

reologija

Andreja Zupančič Valant

UL FKKT

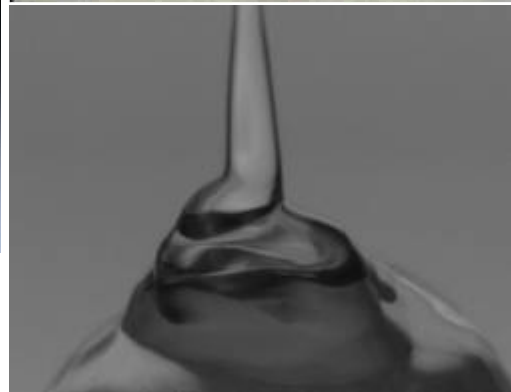
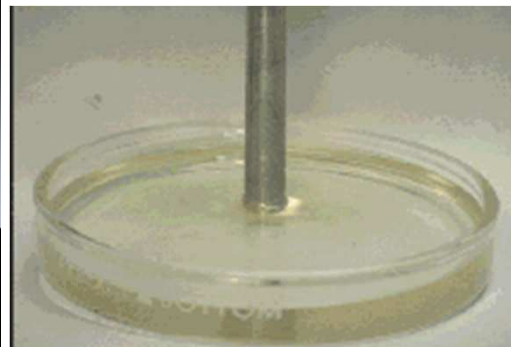
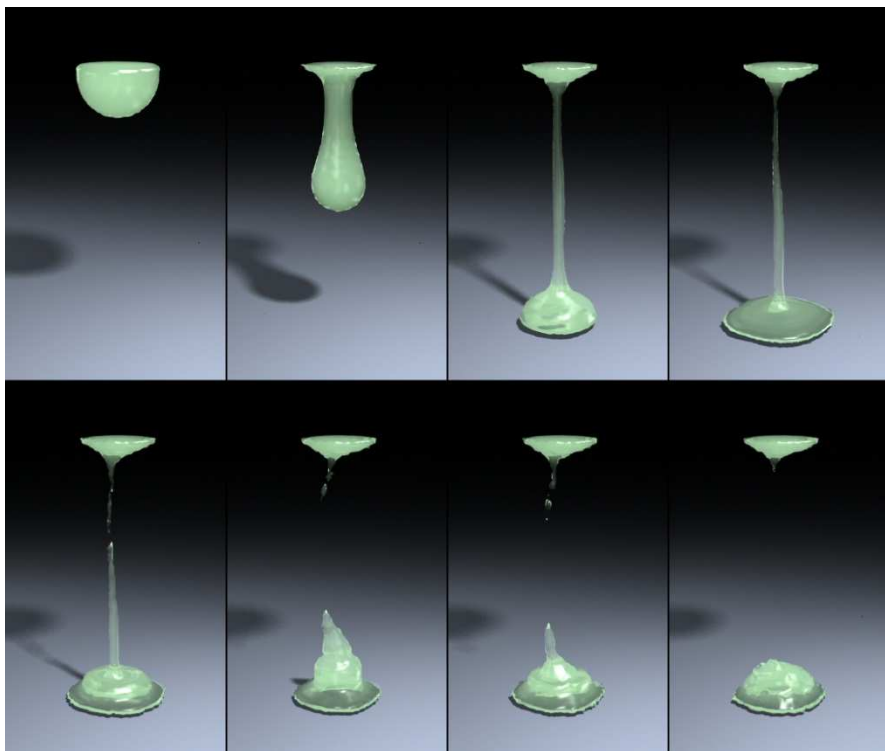
Katedra za kemijsko biokemijsko in ekološko inženirstvo



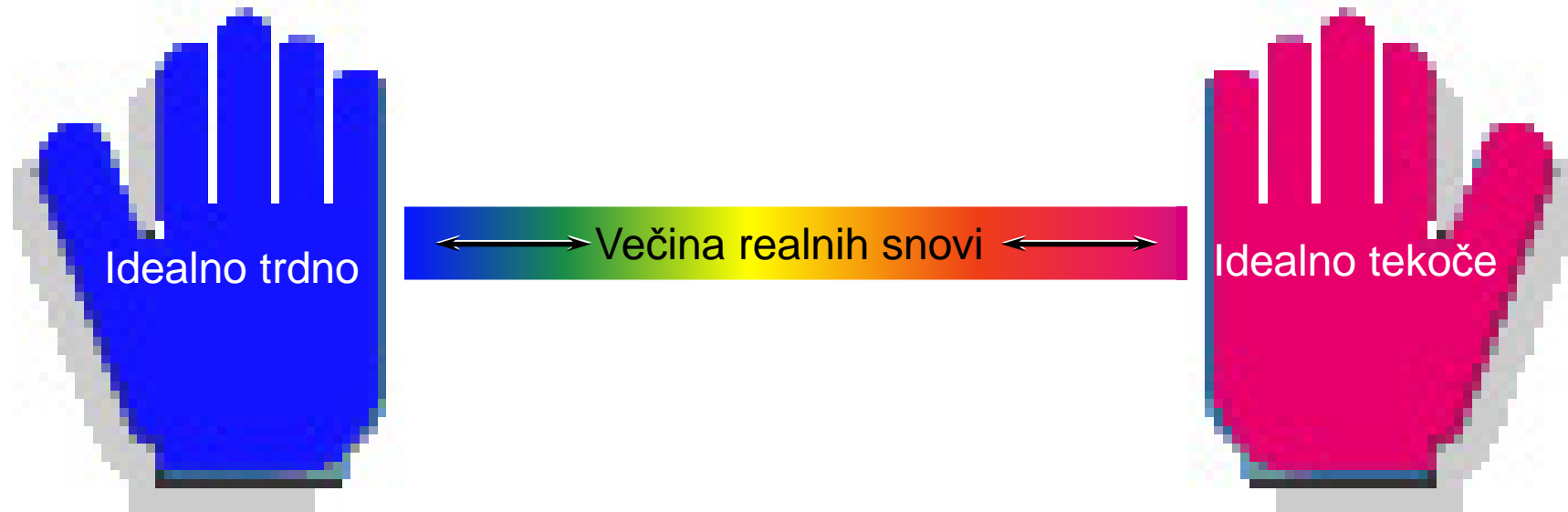
Modul 2

- Viskoelastično obnašanje strukturiranih tekočin
- Določanje viskoelastičnih lastnosti tekočin in poltrdnih snovi z rotacijskimi reometri
- Merilne tehnike in merilni postopki
- Reološka karakterizacija polimernih talin in polimernih raztopin
- Reološka karakterizacija snovi ki tvorijo gelske strukture (vodne raztopine)
- Reološki modeli za opis viskoelastičnega obnašanja

Viskoelastično obnašanje strukturiranih tekočin



Viskozni in elastični odziv na vneseno silo



- Pod vplivom strižne napetosti ali deformacije večina realnih materialov izkazuje oboje viskozni in elastični odziv.
- Materiali se odzovejo linearno, kot opisujeta Newtonov in Hookov zakon le v redkih primerih, ko je njihova morfologija zelo enostavna, ali pri pogojih ko so strižne deformacije, ali strižne napetosti dovolj majhne.

Elastično obnašanje

Idealno trdno

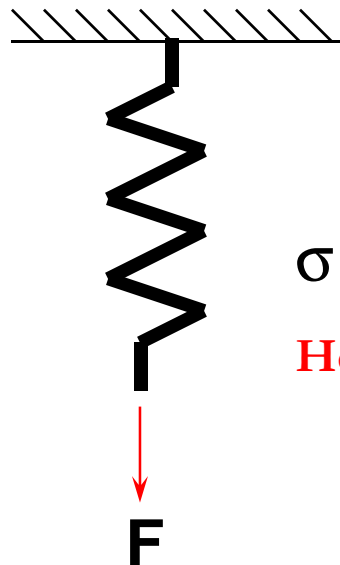
1678: Robert Hooke develop his “True Theory of Elasticity”

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

Hookov zakon: **napetost = Modulus • deformacija**

vzmet:

Mehanska analogija
elastičnega odziva



$$\sigma = G \gamma$$

Hooke's Law of Elasticity

Zakon elastičnosti



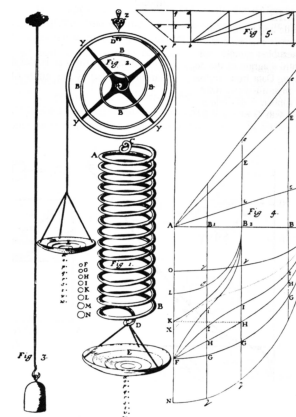
Robert Hooke (1635 to 1703)

Strižni modul

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad \left[\frac{\text{Pa}}{1} \right] = [\text{Pa}]$$

$$1 \text{ GPa} = 1000 \text{ MPa} = 10^6 \text{ kPa} = 10^9 \text{ Pa}$$

Za natezni poskus velja: $E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \left[\frac{\text{Pa}}{1} \right] = [\text{Pa}]$



E = natezni modul ali Youngov modul

σ = natezna napetost

ε = raztezek

$$E = G(2 + \mu)$$

Poisson-ovo razmerje μ [1]

viskozno obnašanje

Idealna tekočina



Sir Isaac Newton

(1643 – 1727)

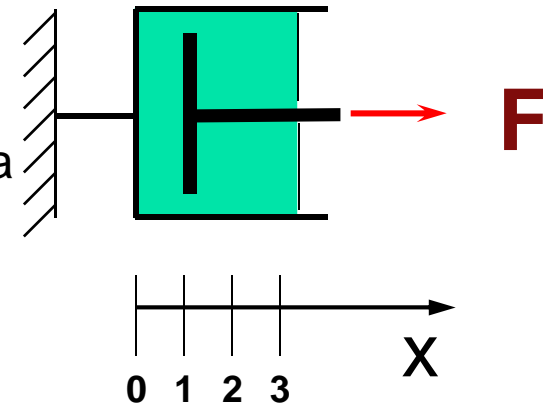
1678 Newtonov zakon:

Odpor tekočine proti toku je pri enostavnem strigu linearno sorazmeren hitrosti strižnega toka oziroma hitrosti strižne deformacije. Proporcionalnostni faktor je **viskoznost** (η).

$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Dušilka:

Mehanska analogija viskoznega odziva



Viskoelastične lastnosti snovi

Viskoznost in elastičnost sta dve osnovni lastnosti, tako tekočin, kot tudi trdnih teles, kot odziv na delovanje strižnih, nateznih in tlačnih sil.

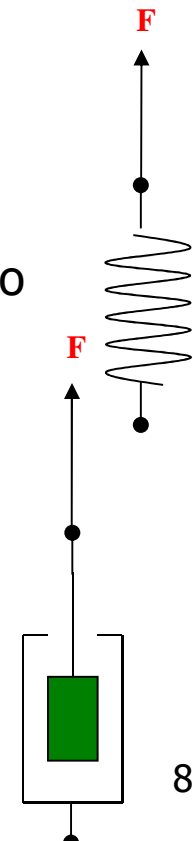
V trdnih snoveh so pomembne vse tri vrste sil, medtem ko so pri tekočinah pomembne predvsem strižne sile

Idealno trdno telo :

pod vplivom strižnih sil se deformira elastično, energija, potrebna za deformacijo, omogoča popolno obnovo telesa po prenehanju delovanja strižnih sil, strižna napetost je premo-sorazmerna deformaciji.

Idealno tekočino :

pod vplivom strižnih sil se deformira ireverzibilno, energija, potrebna za deformacijo tekočine se potroši v obliki toplote in je ni mogoče povrniti po prenehanju delovanja strižnih sil, strižna napetost je premo-sorazmerna hitrosti deformacije.





Viskoelastične lastnosti snovi

koncept Deborahovega števila:

$$De = \lambda_k / t$$

Karakteristični čas (λ_k) je lastnost snovi in predstavlja merilo viskoznega oziroma elastičnega odziva snovi na delovanje strižne sile

$De \ll 1$ se snov odziva viskozno,

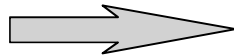
$De \gg 1$ se snov odziva elastično,

$De = 1$ se snov odziva viskoelastično

Časovno odvisno viskoelastično obnašanje

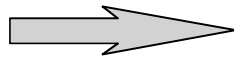
$$\text{Deborahovo število } De = \lambda_{\kappa} / t$$

veliko De

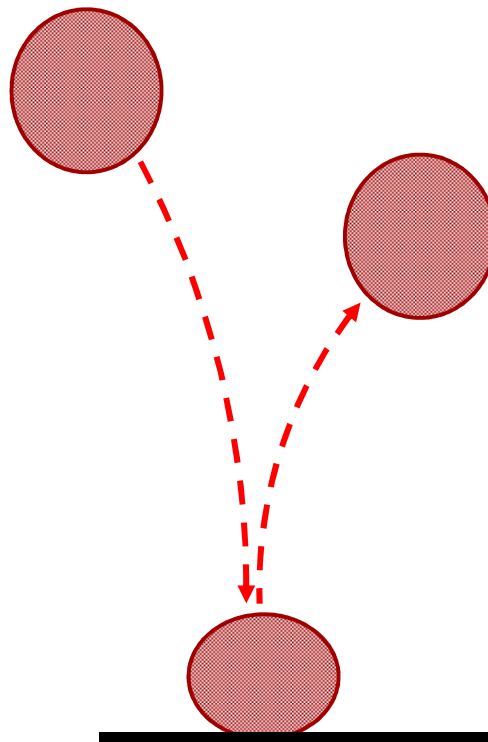


obnašanje podobno trdnemu

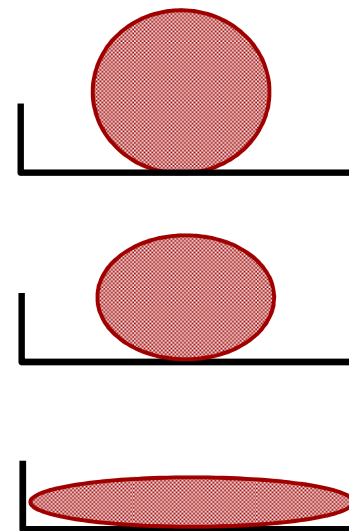
majhno De



obnašanje podobno tekočemu

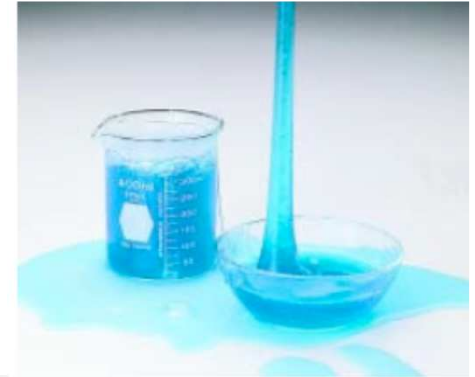


$t \dots$ kratek [$< 1s$]



$t \dots$ dolg [$> 24h$]

Viskoelastične lastnosti snovi



snov obnaša se viskoelastično: pomeni, da del v snov vnešene energije ohrani in jo po prenehanju delovanja strižne sile vrne v obliki elastičnega povratka (elastično), del pa porabi v obliki toplote (viskozno).

Večina strukturiranih tekočin izkazuje izrazite viskoelastične lastnosti.

Ko na strukturirano tekočino delujemo s silo se deformira.

majhne deformacije: deformacija tekočine linearno narašča z vneseno silo njihova reološka karakterizacija omogoča sklepati na fizikalno stanje mikrostrukture tekočine

velike deformacije: primer pri stacionarnem strižnem toku mikrostruktura tekočine se močno spremeni, zato se lahko odzove neizotropno, deformacija ni več linearno odvisna od vnesene sile.

Realne tekočine in trdne snovi: odziv na strižno silo **ni linearen**

Viskoelastične lastnosti snovi

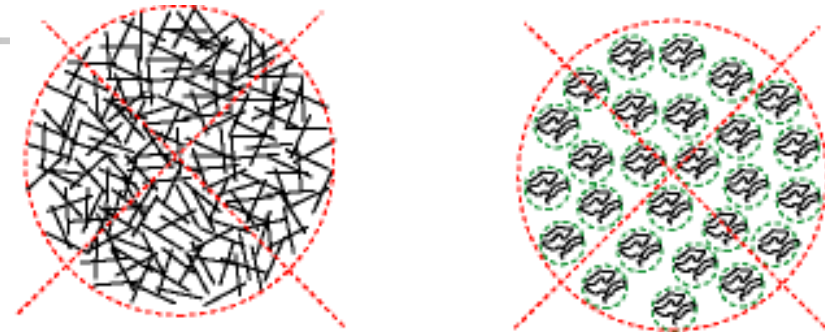
Sferični izrez dveh tipov suspendiranih delcev v tekočini. V obeh primerih, paličasti delci in prepletene verige polimera so naključno orientirani tako da je suspenzija **izotropna**.

Napetostno stanje izrazimo tridimenzionalno.

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

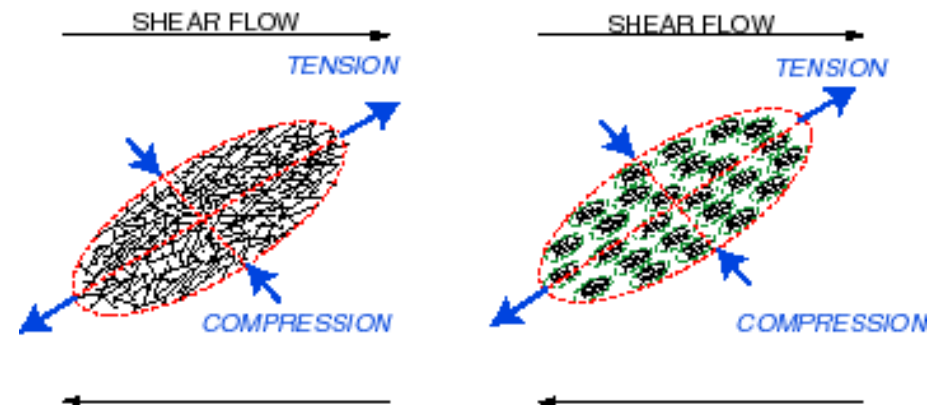
Strižni tok povzroči napetost in zgostitev delcev oz. polimernih molekul. Rezultat je urejanje delcev ali razrezanje in usmerjanje polimernih molekul v tekočini v smeri toka, tekočina postane **neizotropna**.

Naključno porazdeljeni delci



Suspended Particle

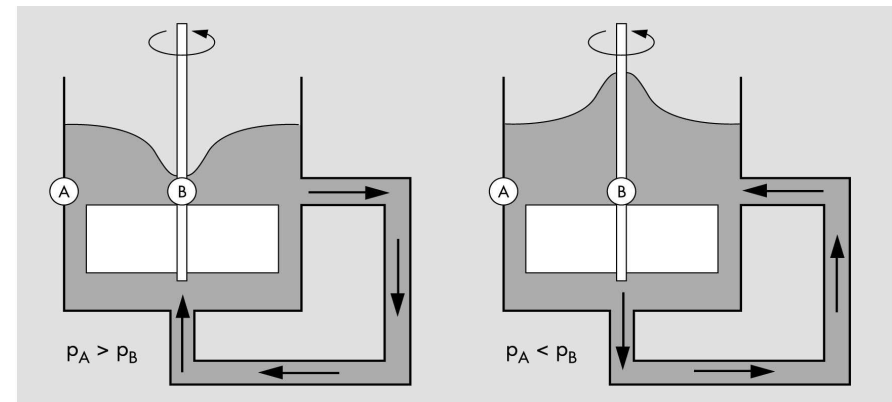
GLOBAL ANISOTROPY DUE TO SHEAR FLOW



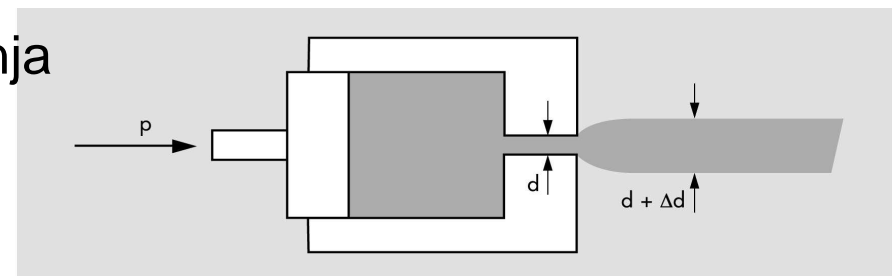
Viskoelastično obnašanje

Pogosto merjenje viskoznosti ni dovolj za opredelitev reoloških lastnosti realnih tekočin, zaradi elastičnih odzivov ker izkazujejo viskoelastične lastnosti.

Proces mešanja: Weissenberg efekt
("rod climbing effect")
slab učinek mešanja



Proces ekstruzije: nabrekanje izbrizganja
Problem stabilnosti dimenzij

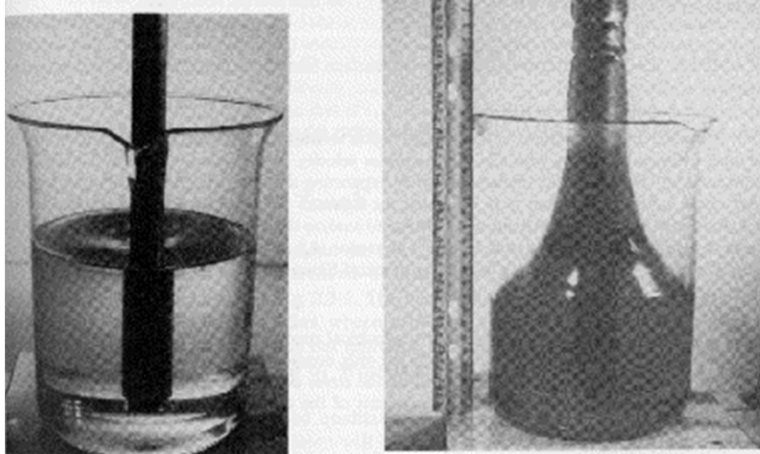


Viskoelastično obnašanje

Pojav razlik v normalnih napetostih

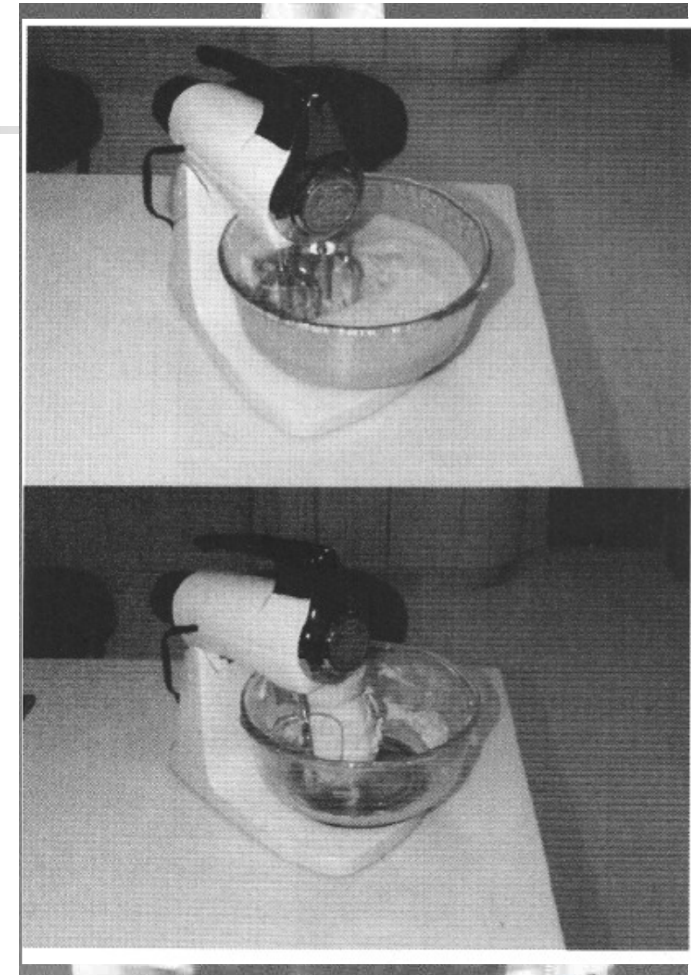
Weissenbergov efekt

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$



newtonska tekočina

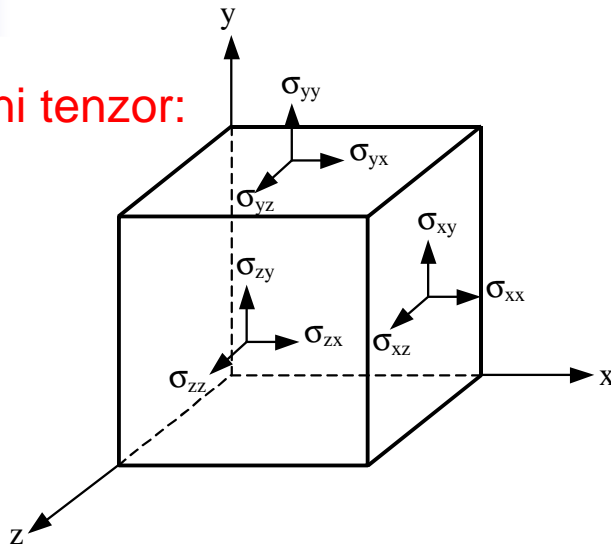
viskoelastična tekočina



V mnogih primerih pomeni elastično obnašanje zavirajoč faktor k višji produkciji

Viskoelastično obnašanje

Napetostni tenzor:



$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

$$\tau_{yx} = \tau_{xy} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Newton}$$

$$\tau_{yx} = \tau_{xy} = G \cdot \gamma \quad \text{Hook}$$

Razlike normalnih napetosti

Za razliko od strižnih napetosti, ki delujejo v smeri strižnega toka, delujejo normalne napetosti pravokotno glede na smer strižnega toka.

