalnej warstwy o obniżonej lepkości przy ścianie, mającej grubość δ , gradient prędkości ma w tym obszarze większe wartości. Profil prędkości przedstawia linia AOB. Odcinek u_s jest więc miarą dodatkowej prędkości przepływu, spowodowanej efektywnym poślizgiem. Nazywana jest ona prędkością efektywnego poślizgu. Zauważalnym wynikiem efektywnego poślizgu jest więc wzrost prędkości przepływu, a przez to przesunięcie obliczonej krzywej płynięcia wyznaczonej z pomiarów, w stosunku do rzeczywistej krzywej w kierunku wyższych wartości szybkości ścinania.

Oczywiście wpływ takiego poślizgu na prędkość przepływu jest tym większy, im mniejsza jest średnica kapilary. W cieńszej kapilarze strefa przyścienna o obniżonej lepkości zajmuje bowiem większą część całego przekroju kapilary i przez to bardziej oddziałuje na średnią prędkość. Krzywa płynięcia uzyskana z pomiarów w cieńszej kapilarze będzie więc leżała niżej, niż uzyskana na podstawie pomiarów w kapilarze o większej średnicy. Chcąc więc sprawdzić, czy efektywny poślizg występuje, należy wykonać pomiary w co najmniej dwóch kapilarach o wyraźnie różniących się średnicach. Ułożenie się punktów na wspólnej krzywej pozwala sądzić, że poślizg nie występuje. Jeśli układają się one na oddzielnych liniach, prawdopodobnie mamy do czynienia ze zjawiskiem poślizgu, choć efekt taki może być też spowodowany tiksotropią. Aby przekonać się, czy tiksotropia mogła mieć wpływ na rozbieżność wyników otrzymanych z różnych kapilar, należałoby wykonać dodatkowe badania za pomocą reometru rotacyjnego.

Wpływ tych zjawisk może jednak zostać wyeliminowany przez odpowiednie prowadzenie pomiarów i obliczenia. Istnieje szereg metod korygowania zjawisk przyściennych. Omówimy tutaj metodę Mooney'a, opartą na założeniu, że prędkość poślizgu u_s nie zależy od średnicy przewodu. Podstawą tej metody jest wykonanie pomiarów za pomocą co najmniej dwóch kapilar o wyraźnie różnych średnicach. Ponieważ płyn wykazuje efektywny poślizg przy ścianie, więc wyniki przedstawione na wykresie w układzie naprężenie styczne – newtonowska szybkość ścinania układają się wzdłuż oddzielnych krzywych dla każdej kapilary.

Objętościowe natężenie przepływu przez każdą kapilarę jest sumą natężenia wynikającego z normalnego przepływu bez poślizgu, ze średnią prędkością liniową v' i natężenia związanego z dodatkowym przepływem całego strumienia z prędkością poślizgu u_s .

Dla pierwszej kapilary

$$\frac{\pi d_1^2}{4} v_1 = \frac{\pi d_1^2}{4} v_1' + \frac{\pi d_1^2}{4} u_{s_1}, \quad (6.28)$$

a po podzieleniu obydwu stron przez $\frac{\pi d_1^2}{4}$

$$\frac{v_1}{d_1} = \frac{v_1'}{d_1} + \frac{u_{s_1}}{d_1}. \quad (6.29)$$

Odpowiednio dla drugiej kapilary

$$\frac{v_2}{d_2} = \frac{v_2'}{d_2} + \frac{u_{s_2}}{d_2}. \quad (6.30)$$

Jeśli oba powyższe równania zapiszemy dla przepływów o równych wartościach naprężenia τ_w , to prędkość poślizgu u_s będzie w obu kapilarach taka sama, bo zgodnie z założeniem zależy ona tylko od naprężenia stycznego przy ścianie, a nie od średnicy. Przypomnijmy, że wielkość $\frac{8v'}{d}$ to newtonowska szybkość ścinania przy ścianie w przypadku braku poślizgu. Oczywiście wobec równości naprężenia stycznego przy ścianie w obu kapilarach, równe są też w nich szybkości ścinania. Mamy więc

$$\frac{v_1'}{d_1} = \frac{v_2'}{d_2}. \quad (6.31)$$

Z równań (6.29) i (6.30) otrzymujemy

$$\frac{v_1'}{d_1} = \frac{v_1}{d_1} - \frac{u_s}{d_1}, \quad (6.32)$$

$$\frac{v_2'}{d_2} = \frac{v_2}{d_2} - \frac{u_s}{d_2}. \quad (6.33)$$

a wobec równości lewych stron zależności (6.32) i (6.33) otrzymujemy po przekształceniach

$$u_s = \frac{\frac{v_1}{d_1} - \frac{v_2}{d_2}}{\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}} = \frac{1}{8} \frac{\frac{8v_1}{d_1} - \frac{8v_2}{d_2}}{\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}} = \frac{1}{8} \frac{\Delta\left(\frac{8v}{d}\right)}{\Delta\left(\frac{1}{d}\right)}. \quad (6.34)$$

Wyprowadzone równanie (6.34) pozwala obliczyć szybkość efektywnego poślizgu przy ścianie dla danego naprężenia w oparciu o wyniki pomiarów wykonanych w dwóch kapilarach. Użycie większej liczby kapilar nie zmienia zasady wyznaczania prędkości poślizgu, lecz zwiększa dokładność obliczeń. W takim przypadku dla danej wartości naprężenia stycznego sporządzamy wykres zależności $\frac{8v}{d}$ od $\frac{1}{d}$ i z nachylenia prostej przechodzącej przez punkty doświadczalne wyznaczamy prędkość poślizgu.

Powtarzając obliczenia dla różnych wartości naprężenia, uzyskuje się zależność szybkości poślizgu u_s od naprężenia τ_w . Pozwala to obliczyć w oparciu o równanie (6.35) wartości $\frac{8v'}{d}$, czyli newtonowskiej szybkości ścinania przy ścianie, jaka wystąpiłaby pod wpływem danego naprężenia, gdyby płyn nie wykazywał efektów przyściennych.

$$\frac{8v'}{d} = \frac{8v}{d} - \frac{8u_s}{d}. \quad (6.35)$$

Obliczenia takie prowadzi się dla obu kapilar, uzyskując wspólny wykres naprężenia stycznego τ_w od skorygowanej w powyższy sposób newtonowskiej szybkości ścinania $\frac{8v'}{d}$, czyli wspólną nominalną krzywą płynięcia. Jest to wykres niezależny od wpływu efektywnego poślizgu przy ścianie, a więc rzeczywista nominalna krzywa płynięcia.

Jak wspomniano, omówiona metoda oparta jest na założeniu, że szybkość poślizgu zależy tylko od naprężenia stycznego przy ścianie, a nie od średnicy kapilary. Nie zawsze założenie takie jest słuszne. W zakresie małych średnic stwierdzono, że szybkość poślizgu może rosnąć ze wzrostem średnicy kapilary. W takich wypadkach przedstawiona metoda da wyniki błędne.

Jeśli więc celem przeprowadzanych pomiarów jest wyznaczenie krzywej płynięcia niezależnej od efektów poślizgu, to należy, w miarę możliwości, stosować kapilary o dość dużej średnicy, aby efekt poślizgu miał jak najmniejszy wpływ na wyniki pomiarów. Jeśli natomiast chcemy wyznaczyć również zależność szybkości poślizgu od naprężenia stycznego przy ścianie, na przykład w celu obliczenia

przepływów w wąskich kanałach, w których zjawisko to będzie w istotny sposób wpływać na przepływ, należy wykonywać pomiary w kapilarach o średnicach bliskich wymiarowi poprzecznemu danego kanału. Wyznaczona z pomiarów zależność szybkości efektywnego poślizgu od naprężenia stycznego przy ścianie będzie wtedy podobna do tej, która określa szybkość poślizgu w rozpatrywanym kanale.

6.3.2. Przepływ burzliwy

Wszystkie dotychczasowe rozważania oparte były na założeniu, że przepływ w kapilarze jest laminarny. Wystąpienie burzliwości spowoduje zarówno wzrost oporów przepływu, jak i deformację profilu prędkości, wskutek czego obliczenie gradientu prędkości przy ścianie nie będzie możliwe. Płyny nienewtonowskie charakteryzują się z reguły wysoką lepkością, co w połączeniu z bardzo małymi średnicami kapilar, stosowanymi w reometrii, powoduje, że przepływ zwykle jest laminarny. Jednak przy bardzo dużych prędkościach przepływu burzliwość może wystąpić. Dla określenia charakteru przepływu w kapilarze posługujemy się uogólnioną definicją liczby Reynoldsa

$$\text{Re}' = \frac{vd\rho}{\eta_r}, \quad (6.36)$$

gdzie η_r to lepkość reprezentatywna płynu nienewtonowskiego w danych warunkach przepływu, zdefiniowana jako lepkość takiego płynu newtonowskiego, który, płynąc w tych samych warunkach, wykazuje takie same opory przepływu. Jest ona bardzo łatwa do wyznaczenia z nieskorygowanej krzywej płynięcia za pomocą zależności

$$\eta_r = \frac{\tau_w}{\frac{8v}{d}}. \quad (6.37)$$

Dla płynu newtonowskiego równanie (6.36) sprowadza się do klasycznej definicji liczby Reynoldsa. Przepływ można uznać za laminarny, gdy $\text{Re}' < 2100$, choć w przypadku płynów nienewtonowskich ta graniczna wartość Re może być nieco inna.

Pojawienie się burzliwości, jak wspomniano powoduje wzrost oporów przepływu płynu przez kapilarę. Zgodnie z równaniem (6.3), obliczone dla takiego przepływu naprężenie styczne przy ścianie ma wówczas wartość wyższą od wartości, jaka by wystąpiła w przypadku przepływu laminarnego. Popelniany przy tym błąd jest tym większy, im większa jest burzliwość, rośnie więc ze wzrostem szybkości przepływu. W efekcie wyznaczona krzywa płynięcia jest bardziej „stroma”, a więc płyn newtonowski może zostać błędnie uznany za zagęszczany ścinaniem.

6.3.3. Wpływ ciśnienia i dyssypacji energii

Jak wspomniano, reometry kapilarne mogą być stosowane do wyznaczania właściwości reologicznych płynów o bardzo wysokiej lepkości. Ich przepływy

przez wąskie kapilary są związane z bardzo wysokim ciśnieniem na wlocie do kapilary. Powoduje to wystąpienie podczas przepływu zjawisk, wskutek których właściwości przepływającego płynu zmieniają się zarówno wzdłuż osi, jak i w kierunku promieniowym. Najłatwiejszy do zaobserwowania jest wzrost temperatury płynu. Wskutek tarcia płyn rozgrzewa się, przy czym intensywność wydzielania ciepła wyrażona w watach na jednostkę objętości jest najwyższa przy ścianie, gdzie występuje największa szybkość ścinania. Równocześnie wskutek spadku ciśnienia wzdłuż przewodu następuje rozszerzenie płynu, wywołując jego ochłodzenie. Efekt cieplny ekspansji płynu może więc być traktowany jako ujemne źródło ciepła o mocy maksymalnej w osi, gdzie wskutek największej szybkości przepływu ciśnienie poruszającego się płynu najszybciej zmienia się w czasie. Założenie o izotermiczności przepływu wprowadzone przy opisie przepływu przez kapilarę nie jest więc nigdy spełnione. Te zmiany temperatury wpływają oczywiście na lepkość płynu, powodując, że maleje ona wzdłuż kapilary w kierunku przepływu. Zmierzona lepkość jest więc uśredniona w zakresie temperatury między wlotem i wylotem cieczy z kapilary.

Oprócz efektów termicznych na lepkość płynu wpływa również podwyższone ciśnienie w kapilarze. Wzrost ciśnienia powoduje wzrost lepkości, a ponieważ ciśnienie zmniejsza się w kierunku przepływu, efekt podwyższonego ciśnienia powoduje spadek lepkości w kierunku przepływu. Zmierzona lepkość płynu jest więc wartością uśrednioną w stosunku do ciśnienia w kapilarze, zmieniającego się od maksimum na wlocie do ciśnienia atmosferycznego na wylocie. Zjawiska te są prawie niezauważalne w większości przepływów cieczy w warunkach przemysłowych, przy różnicach ciśnień rzędu kilku barów, jednak w reometrze kapilarnym, przy ciśnieniu, które w reometrze tłokowym może wynosić na wlocie do kapilary nawet $3 \cdot 10^8$ Pa (3000 bar) wzrost temperatury może osiągnąć nawet sto stopni w pobliżu ścianki przy równoczesnym ochłodzeniu płynu w osi kapilary poniżej temperatury wlotowej. Równocześnie lepkość stopionego polimeru wskutek wysokiego ciśnienia na wlocie do kapilary może wzrosnąć wielokrotnie w stosunku do lepkości pod ciśnieniem atmosferycznym.

Zjawiska powyższe utrudniają wykorzystanie wyników pomiarów reometrycznych do wyznaczania właściwości reologicznych płynu, gdyż:

- płyn w kapilarze ma inne właściwości niż rzeczywiste w danych warunkach,
- szybkość ścinania przy ścianie kapilary jest inna, niż wynika to ze wzoru (6.9) dla przepływu izotermicznego – wskutek nierównomiernej temperatury wzdłuż promienia ulega deformacji profil prędkości,
- obliczone ze wzoru (6.3) naprężenie styczne przedstawia wartość średnią, a rzeczywista jego wartość zmienia się wzdłuż kapilary na skutek nieliniowych zmian ciśnienia w kierunku przepływu (oba efekty – termiczny i ciśnieniowy powodują, że lepkość płynu maleje w kierunku przepływu).

Opracowując wyniki pomiarów przeprowadzonych w reometrze kapilarnym, należy sprawdzić, czy efekty te nie zakłócają pomiarów w stopniu uniemożliwiającym wykorzystanie wyników i w miarę możliwości wyniki te skorygować. Efekty termiczne dyssypacji i ekspansji oraz efekty ciśnieniowe są ze sobą powiązane.

Wszystkie one prowadzą do zmiany lepkości i związanych z tym zmian profilu prędkości i gradientu ciśnienia, co sprawia, że łączne rozwiązanie tych zagadnień jest niezmiernie trudne. Istnieją jednak pewne metody pozwalające określić wpływ poszczególnych efektów i skorygować je, jeśli nie są one zbyt duże.

Najbardziej przybliżone oszacowanie efektów dyssypacji wynika z bilansu energetycznego. Energia wydzielana w postaci ciepła q wskutek tarcia w jednostce czasu jest równa pracy pokonania oporów przepływu płynu w przewodzie Δp płynącego z objętościowym natężeniem Q

$$q = \Delta p Q. \quad (6.38)$$

To wydzielone w płynie ciepło powoduje przyrost temperatury przepływającej cieczy o ΔT

$$\Delta T = \frac{q}{cW} = \frac{q}{cQ\rho} = \frac{\Delta p}{\rho c}, \quad (6.39)$$

gdzie: c – ciepło właściwe płynu,

W – masowe natężenie przepływu płynu.

Wyznaczony z powyższego wzoru przyrost temperatury jest jednak przyrostem średnim. W rzeczywistości ilość ciepła wydzielana na jednostkę masy płynu, a więc i przyrost temperatury jest większy przy ścianie, gdzie szybkość ścinania jest największa. Poza tym część ciepła jest przewodzona przez ściankę do otoczenia, co zmniejsza efekt cieplny dyssypacji oraz przewodzona z obszaru cieplejszego przy ścianie, do chłodniejszego w pobliżu osi. Ten ostatni efekt prowadzi do częściowego wyrównania temperatury w przekroju poprzecznym.

Spadek temperatury spowodowany ekspansją płynu można wyznaczyć z zależności

$$\Delta T = \frac{T \varepsilon_T \Delta p}{\rho c}, \quad (6.40)$$

gdzie ε_T – współczynnik rozszerzalności termicznej.

Ten ostatni efekt, wbrew powszechnie przyjmowanemu założeniu o nieściśliwości cieczy, nie powinien być pomijany. W warunkach obróbki plastycznej stopionych polimerów wartość ε_T dla większości polimerów zawarta jest w granicach 0,1 do 0,3, choć bywa i większa. Oznacza to, że spadek temperatury opisany równaniem (6.40) stanowi 10-30% wzrostu temperatury wywołanego przez dyssypację – równanie (6.39).

Bird [12] i Toor [137] opracowali zagadnienie efektów cieplnych w kapilarze dla szeregu przypadków przepływu płynu potęgowego.

Dla płynu o $\varepsilon_T = 0$ rozpatrzyli oni efekty cieplne dla ścianki izotermicznej i adiabatycznej.

Przypadek izotermicznej ścianki ($T_w = \text{const.}$) dość dobrze oddaje warunki panujące w metalowej kapilarze osadzonej w masywnej stalowej tulei termostatującej.

Temperatura płynu wzrasta wzdłuż kapilary aż do stanu ustalonego, w którym całe wytworzone na skutek dyssypacji ciepło jest odprowadzane do ścianki. Dojście do takiego stanu wymaga odpowiednio długiej kapilary.

Dalszy opis zjawisk wymaga wprowadzenia bezwymiarowego przyrostu temperatury Θ_T i bezwymiarowej odległości od wlotu Z . Wielkości te są zdefiniowane równaniami (6.41) i (6.42).

$$\Theta_T = \frac{2(3n+1)\Delta T L \lambda}{R^2 \Delta p v n}, \quad (6.41)$$

$$Z = \frac{z(n+1)\lambda}{(3n+1)c\rho v R^2}, \quad (6.42)$$

gdzie z – odległość od wlotu do kapilary.

W dostatecznie długiej kapilarze, gdy temperatura jest już ustalona, na skutek przewodzenia ciepła przez płyn maksymalny przyrost temperatury panuje w osi i jest opisany równaniem

$$\Delta T_{os} = \frac{n}{2(3n+1)} \frac{R^2 \Delta p v}{L \lambda}. \quad (6.43)$$

Bezwymiarowy przyrost temperatury Θ_T – równanie (6.41) jest równy ilorazowi rzeczywistego przyrostu temperatury ΔT do przyrostu temperatury w osi opisanego równaniem (6.43) w stanie ustalonym przy izotermicznej ściance.

W dowolnej odległości r od osi przewodu przyrost temperatury w stanie ustalonym spełnia zależność

$$\Delta T = \Delta T_{os} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{3n+1}{n}} \right]. \quad (6.44)$$

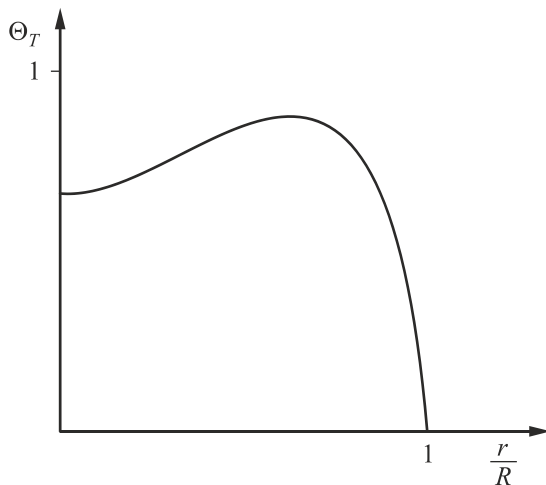
Rozkład temperatury opisany równaniem (6.44) ustala się w 95% na odcinku kapilary mającym długość

$$z_{95} = \frac{3n+1}{2(n+1)} \frac{v R^2 c \rho}{\lambda}. \quad (6.45)$$

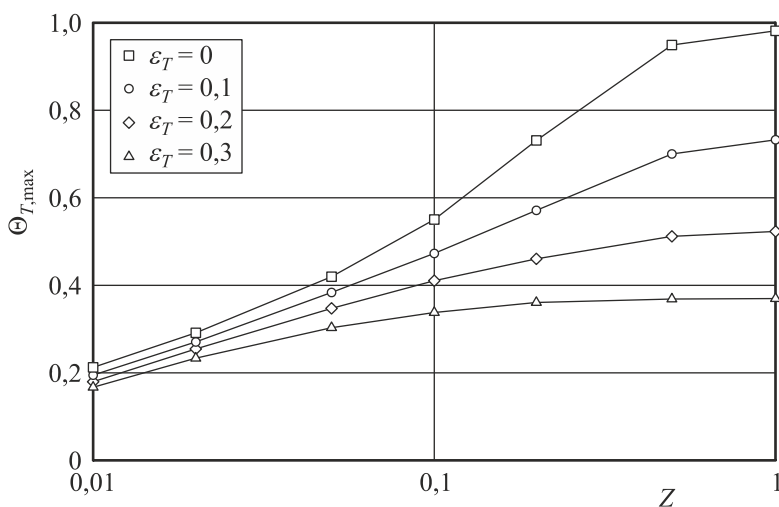
W praktyce raczej trudno będzie uzyskać w kapilarze reometru stan ustalonej temperatury. Wymagałoby to bardzo długiej kapilary i w przypadku cieczy o bardzo wysokiej lepkości, na przykład stopionego polimeru, doprowadziłoby do bardzo wysokiej temperatury, czyli w praktyce do termicznego zniszczenia przepływającego medium.

W przypadku krótkiej kapilary, gdy temperatura zmienia się wzdłuż jej całej długości i nie osiąga wartości ustalonej, opisanej równaniem (6.44), maksymalny przyrost temperatury ponad wartość początkową występuje w pewnej odległości od osi przewodu, tak jak to przedstawiono na wykresie rys. 6.6. Przyrost ten może

być wyznaczony na przykład dla płynu spełniającego równanie potęgowe o wykładniku $n = 0,5$ z wykresu zależności Θ_T od Z – rys. 6.7 dla $\varepsilon_T = 0$. Wyznaczona z wykresu 6.7 maksymalna bezwymiarowa temperatura $\Theta_{T,\max}$ pozwala obliczyć rzeczywisty przyrost temperatury ze wzoru (6.41). W zakresie wartości parametru reologicznego n od 0,2 do 1 wartości $\Theta_{T,\max}$ są prawie takie same, jak wyznaczone z wykresu rys. 6.7 dla $n = 0,5$. Ten wykres może więc być wykorzystany z niewielkim błędem do wyznaczania maksymalnego przyrostu temperatury płynu potęgowego o wykładniku n w granicach od 0,2 do 1.



Rys. 6.6. Bezwymiarowy przyrost temperatury w funkcji odległości od osi kapilary



Rys. 6.7. Wykres zależności maksymalnego bezwymiarowego przyrostu temperatury od bezwymiarowej odległości od wlotu kapilary dla izotermicznej ścianki kapilary w płynie o wykładniku $n = 0,5$

Przypadek adiabatycznej ścianki dobrze oddaje warunki w kapilarze szklanej. Brak ruchu ciepła do nieprzewodzącej ścianki przy równoczesnym maksymalnym jego wydzielaniu przy ściance, gdzie szybkość ścinania jest największa, sprawia, że maksymalna temperatura w płynie panuje przy ściance.

Bezwymiarowy przyrost temperatury przy ściance ponad temperaturę wlotową, zdefiniowany równaniem (6.41), gdzie

$$\Delta T = T - T_{\text{wlot}}, \quad (6.46)$$

można w przypadku płynów newtonowskich opisać równaniem

$$\log \Theta_r = 0,357(\log Z + 4)^{1,357} - 1,75. \quad (6.47)$$

W płynie potęgowym o wykładniku $n = 0,5$ przyrost ten jest o kilka do 10 procent wyższy i wyraża się równaniem

$$\log \Theta_r = 0,345(\log Z + 4)^{1,357} - 1,64. \quad (6.48)$$

Równania te obowiązują w zakresie zmian bezwymiarowej odległości od wlotu Z od 0,001 do 1.

Oczywiście założenie o adiabatyczności procesu, czyli braku ruchu ciepła do otoczenia wyklucza dojście do stanu ustalonej temperatury płynu w kapilarze. Będzie ona ciągle rosłać wzdłuż kapilary, osiągając wartość maksymalną na wylocie.

Dla płynu o $\varepsilon_T > 0$ przyrosty temperatury są mniejsze, gdyż płyn, przepływając przez kapilarę w kierunku malejącego ciśnienia rozszerza się i wskutek tego jego temperatura maleje. Ten spadek temperatury nakłada się na wzrost temperatury wywołany tarciem w płynie.

W przypadku izotermicznej ścianki, jeśli kapilara jest dostatecznie długa, aby ustalił się stan równowagi termicznej – równanie (6.45), maksymalna temperatura wystąpi w odległości od osi r_{max} , spełniającej warunek

$$\frac{r_{\text{max}}}{R} = \left[\left(\frac{3n+1}{n+2n\varepsilon_T+1} \right) \varepsilon_T \right]. \quad (6.49)$$

W tym miejscu temperatura płynu jest wyższa od temperatury ścianki o wartość

$$\begin{aligned} \Delta T = T - T_w = & \frac{R^2 \Delta p v}{L \lambda} \frac{3n+1}{n+1} \times \\ & \times \left[\frac{n(n+2n\varepsilon_T+1)}{2(3n+1)^2} \left(1 - \left(\frac{r_{\text{max}}}{R} \right)^{\frac{3n+1}{n}} \right) - \frac{\varepsilon_T}{4} \left(1 - \frac{r_{\text{max}}}{R} \right) \right]. \end{aligned} \quad (6.50)$$

Jeśli kapilara jest za krótka, by temperatura osiągnęła stan ustalony określony równaniem (6.45), to przyrost temperatury jest mniejszy, niż wynika to z równania

(6.50). Dla $n = 0,5$ maksymalny wzrost temperatury w postaci bezwymiarowej może być wyznaczony z wykresu rys. 6.7. Określony w powyższy sposób wzrost temperatury płynu w kapilarze może stanowić wskazówkę, czy wyniki pomiarów można przyjąć za poprawne.

Na podstawie powyższych wyników Wichterle [140] podał kryterium oceny wpływu dyssypacji energii w płynie niewykazującym rozszerzalności termicznej ($\varepsilon_T = 0$) na wyznaczone z pomiarów w reometrze kapilarnym stałe modelu potęgowego Ostwalda-de Waele'a. Zdefiniował on kryterium Π

$$\Pi = \frac{A_T n \Delta p Q}{4\pi(3n+1)L\lambda T_v}, \quad (6.51)$$

gdzie T_v – charakterystyczna temperatura płynu, zdefiniowana równaniem

$$T_v = \left(\frac{T_o}{\partial \ln Q / \partial \ln T_o} \right)_{\Delta p = \text{const}}, \quad (6.52)$$

gdzie T_o – temperatura płynu na wlocie do kapilary.

Wyznaczenie współczynnika A_T w równaniu (6.51) wymaga uprzedniego obliczenia bezwymiarowej długości kapilary Z , która tutaj została zdefiniowana nieco inaczej, niż przez Toora [137] – równanie (6.42), a mianowicie

$$Z = \frac{L\lambda}{\rho c v R^2}. \quad (6.53)$$

Gdy $Z < 0,1$ (dla kapilar krótkich) wielkość A_T liczy się, korzystając ze wzoru

$$A_T = 9,6 \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^2 Z, \quad (6.54)$$

a gdy $Z > 0,1$, przyjmuje się, że wielkość A_T jest równa jedności.

Gdy kryterium $\Pi < 0,01$, współczynnik k modelu potęgowego wyznaczony jest z błędem poniżej 1%, natomiast wykładnik n jest wyznaczony prawidłowo. Dla $\Pi = 0,1$ błąd wartości k jest około 10%, wartość n można jeszcze przyjąć za poprawną. Dla $\Pi > 0,1$ należy uznać pomiary za obarczone zbyt dużym błędem, aby nadawały się do wykorzystania.

Kamal i Nyun [49] zaproponowali metodę równoczesnego korygowania wpływu efektów dyssypacyjnych i ciśnieniowych. Aby wyznaczyć jeden punkt na krzywej płynięcia należy wykonać dwie serie pomiarów. W pierwszej serii zmienia się długość kapilary przy stałej prędkości przepływu v i temperaturze na wlocie T_o . Na podstawie tych wyników można określić, jak zmienia się spadek ciśnienia w kapilarze ze wzrostem jej długości przy niezmiennych warunkach przepływu. Obrazująca tę wielkość pochodna $\left(\frac{\partial \Delta p}{\partial L} \right)_{v, R, T_o}$ w równaniu (6.55) reprezen-

tuje wpływ ciśnienia, wzrastającego w miarę wydłużania kapilary, na naprężenia styczne przy ścianie. W drugiej serii, wykonywanej z użyciem jednej kapilary, zmienia się temperaturę płynu na wlocie do kapilary T_o przy stałej prędkości przepływu. Na podstawie tych wyników można określić, jak zmienia się spadek ciśnienia w kapilarze ze wzrostem temperatury przy niezmiennych innych warunkach przepływu. Ten wpływ temperatury obrazuje pochodna $\left(\frac{\partial \Delta p}{\partial T_o}\right)_{v,R,L}$ znajdująca się w mianowniku wzoru (6.55). Skorygowane naprężenie liczy się jako

$$\tau_w = \frac{\frac{R}{2} \left(\frac{\partial \Delta p}{\partial L}\right)_{v,R,T_o}}{1 + \frac{1}{\rho c_v} \left(\frac{\partial \Delta p}{\partial T_o}\right)_{v,R,L}}, \quad (6.55)$$

przyjmując wartości obu pochodnych dla tej samej wartości Δp . Otrzymany ze wzoru (6.55) wynik jest wartością naprężenia w warunkach temperatury i nadciśnienia panujących na wlocie do kapilary.

Jeżeli ograniczymy się tylko do drugiej serii pomiarów, czyli przyjmiemy, że

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial L} = \frac{\Delta p}{L}, \quad (6.56)$$

to uzyskane wyniki pozwolą na skorygowanie wyłącznie efektów termicznych. W liczniku równania (6.55) jest wtedy wyrażenie

$$\frac{R \Delta p}{2L}, \quad (6.57)$$

równe naprężeniu stycznemu na ścianie w warunkach izotermicznych, zaś mianownik tego samego równania koryguje wpływ temperatury na wyniki.

Zauważmy, że charakterystyka reologiczna płynu uzyskana za pomocą reometru kapilarnego jest wyznaczona zawsze w warunkach podwyższonego ciśnienia.

Duvdevani i Klein [30] zaproponowali metodę wyznaczania naprężenia stycznego pod ciśnieniem atmosferycznym. Całkowity spadek ciśnienia przy określonej szybkości przepływu wyraża się jako sumę

$$\Delta p = A_1 + A_2 \frac{L}{d} + A_3 \left(\frac{L}{d}\right)^2 : \quad (6.58)$$

- niezależnego od długości kapilary spadku ciśnienia spowodowanego efektami wlotowymi – pierwszy człon równania (6.58),
- proporcjonalnego do długości kapilary spadku spowodowanego izobarycznym, uformowanym przepływem płynu – drugi człon równania (6.58),

- proporcjonalnego do kwadratu długości spadku ciśnienia związanego ze wzrostem lepkości na skutek podwyższenia ciśnienia – trzeci człon równania (6.58).

Opisując wyniki pomiarów spadków ciśnienia uzyskane dla kapilar o różnej długości funkcją (6.58), wyznaczamy metodą najmniejszych kwadratów wartości współczynników A_1 , A_2 i A_3 . Biorąc pod uwagę równanie (6.3), można przyjąć, że wartość

$$A_2 = 4\tau_w. \quad (6.59)$$

Ta wartość τ_w , zgodnie z interpretacją równania (6.58), jest równa naprężeniu w płynie o lepkości, jaką miałby pod ciśnieniem atmosferycznym.

6.3.4. Obliczanie spadku ciśnienia wywołanego oporami uformowanego przepływu płynu przez kapilarę

Dokonując pomiaru nadciśnienia w zbiorniku z badanym płynem, określamy całkowitą różnicę ciśnień między panującym w zbiorniku a otoczeniem. Wielkość ta nie jest jednak równa spadkowi ciśnienia wywołanemu uformowanym przepływem przez kapilarę i nie może być bezpośrednio podstawiana do wzoru (6.3) na naprężenie styczne. W obliczeniach należy uwzględnić ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy w zbiorniku i kapilarze oraz spadek ciśnienia związany z efektami związanymi z nadaniem płynowi energii kinetycznej i z pokonaniem oporów lokalnych wlotu i wylotu z kapilary.

Ciśnienie hydrostatyczne „pomaga” wypływającemu płynowi w jego przepływie przez kapilarę. Do panującego w zbiorniku nadciśnienia należy więc dodać ciśnienie hydrostatyczne. Pozostałe wymienione wyżej efekty „przeszkadzają” płynowi w przepływie. Od panującego w zbiorniku nadciśnienia należy więc odjąć spadki ciśnienia wywołane tymi efektami. Rozpatrzmy je kolejno. Najpierw przedstawimy najprostszą metodę korygowania tych efektów, niewymagającą wykonywania dodatkowych pomiarów.

Przed wlotem do kapilary i w jej obszarze wlotowym następuje pewien spadek ciśnienia związany z nadaniem płynowi energii kinetycznej. Dla przepływu laminarnego jest on równy

$$\Delta p_1 = \frac{\rho v^2}{2\alpha_c}. \quad (6.60)$$

Współczynnik α_c uwzględnia rozkład prędkości w kapilarze i dlatego jego wartość zależy od właściwości reologicznych płynu. Dla płynu newtonowskiego jest równy 0,5. W przypadku płynów nienewtonowskich jego wartość zależy od charakterystyki reologicznej płynu, którą dopiero na drodze wykonywanych pomiarów mamy określić. Jeśli płyn jest opisany za pomocą modelu potęgowego, to wartość α_c można wyznaczyć z następującego wzoru, oszacowując uprzednio

wartość parametru reologicznego n na podstawie obliczeń przeprowadzonych bez uwzględnienia poprawki na energię kinetyczną

$$\alpha_c = \frac{(4n+2)(5n+3)}{6(3n+1)^2}. \quad (6.61)$$

Jest to jednak procedura kłopotliwa. W praktyce przyjmuje się dla płynów nienewtonowskich wartość $\alpha_c = 0,5$. Aby zmniejszyć popełniany przy tym błąd, należy używać w pomiarach możliwie długich kapilar, aby poprawka na energię kinetyczną miała małą wartość w porównaniu z całkowitym spadkiem ciśnienia.

Opory wlotu do kapilary wywołane są formowaniem się profilu prędkości, który w przekroju wlotowym jest w znacznym stopniu spłaszczony. Wiąże się to z większą szybkością ścinania przy ścianie, a zatem większym naprężeniem, czyli wzrostem oporów przepływu. Długość odcinka wlotowego L_e tej części kapilary, gdzie prędkość w osi osiąga 98% prędkości w przepływie ustalonym, w przypadku laminarnego przepływu płynu newtonowskiego wynosi

$$\frac{L_e}{d} = 0,55 + 0,055 \text{Re}. \quad (6.62)$$

Dla płynów rozrzedzanych ścinaniem długość obszaru wlotowego jest nieco mniejsza. Odcinek ten może jednak być znacznie dłuższy, gdy płyn wykazuje właściwości sprężystolepkie.

Spadek ciśnienia spowodowany oporami lokalnymi związanymi z formowaniem przepływu w obszarze wlotowym jest równy

$$\Delta p_2 = \zeta \frac{\rho v^2}{2}. \quad (6.63)$$

Współczynnik oporów lokalnych ζ , podobnie jak współczynnik α_c , zależy od właściwości reologicznych płynu i dla uproszczenia obliczeń przyjmuje się jego wartość taką, jak dla płynu newtonowskiego, dla którego wynosi 0,23.

Suma tych dwóch spadków ciśnienia jest całkowitym spadkiem ciśnienia w obszarze wlotowym

$$\Delta p_{wl} = \Delta p_1 + \Delta p_2 = \left(\frac{1}{\alpha_c} + \zeta \right) \frac{\rho v^2}{2} \approx 1,12 \rho v^2. \quad (6.64)$$

Spadek ciśnienia spowodowany oporami uformowanego przepływu w kapilarze liczymy więc jako

$$\Delta p = \Delta p^* + \rho gh - 1,12 \rho v^2, \quad (6.65)$$

gdzie: Δp^* – nadciśnienie w zbiorniku,

h – wysokość słupa cieczy w zbiorniku i kapilarze.

Należy zauważyć, że poprawka na ciśnienie hydrostatyczne ma istotne znaczenie tylko przy bardzo małych ciśnieniach w zbiorniku, gdyż przy typowych długościach kapilar i wymiarach zbiornika jej wartość wynosi około 5000 Pa.

Powyższa metoda oparta jest na założeniu, że poprawki na energię kinetyczną i opory wlotu nie zależą od właściwości reologicznych płynu. Jest to uproszczenie, ponieważ opory lokalne formowania przepływu na wlocie do kapilary zależą w znacznym stopniu od właściwości płynu, zwłaszcza, jeśli ma on właściwości sprężystolepkie. Jeśli zależy nam więc na lepszej dokładności wyników, poprawki te powinny być wyznaczone doświadczalnie.

Jedną z metod korygowania efektów wlotowych jest metoda Couette'a [23]. W tej metodzie uwzględniane są również efekty wylotowe oraz wyżej omówiona zmiana energii kinetycznej. Wyznaczenie jednego punktu na krzywej płynięcia polega na wykonaniu pomiarów przy takiej samej prędkości przepływu w co najmniej dwóch kapilarach o tej samej średnicy, ale różnych długościach.

Całkowity spadek ciśnienia Δp^* w każdej z kapilar jest równy sumie spadku ciśnienia Δp wywołanego przez uformowany przepływ przez kapilarę i spadku ciśnienia $\Delta p'$ związanego z oporami lokalnymi wlotu i wylotu oraz nadaniem płynowi energii kinetycznej:

$$\Delta p_1^* = \Delta p_1 + \Delta p', \quad (6.66)$$

$$\Delta p_2^* = \Delta p_2 + \Delta p'. \quad (6.67)$$

Ponieważ obie kapilary mają taką samą średnicę i przepływa przez nie ten sam płyn z taką samą prędkością, to spadki ciśnienia spowodowane efektami wlotowymi i wylotowymi są w obu kapilarach takie same, jeśli tylko ich długość jest większa od sumy odcinków wlotowego i wylotowego. Jeśli bowiem długość kapilary nie obejmuje całego obszaru wlotowo-wylotowego, to $\Delta p'$ w kapilarze krótkiej będzie mniejsze, niż w długiej. Odejmując stronami równania (6.67) i (6.66), otrzymujemy

$$\Delta p_2^* - \Delta p_1^* = \Delta p_2 - \Delta p_1. \quad (6.68)$$

Prawa strona tego równania jest poszukiwanym spadkiem ciśnienia na odcinku kapilary o długości $L_2 - L_1$ wolnym od efektów końcowych. Stąd skorygowany spadek ciśnienia na jednostkę długości wynosi

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{\Delta p_2^* - \Delta p_1^*}{L_2 - L_1}. \quad (6.69)$$

Wielkość tę podstawiamy do wzoru (6.3) w celu obliczenia naprężenia stycznego przy ścianie.

W celu sprawdzenia, czy długości kapilar są wystarczające, aby objąć cały obszar wlotowo-wylotowy, należy wykonać pomiary z użyciem trzech kapilar. Warunek powyższy jest spełniony, jeśli obliczony według wzoru (6.70), spadek ciśnienia na jednostkę długości kapilary jest jednakowy dla każdej z trzech par kapilar

$$\frac{\Delta p_2^* - \Delta p_1^*}{L_2 - L_1} = \frac{\Delta p_3^* - \Delta p_1^*}{L_3 - L_1} = \frac{\Delta p_3^* - \Delta p_2^*}{L_3 - L_2}. \quad (6.70)$$

Spełnienie równości (6.70) świadczy, że różnice ciśnień w licznikach poszczególnych ułamków przedstawiają opory uformowanego przepływu przez kapilarę. Należy podkreślić, że różnice długości między użytymi kapilarami powinny być znaczne, aby nie odejmować wielkości Δp^* bliskich sobie.

Modyfikację powyższej metody zaproponował Bagley [5]. Od strony pomiarowej istotną jej różnicą w stosunku do metody Couette'a jest to, że nie wymaga ona użycia kapilar o równej średnicy i różnej długości, lecz jedynie o różnym stosunku średnicy do długości, stawia więc mniejsze wymagania co do posiadanego zestawu kapilar. Metoda ta odwołuje się do pojęcia długości zastępczej oporu lokalnego, czyli takiej długości przewodu, na której występują takie same opory przepływu, jak na danym oporze lokalnym. Istotą metody jest właśnie doświadczalne wyznaczenie długości takiego odcinka kapilary ΔL , na którym podczas uformowanego przepływu wystąpiłby spadek ciśnienia reprezentujący wszystkie efekty wlotowo-wylotowe, równe sumie oporów lokalnych wlotu i wylotu oraz spadku ciśnienia związanego z nadaniem płynowi energii kinetycznej. Długość tę przedstawimy jako wielokrotność średnicy kapilary

$$\Delta L = N_d d. \quad (6.71)$$

Równoważną długość kapilary L_r , na której podczas uformowanego przepływu nastąpiłby spadek ciśnienia równy zmierzonemu nadciśnieniu Δp^* w zbiorniku, możemy więc wyrazić jako sumę jej rzeczywistej długości L i długości zastępczej ΔL

$$L_r = L + \Delta L = L + N_d d. \quad (6.72)$$

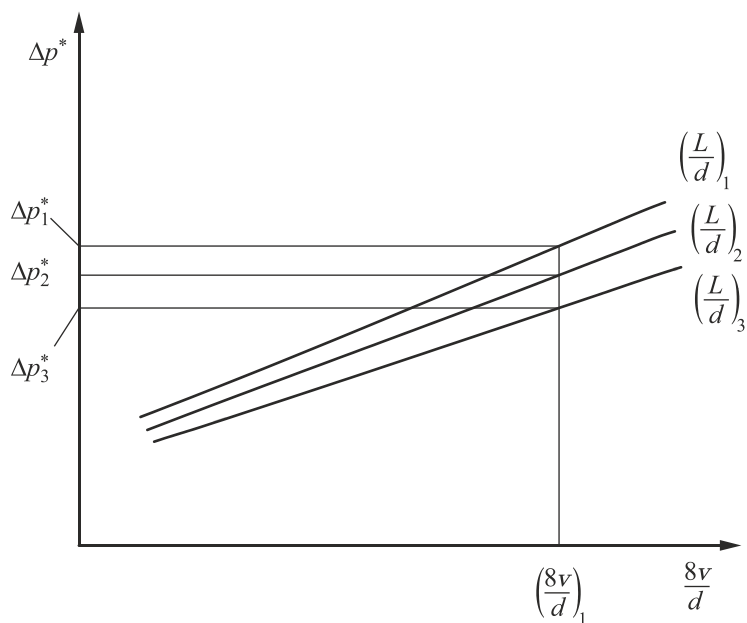
Naprężenie styczne na ściance kapilary można więc policzyć zgodnie z równaniem

$$\tau_w = \frac{\Delta p^* d}{4L_r} = \frac{\Delta p^* d}{4(L + N_d d)} = \frac{\Delta p^*}{4\left(\frac{L}{d} + N_d\right)}, \quad (6.73)$$

a stąd

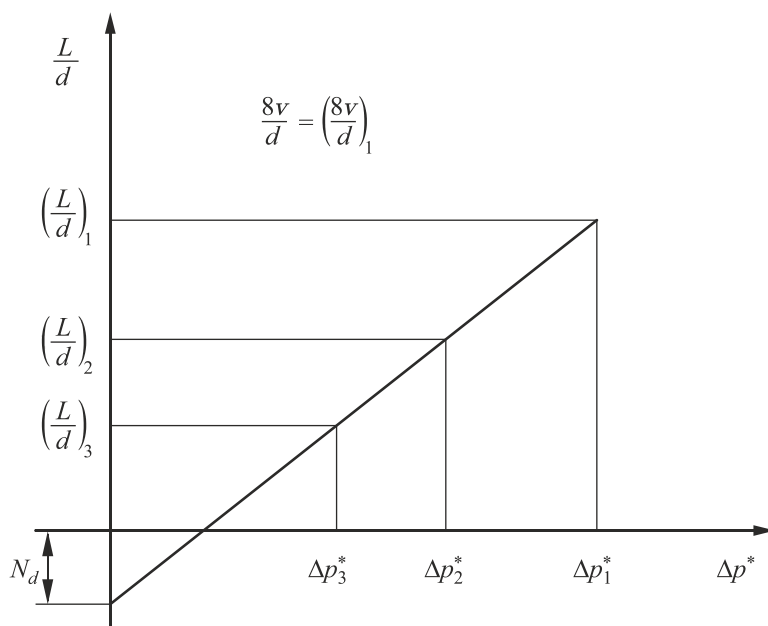
$$\frac{L}{d} = \frac{\Delta p^*}{4\tau_w} - N_d. \quad (6.74)$$

Posługując się ostatnim równaniem, można wyznaczyć wartość N_d z wykresu zależności L/d od Δp^* , sporządzonego dla stałej wartości naprężenia τ_w . Ponieważ naprężenie styczne przy ściance jest dla danego płynu wyłącznie funkcją newtonowskiej szybkości ścinania przy ściance $8v/d$, więc wymagana stałość τ_w będzie zachowana, jeśli wszystkie punkty, na podstawie których wykonamy taki wykres, zostały uzyskane dla tej samej wartości $8v/d$.



Rys. 6.8. Sposób wyznaczania Δp^* metodą Bagleya

Procedura obliczeń jest następująca. Wykonuje się szereg pomiarów za pomocą kilku kapilar o różnym stosunku L/d i sporządza się wykres zmierzonego nadciśnienia w zbiorniku Δp^* od $8v/d$ – rys. 6.8.



Rys. 6.9. Wyznaczanie wartości parametru N_d

Dla określonej wartości $(8v/d)_1$ wyznacza się z tego wykresu nadciśnienie odpowiadające kolejnym kapilarom i sporządza się wykres zależności L/d od Δp^* – rys. 6.9. Zgodnie ze wzorem (6.74) jest to linia prosta, przy czym dla $\Delta p^* = 0$, L/d jest równe $-N_d$.

Parametr N_d został wyznaczony dla określonej wartości $8v/d$. Powtarzając tę procedurę dla szeregu kolejnych wartości $8v/d$, można sporządzić następnie wykres N_d od $8v/d$. Pozwoli on określić wartość N_d dla dowolnej newtonowskiej szybkości ścinania $8v/d$ i na tej podstawie obliczyć dla każdego pomiaru rzeczywiste styczne przy ścianie ze wzoru (6.73).

W przypadku reometrów tłokowych istnieje jeszcze konieczność określenia nadciśnienia pod tłokiem Δp^* . Wielkość ta w reometrze gazowym jest bezpośrednio mierzona za pomocą manometru, a w tłokowym jest zwykle liczona na podstawie mierzonej siły nacisku mechanizmu napędzającego tłok. Siła nacisku tłoka na powierzchnię płynu jest jednak mniejsza o siłę oporu ruchu tłoka w tulei wypełnionej badanym płynem. Ta ostatnia jest siłą tarcia dwu powierzchni stałych – ścianki naczynia i pierścieniowej uszczelki tłoka i jako taka w niewielkim stopniu zależy od szybkości ruchu tłoka. Przy powolnym ruchu tłoka może więc być porównywalna z siłą potrzebną do przetłoczenia płynu przez kapilarę. Tę siłę oporu wyznacza się doświadczalnie, prowadząc pomiary bez zamontowanej kapilary. Uzyskuje się w ten sposób zależność siły oporu ruchu tłoka od prędkości jego ruchu. Siłę tę odejmuje się następnie od siły zmierzonej podczas pomiaru z użyciem kapilary.

Wszystkie te efekty, które trzeba uwzględnić w obliczeniach spadków ciśnienia nie występują w przypadku pomiaru różnicy ciśnień bezpośrednio w kapilarze za pomocą zainstalowanych w niej czujników ciśnienia, jeśli są one umieszczone dostatecznie daleko od wlotu i wylotu tak, aby przepływ między nimi był uformowany. Jak wspomniano, w przypadku typowych kapilar o średnicy około 1 mm użycie takich czujników nie jest możliwe i dlatego montuje się je tylko w rurkach o większych średnicach. Użycie takich czujników wiąże się jednak z ryzykiem powstania w nich dodatkowych naprężeń, jeśli płyn ma właściwości sprężystolepkie. Może to być źródłem błędów w pomiarze różnicy ciśnień.

6.4. Dobór wymiarów kapilary

Omówione wyżej metody korygowania efektów ubocznych i obliczania spadku ciśnienia wywołanego oporami przepływu przez kapilarę są bardzo pracochłonne, a ich dokładność ograniczona ze względu na kumulowanie się błędów poszczególnych pomiarów, służących do wyznaczenia jednego skorygowanego punktu na krzywej płynięcia. W przypadku istotnego, jednoczesnego wpływu wielu efektów ubocznych, mogą one zakłócić pomiar w sposób niemożliwy do skorygowania. Często wykonanie niezbędnych pomiarów, potrzebnych do skorygowania wyników, jest praktycznie niemożliwe w konkretnych warunkach laboratoryjnych, ze względu na przykład na ograniczony zestaw kapilar o różnych wymiarach. W takich wy-

padkach wykonujący pomiary z góry zakłada, że nie będzie prowadził żadnych dodatkowych pomiarów i ograniczy się do pojedynczej serii pomiarów w jednej kapilarze. Do wszystkich dodatkowych efektów, które trzeba uwzględnić w obliczeniach należy wtedy przyjąć zasadę znaną z medycyny: „lepiej zapobiegać, niż leczyć” i prowadzić pomiary tak, aby wszelkie efekty uboczne były możliwie jak najmniejsze. Można to uzyskać, stosując odpowiednie wymiary kapilar. Ich wybór jest zależny od wielu czynników. Przedyskutujemy wpływ tych wymiarów na wielkość poszczególnych efektów, wpływających na wyniki pomiarów reometrycznych.

6.4.1. Długość kapilary

Im większa długość kapilary, tym mniejszy udział efektów wlotowych w całkowitym spadku ciśnienia (wliczając w nie również energię kinetyczną strumienia płynu). Efekty te nie zależą bowiem od długości kapilary. Z tego względu korzystniejsze jest stosowanie dłuższych kapilar. Równocześnie jednak ze wzrostem długości kapilary wzrastają całkowite opory przepływu, co powoduje zmniejszenie maksymalnej szybkości przepływu płynu, jaką można uzyskać w reometrze gazowym przy określonym ciśnieniu gazu. Również w reometrze tłokowym nadmierny wzrost oporów przepływu może spowodować przeciążenie układu napędowego i przekroczenie zakresu pomiaru siły nacisku na tłok, a w efekcie spadek możliwej do uzyskania, maksymalnej, szybkości ścinania.

Takie zwiększenie oporów przepływu powoduje też wzrost efektów cieplnych i ciśnieniowych, szczególnie kłopotliwych do skorygowania. Należy więc wybierać między minimalizacją efektów wlotowych przez stosowanie długich kapilar a minimalizacją efektów cieplnych i ciśnieniowych, możliwą dzięki użyciu kapilar krótszych, pozwalającą podwyższyć maksymalną, możliwą do uzyskania szybkość przepływu. Do płynu o małej lepkości, gdy udział efektów wlotowych jest stosunkowo duży (duża wartość liczby Reynoldsa, a więc duża długość obszaru wlotowego), a opory przepływu małe, wybierzemy kapilarę dłuższą. Pozwoli to zmniejszyć wpływ efektów wlotowych, czyli zmniejszyć błąd popełniany przez przyjęcie do obliczeń nieskorygowanego spadku ciśnienia. Nie spowoduje to jednocześnie nadmiernie dużego spadku ciśnienia prowadzącego do powstania istotnych efektów termicznych i ciśnieniowych.

Przepływ płynów o wyższej lepkości, na przykład stopionych polimerów, charakteryzuje się mniejszą długością obszaru wlotowego i przez to udział efektów wlotowych również jest mniejszy. Wykazują one jednak większe opory przepływu, czyli konieczne jest zastosowanie wyższego ciśnienia na wlocie kapilary. Wiąże się to z wystąpieniem znacznych efektów termicznych i ciśnieniowych. W takim wypadku wybierzemy raczej krótszą kapilarę. Umożliwi to uzyskanie wyższych szybkości ścinania, powodując też zmniejszenie oporów przepływu, czyli zmniejszenie efektów cieplnych i ciśnieniowych, istotnych przy wysokich ciśnieniach. Może to spowodować zmniejszenie sumarycznego błędu pomiaru spowodowanego efektami ubocznymi, mimo wzrostu udziału efektów wlotowych w całkowitych oporach przepływu.

6.4.2. Średnica kapilary

Dobór średnicy kapilary zależy od kilku czynników i nie podlega tak prostym regułom, jak w przypadku doboru długości kapilary. Należy go więc rozważyć w kilku aspektach.

1. Osiągany zakres szybkości ścinania.

Długość obszaru wlotowego, będącego źródłem efektów wlotowych jest tym większa, im większa jest średnica kapilary. Dlatego użycie mniejszej średnicy przy stałej długości kapilary prowadzi zawsze do zmniejszenia udziału efektów wlotowych w całkowitych oporach przepływu i z tego punktu widzenia jest korzystne.

Wpływ średnicy kapilary na maksymalną możliwą do osiągnięcia szybkość ścinania zależy od konstrukcji reometru. W przypadku reometrów gazowych, czyli reometrów o zadanym naprężeniu, gdzie dysponuje się określonym, maksymalnym ciśnieniem, użycie większej średnicy pozwala uzyskać wyższe naprężenia styczne, a więc i wyższą szybkość ścinania. Reometry tłokowe, czyli reometry o zadanej szybkości ścinania, dają określone objętościowe natężenie przepływu, niezależnie od oporów przepływu przez kapilarę. W takim przypadku użycie kapilary o większej średnicy zmniejsza maksymalną dostępną szybkość ścinania $\left(\dot{\gamma} \approx \frac{v}{d} = \frac{Q}{d^3}\right)$, jest więc niekorzystne.

2. Wpływ efektów ubocznych.

Wzrost średnicy kapilary, podobnie jak zmniejszenie jej długości, powoduje zmniejszenie efektów ciśnieniowych, przez proporcjonalne zmniejszenie ciśnienia potrzebnego do uzyskania danej szybkości ścinania. Spadek oporów przepływu zmniejsza również efekty termiczne. Z tego punktu widzenia użycie kapilary o większej średnicy jest korzystne.

Rozważania powyższe dotyczą wpływu średnicy kapilary przy zachowaniu jej stałej długości. Należy jednak zauważyć, że zmniejszając średnicę kapilary dwukrotnie, można jednocześnie zmniejszyć długość ośmiokrotnie, zachowując niezmienny udział efektów wlotowych w całkowitych oporach przepływu. W takiej kapilarze, dwa razy węższej i osiem razy krótszej, uzyskuje się daną szybkość ścinania przy czterokrotnie mniejszych oporach przepływu. Pozwala to uzyskać większą szybkość ścinania przy maksymalnym ciśnieniu możliwym do wytworzenia w reometrze. Czterokrotnie niższe opory przepływu pozwalają też znacznie zmniejszyć efekty termiczne i ciśnieniowe. W takim wypadku zmniejszenie średnicy okazuje się więc korzystne. Jak widać, dobór średnicy zależy również od tego, jakim asortymentem długości kapilar dysponujemy.

3. Pracochłonność pomiarów.

Wybór kapilary o mniejszej średnicy pozwala zmniejszyć zużycie płynu potrzebnego do jednego pomiaru, co wiąże się ze skróceniem czasu wykonywania całego testu. Szybkość ścinania w kapilarze przy $Q = \text{const.}$ jest odwrotnie proporcjonalna do d^3 , a więc w dwa razy węższej kapilarze uzyskuje się tę samą szybkość ścinania przy ośmiokrotnie mniejszej objętości próbki. Pozwala to wykonać większą

liczbę pomiarów przy jednym napełnieniu zbiornika. Jest to o tyle istotne, że czas napełniania, termostatowania i czyszczenia reometru kapilarnego jest dość długi.

4. Możliwość użycia do układów niejednorodnych.

W przypadku układów niejednorodnych średnica kapilary nie może być dowolnie mała, gdyż właściwości płynu w kapilarze muszą być takie same, jak w naczyniu o dużej objętości; średnica kapilary powinna być z tego względu co najmniej kilkadziesiąt razy większa od wymiarów cząstek dyspersji.

5. Efektywny poślizg przy ścianie.

W przypadku występowania efektywnego poślizgu przy ścianie, wpływ tego zjawiska na wyniki pomiarów jest tym mniejszy, im większa jest średnica kapilary. Przy dostatecznie dużej średnicy wpływ ten może stać się tak mały, że nie będzie go trzeba korygować. Z tego punktu widzenia stosowanie większych średnic jest korzystniejsze.

Jak widać, dobór średnicy kapilary zależy od wielu czynników i nie da się podać gotowej, jednoznacznej recepty na każdą sytuację. Należy jednak podkreślić, że umiejętny dobór kapilar pozwala pełniej wykorzystać możliwości reometru kapilarnego i zwiększa dokładność pomiarów.

7. WISKOZYMETRY

W chwili obecnej pojęciem wiskozymetrów określa się grupę przyrządów służących do wyznaczania lepkości płynów newtonowskich. Dla mediów tych można przyjąć, że wielkości, takie jak czas wypływu, czy też opory ruchu elementu pomiarowego są w warunkach przepływu laminarnego wprost proporcjonalne do lepkości płynu. Bardzo często pomiary wiskozymetryczne mają charakter porównawczy. Ustala się wówczas tylko, czy lepkość badanej próbki jest różna od lepkości cieczy wzorcowej.

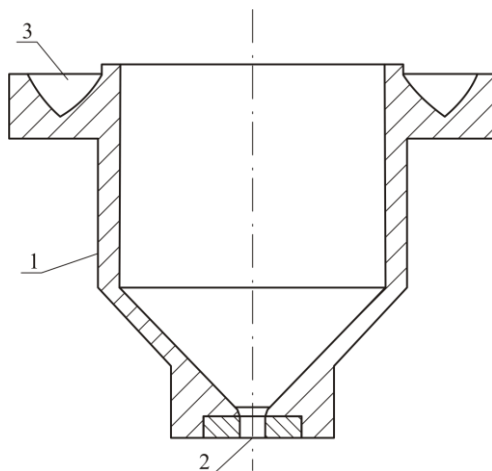
Wiskozymetry można podzielić na trzy podstawowe grupy:

- wiskozymetry wypływowe,
- wiskozymetry przepływowe,
- wiskozymetry z ruchomym elementem pomiarowym.

7.1. Wiskozymetry wypływowe

7.1.1. Wiskozymetr Forda

Wiskozymetr Forda, nazywany powszechnie również kubkiem Forda, jest niewątpliwie urządzeniem o najprostszej konstrukcji stosowanym do wyznaczania lepkości cieczy. Jego budowę przedstawiono na rys. 7.1.



Rys. 7.1. Kubek Forda:

1 – korpus przyrządu, 2 – otwór wypływowy, 3 – kanał przelewowy

Zasada działania tego przyrządu polega na pomiarze czasu grawitacyjnego wypływu cieczy przez kalibrowany otwór znajdujący się w dnie naczynia. Czas

ten jest bardzo często podawany jako miara lepkości badanego płynu na przykład na opakowaniach wyrobów malarskich lub lakierniczych. Średnica otworu wypływowego wyrażona w milimetrach jest wyznacznikiem tak zwanego numeru kubka Forda. Na przykład oznaczenie Kubek Forda Nr 4 mówi, że średnica otworu wynosi 4 mm.

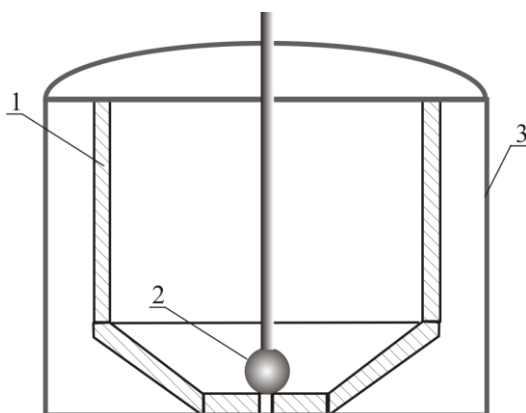
Czas wypływu cieczy z przyrządu jest niewątpliwie zależny bezpośrednio od jej lepkości. Stąd w literaturze przedmiotu można spotkać wzory pozwalające na obliczanie bezwzględnej lepkości płynu na podstawie czasu wypływu. Stosując te równania, należy jednak zachować szczególną ostrożność.

Przy przepływie cieczy przez krótką kapilarę wylotową o oporach przepływu decydują zjawiska związane z formowaniem się profilu prędkości, a nie sama tylko lepkość płynu. W takiej sytuacji wykorzystywanie zależności stosownych w reometrii kapilarnej przedstawionych w rozdziale 6 może być obarczone znacznymi błędami.

Wykonywanie pomiarów za pomocą kubka Forda jest nieskomplikowane, a sam przyrząd tani i prosty w budowie i obsłudze. Biorąc jednak pod uwagę powyższe rozważania, należy przyjąć, że w zasadzie nadaje się on tylko do porównywania lepkości danej cieczy z lepkością wzorca. Taka sytuacja ma przede wszystkim miejsce w czasie kontroli przebiegu procesów produkcyjnych i tam wiskozymetry Forda znajdują największe zastosowanie. Należy jednak pamiętać, że przy tego typu pomiarach, bezwzględna wartość lepkości cieczy wzorcowej nie może istotnie odbiegać od lepkości badanego medium.

7.1.2. Wiskozymetry Englera, Saybolta i Redwooda

Wiskozymetry Englera, Redwooda i Saybolta są udoskonalonymi pod względem technicznym wersjami kubka Forda. Schemat budowy wiskozymetru Englera przedstawiono na rys. 7.2.



Rys. 7.2. Wiskozymetr Englera:
1 – korpus przyrządu, 2 – zawór, 3 – osłona termiczna

Dodany został zawór zamykający wypływ oraz układy termostatujące. Opracowano również nomogramy tak zwane „skale” stosowane do przeliczania czasu wypływu cieczy na umowne jednostki lepkości. Na przykład w przypadku wiskozymetru Englera lepkość płynu określa się w stopniach Englera – °E – porównując czas wypływu przez kalibrowany otwór 200 cm³ badanej substancji, z czasem wypływu tej samej objętości wody, w tej samej temperaturze. Wiskozymetry Saybolta i Redwooda działają na bardzo podobnej zasadzie. Wyniki pomiarów są podawane tutaj w sekundach jako Saybolt Universal Seconds (SSU) lub Redwood Seconds (SRW). Opracowano również normy pozwalające na przeliczanie wyników uzyskanych za pomocą tych przyrządów na wartości lepkości kinematycznej, wyrażane zazwyczaj w centistokesach – cSt. Powiązania pomiędzy tymi wartościami przedstawiono w tabeli 7.1.

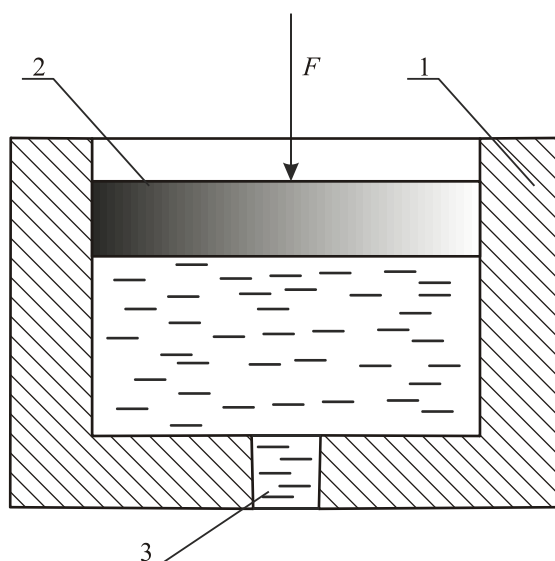
Tabela 7.1
Przeliczanie wskazań wiskozymetrów wypływowych

Lepkość kinematyczna	Stopień Englera	Lepkość Saybolta	Sekundy Redwooda
cSt (mm ² /s)	°E	SSU	SRW
1	1	–	–
2	1,1	32,7	31
3	1,2	36	33,5
4	1,3	39	36
5	1,4	42,5	38,5
7	1,5	49	44
10	1,8	59	52
15	2,3	77,5	68
20	2,9	98	86
25	3,4	119	105
30	4	140	120
35	4,7	164	145
40	5,3	186	165
50	6,6	232	205
60	8	278	245
70	9,2	324	286
80	10,5	370	327
90	12	415	370
100	13	465	410

Ponieważ zasada działania tych wiskozymetrów jest taka sama jak kubka Forda, więc i problemy z określeniem rzeczywistej lepkości płynów będą bardzo podobne.

7.1.3. Wskaźnik płynięcia

Istnieje bardzo wiele płynów, o dużej lepkości, których wypływ pod działaniem sił grawitacji byłby niesłychanie wolny. Skonstruowano więc przyrządy, z których ciecz jest wyciskana przez otwór w dnie naczynia, pod działaniem dodatkowej zewnętrznej siły, tak jak to przedstawiono na schemacie rys. 7.3.



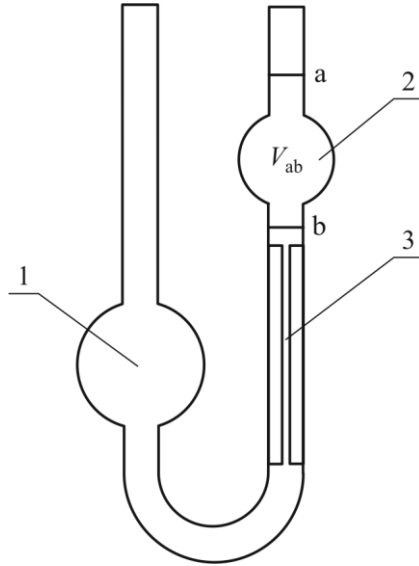
Rys. 7.3. Metoda wyznaczenia wskaźnika płynięcia:
1 – korpus przyrządu, 2 – tłok, 3 – otwór wypływowy

Za pomocą tych przyrządów najczęściej dokonuje się wyznaczenia tak zwanego wskaźnika płynięcia danego medium. Parametr ten w literaturze przedmiotu jest powszechnie nazywany jako Melt Flow Index (MFI) lub Melt Index (MI). Wskaźnik płynięcia jest masą płynu wyciśniętego przez otwór w określonym czasie pod działaniem określonej siły. Masa ta jest oczywiście zależna od lepkości płynu. Należy tutaj zwrócić uwagę, że używanego w tym przypadku terminu „wskaźnik płynięcia” nie należy mylić z parametrem reologicznym n (wskaźnik charakterystyczny płynięcia) w modelu potęgowym opisującym krzywe płynięcia płynów – rozdział 3.1.1.

Metoda wyznaczenia wskaźnika płynięcia jest bardzo popularna w przypadku stopionych tworzyw termoplastycznych i pozwala na określanie ich zachowania się w procesach przetwórstwa. Jednak i tutaj wszelkie próby oszacowania lepkości bezwzględnej mogą być obciążone znacznymi błędami ze względu na krótką kapilarę i nienewtonowskie właściwości badanych mediów.

7.2. Wiskozymetry przepływowe – Ostwalda i Ubbelohde’a

Wiskozymetry przepływowe są to przyrządy, w których następuje przepływ płynu przez przewód kapilarny z jednego naczynia do drugiego. Pierwszym takim przyrządem był wiskozymetr Ostwalda, którego schemat budowy przedstawiono na rys. 7.4.



Rys. 7.4. Wiskozymetr Ostwalda:
1 – zbiornik, 2 – zbiornik pomiarowy, 3 – kapilara

Obecnie bardzo popularny jest wiskozymetr Ubbelohde’a o bardzo zbliżonej konstrukcji i zasadzie działania – patrz rys. 7.5 – oraz inne podobne przyrządy, takie jak na przykład wiskozymetr Fenskego.

Pomiar lepkości płynu za pomocą tego typu wiskozymetrów wykonuje się, mierząc czas opadania menisku cieczy pomiędzy zaznaczonymi na ramieniu przyrządu kreskami a–b.