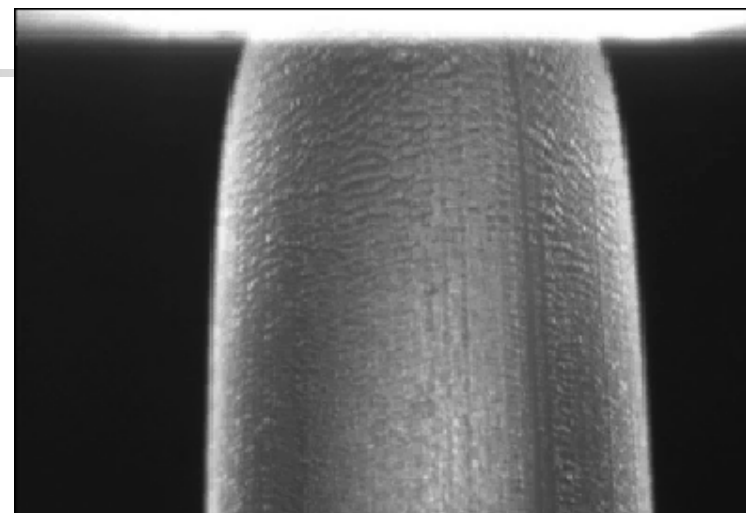
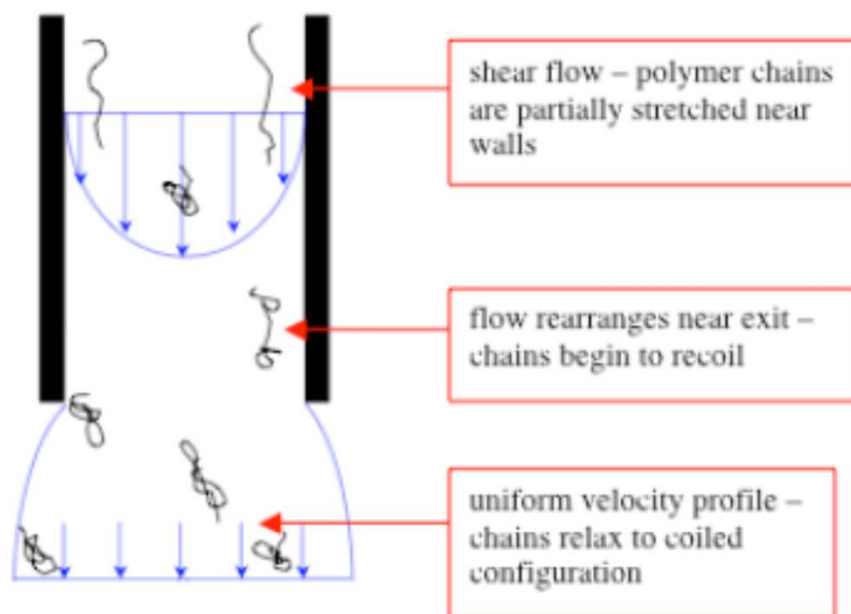
Razlike **normalnih napetosti** so ena od pojavnih oblik nelinearnega reološkega obnašanja viskoelastičnih snovi, ki nastopijo kot posledica elastičnega odziva snovi v pogojih strižnega toka.

$$N_1(\dot{\gamma}) = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$$

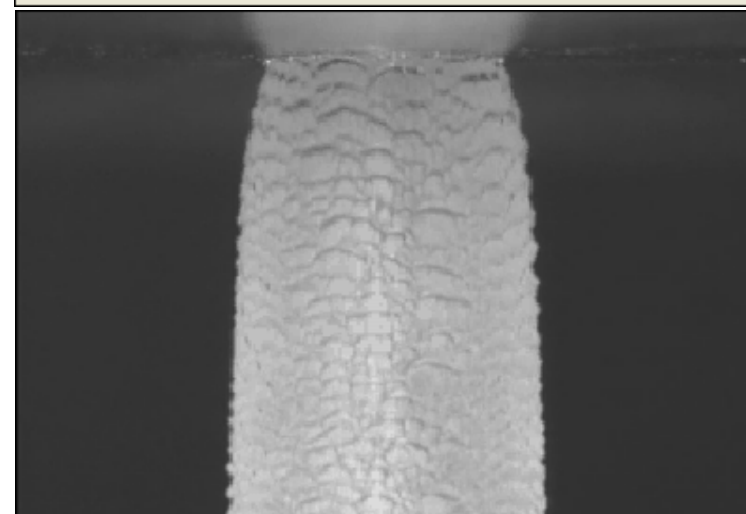
$$N_2(\dot{\gamma}) = \sigma_{yy} - \sigma_{zz}$$

Viskoelastično obnašanje

“**Sharkskin**” je hrapavost površine povzročena med ekstruzijo številnih polimerov npr linearni PE nizke gostote LLDPE ali polybutadien PBD. Ta nestabilnost omejuje hitrost s katero lahko ekstrudiramo polimer, pri tem pa poveča stroške in energijo potrebno za proizvodnjo.



web_transition

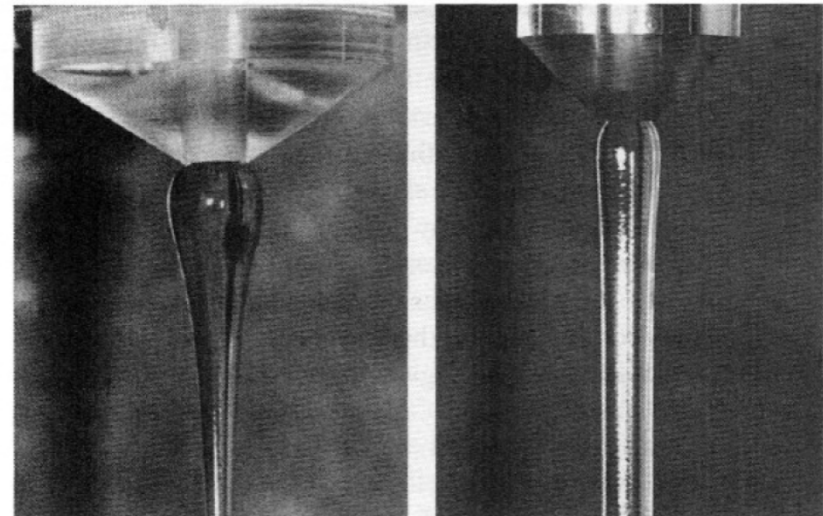
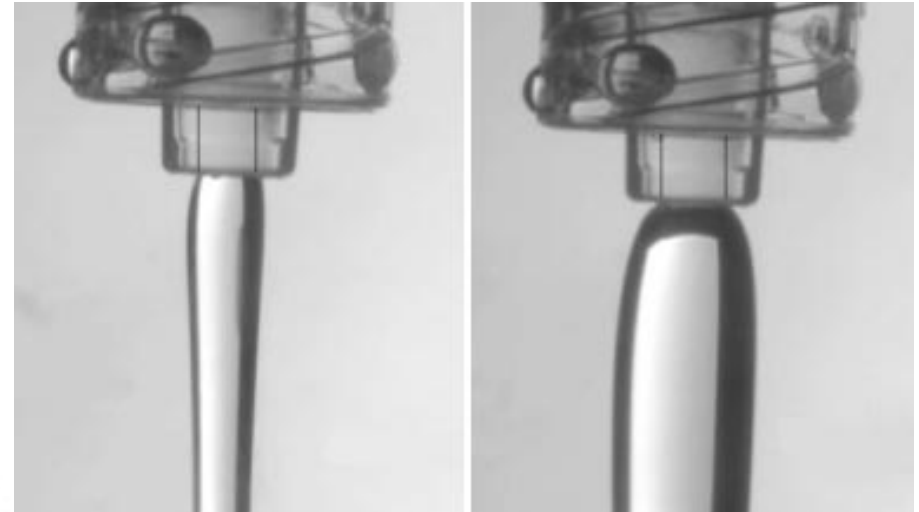
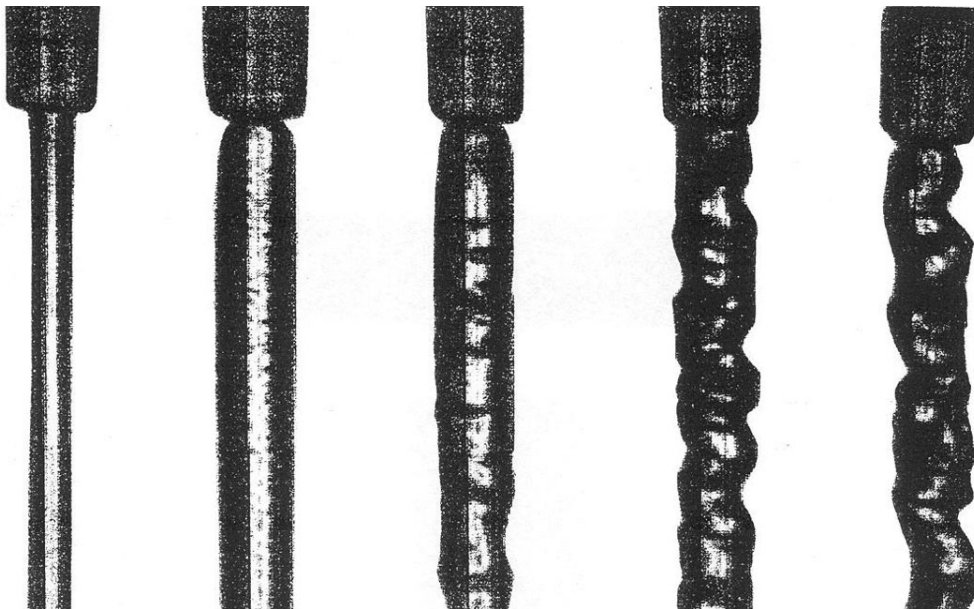


web_sharkskin

Viskoelastično obnašanje

Deformacijsko nabrekanje: die swell

Ekstruzija propilena
Hitrost iztoka narašča





reometrija

Določanje viskoelastičnih lastnosti tekočin in poltrdnih snovi z rotacijskimi reometri

Merjenje viskoelastičnih lastnosti realnih snovi je pomembno, kadar želimo na osnovi makroskopskih (mehanskih) lastnosti sklepati na strukturo materiala.

Ne-destruktivni strižni pogoji: majhne deformacije

viskoelastično obnašanje

- ❑ Oscilatorno merjenje: G' , G'' , G^* , η^* , $\delta = f(\omega)$
- ❑ Testi lezenja in obnove: J , G , λ

reometrija

določa se viskozni in elastični doprinos k viskoelastičnemu odzivu snovi

meritve potekajo pri ne-destruktivnih strižnih pogojih
linearen viskoelastičen odziv: enolična določitev reoloških količin:

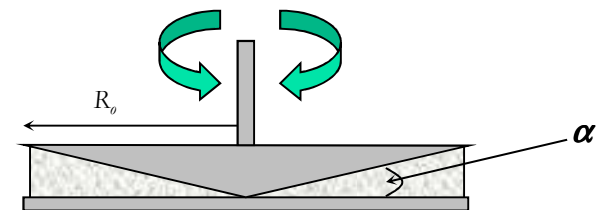
Strižna napetost je linearno odvisna od strižne deformacije: $\tau \propto \gamma$

Oscilatorne meritve:

odziv snovi na vsiljeno strižno deformacijo je periodično nihanje strižne napetosti z določeno frekvenco in amplitudo.

$$\tau_a = G^* \cdot \gamma_a$$

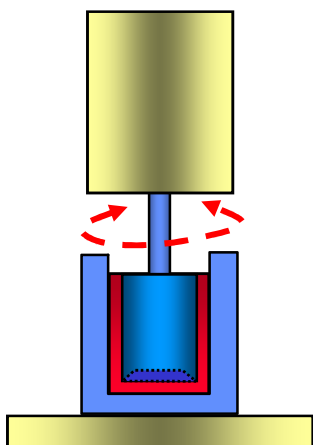
a - amplituda



reometrija

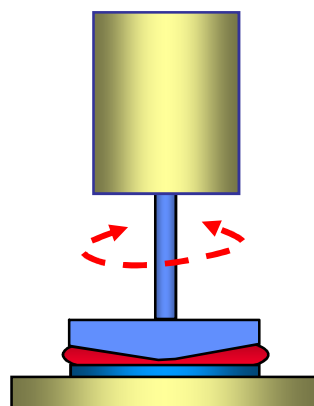
Tipične geometrije senzorskih sistemov rotacijskih reometrov:

Koaksialni valji



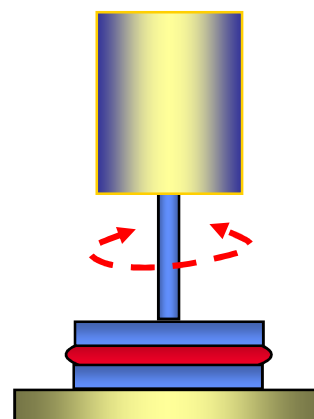
Nizka do
srednja
viskoznost

Stožec - plošča



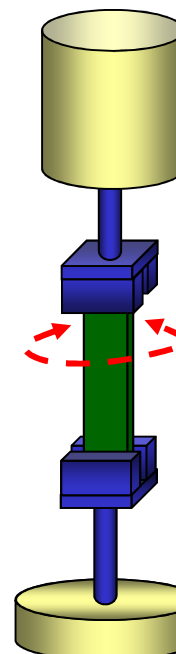
Nizka do
visoka
viskoznost

Vzporedni plošči



Nizka
viskoznost do
skoraj trdno

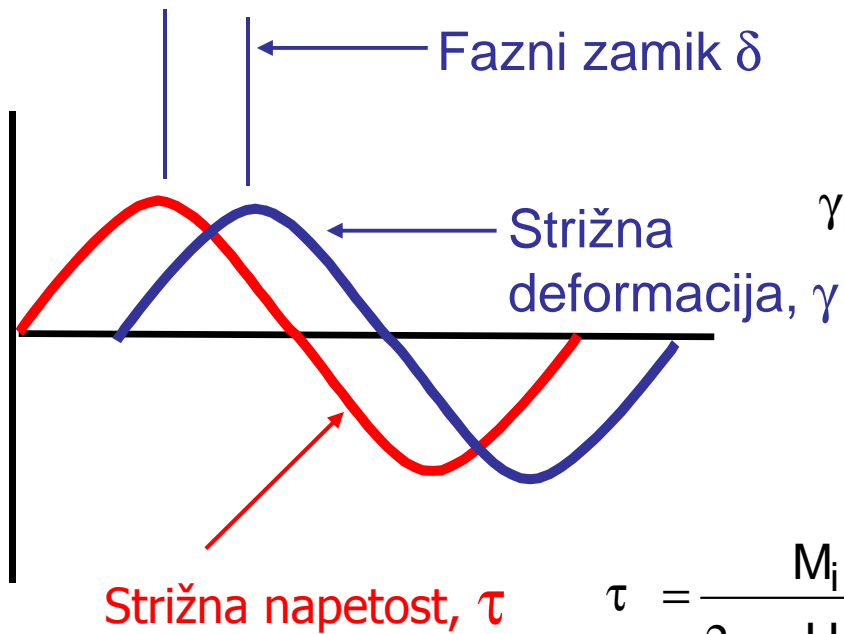
Torzija



Trdne snovi

Oscilacijski testi

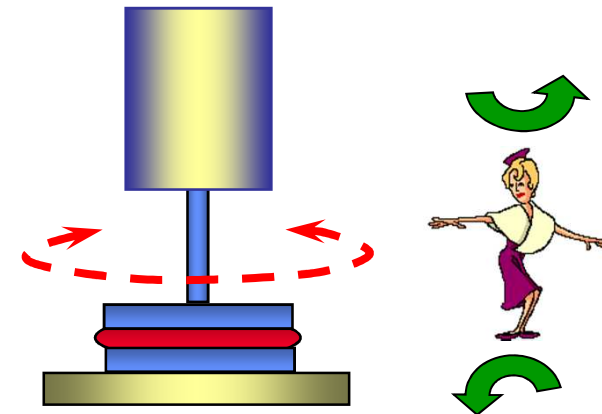
Osnovne definicije



$$\gamma_R = \frac{R \cdot \varphi}{H}$$

$$\tau = \frac{M_i}{2 \cdot \pi \cdot H \cdot R^2}$$

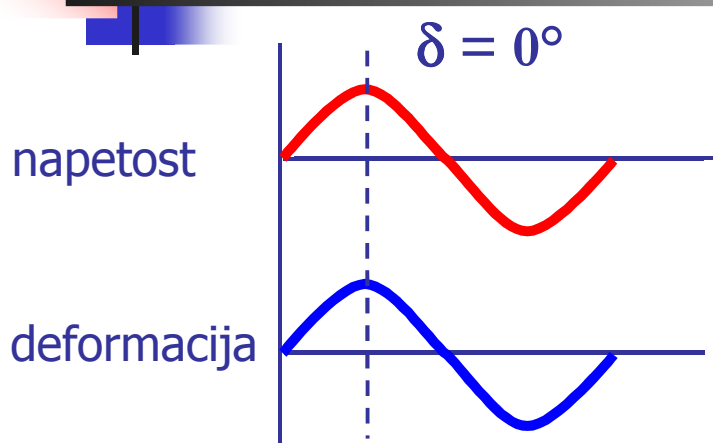
$$\dot{\gamma}_R = \frac{R_0 \cdot \omega}{H}$$



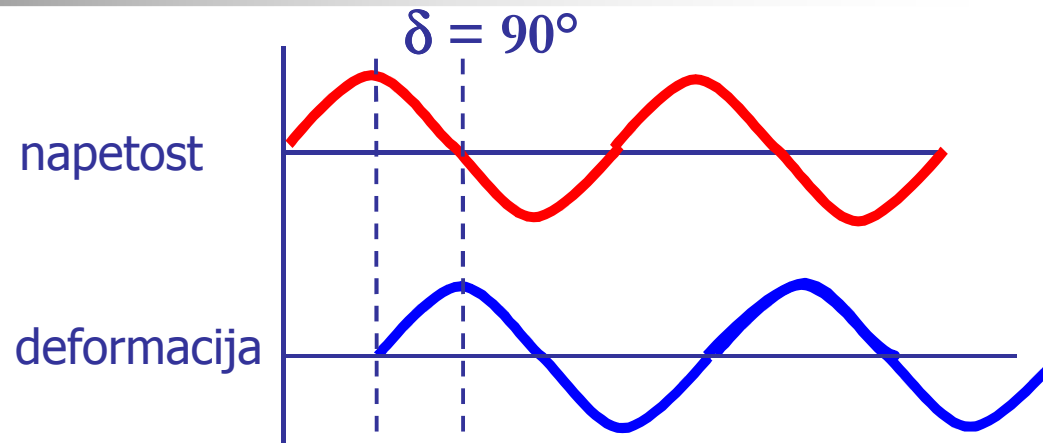
Oscilacijski testi

Osnovne definicije

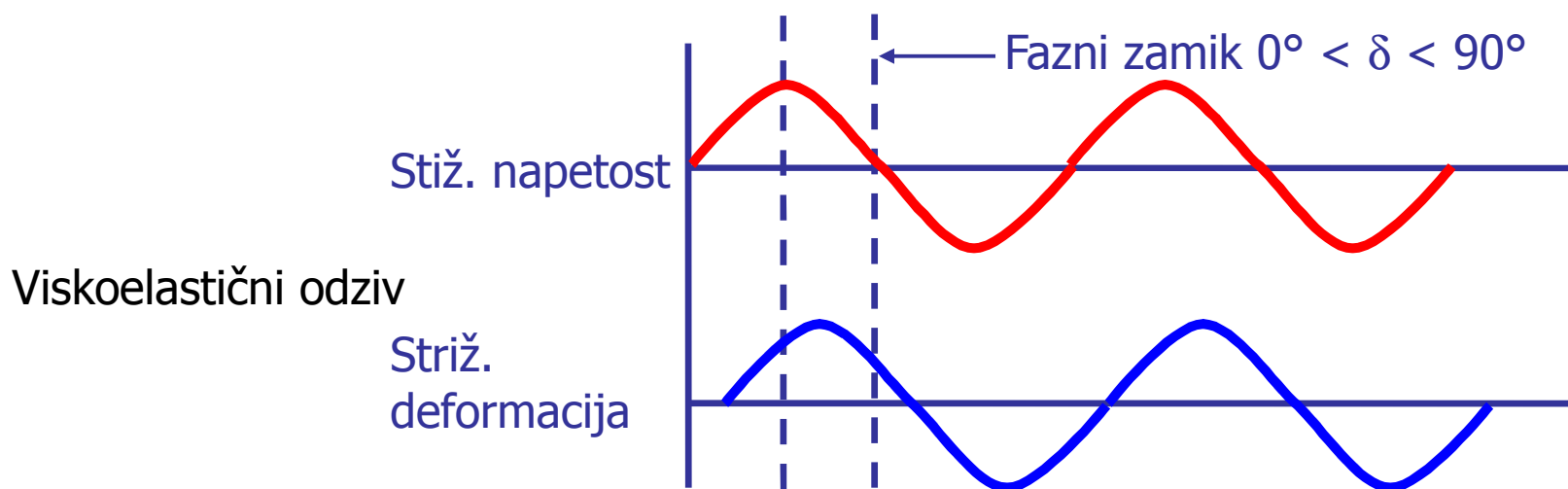
Ekstrema odzivov



Elastično trdno (Hookov zakon)

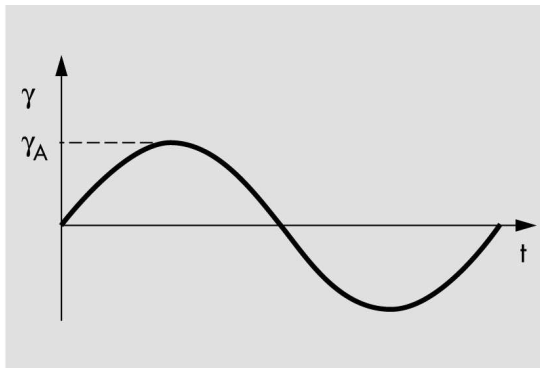


Viskozna tekočina (Newtonov zakon)



Oscilacijski testi

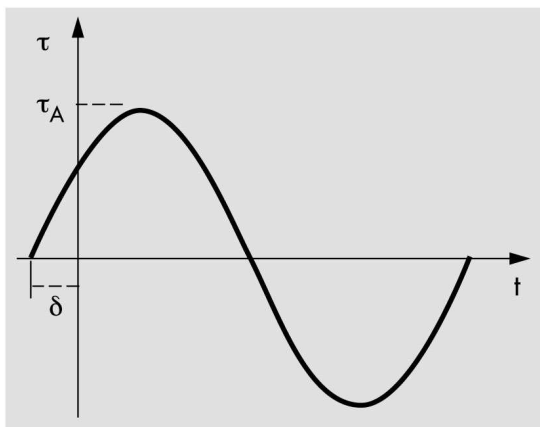
Osnovne definicije



Vsiljena amplituda strižne deformacije: γ_0

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

Časovno odvisna,
S časom se sinusno spreminja z določeno frekvenco



Odziv $\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$

Strižna napetost se periodično spreminja z določeno amplitudo in enako frekvenco.

Za viskoelastične snovi je periodično nihanje strižne napetosti zamaknjeno za fazni zamik δ glede na vsiljeno amplitudo strižne deformacije

Oscilacijski testi

Osnovne definicije

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

G^* [Pa] kompleksni strižni modul

Zakon elastičnosti po Hookovem zakonu: $G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$

G' [Pa] modul akumulacije energije - elastični doprinos (elastični modul)

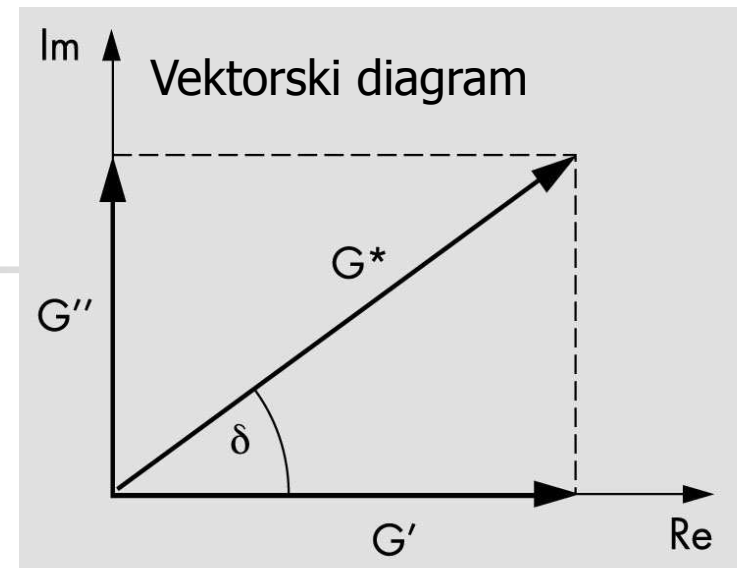
G'' [Pa] modul energetske izgube - viskozni doprinos (viskozni modul)

G' ... ki je v fazi z vsiljeno strižno deformacijo: $G' = (\tau_0/\gamma_0) \cos \delta$

G'' ... ki je v izven faze fazi z vsiljeno strižno deformacijo: $G'' = (\tau_0/\gamma_0) \sin \delta$

$\tan \delta = G''/G'$... damping or loss factor – faktor dušenja

je razmerje med viskoznim in elastičnim doprinosom.



Oscilacijski testi

Osnovne definicije

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

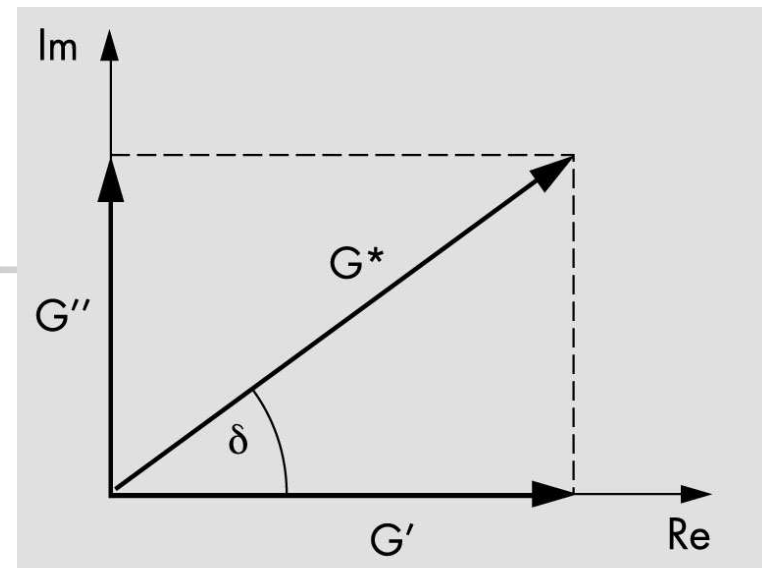
$$\tau(t) = \gamma_a \cdot [G' \cdot \sin(\omega \cdot t) + G'' \cdot \cos(\omega \cdot t)]$$

G^* kompleksni strižni modul

$$\tau_a = G^* \cdot \gamma_a$$

η^* kompleksna viskoznost :

$$\eta^* = \frac{\tau_a}{\gamma_a \cdot \omega} = \frac{G^*}{\omega}$$



Za idealno trdno telo je:

$$G'' = 0 \text{ in } \delta = 0^\circ,$$

pomeni, da je $G^* = G' = G$

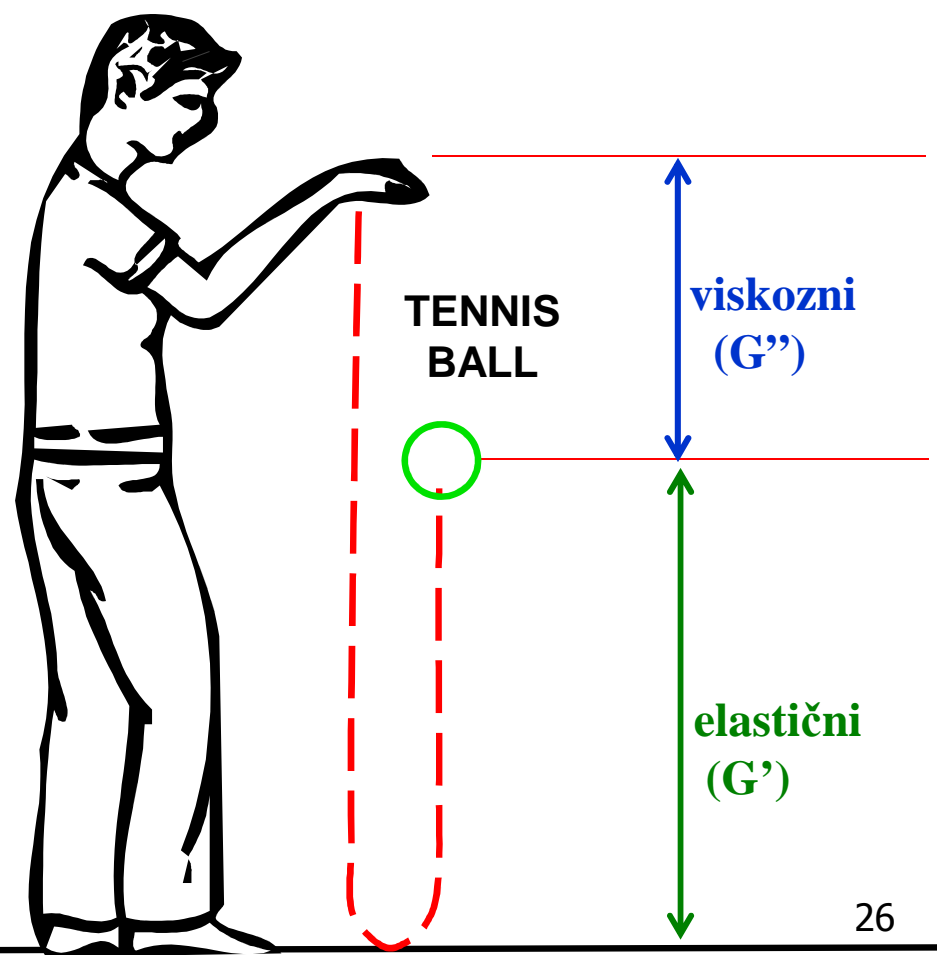
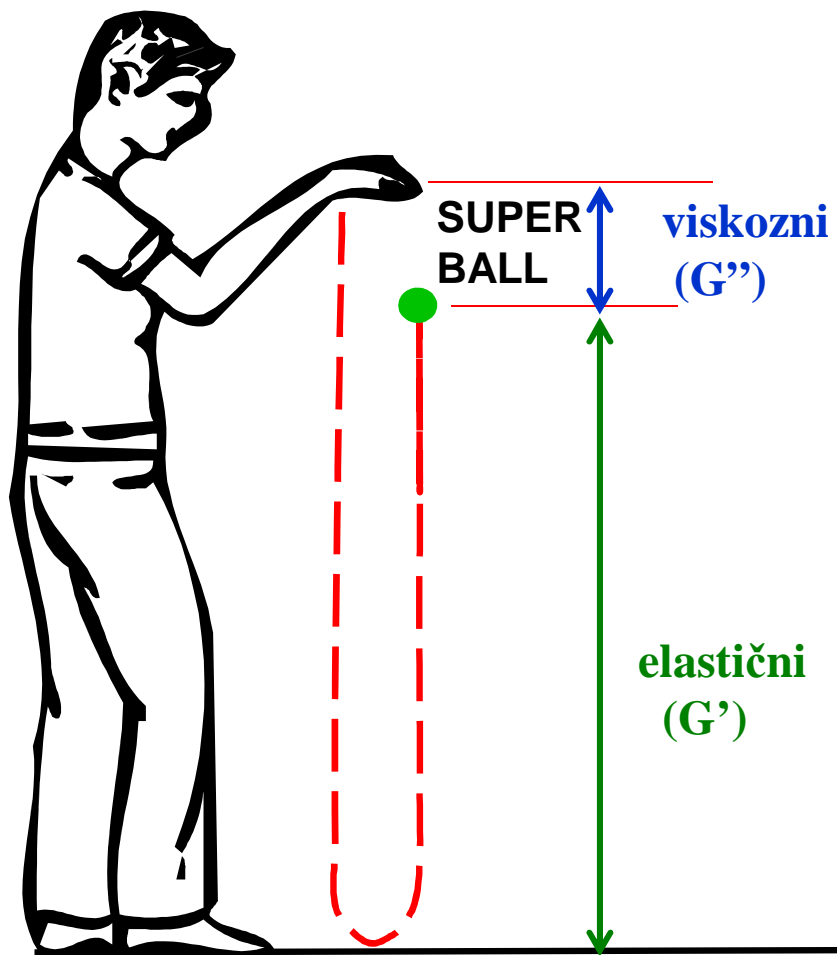
Za idealno tekočino je:

$$G' = 0 \text{ in } \delta = 90^\circ,$$

pomeni, da je $G^* = G''$ in $G''/\omega = \eta^*$

Oscilacijski testi

Osnovne definicije

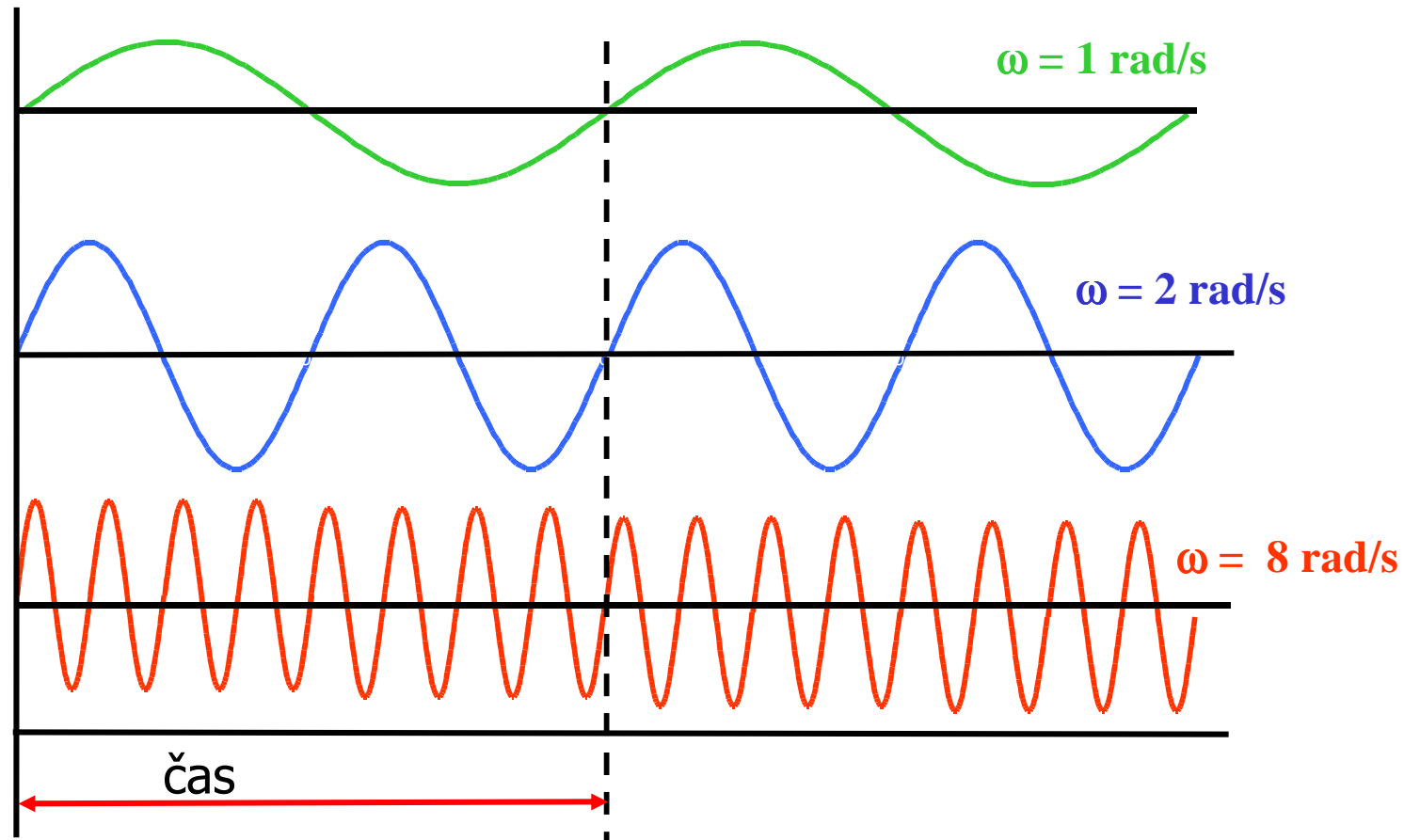
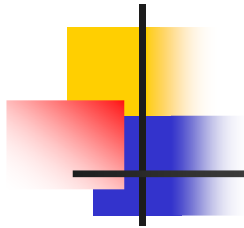


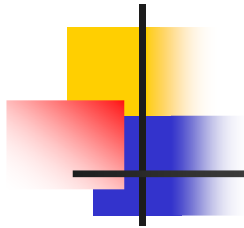
Oscilacijski testi

Osnovne definicije

Dinamične reološke količine

Parameter	Shear	Units
Strain	$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$	---
Stress	$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$	Pa
Storage Modulus (Elasticity)	$G' = (\tau_0/\gamma_0) \cos \delta$	Pa
Loss Modulus (Viscous Nature)	$G'' = (\tau_0/\gamma_0) \sin \delta$	Pa
Tan δ	G''/G'	---
Complex Modulus	$G^* = (G'^2 + G''^2)^{0.5}$	Pa
Complex Viscosity	$\eta^* = G^*/\omega$	Pa-sec

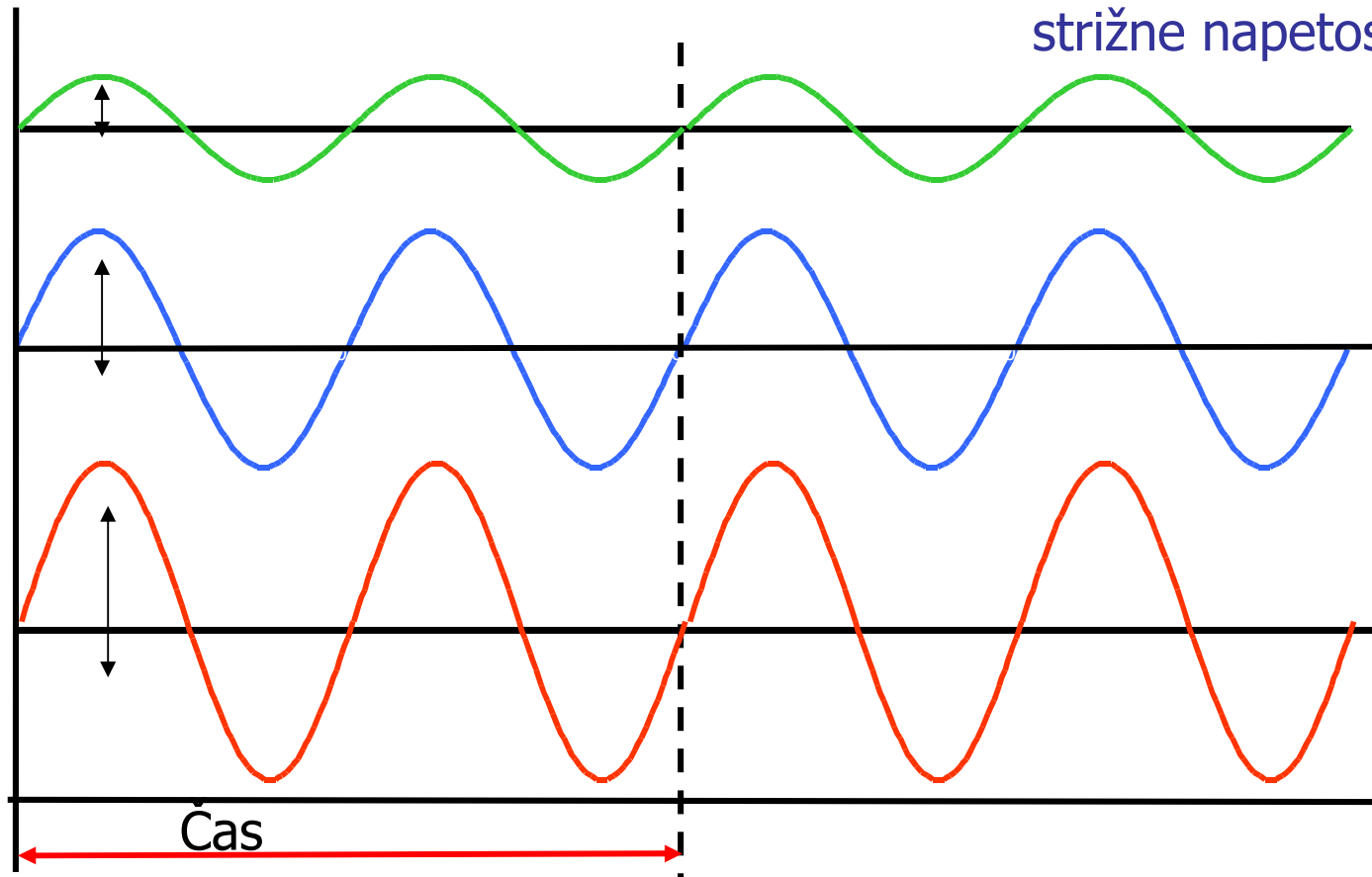




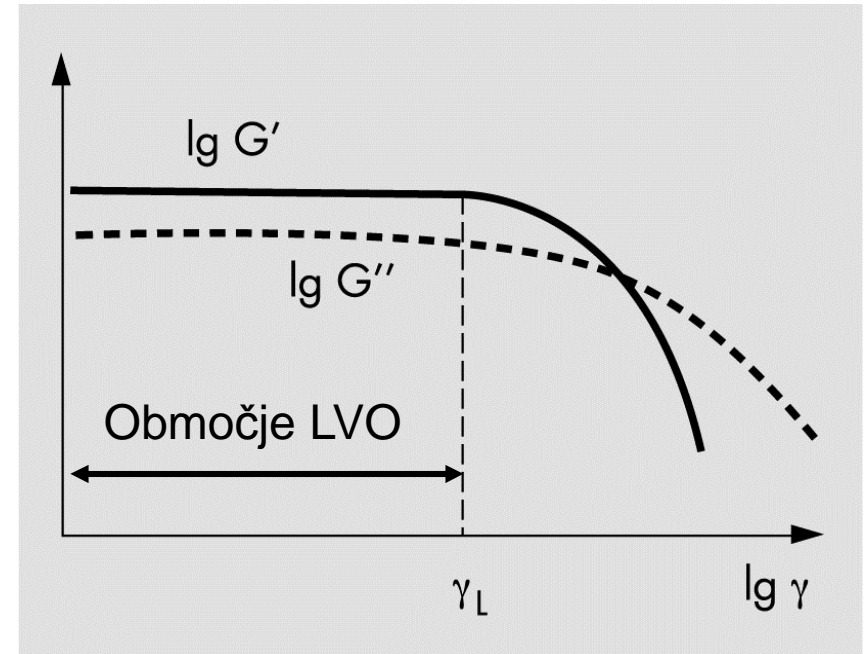
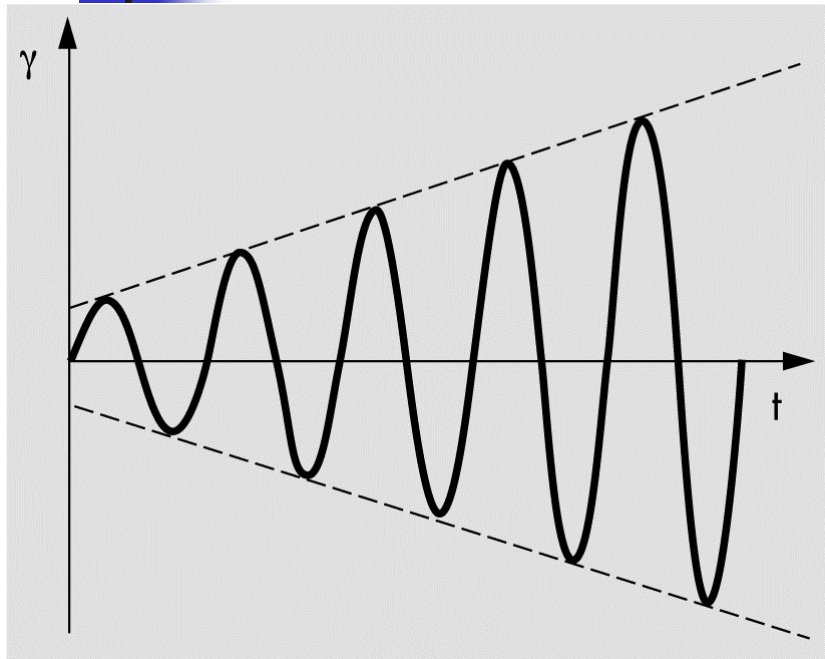
reometrija

Oscilacijski testi

Amplituda
strižne deformacije in
strižne napetosti



DOLOČANJE OBMOČJA LINEARNEGA VISKOELASTIČNEGA ODZIVA

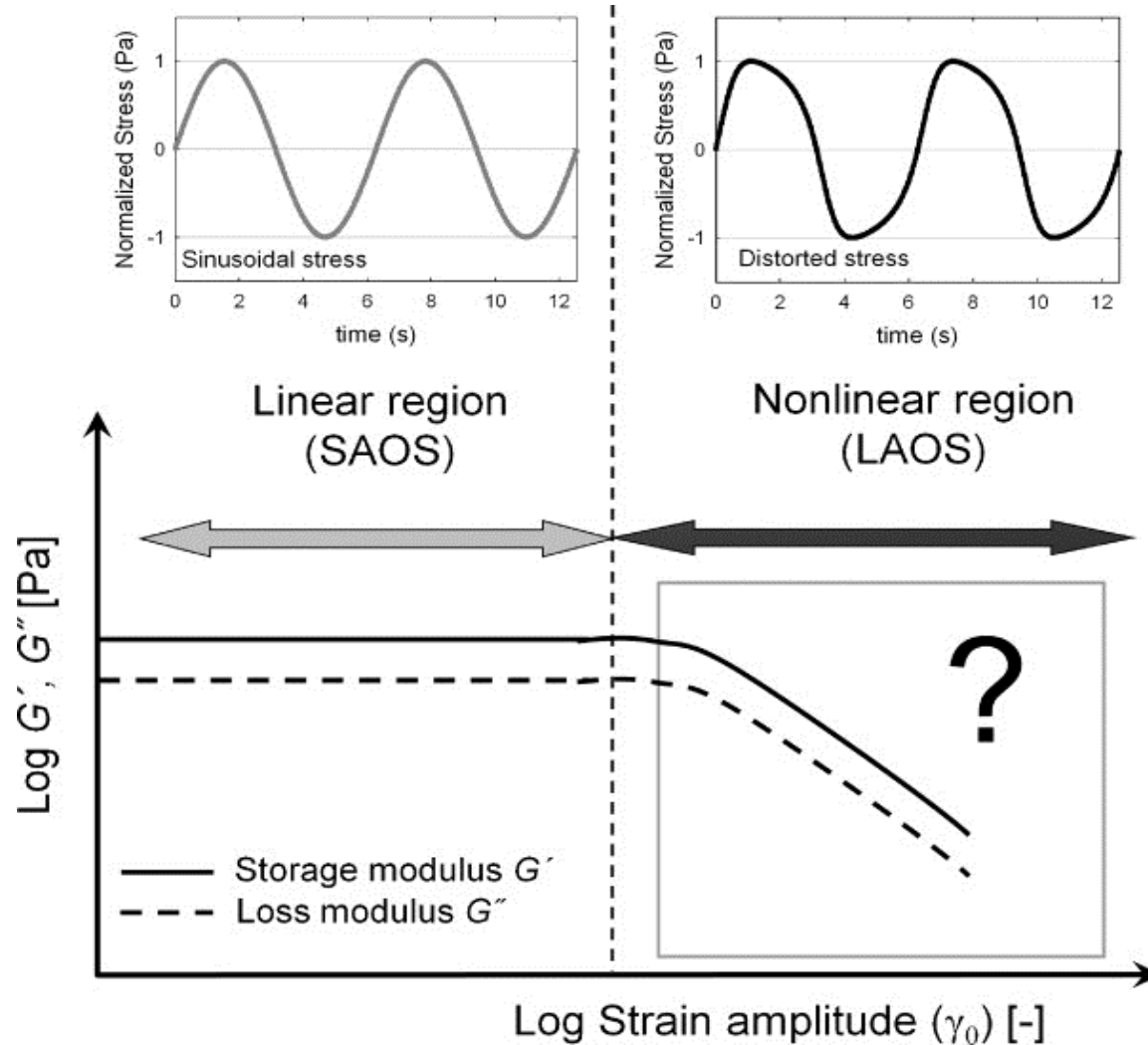


Odvisnost dinamičnih količin od amplitude strižne deformacije:

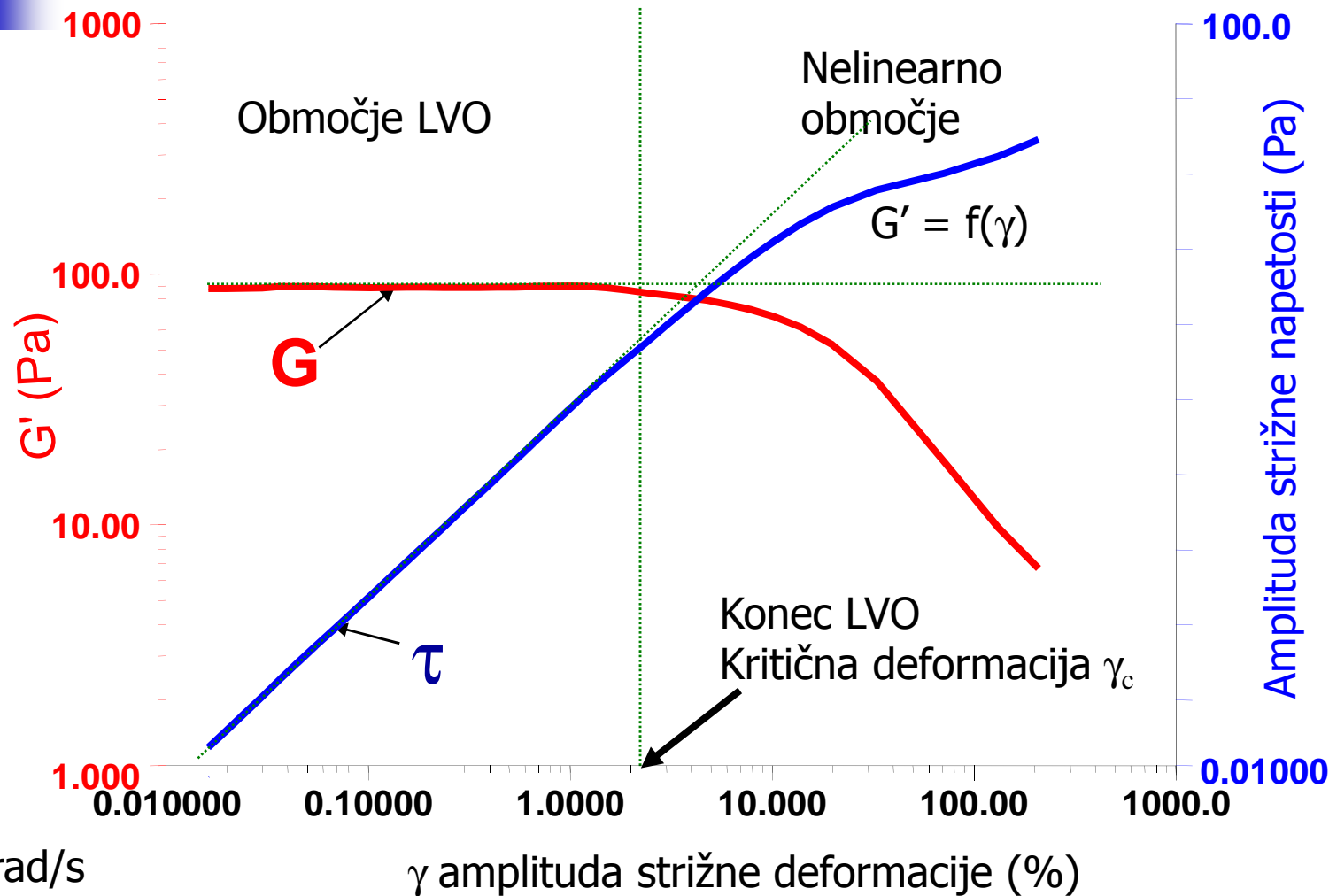
Pri konstantni frekvenci spreminjamo velikost deformacije