Można wówczas dla przepływu w wiskozymetrze Ostwalda, na podstawie równania Hagena-Poiseuille’a, zapisać, że objętość płynu V_{ab} , która przepłynie pomiędzy kreskami w czasie t będzie równa objętości płynu, który w tym samym czasie przepłynie przez kapilarę 3 (rys. 7.4)

$$V_{ab} = \frac{\pi R^4 \Delta p_c t}{8\eta h}, \quad (7.1)$$

gdzie: h – długość kapilary,

R – promień kapilary,

Δp_c – spadek ciśnienia na długości h

$$\Delta p_c = h\rho g. \quad (7.2)$$

Ponadto objętość przepływającej przez kapilarę cieczy można wyrazić jako

$$V_{ab} = \pi h R^2. \quad (7.3)$$

Podstawiając zależności (7.2) oraz (7.3) do równania (7.1), uzyskujemy po przekształceniach

$$\eta = \frac{R^2 \rho g t}{8h}. \quad (7.4)$$

Stosowanie zależności (7.4) w praktyce napotyka na liczne trudności. Największe są związane z określeniem promienia kapilary, która nie zawsze ma rzeczywiście kształt cylindryczny. W związku z tym pomiary wykonuje się na drodze porównawczej, mierząc czasy opadania menisku cieczy wzorcowej o znanej lepkości i cieczy badanej pomiędzy znacznikami.

Mamy wówczas dla cieczy wzorcowej po przekształceniu zależności (7.4)

$$t_w = \frac{8\eta_w h}{R^2 \rho_w g}, \quad (7.5)$$

gdzie: t_w – czas wypływu cieczy wzorcowej,

ρ_w – gęstość cieczy wzorcowej,

η_w – lepkość cieczy wzorcowej

oraz dla cieczy badanej

$$t = \frac{8\eta h}{R^2 \rho g}. \quad (7.6)$$

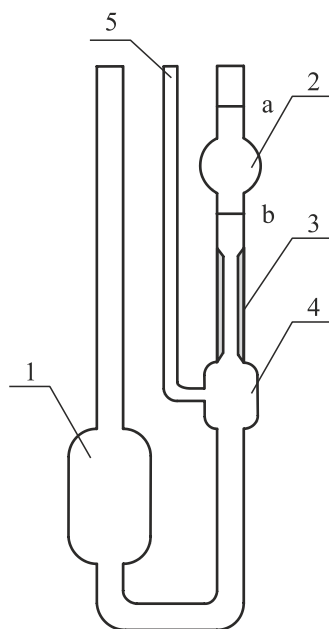
Dzieląc równania (7.6) i (7.5) stronami, uzyskujemy

$$\frac{t}{t_w} = \frac{\eta \rho_w}{\rho \eta_w}, \quad (7.7)$$

a po przekształceniach

$$\eta = \eta_w \frac{\rho t}{\rho_w t_w}. \quad (7.8)$$

Dodatkową wadą wiskozymetru Ostwalda jest to, że czas obniżania się poziomu cieczy pomiędzy znacznikami jest zależny od oporów przepływu w całym przyrządzie. Problem ten został wyeliminowany na drodze rozwiązań technicznych zastosowanych w wiskozymetrze Ubbelohde'a, którego schemat budowy przedstawiono na rys. 7.5. Rozszerzenie znajdujące się poniżej kapilary oraz rurka odpowietrzająca powodują, że mamy w zasadzie do czynienia ze swobodnym wypływem cieczy z górnego zbiorniczka, niezależnym od warunków panujących w pozostałych częściach przyrządu. Lepkość płynu oblicza się w przypadku tego przyrządu, korzystając także ze wzoru (7.8).



Rys. 7.5. Wiskozymetr Ubbelohde'a:
 1 – zbiornik na płyn, 2 – zbiornik pomiarowy, 3 – kapilara,
 4 – zbiornik odpowietrzający, 5 – rurka odpowietrzająca

Wiskozymetry przepływowe są produkowane z kapilarami o różnych średnicach, takich aby czas przepływu, przy małej lepkości cieczy, nie był zbyt krótki, czyli żeby błędy jego pomiaru nie miały istotnego wpływu na wyniki pomiarów.

7.3. Wiskozymetry z ruchomym elementem pomiarowym

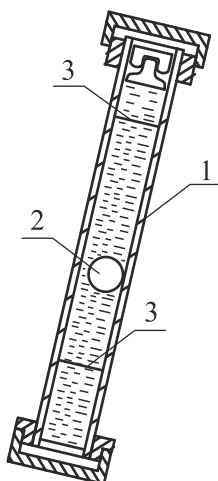
Osobną grupę wiskozymetrów stanowią przyrządy z ruchomym elementem pomiarowym. Urządzenia te można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej z nich należą przyrządy, w których lepkość cieczy określa się na podstawie pomiaru czasu liniowego przemieszczenia się elementu pomiarowego w badanym płynie. Do grupy drugiej zalicza się wiskozymetry, które pozwalają na oszacowanie lepkości cieczy na podstawie oporów, na jakie napotyka obracający się w niej element pomiarowy.

7.3.1. Wiskozymetry z przemieszczającym się liniowo elementem pomiarowym

7.3.1.1. Wiskozymetr Hoefflera

Wiskozymetr Hoefflera należy obecnie do bardzo popularnych przyrządów służących do wyznaczania lepkości płynów newtonowskich – rys. 7.6. Zasada

pomiaru polega na określeniu czasu opadania odpowiednio dobranej kulki w pochylonej rurce szklanej wypełnionej badanym płynem. Przyrządy te są oferowane z zestawami kulek o różnej średnicy, wykonanymi z materiałów o różnej gęstości. Zapewnia to bardzo szeroki zakres lepkości płynów możliwych do zmierzenia za pomocą tego wiskozymetru.



Rys. 7.6. Układ pomiarowy wiskozymetru Hoesplera:
1 – rurka pomiarowa, 2 – kulka, 3 – znaczniki

Wiskozymetr Hoesplera, tak jak wszystkie wymienione wcześniej, nie pozwala na bezpośredni pomiar lepkości płynu. Można ją określić przez porównanie z czasem opadania danej kulki w płynie wzorcowym. Jednak praktyką producentów jest dokonywanie pomiarów porównawczych we własnym zakresie i przedstawianie wzorów pozwalających obliczyć lepkość płynu, znając jego gęstość, gęstość materiału kulki oraz czas opadania.

Wzór pozwalający wyznaczyć lepkość płynu wynika z bilansu sił działających na kulkę. Składowa w kierunku osi rurki ciężaru kulki pomniejszonego o siłę wyporu jest równoważona przez siłę oporu ruchu kulki. Siła oporu w przypadku laminarnego ruchu płynu newtonowskiego jest proporcjonalna do lepkości płynu i szybkości ruchu

$$\frac{\pi d^3}{6} \Delta \rho g \cos \alpha = B \eta \frac{L}{t}, \quad (7.9)$$

gdzie: $\Delta \rho$ – różnica gęstości materiału, z którego została wykonana kulka i gęstości badanej cieczy,

L – długość odcinka rurki, na którym dokonuje się pomiaru czasu opadania,

t – czas opadania kulki,

B – stała proporcjonalności.

Stąd

$$\eta = \frac{\pi d^3 \Delta \rho t g \cos \alpha}{6BL} = K_k \Delta \rho t . \quad (7.10)$$

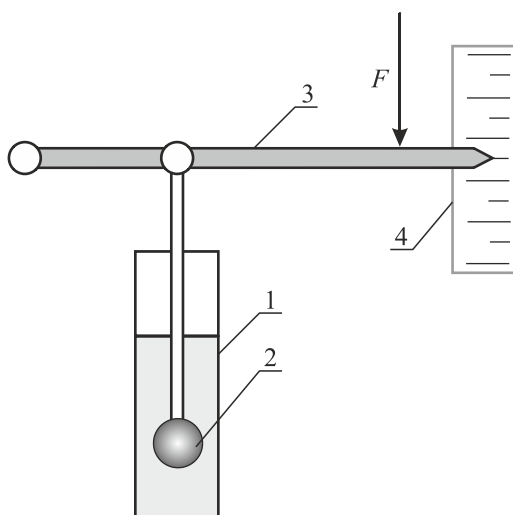
Wartość stałej K_k jest wyznaczana przez producenta na podstawie pomiarów wzorcowych z użyciem cieczy o znanej lepkości.

Zaleca się w przypadku korzystania z wiskozymetru Hoefflera tak dobrać kulkę, aby czas jej opadania nie był krótszy niż 30 sekund. Przy czasie krótszym, efekty bezwładnościowe mogłyby zakłócać wyniki pomiarów.

Rurka pomiarowa w wiskozymetrze tego typu jest pochylona pod pewnym kątem, co powoduje, że kulka w zasadzie stacza się po jej ścianie. Dzięki temu możliwe jest dokonywanie pomiarów lepkości płynów nieprzezroczystych poprzez śledzenie przesuwania się punktu styku kulki ze ścianą rurki. Zapobiega to też przypadkowym ruchom kulki w poprzek rurki.

7.3.1.2. Penetrometry

W przypadku wiskozymetrów wypływowych, bardzo często okazuje się, że siła grawitacji jest zbyt mała, aby wymusić praktycznie zauważalny ruch elementu pomiarowego. Skonstruowano więc liczną grupę przyrządów, nazywanych ogólnie penetrometrami, w których ruch elementu roboczego jest wymuszony dodatkową siłą. Zasada działania tych przyrządów polega na wciskaniu siłą F , o znanej wartości, elementu pomiarowego w kształcie kuli w głąb badanego płynu, tak jak to przedstawiono na rys. 7.7. Mierząc przesunięcie się kulki w określonym czasie t , można na drodze porównań uzyskać dane dotyczące lepkości badanego medium.

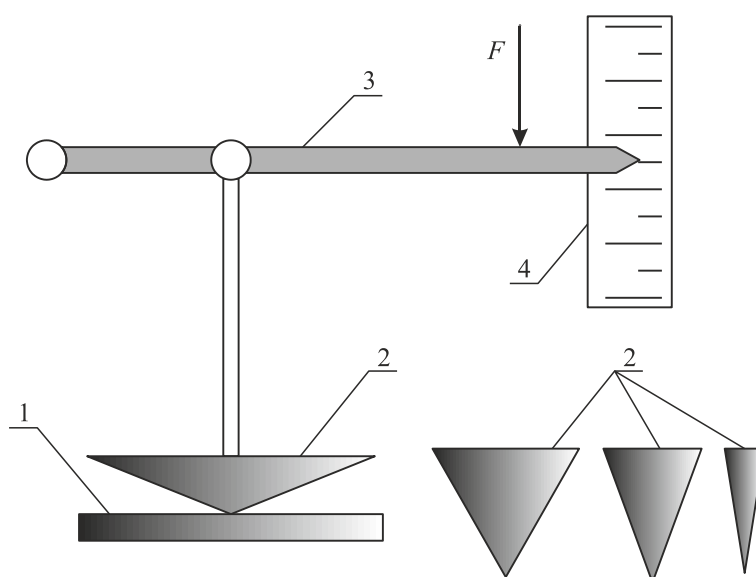


Rys. 7.7. Zasada działania penetrometru kulkowego:
1 – naczynie pomiarowe, 2 – element penetrujący, 3 – ramię, 4 – skala

Przyrząd umożliwia wyznaczenie lepkości płynu newtonowskiego zgodnie z następującym równaniem, w którym K_p jest stałą penetrometru

$$\eta = K_p F t . \quad (7.11)$$

Bardzo często plastyczno-sprężyste właściwości badanego materiału powodują, że używanie elementu pomiarowego w kształcie kuli wymagałoby stosowania bardzo dużych sił wciskających. Zostały więc skonstruowane liczne przyrządy, w których element pomiarowy ma kształt stożka. Kąt rozwarcia takiego stożkowego elementu pomiarowego może, w zależności od rodzaju badanego materiału, wynosić od równego blisko 180 stopniom do kilku stopni. Element penetrujący ma wówczas kształt igły. Schemat budowy takiego przyrządu przedstawiono na rys. 7.8.



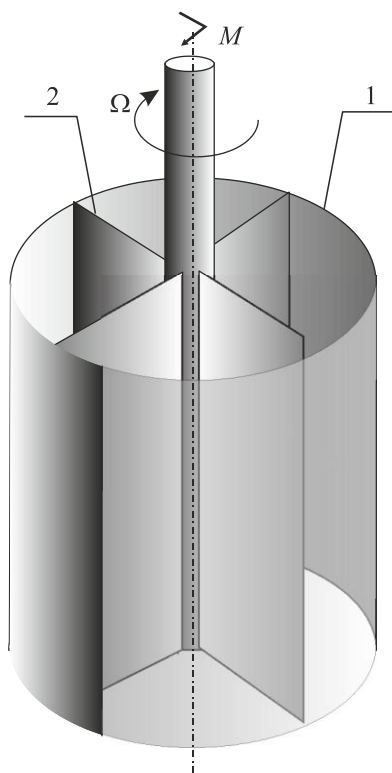
Rys. 7.8. Zasada działania penetrometru ze stożkowymi elementami pomiarowymi o różnym kącie rozwarcia:

1 – badany materiał, 2 – elementy pomiarowe, 3 – dźwignia, 4 – skala

7.3.2. Wiskozymetry z obracającym się elementem pomiarowym

7.3.2.1. Wiskozymetry z wirującym mieszadłem

Jednym z rozwiązań oferowanych również przez producentów reometrów rotacyjnych jest możliwość zastąpienia typowego układu pomiarowego współosiowych cylindrów lub układu stożek płytka mieszadłem obracającym się w cylindrze, tak jak to przedstawiono na schemacie rys. 7.9.



Rys. 7.9. Układ pomiarowy mieszadło łopatkowe-cylinder:
1 – cylinder zewnętrzny, 2 – mieszadło łopatkowe

Wykorzystywane w tych rozwiązaniach mieszadła są zazwyczaj typu łopatkowego lub turbinowego. Pomimo że przepływ w takim układzie nie ma charakteru wiskozymetrycznego w sensie opisanym w rozdziale 4, to jednak zalety takiej geometrii sprawiają, że jest ona często wykorzystywana w praktyce. Ma to miejsce w sytuacjach, gdy badane medium jest układem wielofazowym, na przykład zawiesziną czy też emulsją. W takich przypadkach konieczne jest często mieszanie badanej próbki w czasie pomiarów w celu utrzymania homogeniczności jej struktury. Układy z mieszadłem łopatkowym są również wykorzystywane do wyznaczania granicy płynięcia płynów. Taka konstrukcja układu pomiarowego ma tę zaletę, że umieszczenie go w badanym płynie w minimalnym tylko stopniu narusza jego strukturę.

Pomiary lepkości cieczy za pomocą układów pomiarowych z mieszadłem, podobnie jak inne pomiary wiskozymetryczne, mają charakter porównawczy wymagający wstępnej kalibracji układu pomiarowego. Wykorzystuje się tutaj podstawowe zależności związane z poborem mocy w procesach mieszania. W warunkach laminarnego przepływu cieczy w mieszalniku tak zwaną liczbę mocy mieszania można wyznaczyć z następującej zależności

$$Lm = \frac{C}{Re}, \quad (7.12)$$

gdzie C – stała zależna od rodzaju mieszadła.

Kryterium Lm – liczba mocy mieszania – definiowane jest w następujący sposób

$$Lm = \frac{P_m}{N^3 d_R^5 \rho}, \quad (7.13)$$

natomiast liczba Reynoldsa Re w procesach mieszania definiowana jest następująco

$$Re = \frac{Nd_R^2 \rho}{\eta}. \quad (7.14)$$

We wzorach (7.13) i (7.14) N jest częstością obrotową mieszadła, d_R jego średnicą, a P_m mocą mieszania, którą można obliczyć za pomocą wzoru

$$P_m = 2\pi MN. \quad (7.15)$$

Podstawiając zależności (7.13) i (7.14) z uwzględnieniem równania (7.15) do (7.12), po przekształceniach i uproszczeniach otrzymujemy

$$M = \frac{C}{2\pi} \eta N d_R^3, \quad (7.16)$$

a stąd wzór na obliczenie lepkości badanego płynu

$$\eta = \frac{2\pi M}{C N d_R^3}. \quad (7.17)$$

Wyznaczanie lepkości badanego płynu za pomocą wzoru (7.17) wymaga rejestracji wartości momentu skręcającego M obciążającego wał mieszadła w funkcji jego obrotów N . Jeżeli badany płyn jest płynem newtonowskim, to punkty pomiarowe $M = f(N)$ w liniowym układzie współrzędnych będą się układały wzdłuż linii prostej. Jeżeli jest to płyn nienewtonowski, to zależność ta będzie miała przebieg krzywoliniowy.

Korzystanie z zależności (7.17) jest oczywiście możliwe pod warunkiem znajomości wartości stałej C . Wielkość tę można wyznaczyć w czasie pomiarów kalibracyjnych, mieszając w danym układzie pomiarowym płyn o znanej lepkości. Wybiera się do tego celu płyn newtonowski, którego lepkość wyznaczono niezależnie za pomocą metod reometrycznych.

Korzystając z opisanej metody, w celu zapewnienia wiarygodności uzyskiwanych wyników należy wziąć pod uwagę następujące zalecenia:

- lepkość płynu wzorcowego jak i płynu badanego powinny być tego samego rzędu,

- pomiary kalibracyjne, jak i pomiary właściwe należy przeprowadzać w warunkach ruchu laminarnego; zgodnie z teorią mieszania przepływ taki zachodzi, jeżeli wartość liczby Reynoldsa jest mniejsza niż dziesięć.

Literatura przedmiotu, na przykład praca Kembłowskiego i Kristiansena [56], zawiera następujące wzory pozwalające na obliczanie średnich wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma}_{sr}$ i naprężenia stycznego τ_{sr} w układzie pomiarowym z obracającym się mieszadłem, co umożliwia wyznaczenie krzywej płynięcia badanego płynu, poprzez zmiany prędkości obrotowej mieszadła.

$$\dot{\gamma}_{sr} = K_K N, \quad (7.18)$$

$$\tau_{sr} = \frac{2\pi M K_K}{C d_R^3}. \quad (7.19)$$

Parametr K_K w tych równaniach jest stałą zależną od geometrii układu i warunków przepływu. Musi być ona także wyznaczona wstępnie w ramach pomiarów kalibracyjnych. Jako medium wzorcowego należy użyć tutaj płynu nienewtonowskiego, na przykład płynu potęgowego o parametrach reologicznych n i k wyznaczonych w wyniku niezależnych pomiarów reometrycznych. Można wówczas zgodnie ze wzorem (3.2) zapisać

$$\tau_{sr} = k \dot{\gamma}_{sr}^n. \quad (7.20)$$

Uwzględniając w równaniu (7.20) zależności (7.18) i (7.19), uzyskujemy

$$\frac{2\pi M K_K}{C d_R^3} = k (K_K N)^n. \quad (7.21)$$

Zależność (7.21) można po przekształceniach zapisać w postaci

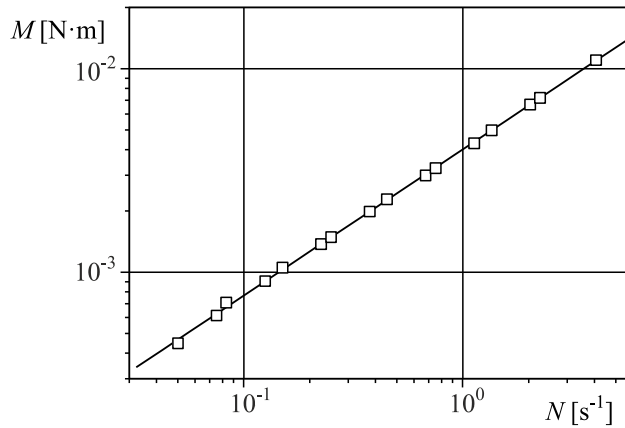
$$M = \Psi_m N^n, \quad (7.22)$$

gdzie

$$\Psi_m = \frac{C d_R^3 k K_K^{n-1}}{2\pi}. \quad (7.23)$$

Jeżeli płyn używany do kalibracji jest płynem potęgowym, to punkty doświadczalne na wykresie zależności $M = f(N)$ będą się układały w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych, wzdłuż linii prostej – rys. 7.10. Można wówczas wyznaczyć wartość parametru Ψ_m , a wartość stałej K_K obliczyć, przekształcając równanie (7.23) do postaci

$$K_K = \left(\frac{2\pi \Psi_m}{C d_R^3 k} \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (7.24)$$



Rys. 7.10. Wykres zależności $M = f(N)$ dla płynu potężowego

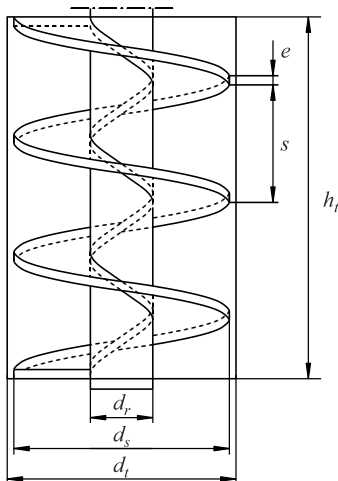
Oczywiście wykonanie obliczeń wynikających z zależności (7.24) oraz ze wzorów (7.18) i (7.19) wymaga również znajomości wartości stałej C , która powinna być wyznaczona w ramach osobnych pomiarów kalibracyjnych z wykorzystaniem płynu newtonowskiego, tak jak to napisano w omówieniu zależności (7.17).

7.3.2.2. Wiskozymetry z układem pomiarowym ślimak-dyfuzor

Jak zostało to opisane w punkcie 7.3.2.1, w przypadku niektórych wiskozymetrów rotacyjnych istnieje możliwość, na drodze rozważań modelowych, wyznaczenia

średnich wartości szybkości ścinania i naprężenia stycznego, pomimo że w przestrzeni działania elementów pomiarowych nie zachodzi przepływ wiskozymetryczny. Jeżeli ponadto te średnie wartości szybkości ścinania i naprężenia stycznego mogą być określone wyłącznie na podstawie geometrii układu pomiarowego oraz parametrów przepływu płynu, to taki przyrząd spełnia warunki stawiane reometrom.

Przykładem takiego przyrządu może być także wiskozymetr rotacyjny z układem pomiarowym mieszadło ślimakowe-dyfuzor, którego schemat budowy przedstawiono na rys. 7.11.



Rys. 7.11. Geometria układu ślimak-dyfuzor

Układ pomiarowy o takiej geometrii okazał się szczególnie przydatny do pomiarów właściwości reologicznych zawiesin biologicznych, w których rozmiary cząstek są rzędu kilku milimetrów i blokują się w przestrzeniach pomiarowych klasycznych reometrów. Ponadto w porównaniu z typowymi mieszadłami łopatkowymi zakres ruchu laminarnego dla układu ślimakowego jest szerszy, co umożliwia prowadzenie pomiarów przy wyższych wartościach liczby Reynoldsa, a tym samym w szerszym zakresie wartości szybkości ścinania.

Wymiary układu niezbędne w dalszych obliczeniach zestawiono w tabeli 7.2.

Tabela 7.2

Wymiary geometryczne układu ślimak-dyfuzor

Wysokość dyfuzora	h_t
Wysokość ślimaka	h
Srednica dyfuzora	d_t
Srednica ślimaka	d_s
Srednica rdzenia ślimaka	d_r
Skok ślimaka	s
Szerokość grzbietu uzwojenia ślimaka	e
Krotność uzwojenia ślimaka	i

Korzystanie z tego układu pomiarowego wymaga, tak jak w przypadku każdego reometru rotacyjnego, uzyskania zależności pomiędzy momentem M skręcającym wał mieszadła a jego częstością obrotową N . Dysponując tymi danymi, należy także, na podstawie geometrii układu, obliczyć wielkości pomocnicze zgodnie z metodyką opracowaną przez Kembłowskiego, Sęka i Budzyńskiego [59]:

a – Bezwymiarowa powierzchnia ślimaka

$$A_D = \frac{hs}{3\pi d_s^2} \left[\frac{\pi \sqrt{\left(\frac{s}{d_s}\right)^2 + \pi^2}}{\left(\frac{s}{d_s}\right)^2} + \ln \left(\frac{\pi}{\frac{s}{d_s}} + \frac{\sqrt{\left(\frac{s}{d_s}\right)^2 + \pi^2}}{\frac{s}{d_s}} \right) \right] \left[1 - \left(\frac{d_r}{d_s}\right)^2 \right] + \left(\frac{\pi d_r h - \frac{l}{s} i e \sqrt{s^2 + (\pi d_r)^2}}{d_s^2} \right). \quad (7.25)$$

b – Powierzchnia kanału ślimaka

$$A_1 = A_D d_s^2. \quad (7.26)$$

c – Średnica zastępcza elementu ślimakowego

$$d_e = d_t - \frac{d_s - d_r}{\frac{d_t - d_r}{\ln \frac{d_s}{d_t} - 1}}. \quad (7.27)$$

d – Powierzchnia grzbietów uzwojenia ślimaka

$$A_2 = ie \frac{h}{s} \sqrt{s^2 + (\pi d_s)^2}. \quad (7.28)$$

e – Stałe K_1 i K_2 :

$$K_1 = \frac{4\pi C_{r1}}{1 - \frac{1}{S_1^2}}, \quad (7.29)$$

gdzie

$$S_1 = \frac{d_t}{d_e}, \quad (7.30)$$

$$K_2 = \frac{4\pi C_{r2}}{1 - \frac{1}{S_2^2}}, \quad (7.31)$$

gdzie

$$S_2 = \frac{d_t}{d_s}. \quad (7.32)$$

f – Wartości C_{r1} i C_{r2} należy obliczyć z następującej zależności, podstawiając w miejsce S odpowiednio wartości S_1 i S_2 .

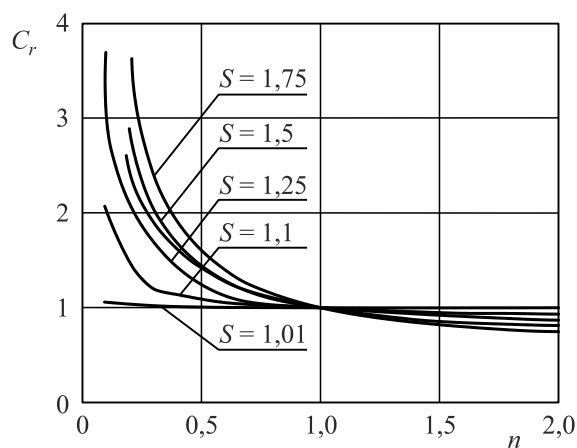
$$C_r = 1 + \frac{S^2 - 1}{2S^2} \left(\frac{1}{n} - 1 \right) \left(1 + \frac{2}{3} \ln S + \frac{1}{3} \kappa - \frac{1}{45} \kappa^3 + \frac{2}{945} \kappa^5 \right), \quad (7.33)$$

gdzie w tym przypadku

$$\kappa = \left(\frac{1}{n} - 1 \right) \ln S, \quad (7.34)$$

gdzie n jest parametrem w modelu potęgowym.

Odpowiednie wartości C_r można także odczytać z wykresu na rys. 7.12.



Rys. 7.12. Zależność parametru C_r od parametrów S i n

h_z – zastępcza wysokość układu pomiarowego

$$h_z = \frac{A_1 d_e K_1^n + A_2 d_s K_2^n}{\pi d_e^2 K_1^n}. \quad (7.35)$$

Znając wartości parametrów d_e – (7.27), K_1 – (7.29) oraz h_z – (7.35), można obliczyć średnie wartości szybkości ścinania i naprężenia stycznego w układzie za pomocą następujących zależności:

$$\dot{\gamma}_{sr} = K_1 N, \quad (7.36)$$

$$\tau_{sr} = \frac{2M}{\pi h_z d_e^2}. \quad (7.37)$$

8. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI SPRĘŻYSTOLEPKICH PŁYNÓW

W poprzednich rozdziałach omawiane były metody charakteryzowania lepkich właściwości płynów, polegające na pomiarach naprężenia stycznego w warunkach ustalonego przepływu. Te właściwości decydują o oporze tarcia, jaki medium stawia podczas ruchu. Właściwości lepkie determinują opory ruchu płynu podczas odkształceń trwających na tyle długo, że reakcja sprężysta płynu jest niezauważalna. Jak wspomniano w rozdziale 3.3, reakcja sprężysta polegająca na pojawieniu się sił zależnych od wielkości odkształcenia, a nie tylko od szybkości odkształcenia, ujawnia się bardziej podczas odkształceń trwających krótko w porównaniu z pewnym charakterystycznym czasem substancji. W przypadku wielu płynów czas ten jest tak krótki, że praktycznie we wszystkich zagadnieniach przepływowych takich płynów reakcja sprężysta jest pomijalna. Płyny takie nazywamy lepkimi lub niesprężystymi.

Zależność lepkości płynu od szybkości deformacji lub jego krzywa płynięcia stanowi pełną charakterystykę reologiczną płynów lepkich. Należy jednak pamiętać, że ściśle rzecz biorąc, zakwalifikowanie płynu do grupy lepkich lub sprężystolepkich wymaga sprecyzowania warunków odkształcenia. Płyn niewykazujący reakcji sprężystej podczas odkształceń zachodzących w skali czasu typowej dla większości procesów przemysłowych, może wykazać ją podczas odkształceń krótszych. Nawet jednak w warunkach ustalonego przepływu niektóre zjawiska (efekt Barusa, Weissenberga) nie mogą być wyjaśnione w oparciu o właściwości lepkie, reprezentowane przez krzywą płynięcia. Dodatkowych informacji o zachowaniu się płynu w takich warunkach dostarcza charakterystyka jego właściwości sprężystych. Wyznaczanie takich charakterystyk służy więc przewidywaniu zachowania płynu sprężystolepkiego w procesach przepływowych.

Właściwości sprężystolepkie zależą od struktury płynu, aż do skali molekularnej – od budowy i sprężystości makromolekuł, od stopnia ich splątania, od rozkładu ich wymiarów, czyli stopnia polidispersji. Liczne doświadczenia pozwoliły znaleźć związki między strukturą, a tymi właściwościami dla wielu klas płynów. Badanie właściwości sprężystych pozwala więc zajrzeć w głąb struktury płynów, zwłaszcza polimerowych i tworzących strukturę żelową i przez to może być cennym narzędziem badawczym dla chemika. Ten związek struktury z cechami płynów sprawia też, że badania właściwości sprężystolepkich są stosowane do bieżącej kontroli jakości produktów w skali przemysłowej. Szybki test reometryczny charakteryzujący sprężystolepkosć w warunkach odkształcenia oscylacyjnego pozwala na przykład ocenić prawidłowość przebiegu procesu wulkanizacji gumy.

Metody badania właściwości sprężystolepkich można podzielić na wykorzystujące przepływy ustalone (wiskozymetryczne), przepływy jednokierunkowe nieustalone i przepływy oscylacyjne, w których substancja jest poddana odkształceniu sinusoidalnie przemiennemu. Przepływ wiskozymetryczny wykorzystuje się do pomiaru naprężeń normalnych, które pojawiają się nawet podczas przepływu ustalonego.

Najbardziej charakterystycznym zjawiskiem dla płynów sprężystolepkich jest częściowy powrót odkształcenia płynu, ruch w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu, występujący po usunięciu siły odkształcającej. Zjawisko to przypomina zachowanie sprężystego ciała stałego po odjęciu siły wywołującej odkształcenie. Łatwo to zaobserwować na przykład po wyłączeniu napędu mieszadła, które po zatrzymaniu wykonuje część obrotu w przeciwnym kierunku. Charakterystyczna dla płynów sprężystolepkich jest relaksacja naprężeń sprężystych, czyli ich zanik po zatrzymaniu ciała w stanie odkształconym. Jeśli więc po zatrzymaniu mieszadła nie pozwolimy mu od razu cofnąć się, lecz zatrzymamy je w stanie nieruchomym, to zwolnione po pewnym czasie nie wykona już ruchu powrotnego.

Dla scharakteryzowania właściwości lepkich, będących wyrazem sił tarcia między przesuwającymi się warstwami płynu, określa się związki między naprężeniem stycznym, a związaną z nim szybkością ścinania. Naprężenia styczne, równoległe do powierzchni, na którą działają, nie są jednak jedynymi, jakie mogą wystąpić podczas ustalonego prostego przepływu ścinającego płynu. W przypadku płynów wykazujących zjawisko sprężystolepkości taki przepływ generuje również naprężenia normalne, czyli prostopadłe do powierzchni, na którą działają. Oznaczenia naprężeń są przedstawione na rys. 3.18. Są one wywołane sprężystą deformacją cząsteczek płynu (przede wszystkim dotyczy to cząsteczek polimerów).

Ich efektem jest między innymi występowanie siły odpychającej równoległe powierzchni, między którymi następuje ścinanie płynu, efekt Barusa i Weissenberga. Puchnięcie strugi płynu wypływającego z kapilary, znane jako efekt Barusa, jest spowodowane właśnie naprężeniami normalnymi prostopadłymi do kierunku przepływu, działającymi wzdłuż promienia. Dopóki płyn jest w kapilarze, nie mają one wpływu na jego przepływ. Gdy płyn wypłynie z kapilary, naprężenie normalne powoduje rozszerzenie strugi.

Naprężenia normalne mają istotne znaczenie na przykład w funkcjonowaniu stawów. Płyn stawowy wykazuje właściwości sprężystolepkie i podczas ruchu stawu, gdy współpracujące powierzchnie przesuwają się w stosunku do siebie w sposób wywołujący ścinanie oddzielającego je płynu, powstają w nim naprężenia normalne odpychające te powierzchnie i nie pozwalające na ich kontakt. Powoduje to efekt smarowania jak w łożysku ślizgowym i zabezpiecza przed ścieraniem powierzchni chrząstki. Utrata właściwości sprężystych na skutek procesów chorobowych pozbawia staw tej ochrony, prowadzi do tarcia powierzchni i do ich uszkodzenia.

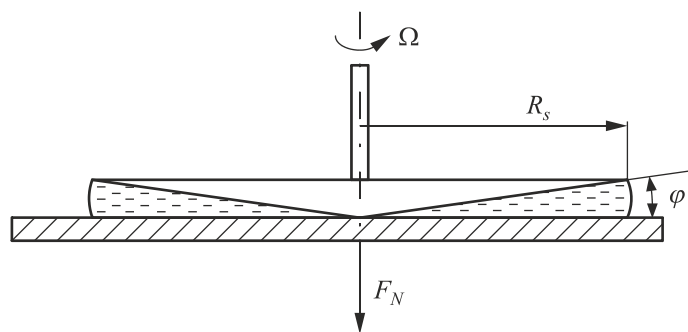
8.1. Pomiary różnicy naprężeń normalnych

Pomiar różnicy naprężeń normalnych w funkcji szybkości ścinania jest niezbędny do pełnego scharakteryzowania właściwości reologicznych płynów sprężystolepkich. Wartość pierwszej różnicy naprężeń normalnych N_1 może być wykorzystywana jako miara sprężystolepkości. Porównanie jej z naprężeniem stycznym w tych samych warunkach podczas prostego ścinania pozwala ocenić, czy podczas ustalonego przepływu tego płynu występującego w procesie przetwórczym będzie dominować reakcja sprężysta w postaci naprężeń normalnych, czy lepka, objawiająca się naprężeniami stycznymi. Znajomość wartości N_1 może też być przydatna do obliczania siły separującej dwie powierzchnie szczeliny, między którymi następuje przepływ płynu. W literaturze przedmiotu opracowano wiele metod pomiaru naprężeń normalnych i różnic naprężeń normalnych. Do najważniejszych metod należą:

- pomiar bezpośredni w układzie pomiarowym stożek-platek lub dwóch równoległych płytek,
- metody oparte na pomiarze wielkości efektu Barusa,
- metoda oparta na pomiarach oscylacyjnych,
- metody oparte na analizie krzywej płynięcia.

8.1.1. Bezpośredni pomiar naprężeń normalnych

Pomiarów takich można dokonać, dysponując wysokiej klasy reometrami, w których istnieje możliwość pomiaru sił normalnych. Pomiar taki wykonuje się zazwyczaj w układzie stożek-platek lub płytka-platek. W układzie stożek-platek przedstawionym na rys. 8.1 mierzona jest siła normalna powstająca w czasie obrotów stożka i usiłująca odzielić (odepchnąć) stożek od płytki.



Rys. 8.1. Układ pomiarowy stożek-platek

Stosowane w pomiarach reometrycznych stożki mają kąt $\varphi < 0,1$ rad, a więc mniejsze od około 6° . Zazwyczaj jest to kąt $\varphi \approx 1^\circ \div 4^\circ$.

Pierwsza różnica naprężeń normalnych $N_1 = \tau_{11} - \tau_{22}$ może być wyznaczona w układzie stożek-platek z następującej zależności

$$N_1 = \frac{2F_N}{\pi R_s^2}, \quad (8.1)$$

gdzie: F_N – mierzona siła normalna,

R_s – promień stożka,

zaś szybkość ścinania w przestrzeni między stożkiem i płytką wynosi

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\varphi}, \quad (8.2)$$

gdzie: Ω – prędkość kątowna obrotów stożka [rad/s],

φ – kąt nachylenia stożka [rad].

Układ stożek-płytkę jest najbardziej popularnym układem pomiarowym przy określaniu różnicy naprężeń normalnych. Wynika to z wielu zalet takiej geometrii.

W całej objętości płynu występuje homogeniczna deformacja równa $\gamma = \frac{\varphi_s}{\varphi}$ (φ_s – kąt

skręcenia stożka) oraz stała szybkość ścinania. Także określenia wartości różnicy naprężeń normalnych dokonuje się, korzystając z bardzo prostej zależności (8.1). Pomiary można wykonywać dla cieczy o szerokim przedziale lepkości. W przypadku cieczy o bardzo małej lepkości, jak już wspomniano w rozdziale 5.5.2, istnieje jednak możliwość częściowego wypływania cieczy z przestrzeni stożek-płytkę, co ogranicza zakres stosowanych w pomiarach obrotów stożka, a więc i zakres szybkości ścinania możliwych do stosowania w pomiarach.

Jeśli powyższe pomiary są wykonywane przy dużych szybkościach obrotowych stożka, ich wyniki są zakłócone przez tzw. efekt wirówki, czyli efekt bezwładności, wywołany odrzucaniem płynu na zewnątrz szczeliny. Powoduje to zmniejszenie ciśnienia w szczelinie i zmniejsza zmierzoną siłę odpychającą obie powierzchnie. Konieczna jest więc korekta wyznaczonej przez reometr na podstawie równania (8.1) pierwszej różnicy naprężeń normalnych według zależności

$$N_1 = \frac{2F_N}{\pi R_s^2} - 0,15\rho\Omega^2 R_s^2. \quad (8.3)$$

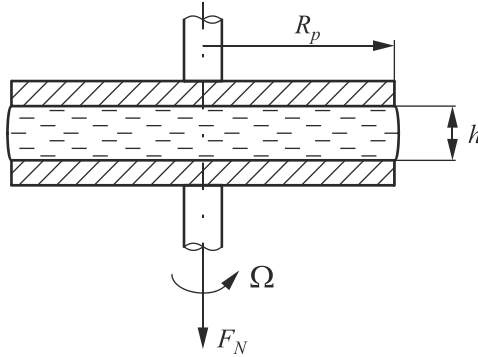
W reometrach sterowanych komputerem ta poprawka jest zwykle przez wytwórnie określana doświadczalnie dla poszczególnych stożków i wprowadzona do programu obliczającego pierwszą różnicę naprężeń normalnych N_1 . Warto jednak stwierdzić, czy w wykonywanych pomiarach wartość poprawki, reprezentowanej przez drugi człon równania (8.3), nie jest za duża. Jeśli okaże się ona bliska zmierzonej wartości N_1 , to dokładność pomiaru należy traktować z dużą rezerwą.

Układ pomiarowy składający się z dwóch równoległych płytek przedstawiony jest na rys. 8.2. W układzie płytka-płytkę jest możliwe zmierzenie różnicy dwóch różnic naprężeń normalnych $N_1 - N_2$. Oblicza się ją z zależności

$$N_1 - N_2 = \frac{2F_N}{\pi R_p^2} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{d \ln F_N}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right], \quad (8.4)$$

w której szybkość ścinania na końcu płytki dla $r = R_p$ oblicza się ze wzoru

$$\dot{\gamma}_R = \frac{\Omega R_p}{h} . \quad (8.5)$$



Rys. 8.2. Układ pomiarowy płytka-płytką

Mając do dyspozycji przyrząd pomiarowy z układem stożek-płytką, można dla tej samej wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma}_R = \frac{\Omega R_s}{h}$ określić wartość pierwszej różnicy naprężeń normalnych z zależności (8.1). Dysponując dla tej samej wartości $\dot{\gamma}_R$ różnicą $N_1 - N_2$ określoną w układzie dwóch równoległych płytek, można w wyniku prostych przekształceń określić drugą różnicę naprężeń normalnych, zdefiniowaną równaniem

$$N_2 = \tau_{22} - \tau_{33} . \quad (8.6)$$

Wartość ta może być wyznaczona również z pomiaru wykonanego w geometrii stożek-płytką z odstępem między płytką a wierzchołkiem stożka. Ta geometria w pewnym sensie łączy w sobie geometrie układów stożek-płytką i płytka-płytką.

$$N_2 = \frac{h + \varphi R}{h} \left(N_1 - \frac{2F}{\pi R^2} + \frac{h}{\pi R^2} \frac{\partial F}{\partial h} \right)_{\dot{\gamma}=\text{const}} , \quad (8.7)$$

gdzie: φ – kąt między stożkiem a płytką,

h – odstęp wierzchołka stożka od płytki.

Wielkość ta odnosi się do szybkości ścinania na krawędzi stożka

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R}{h + \varphi R} . \quad (8.8)$$

Aby obliczyć N_2 , najpierw wykonuje się pomiar w normalnym układzie, gdy geometryczny wierzchołek ściętego stożka dotyka płytki. Ten pomiar pozwala wyznaczyć N_1 . Potem zwiększa się odstęp, zachowując stałą szybkość ścinania na

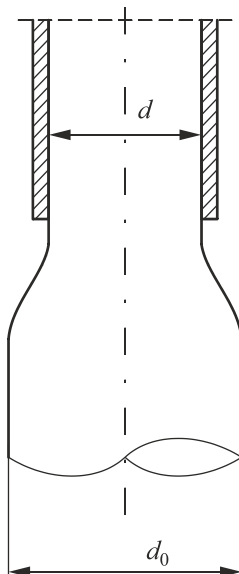
krawędzi stożka, opisaną równ. (8.2). Takie pomiary pozwalają na wyznaczenie pochodnej w równ. (8.7).

Wykonując pomiary z płynem o silnych właściwościach sprężystolepkich, musimy się liczyć z naciskiem osiowym wynoszącym przy dużych stożkach nawet ponad 100 N. Powoduje on deformację korpusu reometru, której efektem jest niewielkie oddalenie stożka od płytki, a przez to zmniejszenie szybkości ścinania w szczelinie. Wpływ tej deformacji na wyniki jest oczywiście tym większy, im węższa szczelina. Z tego względu do płynów sprężystolepkich należy stosować raczej stożki o dużym kącie rozwarcia bliskim 180° i w miarę możliwości niewielkie średnice stożka. Pozwoli to zmniejszyć zakłócenia pomiaru, wywołane wyżej opisanym efektem.

8.1.2. Określenie różnicy naprężeń normalnych na podstawie pomiaru wielkości efektu Barusa

Jak wspomniano w rozdziale 3.3, efektem Barusa nazywamy rozszerzenie strumienia płynu wypływającego z kapilary, wynikające z istnienia naprężeń normalnych w tym płynie – rys. 8.3. Miarą efektu Barusa jest stosunek B średnicy wypływającego strumienia d_0 do średnicy kapilary d

$$B = \frac{d_0}{d}. \quad (8.9)$$



Rys. 8.3. Efekt Barusa

Mierząc wielkość efektu Barusa, można oszacować wielkość naprężeń normalnych [53].

Istnieje wiele równań teoretycznych, półempirycznych lub empirycznych podających zależność między rozszerzeniem strugi cieczy B a odwracalnym odkształceniem ścinającym S_r (ang. recoverable shear strain) zdefiniowanym przez Lodge'a [53] następującym równaniem

$$S_r = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2\tau_{12}}. \quad (8.10)$$

Opublikowane równania można podzielić na dwie grupy. Pierwsza obejmuje równania podające zależność średniej wartości odwracalnego odkształcenia ścinającego \bar{S}_r od współczynnika rozszerzenia strugi B

$$\bar{S}_r = f(B), \quad (8.11)$$

a druga – równania podające zależność odwracalnego odkształcenia ścinającego przy ścianie S_{rw} od współczynnika B

$$S_{rw} = f(B). \quad (8.12)$$

Nie ma do chwili obecnej w literaturze przedmiotu ogólnie przyjętej metody przeliczania średniej wartości odwracalnego naprężenia stycznego \bar{S}_r na wartość tego naprężenia przy ścianie S_{rw} . Jedynie Utracki zaproponował następujące zależności

$$\frac{\bar{S}_r}{S_{rw}} = \frac{2n}{m+n}, \quad (8.13)$$

gdzie: n – parametr modelu potęgowego Ostwalda-de Waele'a,

m – parametr przyjmujący dla małych szybkości ścinania wartość $m = 2$

oraz

$$\tau_{11} - \tau_{22} = k\dot{\gamma}^m. \quad (8.14)$$

Równanie podające zależność średniej wartości odwracalnego odkształcenia ścinającego \bar{S}_r od współczynnika rozszerzenia strugi B podano w tabeli 8.1, zaś w tabeli 8.2 analogiczne zależności dotyczące naprężenia stycznego przy ścianie S_{rw} .

Tabela 8.1

Równania korelacyjne typu $\bar{S}_r = f(B)$

Lp.	Autorzy	Równanie korelacyjne
1.	Bagley, Duffey	$\bar{S}_r^2 = B^4 - B^2$
2.	Mendelson, Finger	$\bar{S}_r^2 = 6B^2 \ln B$
3.	Mendelson, Finge (metoda zmodyfikowana)	$\bar{S}_r^2 = B^4 + \frac{2}{B^2} - 3$

Tabela 8.2

Równania korelacyjne typu $S_{rw} = f(B)$

Lp.	Autorzy	Równanie korelacyjne
1.	Cogswell	$B^2 = \frac{2}{3} S_{rw} \left[(1 + S_{rw}^{-2})^{3/2} - S_{rw}^{-3} \right]$
2.	Tanner	$S_{rw}^2 = 2(B^6 - 1)$
3.	Rigbi	$S_{rw} = 4(B - 1)$
4.	Spencer	$S_{rw} = (B - 1)/0,155$

Różnice między obliczonymi z równań przedstawionych w tabelach 8.1 i 8.2 wartościami odwracalnego odkształcenia ścinającego dochodzą w skrajnych przypadkach do 100%. Najbardziej zalecaną jest zmodyfikowana metoda Mendelсона i Fingera – tabela 8.1, pozycja 3.

Dysponując krzywą płynięcia, a więc wartościami naprężenia stycznego τ_{12} dla określonej szybkości ścinania oraz określonymi za pomocą pomiarów efektu Barusa wartościami odwracalnego odkształcenia ścinającego, możliwe jest na podstawie równania (8.8) obliczenie różnicy naprężeń normalnych. Znając różnicę naprężeń normalnych $\tau_{11} - \tau_{22}$, można określić czas relaksacji płynu z zależności

$$\Theta = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2\tau_{12}\dot{\gamma}}. \quad (8.15)$$

8.1.3. Metoda określania różnicy naprężeń normalnych na podstawie pomiarów oscylacyjnych

Dla bardzo małych odkształceń pierwsza różnica naprężeń normalnych $N_1(\dot{\gamma})$ może być wyznaczona w pomiarach oscylacyjnych z zależności

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{N_1(\dot{\gamma})}{2} = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega). \quad (8.16)$$

Szczegóły teorii i metodyki pomiarów stosowanej w tej metodzie zostaną przedstawione w rozdziale 8.2.

8.1.4. Metody oparte na pomiarach krzywej płynięcia

W literaturze przedmiotu zaproponowano prostą metodę wyznaczania pierwszej różnicy naprężeń normalnych i czasu relaksacji w oparciu o krzywą płynięcia płynu. Idea tej metody jest przedstawiona poniżej.

Liczne badania eksperymentalne wykazały, że dla małych wartości szybkości ścinania pierwsza różnica naprężeń normalnych jest proporcjonalna do drugiej potęgi szybkości ścinania

$$\tau_{11} - \tau_{22} \sim \dot{\gamma}^2, \quad (8.17)$$

a naprężenie styczne τ_{12} jest proporcjonalne do pierwszej potęgi szybkości ścinania

$$\tau_{12} \sim \dot{\gamma}. \quad (8.18)$$

Z porównania zależności (8.17) i (8.18) wynika, że

$$\tau_{11} - \tau_{22} \sim \tau_{12}^2. \quad (8.19)$$

Korzystając z definicji współczynnika naprężeń normalnych

$$\Psi_1 = \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2\dot{\gamma}^2} \quad (8.20)$$

i zależności (8.19), otrzymujemy

$$\Psi_1 = \frac{\tau_{12}^2}{\dot{\gamma}^2}. \quad (8.21)$$

Małkin [74] wprowadził do rozważań graniczny współczynnik naprężeń normalnych Ψ_0 dla szybkości ścinania dążących do zera

$$\Psi_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\tau_{11} - \tau_{22}}{2\dot{\gamma}^2}. \quad (8.22)$$

Poprzez analogię z równaniem (8.21) wartość Ψ_0 jest proporcjonalna do η_0 . Można więc napisać zależność

$$\Psi_1 = \Psi_0 \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)^2, \quad (8.23)$$

w której η_0 jest lepkością płynu dla szybkości ścinania dążącej do zera (tak zwana lepkość zerowa).

Autor zdefiniował również pewien charakterystyczny czas relaksacji

$$\Theta_0 = \frac{\eta_0}{G_0} = \frac{\Psi_0}{\eta_0}, \quad (8.24)$$

gdzie G_0 jest modułem sprężystości badanego płynu.

Przekształcając równanie (8.24), otrzymujemy

$$\Psi_0 = \frac{\eta_0^2}{G_0}. \quad (8.25)$$

Wprowadzając równanie (8.25) do równania (8.23) i uwzględniając równanie (8.20), po prostych przekształceniach otrzymujemy wyrażenie na różnicę naprężeń normalnych

$$\tau_{11} - \tau_{22} = \frac{\eta^2}{G_0} 2\dot{\gamma}^2 = \frac{2\tau^2}{G_0}, \quad (8.26)$$

przy czym

$$G_0 = \frac{\eta_0^2}{\Psi_0}. \quad (8.27)$$

Na podstawie rozważań teoretycznych Małkin zaproponował następującą zależność na graniczny współczynnik naprężeń normalnych

$$\Psi_0 = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{\dot{\gamma}} \left(\frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} \right) d\dot{\gamma}. \quad (8.28)$$

Z rozważań powyższych wynika, że zaproponowana metoda pozwala obliczyć różnicę naprężeń normalnych z równania (8.26) oraz pewien charakterystyczny czas relaksacji z równania (8.24), jeżeli dysponujemy krzywą płynięcia $\tau = f(\dot{\gamma})$ w bardzo szerokim zakresie szybkości ścinania. Autorzy tej metody twierdzą, że dla obliczeń technicznych metoda ta daje wystarczającą dokładność określenia różnicy naprężeń normalnych.

Inną metodę wyznaczania pierwszej różnicy naprężeń normalnych opartą również na analizie krzywej płynięcia podali Abdel-Khalik, Hassager i Bird [1]. Autorzy ci zastosowali do opisu krzywej lepkości (uzyskanej z krzywej płynięcia) model Carreau o postaci, słusznej dla $\eta_{\infty} \ll \eta_0$ – patrz równanie (3.12)

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \Lambda_C^2 \dot{\gamma}^2 \right]^{-N_C}, \quad (8.29)$$

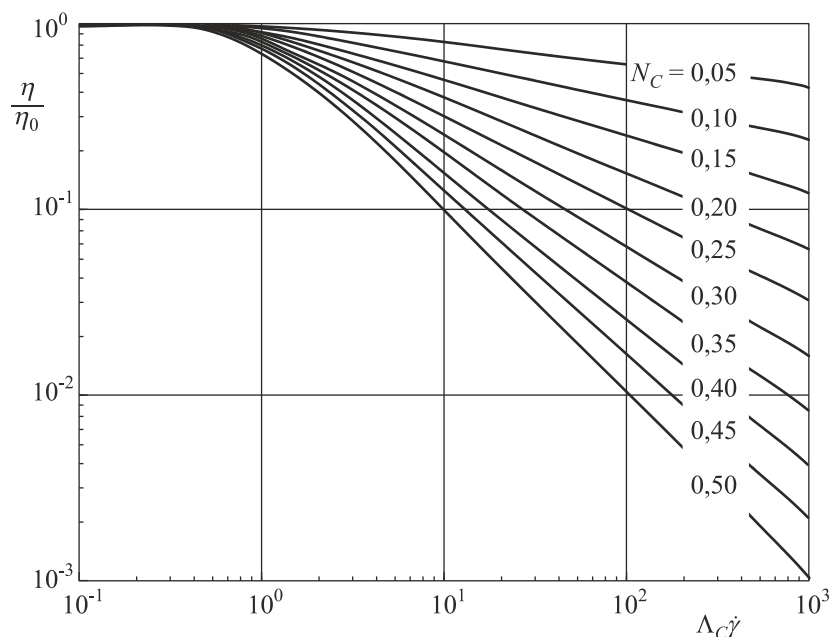
gdzie: Λ_C – stała czasowa modelu Carreau,

N_C – parametr reologiczny.

Parametr reologiczny N_C jest związany z wykładnikiem n modelu potęgowego Ostwalda-de Waele'a równaniem $N_C = \frac{1-n}{2}$.

Na rys. 8.4 przedstawiono nomogram do określania parametrów reologicznych występujących w modelu Carreau. Dane doświadczalne umożliwiające określenie tych wartości należy przedstawić na wykresie w postaci krzywej $\log \eta = f(\log \dot{\gamma})$ w tej samej skali, co nomogram na rys. 8.4. Tak uzyskaną krzywą nakłada się na nomogram i znajduje się taką krzywą z nomogramu, która najlepiej opisuje dane doświadczalne. Jest rzeczą oczywistą, że powyżej przedstawiony sposób wyznaczania parametrów reologicznych modelu Carreau jest metodą mającą już znaczenie historyczne. Większość bowiem współczesnych reometrów wyposażona

jest w pakiety programów komputerowych umożliwiających opis krzywej płynięcia modelem Carreau i wydruk wartości parametrów reologicznych tego modelu.

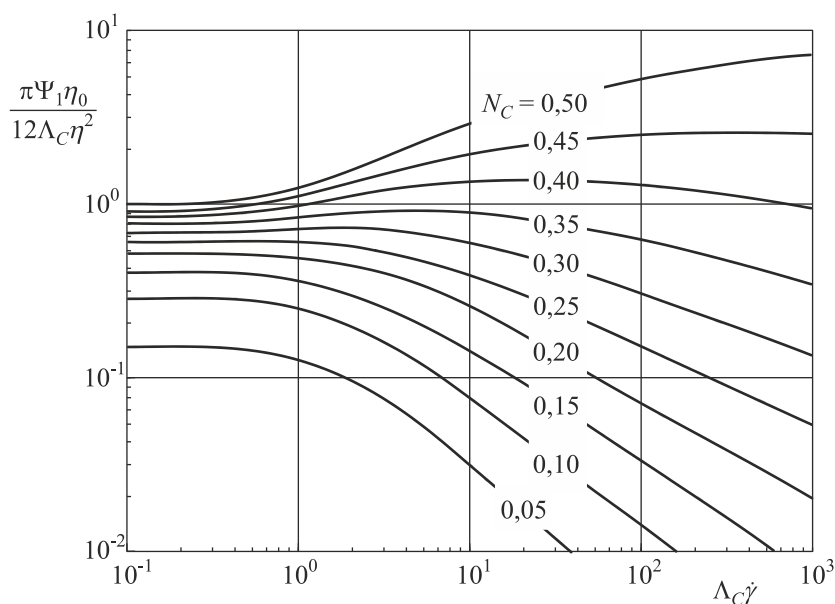


Rys. 8.4. Nomogram do wyznaczania parametrów modelu Carreau

W celu określenia wartości pierwszej różnicy naprężeń normalnych w funkcji szybkości ścinania $\tau_{11} - \tau_{22} = f(\dot{\gamma})$ należy dysponować krzywą płynięcia płynu wyznaczoną dla szerokiego zakresu szybkości ścinania łącznie z lepkością η_0 przy $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ i przybliżyć ją modelem Carreau, korzystając z nomogramu przedstawionego na rys. 8.4. Znając parametry reologiczne Λ_C i N_C tego modelu należy odczytać, dla danej wartości szybkości ścinania wielkość $\frac{\pi\Psi_1\eta_0}{12\Lambda_C\eta^2}$ z wykresu opracowanego przez autorów – rys. 8.5.

Dysponując wartością $\frac{\pi\Psi_1\eta_0}{12\Lambda_C\eta^2}$, łatwo wyznaczyć współczynnik pierwszej różnicy naprężeń normalnych Ψ_1 , który pozwala obliczyć pierwszą różnicę naprężeń normalnych $\tau_{11} - \tau_{22}$ z przekształconej zależności (8.20) w postaci

$$\tau_{11} - \tau_{22} = \Psi_1 \dot{\gamma}^2. \quad (8.30)$$



Rys. 8.5. Zależność wielkości $\frac{\pi\Psi_1\eta_0}{12\Lambda_c\eta^2}$ od szybkości ścinania dla różnych wartości parametrów Λ_c i N_c

Podsumowując, należy podkreślić, że metody wyznaczania różnicy naprężeń normalnych oparte na analizie krzywej płynięcia są bardzo proste eksperymentalnie. Należy jednak zdawać sobie sprawę, że mogą one być traktowane jedynie jako metody porównawcze służące do porównywania właściwości sprężystych dwóch płynów.

8.2. Badania wykorzystujące przepływy jednokierunkowe nieustalone o parametrach zmieniających się w czasie

Pomiar naprężeń normalnych podczas ustalonego przepływu daje pogląd o własnościach sprężystych, czyli związanych z odwracalnym magazynowaniem energii podczas odkształcenia i jej oddawaniem przy zaniku odkształcenia.

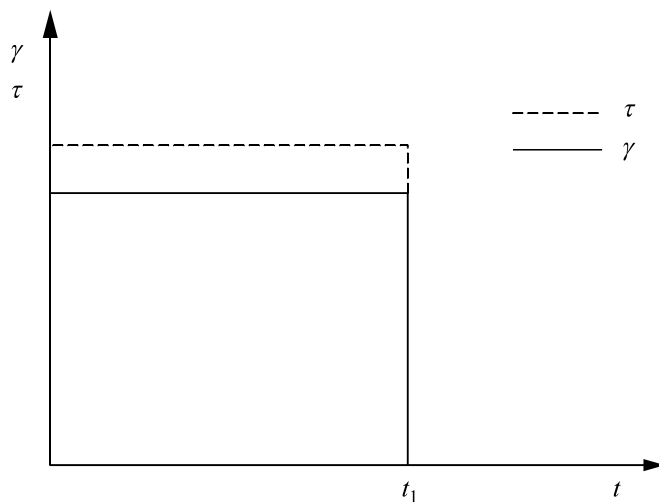
Naprężenia normalne stanowią jednak bardzo niepełną charakterystykę sprężystości. Sprężysta reakcja ciała najwyraźniej manifestuje się podczas przepływów zmiennych w czasie, gdy szybkość odkształcenia i związane z nią naprężenie się zmienia. Zastosowanie do badań przepływów zmiennych w czasie pozwala pełniej scharakteryzować właściwości sprężystolepkie. Realizuje się to poprzez badanie przepływów nieustalonych jednokierunkowych lub przepływu oscylacyjnie zmiennego.

8.2.1. Pelzanie i powrót

Jak wspomniano wyżej, reakcja ciała na odkształcenie zależy od czasu trwania odkształcenia. Jeśli materiał mający właściwości lepkie i sprężyste poddamy długo trwającemu odkształceniu, to uzyskamy czysto lepki przepływ, w którym zjawiska sprężystości nie odgrywają roli. Z takim przypadkiem mamy do czynienia w pomiarach wiskozymetrycznych przy stałej szybkości ścinania, omawianych w poprzednich rozdziałach. Przy krótko trwających eksperymentach zaobserwujemy również reakcję sprężystą płynu. Przy bardzo krótkich eksperymentach odpowiedź sprężysta może już w tak dużym stopniu przeważać nad lepką, że substancja reaguje podobnie do ciała stałego sprężystego.

Jedną z metod badania reakcji sprężystych w płynach, zachodzących w zakresie skali czasu od odkształceń krótkich do długich, jest test pelzania. W reologii pelzanie jest zdefiniowane jako „powolne odkształcenie substancji, zwykle następujące pod wpływem stałego naprężenia”. Test taki polega na nagłym przyłożeniu do próbki stałego naprężenia i rejestracji wzrastającego w czasie odkształcenia. Zwykle wykonuje się po nim test powrotu, stanowiący naturalne przedłużenie testu pelzania. Polega on na nagłym odjęciu naprężenia, działającego podczas testu pelzania i rejestracji malejącego w czasie odkształcenia.

Pomiar pelzania może być prowadzony wyłącznie w reometrach rotacyjnych o zadanym naprężeniu. Wymaga on specjalnego oprogramowania, umożliwiającego pomiar całkowitego odkształcenia od momentu rozpoczęcia testu. Program z reguły analizuje przebieg procesu i oblicza wielkości charakteryzujące właściwości badanej substancji, czyli jej parametry reologiczne. Ich rodzaj zależy od modelu, jakim opisujemy badaną substancję. Poniżej opisano reakcję różnych modeli na taki test, zaczynając od najprostszych modeli: ciała stałego doskonale sprężystego i płynu newtonowskiego.

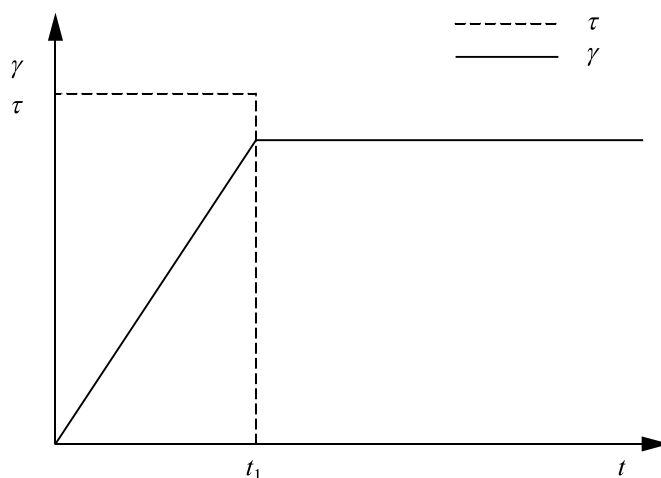


Rys. 8.6. Reakcja ciała stałego sprężystego na skokową zmianę naprężenia

Przebieg takiego doświadczenia dla ciała stałego sprężystego przedstawia rys. 8.6. W ciele stałym pod wpływem skokowej zmiany naprężenia natychmiast ustala się odkształcenie o wielkości odpowiedniej do wartości naprężenia (por. równ. (2.5))

$$\gamma = \frac{\tau}{G}. \quad (8.31)$$

Pozostaje ono niezmiennie przez cały czas działania naprężenia. Po nagłym odjęciu naprężenia w momencie t_1 ciało natychmiast powraca do pierwotnego kształtu pod wpływem siły sprężystości. Jediną właściwością reologiczną tego ciała jest moduł sprężystości G , który może być wyznaczony z równ. (8.31) na podstawie zarejestrowanego podczas pomiaru odkształcenia γ .



Rys. 8.7. Reakcja płynu lepkiego (niesprężystego) na skokową zmianę naprężenia

W tych samych warunkach reakcją płynu lepkiego, rys. 8.7, jest ustalony przepływ prowadzący do ciągłego wzrostu odkształcenia o szybkości deformacji odpowiedniej do wartości naprężenia (por. rów. (2.10))

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta}. \quad (8.32)$$

Po odjęciu naprężenia w momencie t_1 płyn natychmiast zatrzymuje się, a odkształcenie pozostaje niezmiennie. Jediną właściwością reologiczną takiego płynu jest lepkość η , która może być wyznaczona z równania (8.32) na podstawie zarejestrowanej szybkości odkształcenia $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$.

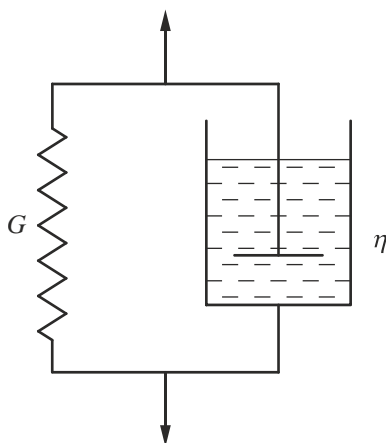
Reakcja płynu sprężystolepkiego na test pełzania jest pośrednia: odkształcenie wzrasta nieograniczenie w czasie, ale jego szybkość jest zmienna. W przypadku ciała stałego lepkosprężystego odkształcenie przybiera stałą wartość, ale proces

odkształcania nie zachodzi natychmiast, w momencie przyłożenia naprężenia, lecz jest opóźniony.

Interpretacja ilościowa i opis takiej reakcji ciała mogą być przedstawione za pomocą omówionych w rozdz. 3 prostych modeli mechanicznych Maxwella oraz Kelvina-Voigta, lub bardziej oddającego zachowanie rzeczywistych płynów sprężystolepkich modelu Burgersa, składającego się z szeregowo połączonych modeli Maxwella i Kelvina-Voigta.

1. Model Kelvina-Voigta

Dynamikę odkształcania ciała reprezentowanego przez model Kelvina-Voigta wyznaczymy, analizując odkształcenie i naprężenia w tym modelu (rys. 8.8).



Rys. 8.8. Model Kelvina-Voigta

Przykładając siłę do modelu, powodujemy jego odkształcenie. Odkształcenie modelu nie następuje jednak natychmiastowo. Wzrasta ono stopniowo na skutek hamującego (opóźniającego) działania tłumika. Model „pełzając” osiąga końcowe wydłużenie zależne wyłącznie od przyłożonej siły. Po jej odjęciu model, pełzając, wraca do swojego pierwotnego stanu.

Odształcenie sprężyny i tłumika, czyli elementów Hooke’a i Newtona, połączonych równolegle w elemencie Kelvina, jest jednakowe

$$\gamma = \gamma_H = \gamma_N. \quad (8.33)$$

Całkowite naprężenie deformujące element Kelvina jest sumą naprężenia rozciągającego sprężynę $G\gamma$ i rozciągającego tłumik $\eta\dot{\gamma}$ (por. równ. (2.5) i (2.10))

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}. \quad (8.34)$$

Model zawiera więc dwa parametry: moduł sprężystości G i lepkość η (por. rys. 3.26).

Różniczkowanie równania (8.34) po czasie daje

$$\frac{d\tau}{Gdt} = \dot{\gamma} + \frac{\eta}{G} \frac{d\dot{\gamma}}{dt}. \quad (8.35)$$

Wyrażenie η/G ma wymiar czasu i jest nazywane czasem opóźnienia Θ . Równanie (8.35) przybiera więc postać

$$\frac{d\tau}{Gdt} = \dot{\gamma} + \Theta \frac{d\dot{\gamma}}{dt}. \quad (8.36)$$

Podczas eksperymentu pełzania naprężenie jest stałe ($\tau = \text{const.}$), więc ostatnie równanie upraszcza się do postaci

$$\dot{\gamma} + \Theta \frac{d\dot{\gamma}}{dt} = 0. \quad (8.37)$$

Rozwiązanie tego równania przy warunkach: $\gamma = 0$ przy $t = 0$ i $\gamma = \frac{\tau}{G}$ przy $t = \infty$ jest następujące. Całkowanie po czasie daje zależność

$$\gamma + \Theta \frac{d\gamma}{dt} = C_1. \quad (8.38)$$

Rozwiązaniem ogólnym tego typu równania jest

$$\gamma = C_2 \exp\left(-\frac{t}{\Theta}\right) + C_1. \quad (8.39)$$

Z pierwszego warunku granicznego wynika $C_1 = -C_2$, a z drugiego $C_1 = \frac{\tau}{G}$. Rozwiązanie przybiera więc postać

$$\gamma = \frac{\tau}{G} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\Theta}\right) \right]. \quad (8.40)$$

Zgodnie z powyższym równaniem odkształcenie γ modelu Kelvina-Voigta asymptotycznie dąży w czasie do stałej wartości $\gamma_0 = \tau/G$. Odpowiednio długo trwający pomiar pełzania pozwala bezpośrednio wyznaczyć tę wartość, co umożliwia wyznaczenie modułu sprężystości G . Dysponując wyznaczonym eksperymentalnie przebiegiem odkształcenia w czasie, można z równ. (8.40) wyznaczyć czas opóźnienia. Z równania (8.40) wynika, że czas opóźnienia to czas, po którym w eksperymencie pełzania odkształcenie γ osiąga $1 - 1/e = 63\%$ wartości ustalonej γ_0 .