Pri testu je treba vedno podati frekvenco oscilacije

DOLOČANJE OBMOČJA LINEARNEGA VISKOELASTIČNEGA ODZIVA

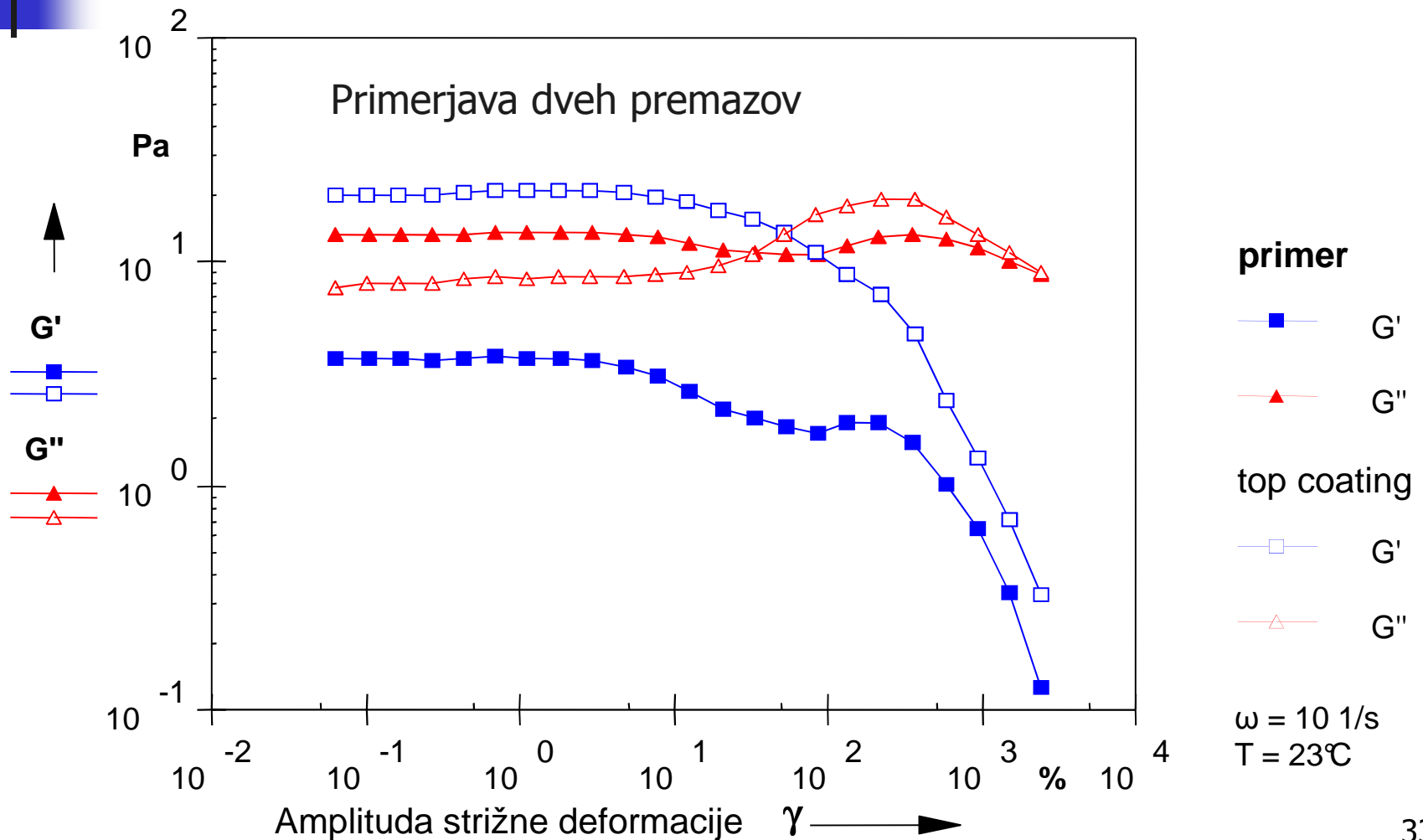


DOLOČANJE OBMOČJA LINEARNEGA VISKOELASTIČNEGA ODZIVA



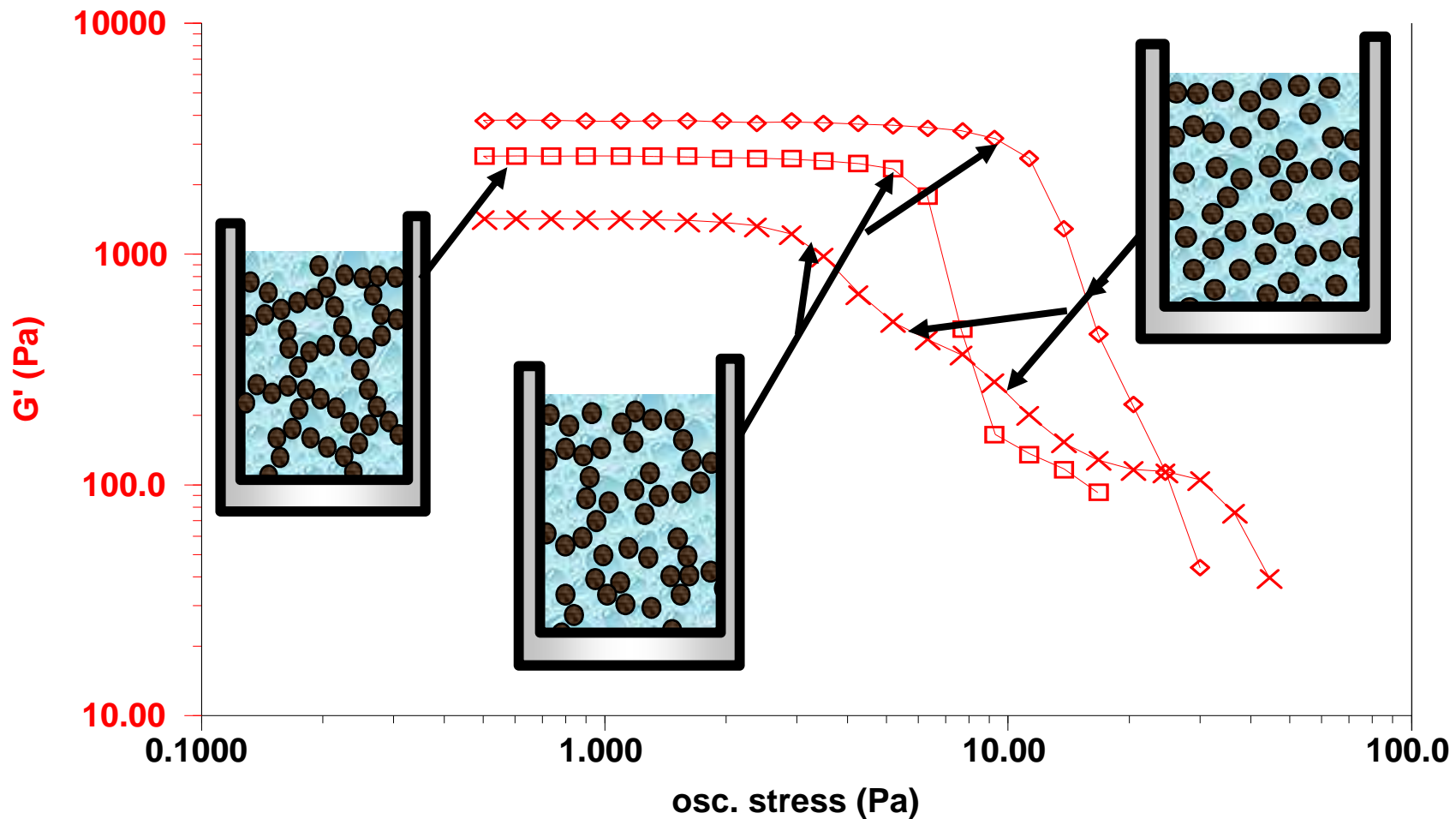
$\omega = 10 \text{ rad/s}$

DOLOČANJE OBMOČJA LINEARNEGA VISKOELASTIČNEGA ODZIVA



DOLOČANJE OBMOČJA LINEARNEGA VISKOELASTIČNEGA ODZIVA

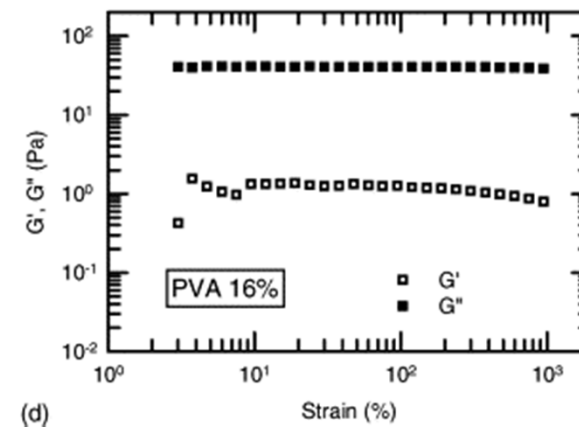
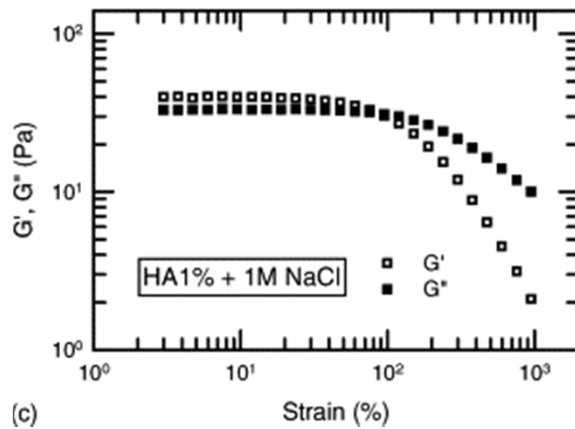
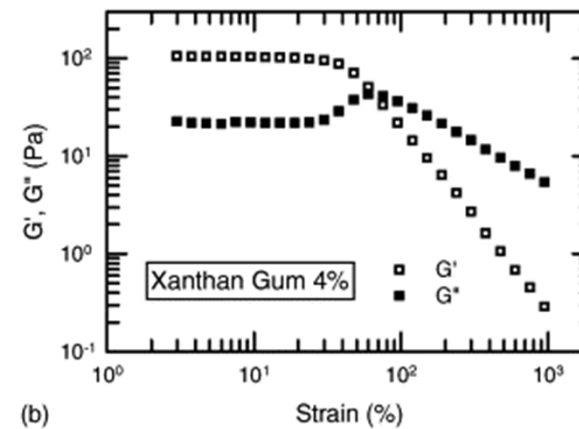
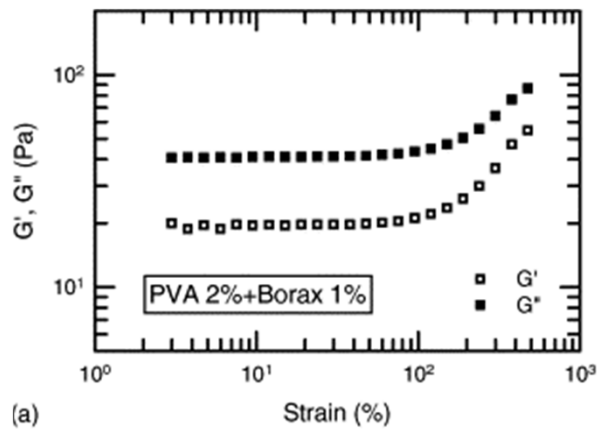
Ink Samples: Oscillation Stress Sweeps @ 6.28 rad/s



reometrija

Oscilacijski testi

Vpliv nprtranje strukture na odvisnost dinamičnih modulov od amplitude strižne deformacije

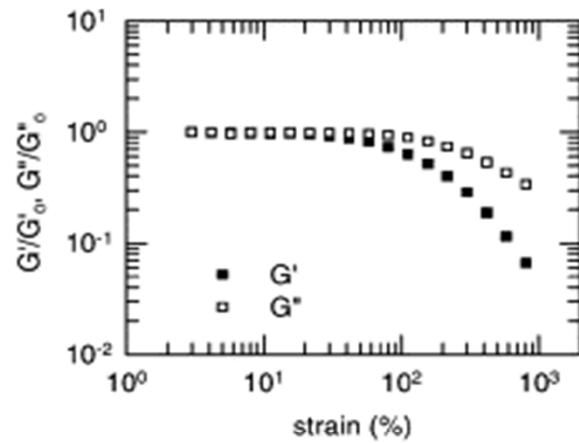


reometrija

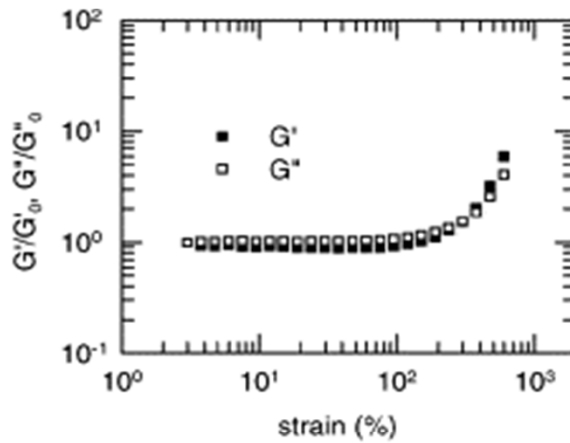
Oscilacijski testi

Vpliv nprtranje strukture na odvisnost dinamičnih modulov od amplitude strižne deformacije

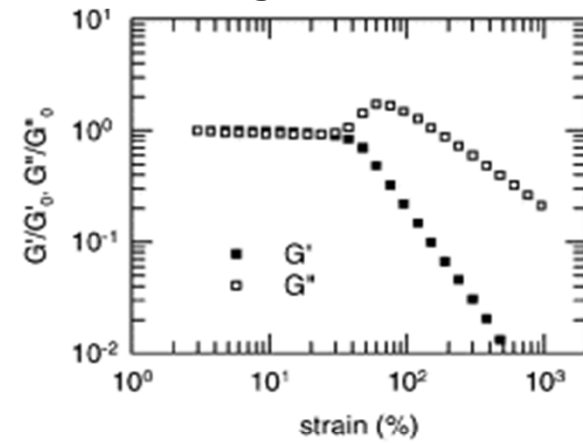
Polimerne raztopine



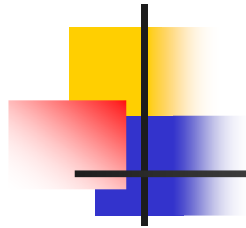
Močni geli



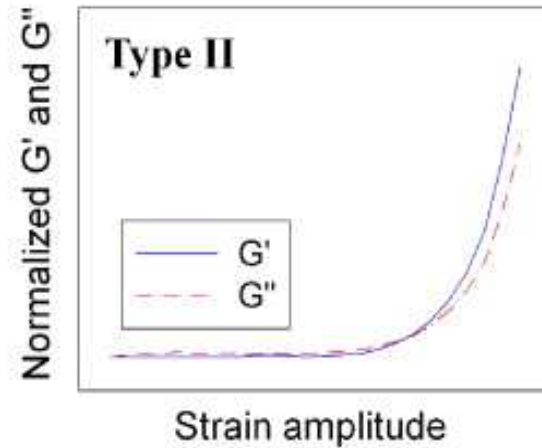
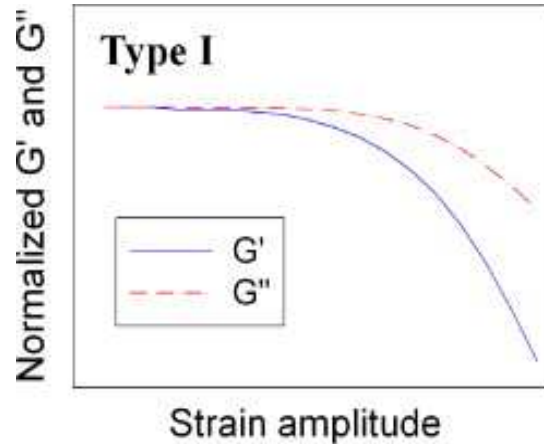
Šibki geli



Vpliv nprtranje strukture na odvisnost dinamičnih modulov od amplitude strižne deformacije

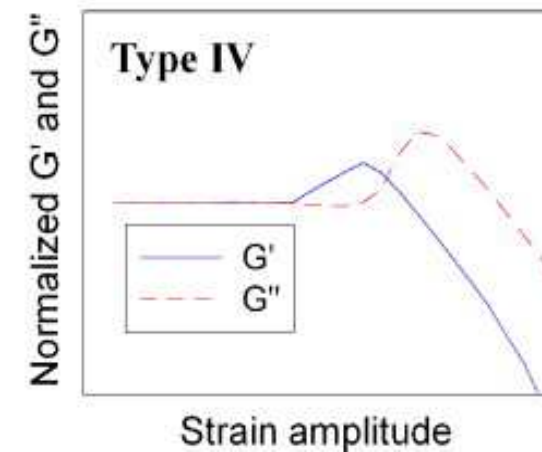
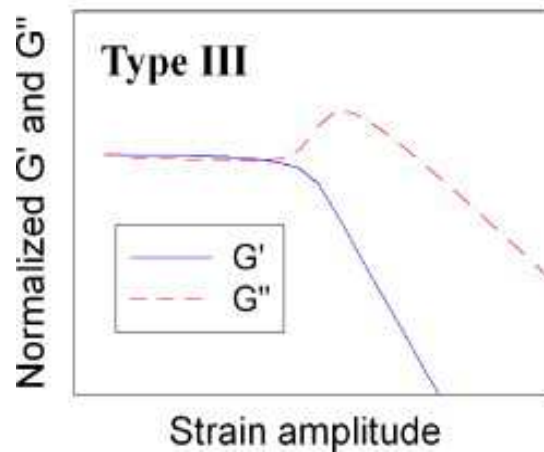


Strižno zmanjševanje modulov



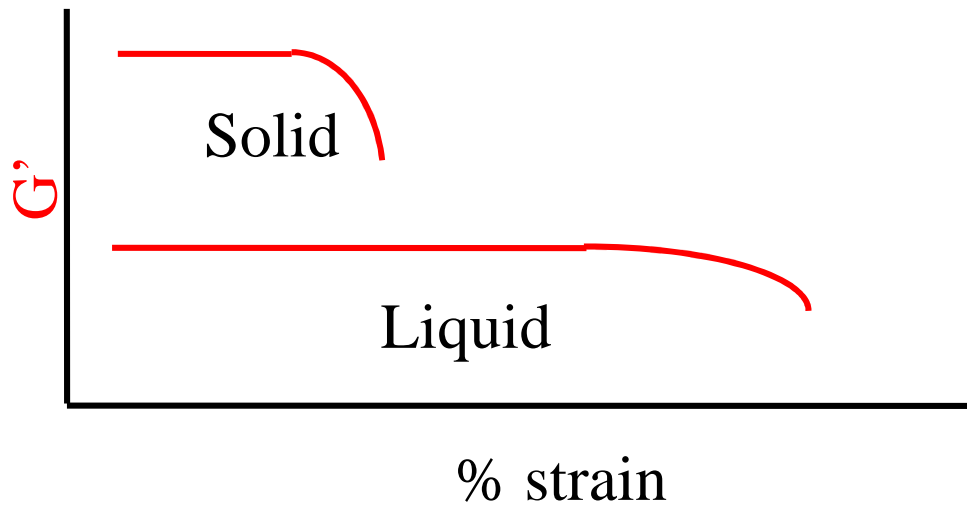
Strižno povečevanje modulov

Maksimum za G''



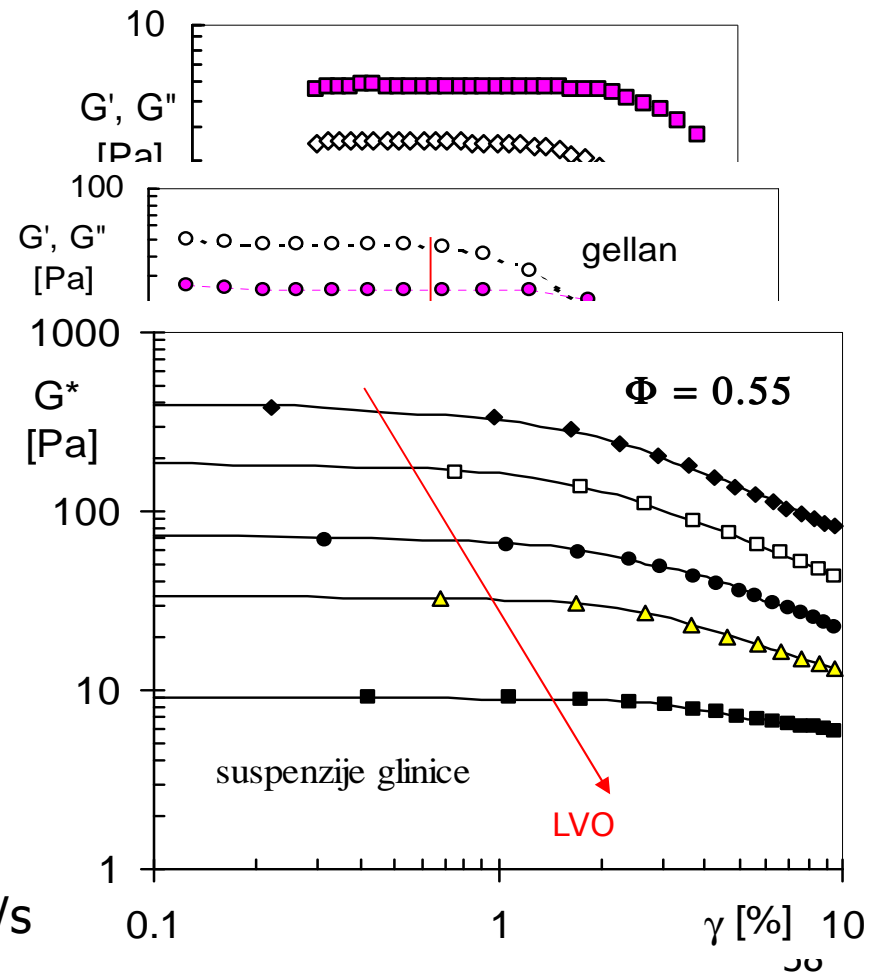
Maksimum za G'' in G'

DOLOČANJE OBMOČJA LINEARNEGA VISKOELASTIČNEGA ODZIVA



V splošnem je LVO ožje, ko je material v bolj "trdnem" stanju.

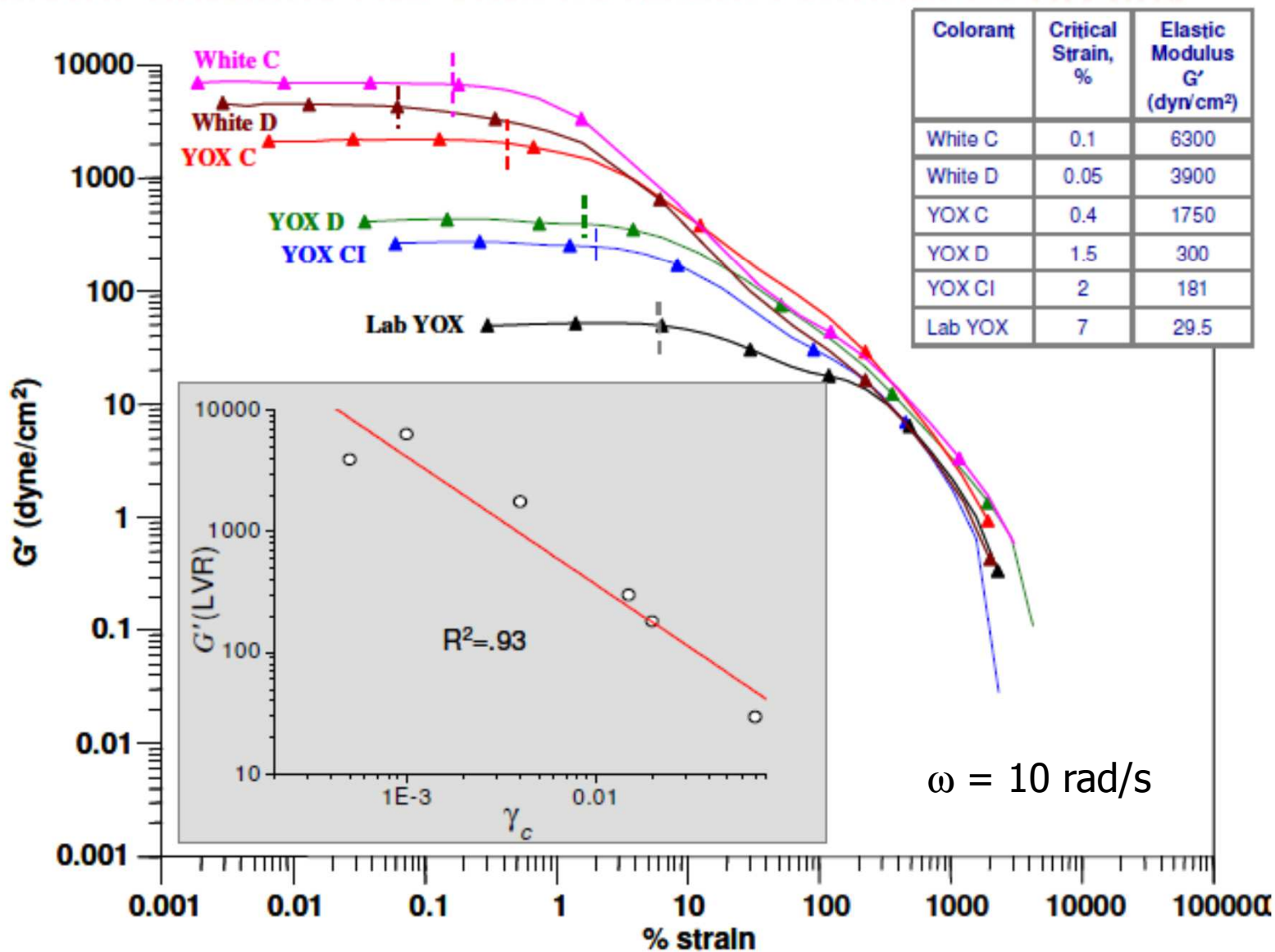
$\omega = 6,28 \text{ rad/s}$



reometrija

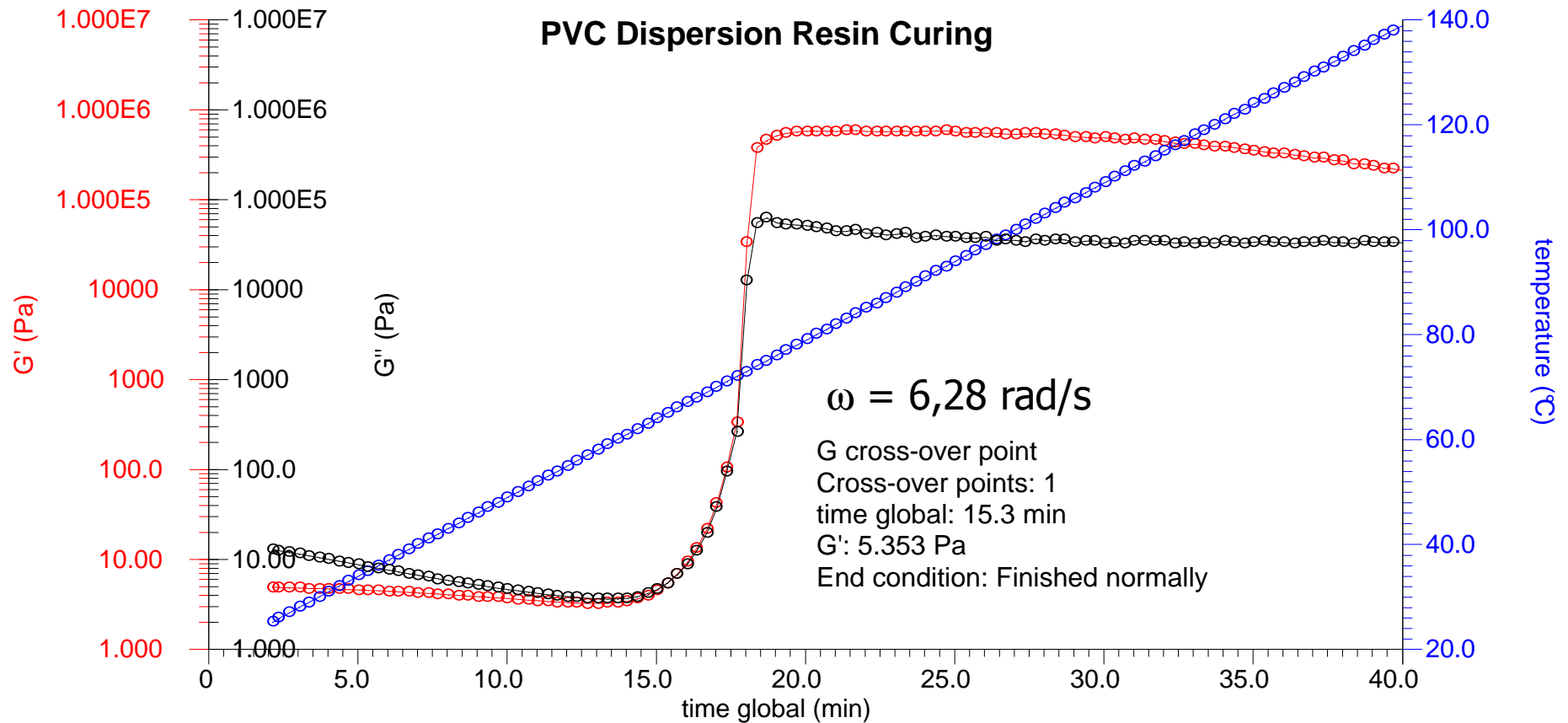
Oscilacijski testi

DOLOČANJE OBMOČJA LINEARNEGA VISKOELASTIČNEGA ODZIVA



reometrija

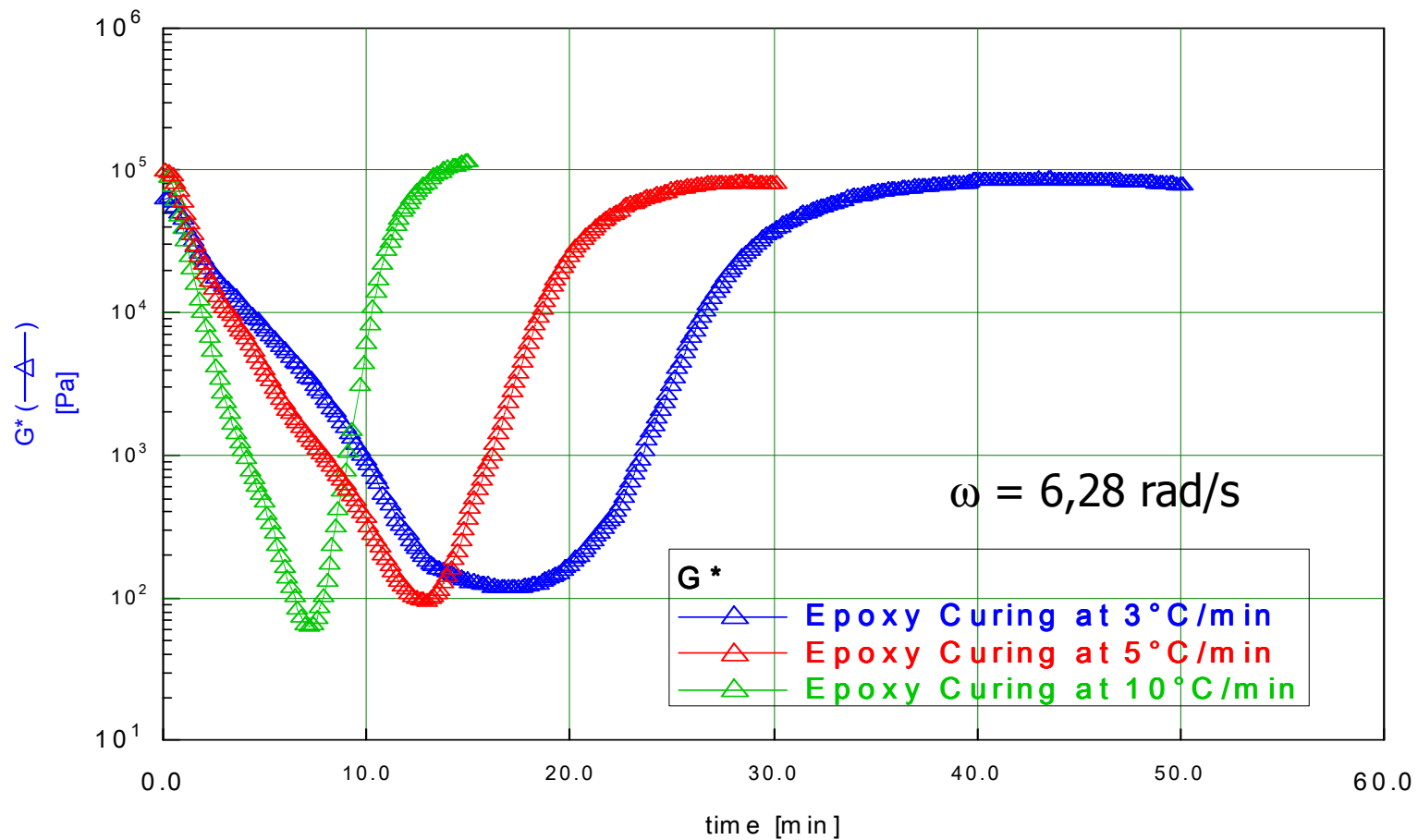
Temperaturna odvisnost dinamičnih modulov – proces utrjevanja



reometrija

Temperaturna odvisnost kompleksnega strižnega modula:
utrjevanje pri različnih hitrostih ogrevanja