Uzupełnieniem testu pełzania jest test powrotu. Eksperyment powrotu polega na nagłym usunięciu naprężenia, które działało na substancję podczas testu pełzania. Rejestruje się wówczas zmiany odkształcenia ciała w czasie.

Po odjęciu naprężenia, w momencie $t = t_1$ mamy $\tau = 0$. Równanie Kelvina-Voigta (8.34) przybiera postać

$$G\gamma + \eta\dot{\gamma} = 0 \quad (8.41)$$

lub

$$G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} = 0. \quad (8.42)$$

Po rozdzieleniu zmiennych wykonujemy całkowanie równania (8.42)

$$\int \frac{d\gamma}{\gamma} = -\frac{G}{\eta} \int dt \quad (8.43)$$

i po uwzględnieniu warunków początkowych: dla $t = t_1$; $\gamma = \gamma_0 = \frac{\tau}{G}$, uzyskujemy

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma_0} = -\frac{G}{\eta}(t - t_1), \quad (8.44)$$

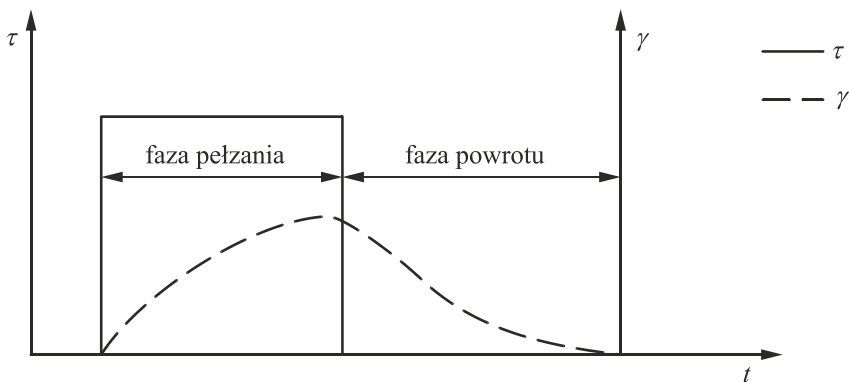
czyli

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{G}{\eta}(t-t_1)}. \quad (8.45)$$

Po uwzględnieniu faktu, że $\frac{\eta}{G}$ jest zdefiniowanym czasem opóźnienia Θ ,

a $\gamma_0 = \frac{\tau}{G}$ mamy

$$\gamma = \frac{\tau}{G} e^{-\frac{t-t_1}{\Theta}}. \quad (8.46)$$



Rys. 8.9. Eksperyment pełzania i powrotu odkształcenia dla modelu Kelvina-Voigta

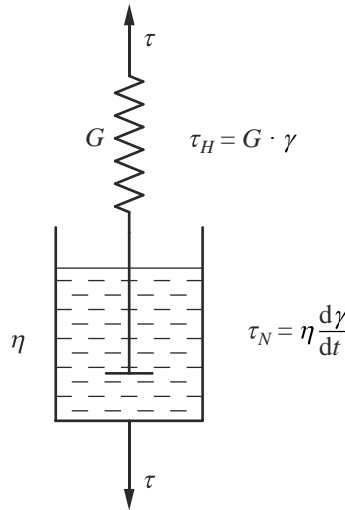
Z równania tego wynika, że w eksperymencie powrotu odkształcenie zanika asymptotycznie od wartości $\gamma_0 = \frac{\tau}{G}$ w momencie $t = t_1$, do wartości zerowej w nieskończenie długim czasie. Czas Θ charakteryzuje szybkość zanikania odkształcenia. Pełzanie i powrót w czasie modelu Kelvina-Voigta przedstawiono na rys. 8.9.

Wyniki tego testu pozwalają zweryfikować wartość czasu opóźnienia, wyznaczoną podczas pełzania. Z równania (8.46) wynika też, że czas opóźnienia to czas liczony od momentu usunięcia naprężenia t_1 , po którym odkształcenie osiąga $1/e \approx 37\%$ wartości początkowej.

2. Model Maxwella

Po przyłożeniu do modelu (rys. 8.10) stałej siły następuje natychmiastowe rozciągnięcie sprężyny (element Hooke'a), a równocześnie rozpoczyna się wydłużanie tłumika (element Newtona), następujące ze stałą szybkością. Całkowite odkształcenie podczas pełzania jest sumą odkształceń obu elementów

$$\gamma = \gamma_H + \gamma_N = \frac{\tau}{G} + \frac{\tau t}{\eta} \quad (8.47)$$

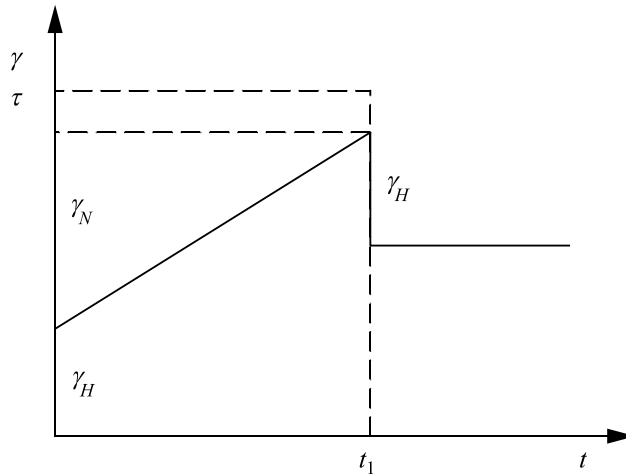


Rys. 8.10. Model Maxwella

Model Maxwella zawiera dwa parametry: moduł sprężystości G i lepkość η .

Odształcenie modelu zmienia się więc w czasie tak, jak przedstawiono to na rys. 8.11. Z tego wykresu można bezpośrednio wyznaczyć wartość odkształcenia elementu sprężystego γ_H i elementu lepkiego γ_N , a stąd moduł G i lepkość η . Podczas testu powrotu model reaguje natychmiastowym skurczeniem sprężyny – odkształcenie maleje natychmiast o wartość $\gamma_H = \frac{\tau}{G}$, po czym pozostaje

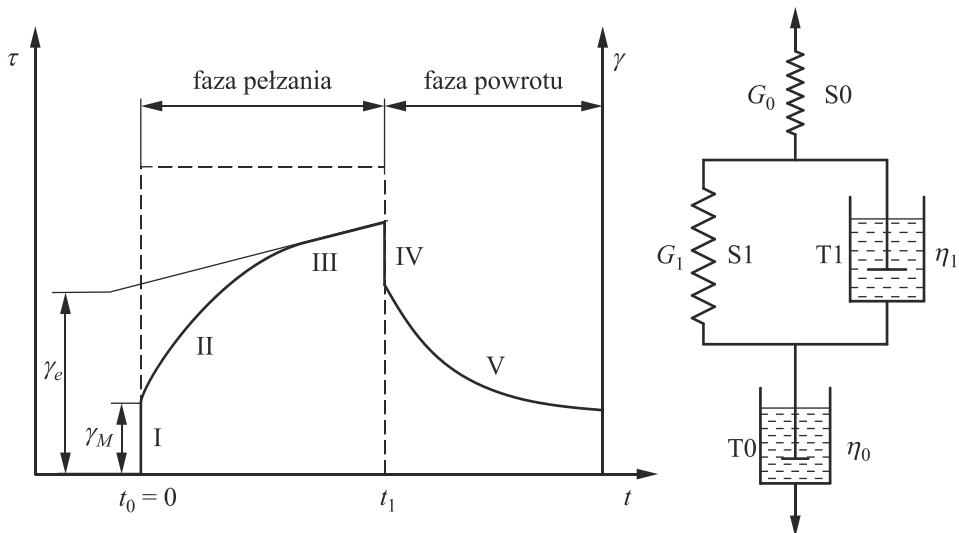
niezmienne. Wyniki tej części testu pozwalają zweryfikować wartość modułu G wyznaczoną podczas pełzania.



Rys. 8.11. Reakcja płynu sprężystolepkiego opisanego modelem Maxwella na skokową zmianę naprężenia

3. Model Burgersa

Wykres przebiegu procesu pełzania i powrotu odkształcenia płynu wynikający z modelu Burgersa przedstawiono na rys. 8.12. Po przyłożeniu do modelu naprężenia τ rozpoczyna się faza pełzania.



Rys. 8.12. Pełzanie i powrót odkształcenia dla modelu Burgersa

Odształcenie modelu podczas fazy pełzania można podzielić na trzy kolejne etapy:

I. Natychmiastowe odkształcenie nietłumionej sprężyny S0 w modelu Maxwella, równe

$$\gamma_M = \frac{\tau}{G_0}. \quad (8.48)$$

II. Dalsze odkształcenie modelu Burgersa jest sumą odkształcenia tłumika modelu Maxwella T0, reprezentującego przepływ lepki płynu o lepkości η_0

$$\gamma_1 = \dot{\gamma}t = \frac{\tau t}{\eta_0} \quad (8.49)$$

oraz opisanego wyżej (por. równ. 8.40) odkształcenia sprężyny S1 modelu Kelvina-Voigta, opóźnianego przez odkształcenie tłumika T1

$$\gamma_2 = \frac{\tau}{G_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\Theta}\right) \right], \quad (8.50)$$

gdzie

$$\Theta = \frac{\eta_1}{G_1}, \quad (8.51)$$

które po dostatecznie długim czasie osiąga ustaloną wartość zależną od modułu sprężystości sprężyny G_1

$$\gamma_2 = \frac{\tau}{G_1}. \quad (8.52)$$

III. Gdy element Kelvina-Voigta osiągnie ustalone odkształcenie opisane równaniem (8.52), dalsze odkształcenie modelu Burgersa jest wynikiem wyłącznie ustalonego w czasie odkształcenia tłumika T0 w elemencie Maxwella, opisanego równaniem (8.49). W tym zakresie nachylenie krzywej odkształcenia w funkcji czasu jest stałe, równe szybkości ścinania $\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau}{\eta_0}$ (występuje ciągła

lepka deformacja cieczy w tłumiku T0). Ekstrapolując styczną wystawioną do tej części krzywej do przecięcia z osią rzędnych w punkcie $t = 0$, uzyskujemy wartość omówionego poniżej całkowitego odkształcenia sprężystego w stanie stacjonarnym, będącego sumą odkształcenia sprężyny S0 modelu Maxwella (równaniem (8.48)) i sprężyny S1 modelu Kelvina-Voigta (równaniem (8.52)).

W każdym momencie testu pełzania odkształcenie jest więc sumą odkształceń poszczególnych elementów modelu Burgersa γ_M , γ_1 i γ_2 , opisanych równaniami (8.48), (8.49) i (8.50).

$$\gamma = \frac{\tau}{G_0} + \frac{\tau t}{\eta_0} + \frac{\tau}{G_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\Theta}\right) \right]. \quad (8.53)$$

Po dostatecznie długim czasie, gdy element Kelvina-Voigta osiągnie skończoną długość, wyrażenie w nawiasie kwadratowym staje się równe jedności i równanie (8.53) przybiera postać

$$\gamma = \frac{\tau}{G_0} + \frac{\tau t}{\eta_0} + \frac{\tau}{G_1}, \quad (8.54)$$

która może być interpretowana jako suma całkowitego odkształcenia sprężystego γ_e , wynikającego z natychmiastowego odkształcenia sprężystego elementu Maxwella (równanie (8.48)) i ustalonego po długim czasie odkształcenia sprężystego elementu Kelvina (równanie (8.55))

$$\gamma_e = \frac{\tau}{G_0} + \frac{\tau}{G_1} \quad (8.55)$$

oraz następującego ze stałą szybkością lepkiego odkształcenia, wynikającego z wydłużenia tłumika elementu Maxwella (równanie 8.49).

Na podstawie wyznaczonego doświadczalnie przebiegu odkształcenia w czasie – rys. 8.12 – można wyznaczyć stałe modelu Burgersa: moduły G_0 i G_1 oraz lepkości η_0 i η_1 :

$$G_0 = \frac{\tau}{\gamma_M}, \quad (8.56)$$

$$G_1 = \frac{\tau}{\gamma_3} = \frac{\tau}{\gamma_e - \gamma_M}, \quad (8.57)$$

$$\eta_1 = \Theta G_1. \quad (8.58)$$

Lepkość η_0 można wyznaczyć na podstawie wyników III etapu testu pełzania, rys. 8.12. Jeśli pomiar będzie trwał dostatecznie długo, by próbka osiągnęła stan stałej szybkości odkształcenia (stan czysto lepkiego płynięcia), to powstają warunki pomiaru wiskozymetrycznego (stan ustalony) i nachylenie linii zależności deformacji od czasu $d\gamma/dt$ określa wtedy lepkość. Zgodnie z równ. 8.53, którego pierwszy i trzeci człon jest wtedy stały, mamy

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau}{\eta_0}. \quad (8.59)$$

W modelu Burgersa tylko samodzielny tłumik elementu Maxwella odkształca się w stanie ustalonego płynięcia, więc reprezentująca go lepkość η_0 odpowiada rzeczywistej lepkości płynu przy danym naprężeniu.

Usunięcie naprężenia τ powoduje wystąpienie fazy powrotu modelu Burgersa. Faza powrotu składa się z dwóch elementów:

I. Dla $t = t_1$ odkształcenie maleje natychmiast o wartość odkształcenia sprężyny

S1 modelu Maxwella $\gamma_M = \frac{\tau}{G_0}$ i staje się równe

$$\gamma = \frac{\tau t_1}{\eta_0} + \frac{\tau}{G_1}. \quad (8.60)$$

II. Dla czasu $t > t_1$ odkształcenie modelu Burgersa polega na skracaniu się jego elementu, będącego modelem Kelvina-Voigta, przebiegającym zgodnie z równaniem (8.46). Odkształcenie maleje więc w tym okresie w funkcji czasu według zależności

$$\gamma(t) = \frac{\tau t_1}{\eta_0} + \frac{\tau}{G_1} e^{-\frac{t-t_1}{\Theta}}. \quad (8.61)$$

Człon $\frac{\tau t_1}{\eta_0}$ odpowiada lepkiemu odkształceniu modelu Maxwella, które

nastąpiło w czasie t_1 , zaś wartość drugiego członu maleje wykładniczo z czasem i dla $t \rightarrow \infty$ osiąga wartość zero.

Ponieważ odkształcenie jest zależne od wielkości przyłożonego naprężenia, jako miarę reakcji płynu podczas badań reometrycznych przyjmuje się często nie samo odkształcenie, lecz podatność, czyli stosunek odkształcenia do naprężenia.

$$J = \frac{\gamma}{\tau}. \quad (8.62)$$

Dzięki temu wyniki różnych pomiarów mogą być porównywane, nawet jeśli zostały one wykonane przy różnych naprężeniach, jeśli tylko naprężenie znajduje się w zakresie sprężystolepkości liniowej, charakteryzującej się odkształceniem sprężystym proporcjonalnym do naprężenia, por. rozdz. 3.3. Krzywe $J = f(t)$ uzyskane dla tego samego ciała przy różnych wartościach naprężenia są wtedy takie same.

Dzieląc równanie 8.53 przez naprężenie, można je wyrazić przez podatność

$$J = J_0 + J_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\Theta}\right) \right] + \frac{t}{\eta_0}, \quad (8.63)$$

gdzie J_0 to podatność natychmiastowa, odpowiadająca natychmiastowemu odkształceniu sprężyny S0, J_1 to podatność opóźniona, odpowiadająca opóźnionemu odkształceniu elementu Kelvina, a ich suma jest nazywana podatnością całkowitą lub podatnością ustaloną.

Przedstawiony opis matematyczny dotyczy modelu wyidealizowanego. Płyny rzeczywiste tylko w przybliżeniu mogą być opisane modelem Burgersa, więc reagują na eksperyment pełzania tylko w przybliżeniu zgodnie z równ. (8.52). Jedyne lepkość w przepływie ustalonym można zawsze wyznaczyć w powyższy

sposób. Czas opóźnienia w takich przypadkach może być zdefiniowany jako czas, w którym opóźnione odkształcenie osiągnie 63% wartości ustalonej. Eksperyment pełzania daje informacje o zachowaniu ciała od momentu przyłożenia naprężenia, do czasu, po którym przepływ się ustala. Charakteryzuje więc reakcję ciała z uwzględnieniem czynnika sprężystego i lepkiego. Przypominając zdefiniowaną w p. 2.4.7 liczbę Debory, jako stosunek czasu charakterystycznego substancji do czasu charakterystycznego procesu, można powiedzieć, że test pełzania pozwala badać reakcję substancji w szerokim zakresie wartości liczby Debory De , od dużych wartości (krótki czas procesu, reakcja sprężysta), przez pośrednie (reakcja sprężystolepka), aż do małych wartości liczby Debory (długi czas, reakcja lepka).

8.2.2. Relaksacja

Reometr przystosowany do pracy w trybie zadanego odkształcenia może być użyty do badania relaksacji naprężeń w stanie bezruchu.

W eksperymencie relaksacyjnym próbka płynu jest poddana nagłemu odkształceniu, a następnie zatrzymana bez możliwości sprężystego powrotu. Mierzone jest naprężenie potrzebne do utrzymania tego odkształcenia. W takich warunkach ciało stałe sprężyste nie wykazuje zaniku naprężenia, gdyż zależy ono tylko od odkształcenia i utrzymuje się tak długo, jak długo utrzymywane jest odkształcenie. W płynie niesprężystym, przeciwnie, naprężenie zanika natychmiast, gdyż zależy ono tylko od szybkości odkształcenia i przy szybkości ścinania równej zero przybiera wartość zero. W płynie sprężystolepkim spadek naprężenia zachodzi aż do jego zaniku i jest to proces postępujący w czasie.

Model Maxwella umożliwi proste wyjaśnienie zjawiska relaksacji naprężeń typowego dla płynów sprężystolepkich. Do modelu przykładamy określoną siłę i powodujemy gwałtowne jego odkształcenie (wydłużenie), które następnie utrzymujemy na stałym poziomie, nie pozwalając na skracanie modelu. W początkowym momencie odkształcenie to jest wynikiem natychmiastowego rozciągnięcia sprężyny (lepkość cieczy znajdującej się w tłumiku przeciwdziała bowiem natychmiastowemu odkształceniu tłumika). Jednak z upływem czasu sprężyna relaksować będzie swoje naprężenie, wracając powoli do pierwotnego kształtu i powodując stopniowe rozciąganie tłumika. Proces relaksacji naprężeń przebiega w określonym czasie. Miarą tego czasu zwanego czasem relaksacji Θ jest w modelu Maxwella stosunek lepkości płynu do modułu sprężystości Hooke'a

$$\Theta = \frac{\eta}{G}. \quad (8.64)$$

Eksperyment relaksacyjny polegający na pomiarze zmian naprężenia po skokowej zmianie odkształcenia można dla modelu Maxwella przedstawić następująco:

Zakładamy, że odkształcenie zostaje gwałtownie zatrzymane. Czyli dla momentu czasu określanego jako $t = 0$, dla którego $\tau = \tau_0$, szybkość odkształcenia

równa się zero, a więc $\dot{\gamma} = 0$. Równanie modelowe Maxwella przyjmuje więc postać

$$\frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} = 0. \quad (8.65)$$

Po rozdzieleniu zmiennych i uwzględnieniu równania (8.64) otrzymujemy

$$\int_{\tau_0}^{\tau} \frac{d\tau}{\tau} = -\frac{1}{\Theta} \int_0^t dt, \quad (8.66)$$

całkując równanie (8.66), mamy

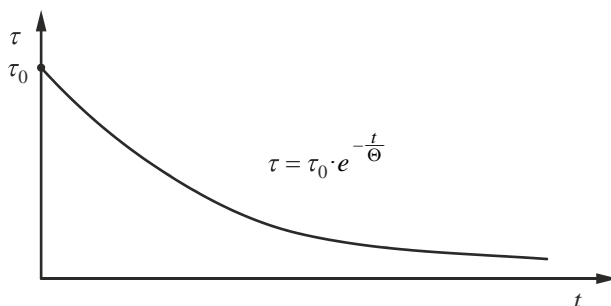
$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} = -\frac{t}{\Theta}, \quad (8.67)$$

czyli

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{t}{\Theta}}. \quad (8.68)$$

Z równania (8.68) wynika, że pełna relaksacja naprężenia od wartości τ_0 w czasie $t = 0$ do wartości zerowej odbywa się w czasie nieskończenie długim, $t \rightarrow \infty$, zaś czas relaksacji to czas, w którym naprężenie spada do $1/e = 37\%$ wartości początkowej τ_0 .

Na rys. 8.13 przedstawiono graficznie wykres relaksacji naprężeń w płynie sprężystolepkim.



Rys. 8.13. Przebieg naprężenia w teście relaksacji

Model Maxwella jest nadmiernie uproszczony i przebieg relaksacji w rzeczywistych substancjach tylko w przybliżeniu może być opisany równaniem 8.68. W przypadku bardziej złożonych modeli należałoby mówić o wielu czasach relaksacji charakteryzujących poszczególne elementy modelu, co bardzo komplikowałoby obróbkę matematyczną danych pochodzących z eksperymentów relaksacyjnych. W praktyce pojęcie jednego czasu relaksacji substancji jako miary szybkości spadku naprężenia w eksperymencie relaksacyjnym może być jednak wykorzy-

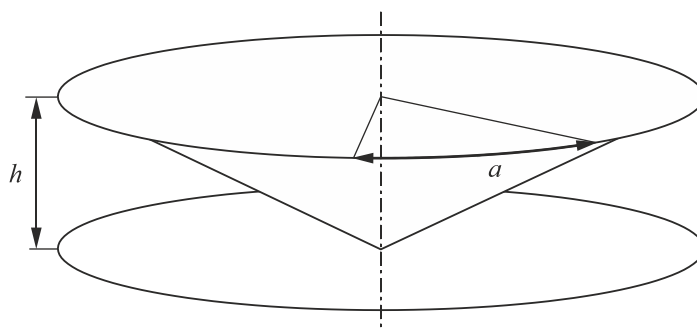
stywane do wszelkich substancji spęzystolepkich. Czas ten jest wtedy definiowany jako czas, po którym naprężenie spada do $1/e$ wartości początkowej. W takim jednak wypadku czas relaksacji może zależeć od przyłożonego naprężenia τ_0 .

Czas relaksacji pozwala ocenić skalę czasową zjawisk, czyli przewidzieć, czy w danym procesie płyn wykaże w większym stopniu sprężystą czy lepką reakcję. Im czas relaksacji jest dłuższy, tym bardziej ciało wykazuje cechy ciała stałego – silniej objawia się reakcja sprężysta ciała.

8.3. Badania oscylacyjne

Podczas badania oscylacyjnego próbka jest poddawana odkształceniu zmieniającemu się sinusoidalnie i rejestrowana jest jej reakcja. Jeśli amplituda odkształcenia jest dostatecznie mała, taki test ma tę cenną właściwość w porównaniu do badań w przepływie ustalonym, że nie narusza struktury substancji. Może więc być stosowany do ciągłej kontroli procesów zachodzących w próbce, bo po wykonaniu pomiaru próbka pozostaje w takim samym stanie, w jakim była przed pomiarem. Jest to więc technika, którą można określić jako nieinwazyjna. Naruszenie struktury zawsze następuje podczas przepływu ustalonego, wiskozymetrycznego, bo w takim pomiarze odkształcenie następuje w jednym kierunku i w czasie potrzebnym do wykonania pomiaru osiąga znacznie większe wartości, niż w przypadku odkształceń stosowanych w testach oscylacyjnych. Oczywiście również odkształcenie oscylacyjne może spowodować naruszenie struktury, jeśli jego amplituda jest zbyt duża.

Rozpatrzmy, jak zmieniają się podczas takiego ruchu wielkości istotne z punktu widzenia reologii.



Rys. 8.14. Oscylujący stożek i płytkę

Załóżmy, że odkształcenie jest zmienną niezależną, wymuszaną przez ruch elementu pomiarowego, np. stożka w układzie pomiarowym stożek-płytkę (rys. 8.14). Jest to odkształcenie ścinające, polegające na przesuwaniu się po sobie równoległych warstw płynu. Można je wyrazić za pomocą bezwymiarowej wielkości

$$\gamma = \frac{a}{h}, \quad (8.69)$$

gdzie a – przesunięcie punktu na krawędzi stożka.

Ponieważ przesunięcie „ a ” zmienia się sinusoidalnie, więc tak samo zmienia się odkształcenie

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t, \quad (8.70)$$

gdzie: ω – szybkość kątowna oscylacji,

γ_0 – amplituda odkształcenia.

Szybkość ścinania, jako pochodna odkształcenia, jest opisana równaniem

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos \omega t. \quad (8.71)$$

Aby opisać naprężenie, powstające w płynie sprężystolepkim podczas takich deformacji, rozpatrzmy, jak zareaguje na sinusoidalnie zmienne odkształcenie płyn newtonowski i ciało stałe sprężyste. W ciele stałym sprężystym naprężenie jest proporcjonalne do odkształcenia

$$\tau = \gamma G. \quad (8.72)$$

Jeśli więc ciało stałe poddajemy takiemu sinusoidalnemu odkształceniu, to wywołane tym odkształceniem naprężenie sprężyste, jako proporcjonalne do odkształcenia, zmienia się tak samo jak odkształcenie (por. równ. 8.70)

$$\tau = \tau_0 \sin \omega t, \quad (8.73)$$

gdzie τ_0 – amplituda naprężenia.

Osiąga ono maksimum w tym momencie, gdzie odkształcenie ma maksimum i jest równe zero wtedy, gdzie odkształcenie jest zerowe. Te dwie okresowe funkcje czasu są w fazie, czyli przesunięcie fazowe między nimi jest zerowe.

W płynie newtonowskim naprężenie jest proporcjonalne do szybkości ścinania

$$\tau = \frac{d\gamma}{dt} \eta. \quad (8.74)$$

Jeśli takiemu oscylacyjnemu odkształceniu poddajemy płyn newtonowski, to wywołane tym odkształceniem naprężenie lepkościowe, jako proporcjonalne do szybkości ścinania, zmienia się tak samo jak szybkość ścinania (por. równ. 8.71)

$$\tau = \tau_0 \cos \omega t = \tau_0 \sin(\omega t + 90^\circ). \quad (8.75)$$

Ponieważ odkształcenie zmienia się wg równania (8.70), oznacza to, że naprężenie lepkościowe w cieczy niesprężystej wyprzedza odkształcenie o 90° .

Substancje sprężystolepkie mają właściwości pośrednie między płynem lepkiem i ciałem sprężystym, czyli naprężenie którym reagują na odkształcenia sinusoidalnie zmienne wyprzedza odkształcenie o pewien kąt φ w zakresie między 0 a 90° . Im bliższy jest on wartości 90° , tym zachowanie substancji jest bardziej zbliżone do zachowania płynu

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \varphi). \quad (8.76)$$

Na drodze prostych przekształceń nadamy temu wyrażeniu formę, umożliwiającą łatwiejszą interpretację fizyczną

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0 \sin(\omega t + \varphi) = \tau_0 \sin \omega t \cos \varphi + \tau_0 \sin \varphi \cos \omega t = \\ &= \frac{\tau_0}{\gamma_0} \gamma_0 \sin \omega t \cos \varphi + \frac{\tau_0}{\gamma_0 \omega} \gamma_0 \omega \sin \varphi \cos \omega t = \\ &= \frac{\tau_0}{\gamma_0} \gamma_0 \cos \varphi + \frac{\tau_0}{\gamma_0 \omega} \dot{\gamma} \sin \varphi = G' \gamma + \frac{G''}{\omega} \dot{\gamma}, \end{aligned} \quad (8.77)$$

gdzie:

$$G' = \frac{\tau_0 \cos \varphi}{\gamma_0}, \quad (8.78)$$

$$G'' = \frac{\tau_0 \sin \varphi}{\gamma_0}. \quad (8.79)$$

Ten matematyczny zabieg odpowiada rozłożeniu drgań opisanych równaniem (8.76) na składową proporcjonalną do odkształcenia, czyli sprężystą, i składową proporcjonalną do szybkości odkształcenia, czyli lepką.

Występujące w równ. (8.77) wielkości G' i G'' można interpretować następująco:

G' – moduł zachowawczy – jest miarą sprężystości podczas odkształceń sinusoidalnych, bo reprezentuje naprężenia proporcjonalne do odkształcenia, co jest charakterystyczne dla sił sprężystości.

G'' – moduł stratności – reprezentuje naprężenia proporcjonalne do szybkości ścinania, co jest charakterystyczne dla sił lepkości.

Wyrażenie G''/ω , zwane lepkością dynamiczną η' , jest pewną miarą lepkości podczas odkształceń sinusoidalnych

$$\eta' = \frac{G''}{\omega}. \quad (8.80)$$

Aby te moduły obliczyć, należy zmierzyć obie amplitudy – naprężenia τ_0 i odkształcenia γ_0 oraz kąt przesunięcia fazowego φ .

Do opisu zjawisk sinusoidalnie zmiennych wykorzystuje się pojęcie liczb zespolonych, pozwalających opisać obie składowe wirującego wektora za pomocą jednej liczby. Modułem zespolonym nazywa się liczbę zespoloną o postaci

$$G^* = G' + iG'' . \quad (8.81)$$

Jego wartość bezwzględna wyraża się zależnością

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} . \quad (8.82)$$

Prawo Hooke'a, które wykorzystano przy powyższym wyprowadzeniu, zakłada proporcjonalną zależność między odkształceniem a naprężeniem, i faktycznie tak zachowują się ciała stałe sprężyste przy dostatecznie małych odkształceniach, czyli wtedy, gdy działające naprężenia są dostatecznie małe. Opisując odkształcenie płynu, założyliśmy proporcjonalność szybkości odkształcenia od naprężenia, co jest cechą płynu newtonowskiego. Tak zachowują się ciecze w zakresie dostatecznie małych szybkości ścinania, czyli wtedy, gdy działające naprężenia są dostatecznie małe. To samo dotyczy naprężeń sprężystych i lepkościowych w płynie sprężystolepkim. W przypadku odkształceń oscylacyjnych oznacza to, że moduł zachowawczy G' i moduł stratności G'' przy stałej częstotliwości, w zakresie małych odkształceń, nie zależą od amplitudy odkształcenia. Ten zakres amplitudy odkształcenia, w którym wartości modułów nie zależą od odkształcenia jest zakresem sprężystolepkości liniowej. Tylko w takim zakresie amplitudy odkształceń obowiązują przedstawione równania i tylko w takim zakresie wykonuje się badania oscylacyjne służące charakteryzowaniu właściwości sprężystolepkich. Pomiary w zakresie amplitud wykraczających poza zakres sprężystolepkości liniowej są również stosowane do badań struktury ciał, te zagadnienia wykraczają jednak poza zakres tej książki.

Całą tę teorię przedstawiono przy założeniu, że próbka podlega wymuszonym odkształceniom oscylacyjnym, a powstające naprężenia są odpowiedzią na to odkształcenie i są wynikiem pomiarów. Takie pomiary wykonuje się w tak zwanych reometrach o zadanym odkształceniu. Możliwy jest odwrotny układ zmiennych, gdy próbka podlega działaniu zadanych naprężeń, sinusoidalnie zmiennych, a powstające odkształcenia są odpowiedzią substancji na takie naprężenie i są wynikiem pomiarów. Takie pomiary wykonuje się w reometrach o zadanym naprężeniu. Przedstawione powyżej zależności pozostają słuszne również przy takim sposobie wykonywania pomiarów.

Moduły G' i G'' charakteryzują sprężystą i lepką reakcję substancji. Jak wspomniano wcześniej, ta reakcja zależy od szybkości odkształceń. Im krótszy czas odkształcenia, czyli większa jego szybkość, tym wyraźniej ujawniają się właściwości sprężyste. Wartości tych modułów są więc zależne od częstotliwości oscylacji. Wykonując takie pomiary w szerokim zakresie częstotliwości, otrzymujemy charakterystykę właściwości sprężystolepkich w zakresie skali czasu – niskie częstotliwości oznaczają długie czasy, a wysokie – krótkie czasy odkształcenia.

Możliwe jest określenie związków pomiędzy wynikami badań oscylacyjnych a wynikami pomiarów w warunkach przepływu ustalonego. Zarówno pierwsza różnica naprężeń normalnych N_1 jak i moduł zachowawczy G' stanowią pewne miary sprężystości płynu. Istnieje między nimi związek

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{N_1(\dot{\gamma})}{2} = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega), \quad (8.83)$$

czyli dla dostatecznie małych szybkości deformacji pierwsza różnica naprężeń normalnych i moduł zachowawczy są wielkościami wzajemnie przeliczalnymi. Podobnie

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega), \quad (8.84)$$

czyli dla małych szybkości deformacji lepkość wyznaczona w teście wiskozymetrycznym i wartość η' , są takie same i równe lepkości zerowej.

Związki te często można rozszerzyć na większe szybkości ścinania za pomocą zależności

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta'(\omega = k_p \dot{\gamma}). \quad (8.85)$$

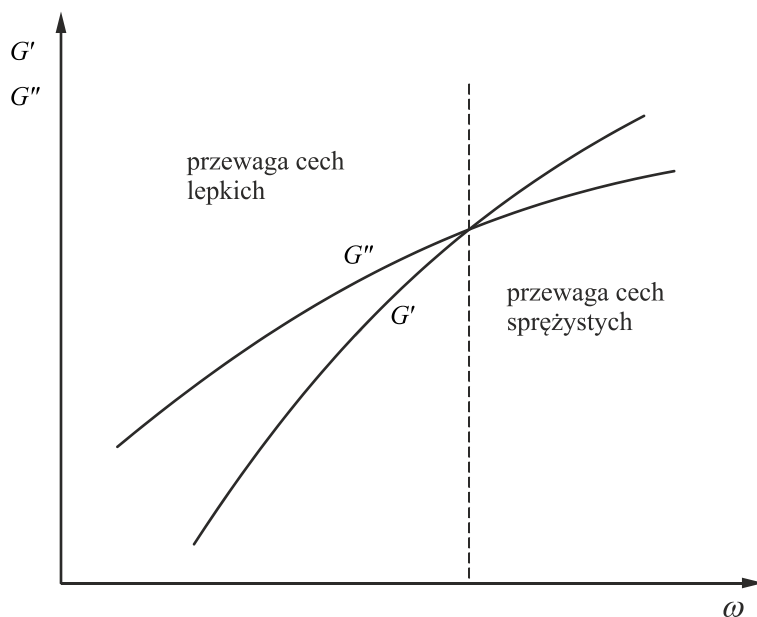
Oznacza to, że w pewnym zakresie szybkości ścinania lepkość η przy danej szybkości ścinania jest równa lepkości dynamicznej η' , wyznaczonej w teście oscylacyjnym przy szybkości oscylacji ω równej $k_p \dot{\gamma}$.

Spełnienie tej zależności oznacza, że linie reprezentujące zależność lepkości od szybkości ścinania (krzywa płynięcia) i zależność lepkości dynamicznej od częstotliwości oscylacji są na wykresie w układzie podwójnie logarytmicznym przesunięte równolegle lub pokrywają się, gdy $k_p = 1$. Znajomość współczynnika przesunięcia k_p pozwala na porównanie wyników pomiarów właściwości lepkich wyznaczonych w warunkach przepływu ustalonego i oscylacyjnego. Jeśli substancja spełnia zależność (8.85), to powinna też spełniać zależność poniższą, wiążącą właściwości sprężyste

$$G'(\omega) = k_p^2 \frac{N_1(\dot{\gamma} = \omega)}{2}. \quad (8.86)$$

Typową dla płynów polimerowych zależność G' i G'' od częstości oscylacji przedstawiono na wykresie na rys. 8.15. Jest charakterystyczne, że odpowiedź sprężysta, reprezentowana przez G' , dominuje przy dużych częstościach, czyli przy szybkich odkształceniach, natomiast odpowiedź lepka dominuje przy małych częstościach, czyli w odkształceniach powolnych.

Wykres wartości modułów G' i G'' od częstotliwości oscylacji może dać pewne informacje o substancji. To, który moduł jest większy, wskazuje, czy w danym płynie przy danej częstotliwości przeważają właściwości lepkie czy sprężyste.



Rys. 8.15. Typowa zależność modułów G' i G'' od częstotliwości oscylacji

Punkt przecięcia linii zmian obu modułów wyznacza częstotliwość oscylacji, której odwrotność jest nazywana czasem charakterystycznym substancji Θ_c

$$\Theta_c = \frac{1}{\omega_{G'=G''}} \quad (8.87)$$

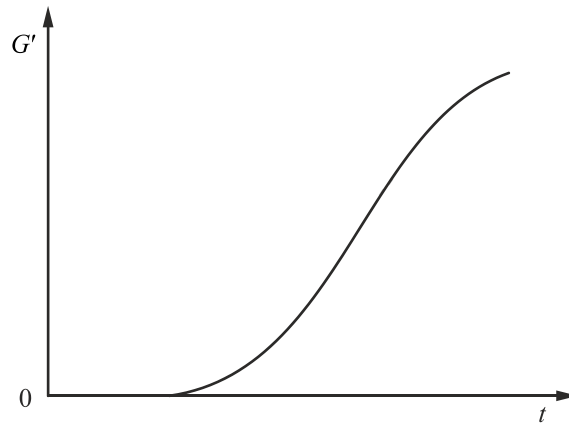
i poprzez definicję liczby Debory

$$De = \frac{\Theta_c}{t_{\text{proc}}}, \quad (8.88)$$

pozwała oszacować, jak będzie się ten płyn zachowywał w różnych procesach – czy ujawni bardziej cechy sprężyste czy lepkie – patrz rozdział 2.

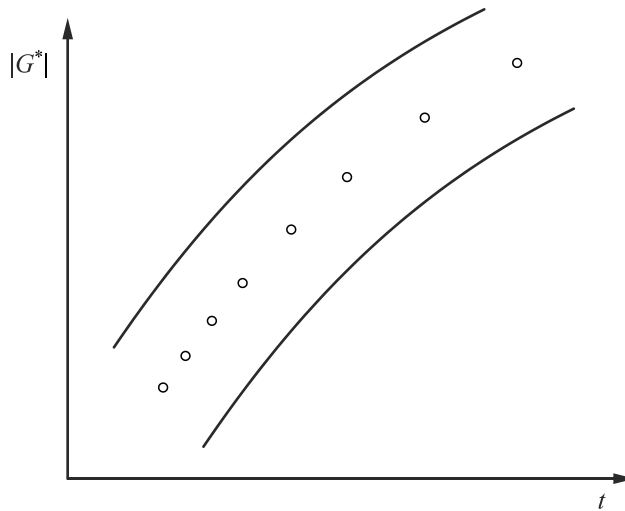
Stałość G' w funkcji częstotliwości oscylacji wskazuje na zachowanie bliskie ciała stałego – oznacza, że substancja ma granicę płynięcia, a naprężenia podczas pomiaru oscylacyjnego były na tyle niskie, że jej nie przekroczyły.

Badania oscylacyjne bywają stosowane do śledzenia rozwoju struktury płynu podczas przemian fizycznych i chemicznych zachodzących na przykład w czasie żelowania. Ta struktura, jak wiadomo, łatwo ulega zniszczeniu przez duże deformacje, występujące zawsze przy badaniach wiskozymetrycznych. Małe deformacje oscylacyjne nie powodują zmian struktury i pozwalają zachować próbkę do dalszych badań. Przykładowy wykres zależności rosnącej wartości modułu zachowawczego G' od czasu dojrzewania jogurtu przedstawiony na rys. 8.16 wskazuje na powstawanie cech sprężystych w wyniku budowy żelowej struktury białkowej.



Rys. 8.16. Zmiany wartości modułu zachowawczego G' jogurtu podczas jego dojrzewania

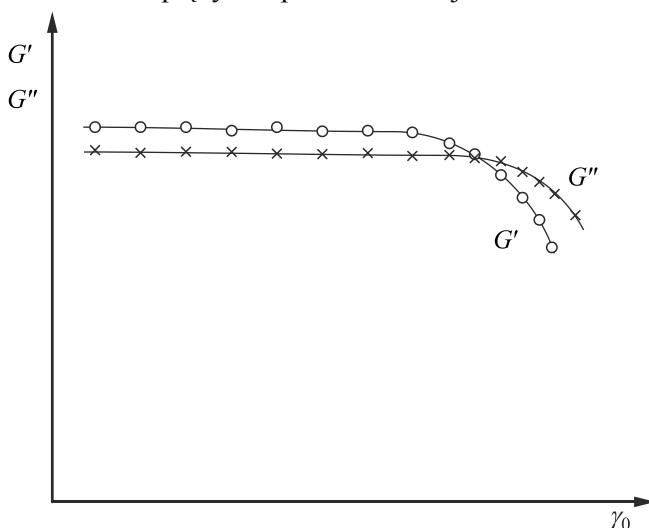
Badania oscylacyjne są stosowane również do śledzenia przebiegu procesu wulkanizacji gumy na przykład w czasie produkcji opon. Próbkę pobraną z procesu technologicznego umieszcza się w przestrzeni roboczej reometru stożek-płytką o temperaturze stosowanej podczas wulkanizacji i poddaje testowi oscylacyjnemu o stałej amplitudzie i częstotliwości. Na skutek wulkanizacji ciecz sprężystolepka ulega sieciowaniu, przechodzi w ciało stałe lepkosprężyste i zmienia się przy tym moduł zespolony, tak jak to przedstawiono na wykresie rys. 8.17.



Rys. 8.17. Zmiany wartości modułu zespolonego G^* gumy podczas wulkanizacji

Podczas prawidłowego przebiegu procesu, punkty pomiarowe zależności G^* od czasu t na wykresie rys. 8.17 muszą znaleźć się wewnątrz obszaru wyznaczonego przez dwie graniczne linie. Jeśli punkty znajdują się poza tymi granicami, to partia materiału jest dyskwalifikowana, i nie zostaje użyta do produkcji.

Pomiary oscylacyjne prowadzi się zwykle w zakresie sprężystości liniowej. Dlatego pierwszą rzeczą przed rozpoczęciem testu oscylacyjnego jest ustalenie zakresu, w którym badana substancja wykazuje sprężystość liniową. W tym celu wykonuje się pomiar oscylacyjny przy stałej częstotliwości, zmieniając amplitudę. W przyrządach o zadanym odkształceniu programuje się wartości amplitudy odkształcenia. W przyrządach sterowanych napięciem zmienia się w kolejnych pomiarach wartości amplitudy naprężenia, co powoduje, że amplituda odkształcenia też się zmienia. Zmierzone wartości – G' i G'' pozostają stałe do pewnej wartości amplitudy – rys. 8.18. Gdy ją przekroczy, wartości tych parametrów zaczną maleć. Zakres amplitudy, w którym moduły G' i G'' mają stałą wartość wyznacza obszar sprężystości liniowej.



Rys. 8.18. Typowa zależność wartości modułów G' i G'' od amplitudy przy stałej częstotliwości oscylacji

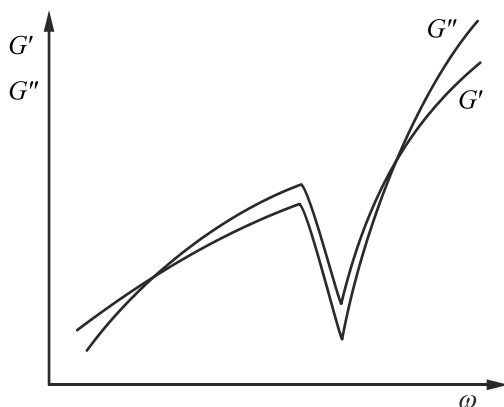
Stwierdzono, że granica zakresu liniowego z reguły jest określona przez maksymalną amplitudę, a nie zależy od częstotliwości, podobnie jak w ciele stałym sprężystym. Dlatego sprawdza się tę granicę tylko dla jednej częstotliwości, zwykle równej 1 Hz. W praktyce, podczas właściwych pomiarów stosuje się amplitudę wyznaczającą górną granicę zakresu liniowego – wystąpią wtedy wyższe naprężenia, a więc większa jest dokładność pomiaru.

Pomiary oscylacyjne można prowadzić w układach stożek- płytki, współosiowych cylindrów i równoległych płytek. Niezależnie od układu pomiarowego mogą wystąpić pewne zakłócenia, niewystępujące podczas pomiarów ze stałą szybkością deformacji. Są one spowodowane bezwładnością mechaniczną. Jeśli stożek lub walec oscyluje, to moment siły mierzony przez układ pomiarowy jest wywołany zarówno oporem ruchu płynu, jak i bezwładnością stożka, którego prędkość ciągle się zmienia. Ten efekt fałszuje wyniki. Programy sterujące nowoczesnymi reometrami w obliczeniach momentu siły uwzględniają poprawkę na bezwładność, zależną od

wymiarów elementu oscylującego, ale gdy wartość tej poprawki jest zbliżona do wartości mierzonej, pomiar może być obciążony pewnym błędem. Z tego punktu widzenia korzystniej jest używać układów o mniejszym momencie bezwładności, a to preferuje geometrię stożek-płytki, najlepiej ze stożkiem wykonanym z tworzywa sztucznego.

Bezwładność objawia się nie tylko w ruchu stożka, ale i płynu, który również wykonuje drgania oscylacyjne. Jeśli siły bezwładności są zbyt duże w stosunku do sił lepkości i sprężystości, to ruch płynu w szczelinie ulega zakłóceniom. Jest to szczególnie zauważalne w przypadku płynów o małej lepkości.

Efekt ten może objawić się przez reakcję płynu pozornie sprężystą, gdy w rzeczywistości jest ona lepka lub odwrotnie. Na krzywej zależności wartości modułów G' i G'' od częstotliwości pojawiają się wtedy nagłe zakrzywienia, przedstawione na wykresie rys. 8.19, sprawiające wrażenie usterki w działaniu reometru. Wyniki uzyskane przy wyższych częstotliwościach należy wówczas odrzucić. Efekt ten można zmniejszyć i przesunąć jego występowanie w stronę wyższych częstotliwości, stosując stożek o mniejszym kącie lub mniejszą amplitudę oscylacji przy wyższych częstotliwościach.



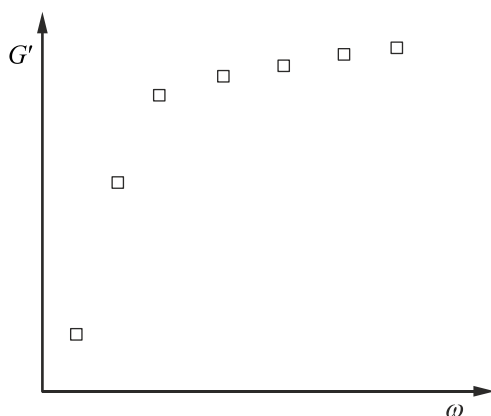
Rys. 8.19. Wpływ zakłóceń wywołanych bezwładnością płynu na wyniki pomiarów oscylacyjnych

Planując eksperyment, możemy ustalić niektóre jego parametry w dowolny sposób. Zagadnienie doboru odpowiedniej amplitudy pomiarów zostało omówione już wcześniej. Następnym zagadnieniem jest ustalenie liczby powtórzeń cyklu sinusoidalnego. Teoretycznie wystarczy jeden cykl, ale reometry o zadanym naprężeniu, otrzymując poprzez komputer sterujący zadanie „wykonaj cykl sinusoidalny drgań o zadanej amplitudzie” działają według algorytmu:

- 1) przyjąć pierwszą, arbitralnie dobraną, wartość amplitudy naprężenia stycznego – wykonać 1/2 cyklu drgań,
- 2) sprawdzić amplitudę,
- 3) porównać z zadaną wartością amplitudy,
- 4) skorygować przyjętą wartość naprężenia – wykonać następne 1/2 cyklu,
- 5) powtarzać te czynności aż do osiągnięcia zadanej amplitudy.

Jeśli liczba wykonanych cykli drgań jest za mała, to nawet ostatnie powtórzenie może być wykonane przy zbyt dużej amplitudzie, wykraczając poza zakres sprężystości liniowej i jest wtedy obciążony błędem. Prawidłowe wykonanie pomiaru wymaga więc kilku cykli. Ilu, to trzeba sprawdzić – po ilu cyklach osiągamy wyniki niezmiennie. Krytyczny jest pierwszy pomiar, w którym naprężenie jest przyjmowane w sposób przypadkowy. Najlepiej więc przed rozpoczęciem właściwych pomiarów wykonać pomiar przy pierwszej częstotliwości kilkakrotnie, aż do ustalenia wyników: G' , G'' i amplitudy odkształcenia. Następnie wykonujemy pomiary od nowa, przyjmując do pierwszej częstotliwości naprężenie ustalone w tym wstępnym pomiarze i wykonując 2-3 cykle przy każdej częstotliwości. W następnych pomiarach, wykonywanych przy kolejnych częstotliwościach, program odpowiednio dostosowuje wartość naprężenia do wartości ustalonej w poprzednim pomiarze. Takie postępowanie zaoszczędza czas, a jednocześnie pozwoli uniknąć błędów przy początkowych częstotliwościach, spowodowanych niedostrojeniem się przyrządu do zadanych warunków.

Typowy obraz wyników pomiarów obciążonych błędem niedostrojenia amplitudy odkształcenia przy pierwszych pomiarach wykonanych przy najmniejszej częstotliwości drgań przedstawiono na wykresie rys. 8.20. Moduł zachowawczy wyznaczony przy pierwszym pomiarze z najmniejszą częstotliwością, wyraźnie odbiega od pozostałych wyników, w drugim pomiarze to odchylenie jest mniejsze. Jest bardzo prawdopodobne, że dwa pierwsze pomiary są obciążone błędem spowodowanym przekroczeniem amplitudy odkształcenia, powodującej wyjście poza zakres sprężystości liniowej. Należy sprawdzić w tabeli wyników, czy amplituda odkształceń, w dwóch pierwszych pomiarach, nie jest większa od zadanej. Jeśli tak, to należy powtórzyć te pomiary, stosując większą liczbę powtórzeń cyklu oscylacyjnego.



Rys. 8.20. Przykład wyników pomiarów wskazujących na źle dobraną amplitudę odkształcenia przy najniższych częstotliwościach oscylacji

Procedura ta nie jest potrzebna w przypadku reometru o zadanym odkształceniu, w którym wartość amplitudy odkształcenia jest wprowadzana jako jedno z ustawień

wejściowych i wykonywana przez reometr od pierwszego cyklu. Nie oznacza to jednak wyższości tego typu przyrządów przy badaniach oscylacyjnych. Ze względów mechanicznych przebieg odkształcenia w takich przyrządach może dość znacznie odbiegać od sinusoidy, zwłaszcza przy małych amplitudach drgań.

Niektóre reometry mają możliwość wykonania pomiarów oscylacyjnych metodą Multiwave – równoczesne drgania o różnych częstotliwościach nałożone na siebie. Czas trwania testu skraca się wtedy do czasu najdłuższego cyklu. Jeśli jednak nie musimy się spieszyć, a zależy nam na dokładności pomiarów, raczej nie należy korzystać z tego typu udogodnień, gdyż wzajemne oddziaływanie równoczesnych oscylacji o różnej częstotliwości może wpływać na reakcję ciała, a przez to na poprawność uzyskanych wyników.

9. POMIARY LEPKOŚCI WZDŁUŻNEJ

Pomiary lepkości wzdlużnej stwarzają wiele praktycznych problemów. Płyn, którego lepkość wzdlużną chcemy zmierzyć, powinien mieć dużą lepkość, aby przy pomiarach rozciągania jego próbki nie zmieniała ona gwałtownie swojego kształtu lub wręcz nie pękała. Tylko dla płynów o dużej lepkości możliwe jest uzyskanie warunków równowagowych stałej szybkości rozciągania. Badana próbka jest często przy jej rozciąganiu położona na powierzchni innej cieczy niemieszającej się z badanym płynem, aby uniknąć jej dodatkowej deformacji. W sposób naturalny powstają więc problemy związane z właściwym termostatowaniem próbki. Innym praktycznym problemem jest odpowiednie przygotowanie i mocowanie w przyrządzie do pomiaru lepkości wzdlużnej zrelaksowanej próbki, która poddawana jest rozciąganiu.

W przypadku płynów o małych lepkościach można do pomiaru ich lepkości wzdlużnej stosować jedynie specyficzne metody pomiarowe, umożliwiające pomiary w ograniczonym zakresie zmian warunków rozciągania próbki. Dostępne metody pomiarowe lepkości wzdlużnej cieczy o niskich lepkościach pozwalają jedynie na pomiary, w których szybkość rozciągania nie jest w pełni kontrolowana i w wielu przypadkach może zmieniać się bardzo gwałtownie. Nie jesteśmy więc w stanie w praktycznych pomiarach zbliżyć się do warunków równowagowych stałości szybkości rozciągania lub stałości naprężeń. Z tego powodu należy traktować wartość lepkości wzdlużnej zmierzonej dla cieczy o małej lepkości jako wartości chwilowe [34, 118].

Poniżej przedstawione będą dostępne w literaturze przedmiotu metody pomiaru lepkości wzdlużnej.

9.1. Jednoosiowe rozciąganie próbki

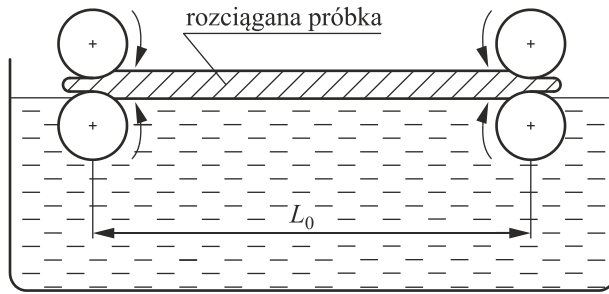
Idea takiego pomiaru jest przedstawiona schematycznie na rys. 9.1. Próbka pomiarowa płynu jest mocowana między dwoma parami obracających się w przeciwnych kierunkach walców. Aby przeciwdziałać jej poprzecznej deformacji, pływa ona na powierzchni warstwy cieczy, która nie miesza się z badaną próbką. Sterując szybkością obrotową bębnow, można uzyskać warunki stałego naprężenia lub stałej szybkości odkształcenia.

Naprężenie rozciągające τ_E jakiemu poddawana jest badana próbka wynosi

$$\tau_E = \frac{F}{A}, \quad (9.1)$$

gdzie: F – siła rozciągająca próbkę,

A – średnie pole przekroju rozciąganej próbki na długości L_0 .



Rys. 9.1. Schemat aparatury do pomiaru lepkości wzdłużnej

Zakładając stałą objętość rozciąganej próbki, można napisać

$$A_0 L_0 = AL, \quad (9.2)$$

gdzie: A_0, L_0 – początkowe pole przekroju i długość próbki,
 A, L – aktualne pole przekroju i długość próbki.

Z przekształcenia równania (9.2) mamy

$$A = \frac{A_0 L_0}{L}. \quad (9.3)$$

Podstawiając równanie (9.3) do równania (9.1), otrzymujemy

$$\tau_E = \frac{FL}{A_0 L_0}. \quad (9.4)$$

Biorąc pod uwagę równanie (3.58), mamy

$$\tau_E = \frac{FL_0 e^{\dot{\epsilon}t}}{A_0 L_0} = \frac{F e^{\dot{\epsilon}t}}{A_0}. \quad (9.5)$$

Znając wartość τ_E , lepkość wzdłużną, można obliczyć z zależności

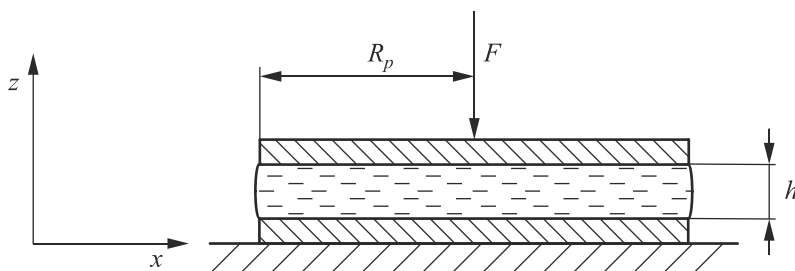
$$\eta_E = \frac{\tau_E}{\dot{\epsilon}} = \frac{F e^{\dot{\epsilon}t}}{A_0 \dot{\epsilon}}. \quad (9.6)$$

Szybkość rozciągania $\dot{\epsilon}$ próbki o długości L_0 jest określana na podstawie szybkości poruszania się w przeciwnych kierunkach końców rozciąganej próbki

$$\dot{\epsilon} = \frac{v_1 + v_2}{L_0}. \quad (9.7)$$

9.2. Pomiar lepkości wzdłużnej metodą ściskania próbki płynu

Pomiar lepkości wzdłużnej może być zrealizowany poprzez ściskanie badanej próbki między dwoma równoległymi płytkami, przy czym jedna z płytek – zazwyczaj dolna – jest nieruchoma, a druga porusza się z określoną prędkością v_2 w kierunku z do dołu. Idea tej metody pomiaru lepkości wzdłużnej jest przedstawiona schematycznie na rys. 9.2.



Rys. 9.2. Pomiar lepkości wzdłużnej metodą ściskania próbki

Siła ściskająca F powoduje przemieszczanie się w dół górnej płytki układu pomiarowego ściskającego zawarty między płytkami płyn. Siła ta, dla przypadku ściskania płynu nienewtonowskiego opisanego modelem potęgowym Ostwalda-de Waele'a o parametrach reologicznych k i n , może być wyrażona wzorem [14]

$$F(t) = \frac{3^{\frac{n+1}{2}} \pi R_p^2 k v_2^n}{h^n}, \quad (9.8)$$

gdzie: h_0 – początkowa szerokość szczeliny,
 h – aktualna szerokość szczeliny równa $h = h_0 - v_2 t$,
 t – bieżący czas pomiaru,
 v_2 – prędkość poruszania się górnej płytki.

Równanie (9.8) może być przekształcone do postaci

$$\frac{F(t)}{\pi R_p^2} = 3^{\frac{n+1}{2}} k \left(\frac{v_2}{h} \right)^n. \quad (9.9)$$

Lewa strona równania (9.9) jest równa naprężeniu ściskającemu

$$\tau_E = \frac{F}{\pi R^2}, \quad (9.10)$$

zaś wielkość

$$\frac{V_2}{h} = \dot{\varepsilon} \quad (9.11)$$

jest szybkością ściskania próbki.

Po uwzględnieniu równań (9.10) i (9.11) można zapisać wzór (9.9) w następującej postaci

$$\tau_E = 3^{\frac{n+1}{2}} k (\dot{\varepsilon})^n. \quad (9.12)$$

Wynikający z rozkładu prędkości związek między szybkością rozciągania przy rozciąganiu jednoosiowym $\dot{\varepsilon}$ i dwuosiowym ε_{20} jest następujący

$$\dot{\varepsilon} = 2\varepsilon_{20}. \quad (9.13)$$

Uwzględniając w równaniu (9.12) równanie (9.13), otrzymujemy

$$\tau_{20} = 3^{\frac{n+1}{2}} 2^n k \dot{\varepsilon}_{20}^n. \quad (9.14)$$

Lepkość wzdłużną przy dwuosiowym ściskaniu określamy więc z zależności

$$\eta_{E20} = \frac{\tau_{20}}{\dot{\varepsilon}_{20}} = 3^{\frac{n+1}{2}} 2^n k \dot{\varepsilon}_{20}^{n-1}. \quad (9.15)$$

Dla szczególnego przypadku ściskania płynu newtonowskiego ($n = 1$; $k = \eta$) równanie (9.15) upraszcza się do postaci

$$\eta_{E20} = 6\eta. \quad (9.16)$$

A więc, lepkość wzdłużna przy ściskaniu lub rozciąganiu dwuosiowym jest sześć razy większa od lepkości dynamicznej płynu określonej w przepływie ścinającym.

9.3. Reometr typu spin-line

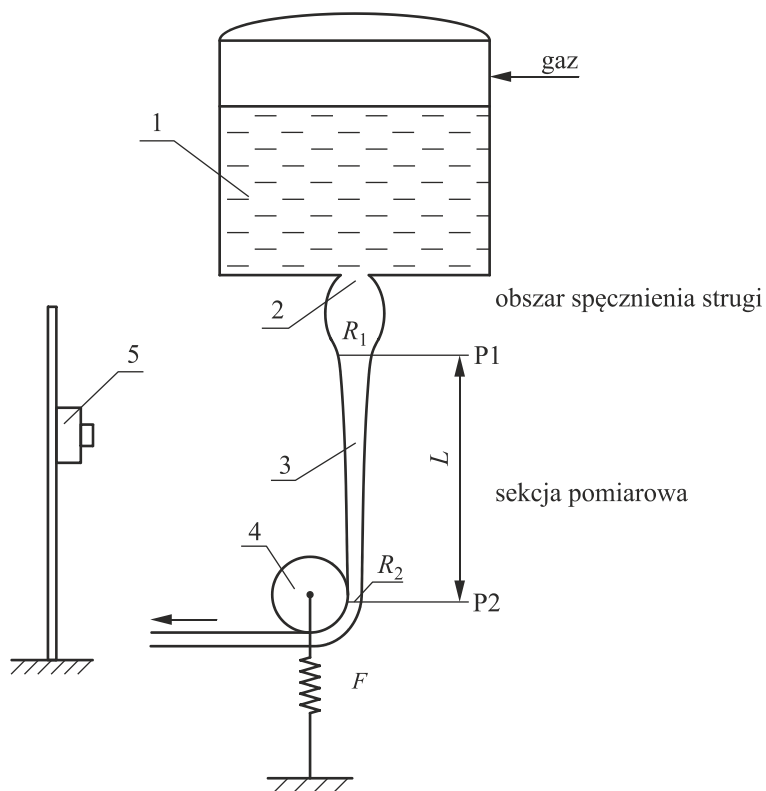
Zasada działania tego reometru została przedstawiona schematycznie na rys. 9.3. Reometr typu spin-line służy do pomiaru lepkości wzdłużnej cieczy o pośrednich wartościach lepkości, poprzez wytwarzanie jednoosiowego rozciągania.

Badana ciecz jest wytłaczana z termostowanego zbiornika 1 za pomocą sprężonego gazu. Wypływając z dyszy 2, o małej średnicy, struga cieczy jest przechwytywana i rozciągana przez obracający się walec 4. Wytwarzane naprężenie rozciągające jest określane poprzez pomiar siły rozciągającej F .

Zakładając, że szybkość rozciągania strugi cieczy jest stała na pewnej długości próbki L , średnią wartość szybkości rozciągania oblicza się z zależności

$$\dot{\varepsilon} = \frac{V_2 - V_1}{L}, \quad (9.17)$$

gdzie: v_1 i v_2 – średnie prędkości przepływu strugi w przekrojach P1 i P2,
 L – odległość między przekrojami P1 i P2.



Rys. 9.3. Schemat reometru typu spin-line

Aby określić wartość prędkości v_1 i v_2 , wykonuje się pomiary średnicy strugi cieczy odpowiednio $2R_1$ i $2R_2$ metodami fotograficznymi lub stosując kamerę 5 o dużej szybkości rejestracji.

Dzieląc natężenie wypływu cieczy ze zbiornika 1 przez pole przekroju strugi, określamy prędkości v_1 i v_2 . Równanie (9.17) przyjmuje więc postać

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \left(\frac{Q}{\pi R_2^2} - \frac{Q}{\pi R_1^2} \right) = \frac{Q}{\pi L} \left(\frac{1}{R_2^2} - \frac{1}{R_1^2} \right), \quad (9.18)$$

gdzie Q – objętościowe natężenie wypływu cieczy ze zbiornika reometru.

Napężenie rozciągające określa się za pomocą równania

$$\tau_E = \frac{F}{\pi R^2}, \quad (9.19)$$

przy czym za wartość R przyjmuje się średni promień próbki o długości L równy

$$R_{sr} = \frac{R_1 + R_2}{2}.$$

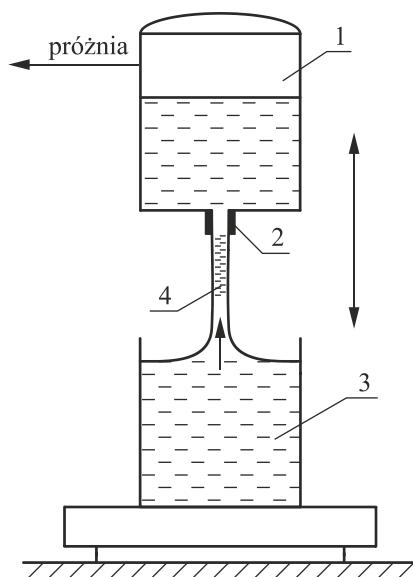
Biorąc pod uwagę równanie (9.18) i (9.19), końcową zależność umożliwiającą obliczenie wartości lepkości wzdłużnej można przedstawić w postaci

$$\eta_E = \frac{\tau_E}{\dot{\epsilon}} = \frac{F \cdot L}{R_{sr}^2 Q} \left[\frac{R_2^2}{1 - \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2} \right]. \quad (9.20)$$

Przedstawiona metoda pomiaru lepkości wzdłużnej jest stosowana dla stopionych polimerów, środków spożywczych oraz roztworów o średnich wartościach lepkości.

9.4. Syfon bezprzewodowy

Schemat aparatury pomiarowej przedstawiono na rys. 9.4. Zbiornik 1 jest opuszczany, aż kapilara 2, zamocowana do dna zbiornika dotknie do zwierciadła cieczy znajdującej się w zbiorniku 3. Po jej częściowym zanurzeniu w cieczy, w zbiorniku 1, wytwarza się podciśnienie poprzez podłączenie do próżni. Po krótkiej chwili zbiornik 1 jest powoli unoszony, co umożliwia utworzenie strugi cieczy 4 zasysanej do zbiornika 1.

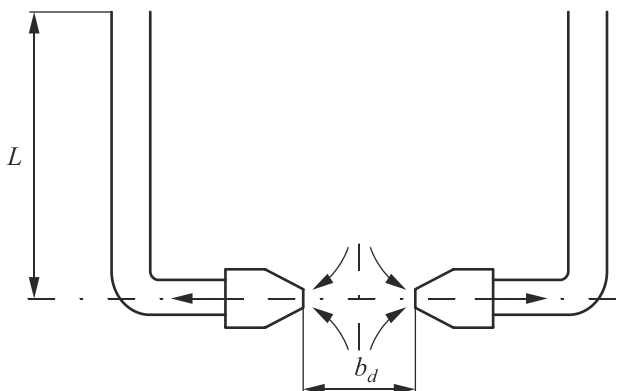


Rys. 9.4. Syfon bezprzewodowy

Do określenia geometrii strugi stosuje się techniki fotograficzne lub filmowanie kamerą video. Zbiornik dolny jest postawiony na wadze, co umożliwi ciągłą rejestrację zmian masy zasysanej cieczy. Lepkość wzdłużna jest obliczana z tej samej zależności, jaką stosuje się przy pomiarach za pomocą reometru spin-line – patrz równanie (9.20).

9.5. Metoda pomiaru za pomocą dwóch dysz zanurzonych w cieczy

Schemat urządzenia pomiarowego przedstawiono na schemacie rys. 9.5. Do końcówek obu dysz po ich zanurzeniu w cieczy jest podłączona próżnia, co powoduje zasysanie poprzez dysze cieczy. Wytwarza się jednoosiowy rozciągający przepływ płynu w przestrzeni między wlotami do dysz. Powoduje on „przyciąganie się” dysz do siebie. Jedna z dysz jest zamocowana, zaś druga umożliwia poprzez zainstalowany czujnik pomiar momentu siły działającej na nią. Mierzona w ten pośredni sposób siła reprezentuje siłę wywołującą naprężenie rozciągające.



Rys. 9.5. Schemat dysz pomiarowych

Średnia wartość szybkości rozciągania płynu jest obliczana z zależności

$$\dot{\epsilon} = \frac{Q}{A_d} \frac{1}{\frac{b_d}{2}} = \frac{2Q}{A_d b_d}, \quad (9.21)$$

gdzie: Q – całkowite objętościowe natężenie przepływu cieczy w obu dyszach,

A_d – pole powierzchni przekroju otworu dyszy,

b_d – odległość między wlotami do dysz.