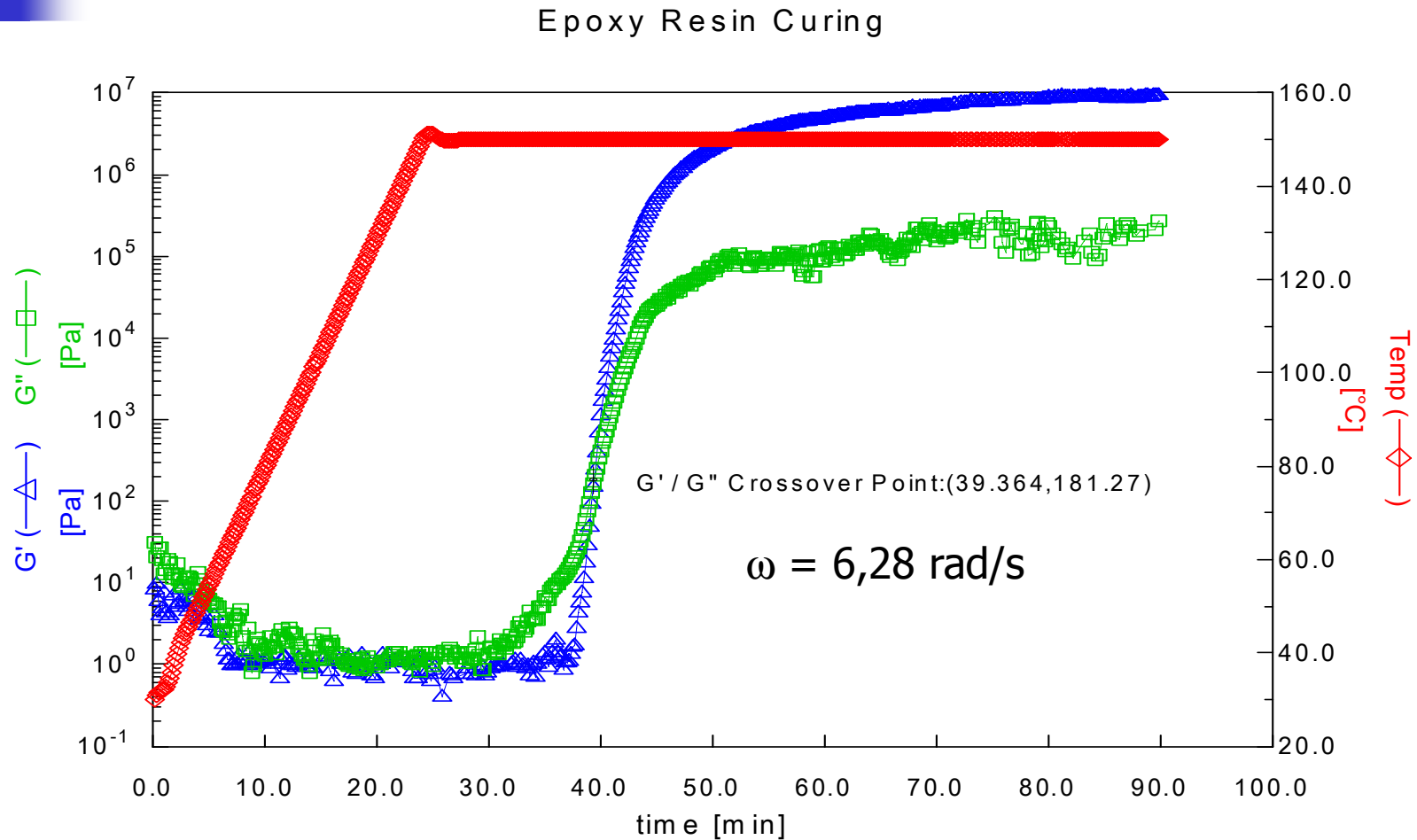
Filled Epoxy Curing



reometrija

Oscilacijski testi

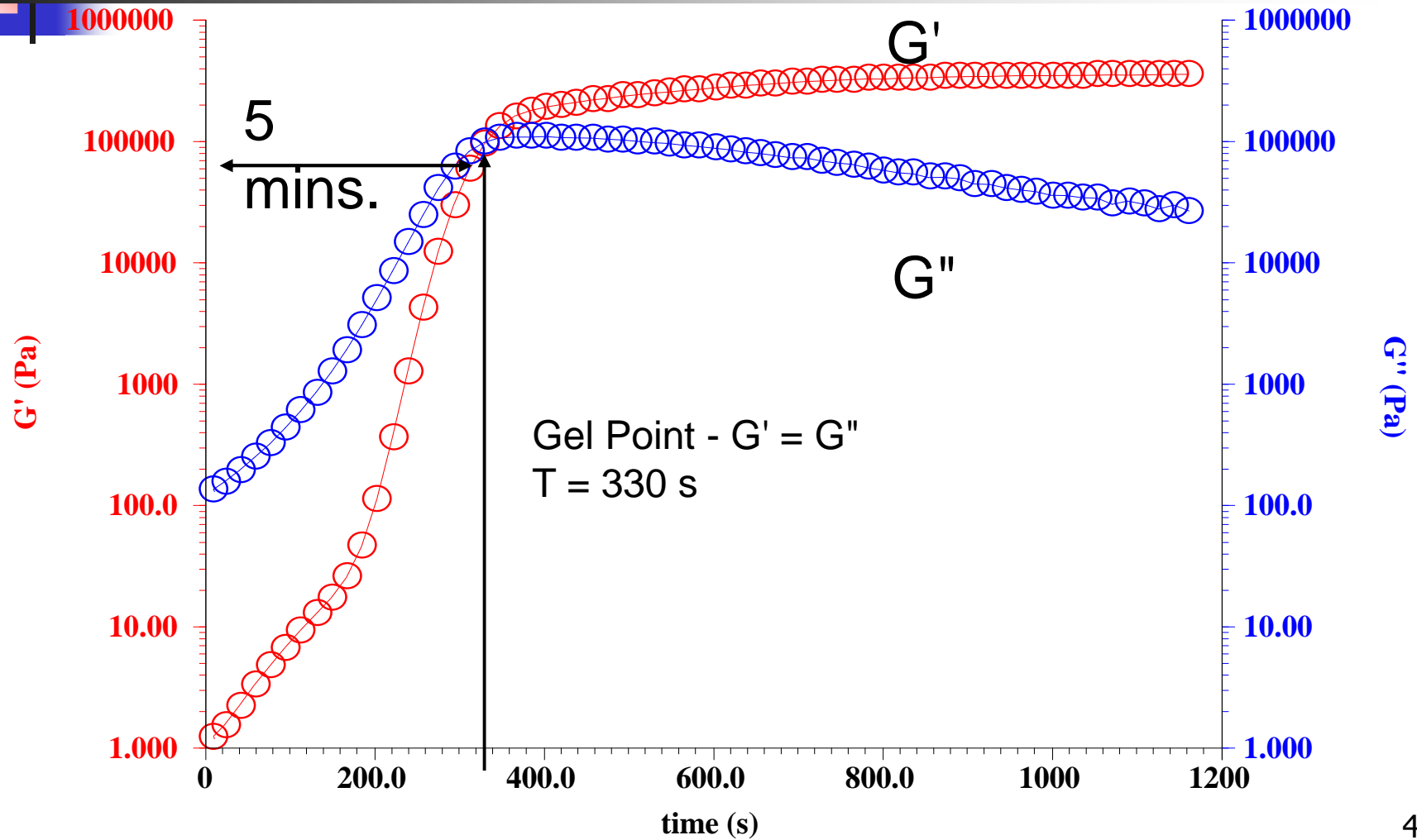
Temperaturna odvisnost dinamičnih modulov:
proces utrjevanja pri izotermnih pogojih



reometrija

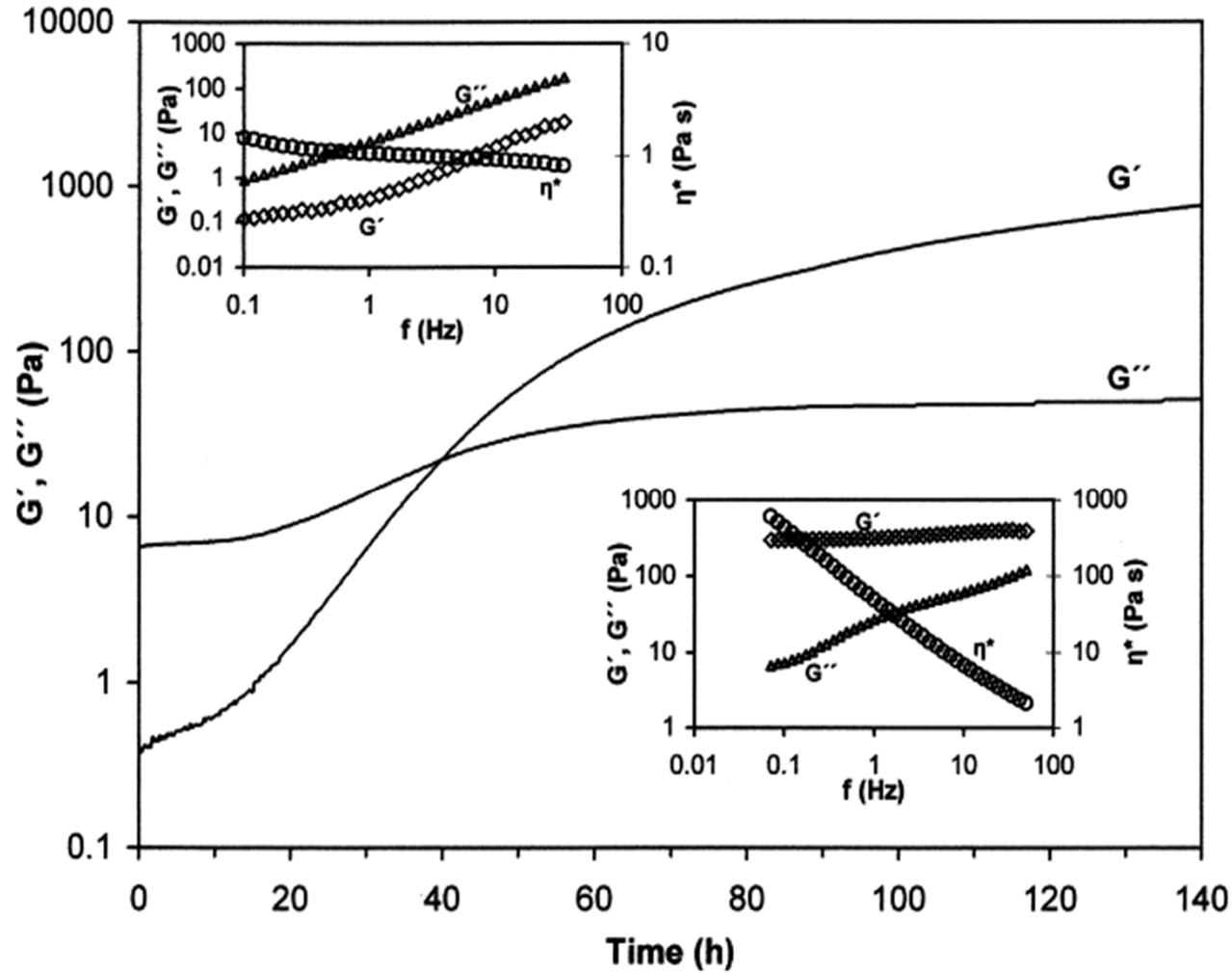
Oscilacijski testi

Časovna odvisnost dinamičnih modulov: Določanje točke geliranja



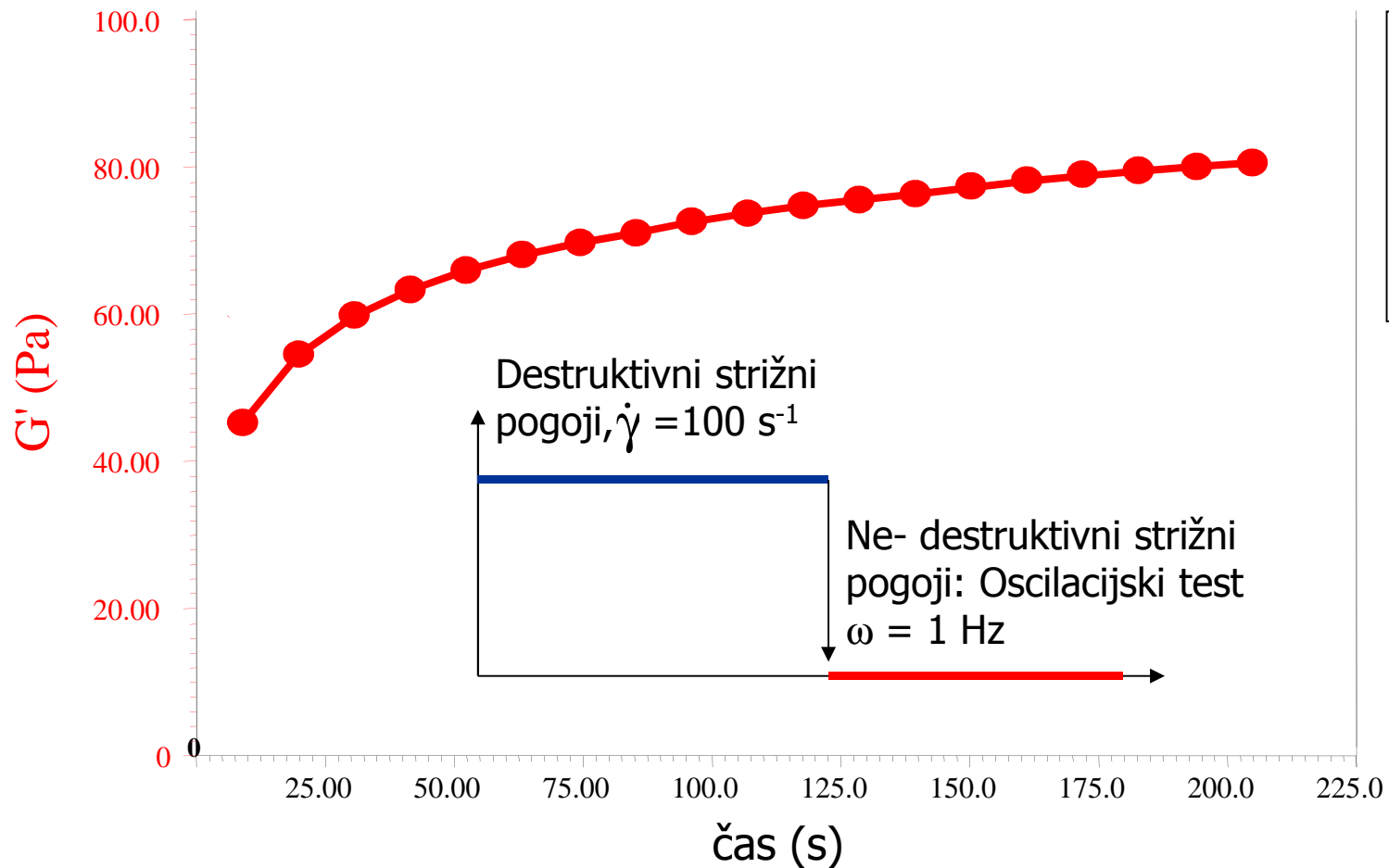
reometrija

Časovna odvisnost dinamičnih modulov: Določanje točke geliranja



Časovna odvisnost elastičnega modula

Obnova notranje strukture po predhodni strižni obremenitvi



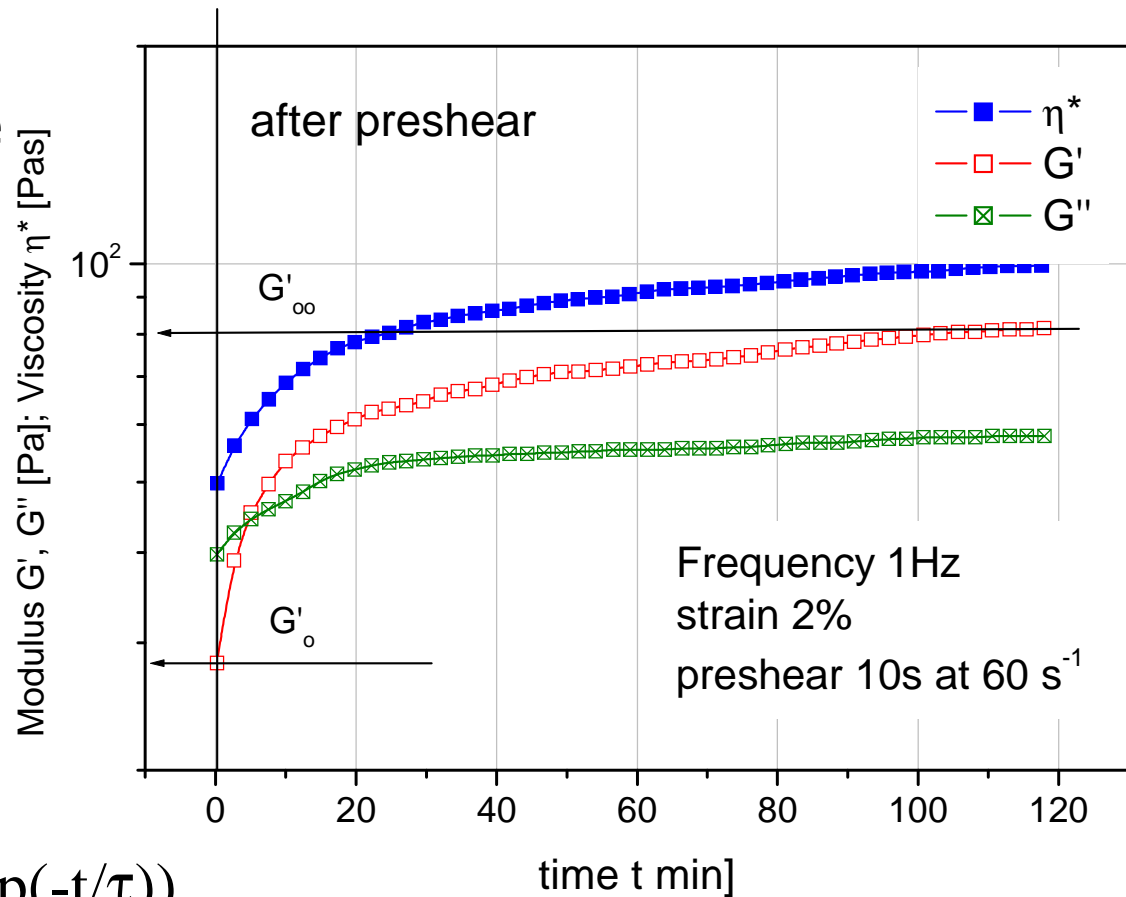
25°C
Pre-shear at
100 sec⁻¹ for
30 seconds.
6.28 rad/sec
1% Strain

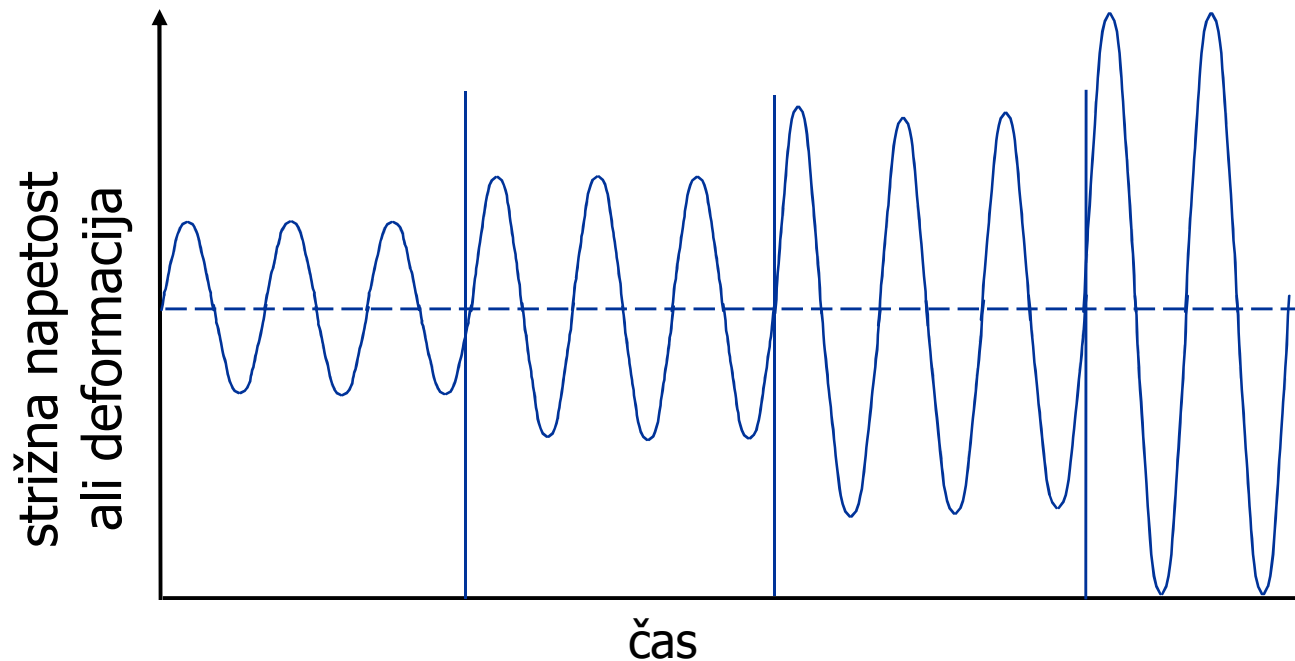
Časovna odvisnost dinamičnih modulusov in kompleksne viskoznosti

Obnova notranje strukture po predhodni strižni obremenitvi.

Naraščanje elastičnega modula s časom lahko opišemo z enačbo:

$$G'(t) = (G'_{\infty} - G'_{\circ})(1 - \exp(-t/\tau))$$

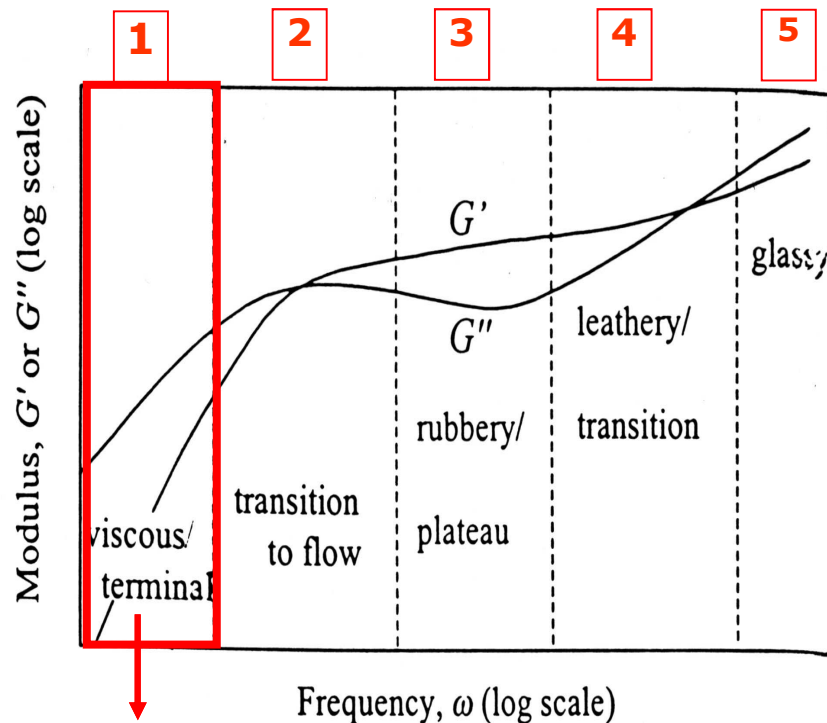


Frekvenčna odvisnost dinamičnih količin – mehanski spekter

Meritev frekvenčne odvisnosti reoloških dinamičnih količin se izvaja pri pogojih LVO (linearnega viskoelastičnega odziva). V tem obnočju so vrednosti neodvisne od amplitude strižne deformacije

dinamične reološke količine so odvisne od frekvence oscilacije

Kako se bo snov odzivala na hitrost vnešene deformacije, je odvisno od snovi same in od časa trajanja nekega procesa deformacije.