Lepkość wzdłużna jest obliczana przez podzielenie naprężenia rozciągającego F/A_d przez szybkość rozciągania $\dot{\epsilon}$ – wzór (9.21).

$$\eta_E = \frac{\frac{F}{A_d}}{\frac{2Q}{A_d b_d}} = \frac{F b_d}{2Q}. \quad (9.22)$$

Siłę F określamy z pomiaru momentu $M = FL$ (gdzie L – długość ramienia, na którym zamocowana jest dysza).

Określona z równania (9.22) lepkość wzdłużna jest wartością średnią tej lepkości. Zbudowany po raz pierwszy w 1987 r. przez Fullera przyrząd umożliwiający praktyczne wykorzystanie opisaną metody pomiaru lepkości wzdłużnej zdał pomyślnie egzamin. Fuller potwierdził doświadczalnie lepkość Troutona $\eta_E = 3\eta_0$. W wykonanym przez niego przyrządzie średnica dysz wynosiła 1 mm, a odległość między dyszami $b = 1$ mm.

9.6. Wypływ cieczy ze zbiornika przez ostrobrzeżny okrągły otwór

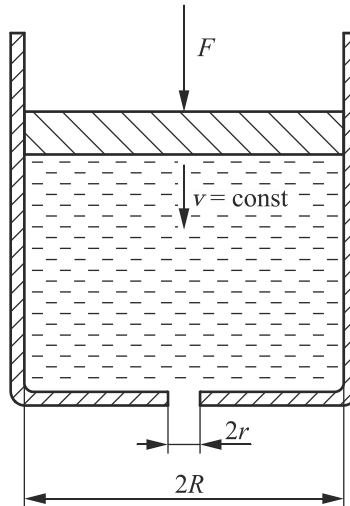
Przy wypływie cieczy przez ostrobrzeżny okrągły otwór, tak jak to przedstawiono na schemacie rys. 9.6, można określić następującą zależność między lepkością wzdłużną a parametrami wypływu

$$\eta_E = C \frac{\Delta p}{\dot{\gamma}}, \quad (9.23)$$

gdzie: C – stała zależna od geometrii urządzenia,

Δp – spadek ciśnienia w otworze wypływowym,

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania w otworze liczona za pomocą wzoru (9.26).



Rys. 9.6. Geometria układu pomiarowego

Wartość liczbową stałej C można łatwo określić z równania (9.23), wykonując pomiary wypływu ze zbiornika cieczy newtonowskiej, dla której wartość lepkości wzdłużnej jest znana.

Równanie (9.23) może być również zastosowane dla otworu wypływowego w bardzo cienkiej ścianie. Dla takiego przypadku Δp jest oporem lokalnym wlotu do otworu.

Pod wpływem siły F tłok porusza się w zbiorniku ze stałą prędkością v . Spadek ciśnienia może być wówczas określony z zależności

$$\Delta p = \frac{F}{\pi R^2}, \quad (9.24)$$

zaś natężenie wypływającej w tych warunkach cieczy wynosi

$$Q = v\pi R^2, \quad (9.25)$$

a szybkość ścinania w otworze po uwzględnieniu równania (9.25)

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3} = \frac{4vR^2}{r^3}. \quad (9.26)$$

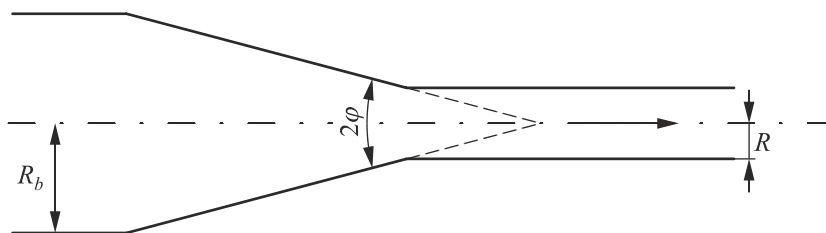
Podstawiając do równania (9.23) równania (9.24÷9.26), po prostych przekształceniach otrzymujemy końcową zależność, umożliwiającą obliczenie lepkości wzdłużnej w jednoosiowym przepływie rozciągającym.

$$\eta_E = \left(\frac{C}{4\pi} \right) \left(\frac{Fr^3}{vR^4} \right). \quad (9.27)$$

9.7. Przepływ w przewodzie stożkowym

W czasie przepływu płynu spełniającego prawo potęgowe w przewodzie stożkowym przedstawionym schematycznie na rys. 9.7 całkowity spadek ciśnienia jest sumą spadku ciśnienia wynikającego z tarcia wewnętrznego w płynie, czyli w przepływie ścinającym Δp_f oraz spadku ciśnienia związanego z rozciąganiem elementów płynu – Δp_E .

$$\Delta p = \Delta p_f + \Delta p_E. \quad (9.28)$$



Rys. 9.7. Schemat układu pomiarowego

Cogswell [22] zaproponował, aby spadek ciśnienia Δp_f obliczać z następującej zależności

$$\Delta p_f = \dot{\gamma}^n \left(\frac{3n+1}{4n} \right)^n \frac{2k}{3n \operatorname{tg} \varphi} \left[1 - \left(\frac{R}{R_b} \right)^{3n} \right], \quad (9.29)$$

gdzie: φ – połowa kąta rozwarcia stożka,

k, n – parametry reologiczne płynu,

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania na ścianie przewężenia obliczana z zależności

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}, \quad (9.30)$$

gdzie Q – objętościowe natężenie przepływu płynu.

Natomiast spadek ciśnienia związany z przepływem rozciągającym – zgodnie z rozważaniami Cogswella [22] wynosi

$$\Delta p_E = \dot{\gamma}^m \left(\frac{2K_E}{3m} \right) \left(\frac{\operatorname{tg} \varphi}{2} \right)^m \left[1 - \left(\frac{R}{R_b} \right)^{3m} \right], \quad (9.31)$$

gdzie: K_E – stała,

m – parametr.

Logarytmując obustronnie równanie (9.31), otrzymujemy

$$\log \Delta p_E = m \log \dot{\gamma} + \log \left\{ \left(\frac{2K_E}{3m} \right) \left(\frac{\operatorname{tg} \varphi}{2} \right)^m \left[1 - \left(\frac{R}{R_b} \right)^{3m} \right] \right\}. \quad (9.32)$$

Przedstawiając równanie (9.32) w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych $\log \Delta p_E$ jako funkcję $\log \dot{\gamma}$, można w prosty sposób określić parametr m jako nachylenie krzywej, zaś stałą K_E określić po przeliczeniach z wartości rzędnej w punkcie $\dot{\gamma} = 1$.

Lepkość wzdłużną płynu można obliczyć z następującej zależności

$$\eta_E = K_E \dot{\epsilon}^{m-1}, \quad (9.33)$$

gdzie

$$\dot{\epsilon} = \dot{\gamma} \frac{\operatorname{tg} \varphi}{2}. \quad (9.34)$$

Procedura określenia lepkości wzdłużnej składa się z poniższych etapów.

1. Określamy eksperymentalnie wartość całkowitego spadku ciśnienia Δp przy przepływie płynu w przewodzie stożkowym.

2. Określamy parametry reologiczne n i k płynu stosowanego w pomiarach za pomocą klasycznych pomiarów reometrycznych.
3. Obliczamy spadek ciśnienia związany z przepływem ścinającym Δp_f – równanie (9.29).
4. Spadek ciśnienia spowodowany rozciąganiem płynu w przepływie stożkowym Δp_E obliczamy z równania $\Delta p_E = \Delta p - \Delta p_f$ (różnica spadków ciśnienia: całkowitego i spowodowanego tarciem wewnętrznym w płynie).
5. Metodą graficzną określamy parametry m i K_E poprzez przedstawienie równania (9.33) w podwójnie logarytmicznym układzie współrzędnych $\log \Delta p_E = f(\log \dot{\gamma})$.
6. Z równań (9.33) i (9.34) określamy wartość lepkości wzdłużnej η_E dla danej szybkości rozciągania.

Cogswell [22] opracował również proste równania pozwalające na określenie naprężenia rozciągającego τ_E i szybkości rozciągania płynu $\dot{\epsilon}_E$ przy wypływie cieczy przez otwór w dnie zbiornika, czyli dla przypadku gdy $\varphi = 90^\circ$ (patrz rys. 9.7)

$$\tau_E = \frac{3}{8}(n+1)\Delta p, \quad (9.35)$$

$$\dot{\epsilon}_E = \frac{4n\dot{\gamma}^2}{3(n+1)\Delta p}. \quad (9.36)$$

Lepkość wzdłużną płynu można w takich warunkach obliczyć ze wzoru

$$\eta_E = \frac{\tau_E}{\dot{\epsilon}_E} = \frac{9(n+1)^2 \Delta p^2}{32n\dot{\gamma}^2}, \quad (9.37)$$

gdzie η jest lepkością płynu nienewtonowskiego przy szybkości ścinania $\dot{\gamma}$.

9.8. Porównanie różnych metod określania lepkości wzdłużnej

Zalety i wady zaprezentowanych metod pomiaru lepkości wzdłużnej przedstawiono w tabeli 9.1. Podsumowując aktualny stan badań w dziedzinie pomiarów lepkości wzdłużnej, można zaproponować stosowanie poniższych metod pomiarowych.

1. W przypadku stopionych polimerów o dużej lepkości najbardziej odpowiednią jest metoda jednoosiowego rozciągania próbki w kształcie cylindra lub prostopadłościanu – patrz p. 9.1.
2. W przypadku cieczy o niskich lepkościach dobre rezultaty pomiaru lepkości wzdłużnej uzyskuje się metodą dwóch przeciwbieżnych dysz – patrz p. 9.5.
3. Prostą metodą pomiarową jest ściskanie próbki płynu. Metoda może być stosowana dla cieczy o dużej i średniej lepkości – patrz p. 9.2.

4. Najprostszą metodą jest wypływ cieczy ze zbiornika. Daje ona jednak znaczne błędy pomiarowe dla małych szybkości rozciągania $\dot{\epsilon}$ – patrz p. 9.6.

Tabela 9.1

Porównanie zalet i wad różnych metod określania lepkości wzdłużnej

Zalety	Wady
1. Jednoosiowe rozciąganie próbki	
<ul style="list-style-type: none"> - Homogeniczne deformacje. - Dobre, powtarzalne wyniki pomiarów. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tylko dla cieczy o dużych lepkościach. - Małe szybkości rozciągania $\dot{\epsilon}$. - Złożona metodyka pomiarowa. - Bardzo drogie przyrządy pomiarowe. - Wymaga łaźni cieczowych. - Trudności w mocowaniu i przygotowaniu próbki.
2. Ściskanie próbki	
<ul style="list-style-type: none"> - Proste przygotowanie próbki. - Proste generowanie małych przemieszczeń płytki pomiarowej. 	<ul style="list-style-type: none"> - Dla cieczy o wysokich i średnich lepkościach. - Małe odkształcenia próbki.
3. Reometr typu spin-line	
<ul style="list-style-type: none"> - Ciecze o małych lepkościach. - Proste przygotowanie próbki. - Dostępne komercyjne przyrządy pomiarowe. 	<ul style="list-style-type: none"> - Złożona metodyka pomiarowa (analiza zapisu z kamery filmowej). - Konieczność korygowania wyników pomiarów.
4. Dysze przeciwbieżne	
<ul style="list-style-type: none"> - Płyny o niskiej lepkości. - Szeroki zakres $\dot{\epsilon}$. - Dostępne komercyjne przyrządy pomiarowe. 	<ul style="list-style-type: none"> - Czułe przyrządy pomiarowe momentu siły. - Wytwarzanie próżni.
5. Wypływ cieczy ze zbiornika	
<ul style="list-style-type: none"> - Najprostsza metoda. - Szeroki zakres lepkości cieczy. 	<ul style="list-style-type: none"> - Złożony przepływ. - Zgodność wyników z innymi metodami tylko dla dużych wartości $\dot{\epsilon}$.

10. POMIARY GRANICY PŁYNIĘCIA

Granica płynięcia jest jednym z podstawowych parametrów reologicznych charakteryzujących właściwości pewnej grupy płynów nienewtonowskich. Granicę płynięcia definiuje się jako najmniejsze graniczne naprężenie styczne potrzebne do wywołania przepływu płynu. Oznacza to, że płyn poniżej granicy płynięcia zachowuje się jak ciało stałe, zaś po przekroczeniu naprężenia granicznego zaczyna płynąć, a więc zachowuje się jak ciecz.

Poniżej granicy płynięcia, przyłożone do płynu naprężenie wytwarza odkształcenie sprężyste, gdy zaś naprężenie spada do zera odkształcenie płynu zanika. Poniżej granicy płynięcia występuje liniowa zależność między przyłożonym naprężeniem a odkształceniem próbki płynu.

W przypadku gdy przyłożone naprężenie jest większe od granicy płynięcia, struktura płynu jest niszczona, a odkształcenie szybko wzrasta, powodując ustalony przepływ próbki. Płyn jest poddawany wówczas ciągłemu odkształceniu. Naprężenie odpowiadające przejściu między zachowaniem się próbki jako „ciało stałe” lub „ciecz” może być utożsamiane z granicą płynięcia.

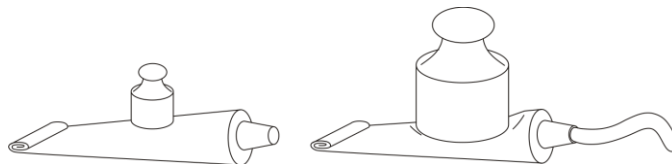
Reolodzy od wielu lat poddają w wątpliwość istnienie granicy płynięcia [8]. Zgodnie bowiem z podstawową zasadą reologii można stwierdzić, że „wszystko płynie”, chociaż niektóre przepływy można obserwować dopiero w bardzo długim przedziale czasu rzędu dziesiątek lub setek lat. Jeżeli wszystko płynie, pojęcie granicy płynięcia nie ma sensu fizycznego, a więc w praktyce granica taka nie istnieje.

Przepływy obserwowane w bardzo długich przedziałach czasu nie mają jednak żadnego znaczenia z praktycznego punktu widzenia. W praktyce bowiem interesują nas procesy, w których zmiana właściwości płynu, mająca miejsce w takim procesie, odbywa się w dużo krótszym przedziale czasowym rzędu sekund, minut lub maksymalnie godzin. W takich krótkich przedziałach czasu można obserwować liczne zjawiska wskazujące na istnienie granicy płynięcia.

Wiele farb olejnych nie spływa bowiem w krótkim czasie nawet po pionowych ścianach. Wytworzona struktura wewnętrzna farby przeciwdziała przepływowi i dopiero po przyłożeniu do farby naprężeń zwanych naprężeniami granicznymi lub granicą płynięcia zaczyna ona płynąć. Pasta nie rozpływa się na szczotce do zębów po jej wyciśnięciu z tubki, a samo wyciśnięcie wymaga wytworzenia pewnego granicznego naprężenia, o czym przekonujemy się przy myciu zębów. Nasze codzienne zmagania z granicą płynięcia pasty do zębów przedstawiono schematycznie na rys. 10.1.

Rozważania dotyczące istnienia lub braku granicy płynięcia mają charakter „rozważań akademickich”. Są one bowiem mało istotne z pragmatycznego punktu widzenia dopóty, dopóki modele reologiczne zawierające w swojej postaci matematycznej parametr reologiczny nazywany granicą płynięcia zadowalająco opisują

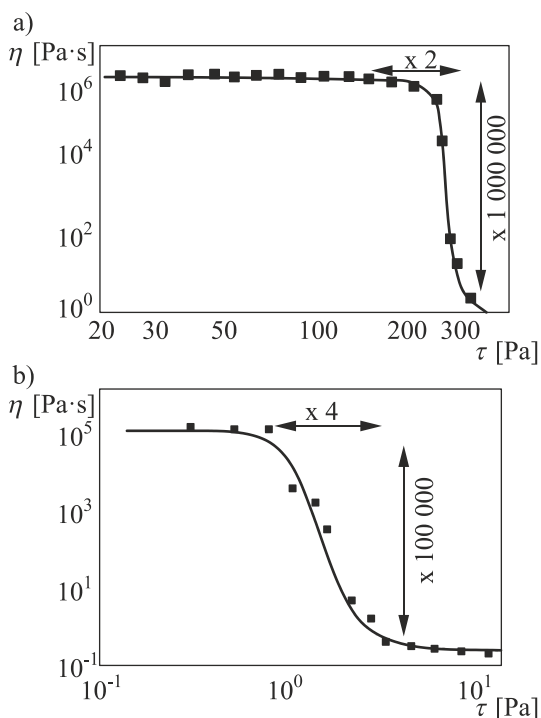
właściwości reologiczne rzeczywistych mediów, a uzyskane z tych modeli parametry reologiczne umożliwiają z zadowalającą dokładnością opis przepływu płynów z granicą płynięcia w różnych geometriach przepływowych.



Rys. 10.1. Uproszczony obraz pokonywania granicy płynięcia przy wyciskaniu pasty z tubki

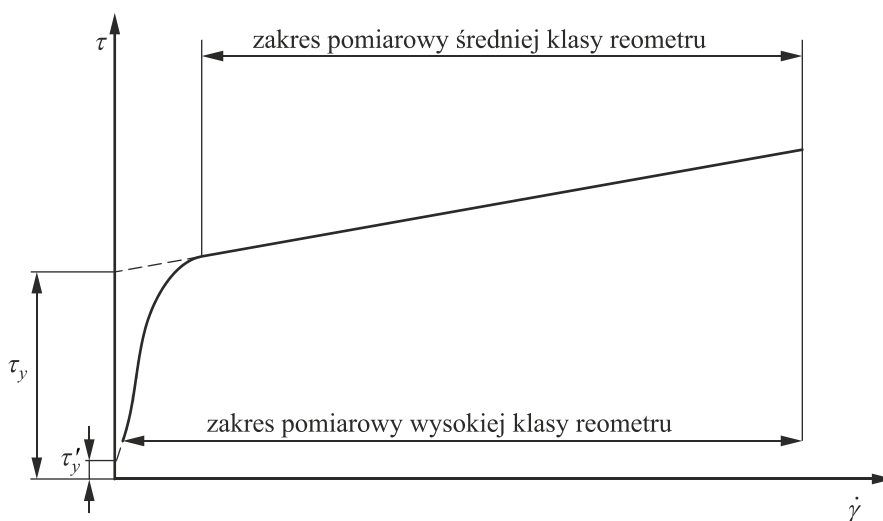
Płyny z granicą płynięcia są utożsamiane z płynami nienewtonowskimi silnie rozrzedzanymi ścinaniem, które dla małych wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ posiadają bardzo dużą i stałą lepkość [127].

Przykłady zachowań takich płynów przedstawiono na rys. 10.2. Można zauważyć, że niewielka zmiana wartości przyłożonego naprężenia powoduje zmniejszenie lepkości medium o wiele rzędów wielkości, powodując tym samym upłynnienie układu. Zachowanie takie może być utożsamiane z istnieniem granicy płynięcia.



Rys. 10.2. Zależność lepkości cieczy od naprężenia stycznego dla: a) majonezu, b) oleju mineralnego

Zmierzenie rzeczywistej wartości granicy płynięcia lub co najmniej stwierdzenie jej istnienia zależy w decydującym stopniu od zakresu pomiarowego reometru, którym wykonujemy pomiary – patrz rys. 10.3. Jeżeli bowiem dysponujemy typowym, średniej klasy reometrem rotacyjnym o zakresie szybkości ścinania rzędu od około 1 s^{-1} do 1000 s^{-1} , to wykonując ekstrapolację uzyskanej krzywej płynięcia do wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, stwierdzamy, że ciecz posiada granicę płynięcia τ_y . Jednakże, dysponując reometrem o większym zakresie szybkości ścinania – umożliwiającym wykonywanie pomiarów dla dużo niższych wartości szybkości ścinania (rzędu 10^{-2} s^{-1} lub mniejszych), możemy dojść do wniosku po analizie uzyskanych za pomocą takiego reometru danych doświadczalnych, że granica płynięcia dla tego samego płynu ma zdecydowanie mniejszą wartość τ'_y lub praktycznie nie istnieje.



Rys. 10.3. Wyznaczanie granicy płynięcia za pomocą reometrów o różnych zakresach szybkości ścinania

Wyznaczenie wartości granicy płynięcia staje się tym bardziej złożone i trudne do precyzyjnego określenia im kształt krzywej płynięcia bardziej odbiega od prostej (silna nieliniowość zależności $\tau = f(\dot{\gamma})$ dla małych wartości szybkości ścinania przy $\dot{\gamma} \rightarrow 0$). Typowe wartości granicy płynięcia wybranych mediów spożywczych przedstawiono w tabeli 10.1.

Tabela 10.1

Przykładowe wartości granicy płynięcia

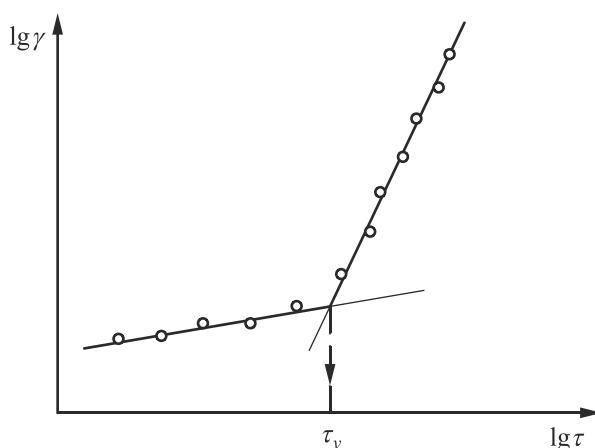
Medium	τ_y [Pa]
Ketchup	~15
Sosy	~25
Musztarda	~60
Majonez	~90
Pasta pomidorowa	~125

Istnienie granicy płynięcia może być uwarunkowane więcej niż jednym rodzajem struktury nadającej jej odporność na małe naprężenia. Rozpoczęcie ruchu wymaga zerwania wszystkich struktur. Potrzebne do tego naprężenie jest określane jako statyczna granica płynięcia. Rozpoczęcie ruchu może doprowadzić do zerwania jednej ze struktur, pozostawiając pozostałe. W takim wypadku przy malejącym naprężeniu przepływ zatrzyma się dopiero, gdy naprężenie spadnie do wartości niższej od tej, przy której się rozpoczął. Jest ona określana jako dynamiczna granica płynięcia, w przeciwieństwie do statycznej, która musi być przekroczona, by przepływ nieruchomej próbki się rozpoczął. Istnienie dwu różnych granic płynięcia jest zjawiskiem analogicznym do tiksotropii. Granica statyczna może być wyraźnie wyższa. Pokrywanie się wartości obu granic świadczy o istnieniu tylko jednej struktury. Metody polegające na rejestracji warunków rozpoczęcia ruchu dają w takich wypadkach granicę statyczną, a metody polegające na zmniejszaniu naprężenia aż do zatrzymania próbki – granicę dynamiczną.

Istnieje wiele metod określania granicy płynięcia, w tym bardzo specyficzne stosowane wyłącznie w przemyśle spożywczym. Do najważniejszych należą:

1. Metoda wykorzystująca doświadczalną zależność wartości odkształcenia od naprężenia $\gamma = f(\tau)$ uzyskaną za pomocą reometru rotacyjnego o kontrolowanym naprężeniu.
2. Metoda oparta na ekstrapolacji krzywej płynięcia do szybkości ścinania dążącej do zera $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ przy założeniu odpowiedniego modelu reologicznego.
3. Metoda bazująca na krzywych pełzania i powrotu.

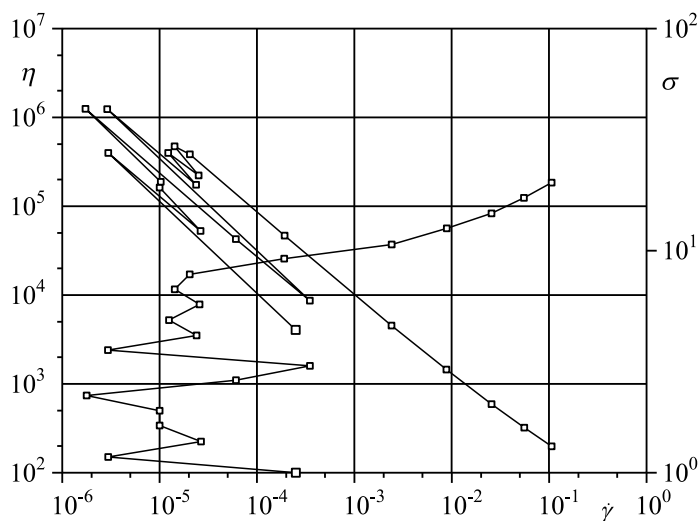
Stosunkowo łatwo zmierzyć jest granicę płynięcia, stosując metodę pierwszą. W metodzie tej wykonuje się pomiary zależności deformacji γ od naprężenia stycznego τ , a uzyskane wyniki są przedstawione na rys. 10.4.



Rys. 10.4. Zależność deformacji od naprężenia stycznego

Dane doświadczalne układają się wzdłuż dwóch krzywych o znacznie różniącym się nachyleniu. Ich przecięcie określa wartość granicy płynięcia. Pomiaru takie można wykonać reometrem rotacyjnym o kontrolowanym naprężeniu.

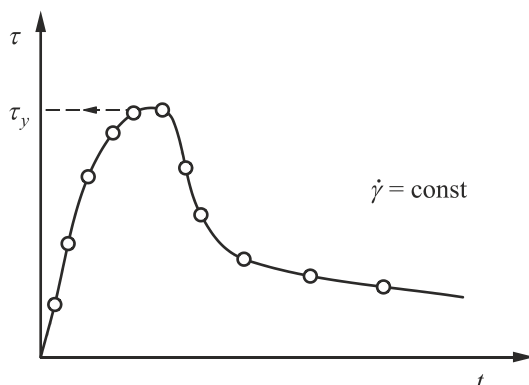
Modyfikacją powyższej metody jest wykonanie normalnego testu wiskozy-metrycznego, jak przy wyznaczaniu krzywej płynięcia, przy kolejnych wzrastają-cych wartościach naprężenia stycznego. Pomiaru rozpoczyna się przy wartościach naprężenia mniejszych od granicy płynięcia. Rejestrujemy szybkość ścinania i przedstawiamy wyniki jako lepkość i naprężenie w funkcji szybkości ścinania. Przykład takich wyników przedstawia rys. 10.5.



Rys. 10.5. Przykładowe wyniki pomiaru granicy płynięcia metodą rejestracji lepkości i naprężenia w funkcji szybkości ścinania

Zaobserwujemy najpierw efekt sprężystej deformacji poniżej granicy płynięcia, która da w efekcie pozorny efekt nieregularnego wzrostu lepkości w kolejnych pomiarach. Charakterystyczne są nieregularne skoki punktów doświadczalnych – rejestrowane przez reometr wyniki pochodzą od sprężystych drgań substancji po przyłożeniu kolejnych wzrastających naprężeń i nie reprezentują rzeczywistej lepkości (w warunkach prowadzonego pomiaru, poniżej granicy płynięcia jest ona faktycznie nieskończenie duża), ani szybkości ścinania (substancja nie ulega przepływowi, więc faktycznie szybkość ścinania jest zerowa). Po szybkim sprężystym odkształceniu próbka pozostaje praktycznie nieruchoma – na rys. 10.5 rejestrowana przez reometr szybkość ścinania waha się wokół 10^{-5} s^{-1} . Gdy substancja zaczyna płynąć, czyli po przekroczeniu granicy płynięcia, rejestrowana przez reometr lepkość zaczyna nagle spadać, a krzywa lepkości i krzywa płynięcia przybierają normalny kształt. Przyłożone w tym momencie naprężenie jest właśnie granicą płynięcia. Można je odczytać bezpośrednio z ekranu lub z wykresu jako iloczyn zarejestrowanej lepkości i szybkości ścinania.

Inna metoda pomiaru granicy płynięcia polega na rejestrowaniu zmian wartości naprężenia stycznego w funkcji czasu w warunkach stałej szybkości ścinania. Typowy wykres uzyskany w takich pomiarach, wskazujący maksymalną wartość naprężenia, przy którym wirnik rozpoczyna się obracać, przedstawiono na rys. 10.6. Naprężenie to odpowiada granicy płynięcia.



Rys. 10.6. Wyznaczanie granicy płynięcia za pomocą reometru o kontrolowanej szybkości ścinania z wirnikiem łopatkowym

Niektóre starszego typu reometry, w których moment obrotowy jest mierzony za pomocą sprężyny, umożliwiają prosty sposób bezpośredniego pomiaru granicy płynięcia. Próbkę poddaje się ścinaniu z bardzo małą szybkością, po czym zatrzymuje się napęd reometru. Odkształcona sprężyna powoduje powrotny ruch obracającego się cylindra, przy czym moment obrotowy, wywierany przez sprężynę na cylinder, maleje, w miarę jak maleje jej odkształcenie. Powoduje to zmniejszanie naprężenia stycznego na powierzchni cylindra. Gdy spadnie ono do wartości granicy płynięcia, cylinder się zatrzyma. Wskazywana wtedy przez układ pomiarowy wartość naprężenia jest właśnie granicą płynięcia.

Inną prostą metodą wyznaczenia granicy płynięcia jest aproksymacja uzyskanej doświadczalnie krzywej płynięcia, której kształt wskazuje na istnienie granicy płynięcia, występującej w jednym z następujących modeli reologicznych:

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad \text{model Binghama,}$$

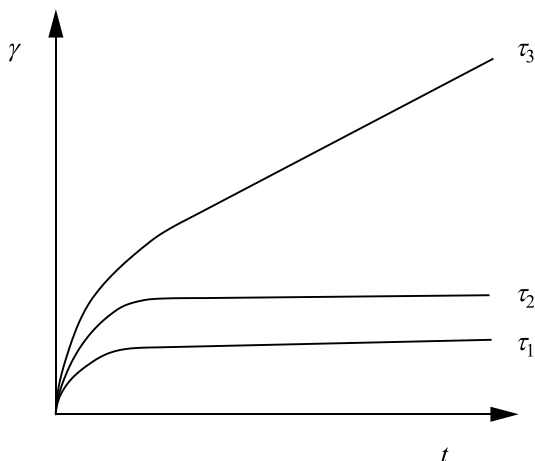
$$\tau = \tau_y + k \dot{\gamma}^n \quad \text{model Herschela-Bulkleya,}$$

$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2} \quad \text{model Cassona.}$$

Jak łatwo stwierdzić w modelach tych jednym z parametrów reologicznych jest granica płynięcia τ_y .

Przy wyznaczaniu granicy płynięcia może być też pomocny test pełzania (rozdz. 8.2.1). Wykonuje się go przy coraz większych naprężeniach (rys. 10.7). Jeśli zastosowane naprężenie jest niższe od granicy płynięcia, próbka zachowuje się jak ciało stałe – odkształca się sprężysto, po czym przestaje się odkształcać

i odkształcenie pozostaje niezmiennie w czasie (τ_1 i τ_2). Jeśli granica płynięcia zostanie przekroczona, po sprężystym odkształceniu próbka zachowuje się jak ciecz – wykazuje płynięcie (τ_3). Zasada pomiaru jest taka sama, jak w testach omówionych powyżej – powtarzanie pomiaru przy stałym naprężeniu, dla coraz wyższych naprężeń, aż substancja zacznie płynąć. Test pełzania pozwala jednak lepiej śledzić zachowanie substancji przy stałym naprężeniu i dzięki temu odpowiedź na pytanie „już płynie, czy jeszcze nie?” jest łatwiejsza.



Rys. 10.7. Wyznaczanie granicy płynięcia w teście pełzania

Wszystkie opisane wyżej metody można wykorzystać w praktyce, jednak jeżeli dysponujemy reometrem o kontrolowanym naprężeniu, to najbardziej zalecana jest metoda pierwsza – patrz rys. 10.4 – ze względu na łatwość i szybkość wykonania pomiaru oraz na dokładność oznaczeń i ich powtarzalność.

11. WYZNACZANIE WŁAŚCIWOŚCI TIKSOTROPOWYCH CIECZY

Lepkość płynu tiksotropowego jest zależna zarówno od szybkości ścinania jak i czasu. W trakcie określonego procesu może zachodzić zarówno niszczenie struktury takiego medium, a tym samym obniżanie się jego lepkości jak i odbudowa jego struktury i towarzyszący temu wzrost lepkości. Obydwa te zjawiska mogą mieć istotne znaczenie z praktycznego punktu widzenia. Spadek lepkości w funkcji czasu ścinania jest pożądanym podczas mieszania płynów, podczas napełniania pojemników gotowym produktem jak i podczas procesów malowania ze względu na malejące opory przepływu. Natomiast odbudowa struktury i towarzyszący jej wzrost lepkości może zapobiegać sedymentacji cząstek zawiesiny na przykład w farbach czy też w wyrobach farmaceutycznych. Rosnąca w czasie lepkość zapobiega również powstawaniu zacieków na pomalowanych powierzchniach. W praktyce w warunkach procesów przemysłowych, przy dużych naprężeniach ścinających do częściowego lub całkowitego zniszczenia struktury płynu dochodzi bardzo szybko. Znacznie dłuższe, a tym samym istotniejsze z punktu widzenia wydajności całego procesu są okresy odbudowy struktury płynu tiksotropowego.

Ilościowa analiza zachowania się płynów tiksotropowych jest znacznie trudniejsza niż płynów reostabilnych. Wynika to z większej liczby zmiennych wpływających na stan reologiczny takiego medium jak i z czysto praktycznych aspektów związanych z odpowiednim przygotowaniem próbki do badań.

Niektóre płyny tiksotropowe posiadają tak delikatną strukturę, że jej stan, a tym samym lepkość początkowa medium, będą zależne od sposobu napełnienia przestrzeni pomiędzy elementami pomiarowymi reometru. Jest to proces silnie zależny od czynnika ludzkiego i w związku z tym początkowa lepkość próbek może być zupełnie różna dla każdej z nich, pomimo że zostały pobrane z tej samej partii materiału. Nie jest tutaj wyjściem odpowiednio długie odczekiwanie na odbudowę struktury, ponieważ proces ten może trwać dziesiątki minut lub godzin. Należy więc, przystępując do wyznaczania właściwości reologicznych płynów tiksotropowych, zastosować określoną, powtarzalną procedurę umieszczania próbki w przyrządzie.

Można przyjąć, że konstrukcja układu pomiarowego składającego się z dwóch cylindrów współosiowych w zasadzie uniemożliwia opracowanie sposobu postępowania, który by zapewniał taki sam stopień zniszczenia struktury medium podczas każdego, kolejnego napełnienia. Znacznie łatwiejsze jest napełnianie szczeliny w układzie pomiarowym stożek-płytką. Zaczepnięcie płynu z pojemnika i położenie go na płytce można przeprowadzić przy niewielkim udziale naprężeń zewnętrznych, co przynajmniej teoretycznie powinno zabezpieczać przed istotnym zniszczeniem struktury medium. Proces opuszczania i ustawiania stożka względem

plytki we współczesnych reometrach może być zautomatyzowany i odbywać się według powtarzalnego algorytmu. Jeżeli będzie się on odbywał dostatecznie wolno, przy małych wartościach naprężeń ściskających to można założyć, że stopień zniszczenia struktury próbki będzie niewielki i taki sam podczas kolejnych napełnień.

Oceny, czy rzeczywiście w trakcie kolejnych pomiarów mamy do czynienia z materiałem o takim samym stanie struktury można dokonać, uruchamiając reometr i ścinając próbkę przy szybkości ścinania wybranej jako najmniejsza w danym teście pomiarowym. Po pewnym czasie trwania pomiaru lepkość płynu przyjmie wartość równowagową dla danej szybkości ścinania, tak jak zostało to opisane w rozdziale 3.4. Jeżeli dla kolejnych próbek tego samego medium są to wielkości do siebie zbliżone można uznać, że procedura napełniania jest pozbawiona czynników subiektywnych.

Właściwości reologiczne mediów tiksotropowych są charakteryzowane najczęściej za pomocą dwóch metod. Pierwsza z nich, nazywana metodą skoku szybkości ścinania pozwala na określenie kilku wielkości, które można przyjąć, że są miarami cech tiksotropowych płynu. Bardziej rozwinięta wersja tej metody polega na wielokrotnym stosowaniu skokowo zmienianych wartości szybkości ścinania zazwyczaj najpierw w kierunku rosnących wartości tego parametru, a następnie w kierunku malejącym. Podstawy teoretyczne tej metody opisane w rozdziale 3.4 pozwalają na określenie parametrów reologicznych modelu opisującego tiksotropowe właściwości medium. Druga metoda wyznaczania właściwości reologicznych płynu tiksotropowego jest nazywana testem pętli histerezy wspomnianym również w punkcie 3.4. Metoda ta jest starszą niż metoda skoku szybkości ścinania. Traci ona obecnie na znaczeniu, ponieważ nie umożliwia pomiaru zmian lepkości badanego płynu w funkcji czasu.

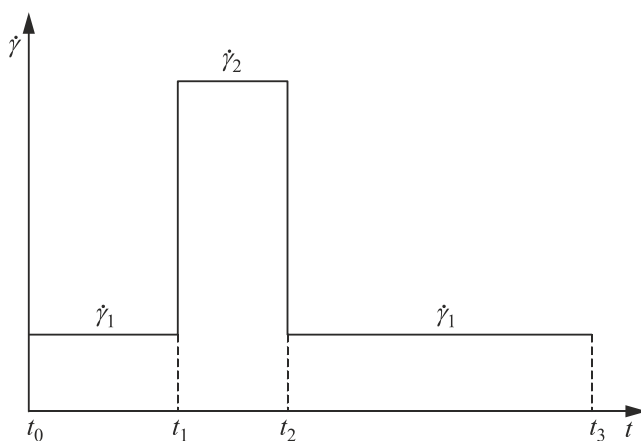
11.1. Metoda skoku szybkości ścinania

Pomiar właściwości tiksotropowych badanego płynu za pomocą tej metody składa się z trzech etapów, których przebieg przedstawiono na wykresie rys. 11.1. W czasie etapu pierwszego próbka płynu jest ścinana ze stałą szybkością przez okres czasu od t_0 do t_1 . Czas trwania tego etapu powinien być tak długi, aby lepkość płynu w chwili t_1 miała już stałą wartość równowagową η_e tak jak to przedstawiono na wykresie rys. 11.2. Wartość tej lepkości z jednej strony pozwala określić, tak jak to omówiono powyżej, czy rzeczywiście w przypadku tego samego medium, próbki cieczy są w takim samym stanie reologicznym niezależnym od procedury napełniania reometru. Z drugiej strony, ta wartość lepkości jest wartością odniesienia względem której można określić stopień zniszczenia struktury płynu w czasie drugiego etapu pomiaru.

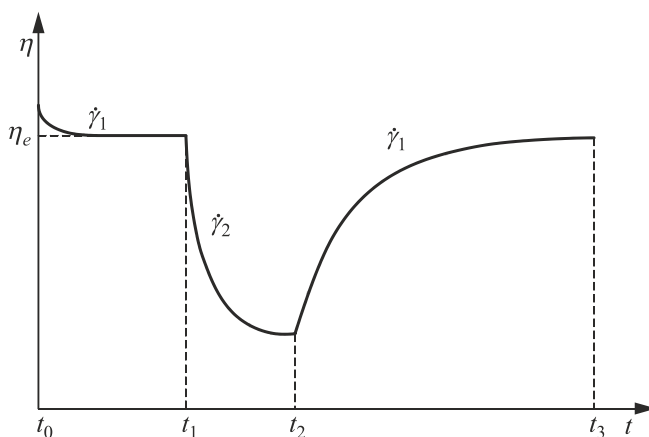
Etap drugi obejmuje ścinanie próbki płynu w przedziale czasu od t_1 do t_2 z szybkością ścinania większą niż w etapie pierwszym. Czas trwania tego etapu powinien być w zasadzie tak długi, aby ponownie została osiągnięta stała dla danej

szybkości ścinania lepkość równowagowa płynu tikstropowego – rys. 11.2. Czas ten może być jednak również krótszy, jeżeli chce się osiągnąć tylko częściowe obniżenie lepkości płynu.

Etap trzeci pomiaru o czasie trwania od t_2 do t_3 powinien się odbywać przy szybkości ścinania takiej samej jak w etapie pierwszym. Następuje wówczas odbudowa struktury płynu i tym samym wzrost jego lepkości. Etap trzeci powinien trwać w zasadzie tak długo, aby lepkość medium osiągnęła nową wartość równowagową. Lepkość ta może być równa lepkości płynu w chwili t_1 , ale dla większości mediów ze względu na bardzo długi czas trwania procesu odbudowy pomiar ze względów praktycznych zostanie zakończony, gdy będzie miała ona jeszcze wartość niższą.



Rys. 11.1. Algorytm zmian szybkości ścinania



Rys. 11.2. Zmiany lepkości płynu tikstropowego w wyniku zmian szybkości ścinania zgodnych z algorytmem przedstawionym na wykresie rys. 11.1

Opisany eksperyment skoku szybkości ścinania pozwala na określenie kilku wielkości, które można uznać za miary właściwości tiksotropowych badanego medium.

a – Różnica lepkości.

Miarą właściwości tiksotropowych płynu może być różnica lepkości pomiędzy lepkością początkową uzyskaną po czasie t_1 a lepkością chwilową lub równowagową uzyskaną po czasie t_2 . Miarą taką może być również różnica pomiędzy lepkością płynu o całkowicie odbudowanej strukturze po czasie t_3 a lepkością chwilową lub równowagową uzyskaną po czasie t_2 .

b – Czas całkowitej odbudowy struktury.

Czasem całkowitej odbudowy struktury nazywany jest przedział czasu od t_2 do t_3 potrzebny do osiągnięcia przez płyn całkowitej odbudowy struktury, czyli uzyskania stałej w czasie lepkości w warunkach mniejszej szybkości ścinania.

c – Czas częściowej odbudowy struktury.

Czas całkowitej odbudowy struktury płynu może być w niektórych przypadkach bardzo długi i wynosić kilka godzin lub nawet kilka dni. Znane są również płyny, których struktura, a tym samym lepkość, nie osiągają takiej wartości, jaką miał płyn w momencie rozpoczęcia ścinania, czyli w chwili t_2 . W takich przypadkach miarą właściwości tiksotropowych płynu jest czas, po którym jego lepkość osiągnie określoną wartość w czasie procesu odbudowywania struktury. Może ona na przykład wynosić 70 lub 90 procent lepkości, jaką miał płyn w chwili t_1 . Oczywiście w czasie pomiarów próbnych należy określić jaką maksymalną lepkość może osiągnąć medium w procesie odbudowywania swojej struktury.

d – Stopień odbudowy struktury w zadanym przedziale czasu.

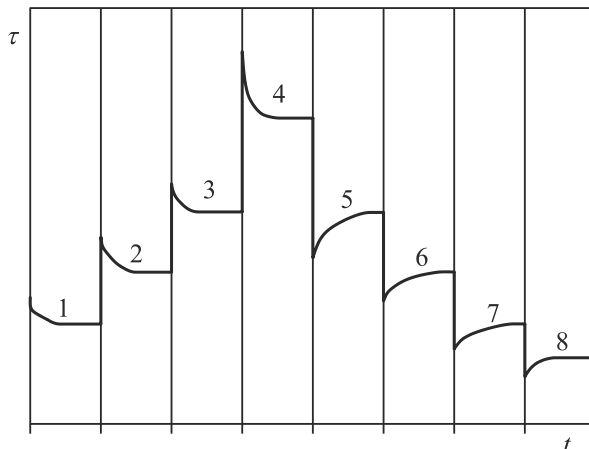
Metoda ta polega na określeniu przyrostu lepkości medium zachodzącym od lepkości w chwili t_2 do lepkości, jaką płyn osiągnie po ustalonym czasie odbudowy struktury. Określenie tego przedziału czasu musi oczywiście nastąpić po przeprowadzeniu pomiarów wstępnych. Ta metoda wydaje się mieć największe znaczenie praktyczne.

11.2. Metoda wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania

Podstawy teoretyczne metody charakteryzowania właściwości reologicznych płynu tiksotropowego metodą wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania zostały opisane w rozdziale 3.4. Zgodnie z tą metodą zachowanie płynu tiksotropowego może być opisane za pomocą pięciu parametrów reologicznych k^* , m , n , C oraz Θ_n [55].

Badany płyn powinien zostać poddany ścinaniu przy kilku, kolejnych, rosnących wartościach szybkości ścinania, a następnie przy kilku kolejnych malejących wartościach szybkości ścinania, tak jak to zostało przedstawione na wykresie – rys. 3.31. Czas trwania każdego pomiaru przy każdej, zadanej wartości $\dot{\gamma}$ powinien być tak długi, aby została osiągnięta lepkość równowagowa η_e . Oczywiście za pomocą typowego reometru można także bezpośrednio rejestrować w trakcie

pomiarów zmiany wartości naprężeń stycznych w czasie, aż do uzyskania przy każdej zadanej szybkości ścinania wartości już niezminiającej się, odpowiadającej naprężeniu równowagowemu. Uzyskany eksperymentalnie wykres zmian naprężenia stycznego w czasie dla czterech kolejno rosnących wartości szybkości ścinania – od 1 do 4 – i następnie czterech kolejno malejących – od 4 do 8 – przedstawiono na rys. 11.3. Z wykresu tego można odczytać wartości naprężenia równowagowego przy końcu każdej z krzywych, jak i wartości naprężenia początkowego τ_0 , jakie powstaje w płynie bezpośrednio po skokowej zmianie szybkości ścinania.



Rys. 11.3. Wykres zależności naprężenia ścinającego od czasu dla kolejno zadawanych wartości szybkości ścinania

Dysponując wartościami szybkości ścinania $\dot{\gamma}$, przy których dokonywano pomiarów oraz wartościami τ_0 i τ_e dla każdej krzywej można wyznaczyć wartości parametrów reologicznych.

a – Wyznaczanie wartości parametrów k^* i n .

Znajomość odpowiadających sobie wartości τ_e oraz $\dot{\gamma}$ pozwala sporządzić tak zwaną równowagową krzywą płynięcia badanego płynu tikstropowego. Zgodnie z założeniami teoretycznymi punkty na tej krzywej należy przybliżyć za pomocą krzywej wynikającej z równania o postaci

$$\tau_e(\dot{\gamma}) = k^* \dot{\gamma}^n, \quad (11.1)$$

co pozwala wyznaczyć bezpośrednio wartości k^* i n .

b – Wyznaczanie wartości parametru m .

Wyznaczenia wartości parametru m dokonuje się przy założeniu, że przy bardzo szybkiej zmianie szybkości ścinania, wartość parametru strukturalnego κ pozostanie taka sama. Można wówczas skorzystać z zależności (3.45), którą po zlogarytmowaniu można przedstawić w następującej postaci

$$\log(\tau) = \log(k^* \kappa) + m \log \dot{\gamma}. \quad (11.2)$$

Ponieważ obliczenia mają być wykonane przy stałej wartości szybkości ścinania należy użyć w nich danej wartości szybkości ścinania $\dot{\gamma}_i$ oraz wartości szybkości ścinania stosowanej w etapie wcześniejszym $\dot{\gamma}_{i-1}$. Jako wartości naprężenia stycznego wykorzystywane w obliczeniach należy użyć wartości $\tau_{0,i}$ uzyskaną dla i -tej wartości $\dot{\gamma}_i$ oraz wartość $\tau_{e,i}$ zmierzoną dla $i-1$ wartości szybkości ścinania. Współczynnik m_i dla danej pary opowiadających sobie punktów można wyznaczyć ze wzoru

$$m_i = \frac{\log \tau_{0,i}(\dot{\gamma}_i) - \log \tau_{e,i-1}(\dot{\gamma}_{i-1})}{\log \dot{\gamma}_i - \log \dot{\gamma}_{i-1}}. \quad (11.3)$$

Dysponując takim zakresem danych jak na rys. 11.3, można wyznaczyć siedem wartości współczynnika m_i . Wartości te będą oczywiście w pewnym stopniu różniły się między sobą, w związku z tym ostatecznie należy przyjąć wartość średnią tego parametru.

c – Wyznaczanie wartości parametrów C i Θ_n .

W celu wyznaczenia wartości parametrów C i Θ_n równanie (3.49) należy przekształcić do następującej postaci

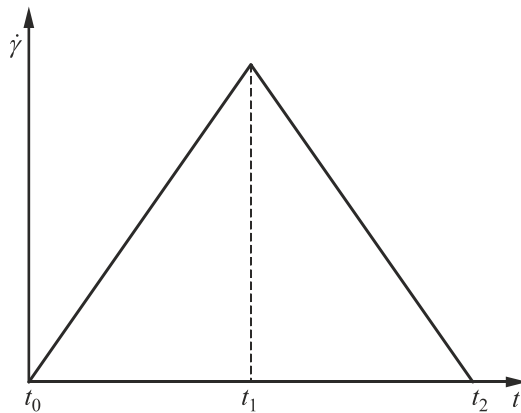
$$-\ln \frac{\tau(t) - \tau_e(\dot{\gamma})}{\tau_0 - \tau_e(\dot{\gamma})} = \frac{C}{\Theta_n} t. \quad (11.4)$$

Sporządzamy wykres jako zależność wartości lewej strony równania (11.4) od czasu t , oddzielnie dla przypadków gdy $\dot{\gamma}_{i-1} < \dot{\gamma}_i$ i oddzielnie dla przypadków gdy $\dot{\gamma}_{i-1} > \dot{\gamma}_i$. Powstałe zbiory punktów przybliżamy za pomocą linii prostych. Nachylenie linii na pierwszym wykresie, zgodnie z równaniem (3.47), będzie równe $1/\Theta_n$, a na drugim C/Θ_n . Na podstawie tych dwóch wielkości można już bezpośrednio obliczyć wartość parametru C i Θ_n .

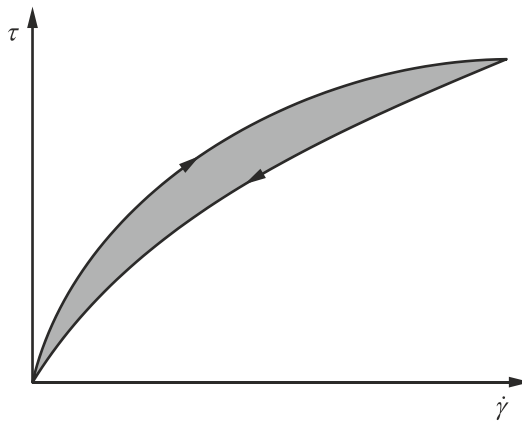
Metoda wielokrotnych, skokowych zmian szybkości ścinania oraz związane z nią rozważania teoretyczne oferują niewątpliwie najbardziej zaawansowany opis właściwości reologicznych płynów tiksotropowych.

11.3. Test pętli histerezy

Test pętli histerezy został wstępnie opisany w rozdziale 3.4. Jego idea polega na poddawaniu płynu ścinaniu w układzie pomiarowym reometru najpierw przy stopniowo rosnącej szybkości ścinania, a następnie przy malejącej. Przykładowy wykres zmian szybkości ścinania w funkcji czasu przedstawiono na rys. 11.4, a odpowiadający temu przebiegowi wykres zależności naprężenia stycznego od szybkości ścinania na rys. 11.5. Pole powierzchni ograniczonej krzywymi na rys. 11.5 jest uważane za miarę tiksotropowych cech płynu.

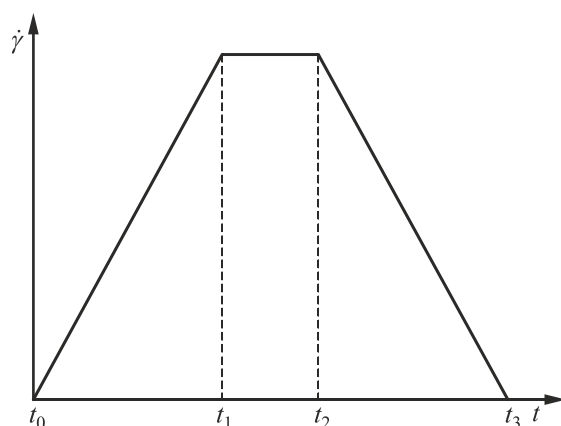


Rys. 11.4. Typowy algorytm zmian szybkości ścinania

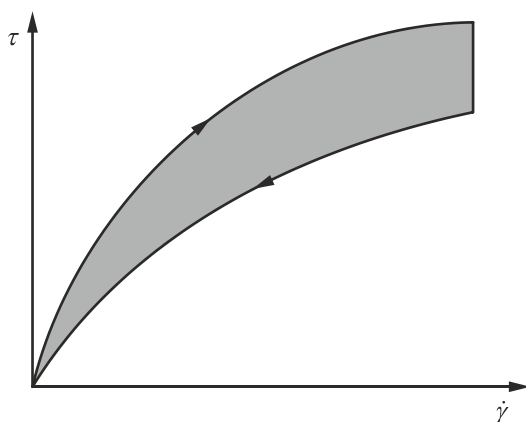


Rys. 11.5. Pętla histerezy płynu tiktropowego otrzymana w wyniku zmian szybkości ścinania przedstawionych na wykresie rys. 11.4

Możliwe jest też wyznaczanie pętli histerezy przy zmianach szybkości ścinania przebiegających, tak jak to przedstawiono na wykresie rys. 11.6. Po osiągnięciu zadanej wartości maksymalnej, szybkość ścinania pozostaje niezmienną przez okres czasu na przykład od t_1 do t_2 . Na wykresie zależności $\tau = f(\dot{\gamma})$ przedstawionym na rys. 11.7 pojawia się wówczas pionowa linia obrazująca niszczenie struktury płynu i zmiany jego lepkości w funkcji czasu. Jeżeli ten przedział czasu będzie dostatecznie długi, to można przyjąć, że położenie dolnego końca pionowego odcinka odpowiada naprężeniom równowagowym w płynie, jakie ustala się po uzyskaniu przez układ lepkości równowagowej.



Rys. 11.6. Algorytm zmian szybkości ścinania z zachowaniem jej stałej wartości w przedziale czasu od t_1 do t_2



Rys. 11.7. Pętla histerezy płynu tikstropowego otrzymana w wyniku zmian szybkości ścinania przedstawionych na wykresie rys. 11.6

Pomiary wykonywane w ten sposób odbywają się w warunkach nieustalonych i w związku z tym krzywe przedstawione na rys. 11.5 i rys. 11.7 nie są rzeczywistymi krzywymi płynięcia badanego płynu. Ponadto, nawet przy takim samym algorytmie szybkości narastania i zmniejszania się szybkości ścinania przebieg tych krzywych może być zależny od właściwości samego przyrządu oraz bezwładności układu pomiarowego oraz elementów elektronicznych. W praktyce więc, pomiary porównawcze dla różnych mediów można prowadzić tylko na tym samym przyrządzie, zmieniając szybkość ścinania zawsze według tego samego algorytmu. Należy też zauważyć, że pomiary wykonane tą metodą nie dostarczają żadnych danych na temat szybkości odbudowy struktury medium. Nie ma też możliwości oceny stopnia zniszczenia struktury próbki w momencie rozpoczęcia pomiaru.

12. WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE POWIERZCHNI CIECZY

Zagadnienia omówione w poprzednich rozdziałach dotyczyły reakcji płynu podczas jego odkształcenia, polegającego na wzajemnym ruchu warstw płynu względem siebie. Tego rodzaju ruch obejmuje więc pewien obszar w przestrzeni. Charakterystyka takiego odkształcenia wystarczała do opisu zachowania się płynu podczas przepływów, w których jego właściwości, niezależnie od jego struktury, mogły być traktowane jako ciągłe. W wielu przypadkach, takie założenie nie może być przyjęte. Powierzchnia cieczy ma zwykle inne właściwości niż główna masa płynu, zwłaszcza jeśli są na niej cząsteczki środka powierzchniowo czynnego lub polimeru.

Wiadomo, że powierzchnia zachowuje się jak rozciągnięta elastyczna błona, mająca tendencję do kurczenia się. Wynika to z faktu, że oddziaływanie między cząsteczkami na powierzchni jest inne niż między takimi samymi cząsteczkami w głębi cieczy. To specyficzne oddziaływanie powoduje, że w pewnych warunkach powierzchnia może wykazywać również inne, trudniejsze do zaobserwowania i ilościowej charakterystyki zjawiska, pod wieloma względami analogiczne do lepkości i sprężystości. Tak jak właściwości reologiczne płynu określają jego reakcję na odkształcenie, tak można mówić o właściwościach reologicznych powierzchni, określających jej reakcje na odkształcenie.

W normalnych przepływach jednofazowych taka powierzchniowa warstwa albo nie istnieje, albo jej zachowanie, jakkolwiek odmienne od zachowania reszty cieczy, nie ma istotnego wpływu na ruch całej objętości cieczy. Warstwa powierzchniowa ma jednak istotny wpływ na zachowanie układów płynnych zdyspergowanych, czyli pęcherzy lub kropeł, przede wszystkim na oddziaływanie między kroplami emulsji i rozpad błony fazy ciągłej między kroplami, a przez to koalescencję kropeł. Ma też wpływ na właściwości reologiczne emulsji.

Reologia powierzchni zajmuje się reakcją warstwy powierzchniowej na deformację. W czystych cieczach właściwości reologiczne powierzchni nie różnią się w istotny sposób od właściwości warstw głębszych i odrębne rozpatrywanie właściwości powierzchni nie jest konieczne. Jednak dodatek substancji powierzchniowo czynnych lub niektórych polimerów może w zasadniczy sposób zmienić te właściwości. Substancje te zbierają się na powierzchni w ilości większej niż w głębi cieczy i tworzą warstwę, która może mieć zasadnicze znaczenie w procesach, w których następuje równoczesny przepływ obu faz, rozdzielonych tą powierzchnią. Pod względem reologicznym taka warstwa ma właściwości łączące cechy lepkie i sprężyste.

W układach dyspersyjnych właściwości reologiczne powierzchni międzyfazowej są zdeterminowane głównie przez warstwę środka powierzchniowo czynnego,

surfaktanta, zawsze obecnego na powierzchni. W emulsjach znaczne ilości surfaktantów są dodawane jako emulgatory, ułatwiające wytwarzanie emulsji i nadające jej trwałość. Jednak nawet jeśli surfaktanty nie zostały specjalnie dodane, to w cieczach, które nie były oczyszczone, zwykle znajduje się ich dostatecznie dużo, by wpłynąć w istotny sposób na właściwości powierzchni. Gdy taka warstwa jest poddana ścinaniu, tworzące ją cząsteczki są przemieszczane w stosunku do siebie. Wywołane tym naprężenie jest zależne od szybkości odkształcenia, analogicznie jak naprężenie podczas objętościowej deformacji płynu – rozdział 2.4.2. Pozwala to wprowadzić pojęcie lepkości powierzchniowej. Dla odróżnienia jej od lepkości omawianej w poprzednich rozdziałach, będziemy w tym rozdziale mówić o lepkości powierzchniowej i lepkości objętościowej.

Na powierzchni, zwłaszcza kropeł i pęcherzy, częściej od ścinania występuje odkształcenie w wyniku rozciągania, towarzyszące między innymi ruchowi pęcherzy i ich odkształceniu. Opory ruchu powierzchni podczas jej rozciągania można powiązać z lepkością powierzchniową związaną z tym procesem. Wyjaśnijmy to na przykładzie ruchu pęcherza. Surfaktanty są adsorbowane na powierzchni, gdzie ich stężenie rośnie do wartości większej niż w głębi cieczy. Gdy pęcherz porusza się względem cieczy, jego powierzchnia ciągle przesuwa się do tyłu w stosunku do wnętrza. Przednia część powierzchni pęcherza ulega więc ciągłemu rozciąganiu, wskutek czego stężenie surfaktantów na powierzchni w tym obszarze jest mniejsze od równowagowego i przez to są one adsorbowane z cieczy na powierzchnię. W tylnej części pęcherza powierzchnia ulega kurczeniu, gromadzi się tu nadmiar surfaktantów, więc stąd desorbują się one do otaczającej cieczy.

Ta ciągła wymiana masy między cieczą a powierzchnią osłabia efekt splukiwania surfaktantów do tyłu pęcherza i powoduje, że ich stężenie, a więc i napięcie powierzchniowe zmienia się płynnie od czoła do tyłu pęcherza, stwarzając w stanie ustalonym ciągły gradient napięcia powierzchniowego. Powoduje on, że powierzchnia w przedniej części ma silniejszą tendencję do kurczenia niż w tylnej. Na skutek tego powierzchnia przesuwa się w stosunku do cieczy od obszaru mniejszego napięcia powierzchniowego – tylna część pęcherza, do obszaru o wyższym napięciu – część przednia. Następuje więc ruch powierzchni w kierunku zgodnym z ruchem pęcherza. Powierzchnia cieczy porusza się więc w stosunku do wnętrza pęcherza wolniej niż wynika to z lepkości gazu i cieczy, co stwarza efekt, że sama powierzchnia przy jej rozciąganiu w części przedniej i kurczeniu w tylnej reaguje dodatkowym oporem lepkim. Zjawisko to powoduje, że małe pęcherze i krople poruszają się pod wpływem siły ciężkości wolniej niż wynikałoby to z ich lepkości objętościowej.

To formowanie gradientu napięcia na powierzchni międzyfazowej nie następuje natychmiast po rozpoczęciu ruchu pęcherza – jest ono wywołane ruchem pęcherza, a więc wymaga pewnego przesunięcia pęcherza w cieczy, podczas którego formuje się gradient stężenia surfaktanta na powierzchni. W efekcie opór stawiany przez powierzchnię przy jej deformacji rośnie asymptotycznie w czasie ruchu, co daje efekt sprężystolepkości powierzchni przy rozciąganiu. Jest to cecha analogiczna do sprężystolepkości objętościowej.

Nierównomierne stężenie surfaktanta na powierzchni może też być wywołane deformacją kropli lub pęcherza. Każda deformacja powierzchni kulistej powoduje, że jej pole wzrasta, a więc stężenie surfaktanta lokalnie maleje. Ta zubożona w surfaktant część powierzchni ma większe napięcie powierzchniowe, reaguje więc większym oporem na deformację prowadzącą do wzrostu pola powierzchni. Stwarza to efekt dalszego wzrostu lepkości powierzchni.

12.1. Podstawowe definicje

Tak jak w przestrzeni trójwymiarowej definiuje się naprężenie jako stosunek siły do pola powierzchni, na którą ta siła działa i ma ono wymiar $[N/m^2]$, tak na powierzchni można zdefiniować naprężenie jako stosunek siły do długości odcinka, na który ta siła działa. Tak zdefiniowane naprężenie ma wymiar $[N/m]$. Lepkość powierzchniowa jest to stosunek naprężenia ścinającego do szybkości ścinania w płaszczyźnie powierzchni międzyfazowej, jest to więc lepkość dwuwymiarowa. Jej wymiarem jest $[Ns/m]$. Należy podkreślić, że powierzchnia czysta, bez zaadsorbowanego surfaktanta lub polimeru wykazuje zwykle pomijalnie małą lepkość powierzchniową. W obecności surfaktantów siła reakcji powierzchni na jej deformację może być jednak o rzędy wielkości wyższa niż siła wywołana przez deformację cieczy w głębszych warstwach. Warstwa powierzchniowa może mieć właściwości nienewtonowskie, analogicznie do lepkości objętościowej płynu nienewtonowskiego.

Definiuje się też lepkość powierzchniową, względną

$$\sigma_s = (\eta_a + \eta_b) \frac{F}{F_0}, \quad (12.1)$$

gdzie: σ_s – lepkość powierzchniowa względna,

η_a, η_b – lepkości obu faz,

F – siła oporu stawianego przy ścinaniu przez powierzchnię zawierającą surfaktant,

F_0 – siła oporu stawianego przy ścinaniu powierzchni cieczy niezawierającej surfaktanta.

Zgodnie z powyższą definicją lepkość względna ma taki sam wymiar jak lepkość objętościowa. Powyższe metody definiowania lepkości powierzchni dają wyniki różne co do wartości liczbowej, a nawet wymiaru. Lepkość powierzchniowa charakteryzuje wyłącznie warstwę powierzchniową i przy jej obliczaniu na podstawie danych doświadczalnych powinno się uwzględnić opór stawiany przez płyny znajdujące się po obu stronach powierzchni.

Rozciąganie powierzchni nie jest zjawiskiem analogicznym do rozciągania strugi cieczy, przy którym definiuje się lepkość objętościową przy wydłużaniu – rozdział 9. Przy rozciąganiu strugi jej objętość pozostaje stała, a wydłużanie związane jest z jej zwężaniem się w kierunku poprzecznym. Rozciąganie powierzchni

w większości procesów związanych z układami dyspersyjnymi jest procesem zachodzącym w dwóch prostopadłych kierunkach i prowadzi do faktycznego wzrostu jej pola (np. przy rozciąganiu kulistej kropli do formy elipsoidalnej). Nie jest to więc wielkość w pełni analogiczna do lepkości wzdłużnej objętościowej.

Jak wspomniano, zarówno lepkość jak i sprężystość powierzchniowa przy rozciąganiu związana jest z gradientem napięcia powierzchniowego, powstałego według mechanizmu omówionego powyżej. Lepkość powierzchniową przy rozciąganiu definiuje się więc w oparciu o zmianę napięcia powierzchniowego, związaną z rozciąganiem powierzchni

$$\eta_s = \frac{\Delta\sigma}{\frac{d \ln A}{dt}}, \quad (12.2)$$

gdzie: A – pole rozciąganej powierzchni,

$\Delta\sigma$ – różnica napięcia powierzchniowego na powierzchni rozciąganej i nieruchomej.

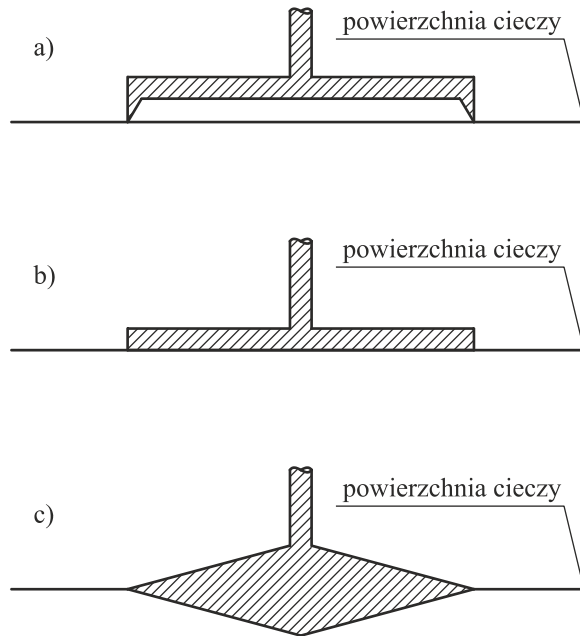
Z zależności tej wynika, że lepkość czystej powierzchni jest równa zero, ponieważ jej napięcie powierzchniowe jest wielkością stałą, $\sigma = \text{const}$, niezależną od szybkości rozciągania, a więc $d\sigma = 0$.

Metody pomiaru właściwości reologicznych powierzchni nie są tak dobrze opracowane jak pomiarów lepkości objętościowej. Dopiero od niedawna produkowane seryjnie reometry są wyposażane w układy pomiarowe do badania właściwości reologicznych powierzchni i są to wyłącznie reometry najwyższej klasy. Nie są to więc urządzenia często spotykane. Dlatego ograniczymy się tylko do opisaniasa zasad pomiaru.

12.2. Pomiar lepkości powierzchniowej

Podstawowym problemem przy pomiarach lepkości powierzchniowej jest fakt, że wszelki ruch powierzchni podczas jej deformacji wywołuje nieunikniony ruch głębszych warstw cieczy na skutek ich lepkości objętościowej. Związany z tym ruchem opór lepki w cieczy dodaje się do oporu deformacji powierzchni, powodując zawyżenie otrzymanego wyniku. Efekt ten musi być uwzględniony w obliczeniach.

W przypadku powierzchni o lepkości newtonowskiej najprostsza metoda polega na zastosowaniu wiskozymetru powierzchniowego z wahadłem skrętnym. W tej metodzie rejestruje się tłumienie drgań skrętnych elementu pomiarowego przylegającego do powierzchni i zawieszzonego na strunie. Element ten może mieć formę pierścienia, tarczy lub soczewki pryzmatycznej – rys. 12.1.