1 – viskozno področje:

$G'' > G'$: prevladuje viskozno obnašanje, G'' linearno narašča s frekvenco, G' narašča s kvadratom frekvence.

$$G'' \propto \omega, G' \propto \omega^2;$$

najdaljši relaksacijski čas snovi je:

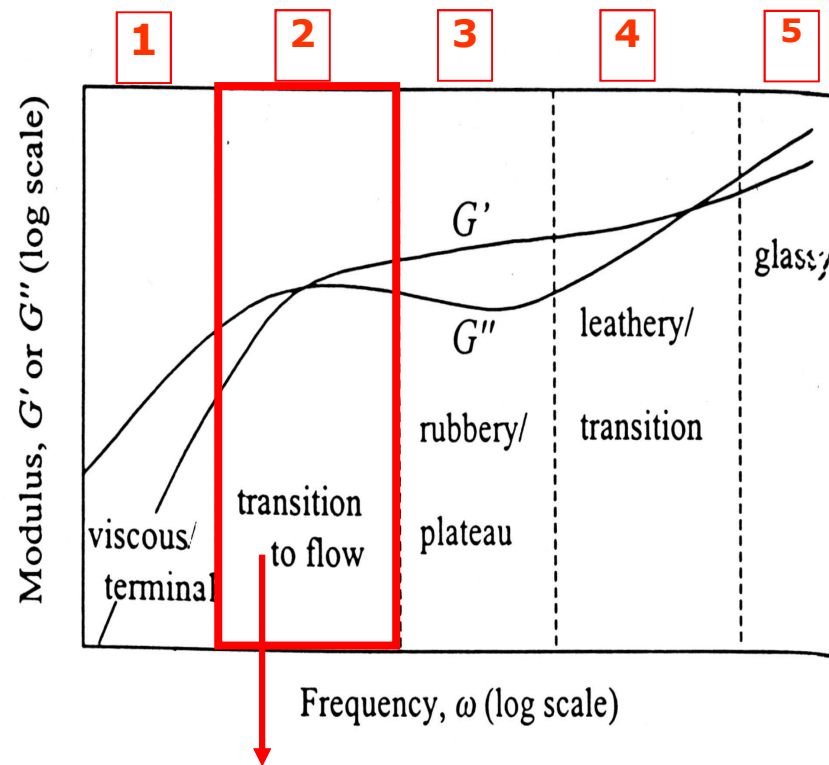
$$\lambda_{max} = (G' / G''). \omega,$$

$$De = \lambda_k / t$$

vse snovi lahko lezejo, odvisno le od frekvenčnega območja, kdaj to lahko opazimo

Frekvenčna odvisnost dinamičnih količin

Kako se bo snov odzivala na **hitrost vnešene deformacije**, je odvisno od **snovi** same in od **časa** trajanja nekega procesa deformacije.



2 – prehodno področje:

z naraščajočo frekvenco pride do prehoda: $G'' > G' \rightarrow G' > G''$;

ko je $G'' = G'$

je $1/\omega = \lambda_M$ ($\lambda = \eta/G$)

(Maxwellov relaksacijski čas),

odziv je značilen za

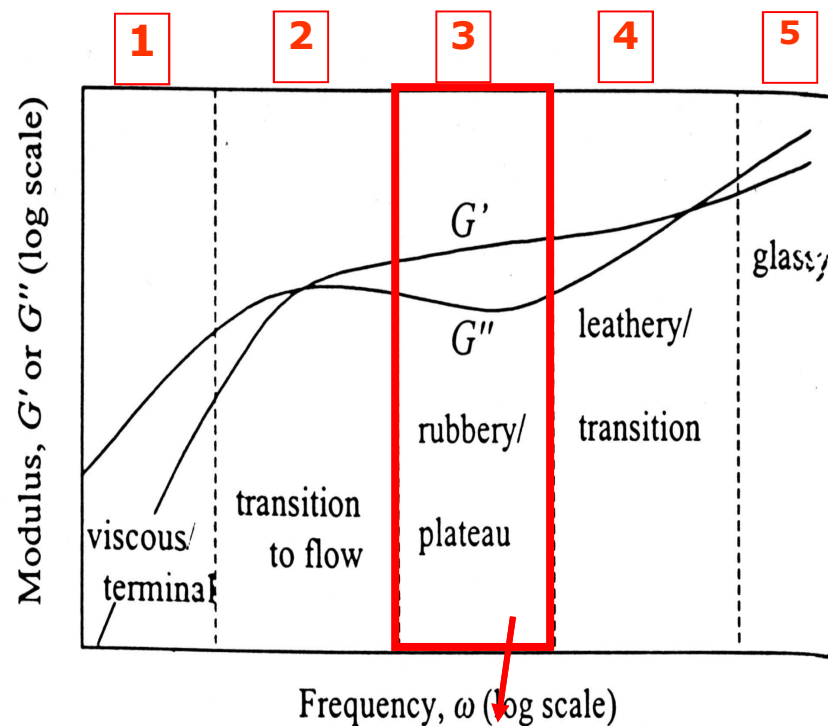
strukturirane viskoelastične tekočine.

$$De = \lambda_k / t$$

ne veljajo več frekvenčne odvisnosti dinamičnih modulov iz področja **1**,

Frekvenčna odvisnost dinamičnih količin

Kako se bo snov odzivala na **hitrost vnešene deformacije**, je odvisno od **snovi** same in od **časa** trajanja nekega procesa deformacije.



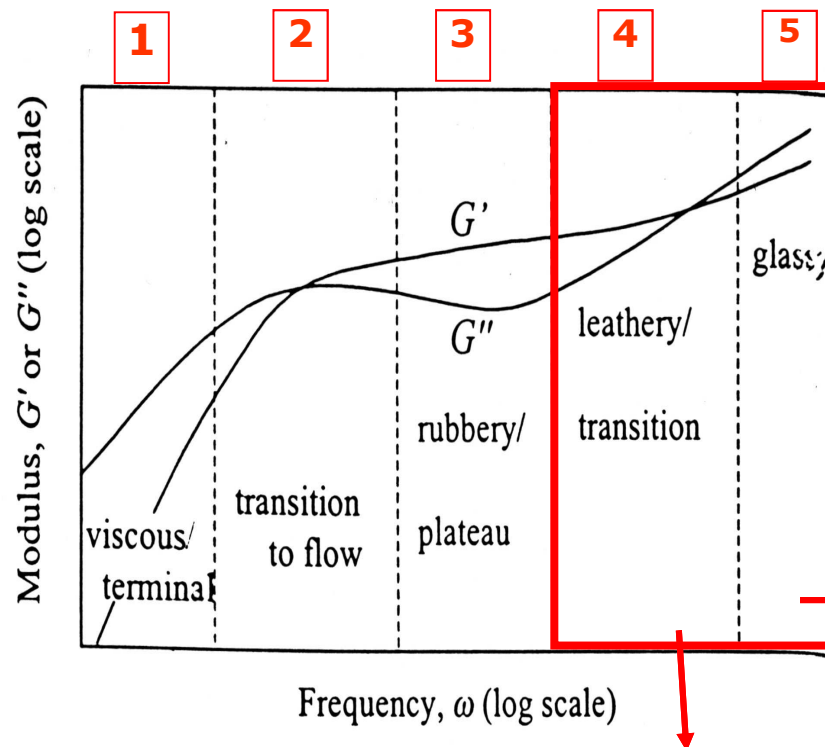
3 – elastično področje: opazimo plato G' , G'' pada z naraščajočo frekvenco in doseže minimum, značilna je majhna odvisnost obeh količin (G' in G'') od frekvence; odziv je značilen za viskoelastične poltrdne snovi

$$De = \lambda_k / t$$

območje frekvenc kjer prevladuje elastično obnašanje

Frekvenčna odvisnost dinamičnih količin

Kako se bo snov odzivala na **hitrost vnešene deformacije**, je odvisno od **snovi** same in od **časa** trajanja nekega procesa deformacije.



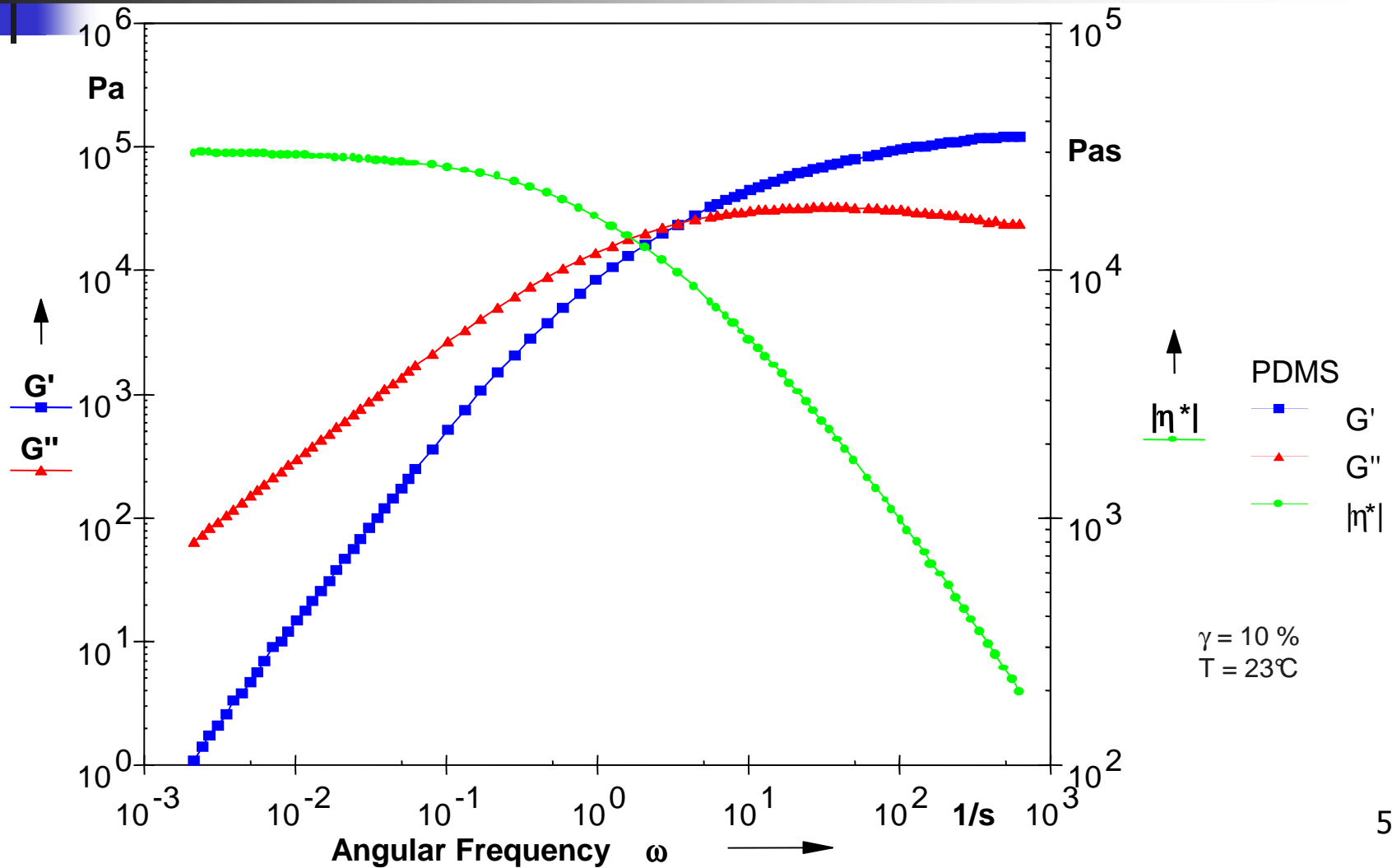
4 – prehodno žilavo področje zaradi relaksacije in oddaje energije pri visokih frekvencah G'' narašča hitreje kot G' , opazimo sekundarno križanje krivulj; odziv je značilen za viskoelastične trdne snovi,

5 – steklasto področje: področje frekvenc kjer se snovi odzivajo steklasto, G'' prevladuje

območje frekvenc kjer prevladuje elastična komponenta

Frekvenčna odvisnost dinamičnih količin

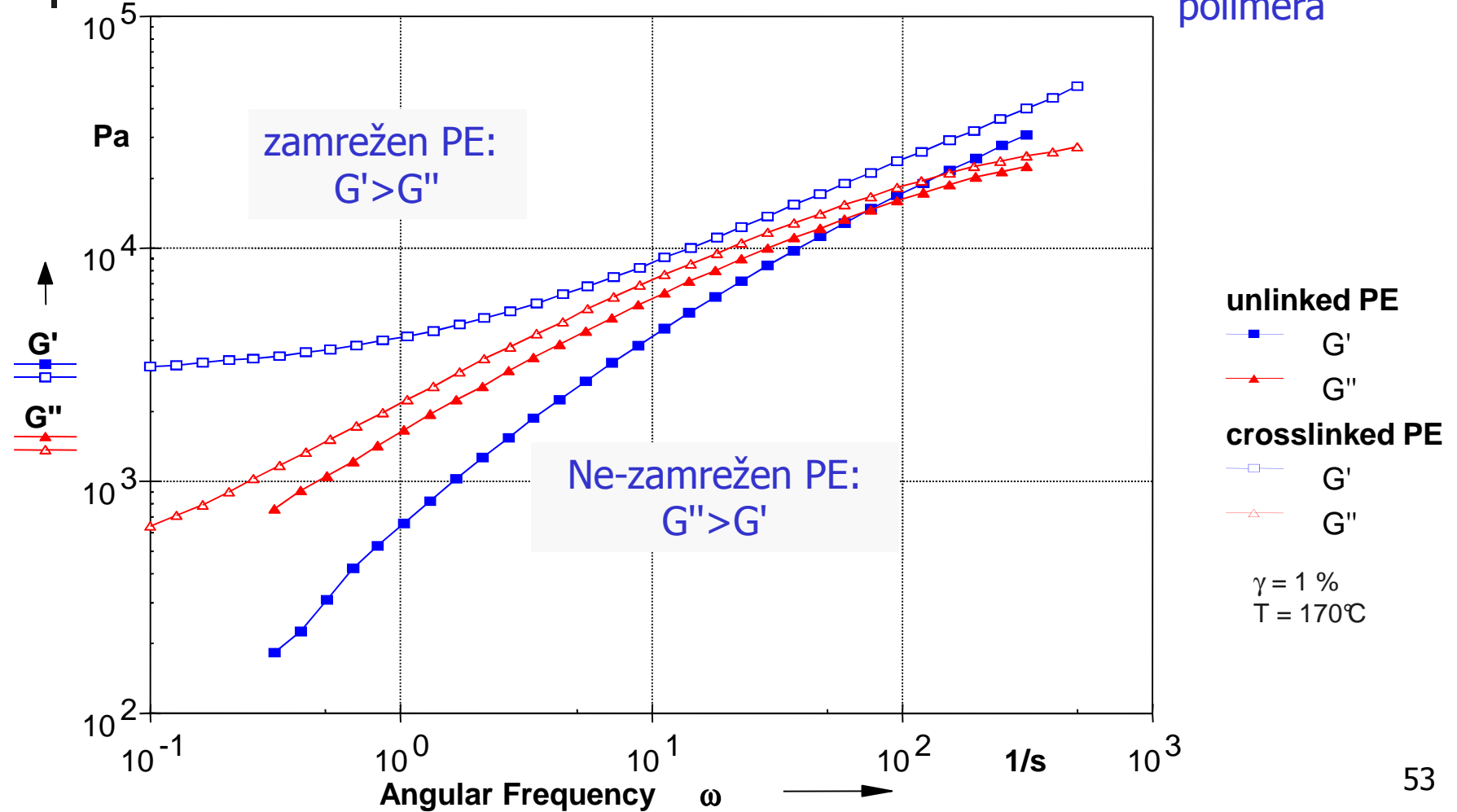
Linearni polimer



Oscilacijski testi

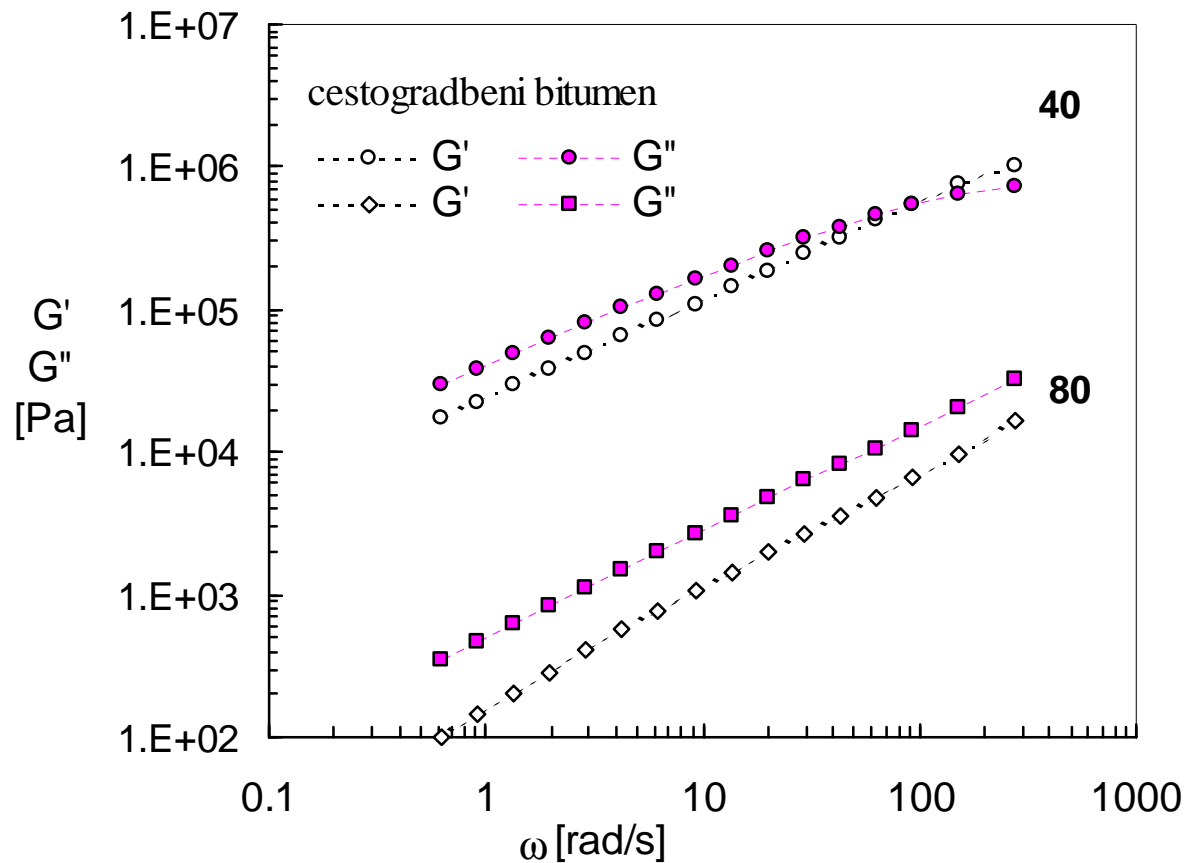
Frekvenčna odvisnost dinamičnih količin

Primerjava zamreženega
in ne-zamreženega
polimera



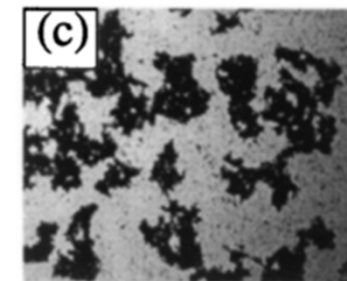
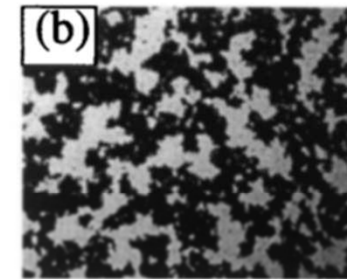
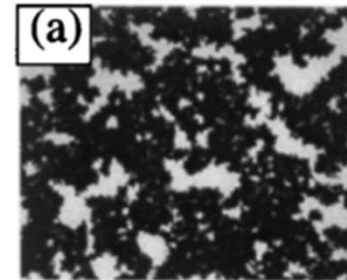
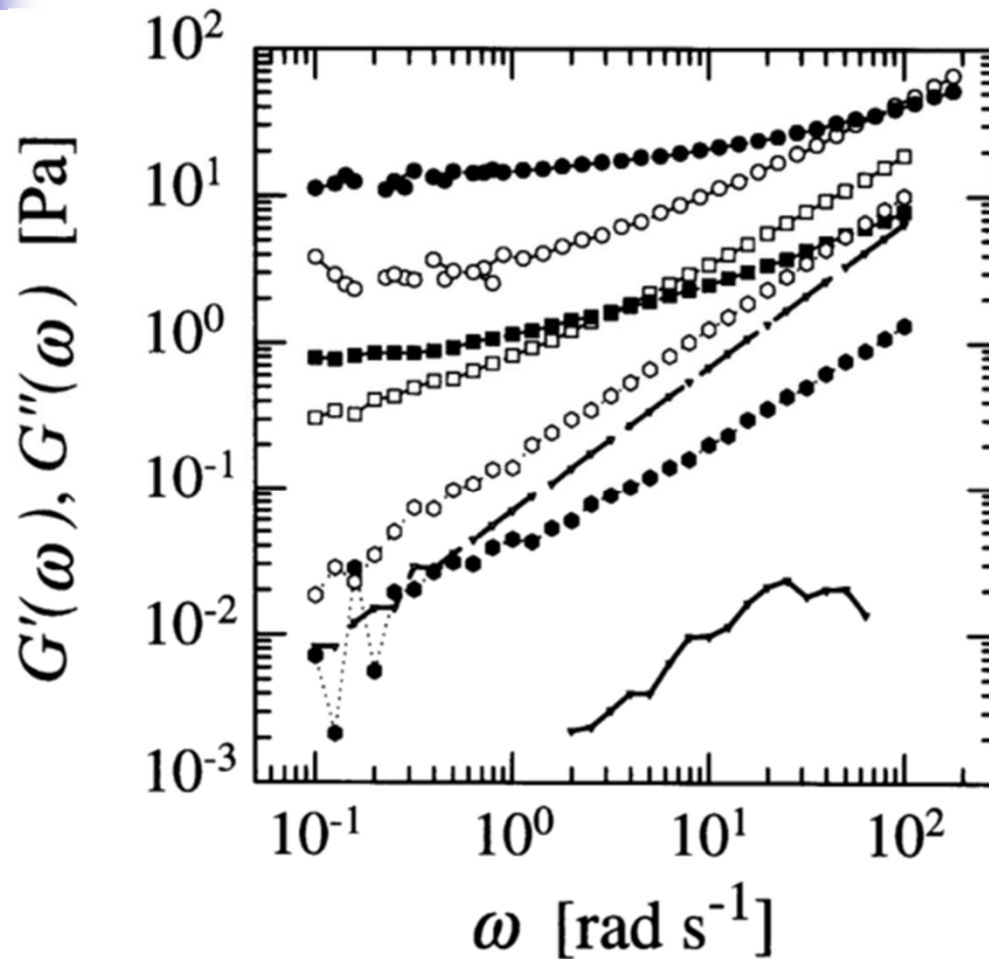
Frekvenčna odvisnost dinamičnih količin

Notranja struktura viskoelastične snovi je pogosto (vendar ne vedno) močno odvisna od temperature. V splošnem pri taljenih polimerih z naraščanjem temperature upada elastični doprinos k viskoelastičnemu odzivu.



Frekvenčna odvisnost dinamičnih količin

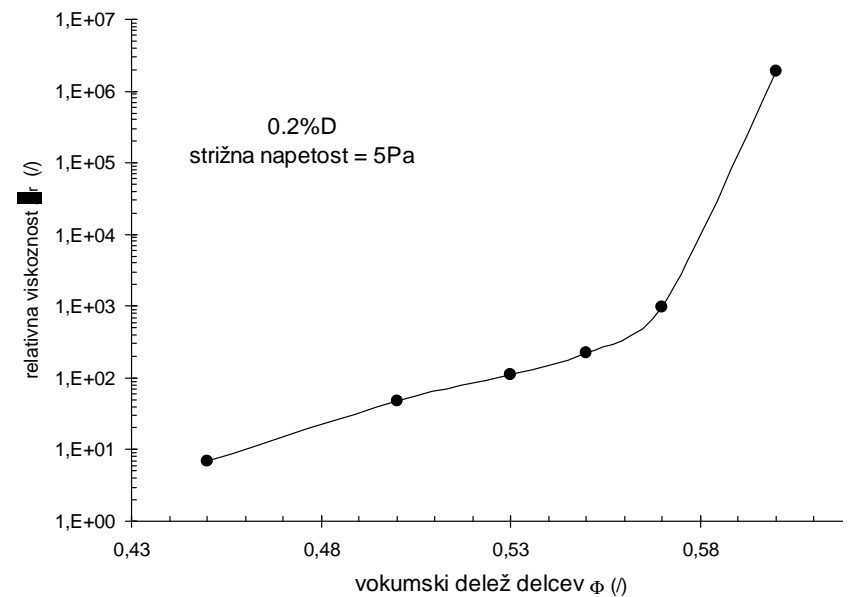
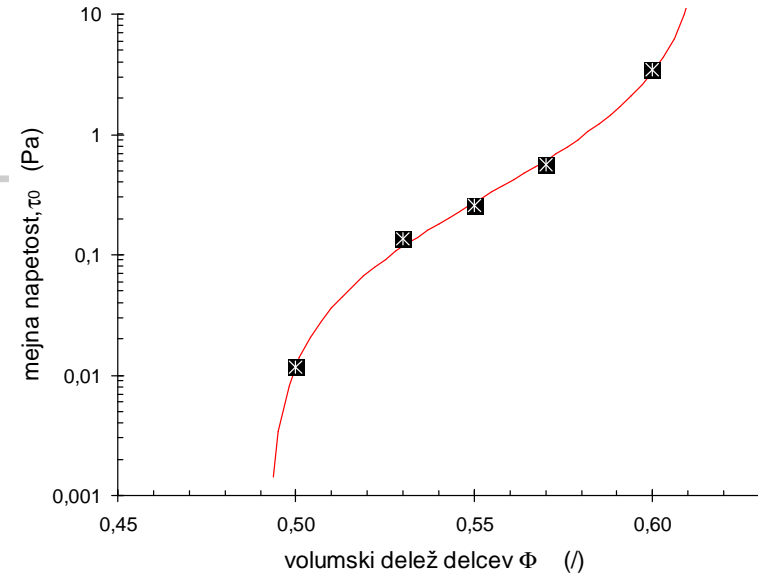
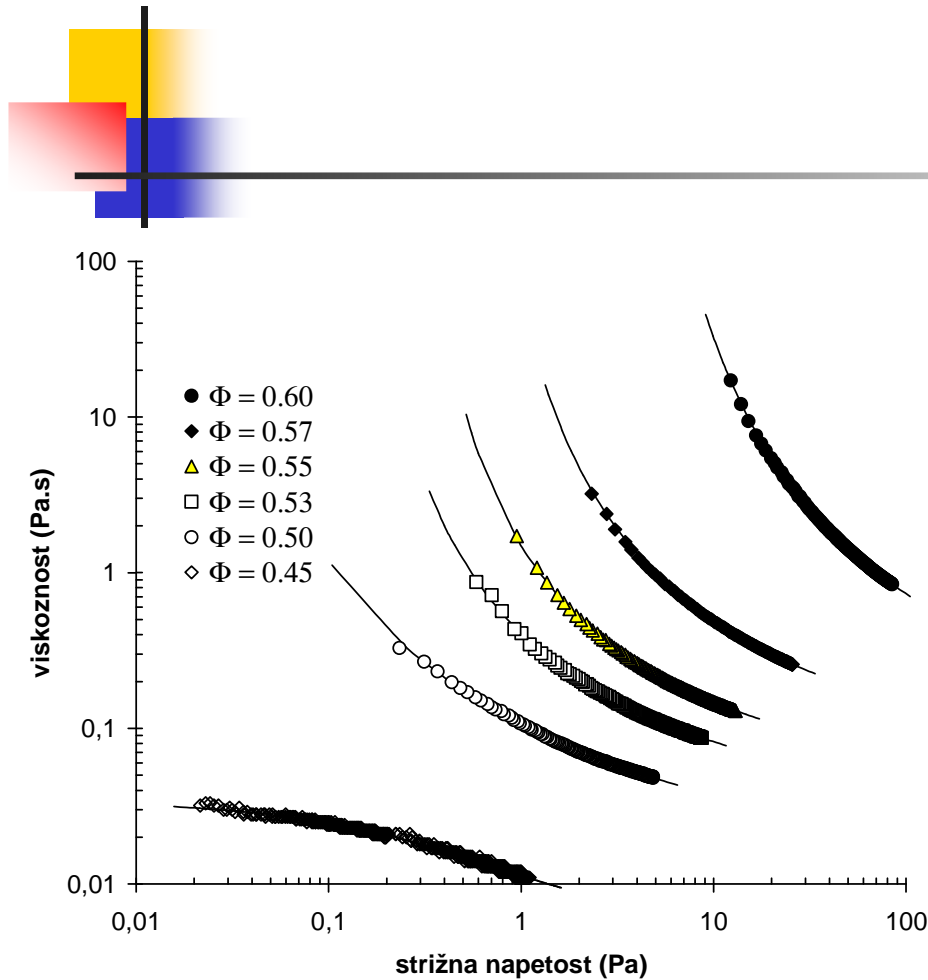
Vpliv koncentracije delcev