Rys. 12.1. Elementy pomiarowe do wyznaczania właściwości reologicznych powierzchni: a) pierścień, b) tarcza, c) soczewka pryzmatyczna

Gdy element wykonuje oscylacje skrętne, mierzy się okres jego drgań. Względna lepkość powierzchniowa jest opisana równaniem

$$\sigma_s = (\eta_a + \eta_b) \left(\frac{\Delta / \Delta_0}{t / t_0} - 1 \right), \quad (12.3)$$

w którym Δ to różnica logarytmów amplitudy kolejnych ruchów skrętnych podczas pomiaru dla powierzchni z zaadsorbowanym surfaktantem lub polimerem, Δ_0 to odpowiednia wartość w pomiarze bez surfaktanta, t to okres drgania wahadła na powierzchni z surfaktantem, a t_0 – bez surfaktanta. U podstaw tej metody charakteryzowania właściwości powierzchni leży założenie, że w warunkach powierzchni czystej lepkość powierzchniowa nie występuje, a cały opór ruchu elementu pomiarowego jest wywołany przez lepkość objętościową. Lepkość powierzchniowa może być wyznaczona na podstawie takich pomiarów z modułu skręcania struny C_w , momentu bezwładności I_w drgającego wahadła oraz wymiarów układu pomiarowego wiskozymetru

$$\eta_s = \frac{C_w I_w}{2\pi} \frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1^2 R_2^2} \left(\frac{\Delta}{7,4 + \Delta^2} - \frac{\Delta_0}{7,4 + \Delta_0} \right), \quad (12.4)$$

gdzie R_1 i R_2 to promienie rotora i naczynia, w którym znajduje się badana ciecz.

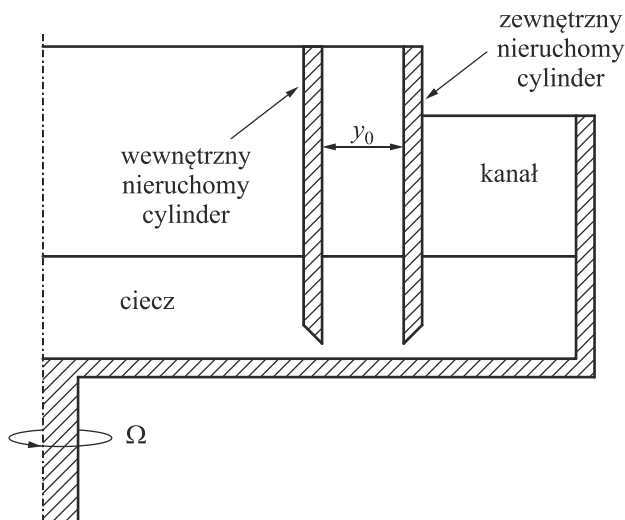
Główną wadą takiego wiskozymetru jest to, że w każdym kolejnym cyklu drgań szybkości ruchu skrętnego się zmieniają, a więc i szybkości ścinania też ulegają zmianie. Dlatego w przypadku warstw powierzchniowych o właściwościach nienewtonowskich uzyskana wartość lepkości musi być traktowana jako średnia w występującym podczas pomiaru zakresie szybkości ścinania. Te szybkości ścinania mogą być zmieniane w dość szerokim zakresie, np. przez zmianę momentu bezwładności rotora i modułu sprężystości struny. Stosowanie zmiennej szybkości ścinania pozwala wykazać, jak zależy lepkość powierzchniowa od szybkości ścinania.

W przypadku powierzchni o właściwościach nienewtonowskich lepiej stosować wiskozymetr skrętny rotacyjny. Jest to urządzenie o działaniu analogicznym do reometru rotacyjnego o współosiowych cylindrach. Warstwa powierzchniowa jest w nim ścinana między wirującymi współosiowymi pierścieniami umieszczonymi na powierzchni cieczy. Jeden pierścień obraca się z prędkością kątową Ω , a moment skręcający M jest mierzony na osi drugiego pierścienia. Lepkość powierzchniową można wówczas obliczyć z zależności

$$\eta_s = \frac{\Delta M}{4\pi\Omega} \frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1^2 R_2^2}. \quad (12.5)$$

We wzorze tym ΔM jest różnicą momentów obrotowych w pomiarach przy tej samej szybkości obrotowej, wykonanych z użyciem cieczy czystej i zawierającej surfaktant. Tego typu przyrząd ma tę zaletę, że stwarza określoną szybkość deformacji w szczelinie między pierścieniami, może więc służyć do badania powierzchni nienewtonowskich.

Inna metoda pomiaru lepkości powierzchniowej jest podstawą działania głębokokanałowego wiskozymetru powierzchniowego przedstawionego na rys. 12.2.



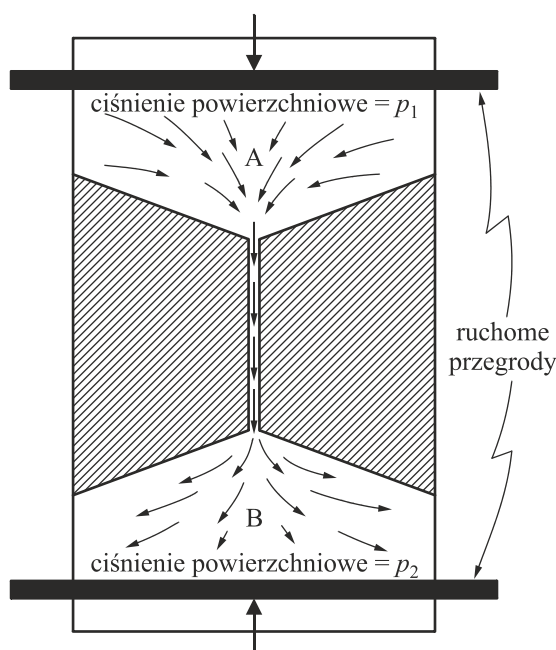
Rys. 12.2. Głębokokanałowy wiskozymetr powierzchniowy

Zasadniczą jego częścią są dwa współosiowe nieruchome cylindry o promieniach różniących się o odległość y_0 zanurzone do naczynia z cieczą do głębokości, przy której cylindry prawie dotykają dna naczynia. Naczynie wiruje z pewną szybkością kątową, a ruch powierzchni wewnątrz kanału utworzonego przez współosiowe cylindry jest mierzony dzięki cząstkom talku pływającym na powierzchni cieczy. Lepkość powierzchniową liczy się jako

$$\eta_s = \left(\frac{v_c^*}{v_c} - 1 \right) \frac{\eta y_0}{\pi}, \quad (12.6)$$

gdzie v_c^* to prędkość ruchu powierzchni w środku kanału między cylindrami w obecności warstwy surfaktanta, a v_c – analogiczna prędkość bez surfaktanta.

Należy też wspomnieć o metodzie analogicznej do reometrii kapilarnej. W reometrach kapilarnych wykorzystuje się przepływ badanego płynu z jednego naczynia do drugiego przez cylindryczną rurkę na skutek różnicy ciśnień między tymi naczyniami. Jej odpowiednikiem jest przepływ powierzchni swobodnej z otwartego naczynia zawierającego ciecz z surfaktantem do drugiego naczynia z cieczą o innym stężeniu surfaktanta przez otwarty kanał jak na rys. 12.3.



Rys. 12.3. Zasada działania reometru powierzchniowego przepływowego

Różnica stężenia surfaktanta jest niezbędna między przestrzeniami A i B, nie można bowiem zrealizować takiego przepływu bez różnicy wartości napięcia powierzchniowego. Siłą napędową powodującą przepływ powierzchni jest, analogicznie do reometru kapilarnego, różnica ciśnień, lecz w tym przypadku jest

to ciśnienie powierzchniowe, czyli różnica między napięciem powierzchniowym czystej cieczy i cieczy z surfaktantem. Lepkość powierzchniowa spełnia zależność

$$\eta_s = \frac{\Delta p b_k^3}{12LA_t} - \frac{b_k \eta}{\pi}, \quad (12.7)$$

gdzie: Δp – różnica ciśnień powierzchniowych na końcach kanału,

b_k – szerokość kanału,

L – długość,

A_t – pole powierzchni przemieszczającej się w ciągu sekundy przez kanał.

Pierwszy wyraz w powyższym wzorze jest analogiczny do równania Poiseuille'a dla przepływu płynu przez rurę cylindryczną, a drugi stanowi korektę dla lepkiego oporu płynu przylegającego do powierzchni swobodnej i poruszanego przez nią podczas przepływu przez kanał. Uzyskana wartość lepkości powierzchniowej odnosi się do powierzchni o zawartości surfaktanta pomiędzy tymi w „górnym” i „dolnym” zbiorniku.

13. WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE EMULSJI

13.1. Struktura emulsji

Emulsje są układami dwufazowymi, występującymi w przyrodzie pod postacią dyspersji ropy naftowej i wody, mleka zwierzęcego, czy też lateksu naturalnego. Emulsjami są także liczne półprodukty i produkty przemysłu kosmetycznego, spożywczego, farmaceutycznego, rafineryjnego, farb i lakierów oraz wielu innych. Stanowią one ogromny rynek substancji niezbędnych w codziennym życiu. Niezwykle ważna jest więc jakość produktów emulsyjnych, charakteryzowana poprzez cechy organoleptyczne kremów kosmetycznych, majonezu, śmietany, preparatów leczniczych (syropy, preparaty krwiozastępcze) oraz stabilność tych substancji podczas magazynowania i użytkowania. Nieodzowna jest także znajomość zachowania się tych mediów podczas różnych procesów przemysłowego przetwarzania, takich jak mieszanie, transport rurociągami, pompowanie.

O jakości emulsji decyduje w znaczący sposób jej struktura wewnętrzna i powiązane z nią właściwości reologiczne. Za przykład mogą posłużyć kosmetyki. Kremy są emulsjami o charakterystyce reologicznej przypominającej zachowanie się ciała stałego (ang. solid-like behaviour), natomiast mleczka kosmetyczne muszą mieć właściwości podobne do płynu (ang. fluid-like behaviour). W obu wymienionych przykładach, nie wyłączając zachowania się tych produktów od momentu wytworzenia po ostateczne wykorzystanie, właściwości reologiczne mają kluczowe znaczenie.

Właściwości reologiczne decydują również o zachowaniu się emulsji podczas wymienionych wcześniej procesów przemysłowych. Dlatego wiedza dotycząca lepkości, czy też cech lepkosprężystych układów emulsyjnych, jest wymagana przy projektowaniu, wyborze oraz kontrolowaniu urządzeń i instalacji wykorzystywanych w tych procesach.

W emulsjach rozróżnia się fazę rozproszoną, zwaną też wewnętrzną, zdyspergowaną oraz fazę ciągłą, określaną również mianem fazy zewnętrznej lub ośrodkiem dyspersyjnym [25, 43]. Faza rozproszona ma postać niewielkich kropeł, zazwyczaj o wymiarach od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów, zawieszonych w fazie ciągłej.

Jedną z faz stanowi ciecz polarna, najczęściej jest to woda lub wodne roztwory różnych soli i substancji organicznych. Powszechnie jest ona określana mianem „fazy wodnej”. Natomiast drugą fazę, zwaną też „fazą olejową” lub „olejem” stanowi ciecz niepolarna. Mogą ją tworzyć związki chemiczne, takie jak na przykład benzen, toluen, cykloheksan, czy też ciecze o złożonym składzie, jak chociażby nafta oraz oleje w ścisłym znaczeniu tego słowa, między innymi takie jak oleje roślinne lub mineralne.

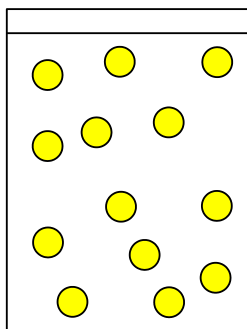
13.1.1. Klasyfikacja układów emulsyjnych

Układy emulsyjne, mimo że składają się z dwóch podstawowych faz, to mogą mieć różną budowę wewnętrzną, zależną od ich składu i sposobu wytwarzania. Aby ułatwić charakteryzowanie tych układów, stworzono kilka sposobów ich klasyfikacji.

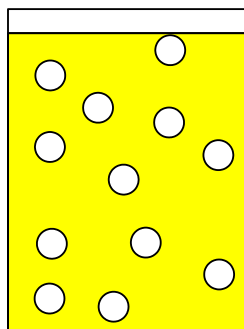
Najczęściej stosowany jest podział w zależności od charakteru chemicznego faz. Wyróżnia się tutaj dwa podstawowe typy emulsji:

- emulsje typu olej w wodzie, oznaczane jako O/W, gdzie ośrodkiem dyspersyjnym jest ciecz polarna, a fazę rozproszoną stanowi ciecz niepolarna – rys. 13.1a;
- emulsje typu woda w oleju, oznaczane jako W/O, gdzie ośrodkiem dyspersyjnym jest ciecz niepolarna, a fazą rozproszoną stanowi ciecz polarna – rys. 13.1b.

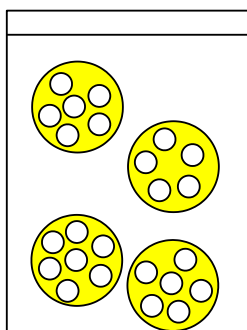
a) olej w wodzie



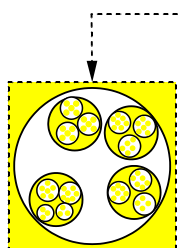
b) woda w oleju



c) emulsja podwójna



d) emulsja wielokrotna



□ – faza wodna
■ – faza olejowa

Rys. 13.1. Typy emulsji w zależności od charakteru chemicznego faz

Kolejny system klasyfikacji układów emulsyjnych opiera się na udziale objętościowym fazy wewnętrznej. Udział objętościowy fazy wewnętrznej ϕ definiuje się następująco

$$\phi = \frac{V_d}{V_d + V_c} \quad (13.1)$$

lub

$$\phi = \frac{V_d}{V_d + V_c} 100\% , \quad (13.2)$$

gdzie: V_d – objętość fazy wewnętrznej [m^3], V_c – objętość fazy zewnętrznej [m^3].

W ramach tego systemu rozróżnia się [25]:

- emulsje rozcieńczone, dla których ϕ przyjmuje wartości z zakresu od 0 do około 0,5;
- emulsje stężone o wartościach ϕ powyżej 0,5.

Emulsje jako układy zdyspergowane można również klasyfikować w zależności od rozmiarów kropeł fazy wewnętrznej. Średnica kropeł większości emulsji waha się w granicach od 0,25 do 25 μm , chociaż mogą także zdarzyć się układy emulsyjne o średnicach kropeł nawet powyżej 50 μm .

Ze względu na wielkość kropeł fazy wewnętrznej Sutheim [130] podzielił emulsje na emulsje drobne o średnicy kropeł do około 1÷5 μm i emulsje grube o średnicy od 5 do 20 μm . Natomiast średnica kropeł powyżej 20 μm może oznaczać według Sutheima niekompletne zemulgowanie układu lub/i początek jego rozpadu. Nie wszyscy badacze trzymają się sztywno granic tego podziału. Pal [98] na przykład za emulsję drobną uznał układ o średnicy kropeł równej 9 μm .

Istnieje też odrębna grupa układów emulsyjnych – tak zwane mikroemulsje. Charakteryzują się one bardzo małymi kroplami fazy wewnętrznej, mniejszymi od 0,1 μm [117, 121].

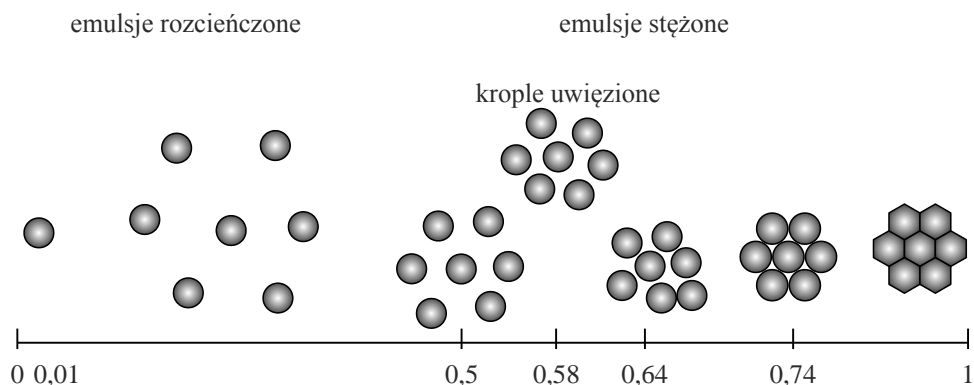
Emulsje dzieli się również na mono- i polidispersyjne. Emulsje monodispersyjne mają wszystkie krople o identycznym lub prawie identycznym rozmiarze. Natomiast, jeżeli w danym układzie znajdują się krople o zróżnicowanych rozmiarach, to nazywa się go emulsją polidispersyjną [75].

13.1.2. Udział objętościowy fazy wewnętrznej

Parametrem zawierającym informację o strukturze emulsji jest udział objętościowy fazy wewnętrznej ϕ . Uznano go za parametr strukturalny, gdyż jego zmiana powoduje wyraźne różnice w strukturze wewnętrznej układu emulsyjnego, a przez to także wpływa na jego właściwości fizykochemiczne.

Zmianę struktury emulsji w zależności od wartości udziału objętościowego fazy rozproszonej przedstawiono na rys. 13.2. Dla uproszczenia rozpatrzono układ monodispersyjny. Jak można zauważyć dla emulsji o bardzo małym udziale objętościowym fazy wewnętrznej do 0,01 krople są na tyle oddalone od siebie,

że można je traktować praktycznie jak kulki zawieszony w nieograniczonej objętości fazy ciągłej. Dalszy wzrost ϕ powoduje, że krople zbliżają się do siebie coraz bardziej i o ile nie występuje przyciąganie pomiędzy nimi, są one równomiernie rozłożone w przestrzeni i oddzielone od siebie grubą warstwą fazy ciągłej.

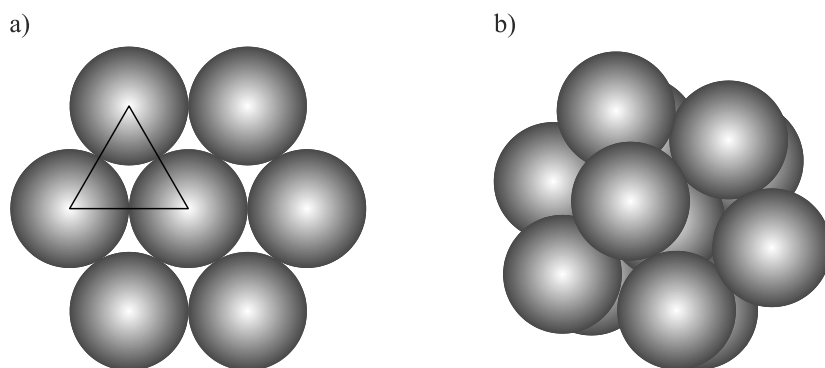


Rys. 13.2. Schemat zmian struktury emulsji w zależności od udziału objętościowego fazy wewnętrznej

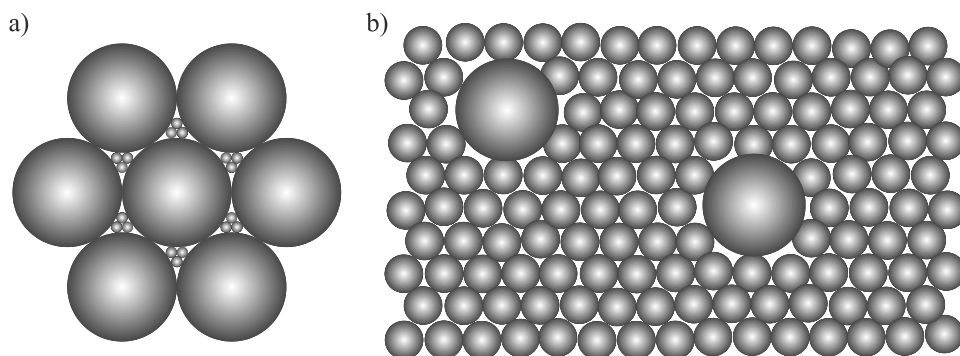
Przy wartości ϕ powyżej 0,5 cząstki fazy rozproszonej są na tyle blisko siebie, że każda kropla znajduje się jakby w „klatce” utworzonej przez sąsiadujące krople. Przy ϕ równym około 0,64 (niektóre źródła [89] podają również wartość 0,63) chaotycznie ułożone cząstki stykają się ze sobą. Do tego stężenia krople cały czas mają kształt kulisty i mogą go zachować aż do maksymalnego udziału objętościowego $\phi = 0,74$. Ponieważ w emulsjach fazą wewnętrzną jest ciecz, to wytworzone z niej krople mogą się odkształcać, w związku z czym możliwe jest uzyskanie stabilnego układu o znacznie wyższej wartości udziału objętościowego niż 0,74. Użycie odpowiedniego emulgatora i właściwej metody emulgacji pozwala na uzyskanie emulsji o stężeniu fazy rozproszonej nawet 0,99 [70, 85, 108]. W takim układzie emulsyjnym sąsiadujące ze sobą krople fazy wewnętrznej odkształcają się wzajemnie, a oddziela je od siebie cienki film fazy ciągłej. Struktura takiej emulsji przedstawiona na płaszczyźnie przypomina „plaster miodu” – patrz rys. 13.2.

13.1.3. Maksymalny udział objętościowy fazy wewnętrznej

Maksymalny udział fazy rozproszonej ϕ_m w zawiesinach i emulsjach jest jednym z powszechnie stosowanych parametrów. Określa on, jakie może być największe stężenie cząstek fazy wewnętrznej przy zachowaniu niezmiennego, kulistego kształtu. Parametr ten w przypadku zawiesin jest również uznawany za miarę stopnia polidispersyjności badanego układu i może być wykorzystywany zamiast typowych parametrów statystycznych, takich jak wariancja, czy też odchylenie standardowe [100].



Rys. 13.3. Sposób ułożenia kul (także nieodkształconych kroplel emulsji) o jednakowym rozmiarze w przestrzeni trójwymiarowej: a) ułożenie kulek w jednej z warstw, b) ułożenie kulek wokół pojedynczej kulki w przestrzeni



Rys. 13.4. Schemat ułożenia nieodkształconych kroplel fazy wewnętrznej w emulsjach polidispersyjnych: a) przy niskiej zawartości małych kroplel, b) przy wysokiej zawartości małych kroplel

Rozkład wielkości kroplel może być pośrednio charakteryzowany za pomocą maksymalnego udziału objętościowego nieodkształconych (o kształcie kulistym) kroplel fazy wewnętrznej, oznaczonego jako ϕ_m [100].

W przypadku zawiesiny sztywnych kulek wartość parametru ϕ_m , wskazuje na rzeczywiście największy możliwy do uzyskania udział objętościowy fazy rozproszonej. Natomiast, w przypadku emulsji parametr ten należy potraktować jako pewną informację o rozkładzie wielkości kroplel. W układach emulsyjnych można uzyskać bowiem znacznie większe udziały objętościowe niż wskazywałaby na to wartość ϕ_m , co wynika z możliwości odkształcania kroplel fazy wewnętrznej.

Istnieje też koncepcja, prezentowana przez Barnesa [7] oraz Dougherty'ego i Kriegera [28], sugerująca, że parametr ϕ_m ma charakter dynamiczny i zmienia się w funkcji szybkości ścinania. Jednak Pal [100] skrytykował podejście Barnesa i Dougherty'ego-Kriegera. Stwierdził on, że maksymalny udział objętościowy nie-

odkształconych kropeł fazy wewnętrznej jest wielkością stałą dla danego układu i zależy jedynie od rozkładu średnic kropeł.

Największe możliwe do uzyskania upakowanie sztywnych kul o jednakowej wielkości uzyskuje się przy ułożeniu ich w przestrzeni w sposób trygonalny. Jest to takie ułożenie, że środki kul znajdujących się w tej samej warstwie tworzą trójkąt równoboczny – patrz rys. 13.3a. Każda kula ma wówczas, w układzie przestrzennym, dwanaście sąsiadek ułożonych w sposób przedstawiony na rys. 13.3b. Przy takim ułożeniu wartość ϕ_m wynosi 0,74 [87].

Natomiast dla nieuporządkowanego, przypadkowego ułożenia tych samych kulek wartość tę szacuje się na około 0,63 [75], co potwierdzają wyniki badań [87]. Dla emulsji polidispersyjnych (szczególnie w przypadku układów o rozkładzie wielomodalnym) możliwe jest osiągnięcie nawet wyższej wartości ϕ_m niż 0,74, gdyż w przestrzeni powstałej między kroplami fazy wewnętrznej o jednakowym rozmiarze mogą zmieścić się mniejsze kropelki – rys. 13.4.

Do obliczania ϕ_m można wykorzystać metodę graficzną Thomasa [136]. Jednak bardziej wiarygodna wydaje się być metoda obliczeniowa Ouchiyamy i Tanaki [91] zaadaptowana dla emulsji przez Pała [100]. Została ona opracowana dla zawiesiny sztywnych kulek. Parametr ϕ_m oblicza się z następującego wzoru

$$\phi_m = \frac{\sum d_i^3 f_i}{\sum (d_b)^3 f_i + \frac{1}{\beta} \sum [(d_i + \bar{d})^3 - (d_b)^3] f_i}, \quad (13.3)$$

gdzie

$$\beta = 1 + \frac{4}{13} (8\phi_m^0 - 1) \bar{d} \frac{\sum (d_i + \bar{d})^2 \left[1 - \frac{(3/8)\bar{d}}{(d_i + \bar{d})} \right] f_i}{\sum [d_i^3 - (d_b)^3] f_i}, \quad (13.4)$$

$$\bar{d} = \sum d_i f_i. \quad (13.5)$$

W równaniu (13.4) ϕ_m^0 oznacza maksymalny udział objętościowy fazy wewnętrznej w układzie o jednakowym rozmiarze średnic kropeł, f_i jest stosunkiem liczby kropeł n_i o średnicy d_i do całkowitej liczby kropeł, a \bar{d} to średnia średnica arytmetyczna. Natomiast wielkość d_b definiuje się następująco:

$$d_b = 0 \text{ dla } d_i \leq \bar{d}, \quad (13.6)$$

$$d_b = d_i - \bar{d} \text{ dla } d_i > \bar{d}. \quad (13.7)$$

13.2. Wpływ wybranych parametrów na właściwości reologiczne emulsji

Właściwości reologiczne emulsji mają kluczowe znaczenie od momentu ich wytworzenia po ostateczne wykorzystanie tych układów. Właściwości te są jednym z elementów decydujących o jakości produktów emulsyjnych. Pozwalają one ocenić cechy organoleptyczne kremów kosmetycznych, majonezu, śmietany, preparatów leczniczych, takich jak syropy, preparaty krwiozastępcze. Znajomość właściwości reologicznych umożliwia także oszacowanie stabilności emulsji podczas magazynowania i użytkowania [127, 131]. Pomiary cech lepkosprężystych mogą stanowić pomoc przy analizowaniu oddziaływań zachodzących pomiędzy kroplami [107]. Zmiany zachodzące w samej strukturze emulsji, takie jak flokulacja, koalescencja, czy też inwersja faz mogą być także wykrywane poprzez pomiary właściwości reologicznych [132].

Ze względu na szeroką gamę właściwości reologicznych, które mogą prezentować emulsje, a także ich szerokie stosowanie w procesach przemysłowych literatura przedmiotu poświęcona temu tematowi jest obszerna. Układy te mogą bowiem zachowywać się tak, jak płyny newtonowskie, ale także rozrzedzane ściśnieniem w typowym dla pompowania, czy też mieszania zakresie szybkości ścinania $10^0 \div 10^3 \text{ s}^{-1}$. Przy wysokich stężeniach przejawiają również cechy lepkosprężyste, a także granicę płynięcia.

13.2.1. Wpływ przebiegu procesu emulgowania

Optymalizacja procesu emulgacji wymaga dokonania wyboru odpowiedniej metody wytwarzania emulsji oraz określenia odpowiedniego emulgatora, a także jego stężenia z uwzględnieniem zastosowania końcowego produktu oraz obowiązujących norm. Kolejnym istotnym elementem jest określenie optymalnych parametrów procesowych. W przypadku wytwarzania emulsji na drodze mieszania będą to: dobór odpowiedniego mieszadła, jego częstości obrotów, czasu mieszania oraz temperatury procesu.

Z publikacji [36, 40, 119] wynika, że parametry procesowe mają istotny wpływ na końcowe właściwości uzyskanej emulsji. Sterując nimi, można zmieniać wielkość kropeł fazy wewnętrznej, a także właściwości reologiczne otrzymanych układów.

Wprowadzenie większej ilości energii do układu sprzyja większemu rozwinięciu powierzchni międzyfazowej. Stąd urządzenia mogące dostarczyć do układu w krótkim czasie dużą ilość energii, takie jak homogenizatory wysokoobrotowe, czy też młyny koloidalne, pozwalają uzyskać w stosunkowo krótkim czasie emulsje o małych średnich średnicach kropeł rzędu kilku mikrometrów i o wąskim rozkładzie średnic kropeł [36, 40]. Dodatkowo wytworzone w ten sposób układy stężone mogą wykazywać wyższe wartości modułu G' , określającego sprężyste zachowanie, od modułu G'' , związanego z lepką odpowiedzią układu na wprowa-

dzzone zakłócenia. Zachowanie to może być zbliżone wręcz do zachowania się ciała stałego, kiedy moduł G' nie zmienia się w funkcji częstotliwości oscylacji [119].

Te same składniki emulgowane za pomocą mieszadła wolnoobrotowego, na przykład kotwicowego, dają emulsję o zupełnie innej charakterystyce. W pracy [40] uzyskano układ o rozkładzie dwumodalnym, przy czym drugie maksimum było przesunięte w kierunku kropeł o dużych rozmiarach rzędu kilkunastu, kilkudziesięciu mikrometrów. Średnia średnica kropeł była znacznie większa niż w przypadku emulsji uzyskanej za pomocą homogenizatora wysokoobrotowego. Również właściwości lepkosprężyste układu wytworzonego w mieszalniku wolnoobrotowym były inne. Przy niskich częstotliwościach moduł stratności przyjmował wartości raczej wyższe niż moduł zachowawczy, dopiero przy wyższych częstotliwościach oscylacji wartość G' przewyższyła G'' .

Różnice w strukturze emulsji mogą występować nawet w obrębie dwóch mieszadeł wolnoobrotowych o różnej geometrii. Z wyników badań zawartych w pracy [119] wynika, że istnieją wyraźne różnice w uzyskanych rozkładach wielkości kropeł emulsji wytworzonych przy użyciu mieszadeł kotwicowego i wstęgowego.

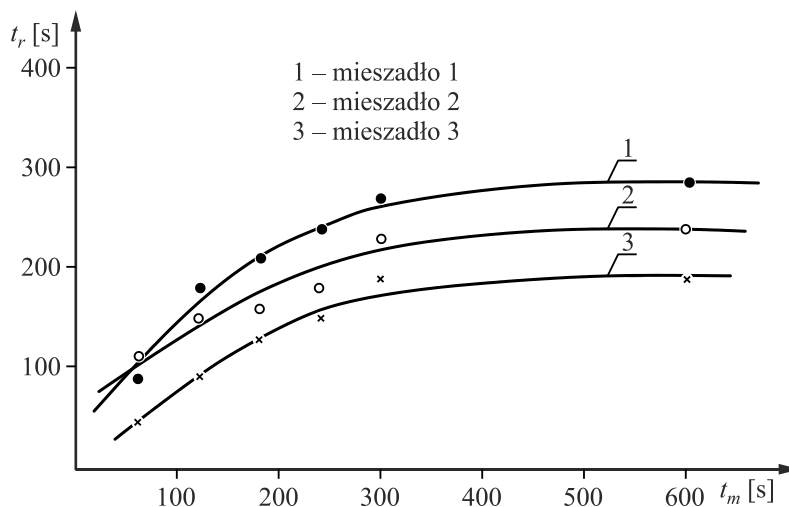
Istotne różnice w strukturze i właściwościach reologicznych emulsji można uzyskać stosując ten sam układ mieszający, lecz różne częstotliwości obrotów mieszadła. Wzrost częstotliwości obrotów powoduje zmniejszanie się średniej średnicy kropeł, może również powodować zwięzanie się krzywej rozkładu wielkości kropeł, sprzyja również powstawaniu emulsji o wyższych wartościach G' , G'' i η . Takie wyniki uzyskali Gallegos i współautorzy [40] badając emulsję oleju słonecznikowego w wodzie o ϕ równym 0,75. Przy niskich wartościach obrotowych mieszadła kotwicowego ($1,7$ i $2,5$ s⁻¹) uzyskiwano emulsje o znacznie niższych wartościach modułów G' i G'' niż dla układów otrzymywanych przy częstotliwościach wyższych ($4,2$ i 5 s⁻¹).

Podobne wyniki uzyskano dla układu o stężeniu 55% oleju słonecznikowego w wodzie, lecz uzyskanego za pomocą homogenizatora oraz młyna koloidalnego [36]. Zauważono również, że lepkość układu przy danych szybkościach ścinania wzrasta ze wzrostem częstotliwości obrotów od 3000 do 5000 min⁻¹.

Czas emulgacji ma również wpływ na charakterystykę uzyskiwanego układu. W pracy [27] badano wpływ tego parametru procesowego na szybkość rozwarstwiania się emulsji i średnią średnicę kropeł fazy rozproszonej. Stwierdzono, że wydłużenie czasu mieszania powoduje początkowo wydłużenie czasu potrzebnego do rozbicia emulsji – porównaj rys. 13.5. Istnieje jednak pewna optymalna wartość tego parametru, po przekroczeniu której nie uzyskuje się już poprawy stabilności oraz zmian wielkości kropeł. Porównując wykresy (rys. 13.5) uzyskane dla różnych rodzajów mieszadeł wibracyjnych, można zauważyć, że wyższe obroty mieszadła pozwalają uzyskać emulsje o dłuższym czasie rozwarstwiania.

Podobne wnioski uzyskano z badań zamieszczonych w pracy [119]. Emulgacja prowadzona z wykorzystaniem mieszadła kotwicowego pozwoliła uzyskać przy czasie mieszania 3 min emulsję stężoną o jednomodalnym rozkładzie średnic kropeł. Natomiast przy krótszym lub dłuższym przebywaniu w mieszalniku uzy-

skiwano układy o rozkładach dwumodalnych. Miało to swoje odbicie we właściwościach reologicznych. Z wydłużeniem czasu przebywania wzrastała wartość modułu zachowawczego G' aż do wartości maksymalnej uzyskiwanej dla emulsji o rozkładzie jednomodalnym. Dalsze przedłużanie mieszania, powyżej 3 minut, powodowało spadek wartości modułu G' .



Rys. 13.5. Zależność czasu rozwarstwiania t_r emulsji od czasu mieszania emulgowania t_m

Wzrost temperatury procesu mieszania może powodować zwiększenie średniej średnicy kropelek fazy wewnętrznej oraz tendencję do zmiany rozkładu średnic kropelek z jednomodalnego w dwumodalny [40, 119]. Takie obserwacje poczyniono przy wzroście temperatury od 15 do 50°C.

Większa temperatura procesu mieszania sprzyjała też powstawaniu układu o niższych wartościach modułu G' oraz zmianie zachowania z bliższego ciała stałego na zbliżone do właściwego dla cieczy [20, 119]. Wyjątkiem była jednak zmiana temperatury od 5 do 15°C, gdzie zauważono odwrotne tendencje (spadek średniej średnicy kropelek oraz wzrost G') [119]. Wy tłumaczono je wzrostem intensyfikacji procesu emulgacji, wynikającym ze spadku lepkości składników układu.

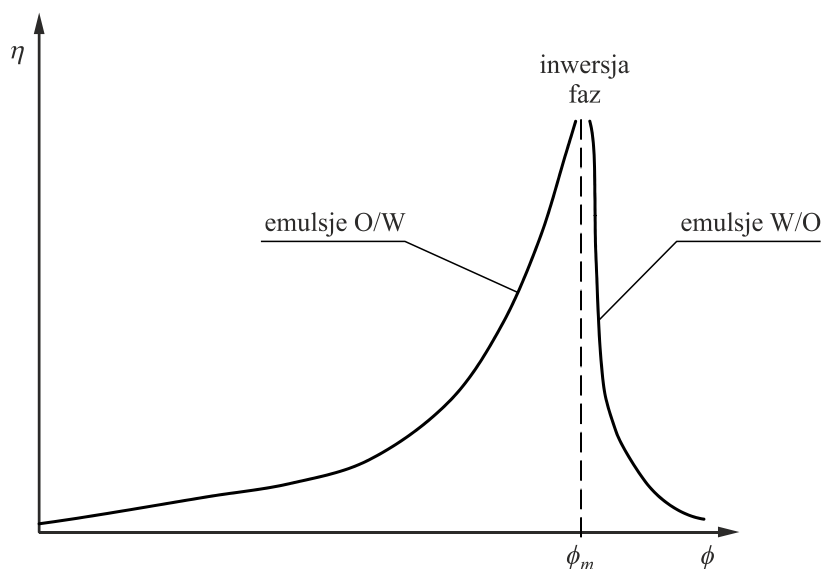
13.2.2. Wpływ parametrów charakteryzujących strukturę emulsji

Wielkości, które w sposób ilościowy opisują strukturę emulsji, zostały omówione w rozdziale 13.1. Są nimi przede wszystkim: udział objętościowy fazy wewnętrznej ϕ , średnia średnica kropelek, a także parametr ϕ_m określający maksymalny udział objętościowy nieodkształconych kropelek emulsji.

Najczęściej w przypadku emulsji do charakteryzowania rozmiarów kropelek stosuje się tak zwaną średnicę Sautera [60]. Ponieważ w niniejszej pracy wykorzystywano głównie tę właśnie średnicę, to dla uproszczenia symboliki zamiast oznaczenia d_{32} wprowadzono oznaczenie d .

13.2.3. Wpływ udziału objętościowego fazy wewnętrznej

Na podstawie analizy literatury przedmiotu [11, 46, 47, 89, 123, 132], a także badań własnych [60], można stwierdzić, że największy wpływ na właściwości reologiczne układów dyspersyjnych ma udział objętościowy fazy wewnętrznej. Rozpatrując wykres (rys. 13.6) można zauważyć, że do punktu inwersji układu O/W lepkość (przy stałej szybkości ścinania) wrasta ze wzrostem stężenia fazy wewnętrznej początkowo łagodnie, a następnie gwałtownie.

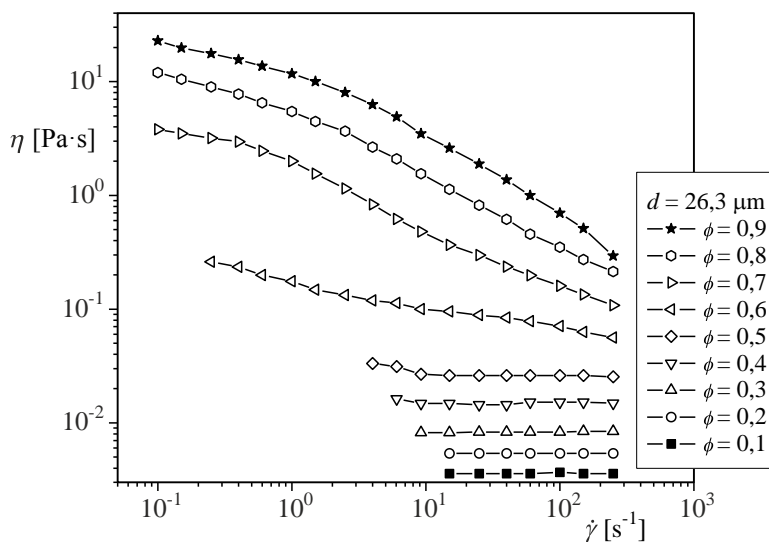


Rys. 13.6. Wpływ udziału objętościowego fazy olejowej na lepkość emulsji

Nawet bardzo rozcieńczone emulsje mają lepkość większą od lepkości fazy ciągłej. Wynika to z dodatkowej dyssypacji energii, spowodowanej zmianą pola przepływu fazy ciągłej w sąsiedztwie kropeł [123]. Dalszy gwałtowniejszy wzrost lepkości emulsji (przy danej szybkości ścinania) wraz ze zwiększaniem się zawartości fazy wewnętrznej można wytłumaczyć następująco. Wraz ze wzrostem ϕ rośnie liczba kropeł fazy rozproszonej, a co za tym idzie, rośnie liczba zakłóceń pola przepływu. Dodatkowo obszary zakłóceń wokół pojedynczych kropeł emulsji zaczynają wzajemnie na siebie nachodzić, co przyczynia się do coraz większego wzrostu tarcia wewnętrznego, czyli lepkości, która jest jego miarą.

Po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości udziału objętościowego ϕ_{max} , lepkość gwałtownie maleje (rys. 13.6). Powodem tego jest przejście stężonego układu typu O/W w układ odwrotny W/O o niższej zawartości fazy rozproszonej (już wodnej). Jak wspomniano w rozdziale 13.2.2, wartość krytycznego udziału fazy olejowej ϕ , przy którym następuje inwersja, może osiągać bardzo wysokie wartości, nawet 0,99.

Na rys. 13.7 przedstawiono natomiast zależności lepkości układów emulsyjnych, mieszanin olejów organicznych w wodzie, od szybkości ścinania dla różnych stężeń fazy rozproszonej. Można zauważyć, że dla układów o $\phi < 0,5$ prawie w całym badanym zakresie szybkości ścinania lepkość nie zmienia się w funkcji $\dot{\gamma}$. Przy stężeniach fazy wewnętrznej większych od 0,5 układ staje się płynem rozrzedzanym ścinaniem.

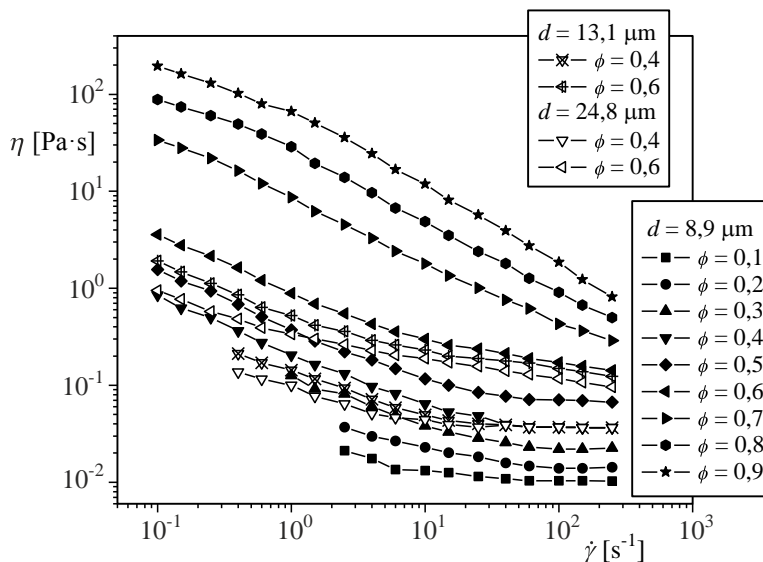


Rys. 13.7. Wpływ udziału objętościowego fazy wewnętrznej i szybkości ścinania na lepkość emulsji grubej zawierającej emulgator jonowy [89]

W przypadku emulsji zawierających małe krople, dla których wykresy lepkości w funkcji szybkości ścinania przedstawiono na rys. 13.8, zjawisko rozrzedzenia ścinaniem może również wystąpić nawet dla układów rozcieńczonych. Można je zaobserwować przy niskich wartościach $\dot{\gamma}$.

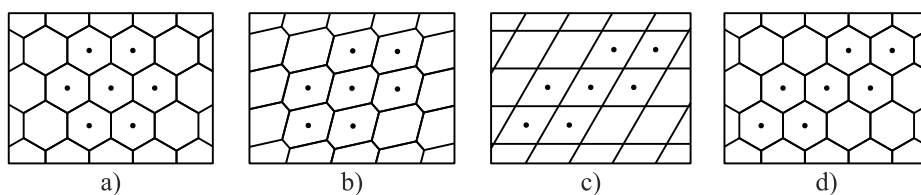
Z wykresów przedstawionych na rys. 13.7 i 13.8 wynika, że kształt krzywych wyraźnie się zmienia dla układów o ϕ powyżej 0,6. Przy takiej wartości stężenia następuje przejście od zachowania reologicznego charakterystycznego dla emulsji rozcieńczonych do zachowania charakterystycznego dla emulsji stężonych.

W układach o wysokim stężeniu fazy wewnętrznej powyżej 0,6 krople fazy wewnętrznej mogą się wzajemnie odkształcać (na pewno będą się odkształcać przy $\phi > \phi_m$). O właściwościach reologicznych takich emulsji decyduje „sieć” utworzona z cienkich filmów fazy ciągłej uformowanych pomiędzy kroplami fazy wewnętrznej. Podczas ścinania emulsji te ciekłe filmy rozciągają się i stykają ze sobą. Mechanizm zachowania się takiego układu w polu ścinania został opisany dwuwymiarowym modelem struktury [62, 65, 111].



Rys. 13.8. Wpływ udziału objętościowego fazy wewnętrznej i szybkości ścinania na lepkość emulsji o różnych wielkościach kropeł, zawierającej emulgator jonowy i polimer [89]

Schemat tego modelu przedstawiono na rys. 13.9, przy czym na rys. 13.9a przedstawiono wygląd struktury jeszcze nienaruszonej. Można zauważyć, że krople emulsji na skutek wzajemnego odkształcania się przyjmują formę sześciokątnych komórek. Dla emulsji monodispersyjnej mogą to być komórki o kształcie sześcianów.



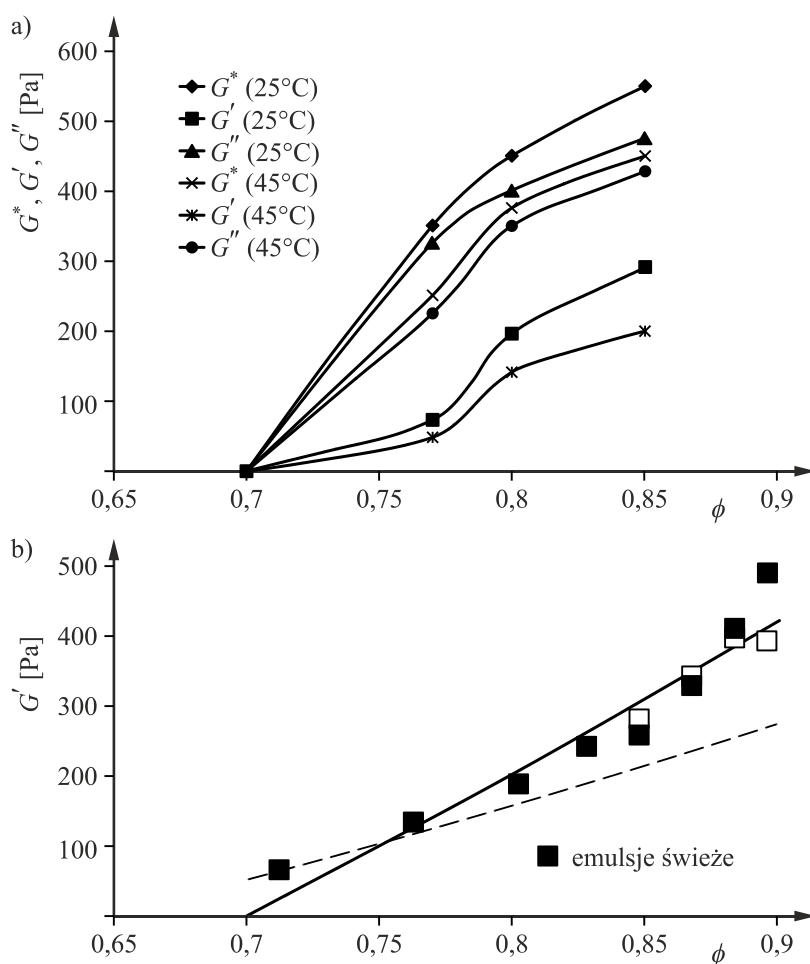
Rys. 13.9. Schemat zachowania się struktury stężonej emulsji podczas ścinania [65]

Na rys. 13.9b przedstawiono sytuację, kiedy pod wpływem naprężeń stycznych jeden bok komórek (a dokładnie film fazy ciągłej znajdujący się między nimi) zmniejsza swoją długość, a pierwotna struktura zostaje zmieniona. Kiedy długość danego boku zostaje zmniejszona do zera – rys. 13.9c – czyli cztery boki stykają się w jednym punkcie, warstwa komórek przeskakuje względem szeregu znajdującego się tuż pod nią. Choć struktura uzyskana po „przeskoku” – rys. 13.9d – przypomina oryginalną, to jednak zmieniło się położenie komórek względem siebie, te, które ze sobą sąsiadowały wcześniej, po „przeskoku” są od siebie odseparowane.

Proces „przeskakiwania” jest natychmiastowy i nieodwracalny. To wyjaśnia, dlaczego w stężonych układach emulsyjnych nie stwierdza się zazwyczaj zjawiska tiksotropii [90]. Poza tym w układach o strukturze przypominającej w przekroju poprzecznym „plaster miodu” – porównaj rys. 13.2 – pojawia się często granica płynięcia. Taka struktura może bowiem stawiać opór niewielkim naprężeniom stycznym.

Z badań przeprowadzonych przez Princena i Kissa [112, 113] oraz Pała [95] wynika, że granica płynięcia τ_y wzrasta ze wzrostem udziału objętościowego fazy rozproszonej według zależności

$$\tau_y = \frac{2\sigma}{d} \phi^{1/3} [-0,08 - 0,114 \log(1 - \phi)]. \quad (13.8)$$



Rys. 13.10. Zależność modułów G^* , G' i G'' od ϕ dla: a) emulsji smoły ziemnej w wodzie [117], b) emulsji nafty w wodzie [95]

Analiza przeprowadzona przez Romero i innych [117] potwierdza gwałtowny wzrost tego parametru reologicznego wraz ze wzrostem udziału objętościowego fazy rozproszonej. Z prac tych wynika, że granica płynięcia pojawia się w układach o udziale fazy wewnętrznej ϕ wynoszącym około 0,7 i układach o rozkładzie jednomodalnym.

W emulsjach stężonych, o ϕ większym od ϕ_m , sieć filmu fazy ciągłej jest trójwymiarowa. Jednak przedstawiony model dwuwymiarowy umożliwia wyjaśnienie pewnych zachowań rzeczywistego układu emulsyjnego. Sieć przestrzenna utworzona z filmu fazy zewnętrznej posiada pewną zdolność magazynowania energii. Dzięki temu w omawianych układach dyspersyjnych, obok cech lepkich, pojawiają się cechy lepkosprężyste.

Wpływ parametru ϕ na moduł zespolony, zachowawczy i stratności dla emulsji smoły ziemnej w wodzie przedstawiono na rys. 13.10a. Można zauważyć, że podobnie jak w przypadku lepkości i granicy płynięcia, wzrost udziału objętościowego fazy wewnętrznej ϕ powoduje wyraźne zwiększenie wartości modułów G^* , G' i G'' . Jednak kształty krzywych zależności modułów opisujących cechy lepkosprężyste emulsji mogą się nieco różnić dla poszczególnych układów. Na przykład dla nafty w wodzie moduł G' rośnie w funkcji ϕ w sposób przedstawiony na wykresie rys. 13.10b, to znaczy początkowo wzrasta łagodnie ze wzrostem ϕ , a powyżej stężenia 0,85 znacznie gwałtowniej. Natomiast dla emulsji smoły ziemnej w wodzie – patrz rys. 13.10a – G' , G'' jest odwrotnie, to znaczy początkowo wzrasta gwałtownie ze wzrostem udziału objętościowego fazy wewnętrznej, a przy wyższych wartościach ϕ , to jest od 0,8, już znacznie łagodniej.

13.2.4. Wpływ średniej średnicy kropeł fazy wewnętrznej

Lepkość emulsji przy danej szybkości ścinania i danym ϕ wzrasta przy zmniejszających się rozmiarach kropeł fazy rozproszonej. Wnioski takie uzyskali z przeprowadzonych badań autorzy prac [89, 90, 94, 98].

W przypadku układów rozcieńczonych zależność taką można prześledzić dla krzywych lepkości – porównaj rys. 13.8 – sporządzonych dla układów o $\phi = 0,4$. Przy wartościach szybkości ścinania od 0,4 do około 30 s^{-1} , wzrost średniej średnicy kropeł powoduje zmniejszenie lepkości emulsji. Jednak przy wysokich wartościach szybkości ścinania $\dot{\gamma}$, gdy układy o różnych średnich średnicach kropeł zachowują się jak płyny newtonowskie, rozmiar kropeł nie ma żadnego wpływu na lepkość tych mediów. Barnes [7] stwierdził, że przy bardzo niskich szybkościach ścinania można zaobserwować analogiczną tendencję.

Natomiast przy wyższej zawartości fazy wewnętrznej (ϕ powyżej wartości 0,5) emulsje w całym badanym zakresie szybkości zachowują się jak układy rozrzedzane ścinaniem. Dla takich układów wzrost lepkości ze zmniejszaniem średnicy kropeł obserwuje się już w całym zakresie – patrz rys. 13.8, układy o $\phi = 0,6$.

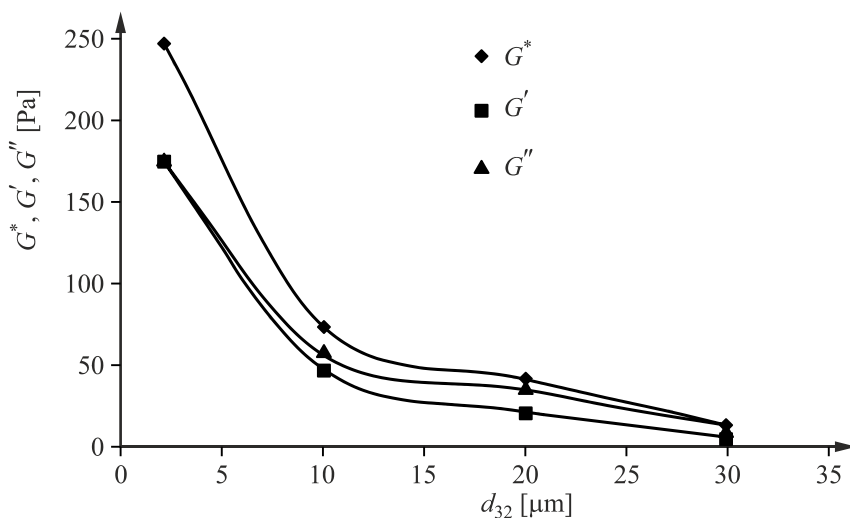
Wpływ średniej średnicy kropeł na lepkość emulsji staje się tym większy, im większy jest udział objętościowy fazy rozproszonej [117]. Można to wytłumaczyć

w następujący sposób. Wraz ze zwiększeniem udziału objętościowego fazy wewnętrznej krople emulsji oczywiście zbliżają się do siebie, co skutkuje nakładaniem się na siebie zakłóceń pola przepływu wokół nich [94]. Im mniejsze są krople, przy stałym stężeniu fazy wewnętrznej, tym więcej nakładających się na siebie oddziaływań i większe tarcie wewnętrzne w płynie.

Jeżeli średnice kropeł emulsji są dostatecznie małe, to dodatkowym czynnikiem wpływającym na zwiększanie się lepkości emulsji mogą być ruchy Browna. Powodują one zderzanie się kropeł fazy rozproszonej oraz powstawanie układów zlepionych z dwóch, trzech lub więcej kropli lub nawet rozbudowanych agregatów, flokuł [66]. Te tworzące się kompleksy powodują większe zakłócenie pola przepływu niż pojedyncze krople. Dodatkowo w formowaniu się uporządkowanych warstewek podczas ścinania płynu przeszkadzają same ruchy Browna. Wszystko to składa się na zwiększenie tarcia wewnętrznego w płynie.

Opisane zjawiska wywołane ruchami Browna mogą powodować nawet wystąpienie rozrzedzania ścinaniem w układach rozcieńczonych o $\phi < 0,5$. Jest to spowodowane stopniowym rozdzielaniem się coraz większej liczby zlepionych kropeł wraz ze wzrostem szybkości ścinania.

Dla układów emulsyjnych o stężeniu fazy wewnętrznej powyżej wartości ϕ_m (a nawet już przy chaotycznym maksymalnym upakowaniu nieodkształconych kropeł), występują często właściwości lepkosprężyste i może też pojawić się granica płynięcia. Te parametry reologiczne są również funkcją wielkości kropeł emulsji. Wnioski takie uzyskali między innymi Princen, Kiss [112] oraz Romero [117].



Rys. 13.11. Wpływ średniej średnicy kropeł na właściwości lepkosprężyste emulsji asfaltu w wodzie [117]

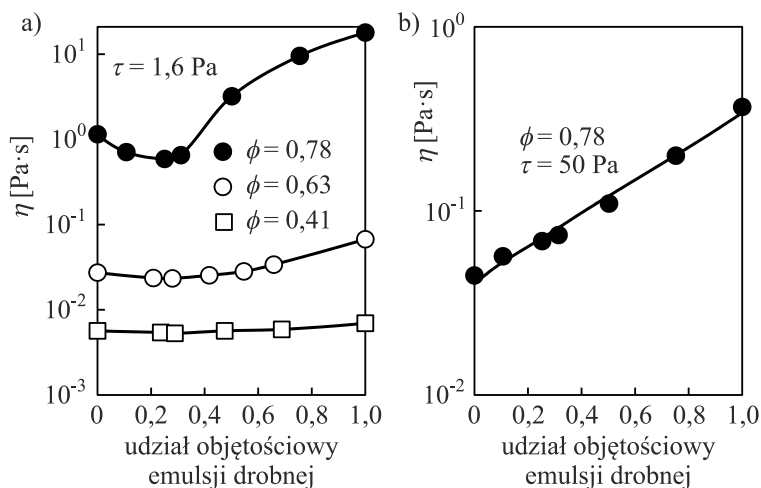
Z badań Romero wynika też, że wartość granicy płynięcia τ_y maleje ze wzrostem średniej średnicy kropeł fazy rozproszonej d_{32} , przy czym im bardziej emulsja była stężona, tym spadek wartości τ_y w funkcji średnicy kropeł był większy.

Zależności modułu zespolonego, zachowawczego i stratności w funkcji średnicy Sautera zamieszczono na rys. 13.11. Można zauważyć, że wzrost średniej średnicy kropeł emulsji powoduje zmniejszenie wartości modułów G^* , G' i G'' . Ponadto, dla układów o średniej średnicy kropeł fazy rozproszonej powyżej $10\ \mu\text{m}$ moduł G'' jest większy od G' . Natomiast gdy średnia średnica kropeł jest mniejsza niż $10\ \mu\text{m}$, G'' jest prawie równe G' . Zmniejszając więc średnią wielkość kropeł, można zmienić odpowiedź układu emulsyjnego z bardziej lepkiej na bardziej sprężystą.

13.2.5. Wpływ maksymalnego udziału fazy wewnętrznej

Rozkład wielkości kropeł jest związany, jak stwierdzono wcześniej, z parametrem ϕ_m – porównaj rys. 13.4. Dodanie drobnych kropeł do układu powoduje początkowo gwałtowne zwiększenie wartości parametru ϕ_m , a następnie jego stopniowe zmniejszanie.

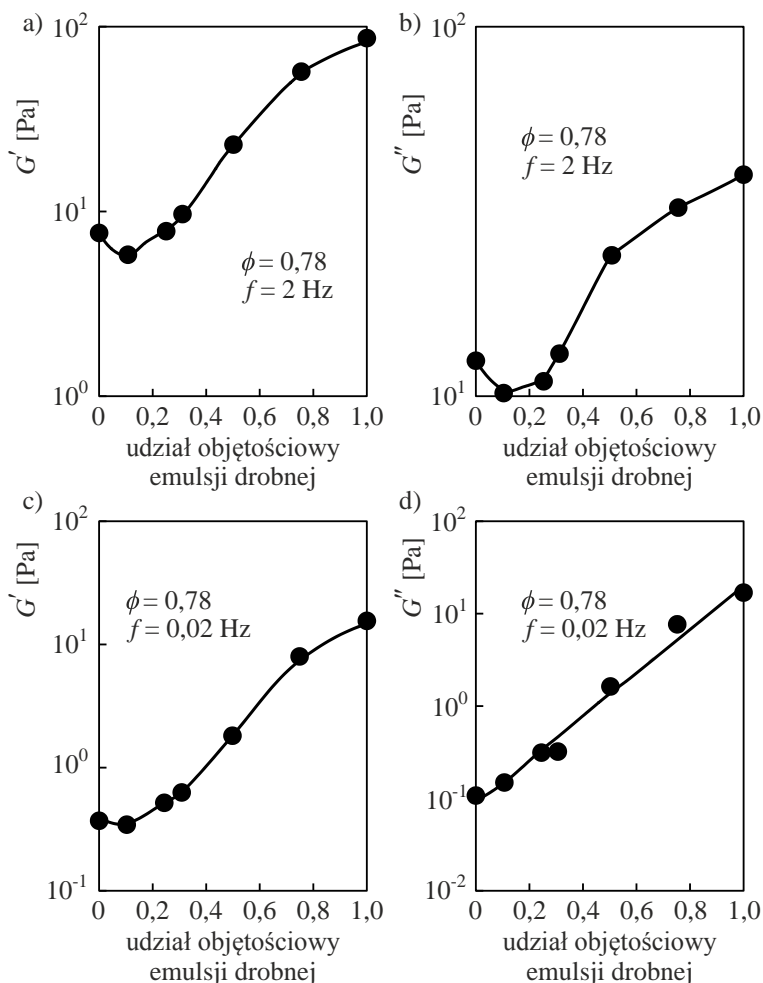
Znaczenie parametru ϕ_m jest szczególnie istotne dla układów, w których krople fazy wewnętrznej są upakowane blisko siebie w nieuporządkowany sposób, czyli przy ϕ około 0,63 [89]. Rozkład wielkości kropeł fazy wewnętrznej wpływa również na lepkość układów o wyższym stężeniu od 0,63. Autorzy prac [94, 99, 131] mieszały emulsję O/W drobną z grubą (obie miały ten sam skład i stężenie fazy wewnętrznej) i wykonali pomiary ich właściwości reologicznych. Przy danym udziale objętościowym fazy wewnętrznej (0,63, 0,78, 0,71, 0,745) zauważono zależności, które przedstawiono na rys. 13.12.



Rys. 13.12. Wpływ średniej średnicy kropeł na lepkość emulsji asfaltu w wodzie [117]

Jak to przedstawiono na rys. 13.12a, przy danym naprężeniu równym 1,6 Pa lepkość emulsji o $\phi = 0,78$ początkowo malała, a gdy następnie udział fazy drobnej przekroczył 0,3, zaczęła rosnąć. Dla układów o $\phi = 0,4$ tego rodzaju zmian nie zaobserwowano.

Wyniki badań przy naprężeniu rzędu 50 Pa dla emulsji o $\phi = 0,78$ przedstawiono na rys. 13.12b. Można zauważyć, że w tym przypadku lepkość emulsji monotonicznie rośnie wraz ze wzrostem udziału fazy drobnej.



Rys. 13.13. Moduł stratności i zachowawczy układu O/W ($\phi = 0,78$) powstałego ze zmieszania emulsji drobnej z grubą w funkcji udziału objętościowego emulsji drobnej [99]

Zaobserwowano też wpływ rozkładu średnic kropeł na właściwości lepko-sprężyste emulsji, wyrażone za pomocą modułu zachowawczego i stratności [99]. Przy wysokich częstotliwościach oscylacji stwierdzono istnienie pewnego minimum w wartościach G' i G'' , dla układów z niewielkim dodatkiem emulsji drobnej

do grubej – patrz rys. 13.13a, b. Przy niskich częstotliwościach oscylacyjnych ($\omega = 0,02 \text{ s}^{-1}$) oba moduły charakteryzujące cechy lepkosprężyste zwiększają swoją wartość wraz z zawartością małych kropeł w układzie – porównaj rys. 13.13c, d.

Zaobserwowany spadek wartości parametrów reologicznych η , G' i G'' wraz z dodaniem drobnej emulsji do grubej może być wytłumaczony w następujący sposób [66]. Przy wysokich stężeniach fazy wewnętrznej (to jest od stężenia około 0,63), krople fazy wewnętrznej są upakowane blisko siebie bądź wzajemnie się odkształcają, a między nimi formułuje się sieć cienkiego filmu fazy ciągłej. W układach takich zastąpienie niewielkiej liczby dużych kropeł małymi powoduje, że drobne kropelki mogą z łatwością dopasować się do wolnych przestrzeni pomiędzy dużymi i w konsekwencji odseparować te wielkie od siebie. W efekcie krople fazy rozproszonej nie będą upakowane blisko siebie, ale zyskają swobodę ruchu, co jest przyczyną zmniejszenia wartości właściwości lepkich i lepkosprężystych. Dalszy wzrost zawartości emulsji drobnej w stosunku do grubej (patrz rys. 13.12, 13.13) powoduje wzrost wartości η , G' i G'' .

W przypadku stężonych układów emulsyjnych na ich właściwości reologiczne wpływają zarówno średnia średnica kropeł, jak i rozkład tej wielkości, wyrażony pośrednio za pomocą parametru ϕ_m . Jednak dla emulsji o względnie wąskim rozkładzie kropeł wpływ tego parametru na właściwości lepkie i lepkosprężyste jest pomijalny [68].

13.2.6. Wpływ emulgatora oraz parametrów fizykochemicznych faz tworzących emulsje

Zasadniczy wpływ na właściwości reologiczne emulsji, oprócz jej struktury, ma rodzaj stosowanego emulgatora. Decyduje on bowiem o tym, jakie będą oddziaływania między kroplami fazy wewnętrznej oraz o ich sile. Jego rodzaj oraz stężenie wpływają także na rozmiary kropeł fazy rozproszonej oraz na właściwości reologiczne fazy ciągłej, a także na napięcie międzyfazowe. A te z kolei wielkości mają swoje odbicie w odpowiedzi emulsji na zadane naprężenia.

Jeśli stosuje się emulgatory jonowe, to należy liczyć się z tak zwanymi efektami elekrolepkimi. Definiuje się je jako wpływ ładunku i sił odpychania na oddziaływania pomiędzy kroplami fazy rozproszonej. Oddziaływania te (niezależnie od ich charakteru) powodują zwiększenie lepkości i lepkosprężystości emulsji [119]. W przypadku układów o wysokich wartościach ϕ (powyżej ϕ_m) stabilizowanych emulgatorem jonowym oddziaływania te są skutkiem nakładania się warstwy podwójnej. Dla układów o niższych stężeniach fazy rozproszonej, efekty elektrolepkie są skutkiem zniekształceń warstwy podwójnej wokół kropli w polu ścinania.

Znaczący spadek lepkości, jak i wartości modułów charakteryzujących cechy lepkosprężyste, szczególnie w przypadku układów stężonych można uzyskać stosując dodatek elektrolitu. Powoduje to zmniejszenie grubości warstwy podwójnej [132]. Efekt taki może też wystąpić w układach stabilizowanych przestrzennie [117].

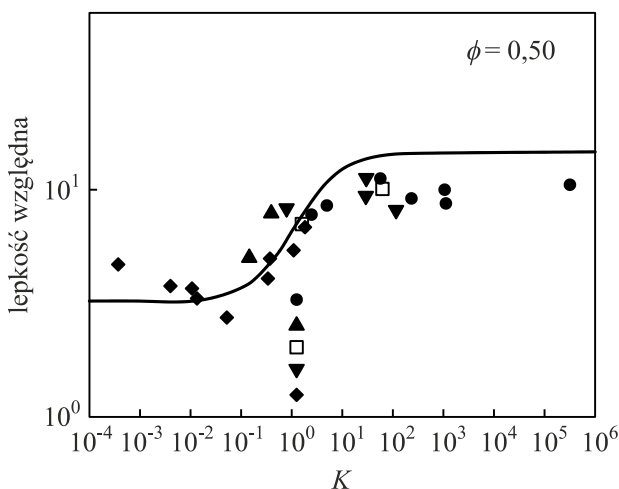
O właściwościach reologicznych emulsji decydują również właściwości reologiczne fazy ciągłej. Jeśli ośrodek dyspersyjny posiada cechy lepkością, na przykład w wyniku dodania polimeru, to cała emulsja, nawet rozcieńczona, też będzie wykazywała takie cechy. Jeśli natomiast fazę ciągłą stanowi czysto lepka ciecz newtonowska, to o właściwościach reologicznych układu będzie decydować lepkość fazy zewnętrznej.