100 μm

Tokovne krivulje

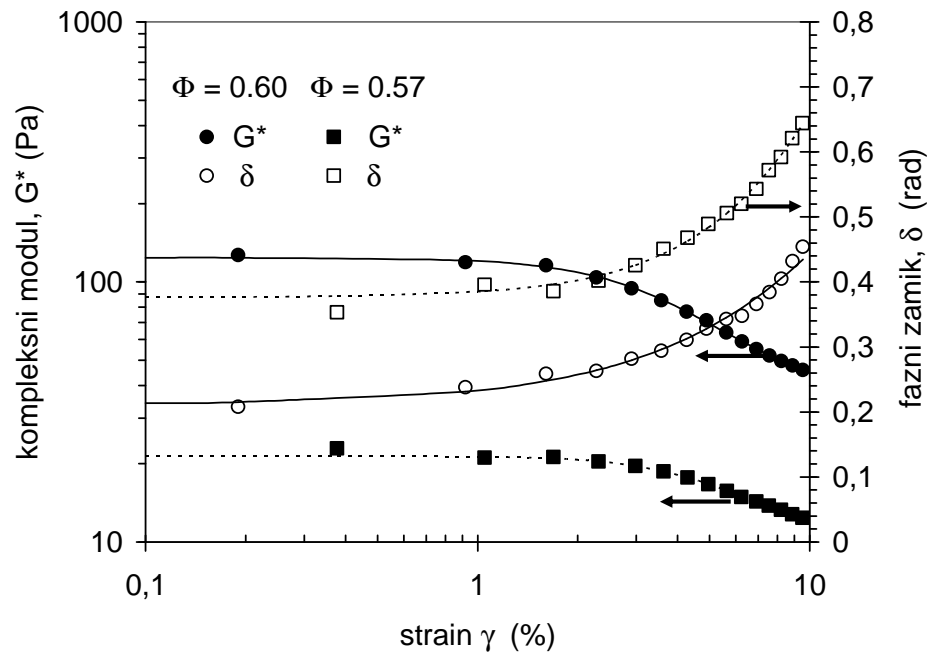
Reološka karakterizacija suspenzij – vodne suspenzije glinice



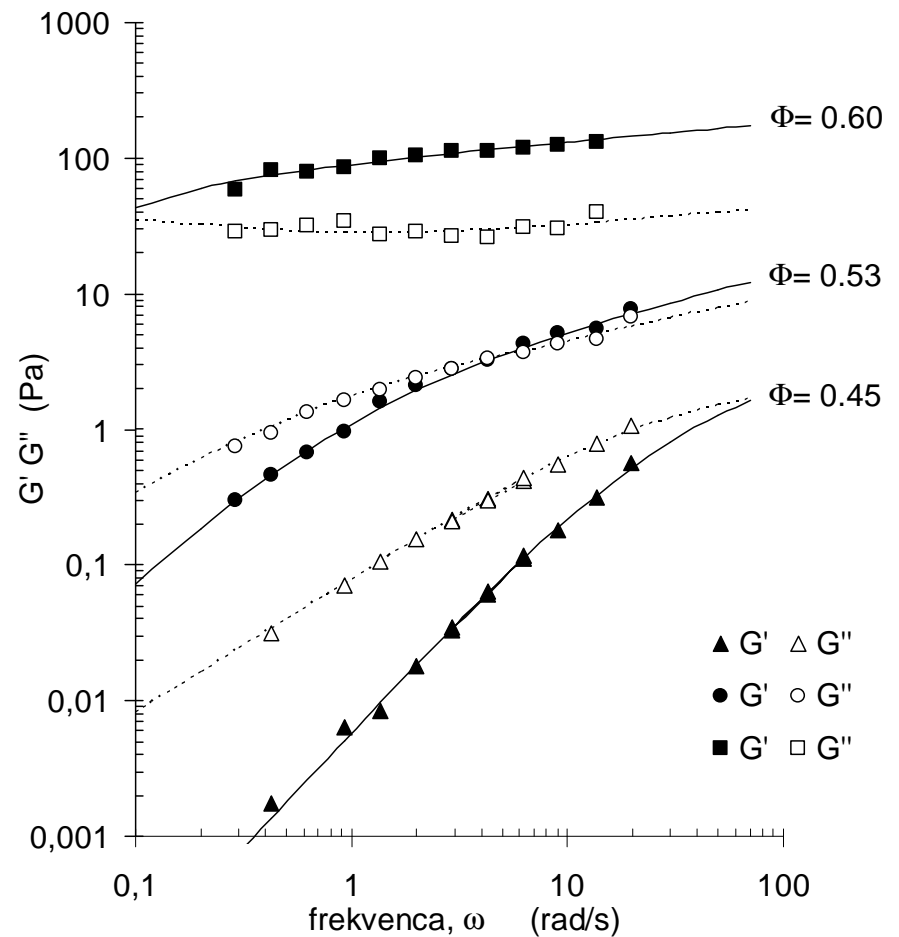
Oscilacijski testi

Reološka karakterizacija suspenzij – vodne suspenzije glinice

Odvisnost dinamičnih količin od amplitude strižne deformacije

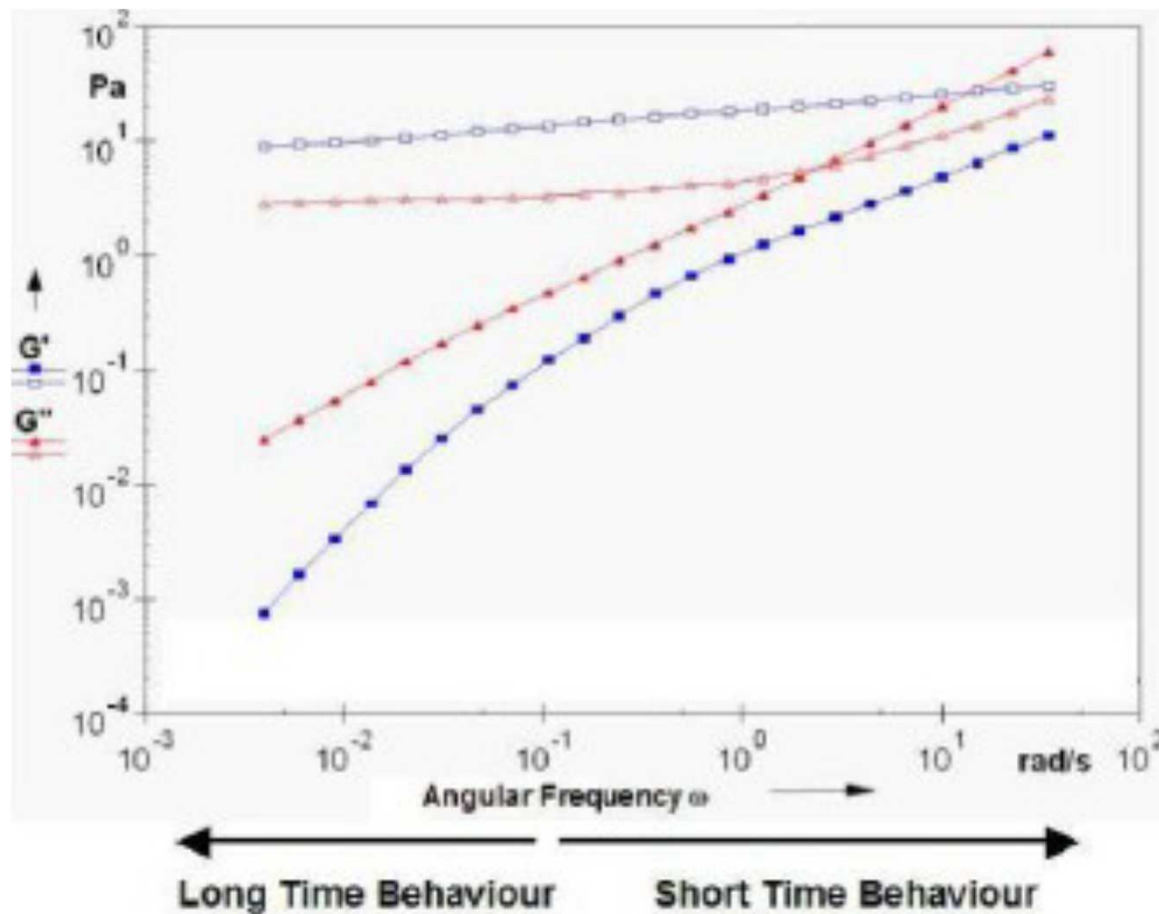


Frekvenčna odvisnost dinamičnih količin



Oscilacijski testi

Reološka karakterizacija suspenzij – pigmentne suspenzije

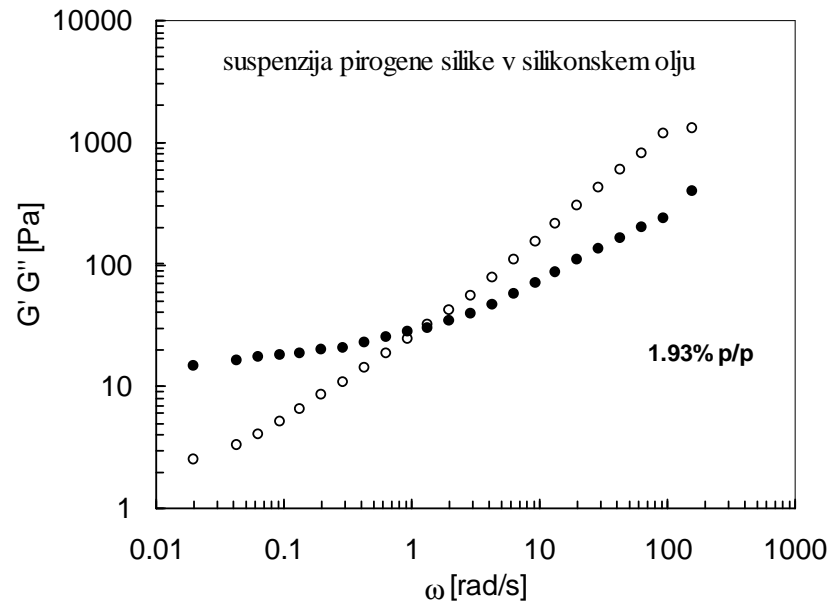


Sol-gel prehod

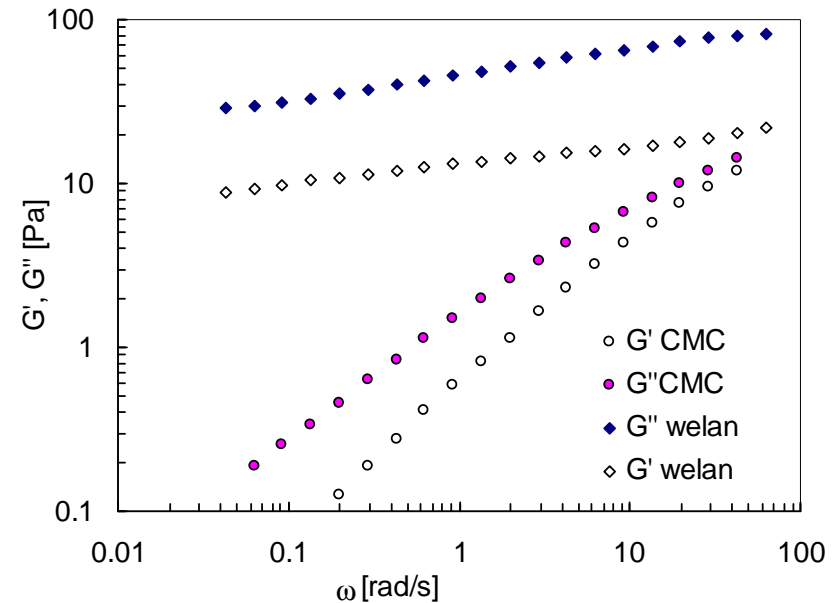


Frekvenčna odvisnost dinamičnih modulov

Lastnosti suspenzije z mejno napetostjo



Lastnosti polimerne raztopine in gelske strukture



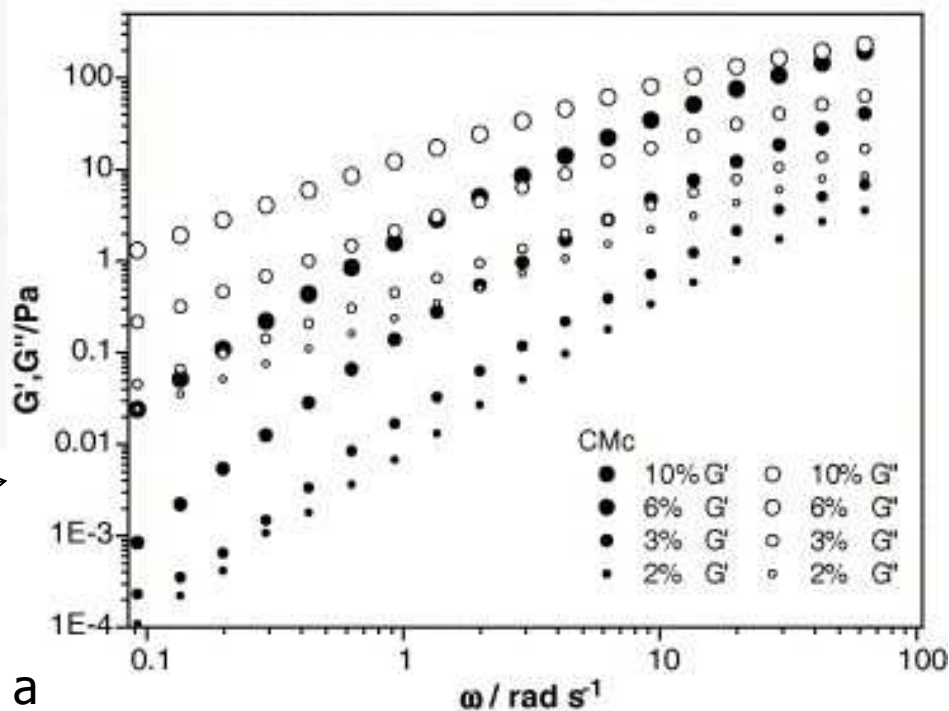
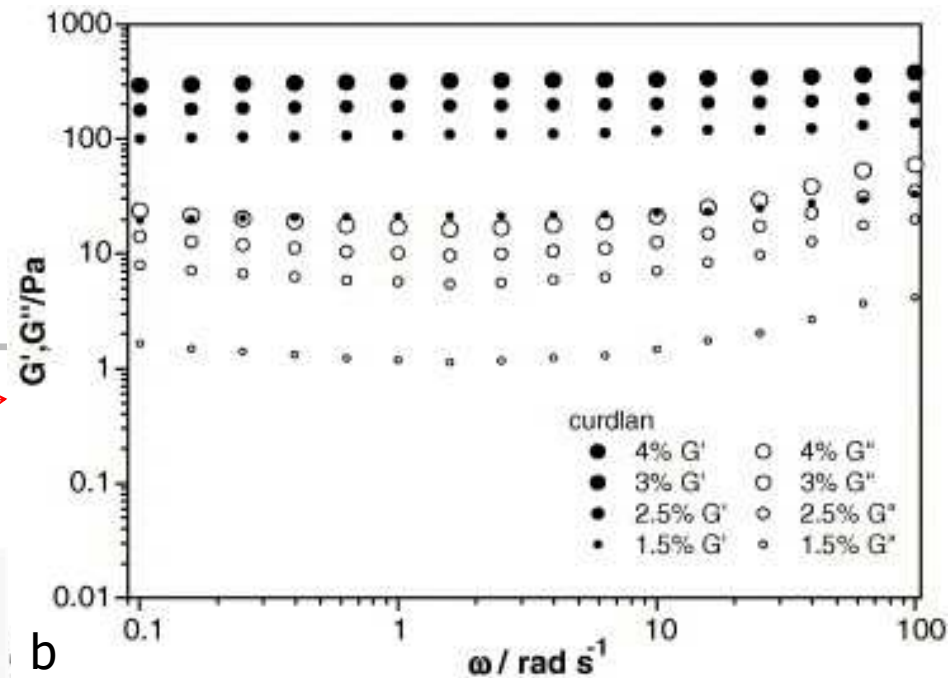
Oscilacijski testi

Frekvenčna odvisnost dinamičnih modulov

Značilno za gelske strukture

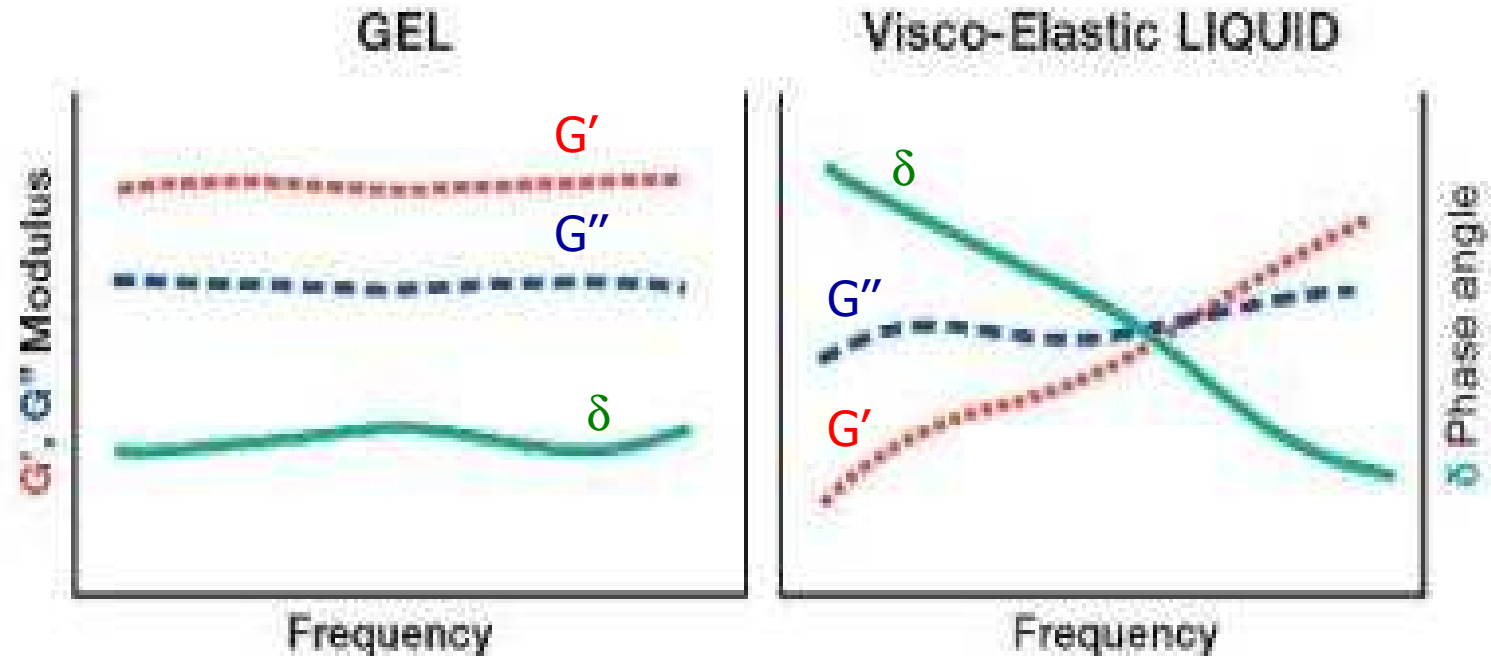


Značilno za polimerne raztopine



Frekvenčna odvisnost dinamičnih količin

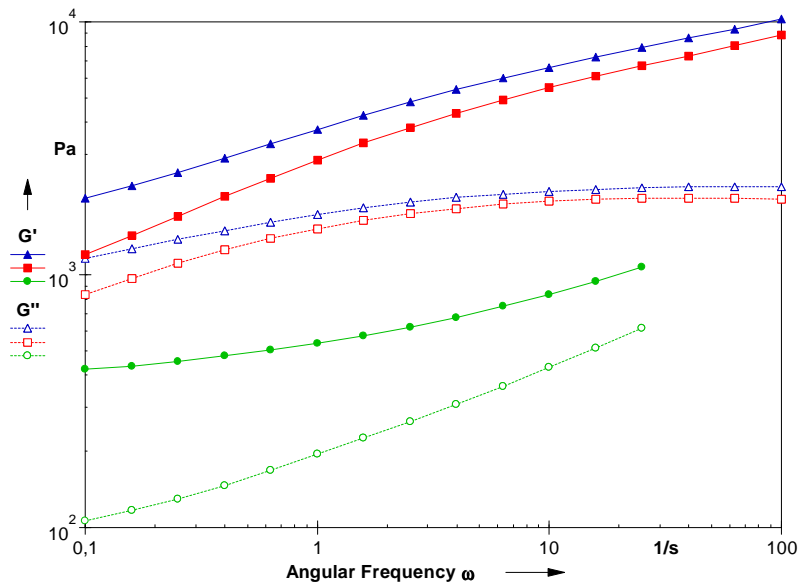
Primerjava reoloških lastnosti viskoelastičnih tekočin in snovi, ki tvorijo gelske strukture.



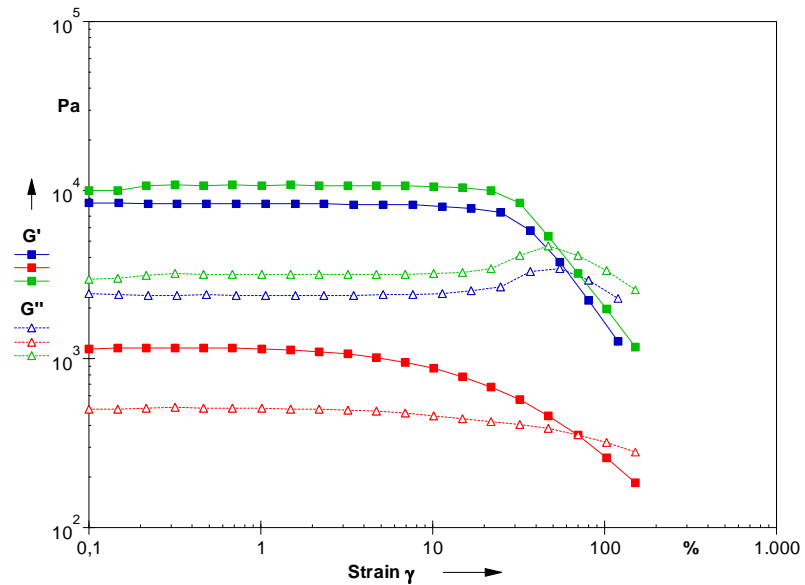
- Viskoelastična tekočina: fazni zamik (δ) $\rightarrow 90^\circ$, ko gre frekvenca $\rightarrow 0$ rad/s
- GEL: fazni zamik (δ) je neodvisen od frekvence

Frekvenčna odvisnost dinamičnih modulov

Frekvenčna odvisnost dinamičnih modulov

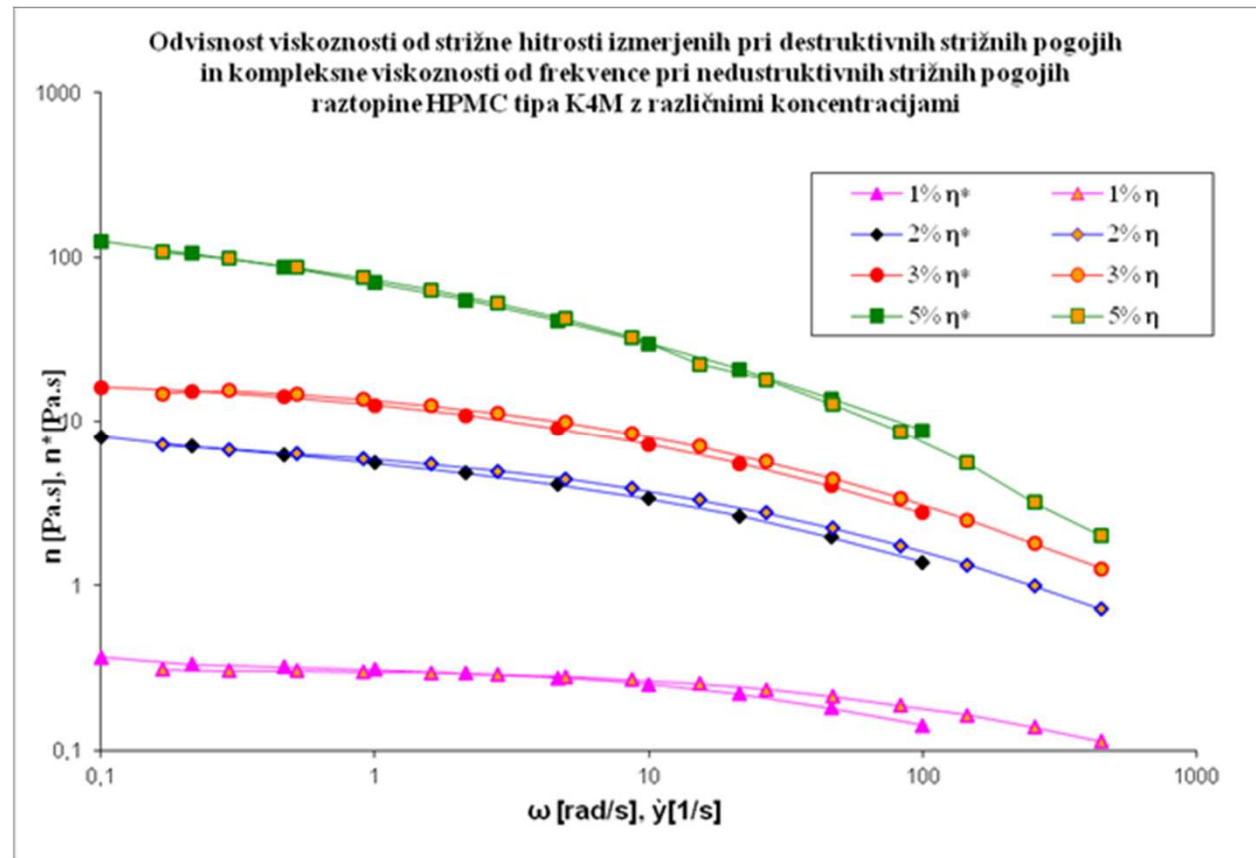


Odvisnost dinamičnih količin od amplitude strižne deformacije



- GEL A
- PP25-SN12538; [d=1 mm]
- G' Storage Modulus
- ▲ G'' Loss Modulus
- cmc
- PP25-SN12538; [d=1 mm]
- G' Storage Modulus
- ▲ G'' Loss Modulus
- GEL B
- PP25-SN12538; [d=1 mm]
- G' Storage Modulus
- ▲ G'' Loss Modulus