Drugim, dość istotnym, parametrem mogącym wpływać na właściwości reologiczne emulsji jest lepkość fazy wewnętrznej, a właściwie to stosunek lepkości obu faz, oznaczony jako K . Decyduje on między innymi o:

- potencjalnym odkształcaniu bądź rozpadzie kropeł w polu ścinania,
- ewentualnym zmniejszaniu zakłóceń pola przepływu na zewnątrz kropeł.

Podpunkt drugi dotyczy sytuacji, gdy stosunek lepkości fazy wewnętrznej do zewnętrznej jest niski i gdy powierzchnia między fazami nie jest sprężysta lub lepkością. W takim przypadku może nastąpić przeniesienie składowych stycznych i normalnych naprężenia przez powierzchnię międzyfazową do wnętrza kroplei fazy wewnętrznej. Spowoduje to cyrkulację płynu wewnątrz kroplei i zmniejszy zakłócenia pola przepływu fazy ciągłej wokół tej kroplei [124].

Zarówno odkształcenia kroplei, jak i cyrkulacja płynu w jej wnętrzu w czasie przemieszczania się odróżniają jej zachowanie od zachowania się kuli sztywnej [80]. Stwierdza się także, że dla bardzo dużych wartości K , czyli gdy lepkość fazy wewnętrznej jest znacznie większa od lepkości fazy zewnętrznej, krople emulsji można potraktować jak kule sztywne. Także obecność emulgatora może nadać kroplom emulsji cechy charakteryzujące kulę sztywną [69].



Rys. 13.14. Wpływ stosunku lepkości faz tworzących emulsję na lepkość względną emulsji

Wpływ stosunku lepkości obu faz tworzących emulsję na jej lepkość dla układów o stężeniu do 0,6 zbadal między innymi Pal [97]. Badał on przebieg zależności pomiędzy η a K w oparciu o badania doświadczalne uzyskane dla kilkunastu układów emulsyjnych. Efekt tej pracy przedstawia wykres zamieszczony na rys. 13.14. Wynika z niego, że przy niskich wartościach K do około 0,1, parametr ten nie wpływa na lepkość układu emulsyjnego. Następnie lepkość wzrasta wraz ze wzrostem wartości K aż do około 20. Powyżej tej wartości lepkość emulsji nie zmienia się już dalej w funkcji tego parametru.

Niezwykle istotnym parametrem wpływającym na właściwości reologiczne emulsji jest również napięcie międzyfazowe. Ma ono szczególnie znaczenie w układach o wysokich wartościach ϕ (większych od ϕ_m), gdy krople fazy wewnętrznej zaczynają się wzajemnie odkształcać.

Natomiast w układach rozcieńczonych krople fazy wewnętrznej są najczęściej odizolowane od siebie i mają kształt kulisty. Dla takich układów napięcie międzyfazowe nie będzie więc wpływało na ich właściwości reologiczne. Parametr ten może mieć znaczenie w kontrolowaniu właściwości reologicznych emulsji w przypadku, gdy siły ścinające będą powodowały cyrkulację wewnątrz kropeł bądź ich odkształcanie.

13.3. Modele opisujące właściwości lepkie emulsji

13.3.1. Podział modeli

Emulsje są układami, które mogą cechować się różnymi odpowiedziami na przyłożone siły ścinające, co opisano w rozdziałach od 13.2.1 do 13.2.3. Większość prac poświęconych opisywaniu właściwości lepkich różnego typu emulsji, dotyczyła układów rozcieńczonych, które cechują się obszarami zachowań charakterystycznymi dla płynów newtonowskich. W przypadku takich emulsji proponuje się czasami wykorzystanie zależności opracowanych pierwotnie dla zawiesin cząstek ciała stałego, oba układy dyspersyjne mają bowiem podobną strukturę i właściwości.

Jednym z pierwszych modeli otrzymanych na drodze rozważań teoretycznych dla nieskończone rozcieńczonych zawiesin (w praktyce dla $\phi < 0,01$) była zależność Einsteina [32]. Można powiedzieć, że została ona rozszerzona przez Taylora [134], który uwzględnił wpływ stosunku lepkości fazy wewnętrznej do lepkości fazy zewnętrznej na lepkość całego układu emulsyjnego.

Jednak nadal zależność Taylora miała jedynie zastosowanie do nieskończone rozcieńczonych układów, w których można pominąć oddziaływania hydrodynamiczne pomiędzy kroplami fazy rozproszonej. Mooney [81] zaproponował zależność uwzględniającą wzajemne „stłaczanie” się sztywnych kulek fazy wewnętrznej. Zależność ta posłużyła Dougherty’emu i Kriegerowi do opracowania własnego modelu, który jest dość często cytowany w literaturze przedmiotu [7, 100].

Pojawiały się też inne zależności, będące rozszerzeniem zależności Einsteina, takie jak modele Yaron-Gal-Or [143] oraz Choi-Schowaltera [18], czy też Phan-Thien-Phama [105]. Także Richardson [115] zaproponował model oparty na rozważaniach teoretycznych. Został on następnie zmodyfikowany przez Broughtona i Squiresa [13].

Obok modeli teoretycznych opracowano także zależności empiryczne przedstawione w pracach [11, 19, 42, 128].

Wymienione powyżej modele traktują o lepkości, która nie zmienia się z szybkością ścinania. Nie uwzględniają one również wpływu średniej średnicy kropeł fazy wewnętrznej. Zakres stosowania tych zależności nie pozwala w pełni oddać lepkiego zachowania układów stężonych, czy też nawet rozcieńczonych zawierających złożone struktury wewnętrzne.

Próby opracowania zależności uwzględniającej zmiany właściwości lepkich w funkcji szybkości ścinania podjęło kilku badaczy. Pal [100, 102] zaproponował kilka modeli uwzględniających nielowtonowski charakter układów emulsyjnych i zależność ich lepkości od szybkości ścinania oraz średnicy kropeł fazy rozproszonej i jej stężenia.

Mozna również wykorzystać zależności zaproponowane dla zawiesin i niestosowane jeszcze do przewidywania właściwości lepkich emulsji. Obiecujące wydają się być tutaj także modele Dougherty'ego-Kriegera [28] i Crossa [24] opracowane na bazie analizy zachowań zawiesiny sztywnych kulek w polu ścinania.

13.3.2. Modele teoretyczne i półempiryczne opisujące właściwości lepkie emulsji

Równanie Einsteina

W przypadku emulsji o nieskończenie małym objętościowym udziale fazy wewnętrznej, do opisu ich lepkości proponuje się stosowanie zależności opracowanych pierwotnie dla zawiesin cząstek ciała stałego. Należy do nich między innymi zależność Einsteina, czyli jedna z pierwszych uzyskanych na drodze rozważań teoretycznych [32]. Jest ona często cytowana w literaturze dotyczącej zarówno właściwości zawiesin [6, 15, 84, 124], jak i emulsji [31, 43, 48, 94, 123, 132].

Einstein uzyskał ją przyjmując następujące założenia:

- cząstki zawieszono są kulkami sztywnymi,
- kulki te znajdują się w znacznych odległościach od siebie, tak że każda z nich zachowuje się jakby była zanurzona w nieskończonej objętości płynu i nie występują oddziaływania hydrodynamiczne między nimi, co oznacza, że udział objętościowy dąży do zera,
- kulki mają jednakowe średnice i są znacznie większe od cząsteczek fazy ciągłej,
- nie występuje poślizg płynu na powierzchni kulki.

Dla tak sformułowanych założeń Einstein dokonał, na drodze rozważań teoretycznych, wyprowadzenia równania na lepkość zawiesiny o następującej postaci, przy ϕ dążącym do zera

$$\eta_r = 1 + [\eta]\phi, \quad (13.9)$$

gdzie: η_r – lepkość względna zdefiniowana jako stosunek lepkości układu dyspersyjnego do lepkości fazy ciągłej,

$[\eta]$ – lepkość istotna (nazwa się ją również lepkością wewnętrzną lub samodzielną).

Lepkość istotną w oparciu o zależność Einsteina można zdefiniować następująco

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{\phi}. \quad (13.10)$$

W tym kontekście można przyjąć, że $[\eta]$ jest miarą wpływu pojedynczej cząstki na lepkość układu dyspersyjnego [129].

Einstein wykazał również, że dla układu zawierającego sztywne kule $[\eta]$ jest równe 2,5. Równanie (13.9) można więc zapisać w postaci

$$\eta_r = 1 + 2,5\phi. \quad (13.11)$$

Wielu badaczy stwierdziło, że w praktyce zależność (13.11) może być stosowana do emulsji bardzo rozcieńczonych o ϕ nie większym niż 0,01 [58, 98]. Założenie, że krople fazy wewnętrznej mogą być traktowane jako sztywne kule jest prawdziwe, jeżeli, na przykład, na powierzchni kropelek zostanie zaadsorbowany sprężysty lub lepkosprężysty film utworzony z cząsteczek emulgatora [57]. Warunek ten jest zazwyczaj spełniony dla układów o małych rozmiarach kropelek rzędu kilku mikrometrów [123].

Zależność Taylora

Warunek o sztywności kropelek emulsji nie jest zawsze zachowany, na przykład, gdy lepkość fazy wewnętrznej jest równa bądź mniejsza od lepkości fazy ciągłej. W takim przypadku właściwości reologiczne układu emulsyjnego zmieniają się w zależności od wartości K . Zasadne było więc rozszerzenie zależności Einsteina, poprzez uwzględnienie stosunku lepkości obu faz tworzących układ emulsyjny. Uczynił to Taylor [134] uzyskując zależność analogiczną do wzoru podanego przez Einsteina (13.9), z tą różnicą że lepkość istotna została określona za pomocą następującego wzoru

$$[\eta] = 2,5 \left[\frac{\eta_d + 0,4\eta_c}{\eta_d + \eta_c} \right]. \quad (13.12)$$

gdzie: η_c – lepkość fazy ciągłej,

η_d – lepkość fazy rozproszonej.

Zależność Taylora służącą do wyznaczania lepkości rozcieńczonych układów emulsyjnych można wobec tego wyrazić w następujący sposób

$$\eta_r = 1 + 2,5 \left[\frac{\eta_d + 0,4\eta_c}{\eta_d + \eta_c} \right] \phi. \quad (13.13)$$

Z wzoru (13.12) wynika, że dla $\eta_d \gg \eta_c$ wyrażenie w nawiasie jest równe jedności i parametr $[\eta]$ przyjmuje również wartość 2,5, a równanie (13.13) upraszcza się do zależności (13.11). Oznacza to, że krople fazy wewnętrznej zachowują się, w takich warunkach, jak sztywne kule ciała stałego. Jeżeli natomiast $\eta_c \gg \eta_d$, wartość wyrażenia w nawiasie wyniesie 0,4 i lepkość istotna będzie równa 1. W takim przypadku nastąpi przeniesienie naprężeń z powierzchni kropli do jej wnętrza. Jeśli η_c i η_d będą posiadały zbliżone do siebie wartości, to lepkość istotna będzie zmieniać się w granicach od 1 do 2,5.

Tadros [132] zauważył, że stosowanie zależności Taylora (13.13) może być czasami utrudnione przy obecności emulgatora. Jak wspomniano wcześniej w tym rozdziale, składnik ten zaadsorbowany na powierzchni kropeł, niezależnie od stosunku lepkości faz tworzących emulsje, może powodować usztywnienie kropeł.

Należy zauważyć, że ograniczeniem w stosowaniu zarówno zależności Einsteina, jak i Taylora, jest ich zastosowanie do nieskończonego rozcieńczonych układów. Opracowanie modelu przeznaczonego do mediów o skończonym stężeniu fazy wewnętrznej wymagało uwzględnienia oddziaływań hydrodynamicznych pomiędzy kroplami.

Zależność Mooneya

Mooney [81] uwzględnił oddziaływania hydrodynamiczne pomiędzy zawieszonymi kulami, opisując je za pomocą tak zwanego „zjawiska stłoczenia” (ang. crowding effect). Biorąc pod uwagę występowanie w układzie kul o różnym sposobie ułożenia, wprowadził on następujące zależności:

- dla frakcji kulek o średnicy cząstek d_2 w objętości pozbawionej frakcji kulek o średnicy d_1

$$\Psi_{21} = \frac{\phi_2}{1 - k\phi_1}, \quad (13.14)$$

gdzie: Ψ_{21} – udział objętościowy frakcji kulek o średnicy d_2 w objętości niezawierającej kulek o średnicy d_1 ,

k – współczynnik stłoczenia,

ϕ_1, ϕ_2 – udziały objętościowe frakcji kulek o średnicach odpowiednio d_1 i d_2 .

- dla frakcji kulek o średnicy cząstek d_1 w objętości pozbawionej frakcji kulek o średnicy d_2 można zdefiniować nowy udział objętościowy

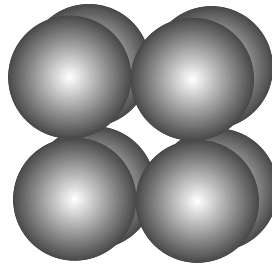
$$\Psi_{12} = \frac{\phi_1}{1 - k\phi_2}. \quad (13.15)$$

Mooney stwierdził dalej, że frakcja kulek o średnicy d_2 powoduje wzrost lepkości całkowitej o pewną składową $H(\Psi_{12})$, a frakcja kulek o średnicy d_1 analogiczny wzrost o $H(\Psi_{21})$. Iloczyn tych dwóch funkcji $H(\Psi_{12}) \times H(\Psi_{21})$ daje lepkość zawiesiny o całkowitym stężeniu równym $\phi_1 + \phi_2$ i stąd powinien być równy $H(\phi_1 + \phi_2)$

$$H(\phi) = H(\phi_1 + \phi_2) = H(\Psi_{12}) \times H(\Psi_{21}) = H\left(\frac{\phi_1}{1 - k\phi_2}\right) \times H\left(\frac{\phi_2}{1 - k\phi_1}\right). \quad (13.16)$$

Postać funkcji $H(\phi)$ Mooney określił empirycznie. Wykorzystał do tego dane doświadczalne pochodzące z literatury przedmiotu [31, 138], uzyskane dla mono i polidispersyjnych zawiesin ciała stałego

$$H(\phi) = \eta_r = \exp\left(\frac{2,5\phi}{1 - k\phi}\right). \quad (13.17)$$



Rys. 13.15. Sześcienny sposób ułożenia kulek o jednakowym rozmiarze w przestrzeni

Stała 2,5 jest wielkością przyjętą z równania Einsteina (13.9). Natomiast współczynnik stłoczenia k oszacował on dla dwóch skrajnie różnych sposobów uporządkowanego ułożenia kulek o jednakowym rozmiarze w przestrzeni, przy których uzyskuje się różne wartości maksymalnych udziałów objętościowych fazy wewnętrznej:

- a) trygonalne – porównaj rys. 13.3 – dla którego $\phi_m = 0,74$,
- b) sześciennie – porównaj rys. 13.15 – gdzie $\phi_m = \pi/6 \approx 0,52$.

Mooney wyznaczył wartość k przyjmując, że lepkość układu dąży do nieskończoności, gdy ϕ dąży do wartości równej ϕ_m . Zgodnie z równaniem (13.17), dla ϕ_m równym 0,74 otrzymuje się wtedy

$$k = \frac{1}{\phi_m} = \frac{1}{0,74} = 1,35, \quad (13.18)$$

a dla $\phi_m = \pi/6$

$$k = \frac{1}{\phi_m} = \frac{6}{\pi} = 1,91, \quad (13.19)$$

czyli k będzie przyjmować wartości z zakresu od 1,35 do 1,91.

Zależność (13.17) pozwoliła autorowi opisać punkty doświadczalne dotyczące emulsji o udziale fazy wewnętrznej ϕ_m od 0 do 0,5.

Zależność Dougherty'ego-Kriegera

Autorzy pracy [28] zaproponowali, żeby współczynnik stłoczenia k definiować jako $1/\phi_m$. Stwierdzili oni również, że zjawisko „stłoczenia” wystarczy odnieść tylko do drugiej porcji dodawanych do układu kulek. Przy takim założeniu zamiast zależności (13.17) uzyskali oni

$$H(\phi) = H(\phi_1 + \phi_2) = H(\Psi_{12}) \times H(\phi_2) = H(\phi_2) \times H\left(\frac{\phi_1}{1 - k\phi_2}\right). \quad (13.20)$$

Autorzy zaproponowali zamiast zależności (13.17) następujący wzór

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}. \quad (13.21)$$

Stosowanie zależności Dougherty'ego-Kriegera do określania lepkości emulsji w funkcji udziału objętościowego fazy wewnętrznej zaproponował Barnes [7]. Zmodyfikował on oryginalny model poprzez wprowadzenie do wykładnika potęgi zamiast wyrażenia $[\eta]\phi_m$ wartości liczbowej 2

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}. \quad (13.22)$$

Zaproponowane wzory (13.17), (13.21) i (13.22) nie uwzględniają wpływu szybkości ścinania na lepkość emulsji. Autorzy tych zależności zaproponowali wobec tego, aby uzależnić parametr ϕ_m od $\dot{\gamma}$. Podejście takie zostało skrytykowane przez Pała [100], o czym wspomniano już w rozdziale 13.1.3.

Zależność Richardsons oraz Broughtona-Squiresa

Omówione dotychczas modele dla układów o skończonym stężeniu zostały zaadaptowane z teorii zawieszin. Próbowano również wyprowadzić zależności na bazie rozważań teoretycznych przeznaczone bezpośrednio dla układów emulsyjnych. Jednym z pierwszych badaczy, który podjął tę próbę był Richardson [115].

Wykorzystał on analogię wpływu zmiennego ciśnienia na materiał podlegający prawu Hooke'a, do oszacowania ściśliwości emulsji, w której udział objętościowy fazy wewnętrznej wzrasta o $\Delta\phi$. Na podstawie tych założeń uzyskał on zależność na lepkość względną układu emulsyjnego w zależności od zawartości fazy rozproszonej w układzie

$$\eta_r = \exp(C\phi), \quad (13.23)$$

gdzie C – stała empiryczna.

Stałą empiryczną C oszacowali na przykład Simon i Poynter [105] dla emulsji ropy naftowej w wodzie. Uzyskali oni $C = 7$ dla $\phi < 0,74$ i $C = 8$ dla $\phi > 0,74$. Zależność Richardsona została poddana krytyce przez Bhattachary'ego i współpracowników [11]. Badacze ci stwierdzili, że nie uwzględnia ona wpływu wielkości kropeł i szybkości ścinania na lepkość stężonych emulsji.

Także Broughton i Squires [13] wykorzystali zależność Richardsona do opisu lepkości emulsji. Ponieważ nie uzyskali zadowolającego opisu punktów doświadczalnych za pomocą równania (13.24), zaproponowali jego zmodyfikowaną postać

$$\eta_r = \exp(C_1\phi + C_2), \quad (13.24)$$

gdzie C_1, C_2 – stałe empiryczne, zależne od badanego układu.

Jednak i do tej zależności można właściwie odnieść te same uwagi krytyczne, jakie do modelu Richardsona zgłosili Bhattacharya i współpracownicy [11].

Modele Yarona-Gal-Ora oraz Choi-Schowaltera

Kolejne dwie zależności opracowane dla emulsji co prawda także nie uwzględniają wpływu rozmiarów kropeł i szybkości ścinania na lepkość tychże układów, biorą jednak pod uwagę wpływ parametru K . Są to modele zaproponowane przez Yarona i Gal-Ora [143] oraz Choi i Schowaltera [18]. Zostaną one omówione razem, gdyż powstały w oparciu o podobne podstawy teoretyczne.

Aby otrzymać modele przeznaczone do określania lepkości emulsji o skończonym udziale objętościowym fazy wewnętrznej, autorzy musieli uwzględnić oddziaływania hydrodynamiczne pomiędzy kroplami. W tym celu wykorzystali model komórkowy [18, 143]. Poza tym przyjęto założenie, że wartość liczby kapilarnej $Ca \rightarrow 0$, co oznacza brak odkształceń kropeł fazy wewnętrznej pod wpływem szybkości ścinania. Ostatecznie uzyskali następujący model

$$\eta_r = 1 + I(\theta)\phi. \quad (13.25)$$

Każda z par autorów przyjęła inne warunki brzegowe, dlatego też każda z nich uzyskała inną postać funkcji $I(\theta)$. Według Yarona i Gal-Ora funkcja ta ma postać

$$I(\theta) = \frac{5,5 \left[4\theta^7 + 10 - \frac{84}{11}\theta^2 + \frac{4}{K}(1 - \theta^7) \right]}{10(1 - \theta^{10}) - 25\theta^3(1 - \theta^4) + \frac{10}{K}(1 - \theta^3)(1 - \theta^7)}. \quad (13.26)$$

Natomiast według Choi i Showaltera postać tej funkcji jest następująca

$$I(\theta) = \frac{2 \left[(5K + 2) - 5(K - 1)\theta^7 \right]}{4(K + 1) - 5(5K + 2)\theta^3 + 42K\theta^5 - 5(5K - 2)\theta^7 + 4(K - 1)\theta^{10}}, \quad (13.27)$$

gdzie

$$\theta = \phi^{\frac{1}{3}}. \quad (13.28)$$

W warunkach granicznych, gdy $K \rightarrow \infty$ i $\phi \rightarrow 0$, zależność (13.27) przyjmuje wartość 2,5, która po wprowadzeniu do równania (13.24) daje w rezultacie model Einsteina (13.11). Natomiast w przypadku propozycji Yarona i Gal-Ora (13.26), dla tych samych warunków, uzyskuje się wartość funkcji $I(\theta)$ równą 5,5.

Zastosowanie obu modeli dla wybranych 17 emulsji o wartości parametru K z zakresu od 10^{-4} do 1170 i ϕ z zakresu od 0,1 do 0,635 zbadał Pal [97]. Z badań tych wynika, że zależność Yarona i Gal-Ora pozwala opisać właściwości lepkie emulsji niezawierających flokuł (kłaczków) z zadowalającą dokładnością, gdy ϕ wynosi do 0,5, a w przypadku niektórych układów nawet do 0,6. Pal stwierdził również w innej swojej pracy [101], że model ten pozwolił mu oszacować również wartości lepkości przy wysokich wartościach szybkości ścinania dla układów o stężeniach do 0,72.

W przypadku zależności Choi i Schowaltera, Pal stwierdził, że obliczone według niej wartości lepkości względnej są wyższe niż zmierzone doświadczalnie.

Model Phan-Thien-Phama

Phan-Thien i Pham [105] próbowali również rozszerzyć rozważania teoretyczne, prowadzone przez Einsteina i Taylora, zakończone uzyskaniem zależności (13.11) i (13.13), o układy emulsyjne o skończonym stężeniu fazy wewnętrznej. Wykorzystali oni do tego celu zależność Taylora, wzór (13.13) i uzyskali następujące równanie

$$\eta_r \left[\frac{2\eta_r + 5K}{2 + 5K} \right]^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{(1-\phi)^{2,5}}. \quad (13.29)$$

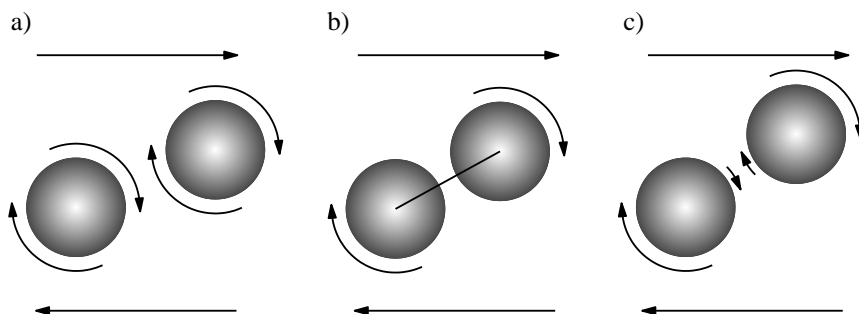
Zależność (13.29) została wykorzystana przez Pała [97] do opisu 17 emulsji o różnych wartościach K i ϕ z zakresu 0,1 do 0,635. Na podstawie tych badań okazało się, że model ten dobrze opisuje lepkość układów emulsyjnych o niskim udziale objętościowym fazy wewnętrznej do około 0,2. Natomiast powyżej 0,2 daje on znacznie niższe wartości η niż zmierzone.

Dotychczas przedstawione modele nie uwzględniają wpływu szybkości ścinania na lepkość emulsji. W rozdziałach 13.2.3÷13.2.5 stwierdzono, że parametr ten ma znaczny wpływ na lepkie zachowanie stężonych układów emulsyjnych, a także emulsji rozcieńczonych zawierających małe krople podlegające ruchom Browna, jak i układów sflokulowanych.

Model Dougherty'ego-Kriegera uwzględniający nienewtonowskie zachowanie się układów dyspersyjnych

Zależność uwzględniającą nienewtonowskie właściwości układów dyspersyjnych opracowali Dougherty i Krieger [28]. Analizowali oni zachowanie sztywnych kulek zawieszonych w cieczy poddanej ścinaniu. Kulki te według autorów

wirują w polu ścinania, w sposób przedstawiony na rys. 13.16. Na skutek ruchów Browna mogą się zbliżyć do siebie na małe odległości, rzędu rozmiaru średnicy, tworząc tymczasowe pary. Pod wpływem sił ścinających taka para będzie się obracać jako jeden układ wokół swojego środka ciężkości. Kulki zostaną rozdzielone wtedy, gdy każda z nich dostanie się w pole przepływu o innej prędkości.



Rys. 13.16. Schemat pola przepływu cieczy wokół dwóch cząstek: a) wirujących osobno, b) wirujących jako para kulek wokół wspólnego środka ciężkości, c) wirujących jako para kulek wokół wspólnego środka ciężkości w rzeczywistym układzie

Dougherty i Krieger zaproponowali dwa równania równowagi charakteryzujące proces powstawania i rozpadu par kulek:

1. Przy założeniu, że nie występują siły ścinające, a rozpad i powstawanie par jest spowodowane ruchami Browna

$$2P_1 \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} P_2, \quad (13.30)$$

gdzie: P_1 – pojedyncze kulki,

P_2 – połączone pary kulek,

k_f, k_b – stałe szybkości odpowiednio formowania się par kulek i ich rozłączania na skutek ruchów Browna.

2. Przy założeniu, że siły ścinające występują i decydują o szybkości rozdziałania par kulek

$$P_2 \xrightarrow{k_s} 2P_1, \quad (13.31)$$

gdzie k_s – stała procesu szybkości rozrywania par kulek pod wpływem sił ścinających.

Po przeprowadzeniu odpowiednich rozważań i wprowadzeniu zależności na wartość współczynnika dyfuzji

$$D = \frac{kT}{6\pi d\eta}, \quad (13.32)$$

uzyskano następującą zależność

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left(1 + \frac{|\tau|}{\tau_c}\right)^{-1}, \quad (13.33)$$

gdzie

$$\tau_c = \frac{\alpha kT}{3d^3}, \quad (13.34)$$

a wielkość $|\tau|$ jest bezwzględną wartością naprężenia ścinającego.

Model Crossa

Problemem nienewtonowskiego zachowania się w polu ścinania układów dyspersyjnych zajmował się również Cross [24]. Założył on:

- rozrzedzanie ścinaniem jest skutkiem formowania się i rozrywania wiązań strukturalnych pomiędzy cząstkami zawieszonymi w fazie ciągłej,
- skutkiem flokulacji występującej w układach dyspersyjnych są wzajemne połączenia pomiędzy cząstkami zawieszonymi w fazie ciekłej,
- w warunkach ścinania ustalonego, istnieje pewien średni rozmiar grupy cząstek charakterystyczny dla danej szybkości ścinania,
- grupa ta przyjmuje formę poplątanych łańcuchów.

Założenia te pozwoliły na opracowanie równania równowagi pomiędzy tworzeniem a niszczeniem wiązań. W wyniku rozważań modelowych, prowadzonych również dla przypadków, gdy $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ i $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, uzyskał on zależność

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left(1 + \beta \dot{\gamma}^a\right)^{-1}, \quad (13.35)$$

gdzie β , a – parametry modelu, [s^a], [–].

Porównując model Crossa (13.35) z modelem Dougherty'ego-Kriegera (13.33) można zauważyć podobieństwa. Gdy w modelu Crossa przyjmiemy $a = 1$, to mamy właściwie to samo równanie, tylko w jednym zmienną jest τ , a w drugim $\dot{\gamma}$.

Model Pała uwzględniający wpływ liczby kapilarnej na lepkość emulsji

Modele te [102] powstały z jednego równania opracowanego na bazie rozważań teoretycznych analogicznych, do tych, przeprowadzonych przez Phan-Thiena i Phama [105]. Różnią się one sposobem zdefiniowania udziału objętościowego fazy rozproszonej w układzie o nieskończone małym rozcieńczeniu i mają następującą postać zdefiniowaną zależnościami:

$$\eta_r \left(\frac{M - P + 32\eta_r}{M - P + 32} \right)^{N-1,25} \left(\frac{M + P - 32}{M + P - 32\eta_r} \right) = (1 + \phi)^{-2,5}, \quad (13.36)$$

$$\eta_r \left(\frac{M - P + 32\eta_r}{M - P + 32} \right)^{N-1,25} \left(\frac{M + P - 32}{M + P - 32\eta_r} \right) = \exp \left[\frac{2,5\phi}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{2,5}} \right], \quad (13.37)$$

$$\eta_r \left(\frac{M - P + 32\eta_r}{M - P + 32} \right)^{N-1,25} \left(\frac{M + P - 32}{M + P - 32\eta_r} \right) = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2,5\phi_m}, \quad (13.38)$$

gdzie:

$$M = \sqrt{\frac{64}{Ca^2} + 1225K^2 + 1232 \frac{K}{Ca}}, \quad (13.39)$$

$$N = \frac{\frac{22}{Ca} + 43,75K}{\sqrt{\frac{64}{Ca^2} + 1225K^2 + 1232 \frac{K}{Ca}}}. \quad (13.40)$$

Dla $Ca \rightarrow 0$ zależność (13.36) upraszcza się do modelu Phan-Thiena-Phama (13.29), natomiast dla $Ca \rightarrow 0$ i $K \rightarrow \infty$, zależność (13.37) sprowadza się do modelu Mooneya (13.17), a równanie (13.66) do zależności Dougherty'ego-Kriegera (13.21).

Pał wykorzystał zależność (13.38) do opisu zachowania się emulsji magmowej, dla której liczba kapilarna Ca przyjmuje wartości większe od trzech, a $K \rightarrow 0$. Poza tym model ten umożliwił mu z zadowalającą dokładnością opisać układy rozcieńczone do ϕ około 0,5. Natomiast przy wyższych zawartościach fazy wewnętrznej do 0,639, rozbieżności w przypadku kilku układów były większe.

13.3.3. Modele empiryczne opisujące właściwości lepkie emulsji

Poniżej przedstawiono równania empiryczne opisujące lepkość emulsji. Mają one w zdecydowanej większości postać zależności lepkości od udziału objętościowego fazy wewnętrznej, ze stałymi, które zostały wyznaczone dla danego układu. Wykorzystywano przy tym także modele opracowane pierwotnie dla zawiesin. Podejmowano także nieliczne próby opracowania zależności umożliwiające opisy nienewtonowskiego zachowanie emulsji.

Model wielomianowy

Najprostszym rozwiązaniem kwestii wpływu rosnącego udziału objętościowego na lepkość emulsji było rozbudowanie zależności Einsteina o kolejne potęgi ϕ . W pracy [128] stwierdzono, że oddziaływania jednej kropli z n sąsiadującymi

kroplami powoduje, że zależność lepkości od udziału objętościowego fazy rozproszonej wzrasta, o kolejną, n -tą potęgę ϕ

$$\eta_r = 1 + C_1\phi + C_2\phi^2 + C_3\phi^3 + \dots + C_n\phi^n, \quad (13.41)$$

gdzie: C_1, C_2, C_3, C_n – stałe modelu.

Ponieważ, jak stwierdzono, zależność (13.41) jest rozwinięciem modelu Einsteina, Sherman [123] zasugerował, że stała C_1 powinna wynosić 2,5.

Natomiast Hapanowicz i współpracownicy [48] wyznaczyli stałe C_1, C_2, C_3 dla kilku mieszanin emulsyjnych oleju w wodzie, które jak podkreślają sami autorzy nie były trwałymi emulsjami, o ϕ od 0,4 do 0,88 niezawierających emulgatora.

Modele Chonga oraz Ghosha-Battacharya

Chong [19] oraz Ghosh i Battacharya [42] wprowadzili do swoich zależności parametr ϕ_m . Ich modele powstały w wyniku badań wpływu udziału objętościowego cząstek ciała stałego zawieszzonego w cieczy na lepkość układu i mają odpowiednio następującą postać:

$$\eta_r = \left(1 + 0,75 \frac{\phi/\phi_m}{1 - \phi/\phi_m} \right)^2, \quad (13.42)$$

$$\eta_r = \left(1 + 0,163 \frac{\phi/\phi_m}{1 - \phi/\phi_m} \right)^{9,3}. \quad (13.43)$$

Obie zależności różnią się tylko wartościami stałych. Każda z nich została opracowana dla innej zawiesiny cząstek ciała stałego. Zależność Chonga (13.42) powstała dla układu kulek szklanych zawieszonych w poliizobutylenie, a model Ghosha-Battacharya (13.43) opracowano dla zawiesiny cząstek węgla w oleju.

Zależności te zostały wykorzystane przez Battacharya i współbadaczy [11] do opisu lepkości względnych emulsji oleju mineralnego w wodzie o ϕ z przedziału od 0,4 do 0,84. Ponieważ układy te były dla wyższych wartości ϕ rozrzedzane ścinaniem, wymienione modele posłużyły do wyznaczania lepkości względnych przy wysokich szybkościach ścinania $\dot{\gamma} > 400 \text{ s}^{-1}$ oraz przy $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Model Battacharya-Pala-Rhodesa

Autorzy pracy [11] zaproponowali następujące zależności dla względnej lepkości granicznej przy szybkości ścinania dążącej do zera

– dla $0 \leq \phi/\phi_m \leq 0,66$

$$\eta_{r,0} = \left(1 + 7,92 \frac{\phi/\phi_m}{1 - \phi/\phi_m} \right)^{1,21}, \quad (13.44)$$

gdzie $\eta_{r,0}$ – graniczna lepkość względna emulsji przy szybkości ścinania dążącej do zera.

– dla $\phi/\phi_m \geq 0,66$

$$\eta_{r,0} = 2,4 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{13,75\phi}{\phi_m}\right). \quad (13.45)$$

Stwierdzili oni także, że dla lepkości względnej przy wysokich szybkościach ścinania, punkty doświadczalne najlepiej opisuje zależność

$$\eta_{r,0} = 0,84 \exp\left(2,07 \frac{\phi}{\phi_m}\right). \quad (13.46)$$

Powyższe równania nie spełniają istotnego warunku granicznego. Mianowicie, gdy wartość $\phi = 0$, czyli układ stanowi czysta faza ciągła, wartość η_r nie równa się 1, a powinna, gdyż wtedy $\eta_r = \eta_c/\eta_c$. Dlatego też zaproponowali drugą zależność, która spełnia ten warunek, chociaż gorzej opisuje ich punkty doświadczalne

$$\eta_{r,0} = \exp\left(1,95 \frac{\phi}{\phi_m}\right). \quad (13.47)$$

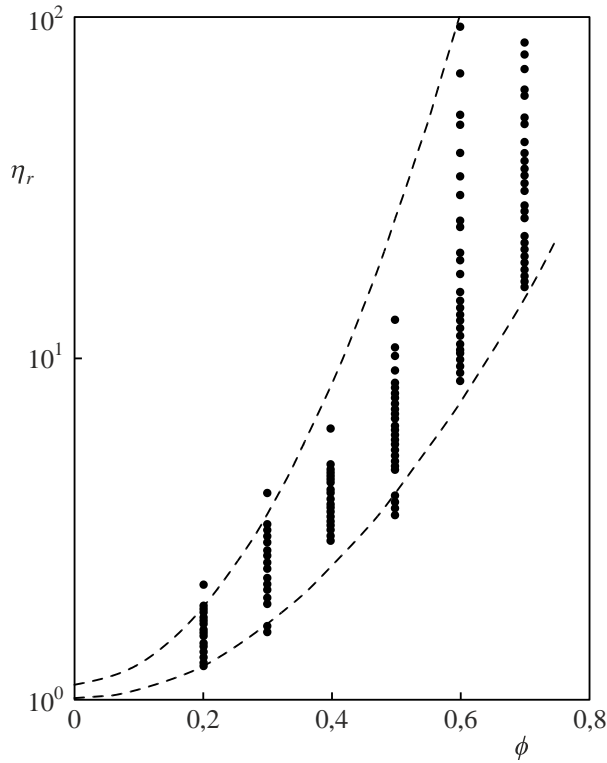
Model (13.47) ma tę samą postać co zależność Richardsona (13.23), zawiera jedynie dodatkowo parametr ϕ_m .

Przedstawione dotychczas modele empiryczne nie uwzględniały wpływu szybkości ścinania na właściwości lepkie układów emulsyjnych. Zależności te pozwalają na określenie jedynie lepkości emulsji przy wybranej szybkości ścinania.

Model Campanelli-Dorwarda-Singha

Campanella i współautorzy [15] zestawili właściwości lepkie wszystkich badanych przez siebie emulsji, zawierających siedem różnych kombinacji olejów i emulgatorów, na wykresie zależności η_r w funkcji ϕ (rys. 13.17). Przedstawione punkty pomiarowe uzyskano dla zakresu szybkości ścinania $23 \div 734 \text{ s}^{-1}$.

Dla danego udziału objętościowego fazy wewnętrznej można zauważyć szeregi punktów układających się na pionowej linii, czyli przyjmujących różne wartości η_r . Punkty te odpowiadają różnym wartościom szybkości ścinania. Można zauważyć, że w miarę wzrostu zmiennej ϕ , lepkość względna emulsji zmienia się w coraz szerszym zakresie ze zmianą $\dot{\gamma}$.



Rys. 13.17. Lepkość względna emulsji, dla szybkości ścinania od $23 \div 734 \text{ s}^{-1}$, w funkcji udziału objętościowego fazy wewnętrznej

Wykorzystując metodę Pala i Rhodesa, przedstawioną w pracach [92, 93], Campanella i współautorzy [15] uzyskali zależność, która pozwala opisać punkty doświadczalne z dokładnością $\pm 20\%$ w zakresie szybkości ścinania $23 \div 734 \text{ s}^{-1}$

$$\eta_{r0} = \left(1 + \frac{\phi/\phi^*}{1,673 - \phi/\phi^*} \right)^{2,5}, \quad (13.48)$$

gdzie ϕ^* – parametr modelu zależny od szybkości ścinania.

Campanella i współautorzy [15] zaproponowali, aby określać zmiany lepkości względnej dowolnej emulsji w funkcji szybkości ścinania postępując w następujący sposób. Po pierwsze należy wyznaczyć doświadczalne zależności $\eta_r = f(\dot{\gamma})$ dla jednej wartości ϕ danego układu, na przykład 0,3. Następnie konieczne jest obliczenie wartości ϕ^* dla η_r uzyskane przy różnych szybkościach ścinania ze wzoru

$$\phi^* = \frac{0,6\phi}{1 - \frac{1}{\eta_r}}. \quad (13.49)$$

Dalej po wstawieniu ϕ^* dla różnych $\dot{\gamma}$ można uzyskać zależność $\eta_r = f(\dot{\gamma})$ dla innej wartości ϕ , na przykład 0,4.

Zależność ta pozwala jednak określać właściwości lepkie emulsji o udziale objętościowym fazy wewnętrznej do 0,6.

Model Pala

Zależnością uwzględniającą wpływ większości parametrów mogących oddziaływać na lepkość układów emulsyjnych jest model Pala [96]. Pal przyjął, że na lepkość stabilnych układów emulsyjnych mogą wpływać parametry zestawione w tabeli 13.1. Zmienne te zostały pogrupowane w siedem liczb bezwymiarowych zebranych z kolei w tabeli 13.2.

Autor pracy przyjął następujące założenia:

1. Ponieważ większość emulsji ma generalnie krople większe niż 1 μm , można więc wykluczyć wpływ ruchów Browna na właściwości lepkie układów emulsyjnych. Stąd wpływ liczby Pecleta jest nieistotny.
2. Ponieważ zazwyczaj wartości gęstości obu faz są do siebie zbliżone ($\rho \rightarrow 1$), więc względna gęstość emulsji nie wpływa na właściwości lepkie badanych mediów.
3. W przypadku, gdy liczba kapilarna Ca dąży do zera, jej wpływ na lepkość można pominąć. Ostatecznie według Pala lepkość względna emulsji w typowych warunkach powinna być funkcją następujących kryteriów

$$\eta_r = f(\phi, K, \text{Re}). \quad (13.50)$$

Zależność (13.50) została dalej zmodyfikowana. Autor wprowadził lepkość istotną $[\eta]$ w miejsce parametru K i dodatkowo parametr ϕ_m

$$\eta_r = f(\phi, \phi_m, [\eta], \text{Re}). \quad (13.51)$$

Tabela 13.1

Parametry decydujące o lepkości emulsji według Pala [96]

Nazwa parametru	Symbol	Wymiar
Temperatura	T	[K]
Szybkość ścinania	$\dot{\gamma}$	$[\text{s}^{-1}]$
Lepkość fazy rozproszonej	η_d	$[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
Lepkość fazy ciągłej	η_c	$[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
Gęstość fazy rozproszonej	ρ_d	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$
Gęstość fazy ciągłej	ρ_c	$[\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$
Średnica kropeł fazy rozproszonej	d	[m]
Liczba kropeł na jednostkę objętości	N	$[\text{m}^{-3}]$
Napięcie międzyfazowe	σ	$[\text{N}\cdot\text{m}^{-1}]$

Tabela 13.2

Moduły bezwymiarowe uzyskane poprzez analizę wymiarową [96]

Nazwa modułu	Definicja modułu
Stosunek lepkości faz	$K = \eta_d / \eta_c$
Gęstość względna	$\rho = \rho_d / \rho_c$
Liczba Pecleta	$Pe = \frac{\eta_c \dot{\gamma} d^3}{8kT}$
Liczba kapilarna	$Ca = \frac{\eta_c \dot{\gamma} d}{2\sigma}$
Liczba Reynoldsa dla kropli	$Re = \frac{\rho_c \dot{\gamma} d^2}{4\eta_c}$
Lepkość względna	$\eta_r = \eta / \eta_c$
Udział objętościowy fazy rozproszonej	$\phi = 4\pi N d^3 / 6$

Opierając się na wynikach własnych pomiarów, autor zaproponował następujące równania służące przewidywaniu lepkości emulsji:

- dla układów o $\phi < 0,7$

$$\phi_m^{0,5} \left(1 - \eta_r^{-1/[\eta]}\right) = A_0 + A_1 \log Re, \quad (13.52)$$

- dla emulsji o $\phi \geq 0,7$

$$\phi_m^{0,5} \left(1 - \eta_r^{-1/[\eta]/\phi_m}\right) = A_0 + A_1 \log Re + A_2 (\log Re)^2, \quad (13.53)$$

gdzie A_0, A_1, A_2 – stałe.

Wartości stałych A_0, A_1, A_2 zostały oszacowane przez autora w oparciu o zmierzone lepkości tylko dla układów o czterech wartościach udziału objętościowego fazy wewnętrznej: 0,41, 0,63, 0,70, 0,71. W ramach każdego stężenia zbadał on próbki o różnych rozkładach średnic kropeł, czyli o różnych wartościach parametru ϕ_m . Wartości tych stałych zebrano w tabeli 13.3.

Dla określenia wartości stałych A_0 i A_1 w równaniu (13.52) Pał wykorzystał właściwości opisanych powyżej układów o stężeniu mniejszym niż 0,7. Natomiast właściwości próbek o $\phi \geq 0,7$ posłużyły do wyznaczenia wartości stałych A_0, A_1, A_2 występujących we wzorze (13.53). Wszystkie uzyskane przez autora modelu wartości stałych zostały zebrane w tabeli 13.3.

Tabela 13.3

Wartości stałych występujących w zależnościach (13.52) i (13.53) uzyskane przez Pala [96]

ϕ	Równanie	A_0	A_1	A_2	Typ emulsji
0,41	(13.80)	0,418	-0,0181	—	Olej mineralny w wodzie
0,63	(13.80)	0,577	-0,0346	—	Olej mineralny w wodzie
0,70	(13.81)	0,720	-0,0452	-0,00354	Nafta w wodzie
0,71	(13.81)	0,700	-0,0562	-0,00503	Olej mineralny w wodzie

Zaproponowane przez Pala zależności (13.52) i (13.53) dobrze opisały zebrane wyniki doświadczalne. Jednak można zauważyć, że dla każdego stężenia i dla różnych składów emulsji uzyskał on inne wartości stałych.

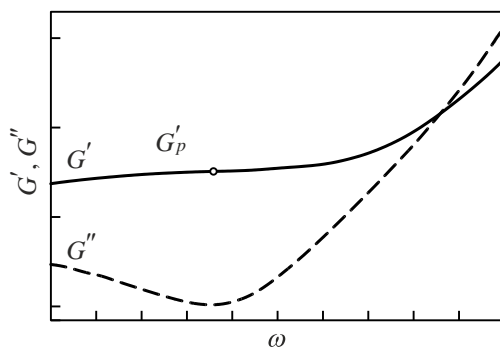
Modele Ostwalda-de Waele'a i Carreau

Aby opisać nienewtonowskie zachowanie się emulsji, można wykorzystać popularne modele reologiczne przeznaczone do opisu krzywej lepkości lub krzywej płynięcia płynów rozrzedzonych ścinaniem. Są to modele takie jak na przykład model Ostwalda-de Waele'a i model Carreau wymienione w rozdziale 3.1.

13.4. Modele opisujące właściwości lepkosprężyste emulsji

Emulsja posiada cechy lepkosprężyste, jeżeli zostanie uformowana struktura wewnętrzna trójwymiarowej sieci utworzonej z cienkich filmów fazy wewnętrznej znajdujących się pomiędzy kroplami fazy rozproszonej. Jak wspomniano w rozdziale 13.4.1 sytuacja taka ma miejsce w przypadku układów o wysokim stężeniu fazy wewnętrznej, to jest powyżej 0,64 [89] lub nawet 0,7 [112, 117]. Emulsja może również zachowywać się jak medium lepkosprężyste w przypadku, gdy tworząca ją faza ciągła lub obie fazy posiadają takie cechy.

Najczęściej w proponowanych zależnościach do określania właściwości lepkosprężystych emulsji wykorzystuje się moduł zachowawczy G' i moduł stratności G'' , omówione w rozdziale 13.1.8. W zależnościach tych używa się też pojęcia plateau. Jest to wartość G' dla częstotliwości oscylacji, przy której moduł zachowawczy jest większy od modułu stratności i jego wartość nie zmienia się ze zmianą częstotliwości oscylacji. Graficznie definicja ta została przedstawiona na wykresie zależności G' i G'' w funkcji ω – rys. 13.18.



Rys. 13.18. Graficzna ilustracja modułu plateau [75]

Istniejące w literaturze przedmiotu modele zostały opracowane głównie do określania wartości modułu zachowawczego w funkcji udziału objętościowego, średniej średnicy kroplel fazy wewnętrznej i napięcia międzyfazowego. Nie uwzględniają one wpływu częstotliwości oscylacji. Należą do nich zależności empiryczne Princena-Kissa [112], Masona [76], Sancheza i współautorów [119], a także Khana-Armstronga [62]. Podjęto także próby opracowania zależności do określania obu modułów G' i G'' w funkcji częstotliwości oscylacji. Można tu wymienić modele Palierne [104] i Pała [96].

Model Princena-Kissa

Do najbardziej znanych należy model zaproponowany przez Princena i Kissa [112]

$$G' = 1,769 \frac{2\sigma}{d_{32}} \phi^{1/3} (\phi - 0,712). \quad (13.54)$$

Powstał on podczas analizowania przez autora trójwymiarowego modelu struktury wewnętrznej stężonej emulsji monodispersyjnej [111]. Przyjęto przy tym założenie, że grubość filmu fazy zewnętrznej pomiędzy kroplami wynosi 0. W równaniu (4.78) sama zależność G' od ϕ została opracowana w oparciu o dane doświadczalne rzeczywistego układu polidispersyjnego. Zależność ta ma sens fizyczny tylko dla $0,712 < \phi < 1$.

Princen i Kiss zauważyli też, że dla układów o bardzo wysokim udziale objętościowym fazy wewnętrznej bliskim wartości 1, statyczny moduł ścinający można wyrazić wzorem

$$G' = 0,509 \frac{2\sigma}{d_{32}}. \quad (13.55)$$

Autorzy pracy [112] rozważali również wpływ grubości uformowanego filmu fazy zewnętrznej pomiędzy kroplami na moduł G' . Zaproponowali oni użycie efektywnego udziału objętościowego fazy wewnętrznej, który uwzględnia grubość

filmu pomiędzy stykającymi się kroplami fazy rozproszonej. Został on zdefiniowany następująco

$$\phi_{eff}^{-1/3} = \phi^{-1/3} - 4,105 \frac{h}{d_{32}}, \quad (13.56)$$

gdzie h – grubość filmu fazy ciągłej uformowanego pomiędzy kroplami fazy wewnętrznej [m].

Natomiast Pal [95] zauważył, że dla emulsji nafty w wodzie równanie (13.55) pozwoliło z zadowalającą dokładnością oszacować wartości modułu zachowawczego dla próbek o wartościach ϕ od 0,7124 do około 0,76. Natomiast przy wyższym udziale objętościowym fazy rozproszonej do 0,896 uzyskiwano znaczne różnice między obliczonymi wartościami G' a zmierzonymi. Zaproponował on zmodyfikowaną postać modelu Princena-Kissa, wyznaczając nowe wartości stałych

$$G' = 3,33 \frac{2\sigma}{d_{32}} \phi_{eff}^{1/3} (\phi_{eff} - 0,767). \quad (13.57)$$

Model Masona

Podobnego typu zależność, co Princen i Kiss – równanie (13.55) – zaproponował Mason i współpracownicy [76]

$$G' = 1,5 \frac{2\sigma}{d_{32}} (\phi_{eff} - \phi_c), \quad (13.58)$$

gdzie ϕ_c – maksymalne przypadkowe upakowanie nieodkształconych kropeł o jednakowym wymiarze.

Mason wraz ze współpracownikami uzyskali zadowalającą zgodność pomiędzy uzyskanymi wynikami pomiarów zebranych dla czterech układów emulsyjnych a wartościami G' obliczonymi według równania (13.58).

Model Sancheza i innych

Sanchez i współpracownicy [119] stwierdzili, że zależność (13.55) nie może być stosowane dla układów o dwumodalnych rozkładach wielkości kropeł. Dla takich układów zaproponowali oni stosowanie średniej średnicy d_{43} zamiast średnicy Sautera d_{32} i przedstawili równanie empiryczne w postaci

$$G' = \frac{c}{d_{43}}, \quad (13.59)$$

gdzie c – stała empiryczna [$N \cdot m^{-1}$].

Model Khana-Armstronga

Kolejny model zaproponowany przez Otsubo i Prud'homme'a [90] do szacowania wartości modułu zachowawczego emulsji został opracowany pierwotnie przez Khana i Armstronga [62] dla pian

$$G' = \frac{4\sigma}{d_{32}}(3\gamma - 12)^{0.5}, \quad (13.60)$$

gdzie γ – odkształcenie ścinające, odpowiadające amplitudzie odkształcenia w ścinaniu oscylacyjnym.

Możliwość adaptacji zależności (13.60) opracowanej oryginalnie w teorii pian dla emulsji uzasadnia się podobieństwem pomiędzy strukturą wewnętrzną obu układów dyspersyjnych. Autorzy pracy [90] na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzili, że równanie (13.60) może być stosowane tylko dla układów o bardzo wysokich stężeniach fazy wewnętrznej, to jest około 0,9 i przy wysokich częstotliwościach oscylacji. Dla dziewięciu emulsji o różnym składzie i wielkości kropeł, spełniających te warunki Otsubo i Prud'homme uzyskali z obliczeń niższe wartości modułu stratności niż wartości zmierzone. Przydatność równania (13.60) w zastosowaniu do emulsji wydaje się być więc niewielka.

Model Palierne

Przedstawione dotychczas zależności nie pozwalają śledzić zmian modułu zachowawczego i stratności w funkcji częstotliwości oscylacji. Zostały one bowiem przeznaczone do układów, dla których sprężyste właściwości są na tyle dominujące, że można zaniedbać wartości modułu G'' .

Próby określenia zależności uwzględniającej także wpływ częstotliwości oscylacji na G' i G'' podjęli Palierne [104] oraz Pal [96, 101].

Palierne [104] zaproponował zależność, którą opracował w oparciu o analizę teoretyczną, dla układów emulsyjnych złożonych z dwóch faz posiadających cechy lepkosprężyste. Przyjął przy tym założenie, że krople mają kształt kulisty i nie występują oddziaływania między nimi. Ostatnie założenie jest spełnione dla nieskończenie małych stężeń emulsji. Zależność ta ma następującą postać

$$G^* = G_c^* (1 + 2,5\phi H), \quad (13.61)$$

gdzie: G^* – moduł zespolony dla emulsji [Pa],

G_c^* – moduł zespolony dla fazy ciągłej [Pa],

H – funkcja średnicy kropeł fazy wewnętrznej, napięcia międzyfazowego oraz właściwości reologicznych obu faz. Dla emulsji powstałej z dwóch faz posiadających cechy lepkosprężyste H ma postać

$$H = \frac{2 \left[(G_d^* - G_c^*) (19G_d^* + 16G_c^*) + (8\sigma/d) (5G_d^* + 2G_c^*) \right]}{(2G_d^* + 3G_c^*) (19G_d^* + 16G_c^*) + (80\sigma/d) (G_d^* + 2G_c^*)}, \quad (13.62)$$

gdzie G_d^* – moduł zespolony fazy rozproszonej.

Palierne rozwinął swój model do układów o wyższych stężeniach biorąc pod uwagę oddziaływania hydrodynamiczne pomiędzy kroplami i uzyskał następującą zależność

$$G^* = G_c^* \left(\frac{1 + 1,5\phi H}{1 - \phi H} \right), \quad (13.63)$$

W przypadku emulsji utworzonej z dwóch doskonale lepkich faz H oblicza się ze wzoru

$$H = \frac{2[i\omega(\eta_d - \eta_c)(19\eta_d + 16\eta_c) + (8\sigma/d)(5\eta_d + 2\eta_c)]}{i\omega(2\eta_d + 3\eta_c)(19\eta_d + 16\eta_c) + (80\sigma/d)(\eta_d + \eta_c)}. \quad (13.64)$$

Pal [96] przekształcił równania (13.63) i (13.64) uzyskując następujące zależności do szacowania wartości G' i G'' dla emulsji złożonych z dwóch czystolepkich faz:

$$\frac{G'}{\omega\eta_c} = \frac{Ca_s \lambda_0 (\lambda_1 - \lambda_2)}{1 + Ca_s^2 \lambda_1^2}, \quad (13.65)$$

$$\frac{G''}{\omega\eta_c} = \frac{\lambda_0 (1 + \lambda_1 \lambda_2 Ca_s^2)}{1 + Ca_s^2 \lambda_1^2}, \quad (13.66)$$

gdzie Ca_s – liczba kapilarna zdefiniowana przez Pała zależnością

$$Ca_s = \frac{\omega\eta_c d}{2\sigma}, \quad (13.67)$$

$\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ – parametry definiowane za pomocą następujących wzorów:

$$\lambda_0 = \frac{10(K+1) + 3\phi(2K+5)}{10(K+1) - 2\phi(2K+5)}, \quad (13.68)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{4} \frac{(19K+16)[2K+3-2\phi(K-1)]}{10(K+1) - 2\phi(5K+2)}, \quad (13.69)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{4} \frac{(19K+16)[2K+3+3\phi(K-1)]}{10(K+1) + 3\phi(5K+2)}. \quad (13.70)$$

Zależność Palierne, przedstawiona za pomocą równania (13.64), po uwzględnieniu zależności (13.63) została wykorzystana przez Pała [103] do określenia właściwości emulsji z dodatkiem polimeru do fazy ciągłej, który nadał tej fazie cechy lepkosprężyste. Uzyskane wyniki badań doświadczalnych zostały opisane z zadowalającą dokładnością za pomocą tych zależności dla rozcieńczonych ukła-

dów o $\phi < 0,2$. Jednak im wyższe było stężenie fazy wewnętrznej, tym większe były błędy pomiędzy wynikami teoretycznymi a doświadczalnymi.

Yu i współpracownicy [145] zaproponowali zależność, która daje podobne wyniki obliczeń jak model Palierne dla emulsji uzyskanych z dwóch cieczy newtonowskich lub dwóch cieczy lepkosprężystych o bliskich sobie wartościach czasów relaksacji dla obu faz. Model Yu i innych powstał w oparciu o analizę zależności pomiędzy naprężeniem i kształtem kropeł zmieniającym się oscylacyjnie. Ze względu na podobieństwo wyników obliczeń uzyskiwanych za pomocą modelu Palierne oraz modelu Yu i innych można stwierdzić, że będą miały one podobny zakres zastosowań [145]. Zgodnie więc z badaniami wykonanymi przez Pala [101] (dla zależności Palierne) opisanymi powyżej, obie zależności mogą być stosowane tylko do rozcieńczonych układów z lepkosprężystą fazą ciągłą.

Model Pala

Dla emulsji o wyższych stężeniach fazy wewnętrznej Pal [96] zaproponował własną zależność do wyznaczania modułów zachowawczego i stratności. Autor pracy stwierdził, że przeprowadzona analiza jest zgodna z rozważaniami teoretycznymi przeprowadzonymi przez Palierne [104].

Pal przyjął, że dla emulsji moduły stratności i zachowawczy są potencjalnie funkcją siedmiu parametrów przedstawionych w tabeli 13.4. Pal zgrupował zmienne z tej tabeli w pięć bezwymiarowych modułów przedstawionych w tabeli 13.5.

Tabela 13.4

Parametry wpływające na moduły G' i G''

Nazwa parametru	Symbol	Jednostka
Częstotliwość	ω	s^{-1}
Lepkość fazy ciągłej	η_c	Pa·s
Lepkość fazy rozproszonej	η_d	Pa·s
Średnica kropeł	d	m
Stężenie kropeł – liczba gęstości	n	m^{-3}
Napięcie międzyfazowe	σ	N/m
Temperatura	T	K

Tabela 13.5

Moduły bezwymiarowe uzyskane poprzez analizę wymiarową

Nazwa modułu	Definicja modułu
Stosunek lepkości faz	$K = \eta_d / \eta_c$
Udział objętościowy fazy wewnętrznej	$\phi = 4\pi Nd^3/6$
Liczba Pecleta	$Pe_s = \eta_c \alpha d^3 / (8kT)$
Liczba kapilarna	$Ca_s = \eta_c \alpha d / (2\sigma)$
Bezwymiarowy moduł zachowawczy	$G' / \omega \eta_c$
Bezwymiarowy moduł stratności	$G'' / \omega \eta_c$

Pal [96] uznał, że wpływ ruchów Browna na właściwości reologiczne jest pomijalnie mały. Ostatecznie w wyniku przeprowadzonej analizy Pal uzyskał równania:

$$\frac{G'}{\omega \eta_c} = f(K, \phi, Ca_s), \quad (13.71)$$

$$\frac{G''}{\omega \eta_c} = f(K, \phi, Ca_s). \quad (13.72)$$

Pal obliczył wartości modułów bezwymiarowych w zależnościach (13.71) i (13.72) dotyczące sześciu układów emulsyjnych, zawierających jako fazę wewnętrzną naftę o stężeniu $\phi = 0,70$ i $\phi = 0,79$ oraz olej mineralny o $\phi = 0,78$. Przy czym dla każdego stężenia przygotowano po dwie próbki emulsji, jedną drobną i drugą grubą. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów Pal zaproponował następujące zależności:

$$\log G' = \sum_{n=0}^2 A_{ns} \left[\log(8\omega/d^3) \right]^n, \quad (13.73)$$

$$\log G'' = \sum_{n=0}^2 A_{ns} \left[\log(8\omega/d^3) \right]^n, \quad (13.74)$$

gdzie A_{ns} – stałe modelu.

Tabela 13.6

Wartości stałych występujące w równaniach (13.73) i (13.74)

Układ	ϕ	Moduł	A_{0s}	A_{1s}	A_{2s}
Nafta w wodzie	0,70	G'	1,364	$6,74 \cdot 10^{-1}$	$-4,66 \cdot 10^{-2}$
Nafta w wodzie	0,70	G''	1,473	$6,07 \cdot 10^{-1}$	$-1,52 \cdot 10^{-2}$
Nafta w wodzie	0,79	G'	2,02	$1,54 \cdot 10^{-1}$	$-1,48 \cdot 10^{-1}$
Nafta w wodzie	0,79	G''	1,74	$2,26 \cdot 10^{-2}$	$-1,15 \cdot 10^{-1}$
Olej mineralny w wodzie	0,78	G'	2,05	$2,7555 \cdot 10^{-1}$	$-1,12 \cdot 10^{-1}$
Olej mineralny w wodzie	0,78	G''	1,69	$1,40 \cdot 10^{-1}$	$-1,00 \cdot 10^{-1}$

Stałe modelu zostały wyznaczone poprzez dopasowanie zależności (13.73) i (13.74) do wyników doświadczalnych dla każdej z par emulsji (rozumianej jako emulsja drobna i gruba o jednakowym składzie i stężeniu) osobno. Wyznaczone w ten sposób wartości A_{0s} , A_{1s} , A_{2s} zamieszczono w tabeli 13.6.

Z wartości stałych zamieszczonych w tej tabeli wynika, że Pal uzyskał inne wartości A_{0s} , A_{1s} , A_{2s} dla każdego stężenia. Autor zbadał zakres stosowania modelu tylko dla sześciu układów emulsyjnych.

14. MIKROREOLOGIA

14.1. Wprowadzenie

W ostatnich latach coraz większego znaczenia nabierają badania przepływów cieczy i gazów w skali mikro i nano. Wynika to z intensywnie rozwijanej nowej gałęzi nauki zwanej nanotechnologią. Do chwili obecnej zaproponowano kilka klasyfikacji rozmiarów przewodów i urządzeń stosowanych w badaniach w skali mikro i nano. Najczęściej akceptowaną propozycję przedstawił w 2007 r. Kandlikar [50] – patrz tabela 14.1.

Tabela 14.1

Rozmiary mini i mikrokanalów

Rodzaj kanału	Rozmiar kanału (średnica hydrauliczna d_h)
Przewody rurowe	$d_h > 3 \text{ mm}$ (6 mm)
Minikanaly	$200 \mu\text{m} < d_h < 3 \text{ mm}$
Mikrokanaly	$10 \mu\text{m} < d_h < 200 \mu\text{m}$
Nanokanaly	$d_h < 100 \mu\text{m}$

Początki badań przepływów w skali mikro, czyli mikromechaniki płynów (ang. microfluidics), miały miejsce w latach osiemdziesiątych XX wieku, kiedy to rozpoczęto badania sekwencjonowania genomu ludzkiego [50]. W badaniach tych zaobserwowano wiele nowych i unikalnych zjawisk związanych z przepływem w mikroskali. Aplikacje praktyczne tych badań miały początkowo miejsce głównie w analityce biomedycznej. Powstały zintegrowane w obrębie jednego bardzo małego urządzenia elementy funkcjonujące jako chipy analityki medycznej, a następnie analityki chemicznej zwane lab-on-a-chip [29]. Praktyczne aplikacje mikroprzepływów szybko przeniknęły do zaskakująco odległej dziedziny nauki jaką jest automatyka i elektronika w postaci mikroczujników, głównie komputerowych drukarek atramentowych, w których występują przepływy rzędu pikolitrow [39] oraz do inżynierii chemicznej i mikrotechnologii (mikroprzepływomierze, mikro-zawory, wysokowydajne mikrowymienniki ciepła oraz mikroreaktory charakteryzujące się dużą wydajnością i dużym bezpieczeństwem procesowym) [45, 141].

Rozwój mikro- i nanotechnologii w naturalny sposób wymusił konieczność badania właściwości mediów występujących w procesach realizowanych w mikroskali. Objętości tych mediów są w oczywisty sposób o kilka rzędów wielkości mniejsze niż w tradycyjnych technologiach realizowanych w makroskali.

W ścisłym związku z rozwojem mikromechaniki płynów (nazywanej również mikrofluidiką) oraz mikro i nanotechnologii powstała – z naturalnej potrzeby

badan właściwości reologicznych w mikroskali – najnowsza gałąź reologii zwana mikroreologią, m.in. [21, 41, 44, 72].

Istnieje wiele definicji mikroreologii. Najczęściej cytowane są definicje podane przez Gislera i Weitzza [44] oraz Waigha [139].

Waigh [139] definiuje mikroreologię jako gałąź reologii, stosującą te same zasady pomiarowe jakie są stosowane w technikach makroreologii, ale używającą w badaniach próbki o wielkości mikrolitrów. Najbardziej znana jest następująca definicja prezentowana w wielu czasopismach reologicznych: Mikroreologia jest zbiorem wielu metod pomiarowych, które stosując znaczniki o rozmiarach rzędu mikrometrów, umożliwiają pomiary lokalnych deformacji próbek płynów o bardzo małych objętościach rzędu mikrolitrów.

Najczęściej stosowaną techniką w badaniach mikroreologicznych jest śledzenie stochastycznych przemieszczeń znaczników poruszających się w płynie, które podlegają fluktuacjom położenia pod wpływem termicznych ruchów cząstek rozpuszczalnika lub pod wpływem zewnętrznego pola sił.

Głównym obszarem badań mikroreologicznych są biomateriały dla celów terapeutycznych, materiały biomedyczne łącznie z pomiarami we wnętrzu komórek, badania właściwości roztworów DNA, badania właściwości hydrożeli, kinetyka przejścia żel-zol w metodach kontrolowanego uwalniania leków (charakteryzującą się skokową zmianą właściwości reologicznych układu), automatyzacja pomiarów mikroreologicznych w urządzeniach typu lab-on-a-chip, pomiary in line właściwości mediów w procesach mikro- i nanotechnologicznych.

Jak już wspomniano wcześniej mikroreologia nie jest związana z jedną szczególną techniką pomiarową, ale obejmuje wiele metod pomiaru właściwości reologicznych płynów w makroskali próbujących „obejść” wiele ograniczeń występujących w klasycznych pomiarach reologicznych (skala makro), takich jak: wielkość próbki, jej homogeniczność, zakres częstotliwości mierzony metodami oscylacyjnymi oraz koszt pomiarów. Dzięki specyficznemu charakterowi zjawisk przepływowych w mikroskali, takich jak: zanik inercji, silny wzrost znaczenia zjawisk powierzchniowych oraz intensywna wymiana ciepła i masy, możliwe jest badanie technikami mikroreologicznymi parametrów reologicznych płynów w zakresach nieosiągalnych dla badań makroskopowych (klasyczna reometria), które uśredniają badanie właściwości płynu dla dużej objętości próbki.

Historycznie biorąc, podwaliny pod rozwój współczesnej mikroreologii dał szkocki biolog Robert Brown, który w 1827 r. zaobserwował stochastyczne ruchy pyłków na powierzchni wody. Takie zachowanie pyłków zostało przeanalizowane teoretycznie przez Alberta Einsteina w 1905 r., który opisał to zjawisko jako stochastyczne kolizje pyłków z otaczającymi je molekułami rozpuszczalnika. Zjawisko takie jest obecnie nazywane ruchami Browna. Rozważania teoretyczne Einsteina zostały potwierdzone eksperymentalnie w 1948 r. przez Jean Baptiste Perrina. Perrin stwierdził, że średnie kwadratowe przesunięcie pyłków lub fluktuacje ich położenia (ang. mean square displacement MSD) określone dla pyłków gutta-percha o rozmiarze 0,37 μm w wodzie jest wprost proporcjonalne

do czasu. Określenie w pomiarach funkcji korelacyjnej MSD jest podstawą wielu technik pomiarowych stosowanych aktualnie w mikroreologii.

Kolejnym milowym krokiem w rozwoju badań mikroreologicznych było opracowanie technik manipulowania i obserwacji ruchu mikrocząstek w cieczy. Należą do nich: pęseta optyczna (ang. optical tweezer), techniki laserowe (ang. laser particle tracking), mikroskop sił atomowych (ang. atomic force microscopy) oraz spektroskopia dyfuzyjna (ang. diffusing wave spectroscopy).

Specyfika pomiarów mikroreologicznych powoduje powstanie specyficznych cech takich pomiarów w stosunku do klasycznych pomiarów reologicznych. Porównanie wybranych cech pomiarów klasycznej reologii i mikroreologii przedstawiono w tabeli 14.2.

Tabela 14.2

Porównanie wybranych cech klasycznej reologii i mikroreologii

	Klasyczna reologia	Mikroreologia
Skala próbki	Makro	Mikro
Wytwarzanie naprężeń ścinających	Energia mechaniczna	Energia termiczna, pole magnetyczne
Czujniki	Kąt skręcenia wału reometru rotacyjnego	Ruch cząstek znacznika
Charakter pomiaru	Inwazyjny	Nieinwazyjny (w przypadku mikroreologii optycznej)

Podstawowymi cechami różniącymi pomiar właściwości reologicznych wykonywanych metodami klasycznymi i metodami mikroreologicznymi jest wielkość próbki oraz charakter pomiaru. W przypadku badań mikroreologicznych objętości próbek mogą być bardzo małe, rzędu mikrolitrów. W przypadku klasycznych pomiarów reometrycznych próbka płynu poddawana prostemu ścinaniu ulega w większości przypadków całkowitemu lub częściowemu zniszczeniu i w większości przypadków nie może być wielokrotnie stosowana w pomiarach. Pomiar ma więc charakter inwazyjny w strukturę próbki. Natomiast techniki pomiarowe stosowane w mikroreologii optycznej są praktycznie nieinwazyjne, co jest ich dużą zaletą.

14.2. Techniki pomiarowe stosowane w badaniach mikroreologicznych

Techniki pomiarowe stosowane w mikroreologii znajdują się we wstępnym etapie rozwoju, a intensywne badania mikroreologiczne są realizowane w czołowych światowych laboratoriach reologicznych zaledwie od około 20 lat. Uważa się, że pierwszą publikacją dotyczącą mikroreologii była praca opublikowana w 1995 r. w *Physical Review Letter* [78] przez T.G. Masona i D.A. Weitzę

pt. „Optical measurements of the frequency – dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids”.

Aktualnie ukazuje się około 100 publikacji rocznie dotyczących zagadnień mikroreologii i szacuje się, że sumaryczna liczba opublikowanych prac w dziedzinie pomiarów mikroreologicznych przekroczyła już tysiąc publikacji.

W pomiarach mikroreologicznych są stosowane dwie podstawowe techniki pomiarowe:

- mikroreologia przepływowa,
- mikroreologia optyczna.

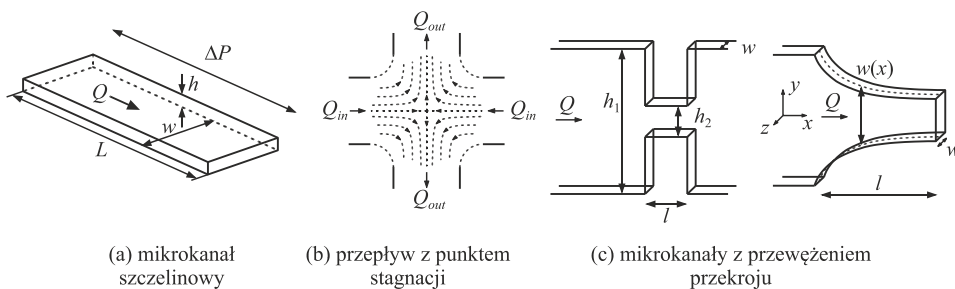
Wyróżnia się przy tym dwie zasadniczo różniące się metody mikroreologii optycznej, a mianowicie mikroreologię optyczną pasywną i aktywną.

14.2.1. Mikroreologia przepływowa

Mikroreologia przepływowa jest odwzorowaniem zasad klasycznej reometrii kapilarnej realizowanej w mikrokanałach o różnych kształtach i przekrojach. W mikroreologii przepływowej stosuje się trzy podstawowe geometrie przepływowe [106]:

- mikrokanały szczelinowe o przekroju prostokątnym lub mikrokapilary o przekroju okrągłym,
- węzły mikrokanałów,
- mikrokanały z drastycznym lokalnym przewężeniem przekroju kanału.

Geometria stosowanych mikrokanałów jest przedstawiona schematycznie na rys. 14.1.



Rys. 14.1. Kształty mikrokanałów stosowane w mikroreologii przepływowej: a) mikrokanal szczelinowy, b) węzeł mikrokanałów, c) mikrokanały z gwałtownym przewężeniem przekroju

Mikrokanały szczelinowe (rys. 14.1a) są stosowane do pomiarów właściwości lepkich płynów, zaś geometrie przedstawione na rys. 14.1b i 14.1c do pomiarów właściwości sprężystych płynów i lepkości wzdłużnej.

W realizowanych pomiarach mikroreologii przepływowej należy zwrócić uwagę na specyfikę mikroprzepływów mogących mieć zarówno pozytywny, jak i negatywny wpływ na jakość wykonywanych pomiarów mikroreologicznych.

Specyfikę mikroprzepływów można scharakteryzować za pomocą wartości kilku modułów bezwymiarowych.

Przepływy w mikrokanalach ze względu na ich rozmiary i małe prędkości przepływu odbywają się głównie w zakresie przepływu laminarnego. W zdecydowanej większości przepływów płynów w mikrokanalach wartość liczby Reynoldsa $Re \ll 1$. Umożliwia to przeprowadzanie pomiarów wiskozymetrycznych, mając praktyczną pewność występowania w mikrokanale przepływu laminarnego. Przepływ laminarny w mikrokanale umożliwia i jednocześnie ułatwia modelowanie komputerowe technikami CFD złożonych przepływów nienewtonowskich w mikrokanalach o różnych geometriach.

W przepływach płynów w mikrokanalach siły kapilarne są znacząco większe od sił lepkich, na co wskazuje wartość liczby kapilarnej $Ca = \eta \cdot v / \sigma$ (gdzie: η – lepkość płynu, v – prędkość przepływu w mikrokanale, zaś σ jest napięciem powierzchniowym badanego płynu), która dla przepływu płynów w mikrokanalach przyjmuje wartości $Ca \ll 1$. Fakt ten stwarza możliwość występowania pewnych komplikacji pomiarowych. Duże wartości sił kapilarnych stwarzają bowiem poważne problemy w pozbywaniu się mikropęcherzy z płynu przepływającego w mikrokanale. Mikropęcherze przedostają się w wielu przypadkach do mediów pomiarowych w procesach ich przygotowywania (głównie mieszaniu). Mikropęcherze mogą znacząco wpływać na wyniki prowadzonych pomiarów właściwości reologicznych badanych płynów.

Wiele złożonych mediów stosowanych w badaniach mikroreologicznych, na przykład roztwory zawierające proteiny, roztwory DNA, biopolimery wykazują często właściwości lepkosprężyste charakteryzowane czasem relaksacji Θ rzędu 10^{-3} s lub krótszym. Przy dużych szybkościach ścinania możliwych do uzyskania w przepływie w mikrokanale liczba Debory $De = \dot{\gamma} \Theta$ (gdzie $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, Θ – czas relaksacji) przyjmuje wartość $De > 1$, co wskazuje na znaczący udział w przepływie naprężeń sprężystych mogących zakłócić pomiar sił lepkich (naprężeń stycznych).

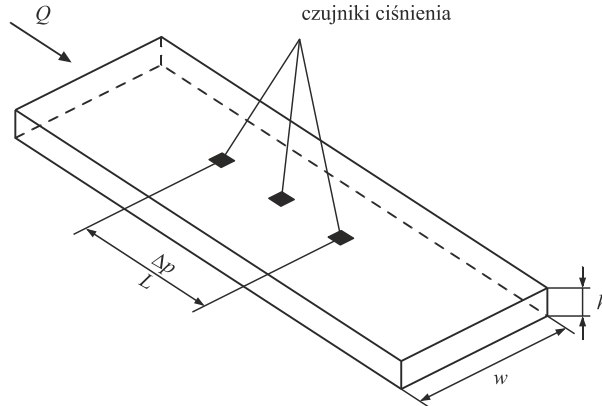
Wpływ efektów cieplnych – wynikających z przepływu ścinającego cieczy w szczelinie mikrokanalu – na uzyskiwane wartości pomiarowe jest określany za pomocą liczby Nahme

$$Na = \frac{\beta h^2 \tau_w \dot{\gamma}_w}{KT}, \quad (14.1)$$

gdzie: K – współczynnik przewodności cieplnej, T – temperatura, β – współczynnik temperaturowy równy $\frac{\partial \log \eta}{\partial \log T}$, h – wysokość mikroszczeliny, τ_w – naprężenie

styczne przy ścianie mikrokanalu, $\dot{\gamma}_w$ – szybkość ścinania na ścianie mikrokanalu. Dla wartości liczby Nahme $Na \ll 1$ wpływ efektów cieplnych na pomiary mikroreologiczne jest zaniedbywalny.

Na rysunku 14.2 przedstawiono kanał mikroszczelinowy o przekroju prostokątnym, stosowany często w pomiarach mikroreologicznych ze względu na łatwość jego wykonania i prostotę zainstalowania czujników ciśnienia na wewnętrznej powierzchni takiego mikrokanalu.



Rys. 14.2. Schemat mikrokanału szczelinowego

Lepkość płynu przepływającego w mikrokanałe szczelinowym jest określana jako funkcja natężenia przepływu płynu Q i zmierzonego na długości L spadku ciśnienia Δp .

Rozważmy ustalony, laminarny i izotermiczny przepływ płynu w mikrokanałe szczelinowym. Dla takich warunków można napisać bilans sił działających na przepływający w mikrokanałe płyn

$$wh\Delta p = (2Lw + 2Lh)\tau_w, \quad (14.2)$$

gdzie: w – szerokość mikrokanału,

h – wysokość mikrokanału szczelinowego,

τ_w – naprężenie styczne na ścianie mikrokanału.

Z prostego przekształcenia równ. (14.2) mamy

$$\tau_w = \frac{wh\Delta p}{2L(w+h)} = \frac{h\Delta p}{2L\left(1 + \frac{h}{w}\right)}. \quad (14.3)$$

Newtonowska (nominalna) szybkość ścinania przy ścianie mikrokanału jest zdefiniowana równaniem

$$\dot{\gamma}_n = \frac{kQ}{wh^2}, \quad (14.4)$$

gdzie k – stała zależna od geometrii szczeliny mikrokanału.

Dla $\frac{w}{h} \gg 1$ stała $k = 6$, zaś dla $w = h$ (szczelina o przekroju kwadratowym) stała $k = 14,3$ [106].

Dla geometrii mikroszczeliny $\frac{w}{h} \gg 1$ używanej najczęściej w pomiarach mikroreologicznych równ. (14.4) przyjmuje więc postać

$$\dot{\gamma}_n = \frac{6Q}{wh^2}. \quad (14.5)$$

Mierzoną lepkość płynu newtonowskiego przepływającego w mikrokanale można obliczyć z zależności

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_n} = \frac{wh^3 \Delta p}{12LQ \left(1 + \frac{h}{w}\right)} \quad (14.6)$$

lub w ogólnym przypadku

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_n} = \frac{wh^3 \Delta p}{2LkQ \left(1 + \frac{h}{w}\right)}. \quad (14.7)$$

W przypadku przepływu przez mikroszczelinę lepkiego płynu nienewtonowskiego skorygowaną szybkość ścinania przy ścianie obliczamy z zależności

$$\dot{\gamma}_w = \frac{\dot{\gamma}_n}{3} \left(2 + \frac{d \ln \dot{\gamma}_n}{d \ln \tau_w}\right). \quad (14.8)$$

Mikroreometria przepływowa umożliwia również pomiary lepkości wzdłużnej badanego płynu. Pomiary takie znajdują się we wstępnym etapie badań. Opracowane są opisy teoretyczne przepływów w geometriach mikrokanałów z przewężeniami przekroju przepływowego, przedstawione na rys. 14.1c. W literaturze przedmiotu cytowane są bardzo nieliczne prace eksperymentalne dotyczące pomiarów lepkości wzdłużnej w mikroskali. Proponuje się, aby lepkość wzdłużną η_E obliczać z zależności (por. pkt 3.5)

$$\eta_E = \frac{N}{\dot{\epsilon}}, \quad (14.9)$$

gdzie: N – różnica naprężeń normalnych w przepływie rozciągającym,
 $\dot{\epsilon}$ – szybkość rozciągania płynu.

Uśrednioną wartość szybkości rozciągania płynu dla geometrii przepływu przedstawionej na rys. 14.1c można określić z zależności

$$\dot{\varepsilon} = \frac{Q(h_1 - h_2)}{h_1 h_2 l w}, \quad (14.10)$$

gdzie l – długość przewężenia mikrokanalu.

Szczegóły nielicznych pomiarów lepkości wzdłużnej w mikroskali można znaleźć w pracach m.in. [86, 106, 116].

Podsumowując przedstawione powyżej podstawowe informacje dotyczące mikroreologii przepływowej należy stwierdzić, że mikroreometria przepływowa – wykorzystująca przepływ badanego płynu w mikrokanale szczelinowym – ma wiele zalet. Należą do nich:

- stosunkowo mała objętość próbki płynu rzędu kilku ml,
- gradient ciśnienia przy przepływie płynu w mikrokanale jest bezpośrednio określany z pomiarów (bez konieczności korygowania efektów wlotowych),
- geometria elementu pomiarowego jest łatwa do wykonania, łącznie z montażem mikroczujników ciśnienia na płaskich ściankach wewnętrznych mikrokanalu,
- w pomiarach reologicznych mikroreologii przepływowej możliwe są do uzyskania duże wartości szybkości ścinania (zależne oczywiście od geometrii szczeliny). Mogą one być nawet rzędu 10000 s^{-1} [106], czyli o rząd wielkości większe niż w klasycznej reometrii kapilarnej realizowanej w makroskali.

Do niedogodności mikroreometrii przepływowej należą:

- utrzymanie w zadowalającej czystości (wręcz sterylności) mikrokanalów szczelinowych o rozmiarach rzędu μm . Jest to szczególnie ważne w przypadku pomiarów z udziałem płynów biologicznych,
- w wąskich szczelinach mogą wystąpić efekty poślizgu cieczy podczas pomiaru. Aby uniknąć błędów pomiarowych należy wykonać pomiary dla mikrokanalów szczelinowych o różnych geometriach lub porównać uzyskane wyniki pomiarów z pomiarami uzyskiwanymi przy stosowaniu innych technik pomiarów mikroreologicznych.

Mimo niewątpliwych zalet mikroreometria przepływowa może być stosowana do badania właściwości próbek o objętościach rzędu kilkunastu mililitrów. Dla wielu przypadków procesów realizowanych w nanotechnologiach i w analityce medycznej są to zbyt duże objętości próbek, co czyni techniki mikroreologii przepływowej mało użytecznymi. W takich przypadkach konieczne jest zastosowanie do pomiaru właściwości reologicznych mediów innych metod mikroreologicznych, a mianowicie mikroreologii optycznej. Stosuje ona, jak wspomniano wcześniej, dwie podstawowe znacząco różniące się między sobą techniki pomiarowe pasywnej i aktywnej mikroreologii optycznej.

14.2.2. Pasywna mikroreologia optyczna

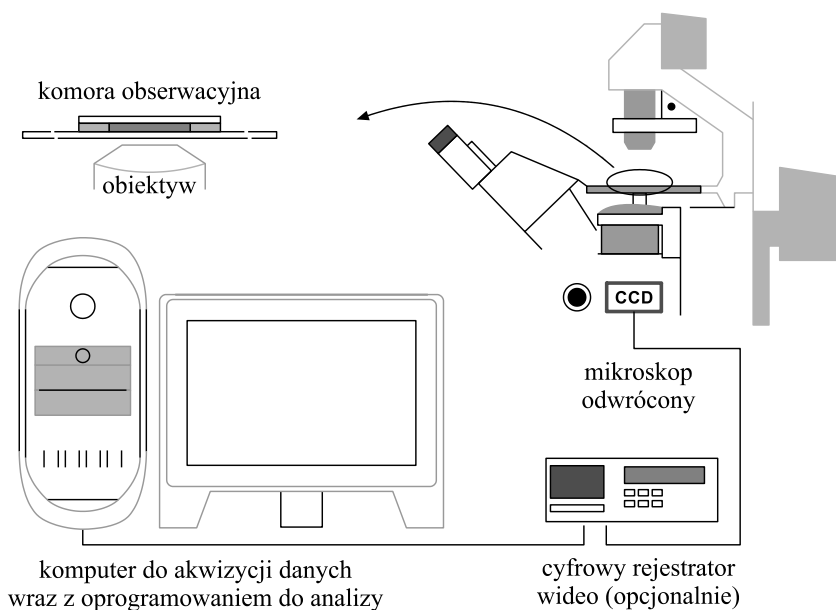
Metody pomiaru właściwości reologicznych płynów stosowane w pasywnej mikroreologii optycznej są analogiczne – przynajmniej w ogólnej koncepcji – do

zasady działania reometru z opadającą kulką. W przypadku pomiarów mikroreologicznych kulką są bardzo małe cząstki znacznika o rozmiarach rzędu mikrometrów.

Wymagania stawiane cząstkom znacznika są bardzo restrykcyjne. Nie mogą one oddziaływać (reagować) z otaczającym je płynem, muszą mieć bardzo małe rozmiary, powinny być monodispersyjne o kształcie kulistym lub zbliżonym do kulistego. Nie powinny podlegać procesowi agregacji. Gęstość znaczników powinna być zbliżona do gęstości badanego medium, aby zminimalizować sedymentację cząstek znacznika w badanym płynie w trakcie prowadzenia pomiarów mikroreologicznych.

Najczęściej stosowanymi w badaniach cząstkami znacznika są kulki polimerowe wykonane z polistyrenu dostępne w szerokim zakresie rozmiarów cząstek, cząstki barwników (w tym fluorescencyjne). Stosowane są również krople emulsji, cząstki koloidalne oraz krople cieczy magnetoreologicznych.

Metody pasywnej mikroreologii optycznej wykorzystują fluktuacyjne ruchy cząstek znacznika w badanej cieczy pod wpływem energii termicznej określonej przez iloczyn $k_B T$ (gdzie: k_B – stała Boltzmana, T – temperatura) do pomiaru właściwości reologicznych płynów. Jest to więc tylko pasywna obserwacja ruchów Browna cząstek znacznika w badanym płynie. Eksperyment polega na śledzeniu trajektorii ruchu cząstek znacznika. Trajektorie znaczników są obserwowane pod mikroskopem i filmowane kamerami video będącymi na wyposażeniu mikroskopu.



Rys. 14.3. Schemat stanowiska doświadczenia optycznej mikroreologii

Schemat typowego stanowiska doświadczenia do wykonywania pomiarów reologicznych metodami mikroreologii optycznej przedstawiono na rys. 14.3.

W jego skład wchodzi: mikroskop zaopatrzony w odpowiednie obiektywy oraz w cyfrową kamerę i termostatowaną płytkę do umieszczania na niej badanego medium, źródło światła oraz komputer klasy PC.

Niezmiernie ważną rzeczą przy przeprowadzaniu pomiarów mikroreologii optycznej jest właściwy dobór rozmiarów i gęstości cząstek znacznika. Mają one bowiem wpływ na prędkość sedimentacji cząstek znacznika w badanym medium, co może mieć wpływ na prowadzone pomiary. Na przykład rozpatrzmy prędkość opadania mikrocząstki polistyrenowej o promieniu $r = 1 \mu\text{m}$ i gęstości mikrocząstki wynoszącej $\rho_s = 1050 \text{ kg/m}^3$. Z klasycznego równania Stokesa

$$v_0 = \frac{d^2(\rho_s - \rho_L)g}{18\eta} = \frac{2r^2(\rho_s - \rho_L)g}{9\eta} \quad (14.11)$$

można obliczyć prędkość opadania mikrocząstki v_0 w badanej cieczy. Załóżmy, że jest nią woda o lepkości $\eta = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ i gęstości $\rho_L = 1000 \text{ kg/m}^3$.

Mamy więc

$$v_0 = \frac{2 \cdot (1 \cdot 10^{-6})^2 (1050 - 1000) \cdot 9,81}{9 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 1,09 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

Obliczonej prędkości opadania odpowiada wartość liczby Reynoldsa równa $\text{Re} = 2,18 \cdot 10^{-7}$ (przepływ głęboko laminarny). Dla obliczonej wartości prędkości opadania mikrocząstka znacznika opadnie w głąb badanej cieczy na głębokość 1 mm w czasie około 2,5 godziny. Tak mała prędkość opadania cząstki znacznika ma więc zaniedbywalny wpływ na mierzenie trajektorii ruchów Browna cząstek znacznika. W przypadku cząstek znacznika, którym mogą być pyłki żelaza o analogicznym promieniu 1 μm cząstka taka opadnie w wodzie o 1 mm w czasie około 1 minuty. W badaniach lepkości płynu metodą mikroreologii pasywnej dla większej lepkości płynu trzeba dobierać cząstki znacznika o większej gęstości.

Rozważmy podstawy teoretyczne metody optycznej mikroreologii pasywnej. Współczynnik dyfuzji cząstek znacznika w badanej cieczy może być obliczany z klasycznej zależności

$$D = \frac{k_B T}{\lambda}, \quad (14.12)$$

gdzie: D – współczynnik dyfuzji cząstki znacznika,
 λ – współczynnik oporu ośrodka.

Współczynnik oporu ośrodka przy przemieszczaniu się w badanej cieczy cząstki znacznika można określić z klasycznego równania Stokesa (słusznego w obszarze laminarnego przepływu cząstki)

$$\lambda = 6\pi r \eta, \quad (14.13)$$

gdzie r – promień cząstki znacznika.

Wstawiając równanie (14.13) do równania (14.12), mamy

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta}, \quad (14.14)$$

stąd

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi r D}. \quad (14.15)$$

Równanie (14.15) nosi nazwę równania Stokesa-Einsteina.

Jak łatwo stwierdzić z analizy postaci równ. (14.15) określenie wartości lepkości płynu metodami pasywnej mikroreologii optycznej wymaga znajomości wartości współczynnika dyfuzji D cząstek znacznika w badanym płynie.

Wartość współczynnika samodyfuzji D jest określana na podstawie pomiarów dynamiki zmian kolejnych położenia znaczników (ruchów Browna) w badanym medium w określonych odstępach czasu (kolejne klatki filmu prezentującego przemieszczanie w cieczy cząstek znacznika). Pomiarzy takie umożliwiają określenie funkcji korelacyjnej zwanej średnim kwadratowym przemieszczeniem cząstki MSD (ang. mean square displacement) oznaczanej symbolem $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. Jest ona zdefiniowana następująco

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle [x(t+\Theta) - x(t)]^2 + [y(t+\Theta) - y(t)]^2 \rangle, \quad (14.16)$$

gdzie: x, y – współrzędne położenia cząstek znacznika,

t – czas,

Θ – czas między kolejnymi obserwowanymi położeniami znacznika (w praktyce czas między kolejnymi klatkami filmu prezentującego zmiany położenia znacznika w badanym płynie w czasie i przestrzeni).

Nawiasy $\langle \quad \rangle$ oznaczają, że wartość funkcji jest uśredniona dla wszystkich analizowanych cząstek znacznika. Funkcja $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ jest powiązana z wartością współczynnika samodyfuzji D zależnością

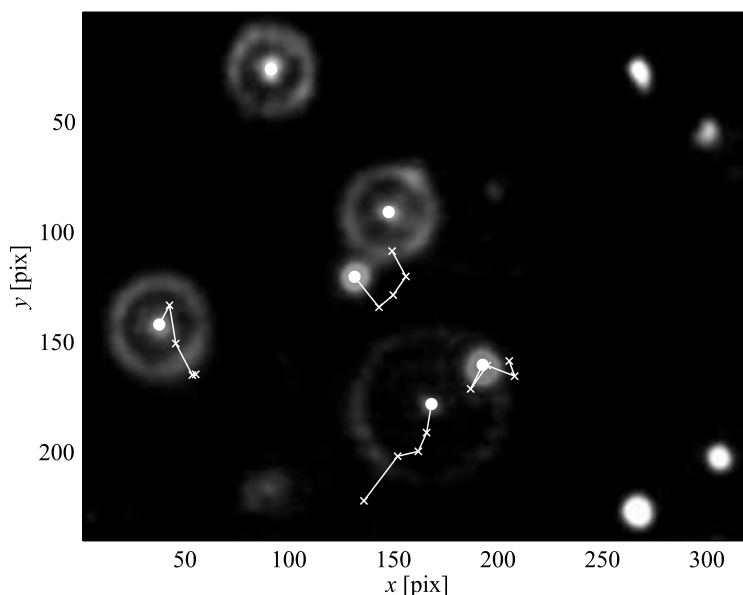
$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2nDt, \quad (14.17)$$

gdzie n – liczba wymiarów przestrzeni pomiarowej. Dla parametrów przemieszczeń cząstek w płaszczyźnie dwuwymiarowej $n = 2$ równanie (14.17) przyjmuje postać

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 4Dt. \quad (14.18)$$

Znajomość funkcji korelacyjnej $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ umożliwia więc wyznaczenie wartości współczynnika samodyfuzji D w badanej cieczy. Znając wartość współczynnika D , możemy z równ. (14.15) obliczyć lepkość badanego płynu.

Rozważmy sposób określania funkcji korelacyjnej $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. Na rysunku 14.4 zaprezentowano zdjęcie położenia cząstek znaczników w badanym płynie wykonywane przez kamerę mikroskopu.



Rys. 14.4. Przykładowe zdjęcie położenia cząstek fluorescencyjnych znaczników w badanym medium

Dla przykładowych kolejnych położenia czterech cząstek znacznika (patrz rys. 14.4) w tabelach 14.3÷14.6 przedstawiono sposób obliczania funkcji $\Delta r^2(t)$. Czasy, dla których określone są kolejne położenia cząstki znacznika, odpowiadają pojawianiu się kolejnych klatek filmu wykonywanego w pomiarach przemieszczeń cząstek znacznika w badanym płynie.

Tabela 14.3

Wyznaczanie wartości funkcji $\Delta r^2(t)$ dla cząstki I (patrz rys. 14.4)

Przyrost czasu	Współrzędne kolejnych położenia cząstki znacznika [pix]	$\Delta r^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2$	$\Delta r^2(t)$
0 s	$x_A = 54,7; y_A = 165,0$	0	0
$\Delta t_1 = 0,5$ s	$x_B = 52,9; y_B = 165,3$	$(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2 =$ $= (52,9 - 54,7)^2 + (165,3 - 165)^2 = 3,33$	3,33
$\Delta t_2 = 1$ s	$x_C = 45,9; y_C = 151,0$	$(x_C - x_A)^2 + (y_C - y_A)^2 =$ $= (45,9 - 54,7)^2 + (151 - 165)^2 = 273,44$	273,44
$\Delta t_3 = 1,5$ s	$x_D = 42,4; y_D = 133,6$	$(x_D - x_A)^2 + (y_D - y_A)^2 =$ $= (42,4 - 54,7)^2 + (133,6 - 165)^2 = 1137,25$	1137,25
$\Delta t_4 = 2$ s	$x_E = 37,1; y_E = 142,4$	$(x_E - x_A)^2 + (y_E - y_A)^2 =$ $= (37,1 - 54,7)^2 + (142,4 - 165)^2 = 820,52$	820,52

Analogiczne obliczenia dla cząstki drugiej, trzeciej i czwartej przedstawiono w tabelach 14.4÷14.6.

Tabela 14.4

Wyznaczanie wartości funkcji $\Delta r^2(t)$ dla cząstki II (patrz rys. 14.4)

Przyrost czasu	Współrzędne kolejnych położenia cząstki znacznika [pix]	$\Delta r^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2$	$\Delta r^2(t)$
0 s	$x_A = 135; y_A = 222,5$	0	0
$\Delta t_1 = 0,5$ s	$x_B = 151,1; y_B = 202,2$	671,3	671,3
$\Delta t_2 = 1$ s	$x_C = 45,9; y_C = 151,0$	1194,5	1194,5
$\Delta t_3 = 1,5$ s	$x_D = 42,4; y_D = 133,6$	1854,81	1854,81
$\Delta t_4 = 2$ s	$x_E = 37,1; y_E = 142,4$	2961,73	2961,73

Tabela 14.5

Wyznaczanie wartości funkcji $\Delta r^2(t)$ dla cząstki III (patrz rys. 14.4)

Przyrost czasu	Współrzędne kolejnych położenia cząstki znacznika [pix]	$\Delta r^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2$	$\Delta r^2(t)$
0 s	$x_A = 148,5; y_A = 109,0$	0	0
$\Delta t_1 = 0,5$ s	$x_B = 155,1; y_B = 120,6$	178,12	178,12
$\Delta t_2 = 1$ s	$x_C = 149,4; y_C = 129,8$	433,45	433,45
$\Delta t_3 = 1,5$ s	$x_D = 142,2; y_D = 134,6$	695,05	695,05
$\Delta t_4 = 2$ s	$x_E = 130,5; y_E = 120,7$	460,89	460,89

Tabela 14.6

Wyznaczanie wartości funkcji $\Delta r^2(t)$ dla cząstki IV (patrz rys. 14.4)

Przyrost czasu	Współrzędne kolejnych położenia cząstki znacznika [pix]	$\Delta r^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2$	$\Delta r^2(t)$
0 s	$x_A = 204,5; y_A = 159,4$	0	0
$\Delta t_1 = 0,5$ s	$x_B = 207,1; y_B = 165,8$	47,72	47,72
$\Delta t_2 = 1$ s	$x_C = 194,3; y_C = 161,0$	106,6	106,6
$\Delta t_3 = 1,5$ s	$x_D = 186,0; y_D = 171,6$	491,09	491,09
$\Delta t_4 = 2$ s	$x_E = 191,8; y_E = 160,7$	162,98	162,98

W celu określenia uśrednionej wartości funkcji MSD, czyli wielkości $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, należy wykonać analogiczne obliczenia, jakie przykładowo przedstawiono w tabelach 14.3÷14.6 dla zmiennych w czasie położenia kilkudziesięciu cząstek znacznika. Dla tego samego czasu obserwacji położenia wielu cząstek, tzn. dla $\Delta t_1, \Delta t_2, \Delta t_3$ – patrz tabele 14.3÷14.6 – określamy średnią algebraiczną funkcji $\Delta r^2(t)$ obliczoną dla wszystkich analizowanych cząstek znaczników. Zasadę

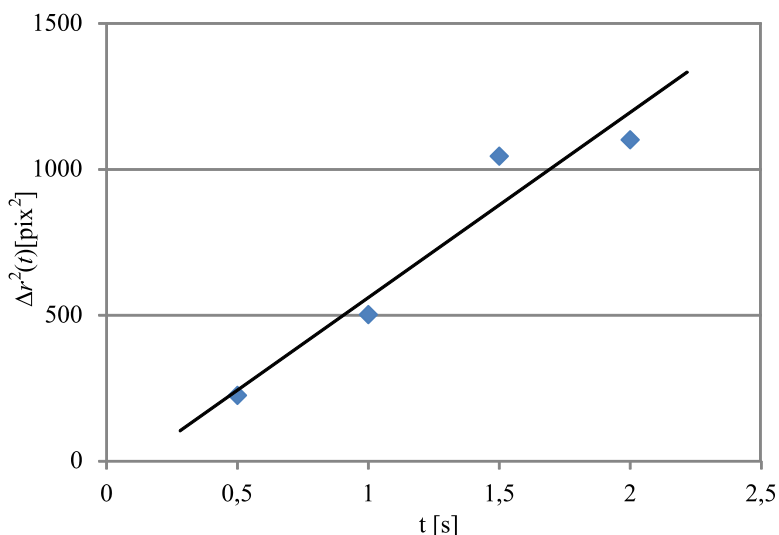
obliczeń przedstawia tabela 14.7. Przedstawiono w niej przykładowe dane dla analizowanych 4 cząstek, aby jedynie zaprezentować zasadę określania uśrednionej (średnia algebraiczna) wartości funkcji MSD dla różnych cząstek w danym momencie obserwacji.

Tabela 14.7

Zasada obliczania uśrednionej wartości funkcji $\langle \Delta r^2(t) \rangle$

Przyrost czasu	Wartość funkcji $\Delta r^2(t)$				Uśredniona wartość MSD $\langle \Delta r^2(t) \rangle$
	Cząstka I	Cząstka II	Cząstka III	Cząstka IV	
0 s	0	0	0	0	0
$\Delta t_1 = 0,5$ s	3,33	671,3	178,12	47,72	225,12
$\Delta t_2 = 1$ s	274,44	1194,5	433,45	106,6	501,99
$\Delta t_3 = 1,5$ s	1137,25	1854,81	695,05	491,09	1044,55
$\Delta t_4 = 2$ s	820,52	2961,73	460,89	162,98	1101,53

Na rysunku 14.5 przedstawiono graficznie zależność $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ w funkcji czasu dla rozpatrywanych przykładowych cząstek – patrz tabela 14.7.

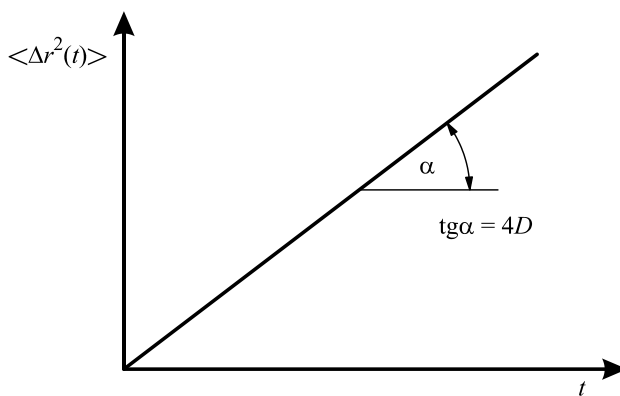


Rys. 14.5. Zależność $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ w funkcji czasu dla przykładowych cząstek

Należy podkreślić, że tabela 14.7 ilustruje jedynie zasadę określania uśrednionej wartości funkcji MSD dla kilku przykładowych cząstek znaczników. W typowych praktycznych pomiarach właściwości reologicznych płynów metodami pasywnej mikroreologii optycznej dokonuje się analizy filmu trwającego zwykle 1÷2 minut prezentującego kolejne położenia wielu cząstek znaczników. Liczba punktów doświadczalnych stosowanych do określenia uśrednionej wartości

funkcji MSD jest zwykle bardzo duża. Wynika ona z prostych obliczeń. Dla typowej kamery stosowanej w pomiarach mikroskopowych obserwacji przemieszczeń cząstek znacznika 1 minuta filmu odpowiada zwykle od 1500 klatkom filmu. Jeżeli dla każdej klatki filmu analizujemy położenia kilkudziesięciu cząstek znacznika (zwykle od 50 do 100 cząstek), to liczba danych doświadczalnych uzyskiwanych do określenia uśrednionej wartości funkcji MSD wynosi: 1500 klatek \times 100 cząstek = 150000. Tak duża liczba danych doświadczalnych wymaga, niestety, bardzo długiego czasu ich opracowywania przy obliczaniu uśrednionej wartości funkcji MSD, co jest niewątpliwą wadą mikroreologii optycznej. Z drugiej strony zapewnia zadowalającą dokładność uzyskania uśrednionej dla wielu cząstek znaczników wartość funkcji MSD.

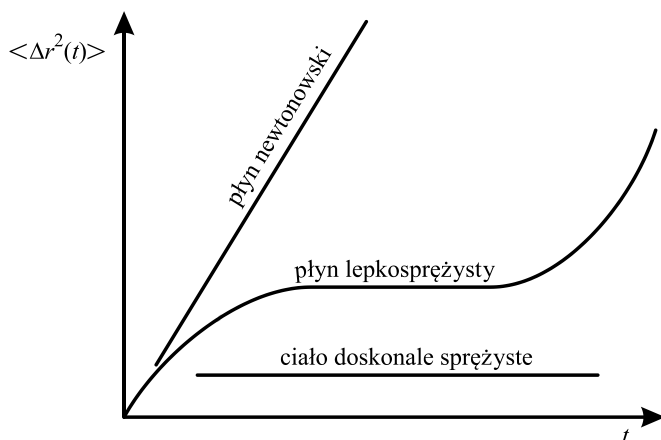
Obliczone uśrednione wartości funkcji korelacyjnej MSD (dla przemieszczeń cząstek znacznika w płynie newtonowskim) są liniową funkcją czasu pomiaru, co wynika z równania (14.18) i uzyskuje potwierdzenie w danych doświadczalnych. Przykładowy wykres eksperymentalnych wartości funkcji $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ w funkcji czasu może być przybliżony linią prostą – rys. 14.6.



Rys. 14.6. Zależność $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ w funkcji czasu t

Biorąc pod uwagę równanie (14.18), można z wartości nachylenia funkcji przedstawionej na rys. 14.6 określić wartość współczynnika samodyfuzji cząstek znacznika D w badanej cieczy. Umożliwia to obliczenie lepkości badanego płynu z równ. (14.15).

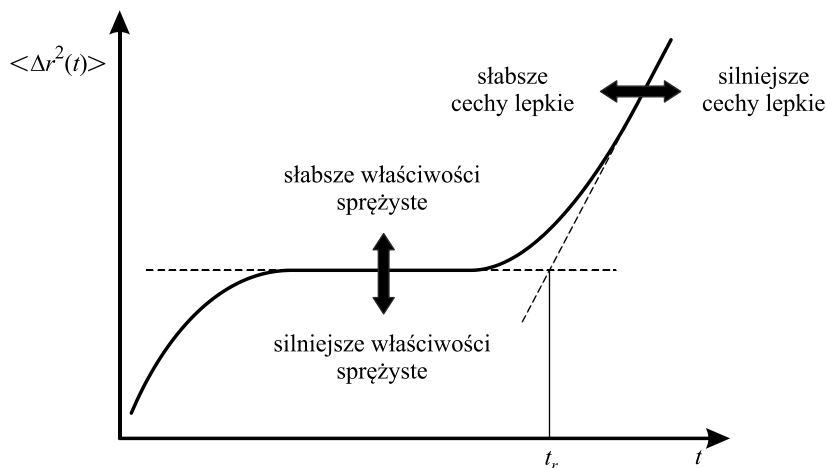
Metody mikroreologii optycznej mogą być również stosowane do określania właściwości reologicznych płynów nienewtonowskich [77]. Stosowane techniki pomiarowe są identyczne jak w przypadku pomiarów lepkości płynów newtonowskich metodami pasywnej mikroreologii optycznej. Polegają one na analizie przemieszczeń fluorescencyjnych znaczników w badanej cieczy nienewtonowskiej i określaniu wartości funkcji korelacyjnej $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ w funkcji czasu. Na rysunku 14.7 przedstawiono kształt funkcji $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ dla płynu nienewtonowskiego, dla płynu newtonowskiego oraz ciała doskonale sprężystego.



Rys. 14.7. Zależność funkcji $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ od czasu t dla różnych rodzajów medium

Jak łatwo stwierdzić, dla płynów nienewtonowskich kształt zależności $\langle \Delta r^2(t) \rangle = f(t)$ nie jest linią prostą jak to było w przypadku cieczy newtonowskich – porównaj rys. 14.6. Dla mediów wykazujących właściwości sprężyste energia termiczna $k_B T$ jest równa energii elastycznej magazynowanej w badanym medium. Dla takich mediów funkcja $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ jest w przybliżeniu stała, czyli $\langle \Delta r^2(t) \rangle = \text{const}$, a więc jest niezależna od czasu, czyli $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^0$.

Dla cieczy newtonowskich (czysto lepkich), jak to przedstawiono we wcześniejszych równaniach, funkcja $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ jest liniową funkcją czasu – porównaj rys. 14.6, czyli słuszna jest zależność $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^1$.



Rys. 14.8. Kształt funkcji korelacyjnej $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ dla płynu lepkosprężystego, t_r – czas relaksacji

Dla cieczy lepkosprężystych nachylenie funkcji $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ przedstawionej na rys. 14.7 przyjmuje pośrednie wartości między dwoma przedstawionymi wcześniej skrajnymi przypadkami nachyleń krzywej $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. Słuszne jest więc stwierdzenie, że dla cieczy lepkosprężystych $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^m$, zaś wykładnik m przyjmuje wartości $0 < m < 1$.

Przeanalizujmy kształt funkcji $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ dla płynów lepkosprężystych, przedstawionej na rys. 14.8.

Funkcja $\langle \Delta r^2(t) \rangle = f(t)$ posiada *plateau*, dla którego energia cieplna $k_B T$ jest równa energii towarzyszącej (skumulowanej) w strukturze badanego medium. Położenie *plateau* świadczy o wielkości właściwości sprężystych mediów. Im wartość *plateau* funkcji korelacyjnej jest mniejsza, tym badane medium jest bardziej sprężyste.

Zagadnienie wyznaczania modułów: zachowawczego G' (charakteryzującego właściwości sprężyste medium) oraz stratności G'' (właściwości lepkie medium) jest bardzo złożonym procesem z punktu widzenia opracowywania danych doświadczalnych dotyczących przemieszczania się cząstek znacznika w płynie sprężystolepkim. Waigh [139] zaproponował następującą ścieżkę określania modułów $G'(\omega)$ i $G''(\omega)$ z określonej doświadczalnie dla cieczy lepkosprężystej funkcji $\langle \Delta r^2(t) \rangle$.

Kolejność obliczeń jest następująca:

$$\begin{aligned} \langle \Delta r^2(t) \rangle &\xrightarrow[\text{Laplace'a}]{\text{transformata}} \langle \Delta r^2(s) \rangle \rightarrow \tilde{G}(s) = \frac{k_B T}{\pi r s \langle \Delta r^2(s) \rangle} \\ &\longrightarrow G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi i \omega \langle \Delta r^2(i\omega) \rangle} \end{aligned}$$

gdzie: $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ – określana doświadczalnie uśredniona wartość funkcji korelacyjnej MSD,

$\langle \Delta r^2(s) \rangle$ – transformata Laplace'a funkcji MSD,

s – częstotliwość Laplace'a,

$\tilde{G}(s)$ – transformata Laplace'a modułu zespolonego $G^*(\omega)$,

$G'(\omega)$ – moduł zachowawczy,

$G''(\omega)$ – moduł stratności. Moduły $G'(\omega)$ i $G''(\omega)$ są częścią rzeczywistą i urojoną modułu zespolonego $G^*(\omega)$.

Równanie

$$G(s) = \frac{k_B T}{\pi r s \langle \Delta r^2(s) \rangle} \quad (14.19)$$

jest uogólnionym równaniem Stokesa-Einsteina. W granicznym przypadku swobodnych ruchów dyfuzyjnych cząstek w cieczy czysto lepkiej mamy

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{6D}{s^2}, \quad (14.20)$$

zaś uogólnione równanie Stokesa-Einsteina (4.19) upraszcza się do postaci

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi r D}, \quad (14.21)$$

czyli do klasycznego równania Stokesa-Einsteina – porównaj równ. (4.15).

Z przedstawionego powyżej podejścia do opracowywania danych doświadczalnych wynika bardzo ważna i nieco zaskakująca konkluzja. Otóż wykonując bardzo proste pomiary przemieszczania się cząstek znacznika w płynie lepkosprężystym technikami optycznej pasywnej mikroreologii, polegające na określeniu funkcji MSD, możemy określić złożone lepkosprężyste właściwości płynu.

W wyniku złożonych przekształceń matematycznych Mason [77] oraz Dasgupta [26] zaproponowali końcową postać równań opisujących moduł zespolony $G^*(\omega)$ oraz moduł zachowawczy $G'(\omega)$ i stratności $G''(\omega)$. Mają one postać:

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi r \left\langle \Delta r^2 \left(\frac{1}{\omega} \right) \right\rangle \Gamma[1 + \alpha(\omega)]}, \quad (14.22)$$

$$G'(\omega) = G^*(\omega) \cos \left[\pi \frac{\alpha(\omega)}{2} \right], \quad (14.23)$$

$$G''(\omega) = G^*(\omega) \sin \left[\pi \frac{\alpha(\omega)}{2} \right], \quad (14.24)$$

$$\alpha(\omega) = \left[\frac{d \ln \Delta r^2(t)}{d \ln t} \right]_{t=\frac{1}{\omega}}. \quad (14.25)$$

gdzie: $\alpha(\omega)$ – pochodna logarymiczna funkcji MSD po czasie,

Γ – funkcja gamma opisana w pracach [41, 77].

Równania (14.22)÷(14.25) noszą nazwę algebraicznie zmodyfikowanych form uogólnionego równania Stokesa-Einsteina.

14.2.2.1. Praktyczne aspekty pomiarów pasywnej mikroreologii optycznej

Do praktycznych aspektów wykazywanych pomiarów mikroreologii optycznej – mogących mieć duży wpływ na dokładność uzyskiwanych wyników pomiarów – należą:

- błędy popełniane przy wykonywanych pomiarach,
- dobór odpowiedniego stężenia znacznika,
- wybór średnicy cząstek znacznika,
- kontrola temperatury mikropróbki badanego płynu,
- zakres możliwych do pomiaru wartości lepkości η oraz modułu G .

W pomiarach mikroreologii optycznej mamy do czynienia z dwoma rodzajami błędów pomiarowych, a mianowicie błędami statycznymi i dynamicznymi [120]. Są one związane z analizą obrazu cząstek znaczników przemieszczających się w analizowanym płynie. Błędy te wynikają z różnicy między rejestrowaną i rzeczywistą pozycją (położeniem) znacznika.

Błędy statyczne są związane z konstrukcją układu optycznego i jego odwzorowania obrazu. Pochodzą od ograniczonej rozdzielczości odczytu położenia cząstek znaczników i zależą od stosunku sygnału do szumu obrazu S/N , rozmiaru piksela oraz stosowanych algorytmów analizy obrazu.

Zapisywane obrazy położenia cząstek znaczników powinny charakteryzować się odpowiednią rozdzielczością, co w bezpośredni sposób przekłada się na dokładność odczytywanych pozycji znaczników.

Rozdzielczość jest definiowana przez stosowaną optykę mikroskopii i matrycę kamery

$$\delta = 0,61\lambda/NA, \quad (14.26)$$

gdzie: δ – zdolność rozdzielcza,

λ – długość fali światła,

NA – apertura numeryczna.

W typowym mikroskopie badawczym rozdzielczość δ jest rzędu kilkuset nm dla układu wyposażonego w obiektyw 100x.

Błędy statyczne mogą być zminimalizowane do poziomu kilkunastu nm przez stosowanie zaawansowanych technik analizy obrazu.

Błędy dynamiczne wynikają ze zbyt długiego czasu ekspozycji, co skutkuje zapisem rozmytego obrazu cząstek „w ruchu”. Błędy dynamiczne mogą być zminimalizowane przez skrócenie czasu ekspozycji.

Błędy dynamiczne zależą od stosunku kroku czasowego t do czasu ekspozycji σ . Dla $t/\sigma \gg 1$ mogą być zaniedbane, tzn. że błędy dynamiczne rosną ze zmniejszeniem wartości stosunku t/σ . Jednakże dla dużej szybkości poklatkowej filmowania obrazu cząstek znaczników stosunek sygnału do szumów może być zredukowany, co powoduje wzrost wielkości błędów statycznych. W praktyce dla płynów o niezbyt dużej lepkości wystarczający czas ekspozycji migawki wynosi około 0,001 s.

Dla pomiarów lepkości płynu newtonowskiego wpływ błędów statycznych i dynamicznych na wartość MSD można opisać równaniem

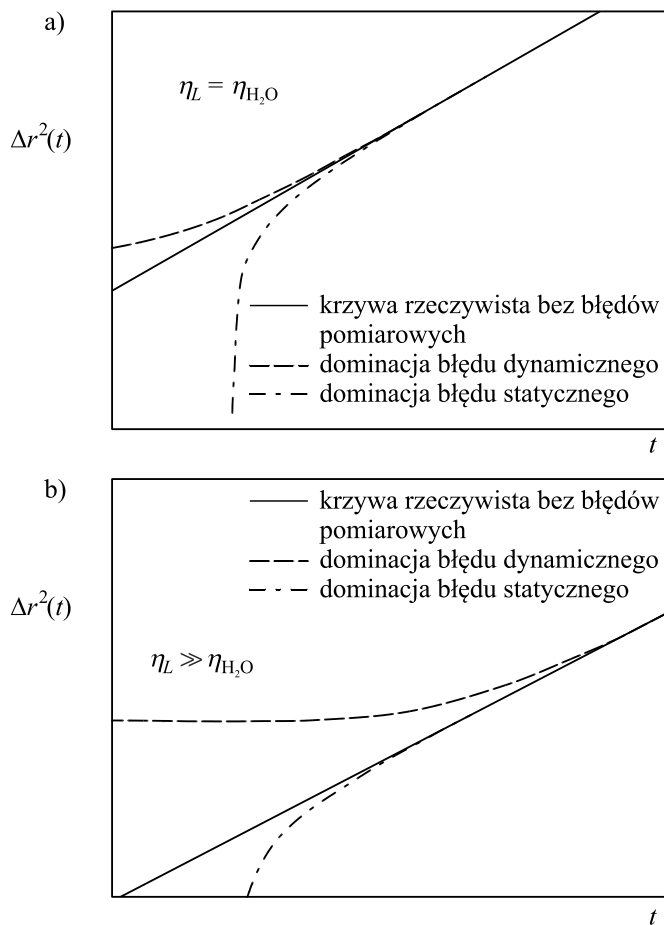
$$\Delta r^2(t) = 2D(t - \sigma/3) + 2\varepsilon^2, \quad (14.27)$$

gdzie ε jest rozdzielczością, wyrażenie $2\varepsilon^2$ reprezentuje udział błędów statycznych, zaś $2D\sigma/3$ udział błędu dynamicznego.

Generalnie można stwierdzić, że błąd pomiaru wzrasta wraz ze zmniejszającym się czasem ekspozycji i ze zwiększeniem lepkości badanego medium, co przedstawiono poglądowo na rys. 14.9.

Duży błąd statyczny może prowadzić do sztucznego zakrzywienia wykresu MSD (w szczególności dla krótkich czasów ekspozycji). Wyrażenie $2\varepsilon^2/2D$

opisuje to zjawisko. Malejąca wartość współczynnika dyfuzji D lub zwiększona lepkość płynu powoduje zwiększenie błędu pomiarowego przy określaniu wartości funkcji MSD. Z drugiej strony, gdy błąd dynamiczny jest duży, wielkość określonej eksperymentalnie funkcji MSD jest sztucznie zaniżana w stosunku do jej rzeczywistej wartości.



Rys. 14.9. Wpływ błędu dynamicznego i statycznego na wartość funkcji $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ dla: a) wody ($\eta_L = \eta_{H_2O}$), b) medium o lepkości znacznie większej od lepkości wody ($\eta_L \gg \eta_{H_2O}$)

Dobór odpowiedniego stężenia znaczników

Stosowane w pomiarach stężenie znaczników decyduje o liczbie znaczników w polu widzenia mikroskopu. Zwiększenie stężenia znaczników wpływa dodatnio na jakość uzyskiwanych danych doświadczalnych, ponieważ wartość funkcji MSD jest określana dla większej liczby znaczników. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że cząstki znacznika spoza głębi ostrości mikroskopu uczestniczą w obrazie

jako tło, pogarszając jakość obrazu. W praktyce dla większości wykonywanych pomiarów pasywnej mikrereologii optycznej stosowane stężenia cząstek znaczników wynoszą od 0,01 do 0,2% objętościowo.

Wybór średnicy cząstek znaczników

W zdecydowanej większości pomiarów mikrereologicznych są stosowane cząstki znaczników o średnicach od 0,1 do 2 μm (najczęściej 0,5, 1 i 2 μm). Ze względów praktycznych trzeba mieć na uwadze, że dla cieczy o mniejszych lepkościach należy stosować cząstki znaczników o mniejszych średnicach, aby zapobiec zmianie stężenia znaczników wynikającego z procesów sedimentacji. Z drugiej strony mniejsze cząstki o średnicach 0,1 μm zawierają zbyt mało fluoroforu, co przy małej czułości kamery mikroskopu może uniemożliwiać skuteczną obserwację ruchów znaczników.

Istotnym aspektem związanym z rozmiarem znaczników i wpływającym bezpośrednio na wyniki pomiarów jest rozkład średnic znaczników. Uniknięcie błędów pomiarowych wynikających z rozkładu średnic znaczników jest możliwe dzięki frakcjonowaniu, co dodatkowo chroni przed wprowadzeniem do badanej próbki środków powierzchniowo czynnych, dodawanych często do koncentratu znaczników w celu przeciwdziałania ich aglomeracji.

Kontrola temperatury mikropróbki badanego płynu

Często pomijamy, a mającym kluczowe znaczenie aspektem pomiarów mikrereologicznych jest kontrola temperatury mikropróbki płynu.

Pomijając techniczne aspekty i rozwiązania termostatowania układu mikroskopowego, należy pamiętać o możliwych lokalnych zmianach temperatury mikropróbki badanego płynu związanych z radiacyjnym podgrzewaniem preparatu. Moc układu oświetlającego poniżej 1 W wydaje się być nieduża. Należy jednak mieć na uwadze, iż jest ona skupiona na powierzchni rzędu 10^{-8} m^2 , co może lokalnie podnieść temperaturę badanego płynu. Efekt jest znacznie większy przy stosowaniu halogenowego światła przechodzącego czy pęset optycznych z uwagi na większą moc źródła światła i jego inną częstotliwość.

Zakres możliwych do pomiaru wartości lepkości płynu η oraz modułu G

Pomiary właściwości reologicznych płynów technikami mikrereologii optycznej mogą być wykonywane w określonym zakresie lepkości i właściwości sprężystych płynu. Wynika to z zasady wykonywania takich pomiarów i możliwości do uzyskania sił napędowych przemieszczeń cząstek znacznika. Zakładając pomijalny wpływ udziału błędu dynamicznego, maksymalne możliwe do zmierzenia wartości lepkości płynu η_{max} i modułu G_{max} można obliczyć z zależności:

$$\eta_{\text{max}} = \frac{k_B T t}{3\pi r \varepsilon^2}, \quad (14.28)$$

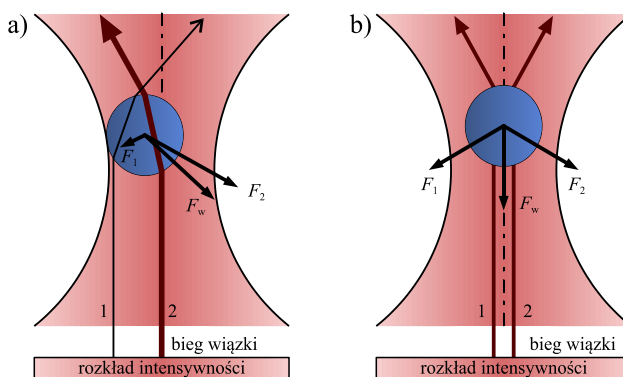
$$G_{\text{max}} = \frac{k_B T t}{3\pi r \varepsilon^3}. \quad (14.29)$$

Przykładowo dla pomiarów wykonywanych w temperaturze 25°C i użyciu cząstek znacznika o średnicy 1 μm , przy rozdzielczości układu optycznego mikroskopu $\varepsilon = 10 \text{ nm}$ i czasie próbkowania $t = 0,1 \text{ s}$ lub 1 s odpowiednie wartości maksymalnych do zmierzenia lepkości płynu wynoszą około 1,74 Pa·s i 17,4 Pa·s, zaś $G_{\text{max}} = 1,74 \text{ Pa}$.

14.2.3. Aktywna mikroreologia optyczna

W odróżnieniu od opisanej w punkcie 14.2.2 pasywnej mikroreologii optycznej, jej aktywna odmiana wykorzystuje siły zewnętrzne do manipulacji znacznikami umieszczonymi w badanym medium.

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych sposobów takiego oddziaływania jest, poza polem magnetycznym i mikroskopią sił atomowych, użycie pęsety optycznej – starannie dobranej, skupionej wiązki laserowej, zdolnej do pochwyceńia, utrzymania i manipulacji pojedynczymi obiektami o rozmiarach rzędu mikrometrów [3].



Rys. 14.10. Siły generowane w dielektrycznym, sferycznym obiekcie uchwyconym w pułapce optycznej

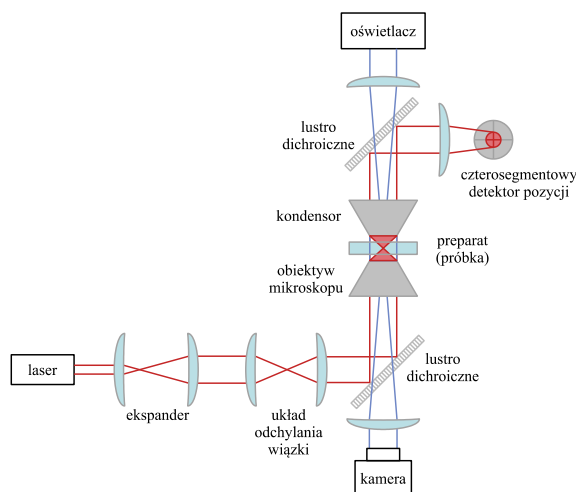
Zasada działania pęsety optycznej polega na odkrytym w latach 70. zjawisku generacji sił o wartości rzędu pikonewtonów (pN) w dielektrycznych obiektach o mikrometrowych rozmiarach umieszczonych w pobliżu ogniska układu optycznego. Pochodzenie generowanej w ten sposób siły dla obiektów większych od długości fali lasera ogniskującego może być wyjaśnione na polu optyki geometrycznej jako efekt reakcji obiektu na sumaryczną zmianę pędu fotonów przy załamaniu się światła na jego powierzchni. Schematycznie zjawisko przedstawione jest na rys. 14.10a. Siła F_w skierowana ku ognisku optycznemu, generowana w odsuniętej od osi zogniskowanej wiązki cząsteczce, jest wypadkową sił F_1 i F_2 , które są reakcją na ugięcie promieni 1 i 2 przy przejściu przez cząsteczkę. Niesymetryczność tych sił wynika z gaussowskiego rozkładu mocy wiązki lasera i skutkuje generacją siły pułapkującej. Analogicznie rys. 14.10b przedstawia schematycznie rozkład sił w cząsteczce znajdującej się w osi wiązki, ale odsuniętej

ponad ognisko. Szczegółowa dyskusja dotycząca pochodzenia i natury generowanej siły jest cały czas żywa w środowisku fizyków [9].

Idea aktywnej mikroeologii optycznej jest analogiczna do tradycyjnych, makroskalowych technik pomiarowych, takich jak wiskozymetry z ruchomym elementem pomiarowym (np. penetrometry). W obydwu przypadkach, zarówno w przypadku wiskozymetrów, jak i aktywnej mikroeologii optycznej, oddziaływanie na element pomiarowy znaną siłą pozwala, na drodze analizy deformacji materiału, jego oporu i dynamiki deformacji, na wnioskowanie o parametrach reologicznych badanego medium.

Główną częścią systemu jest laser, którego parametry definiują parametry pracy pułapki. Aby umożliwić zogniskowanie światła lasera do możliwie małego obszaru i stabilną pracę pułapki, powinien on posiadać, poza odpowiednim kształtem wiązki, odpowiednio wąską charakterystykę widmową (stabilizowany mod podłużny). Wymagania dotyczące długości fali są elastyczne i zależą od zastosowania, jednak z uwagi na konieczność minimalizacji absorpcji energii wewnątrz preparatu znaczna część badaczy stosuje lasery Nd:YAG bądź diody laserowe [126], działające w zakresie 750÷1000 nm, o mocy pomiędzy 20 a 100 mW. Stosowanie podczerwonych źródeł pozwala dodatkowo na łatwą integrację układu detekcji opartego na fluorescencji, z uwagi na nieużywany widzialny zakres pasma fal elektromagnetycznych.

Typowy układ pęsety optycznej przedstawia rys. 14.11.



Rys. 14.11. Schemat pęsety optycznej

Układ optyczny pułapki w postaci teleskopu, zwierciadła dichroicznego i obiektywu ma za zadanie przekształcenie wiązki laserowej do żądanej szerokości, tak aby wypełniała aperturę obiektywu, a następnie jej zogniskowanie do możliwie małego, ograniczonego dyfrakcją punktu wewnątrz badanego preparatu oraz jednocześnie przekształcenie i skierowanie na element światłoczuły powstającego obrazu (rys. 14.11). Standardem jest stosowanie olejoimmersyjnych

obiektywów o wysokiej aperturze numerycznej. Jako elementy umożliwiające sterowanie położeniem obszaru pułapkującego wewnątrz preparatu stosuje się układy odchylające oparte o galwanometry, elementy akustooptyczne bądź modulatory optyczne umożliwiające tworzenie większej liczby równoległych ruchomych pułapek [4, 38], rozszerzając ich możliwości.

Układ detekcji w przedstawionym na rys. 14.11 schemacie, poza typową kamerą, opiera się na czterosegmentowej fotodiodzie (ang. quadrant photodiode – QPD), pozwalającej na rejestrację przemieszczeń uchwyconego obiektu z dużo większą częstotliwością niż technologia wideo.

Zasada działania i metodologia obliczeń

Pomijając skomplikowane fizycznie interpretacje pochodzenia siły pułapkującej, maksymalna siła może być oszacowana na podstawie równania [126]

$$F = \Phi \frac{nP}{C_0}, \quad (14.30)$$

gdzie: n – współczynnik załamania światła,
 P – moc lasera (w pułapce),
 C_0 – prędkość światła,
 Φ – bezwymiarowy czynnik, określający stosunek sił pochodzących od gradientu natężenia pola elektromagnetycznego do sił pochodzących od ugięcia na powierzchni cząstki [3]; dla polistyrenowych sfer o średnicy 3 μm w wodzie $\Phi = 0,25$.

Mając jednak na uwadze fakt, że geometria układu (gradient pola elektromagnetycznego, kąty padania i ugięcia – patrz rys. 14.10) zmienia się wraz z odsuwaniem się od pozycji równowagowej, a także gaussowski rozkład mocy lasera, zależność siły oddziałującej na obiekt jest dużo bardziej skomplikowana [41]. Znając energię potencjalną w centrum pułapki

$$U = \frac{-3V_p n_1}{c} \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} I_0 e^{-\frac{r^2}{R^2}}, \quad (14.31)$$

gdzie: V_p – objętość cząstki,
 n_2 i n_1 – współczynniki załamania,
 c – prędkość rozchodzenia się fali elektromagnetycznej,
 r – odległość od ogniska pułapki,
 R, I_0 – odpowiednio średnica wiązki ($1/e^2$) i jej intensywność
 siłę działającą na cząsteczkę odsuniętą od centrum można wyliczyć jako:

$$F = -\nabla U, \quad (14.32)$$

$$F = \frac{-6V_p n_1}{cR^2} I_0 \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} e^{-\frac{r^2}{R^2}} \hat{r}. \quad (14.33)$$

Z powyżej zależności wynika fakt, że dla małych przemieszczeń od ogniska siła pułkująca może być, analogicznie jak dla prawa Hooke'a, przybliżona za pomocą stałej pułapki κ_t

$$F = \kappa_t r e^{-\frac{r^2}{\lambda^2}} \hat{r}, \quad (14.34)$$

co dzięki liniowemu charakterowi zależności pomiędzy odległością od ogniska a generowaną siłą znacząco upraszcza analizę ilościową zjawiska.

Znając stałą sprężystości (stałą pułapki), można opisać ruch uwieszonego w niej znacznika (np. polimerowej sfery o promieniu rzędu mikrometrów) równaniem Langevina o postaci [38, 41, 133, 139, 142]

$$m \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} + \lambda \frac{d\vec{r}(t)}{dt} + \kappa_t [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)] = \mathbf{f}_R(t), \quad (14.35)$$

gdzie: m – masa cząsteczki,

$\vec{r}(t)$ – trajektoria cząstki,

$\vec{r}(0)$ – jej położenie równowagi (w centrum pułapki),

λ – współczynnik oporu ośrodka opisany równaniem (14.13),

$\mathbf{f}_R(t)$ – opisuje siły pochodzenia termicznego działające na cząsteczkę (ruchy Browna).

W przypadku newtonowskiego medium lepkość jest liniową funkcją współczynnika oporu λ . Wyznaczając stałą pułapki z zasady ekwipartycji energii jako

$$\kappa_t = \frac{\kappa_b T}{\langle x^2 \rangle}, \quad (14.36)$$

gdzie $\langle x^2 \rangle$ jest wariancją odległości znacznika od ogniska pułapki, oraz definiując stałą ξ , wiążącą współczynnik oporu ośrodka ze stałą pułapki i wyznaczając ją na drodze autokorelacji pozycji znacznika [109]

$$\xi = \frac{\lambda}{\kappa_t}, \quad (14.37)$$

$$\langle x(0)x(t) \rangle = \langle x^2 \rangle \exp\left(-\frac{t}{\xi}\right) = \langle x^2 \rangle \exp\left(-\frac{\kappa_t}{\lambda} t\right), \quad (14.38)$$

można wyznaczyć lepkość na podstawie analizy przemieszczeń znacznika [36, 42] z zależności

$$\eta = \frac{\xi \kappa_b T}{6\pi r \langle x^2 \rangle}. \quad (14.39)$$

Alternatywnie lepkość można wyznaczyć analizując wynikające z siły Stokesa odsunięcie cząsteczki od stanu równowagi podczas jej opływu przez

badaną ciecz bądź posługując się analizą widmową w dziedzinie częstotliwości, dopasowując eksperymentalne wyniki gęstości widmowej mocy rozkładem Lorentza [10].

Dla medium nienuetonowskiego ruch znacznika można opisać uogólnionym równaniem Langevina, uwzględniającego lokalne właściwości sprężystolepkie. W takim przypadku parametry reologiczne – moduł sprężystości i stratności – mogą być obliczone za pomocą transformaty Fouriera uogólnionego równania Langevina jako [2, 126]

$$G^*(\omega) = s\tilde{\eta}(s)|_{s=i\omega} = \frac{s}{6\pi r} \left[\frac{2nk_B T}{s^2 \langle \hat{r}^2(s) \rangle} - ms - \frac{\kappa_t}{s} \right], \quad (14.40)$$

$$G^*(\omega) = G' + iG'', \quad (14.41)$$

gdzie: k_B – stała Boltzmana,
 T – temperatura,

$\langle \hat{r}^2(\omega) \rangle$ – transformata Fouriera przesunięcia średniokwadratowego,

n – liczba wymiarów, w których jest prowadzona obserwacja,
 r – promień cząsteczki.

Wymagana znajomość stałej pułapki jest kluczowa dla pomiaru parametrów reologicznych. Może ona być wyznaczona na trzy sposoby [126], oparte na:

- oporze ośrodka, gdzie wymuszając przepływ wokół „złapanej” cząsteczki, bądź poruszając stolikiem mikroskopowym, stałą pułapki można wyznaczyć jako współczynnik proporcjonalności pomiędzy jej wychyleniem od ogniska a siłą oporu ośrodka;
- zasadzie ekwipartycji energii, według której każdemu stopniowi swobody ruchu spułapowanej cząstki odpowiada $k_B T$ całkowitej energii, co pozwala odnieść obserwowane przemieszczenia (pochodzenia termicznego i pochodzące od pułapki) do całkowitej energii termicznej: $k_B T = \kappa_t \langle x^2 \rangle$;
- analizie widmowej gęstości mocy (widma sygnału), która dzięki aproksymacji rozkładem Lorentza pozwala na określenie stałej pułapki jako $\kappa_t = f_0 2\pi\lambda$, gdzie f_0 to częstotliwość graniczna widmowej gęstości mocy, a λ to współczynnik oporu ośrodka ($6\pi\eta r$ dla newtonowskiego medium).

Podsumowując należy stwierdzić, że pęseta optyczna jest względnie nowym narzędziem badawczym – od pierwszej demonstracji przez zespół Artura Ashkina nie minęło jeszcze 30 lat [3]. Pomimo tak krótkiego czasu pęsety optyczne znalazły stałe miejsce w wielu dziedzinach nauki, szczególnie w biofizyce i fizyce „miękkiej materii” (ang. soft matter), gdzie umożliwiły badania mechaniki pojedynczych łańcuchów biopolimerów (m.in. DNA), badania interakcji makromolekuł, formowania się klastrów makrocząstek i cząstek fazy rozproszonej układów dwufazowych, czy pomiary parametrów mechanicznych pojedynczych

komórek biologicznych, a także płynów biologicznych i cytoplazmy wewnątrz komórek [67, 79].