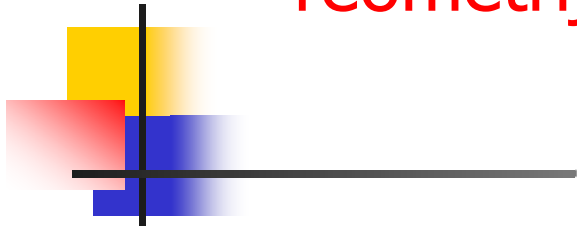
Cox-Merzovo pravilo:
 $\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$



ne velja za gele, tekočine z mejno napetostjo in druge močno strukturirane tekočine.
 Velja za linearne polimere:

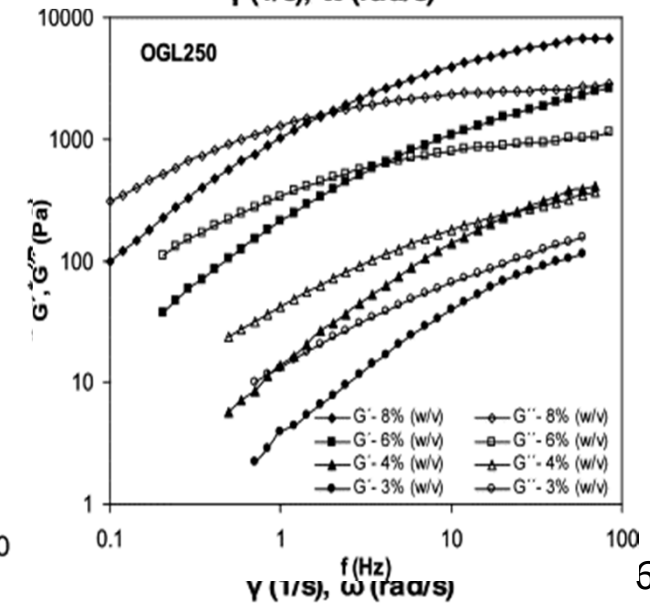
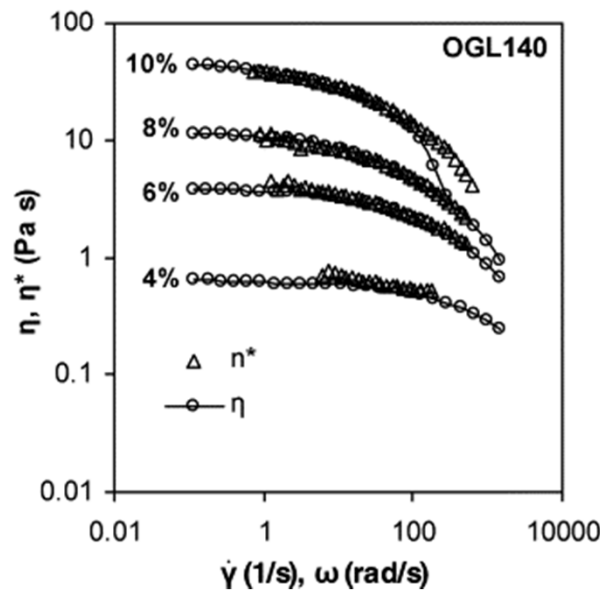
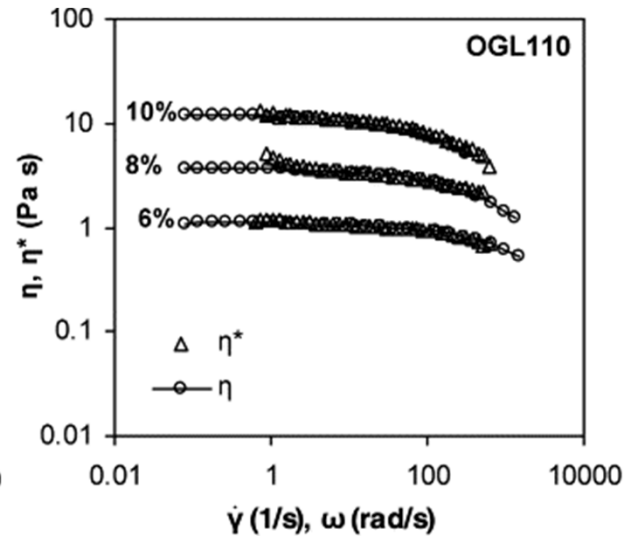
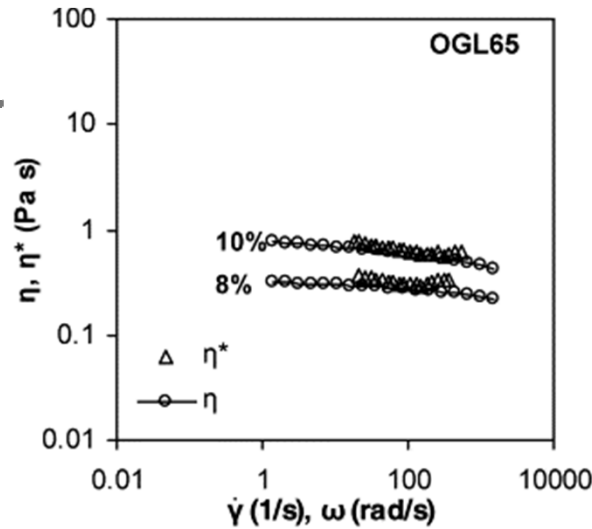
reometrija

Oscilacijski testi in tokovne krivulje

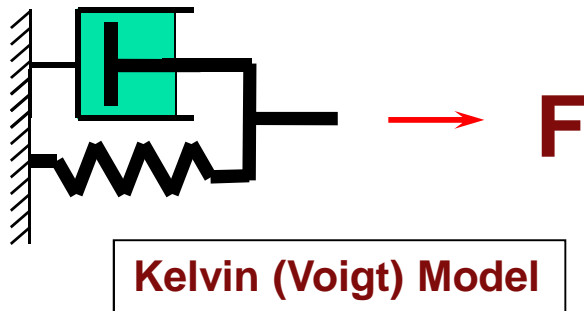


Cox-Merzovo pravilo:
 $\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$

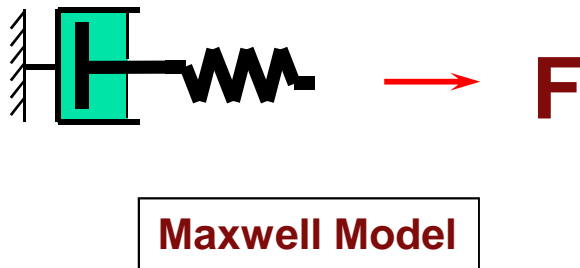
Cox–Merz plots for oat β -glucan preparations with different molecular size and solution concentrations (w/v);



Reološki modeli za opis viskoelastičnega obnašanja



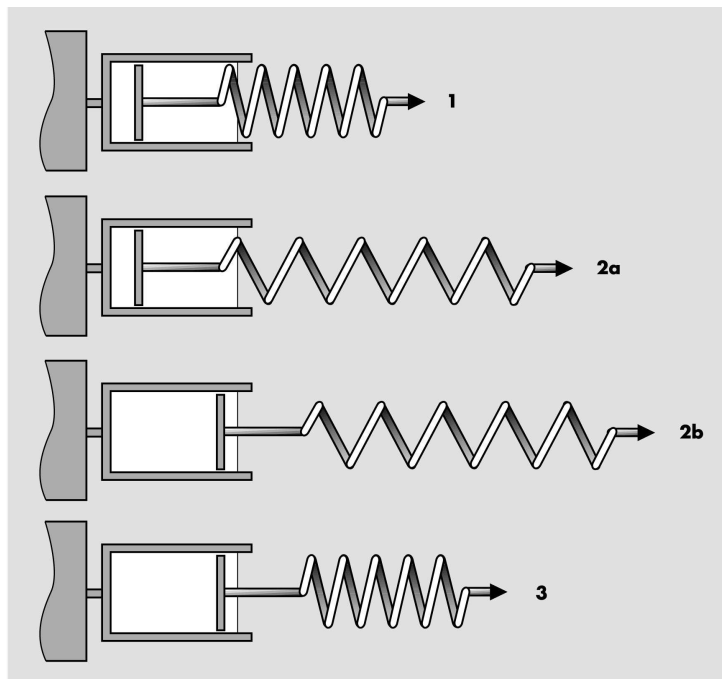
Viskoelastični materiali: Odziv na silo je odvisen od deformacije in hitrosti deformacije.



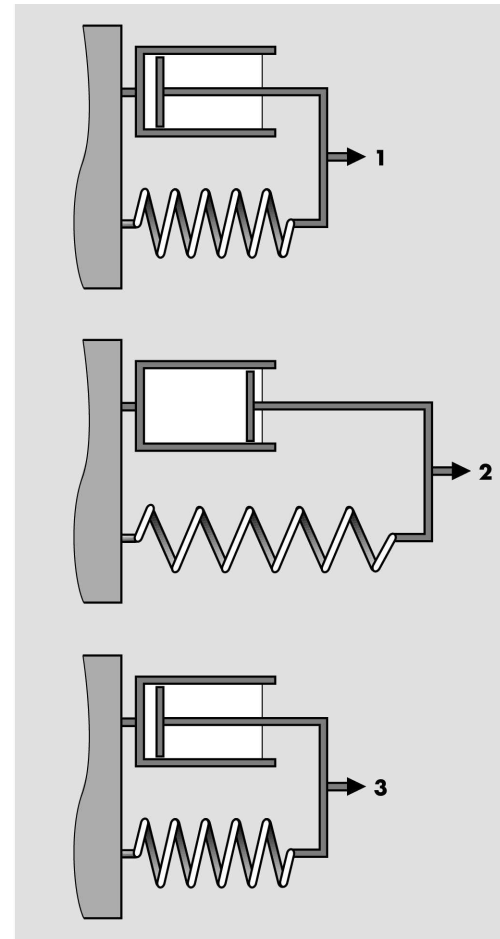
Materiali izkazujejo lastnosti, ki so med tistimi značilnimi za klasične tekočine in za elastično trdno telo.

Reološki modeli za opis viskoelastičnega obnašanja

Maxwell-ov Model za viskoelastične tekočine



Po ciklu obremenitve vzorec ostane delno deformiran



Kelvin / Voigt-ov Model za viskoelastične trdne snovi

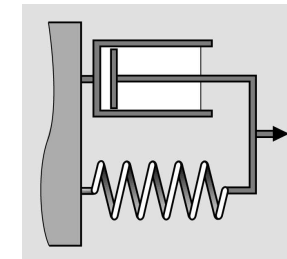
Po ciklu obremenitve se derormacija z zakasnitvijo povrne

Reološki modeli za opis viskoelastičnega obnašanja

Idealno viskozno obnašanje
(zakon viskoznosti Newton): $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$

Idealno trdno obnašanje
(zakon elastičnosti Hooke): $G = \frac{\tau}{\gamma}$

Obnašanje viskoelastičnega trdnega telesa (Kelvin / Voigt model: celotna strižna napetost je porazdeljena na oba mehanska elementa)

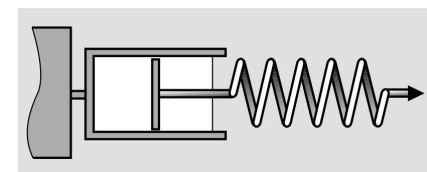


$$\tau = \tau_v + \tau_e = \eta \cdot \dot{\gamma} + G \cdot \gamma$$

Obnašanje viskoelastične tekočine

Maxwell model: nastala deformacija in strižna hitrost sta seštevek v posameznem mehanskem elementu

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G}$$



Reološki modeli za opis viskoelastičnega obnašanja

Maxwell-ov Model za viskoelastične tekočine

$$\tau = \tau_e = \tau_v \quad \text{in} \quad \gamma = \gamma_e + \gamma_v$$

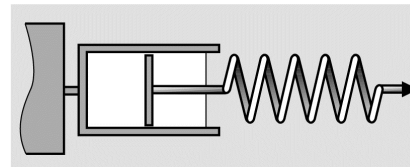
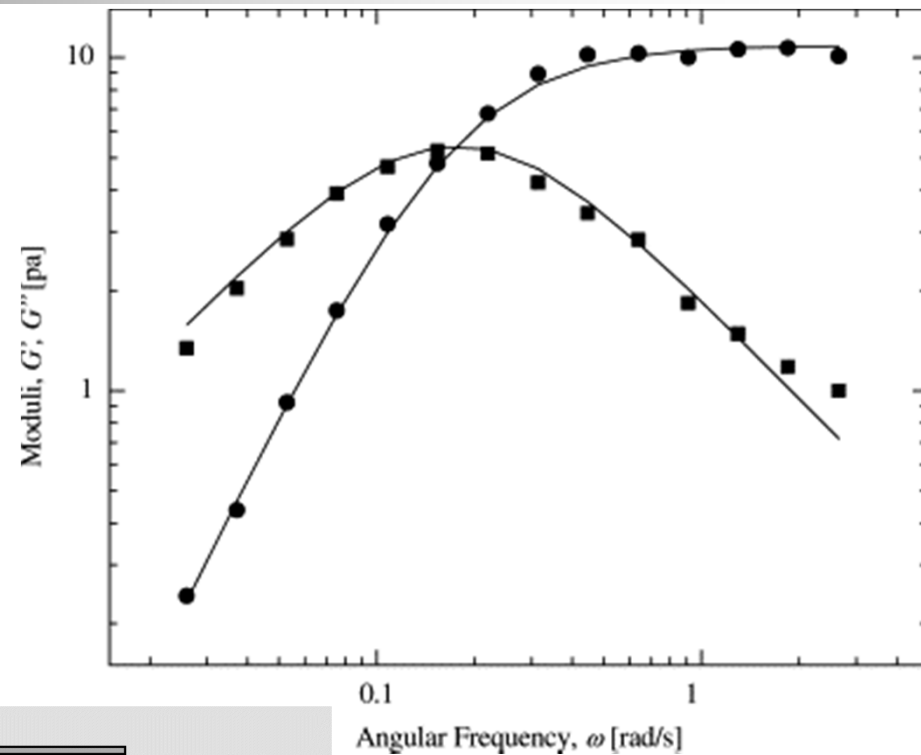
$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_e}{dt} + \frac{d\gamma_v}{dt}$$

$$\frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} = \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\gamma(t) = \gamma_a \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \omega \gamma_a \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

$$\frac{1}{G} \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} = \omega \cdot \gamma_a \cdot \cos(\omega \cdot t)$$



$$\tau(t) = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_a \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

$$\tau(t) = G \cdot \gamma_a \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

Reološki modeli za opis viskoelastičnega obnašanja

Maxwell-ov Model za viskoelastične tekočine

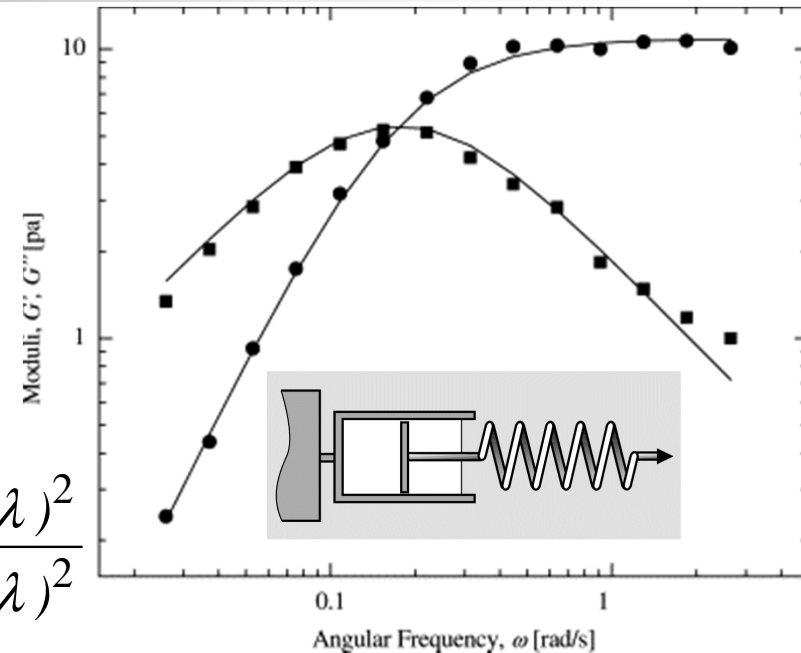
$$G(t) = G \cdot \exp(-t / \lambda)$$

$$G'(t) = \omega \cdot \int_0^{\infty} G(t) \cdot \sin(\omega t) dt$$

$$G'(t) = \omega \cdot G \int_0^{\infty} \exp(-t / \lambda) \cdot \sin(\omega t) dt = \frac{G \cdot (\omega \cdot \lambda)^2}{1 + (\omega \cdot \lambda)^2}$$

$$G''(t) = \omega \cdot \int_0^{\infty} G(t) \cdot \cos(\omega t) dt$$

$$G''(t) = \omega \cdot G \int_0^{\infty} \exp(-t / \lambda) \cdot \cos(\omega t) dt = \frac{G \cdot (\omega \cdot \lambda)}{1 + (\omega \cdot \lambda)^2}$$



$$\lambda = \frac{\eta}{G}$$

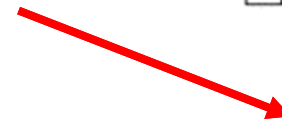
Reološki modeli za opis viskoelastičnega obnašanja

$$\lambda = \frac{\eta}{G}$$

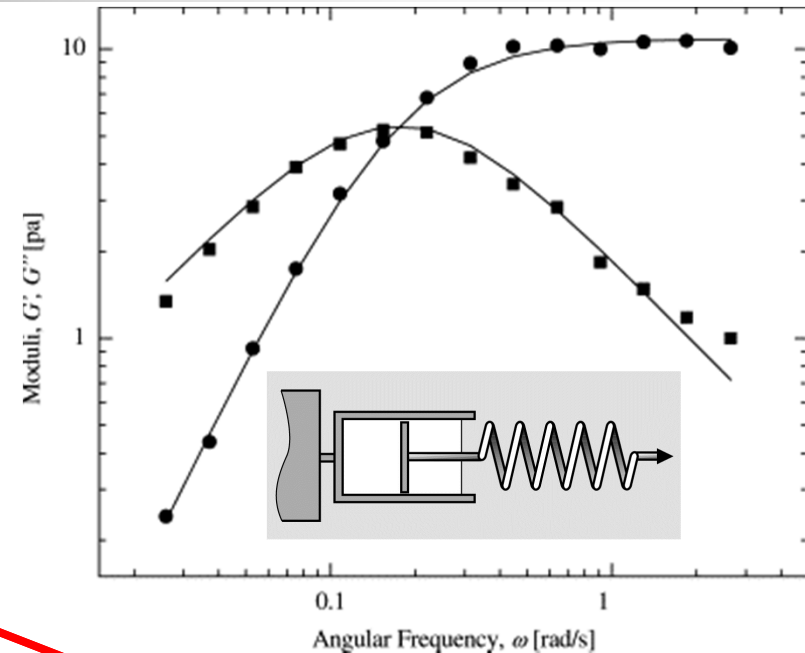
G'



G''



$$\tau(t) = \left[\frac{G \cdot \lambda_M^2 \cdot \omega^2}{1 + \lambda_M^2 \cdot \omega^2} \right] \cdot \sin(\omega \cdot t) + \left[\frac{G \cdot \lambda_M \cdot \omega}{1 + \lambda_M^2 \cdot \omega^2} \right] \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

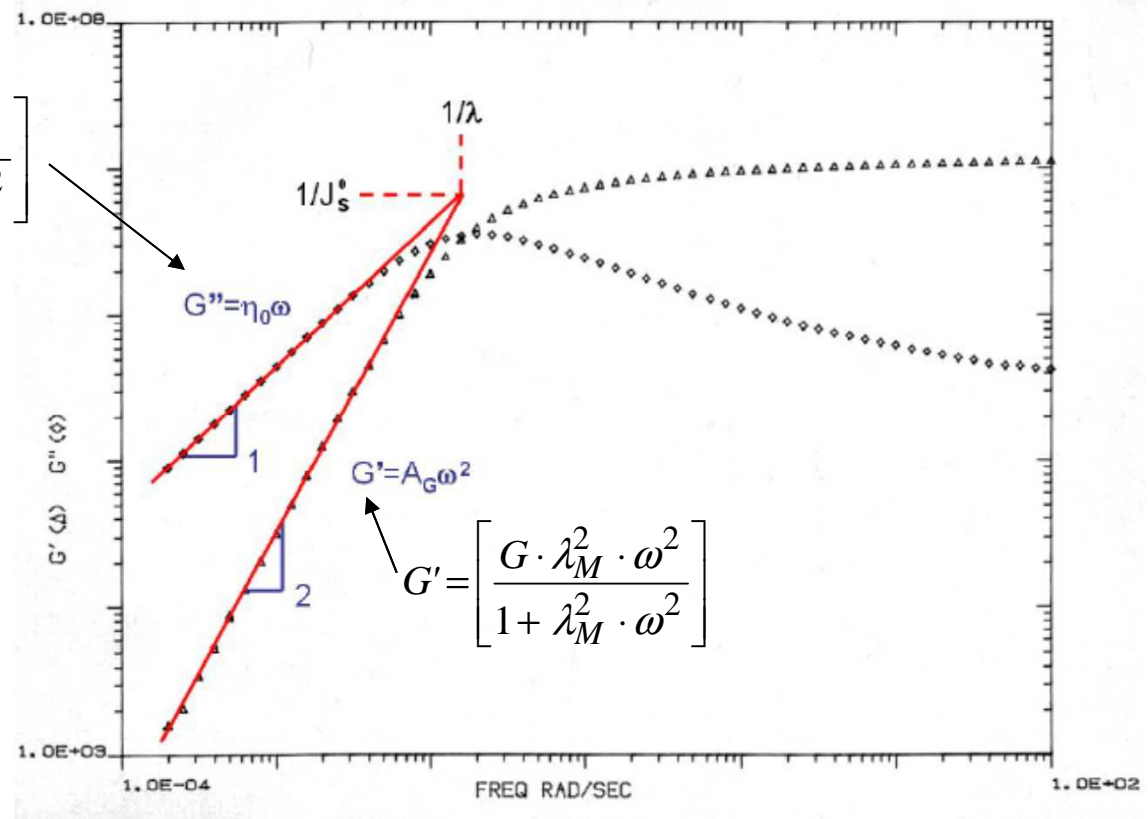


Reološki modeli za opis viskoelastičnega obnašanja

Maxwell-ov Model
za viskoelastične tekočine

$$\lambda = \frac{\eta}{G} \quad G'' = \left[\frac{G \cdot \lambda_M \cdot \omega}{1 + \lambda_M^2 \cdot \omega^2} \right]$$

Recipročna vrednost frekvence ($1/\omega$) pri kateri je $G' = G''$, je **karakteristični relaksacijski čas** prepletene mrežne strukture polimerne raztopine, ki je v Maxwell-ovem mehanskem modelu definiran kot parameter λ_M . Nad to frekvenco prevladuje elastičen značaj polimerne raztopine.



RC-3 polybutadiene $M_w = 940,000$, $M_w/M_n < 1.1$, $T_g = -99^\circ C$

Reološki modeli za opis viskoelastičnega obnašanja

Posplošen Maxwell-ov Model za viskoelastične tekočine

$$G''(\omega) = \sum_i \frac{g_i \cdot \lambda_i \cdot \omega}{1 + \lambda_i^2 \cdot \omega^2}$$

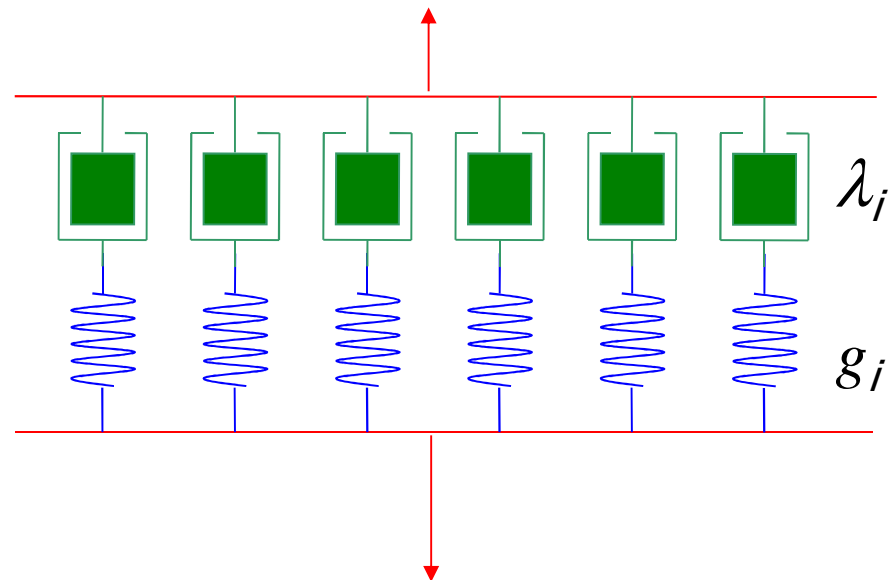
$$G'(\omega) = \sum_i \frac{g_i \cdot \lambda_i^2 \cdot \omega^2}{1 + \lambda_i^2 \cdot \omega^2}$$

g_i ... je elastični modul i -tega Maxwellovega elementa

λ_i ... je relaksacijski čas i -tega Maxwellovega elementa

$$\lambda = \frac{\eta}{G}$$

Večina realnih tekočin se ne odziva le z enim relaksacijskim časom. Zato model posplošimo, tako, da vzporedno vežemo več Maxwell-ovih elementov.



$$\tau(t) = \left[\sum_i \frac{g_i \cdot \lambda_i^2 \cdot \omega^2}{1 + \lambda_i^2 \cdot \omega^2} \right] \cdot \sin(\omega \cdot t) + \left[\sum_i \frac{g_i \cdot \lambda_i \cdot \omega}{1 + \lambda_i^2 \cdot \omega^2} \right] \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

Reološki modeli za opis viskoelastičnega obnašanja

Frekvenčno odvisnost dinamičnih modulov (G' in G'') imenujemo tudi **mehanski spekter snovi**. Parametre enačbe (g_i in λ_i) jih lahko izračunamo iz izmerjene frekvenčne odvisnosti dinamičnih modulov. Funkcijsko odvisnost elastičnih modulov od relaksacijskih časov $g_i(\lambda_i)$ predstavlja **relaksacijski spekter snovi**.

$$G''(\omega) = \sum_i \frac{g_i \cdot \lambda_i \cdot \omega}{1 + \lambda_i^2 \cdot \omega^2}$$

$$G'(\omega) = \sum_i \frac{g_i \cdot \lambda_i^2 \cdot \omega^2}{1 + \lambda_i^2 \cdot \omega^2}$$