Tematyka tych badań, z uwagi na widoczny wspólny mianownik z kierunkami rozwoju reologii w ostatnich dwóch dekadach skutkuje zwiększonym zainteresowaniem reologów technikami mikromanipulacji, w szczególności pęsetami optycznymi. Techniki te stają się coraz szerzej dostępne, z uwagi na szybki postęp w dziedzinie technologii optycznych i półprzewodnikowej, która wraz z silną konkurencją wśród producentów skutkuje stale obniżającymi się cenami podstawowych elementów pęset optycznych. Stanowi to o pozytywnych prognozach rozwoju opartej na pęsetach optycznych mikroreologii, zarówno w Polsce, jak i na świecie.

Podsumowując rozważania przedstawione w rozdziale 14 dotyczące mikroreologii można stwierdzić, że w porównaniu do klasycznej reologii ma ona wiele zalet, ale również sporo wad. Do najważniejszych zalet mikroreologii należą:

1. Pomiary mogą być wykonywane dla bardzo małych objętości próbek medium rzędu μl (minimalna objętość próbki jest rzędu $10 \mu\text{l}$) i małych rozmiarów cząstek znaczników rzędu μm . Dla porównania w klasycznej reologii minimalna objętość próbek medium waha się od kilkunastu mililitrów w przypadku reometrów rotacyjnych stożek-płytką do rzędu jednego litra lub większych w przypadku reometrów kapilarnych.
2. Minimalizacja objętości próbki wiąże się z minimalizacją kosztów pomiarów.
3. Siły stosowane w pomiarach mikroreologicznych są rzędu pikonewtonów.
4. Pomiary są wykonywane w zakresie liniowej lepkości.
5. Pomiary mogą być wykonywane *in situ* dla nietypowych geometrii, np. cienkich warstewek filmu cieczy, aż do tak specyficznych miejsc jak wnętrza komórek istot żywych.
6. Metody mikroreologii pasywnej (wykorzystujące termiczne ruchy cząstek) są sugerowane do wykonywania badań właściwości cieczy lepkich, natomiast metody mikroreologii aktywnej (ruch znaczników w cieczy wywołany za pomocą zewnętrznego pola sił) do badania właściwości cieczy wykazujących cechy sprężyste.
7. Możliwość pomiaru lokalnych właściwości mediów, w przeciwieństwie do klasycznej reologii prezentującej uśrednione właściwości płynu dla całej objętości próbki.
8. Możliwość pomiarów właściwości reologicznych dla bardzo wysokich częstotliwości oscylacji rzędu setek tysięcy Hz. W klasycznych pomiarach reologicznych częstotliwość pomiarów oscylacyjnych nie przekracza dziesiątek Hz.
9. Próbkę płynu mogą mieć bardzo małą lepkość (rzędu $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) i bardzo małą sprężystość, co w przypadku klasycznej reometrii stanowi poważny problem związany z dokładnością takich pomiarów.
10. Cena urządzeń pomiarowych. Aktualne ceny średniej klasy klasycznych reometrów wahają się od około 100 do 200 tys. zł, podczas gdy najprostsze techniki mikroreologiczne stosujące klasyczne mikroskopy i kamery video

można zrealizować za około 1/3 ceny typowego reometru. Oczywiście ceny urządzeń bardziej skomplikowanych stosowanych w mikroreologii są znacznie wyższe.

Natomiast do niewątpliwych wad mikroreologii należą:

1. Zdecydowana większość pomiarów mikroreologicznych może być wykonywana wyłącznie dla próbek cieczy przezroczystych dla promieni świetlnych.
2. Opracowanie wyników wymaga żmudnych obliczeń numerycznych i opracowania wielu procedur niedostępnych w klasycznych laboratoriach reologicznych.
3. Poważnym wyzwaniem jest stosowanie technik mikroreologicznych dla mediów o dużej lepkości.
4. Pomiary wymagają użycia specjalistycznej aparatury całkowicie odmiennej od typowych reometrów stosowanych w klasycznych pomiarach reometrycznych.

15. ELEKTRO- I MAGNETOREOLOGIA

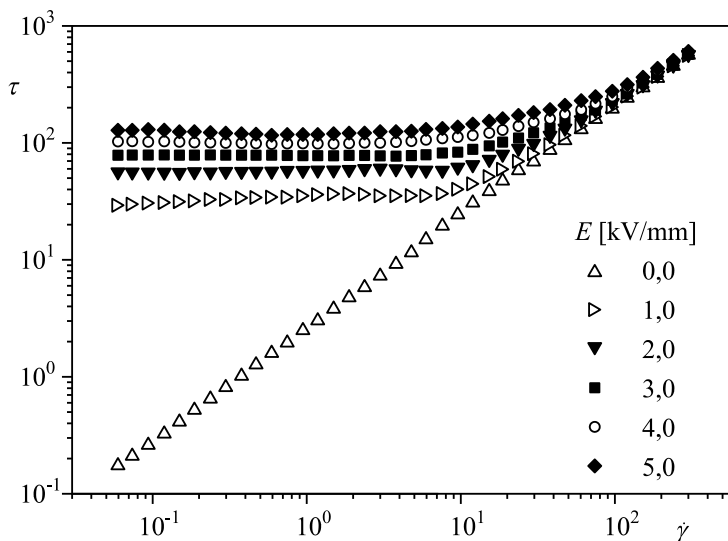
W niektórych płynach pod wpływem pola elektrycznego lub magnetycznego następują znaczne zmiany właściwości reologicznych. Nazywane są one odpowiednio płynami elektroteologicznymi lub magnetoreologicznymi. Spotyka się także wspólną dla obu grup nazwę – płyny inteligentne. Nazwa ta pochodzi stąd, że takie ciecze reagują na natężenie pola elektrycznego lub magnetycznego, dzięki czemu można sterować ich zachowaniem podczas przepływu. Efekt ten jest wykorzystywany w praktyce w różnych urządzeniach, np. w sprzęgłach, hamulcach czy tłumikach drgań [61, 71].

Ciecze elektroteologiczne są układami jedno- lub dwufazowymi, magnetoreologiczne wyłącznie dwufazowymi. Elektroteologiczne ciecze dwufazowe to zawiesiny drobnych cząstek o rozmiarach 0,1 do 100 μm z materiału podatnego na polaryzację pod wpływem pola elektrycznego. Należą do nich naturalne substancje organiczne (np. skrobia), syntetyczne organiczne (np. polimery) i nieorganiczne, np. tlenki metali, krzemionka. Mogą one zawierać również wodę lub inne ciecze polarne w celu wzmocnienia efektu elektroteologicznego. Fazę ciągłą (ciekłą) stanowią zwykle oleje i inne węglowodory, a także olej silikonowy. Również niektóre emulsje wykazują efekt elektroteologiczny. Cieczami elektroteologicznymi jednofazowymi są homogeniczne roztwory ciekłokrystaliczne. Ciecze magnetoreologiczne to zawiesiny cząstek metali, głównie ferromagnetycznych lub tlenków żelaza.

Pod nieobecność pola elektrycznego zawiesina elektroteologiczna zachowuje się podczas przepływu w sposób opisany w rozdz. 3 dla zawiesin cząstek rozproszonych w cieczy. Jeśli objętościowa zawartość ciała stałego w zawiesinie jest nie większa niż około 10%, cząstki słabo ze sobą oddziałują i są to z reguły ciecze newtonowskie. Obecność pola powoduje powstanie mniej lub bardziej sztywnej struktury między cząstkami. Aby spowodować przepływ takiej zawiesiny, potrzebna jest praca na rozluźnienie struktury. Obecność takiej struktury powoduje więc dodatkową siłę oporu, co oznacza, że lepkość cieczy jest większa niż bez obecności pola elektrycznego.

Powstanie takich struktur prowadzi nie tylko do wzrostu lepkości, ale nadaje cieczy elektroteologicznej właściwości reologiczne, których mogła nie mieć bez obecności pola (por. rozdz. 3). Na przykład newtonowskie zawiesiny o niewielkim stężeniu stają się cieczami nienewtonowskimi rozrzedzanymi ścinaniem lub plastycznolepkimi. Przepływ powoduje rozpad struktury, co prowadzi do obniżenia oporów tarcia, a równocześnie siły elektrostatyczne wywołane przez oddziaływanie pola dążą do odbudowy struktury. Ustala się równowaga między destrukcją wywołaną przez ścinanie a odbudową pod wpływem sił elektrycznych. Im większa szybkość ścinania, tym równowaga jest bardziej przesunięta w kierunku zniszczo-

nej struktury, a zatem mniejszej lepkości. Jest to równoznaczne z nadaniem cieczy właściwości rozrzedzania ścinaniem. Przykład wpływu natężenia pola elektrycznego na krzywą płynięcia zawiesiny pokazuje rys. 15.1.



Rys. 15.1. Przykład wpływu natężenia pola elektrycznego na kształt krzywych płynięcia zawiesiny

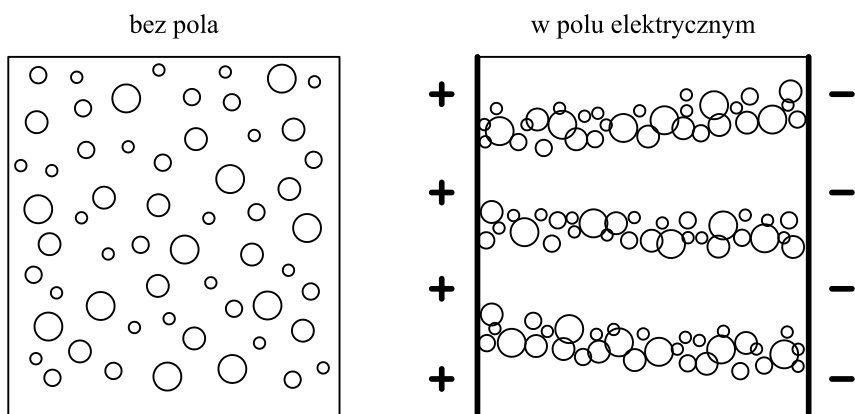
Jak widać, wpływ pola elektrycznego zaznacza się bardziej przy niskich szybkościach ścinania. Przy dużych szybkościach ścinania siły hydrodynamiczne dominują nad elektrycznymi i zawiesina w takich warunkach staje się newtonowska, gdyż struktura jest w takich warunkach całkowicie zniszczona. Takie zawiesiny często wykazują widoczną na rys. 15.1 granicę płynięcia, jeśli ta indukowana przez zjawiska elektryczne struktura jest na tyle sztywna, że nie ulega zniszczeniu przez niewielkie siły. Pod wpływem dostatecznie małych naprężeń zawiesina zachowuje się wtedy jak ciało stałe. Dopiero przyłożenie odpowiednio dużej siły powoduje jej przepływ. Dzięki temu płyn elektoreologiczny pod wpływem pola elektrycznego przekształca się z płynu newtonowskiego w plastycznolepki. Obecność struktury o charakterze ciała stałego powoduje, że takie zawiesiny często mają również cechy sprężystolepkie.

W przypadku homogenicznych cieczy elektoreologicznych, zawierających ciekłe kryształy, pod wpływem pola elektrycznego również następuje wzrost lepkości, ale, w przeciwieństwie do zawiesin, nie powstaje sztywna struktura prowadząca do wytworzenia granicy płynięcia. W takich cieczach nie ma bowiem sztywnych ziaren, mogących wytworzyć sztywną strukturę.

Zjawiska zachodzące w takich cieczach pod wpływem zewnętrznego pola są różnej natury, bardzo złożone i nie do końca zbadane. Ponadto ich szczegółowe omówienie wymaga zaangażowania fachowej wiedzy z zakresu teorii pola elektromagnetycznego, co wykracza poza zakres tej książki. Dlatego ograniczymy się

tylko do pobieżnego nakreślenia mechanizmów, prowadzących do wyżej opisanych zjawisk.

Jednym z mechanizmów prowadzących do powstania struktury jest polaryzacja cząstek zawiesiny, wywołana przez ruchome ładunki elektryczne, zwykle obecne w cząstkach lub na ich powierzchni. Pod wpływem pola elektrycznego następuje rozejście się ładunków w cząstce, cząstka staje się dipolem. Występujące między spolaryzowanymi cząstkami siły przyciągania przeciwnie naładowanych miejsc powodują, że cząstki tworzą struktury liniowe, o mniej lub bardziej regularnych kształtach, które układają się wzdłuż linii sił pola, czyli w poprzek szczeliny między elektrodami, zaznaczonymi na rys. 15.2 pogrubioną pionową linią.



Rys. 15.2. Ułożenie cząstek zawiesiny bez pola i w obecności pola elektrycznego skierowanego w poprzek szczeliny między elektrodami

Powstanie takiej włóknistej struktury prowadzi do znacznego wzrostu lepkości. Przy odpowiednio dużym natężeniu pola elektrycznego może nastąpić tak silna polaryzacja, że przedstawione na rys. 15.2 włókna dotykają elektrod. Wtedy taka struktura może być dostatecznie sztywna, by zawiesina nabrała cech ciała stałego, czyli wykazuje ona granicę płynięcia. Takie przejście ze stanu ciekłego do stałego jest szybsze i trwalsze, jeśli przemieszczenie cząstek wymagane do stworzenia struktury jest mniejsze, czyli przy większym ich stężeniu. Przy bardzo powolnym przepływie taka struktura ulega ciągłemu zrywaniu pod wpływem sił hydrodynamicznych i po niewielkiej zmianie wzajemnego położenia cząstek następuje natychmiastowa odbudowa pod wpływem sił elektrycznych. Powoduje to, że przepływ następuje przy naprężeniu praktycznie niezależnym od szybkości ścinania – jest to reakcja typowa dla ciała plastycznolepkiego. Przy dostatecznie wysokich szybkościach ścinania siły hydrodynamiczne znacznie przewyższają siły elektryczne i naprężenie styczne jest wtedy proporcjonalne do szybkości ścinania, czyli zawiesina nabiera właściwości newtonowskich, mimo działającego na nią pola elektrycznego.

Tak wytworzona granica płynięcia ma zwykle wartość proporcjonalną do sił elektrostatycznych, proporcjonalnych do natężenia pola E i do momentu dipolowego cząstek. Przy omawianym mechanizmie polaryzacyjnym moment dipolowy indukowany w cząstce ciała stałego jest również proporcjonalny do natężenia pola E , czyli granica płynięcia jest wtedy proporcjonalna do E^2 . Ta zależność przestaje obowiązywać przy dużym natężeniu pola i dużej zawartości ziaren w zawieszynie. Siły sprężystej reakcji struktury nie są wtedy proporcjonalne do natężenia pola w drugiej potęgze, lecz w potęgze niższej niż dwa. Najczęstszą przyczyną tego zjawiska jest nieliniowość przewodnictwa elektrycznego cieczy: jeśli przewodnictwo elektryczne cząstek jest wyższe niż cieczy, natężenie pola elektrycznego w cieczy między cząstkami jest większe niż średnie natężenie w całej zawieszynie. Przy dostatecznie silnym polu przewodnictwo cieczy rośnie z natężeniem pola E wskutek wywołanej przez to pole dysocjacji substancji rozpuszczonych w cieczy. Ten wzrost przewodnictwa cieczy przy niezmiennym przewodnictwie ziaren powoduje, że natężenie pola w cieczy rośnie wolniej niż proporcjonalnie ze wzrostem natężenia średniego E , co oznacza, że granica płynięcia jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego w potęgze niższej niż 2. W pewnych przypadkach stwierdzono nawet, że granica płynięcia jest w przybliżeniu proporcjonalna do natężenia pola. Stwierdzono również, że granica płynięcia wytworzona pod wpływem pola elektrycznego jest w przybliżeniu proporcjonalna do kwadratu zawartości ziaren w zawieszynie [33].

W niektórych zawieszinach może dochodzić do podobnego efektu, jednak bez tworzenia struktury na tyle sztywnej, by powstawała granica płynięcia [88]. W takich zawieszinach ze spadkiem wartości szybkości ścinania do zera lepkość dąży do wartości stałej, jak w uogólnionych płynach newtonowskich.

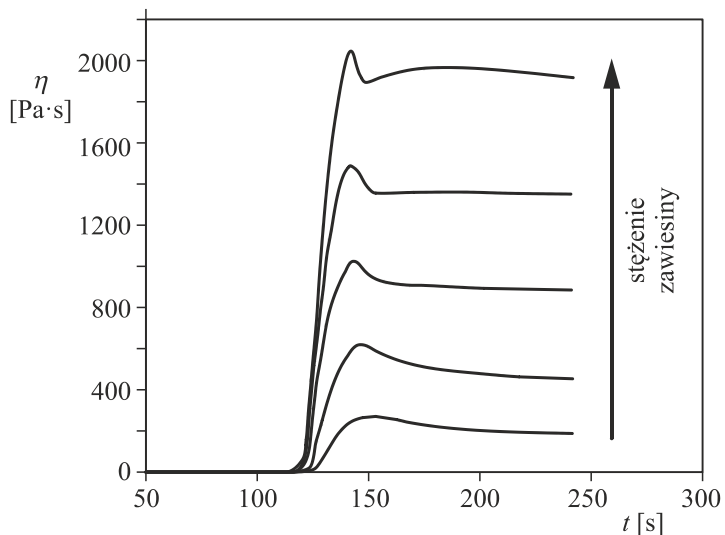
Podobny efekt obserwuje się w ciekłych kryształach, zawierających liniowe cząsteczki o anizotropowych właściwościach dielektrycznych. Pod wpływem pola skierowanego prostopadle do kierunku przepływu cząsteczki orientują się prostopadle do kierunku przepływu, choć nie tworzą sztywnych agregatów. Omówiony wcześniej mechanizm rozrzedzania ścinaniem cieczy zawierających liniowe cząstki tłumaczy, dlaczego takie płyny o cząsteczkach zorientowanych w poprzek kierunku przepływu mają podwyższoną lepkość i wykazują zjawisko rozrzedzania ścinaniem. Orientacja cząstek w kierunku pola elektrycznego powoduje również anizotropię lepkości. Charakterystyczne dla ciekłych kryształów jest to, że nie wykazują granicy płynięcia. Jest to związane z brakiem sztywnych struktur, obejmujących całą objętość zawiesziny.

Badania optyczne bardzo rozcieńczonych zawieszin magnetytu w oleju prowadzone w reometrze rotacyjnym wskazały następujący mechanizm wzrostu lepkości podczas pomiaru. Po włączeniu pola elektrycznego obdarzone ładunkiem cząstki przesuwają się między elektrodami. Po dotknięciu przeciwnie naładowanej elektrody ładunek zmienia się na przeciwny i cząstki zawracają. Taki oscylacyjny ruch powoduje nierównomierność stężenia i przez to przewodnictwa w całej objętości zawiesziny, co prowadzi do tzw. niestabilności elektrohydrodynamicznej. Nałożenie tego ruchu na przepływ spowodowany rotacją ruchomego elementu układu

pomiarowego reometru prowadzi dalej do utworzenia cel cyrkulacyjnych o kształcie podobnym do wirów Taylora (p. 5.5.1.4). Ten dodatkowy ruch cieczy stwarza dodatkowy opór, czyli pozornie zwiększa jej lepkość [88]. Opisany wyżej mechanizm ma większe znaczenie przy małych szybkościach ścinania. Występuje on tylko pod działaniem stałego pola elektrycznego.

Inny mechanizm polega na odkształcaniu i nakładaniu podwójnej warstwy elektrycznej otaczającej cząstki koloidalne, co prowadzi do zwiększonej dyssypacji energii. Efekt elektroteologiczny może też być wywołany obecnością mostków wodnych między cząstkami.

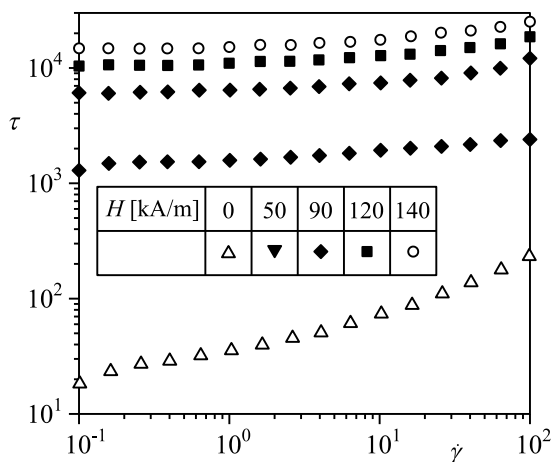
Niezależnie od mechanizmu, efekt przyłożenia pola elektrycznego zależy od jego natężenia i zmienności w czasie, rozmiaru cząstek i ich zawartości w zawieszynie, szybkości ścinania i przenikalności elektrycznej oleju i ciała stałego oraz ich przewodnictwa. Temperatura ma na efekt elektroteologiczny wpływ, który nie zawsze jest łatwy do przewidzenia. Na skutek wpływu temperatury na właściwości dielektryczne substancji może następować wzrost lepkości ze wzrostem temperatury, jeżeli np. ze wzrostem temperatury wzrasta polarność cząstek. Ze wzrostem rozmiarów cząstek efekt elektroteologiczny staje się silniejszy.



Rys. 15.3. Opóźnienie w czasie reakcji płynu elektroteologicznego na przyłożone pole elektryczne

Pomiary reometryczne wykonuje się z reguły w układzie płytka-płytki lub współosiowych cylindrów ze względu na wymóg równomiernego natężenia pola w całej szczelinie (nie spełnia go szczelina między stożkiem a płytką). Podczas pomiarów należy brać pod uwagę, że nie zawsze zmiany struktury pod wpływem pola następują szybko, podobnie, jak nie zawsze zmiany struktury zwykłych płynów nienewtonowskich następują natychmiast po zmianie szybkości ścinania – por. p. 3.4, tiksotropia. Reakcja lepkości na skok natężenia pola może być rzędu kilku milisekund, ale i kilkunastu minut. Przykład takiego opóźnienia w zawiesi-

nie magnetytu w oleju silikonowym, w której 120 s po rozpoczęciu pomiaru lepkości włączono pole elektryczne, przedstawia rys. 15.3 [88]. Jak wynika z tego rysunku, już po kilku sekundach następuje znaczny wzrost lepkości płynu elektoreologicznego. Czas dostosowania struktury zawiesiny do natężenia pola jest z reguły dłuższy w zawieszinach rozcieńczonych i przy słabszym polu.



Rys. 15.4. Przykład krzywych płynięcia płynu magnetoreologicznego w polu magnetycznym

Podobny jest mechanizm efektu magnetoreologicznego. Zewnętrzne pole magnetyczne powoduje układanie się cząstek tak, by indukowane w nich pole magnetyczne ułożyło się wzdłuż pola zewnętrznego. Efekt taki wykazują zawiesziny cząstek, które mogą być namagnesowane, a więc mające właściwości ferromagnetyczne. Ponieważ kierunek tego indukowanego pola w cząstce nie jest dowolny, lecz zależy od struktury tzw. domen magnetycznych, więc każda cząstka orientuje się w charakterystycznym dla niej kierunku, przeciwstawiając się siłom hydrodynamicznym, które dążą podczas przepływu do zmiany tego położenia. Nadaje to cieczy właściwości rozrzedzenia ścinaniem, analogicznie jak w przypadku efektu elektoreologicznego. Oczywiście tak wytworzone dipole magnetyczne przyciągają się i mogą tworzyć sztywne struktury, podobne do przedstawionych na rys. 15.2, co prowadzi do powstania granicy płynięcia. Ciecz nabiera wtedy właściwości plastycznolepkich. Przykład krzywych płynięcia zawiesiny pozostającej pod wpływem pola magnetycznego o różnym natężeniu przedstawia rys. 15.4.

Efekty elektoreologiczny i magnetoreologiczny są interesujące z punktu widzenia praktycznych rozwiązań różnych mechanizmów – sprzęgła, hamulce, zawory hydrauliczne, tłumiki drgań, symulatory pracy mięśni, elementy sterowania robotami, jednym słowem urządzenia, których pracą można sterować przez zmianę właściwości cieczy za pomocą sygnału elektrycznego. Ich zaletą w tego typu zastosowaniach jest zwykle bardzo krótki czas reakcji na bodziec elektryczny i pełna odwracalność właściwości reologicznych po wyłączeniu pola.

LITERATURA CYTOWANA

- [1] Abdel-Khalik S.I., Massager O., Bird R.B., *Polym. Eng. Sci.* 14, 859 (1974).
- [2] Appleyard D.C., Vandermeulen K.Y., Lee H., Lang M.J., *Am. J. Phys.* 75, 5 (2007).
- [3] Ashkin A., *Biophysical Journal*, 61(2), 569 (1992).
- [4] Bacia M., Drobczyński S., Masajada J., Kopaczyńska M., *Acta Bio-Optica et Informatica Medica. Inżynieria Biomedyczna* 19(3), 114 (2013).
- [5] Bagley E.B., *J. Appl. Phys.* 28, 624 (1957).
- [6] Bandrowski J., Merta H., Ziolo J., *Sedymentacja zawiesin. Zasady i projektowanie.* Politechnika Śląska, Gliwice 1995.
- [7] Barnes H.A., *Colloids and Surfaces A* 91, 89 (1994).
- [8] Barnes H.A., *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 81, 133 (1989).
- [9] Bechhoefer J., Wilson S., *Am. J. Phys.* 70, 393 (2002).
- [10] Berg-Sørensen K., Flyubjerg H., *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 594 (2004).
- [11] Bhattacharya S.N., Pal R., Rhodes E., *Can. J. Chem. Eng.* 64, 3 (1986).
- [12] Bird R.B., *SPE Journal* 11, 35 (1955).
- [13] Broughton J., Squires L., *J. Phys. Chem.* 42, 253 (1938).
- [14] Campanella O.H., Peleg M., *J. Food Sci.* 52, 180 (1987).
- [15] Campanella O.H., Dorward N.M., Singh H., *J. Food Eng.* 25, 427 (1995).
- [16] Cheng D., Evans T., *J. Appl. Phys.* 16, 1599 (1965).
- [17] Cheng D., *Rheol. Acta* 12, 228, (1973).
- [18] Choi S.J., Schowalter W.R., *Phys. Fluids* 18, 420 (1975).
- [19] Chong J.S., Christiansen E.B., Baer A.D., *J. Appl. Poly Sci* 15, 15 (1971).
- [20] Choplin L., Torandell S., Servoin J., *Can. J. Chem. Eng.* 76, 506 (1998).
- [21] Cicuta P., Donald A.M., *Soft Matter* 3, 1449 (2007).
- [22] Cogswell H., *A. Polym. Eng. Sci.* 12, 64 (1972).
- [23] Couette M., *Bull. Sci. Phys.* 4, 40 (1888).
- [24] Cross M., *J Colloid Sci* 20, 417 (1965).
- [25] Cygańska J., Witwicka J., *Emulgatory i emulsje w przemyśle spożywczym*, Warszawa 1967, WPLiS.
- [26] Dasgupta B.R., *Phys. Rev. E* 2002: 65: 051505.
- [27] Dobrzański L., Sierżputowski A., Oleniak J., Nowosielski W., *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 6, 2, 195-210 (1985).
- [28] Dougherty T.J., Krieger M.I., *Trans. Soc. Rheol.* 3, 137 (1959).
- [29] Duelllette J., *Industrial Physicist*, 9 (4), 14 (2003).
- [30] Duvdevani J., Klein I., *SPE Journal* 23, 41 (1967).
- [31] Eilers H., *Kolloid-Z.* 97, 313 (1941).
- [32] Einstein A., *Ann Physik* 17, 549 (1905).
- [33] Espin M.J., Delgado A.V., Rejon L., *Non-Newtonian Fluid Mech.* 125, 1-10 (2005).
- [34] Ferguson J., Kembłowski Z., *Reologia stosowana płynów*, Markus, Łódź 1995.
- [35] Fertman V.E., *Magnetic fluids guidebook: Properties and applications.* Hemisphere Publishing Corporation, 1990.
- [36] Franco J.M., Guerrero A., Gallegos C., *Rheol. Acta* 3, 513 (1995).
- [37] Freundlich H., *Thixotropy*, Herman, Paris 1935.

- [38] Furst E.M., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10 (1-2), 79 (2005).
- [39] Gad-elHak M., *The MEMS Handbook*, CRC Press, New York 2005.
- [40] Gallegos C., Sanchez M.C., Guerrero A., Franco J.M., *Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials ASME* 217, 177 (1996).
- [41] Gardel M.L., Valentine M.T., Weitz D.A., *Microrheology*, in *Microscale Diagnostic Techniques*, Ed. K. Brene Springer-Verlag, Berlin 2005.
- [42] Ghosh A.K., Bhattacharya S.N., *Rheol. Acta* 23, 195 (1984).
- [43] Gilewicz J., *Emulsje*, PWN, Warszawa 1957.
- [44] Gisler T., Weitz D.A., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 3, 586 (1998).
- [45] Gravesen P., Branebjerg J., Jansen O.S., *Micromech. Microeng.*, 3, 168 (1993).
- [46] Hapanowicz J., *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 22, 3C, 507 (2001).
- [47] Hapanowicz J., *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 22, 613-631 (2001).
- [48] Hapanowicz J., Troniewski L., Dyga R., *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 22, 579 (2001).
- [49] Kamal M., Nyun H., *Polym. Eng. Sci.* 20, 109 (1980).
- [50] Kandlikar S.G., *Heat transfer and fluid flow in minichannels and microchannels*, Elsevier, New York 2005.
- [51] Kaye J., Elgar E.C., *Trans. ASME* 80 753 (1958).
- [52] Kembłowski Z., *Reometria płynów nienewtonowskich*, WNT, Warszawa 1973.
- [53] Kembłowski Z., Dziubiński M., *Rheol. Acta* 17, 176 (1978).
- [54] Kembłowski Z., Fidos H., Kiljański T., Dziubiński M., Owczarz P., Budzyński P., Sęk J., Strzelecki W., *Przem. Chem.* 82/8-9, 1203 (2003).
- [55] Kembłowski Z., Kiljański T., *Ćwiczenia laboratoryjne z reometrii technicznej*, Wyd. Politechniki Łódzkiej, Łódź 1993.
- [56] Kembłowski Z., Kristiansen B., *Adv. Biochem. Eng.* 28, 1474 (1986).
- [57] Kembłowski Z., Petera J., *Rheol. Acta* 18, 702 (1979).
- [58] Kembłowski Z., Petera J., *Rheol. Acta* 19, 529 (1980).
- [59] Kembłowski Z., Sęk J., Budzyński P., *Rheol. Acta* 26, 177 (1988).
- [60] Kembłowski Z., Sęk J., Krynke K., *Przemysł Chemiczny*, 82/8-9, 1206-1208 (2003).
- [61] Kęsy Z., *Modelowanie i badanie elektoreologicznych i magnetoreologicznych cieczy roboczych*, Wyd. Politechniki Radomskiej, Radom 2009.
- [62] Khan S.A., Armstrong R.C., *J. Non-Newt Fluid Mech* 22, 1-22 (1986).
- [63] Kiljański T., *Rheol. Acta* 28, 61 (1989).
- [64] Kiljański T., Dziubiński M., Sęk J., *Wykorzystanie pomiarów właściwości reologicznych płynów w praktyce inżynierskiej*, Wyd. EKMA, Warszawa 2009.
- [65] Kraynik A.M., Hansen M.G., *Journal of Rheology (J. Rheol.)* 30, 409-439 (1986).
- [66] Krieger M.I., *Adv. Colloid Interface Sci.* 3, 111 (1972).
- [67] Kulik A.J., Lekka M., Lekki J., Bertseva E., Thévenaz P., Singh A., Jeney S., Unser M., Forró L., *Tenth School on Acousto-Optics and Applications (AOA'08)*, Gdańsk-Sopot, Poland, 2008.
- [68] Lacroix C., Aressy M., Carrau P.J., *Rheol. Acta* 36, 416 (1997).
- [69] Lee H.M., Lee J.W., Park O.O. *Journal of Colloid and Interface Science* 185, 297 (1997).
- [70] Lisant K.J. (Ed.), in *Emulsions and Emulsion Technology*, Part 1, p.103. Marcel Dekker, New York 1974.
- [71] Ławniczak A., Milecki A., *Ciecze elektro- i magnetoreologiczne oraz ich zastosowania w technice*. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1999.

- [72] MacKintosh F.C., Schmidt C.F., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4, 300 (1999).
- [73] Macosko Ch.W., *Rheology, principles, measurement and applications*, VCH Publishers Inc., New York 1999
- [74] Maĭkin A.Ya., *Mekhanika Polymerov* 1, 173 (1975).
- [75] Mason T.G. New fundamental concepts in emulsion rheology, *Colloids and Interface Science* 4, 231-238 (1999).
- [76] Mason T.G., Lacasse M.-D., Grest G.S., Leviene D., Bibette J., Weitz D.A., *Phys rev E* 56, 3150 (1997).
- [77] Mason T.G., *Rheol. Acta* 39, 371-8 (2000).
- [78] Mason T.G., Weitz D.A., *Phys. Rev. Lett.*, 75, 2770 (1995).
- [79] McGloin D., *Phil. Trans. R. Soc.* 364, 3521 (2006).
- [80] Metzner A.B., Reed J.C., *AIChE J.* 1, 434 (1955).
- [81] Mooney M., *J. Colloid Sci.* 6, 162 (1951).
- [82] Mooney M., *J. Rheology* 2, 210 (1931).
- [83] Moschakis T., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 18, 311-323 (2013).
- [84] Ngothai Y., Bhattacharya S.N., Coopes I.H., *Journal of Colloid and Interface Science* 193, 307 (1997).
- [85] Nixon J., Beerbower A., *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr.* 14(1) 49, 62 (1969).
- [86] Oliveira M.S.N., Rodd L.E., McKinley G.H., Alves M.A., *Microfluid Nanofluid.* DOI: 10.1007/s10404-008-0277-5 (2009).
- [87] Ostwald W., *Kolloid Z.* 6 (1910) 103, 7, 64 (1910).
- [88] Otsubo Y., Edamura K., *Non-Newtonian Fluid Mech.* 71, 179 (1997).
- [89] Otsubo Y., Prud'homme R. K., *Rheol. Acta* 33, 303 (1994).
- [90] Otsubo Y., Prud'homme R. K., *Rheol. Acta* 33, 29 (1994).
- [91] Ouchiyama N., Tanaka T., *Ind. Engng Chem. Fundam.*, 23, 490 (1984).
- [92] Pal E., Rhodes E., *J. Colloid Sci.* 107, 301 (1985).
- [93] Pal E., Rhodes E., *J. Colloid Sci.* 33, 1021 (1989).
- [94] Pal R., *AIChE Journal* 42, 11, 3181 (1996).
- [95] Pal R., *Applied Mechanics and Engineering* 4, 369 (1999).
- [96] Pal R., *Chemical Engineering Journal* 70, 173 (1998).
- [97] Pal R., *Chemical Engineering Journal* 81, 15 (2001).
- [98] Pal R., *Chemical Engineering Science* 52, 1177 (1997).
- [99] Pal R., *Chemical Engineering Journal* 67, 37 (1997).
- [100] Pal R., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 137, 275 (1998).
- [101] Pal R., *Journal of Colloid and Interface Science* 225, 359 (2000).
- [102] Pal R., *Journal of Colloid Science* 26, 296 (2003).
- [103] Pal R., *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 105, 21 (2002).
- [104] Palierne J.F., *Rheol. Acta* 29, 204 (1990).
- [105] Phan-Thien D.C., Pham J., *Non-newtonian Fluid Mechanics* 72, 305 (1997).
- [106] Pipe Ch.J., McKinley G.H., *Mech. Research Communications* H 36, 110 (2009).
- [107] Pons R., Rossi P., Tadros F.Th., *J. Phys. Chem.* 99, 12624 (1995).
- [108] Pons R., Solans C., Stebe M.J., Erra P., Ravey J.C., *Prog. Colloid Polym. Sci.* 89, 110 (1992).
- [109] Praele A., Florin E.L., Steczer E.H.K., Hörber J.K.H., *Appl. Phys. A* 66 (1998).
- [110] Princen H.M., *Journal of Colloid and Interface Science* 71, 55 (1979).

- [111] Princen H.M., *J. Colloid Interface Sci.* 91, 160-175 (1983).
- [112] Princen H.M., Kiss A.D. *J. Colloid Interface Sci.* 112, 427 (1986).
- [113] Princen H.M., Kiss A.D. *J. Colloid Interface Sci.* 128, 176 (1989).
- [114] Rabinowitsch B.Z., *Physik. Chem.* 145A, 1 (1929).
- [115] Richardson E. G., *J. Colloid Sci* 8, 367 (1958).
- [116] Rodd L.E., Cooper-White J.J., Boger D.V., McKinley G.H., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 143, 170 (2007).
- [117] Romero N., Cárdenas A., Henriquez M., Rivas H., *Colloids and Surfaces A* 204, 271 (2002).
- [118] Różańska S., Broniarz-Press L., Różański J., Ochowiak M., Woziwodzki Sz., Mitkowski P.T., *Lepkość wzdłużna emulsji*, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 2014.
- [119] Sanchez, M.C. Berjano M., Guerrero A., Brito E., Gallegos C., *Can. J. Chem. Eng.* 76, 479 (1998).
- [120] Savin T., Doyle P.S., *Biophysical Journal*, 88, 623 (2005).
- [121] Schramm L.L., *Petroleum emulsions, Basic principles in Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, Ed. Schramm L.L., American Chemical Society, Washington, DC 1992.
- [122] Schümmer P., Worthoff R.H., *Rheol. Acta* 19, 375 (1980).
- [123] Sherman P., *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Marcel-Dekker, New York (1983).
- [124] Sherman P., *Journal of Colloid Science* 27, 282 (1986).
- [125] Simon R., Poynter W.G., *J. Pet. Tech.* 12, 1349 (1968).
- [126] Smith S.P., Bhalotra S.R., Brody A.L., Brown B.L., Boyda E.K., Prentiss M., *Am. J. Phys.* 67, 26 (1999).
- [127] Steffe J.F., *Rheological methods in food process engineering*, Freeman Press, Still Valley 1996.
- [128] Stręk F., *Mieszanie i mieszalniki*, WNT, Warszawa 1981.
- [129] Struble L., Sun G., *Advn. Cem. Bas. Mat.* 2, 62 (1995).
- [130] Sutherland G.M., *Introduction to emulsion*, N. Y., Chem. Publ. Co Brooklyn 1946.
- [131] Tabilo-Munizaga G., Barbosa-Canovas G.V., *J. of food engineering.* 67, 147 (2005).
- [132] Tadros Th.F., *Colloids and Surfaces A* 91, 39 (1994).
- [133] Tassieri M., Evans M.L., Warren R.L., Bailey N.J., Cooper J.M., *New J. Phys.* 14, 115032 (2012).
- [134] Taylor G.I., *Proceedings of the Royal Society of London ser. A* 233 (1932).
- [135] Taylor G., I., *Trans. Roy. Soc. A* 223, 289, (1923).
- [136] Thomas D.G., *Journal of Colloid Science* 20, 267 (1965).
- [137] Toor H., *Ind. Eng. Chem. Proc. Dev.* 48, 922 (1956).
- [138] Vand V., *J. Phys. & Colloid Chem.* 52, 277 (1948).
- [139] Waigh T.A., *Rep. Prog. Phys.*, 68, 685 (2005).
- [140] Wichterle K., *Rheol. Acta* 17, 383 (1978).
- [141] Xin Hu, Boukany P.E., Hemminger O.L., Leel J., *Macromol. Mater. Eng.*, 296, 308 (2011).
- [142] Yao A., Tassieri M., Padgett M., Cooper J., *Lab Chip*, 9, 2568 (2009).
- [143] Yaron I., Gal-Or B., *Rheol. Acta* 11, 241 (1972).
- [144] Yaws C.L., Lin X., Bu L., *Chem. Eng.* 119, April 1994.
- [145] Yu W., Bousmina M., *Journal of Rheology*, 46, 1401 (2002).
- [146] Ziółkowski Z., *Ekstrakcja cieczy w przemyśle chemicznym*, WNT, Warszawa 1980.

LITERATURA UZUPEŁNIAJĄCA

- [1] Astarita G., Marucci G., Principles of non-Newtonian Mechanics, McGraw–Hill, London 1974.
- [2] Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K., An introduction to rheology, Elsevier, Amsterdam 1989.
- [3] Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O., Dynamics of polymeric liquids, John Wiley, New York 1987.
- [4] Carter R.E., Rheology of food, pharmaceutical and biological materials with general rheology, Elsevier, London 1990.
- [5] Chhabra R.P., Richardson J.F., Non-Newtonian flow in the process industries, BH, Oxford, 1999.
- [6] Dziubiński M., Antosik K., Reologia – teoria i zastosowanie, Wyd. EKMA, Warszawa 2010.
- [7] Gardel M.L., Valentine M.T., Weitz D.A., Microrheology, Cambridge University Press, Cambridge 2005.
- [8] Matras Z., Transport hydrauliczny reologicznie złożonych cieczy nienewtonowskich, Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 2001.
- [9] Mezger T.G., The rheology handbook, C.R. Vincentz Verlag, Hannover 2002.
- [10] Schramm G., Reologia, podstawy i zastosowania, Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Poznań 1998.
- [11] Tanner R.I., Engineering rheology, Oxford University Press, Oxford 1985.
- [12] Walters K., Rheometry, Chapman and Hall, London 1975.

SŁOWNIK WYBRANYCH TERMINÓW REOLOGICZNYCH

Anti-thixotropy	antytyksotropia
Apparent viscosity	lepkość pozorna
Biorheology	bioreologia
Complex modulus	moduł zespolony
Complex viscosity	lepkość zespolona
Couette flow	przepływ wleczony zachodzący w szczelinie układu pomiarowego reometru
Creaming	śmietankowanie (przepływ cząstek rozproszonych w kierunku powierzchni rozdziału faz)
Creeping flow	przepływ pełzający
Deformation	deformacja, odkształcenie
Die swell	pęcznienie strugi płynu
Dilatancy	dylatacja (wzrost objętości płynu spowodowany ścinaniem)
Drag flow	przepływ wleczony
Drag reduction	obniżanie oporów przepływu
Dynamic viscosity	lepkość dynamiczna
Elongation viscosity	lepkość wzdłużna
Electrorheology	elektroreologia
End effect	efekt końcowy
Electrorheological fluid	płyn elektroreologiczny
Entrance effect	efekt wlotowy
Exit effect	efekt wylotowy
Flow curve	krzywa płynięcia
Fluid memory	pamięć płynu
Emulsion	emulsja
Intrinsic viscosity	lepkość istotna (lepkość właściwa)
Kinematic viscosity	lepkość kinematyczna
Loss modulus	moduł stratności

Magnetorheology	magnetoreologia
Melt flow index – MFI,	
Melt index – MI	wskaźnik płynięcia
Memory fluid	płyny wykazujące efekty „pamięci”
Microrheology	mikroreologia
Negative thixotropy	synonim antytiksotropii
Newtonian fluid	płyn newtonowski
Non-newtonian fluid	płyn nienewtonowski
Normal stress	naprężenie normalne
Normal stress difference	różnica naprężeń normalnych
Normal stress coefficient	współczynnik naprężeń normalnych
Plasticity	plastyczność
Plastic viscosity	lepkość plastyczna
Poiseuille flow	przepływ Poiseuille’a
Pressure flow	przepływ ciśnieniowy
Power law fluid	płyny opisane modelem potęgowym
Pseudoplasticity	pseudoplastyczność (synonim rozrzedzania ścinaniem)
Relative viscosity	lepkość względna
Relaxation time	czas relaksacji
Rheogoniometer	reogoniometr (reometr umożliwiający pomiar naprężeń normalnych)
Recoverable shear strain	odwracalne naprężenie ścinające
Rheology	reologia
Rheological parameter	parametr reologiczny
Rheometer	reometr
capillary rheometer	reometr kapilarny
rotational rheometer	reometr rotacyjny
cone and plate rheometer	reometr stożek – płytka
parallel plate rheometer	reometr z płytkami równoległymi
slit rheometer	reometr szczelinowy
in line rheometer	reometr, którego czujnik pomiarowy umieszczony jest w linii technologicznej
off line rheometer	reometr mierzący właściwości płynu poza linią technologiczną
on line rheometer	reometr do ciągłych pomiarów właściwości cieczy, stanowiący bocznicę linii technologicznej; próbka płynu po pomiarze jest zwracana do urządzeń linii technologicznej
Rheopexy	synonim antytiksotropii
Rod climbing	wspinanie się cieczy po obracającym się wale mieszadła

Secondary flow	przepływ wtórny
Shear	ściananie
Shear modulus	moduł sprężystości postaciowej
Shear rate	szybkość ścinania
Shear stress	naprężenie ścinające
Shear thickening	zagęszczanie ścinaniem
Shear thinning	rozrzedzanie ścinaniem
Shear viscosity	lepkość, lepkość płynu w polu sił ścinających
Simple shear	proste ścinanie
Specific viscosity	bezwymiarowa lepkość właściwa
Storage modulus	moduł zachowawczy (składowa rzeczywista modułu zespolonego)
Strain	odkształcenie
Stress	naprężenie
Stress tensor	tensor naprężeń
Surface tension	napięcie powierzchniowe
Suspension	zawiesina
Taylor vortices	wiry Taylora
Tension	rozciąganie, naprężenie
Thixotropy	tiksotropia
Trouton viscosity	lepkość troutonowska
Velocity gradient	gradient prędkości
Viscoelasticity	lepkosprężystość
Viscometer	wiskozymetr
Viscosity	lepkość
Yield stress	granica płynięcia
Young's modulus	moduł Younga
Zero-shear viscosity	lepkość zerowa (lepkość przy szybkości ścinania dążącej do zera)

HISTORIA ROZWOJU REOLOGII

- 1663** – B. Pascal (1623-1662) wprowadza koncepcję płynu doskonałego, płynu nie stawiającego oporów w czasie przepływu.
- 1643** – E. Torricelli (1608-1642) jako pierwszy sformułował zależność opisującą wpływ cieczy ze zbiornika – prawo Torricellego.
- 1676** – R. Hook (1635-1703) proponuje prawo, zwane obecnie prawem Hooke'a mówiące, że deformacja ciała jest wprost proporcjonalna do działającej na to ciała siły.
- 1687** – I.S. Newton (1643-1727) wykazał, że opory przepływu cieczy są wprost proporcjonalne do jej prędkości. Współczynnik proporcjonalności łączący te dwie zmienne obecnie jest nazywany lepkością płynu, a zależność pomiędzy tymi wielkościami współcześnie jest nazywana prawem Newtona.
- 1739** – D. Bernoulli (1700-1782) syn Johanna Bernoulli (1667-1748) formuje zasadę bilansu energii przepływającego płynu, nazywaną obecnie równaniem Bernoulliego.
- 1807** – T. Young (1773-1869) wprowadził pojęcie modułu sztywności, jako wielkości charakteryzującej zachowanie się ciał sztywnych pod działaniem sił odkształcających. Parametr ten obecnie jest nazywany modułem Younga.
- 1839** – **1840** G. Hagen (1797-1829) i J. Poiseuille (1799-1869) konstruują niezależnie pierwowzory reometrów kapilarnych oraz opracowują zależność pomiędzy spadkiem ciśnienia a objętościowym natężeniem przepływu płynów w przewodach nazywaną równaniem Hagena-Poiseuille'a.
- 1851** – G. Stokes (1814-1878) przeprowadza badania nad zależnościami pomiędzy prędkością opadającej kulki a lepkością i gęstością płynu – prawo Stokesa.
- 1861** – T. Graham (1805-1869) wprowadza pojęcie koloidu i prowadzi prace nad określaniem ich lepkości na drodze dyfuzji przez membrany.
- 1866** – J. Maxwell (1831-1879) prowadzi prace z zakresu relaksacji naprężeń w płynach i opracowuje model zachowania się płynu sprężystolepkiego – nazywany obecnie modelem Maxwella.
- 1884** – C. Engler (1842-1925) prezentuje prosty przyrząd do pomiaru lepkości olejów. Wprowadza jednostkę lepkości obecnie nazywaną stopniem Englera (1°E).
- 1888** – M. Couette buduje pierwszy reometr rotacyjny z układem pomiarowym o współosiowych cylindrach.
- 1891** – W. Ostwald (1853-1932) prezentuje pierwszy wiskozymetr kapilarny.
- 1893** – C. Barus opisuje zjawisko pęcznienia strugi cieczy wypływającej z kapilary, obecnie zwane efektem Barusa.

- 1904** – L. Prandtl (1875-1953) opracowuje teorię warstwy granicznej oraz teorię przepływu turbulentnego (1910).
- 1905** – A. Einstein (1879-1955) opracowuje model reologiczny lepkości rozcieńczonych zawiesin $\eta = \eta_s (1 + 2,5\phi)$.
- 1906** – F. Trouton opracowuje zależność wiążącą ze sobą lepkość dynamiczną płynu newtonowskiego z jego lepkością wzdłużną.
- 1913** – Pierwsze sympozjum poświęcone lepkości zawiesin odbywa się w Londynie.
- 1916** – E. Bingham (1878-1945), badając właściwości stężonych zawiesin, wprowadza koncepcję płynu z granicą płynięcia (płyny plastycznolepkie).
- 1923** – **1925** A. de Waele i W. Ostwald (junior 1883-1943) wykazują niezależnie, że krzywe płynięcia wielu płynów nienewtonowskich można opisać za pomocą funkcji potęgowej – model Ostwalda-de Waele’a.
- 1926** – W. Herschel (1873-1944) i R. Bulkley prezentują zależność pozwalającą opisywać krzywe płynięcia płynów z granicą płynięcia, obecnie nazywaną modelem Herschela-Bulkleya.
- 1928** – E.C. Bingham (1878-1945), profesor Lehigh University (USA), zakłada fundację „Society of Rheology” i definiuje nową dziedzinę nauki, proponując dla niej nazwę **reologia**. Rozpoczyna wydawanie czasopisma Journal of Rheology.
- 1929** – Powstaje Amerykańskie Towarzystwo Reologiczne.
- 1929** – K. Weissenberg (1893-1976) i B. Rabinowitsch podają zależność na rzeczywistą szybkość ścinania przy przepływie płynu nienewtonowskiego w przewodzie.
- 1931** – M. Reiner (1886-1976) wprowadza pierwszą klasyfikację płynów.
- 1934** – M. Mooney i R. H. Ewart po raz pierwszy wykorzystują układ pomiarowy stożek-płytkę w pomiarach reometrycznych.
- 1938** – G.S. Blair (1902-1987) publikuje pierwszą książkę zawierającą w tytule słowo reologia „An Introduction to Industrial Rheology”.
- 1947** – K. Weissenberg (1893-1976) odkrywa zjawisko wznoszenia się cieczy po osi wirującego mieszadła, nazywane obecnie efektem Weissenberga.
- 1948** – Pierwszy międzynarodowy kongres reologiczny w Scheveningen.
- 1948** – J. Rabinow publikuje pierwszą pracę na temat efektu magnetoreologicznego.
- 1949** – W.M. Winslow jako pierwszy opisuje efekt elektroeologiczny.
- 1951** – K. Weissenberg (1893-1976) prezentuje pierwszy reogoniometr do pomiaru różnicy naprężeń normalnych w układzie stożek-płytkę.
- 1955** – A.S. Lodge prowadzi badania właściwości płynów metodami reooptyki.
- 1956** – F. Eyrich publikuje monografię pod tytułem „Rheology, Theory and Applications”.
- 1969** – J. Meissner buduje prototypowy reometr i mierzy lepkość wzdłużną płynu.
- 1970** – J.D. Ferry prowadzi badania liniowej lepkośćsprężystości płynów.
- 1972** – P.C. Carreau opracowuje model reologiczny krzywej płynięcia ze stałą czasową oraz lepkością zerową η_0 dla $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ i lepkością η_∞ dla $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$.

- 1986** – G. Fox i G.C. Bary wykazali związek między lepkością zerową i masą cząsteczkową polimeru $\eta_0 \sim M^{3.4}$.
- 1991** – Wprowadzono międzynarodowe standardy dla geometrii układów pomiarowych reometrów rotacyjnych ISO 3219.
- Od 1992** – Burzliwy rozwój nowych konstrukcji reometrów. Badania łączące właściwości reologiczne ze strukturą materiałów. Intensywny rozwój elektro-, magnetoreologii i bioreologii.
- Od 1995** – Intensywny rozwój mikroreologii.

INDEKS

- Antytiksotropia 57, 74
Burzliwość 109, 114
Ciecze ferromagnetyczne 289, 294
Ciecze inteligentne 289
Ciecze magneto- i elektroeologiczne 289-294
 zastosowanie 289, 294
Czas
 charakterystyczny substancji 27, 148
 charakterystyczny procesu 27
 relaksacji 46, 47, 155, 156, 170, 265
Dyssypacja energii 17, 101, 114, 120, 227, 293
Efekt(y)
 Barusa 50, 103, 148, 153
 pamięci 45
 Weissenberga 50
Efekty uboczne 91
 w reometrze kapilarnym 109
 – cieplne 115-121
 – ciśnieniowe 122, 129
 – przyścienne 110
 – wlotowe 123
 w reometrze z układem współosiowych cylindrów 91
 – cieplne 92
 – końcowe 91
 – przyścienne 93
 – wiry Taylora 96
 w reometrze z układem stożek-płytką 97
Elektroeologia 289
Gradient prędkości 19
Granica płynięcia 33, 40, 195
 cieczy elektro- i magnetoreologicznych 291
Histeresa krzywej płynięcia 58, 208
Krzywa lepkości
 definicja 26
 płyну newtonowskiego 27, 46
 płyну plastycznolepkiego 46
 płyну rozrzedzanego ścinaniem 36, 46
 płyну zagęszczanego ścinaniem 40, 46
Krzywa płynięcia
 cieczy elektroeologicznej 290
 cieczy magnetoreologicznej 294
 definicja 25
 płyну newtonowskiego 26, 42
 płyну rozrzedzanego ścinaniem 34, 42
 płyну zagęszczanego ścinaniem 37, 42
 płyну z granicą płynięcia 40, 42
 równowagowa płyну tiksotropowego 65
Kubek Forda 72, 131
Lepkość
 dynamiczna, definicja 20
 kinematyczna, definicja 23
 powierzchniowa 212
 – pomiar 213
 wybranych płynów 22
 względna, definicja 23
 wzdłużna 61
 – pomiar 183
Liczba
 Brinkmana 94
 Debory 26, 170, 177, 265
 Reynoldsa 97, 114, 142, 252, 265, 270
 Taylora 97
 Troutona 68
Magnetoreologia 289
Mechanizmy
 rozrzedzania ścinaniem 36
 zagęszczania ścinaniem 40
Metoda
 Abdel-Khalika, Hassagera i Birda 157
 Bagleya 125
 Couette'a 124
 Duvdevani i Kleina 121
 Kamala i Nyuna 120
 Kiljańskiego 94
 Kriegera 85
 Małkina 156
 Mooney'a 94
 skoku szybkości ścinania 203
 Wichterlego 120
Mikroeologia
 optyczna 268, 282
 przeptywowa 264
Modele mechaniczne
 ciała sprężystego Hooke'a 30
 ciała doskonale plastycznego St. Venanta 31
 płyну newtonowskiego 32
 płyну plastycznolepkiego 33
 płyну sprężystolepkiego
 – Burgersa 55
 – Maxwella 53

- Modele reologiczne
 - Cassona 41, 200
 - De Havena 39
 - Ellisa 39
 - Herschela i Bulkleya 41, 200
 - Ostwalda-de Waele'a 36
 - Powella-Eyringa 40
 - Prandtla 39
 - Prandtla-Eyringa 39
 - Rabinowitscha 40
 - Reinera-Philipoffa 40
 - Sisko 42
 - Williamsona 40
- Moduł
 - stratności 174
 - zachowawczy 174
 - zespolony 174
- Naprężenie
 - normalne 15, 149
 - pomiar 159-162
 - styczne 16
 - w reometrze kapilarnym 104, 112
 - w reometrze o współosiowych cylindrach 76
 - w reometrze z układem stożek- płytką 86
 - w reometrze z układem płytką- płytką 88
 - równowagowe 61, 206
- O**dkształcenie
 - ciała Burgersa, krzywa kinetyki 166
 - sprężyste 17
 - plastyczne 17
 - objętościowe 17
 - postaciowe 17
 - rozciągające 17
- P**amięć płynu 46
- Parametr strukturalny 59
- Parametry reologiczne 15, 19, 36, 39, 44, 45, 55, 60, 69, 93, 118, 143, 157, 160, 185, 192, 195, 203, 205, 230, 234, 263, 283, 286
- Pełzanie i powrót 56
- Penetrometr 139
- Pęseta optyczna 263
- Pętla histerezy płynu tiksotropowego 58, 207
- Pierwszy aksjomat reologii 17
- Płyny
 - antytikotropowe 29
 - nienewtonowskie, definicja 30
 - plastycznolepkie, z granicą płynięcia 40
 - reologicznie niestabilne 29
 - reologicznie stabilne 29
 - rozrzedzane ścinaniem 29, 34
 - sprężystolepkie 46
 - tiksotropowe 29, 46, 60, 198
 - uogólnione newtonowskie 42
 - zagęszczane ścinaniem 29, 37
- Poprawka
 - Bagleya 125
 - Couette'a 124
- Poślizg przy ścianie 94, 109
- Proste ścinanie 18
- Przepływ
 - ciśnieniowy w przewodzie cylindrycznym 70
 - definicja 17
 - wzdłużny 61
 - wleczony między współosiowymi cylindrami 70
 - wleczony między stożkiem i płytką 70
- R**elaksacja naprężeń 47, 149
- Reologia
 - fenomenologiczna, makroreologia, definicja 15
 - kierunki badań 15
 - pojęcia podstawowe 15
 - powierzchni cieczy 210
 - stosowana, definicja 15
 - strukturalna, mikroreologia, definicja 15
- Reometr
 - absolutny 70
 - kapilarny 100
 - gazowy 101
 - tłokowy 101
 - rotacyjny 74
 - o współosiowych cylindrach 75
 - z układem stożek- płytką 86
 - spin-line 186
- Rozciąganie 17, 183
- Równanie
 - Hooke'a 18
 - Margulesa 79
 - Newtona 21
- Różnica naprężeń normalnych
 - druga 49
 - pierwsza 49, 176
- Składowe naprężenia 16
- Stopień Englera 133
- Sprężystolepkość liniowa 52, 179
- Sprężysty powrót 47
- Syfon bezprzewodowy 188
- Szybkość efektywnego poślizgu 95, 113
- Szybkość rozciągania 183

Szybkość ścinania
definicja 18
w prostym ścinaniu 21
w reometrze kapilarnym 100
w reometrze o współosiowych
cylindrach 77
w reometrze z układem płytka-płytką 88
w reometrze z układem stożek-płytką 86

Tensor naprężenia
definicja 16
symetria 16

Tiksotropia 29, 45, 56, 202

Układ pomiarowy
cylinder w nieograniczonej objętości
płynu 90
o współosiowych cylindrach 82
płytką-płytką 88
stożek-płytką 86

Uogólniony płyn newtonowski 42

Wiry Taylora 96

Wiskozymetr
Englera 132
Forda 131
Hoeplera 72, 137
kalibracja 80
Ostwalda 142
Ubbelohde'a 72, 136
z układem ślimak-dyfuzor 140
z wirującym mieszadłem 148

Właściwości
emulsji 224
sprężystolepkie 148

Właściwości tiksotropowe 202

Wskaźnik charakterystyczny płynięcia 107

Wskaźnik płynięcia 134

Wpływ ze zbiornika 190

Innowacyjni z natury



Anton Paar

Nowa seria modularnych reometrów MCR: Gotowa na wszystko

Niezależnie od Twoich potrzeb dziś czy w przyszłości Reometry serii MCR gwarantują wydajne a zarazem wygodne dopasowanie do Twoich wymagań pomiarowych

Dowiedz się więcej na www.anton-paar.pl



Anton Paar[®] Poland Sp. z o.o.
Tel.: +48 22 395 53 90
info.pl@anton-paar.com
www.anton-paar.pl



RHEOTEST Medingen GmbH

Aktywne członkostwo w stowarzyszeniach reologicznych gwarantem aktualnej wiedzy z zakresu reologii

Produkowany przez nas uniwersalny Rheometr z serii RHEOTEST® RN służy do analizy właściwości fizycznych materiału, od lepkości do lepkośćprężystości. Urządzenie posiada korzystną relacji ceny do jakości. Nasi specjaliści gwarantują profesjonalne podejście do klienta oraz dopasowanie produktu ściśle do indywidualnych oczekiwań i potrzeb.



Główne zalety RHEOTEST® RN:

- Wszystkie tryby pracy: kontrola szybkości ścinania, kontrola naprężeń ścinających (CR / CS), kontrola pełzania i oscylacja (OSC)
- Szeroki wybór geometrii pomiarowych oraz modułowa konstrukcja zapewniają wyjątkowe możliwości badawcze
- Szeroki zakres aplikacji: złożone płyny, miękkie substancje stałe, polimery, dyspersje, emulsje, żele i pasty
- Z powodzeniem stosowany zarówno w przemyśle jak i środowisku akademickim:
 - **Kontrola** jakości parametrów reologicznych
 - **Zaawansowana kontrola** parametrów reologicznych
 - **Monitorowanie** produkcji i optymalizacja procesu produkcyjnego
 - **Badaniach i rozwoju analizy** i optymalizacji procesu produkcyjnego
 - **Badaniach i rozwoju analizy struktury** (wiskoelastyczności), konsystencji, własności deformacji, zachowania badanej próbki w trakcie reakcji reakcji, sieciowania

Zróżnicowany wybór wiskozymetrów i rheometrów do różnych aplikacji



Opatentowany
Lepkościomierz kapilarny
Do szybkiego pomiaru
próbek o niskiej lepkości
(1 ... 10 000 mPas)



DSR Reometr
dynamicznego
ścianania
np. do próbek
bitumicznych



RHEOTEST Medingen GmbH

info@rheotest.de • www.rheotest.de
Rödertalstrasse 1 • D-01458 Ottendorf-Okrilla • Germany

Medingen – tradycyjne miejsce wiskozymetrów i rheometrów od ponad 80 lat

Dystrybutor

DONSERV®
ul. Michała Spisaka 31
02-495 Warszawa

www.donserv.pl
Tel.: 22 863 19 30
email: info@donserv.pl



RHLSERVICE

GENERALNY PRZEDSTAWICIEL FIRMY:

Thermo
SCIENTIFIC

NESLAB HAAKE PRISM

**REOMETRY I WISKOZYMETRY
WYTŁACZARKI JEDNO- I DWUŚLIMAKOWE
MINIATUROWA WYTŁACZARKA MiniLab
WTRYSKARKI LABORATORYJNE
KRIOSTATY (CHŁODZIARKI)
WANNY WODNE I OLEJOWE
WYTRZĄSARKI
PRZYRZĄD DO POMIARU LOTNOŚCI
AKCESORIA DODATKOWE**

LITERATURA:

G. SCHRAMM „*REOLOGIA. PODSTAWY I ZASTOSOWANIE*”

ul. Budziszewska 74, 60-179 Poznań
tel: +48 61 8689138, fax: +48 61 8630122
sekretariat@rhl.pl
www.rhl.pl

MIKROREOLOGIA

analiza własności lepkosprężystych w spoczynku

Zastosowanie

Żywność
Kosmetyki
Farmacja
Farby i tusze
I wiele innych ...

Urządzenie

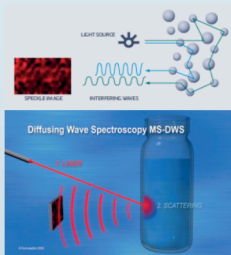
Rheolaser®Master



Dynamiczne, wielokrotne rozpraszanie światła (MS-DWS)

Pomiar ruchów Browna, które zależą od wewnętrznej struktury próbki.

Koherentne światło laserowe wysyłane w głąb próbki prowadzi do interferencji fal i powstawania charakterystycznego wzoru plamek na detektorze kamery video. Zmiana tego wzoru związana jest z ruchami Browna



Ta zaawansowana technika optyczna pozwala na pomiar ruchów cząstek związanych energią termiczną (ruchy Browna) w celu określenia własności reologicznych badanej próbki. Jest to metoda szczególnie przydatna w odniesieniu do delikatnych substancji takich jak emulsje, jogurty, kosmetyki, gdyż nie są one poddawane żadnemu stresowi, a więc unika się niszczenia bądź modyfikacji próbki.

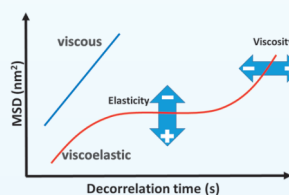
Mikroreologia pozwala na wniknięcie w mikrostrukturę materiału, a pomiar średniego kwadratu przesunięcia cząstki związanego z wielkością oczka siatki płynnego polimeru, bądź żelu umożliwia wyliczenie parametrów strukturalnych.

Próbka podczas pomiaru pozostaje w spoczynku co pozwala na monitorowanie takich zjawisk jak: żelowanie, zmianę własności reologicznych jak również stabilności.

Średni kwadrat przesunięcia cząstek (MSD)

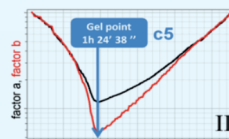
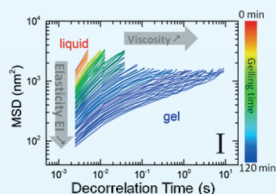
Ruch Browna cząstki jest odnoszony do średniego kwadratu przesunięcia w funkcji czasu.

Ta krzywa charakteryzuje własności lepkosprężyste próbki.



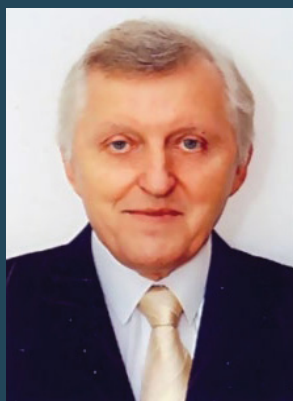
Analiza żol-żel

W trakcie formowania się żelu stan próbki zmienia się ze stanu płynnego do stanu ciała stałego. Pomiar kolejnych krzywych MSD w funkcji różnych zmiennych (czas, temperatura, koncentracja, pH...) pozwala monitorować ten proces. Reskalowanie danych znane w reologii jako „Time Cure Superposition” może być zastosowane do precyzyjnego wyznaczenia punktu żelowania.



Zalety:

- **Prostota:** pomiar i analiza dostępne za pomocą jednego kliknięcia
- **Precyzja:** automatyczne wyznaczenie punktu żelowania
- **Oszczędność czasu:** 6 miejsc pomiarowych
- **Wiarygodność:** pomiar w spoczynku



Prof. dr hab. inż. Marek Dziubiński jest kierownikiem Katedry Inżynierii Chemicznej Politechniki Łódzkiej. Jego specjalnością naukową są reologia i reometria płynów nienewtonowskich, ze szczególnym uwzględnieniem mikroreologii, mikroprzepływy oraz hydrodynamika przepływu układów wielofazowych. Jest autorem ponad 250 publikacji i referatów naukowych, pięciu monografii oraz sześciu podręczników i skryptów. Prof. M. Dziubiński jest prezesem Polskiego Towarzystwa Reologii Technicznej, członkiem Komitetu Inżynierii Chemicznej i Procesowej PAN, członkiem Podsekcji Przepływów Mikro- i Wielofazowych Komitetu Mechaniki PAN oraz członkiem Łódzkiego Towarzystwa Naukowego. Jest laureatem wielu nagród, w tym trzech nagród Ministerstwa Edukacji Narodowej oraz nagrody Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego.



Dr hab. inż. Tomasz Kiljański jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Obecnie jest profesorem Wydziału Nauki o Żywności Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Głównym kierunkiem jego zainteresowań zawodowych jest inżynieria płynów nienewtonowskich, a szczególnie metody badania właściwości reologicznych płynów nienewtonowskich, oraz zagadnienia przepływu takich płynów w elementach aparatury przemysłowej. Jest autorem lub współautorem konstrukcji szeregu reometrów – przyrządów do badania właściwości reologicznych płynów nienewtonowskich oraz 70 publikacji z zakresu reologii technicznej i reologicznych aspektów zjawisk przepływowych w układzie krwionośnym.



Dr hab. inż. Jerzy Sęk jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Obecnie jest zatrudniony na stanowisku profesora na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ. Głównym kierunkiem jego zainteresowań są zagadnienia dotyczące wpływu właściwości reologicznych płynów na ich zachowanie się w warunkach różnych procesów przemysłowych związanych zwłaszcza z przepływem przez struktury porowate, transportem emulsji, zawiesin oraz z przetwórstwem tworzyw sztucznych. Jego dorobek naukowy obejmuje kilkadziesiąt publikacji z zakresu reologii i reometrii oraz z zakresu mechaniki płynów i inżynierii chemicznej i procesowej.

ISBN 978-83-7283-641-0