

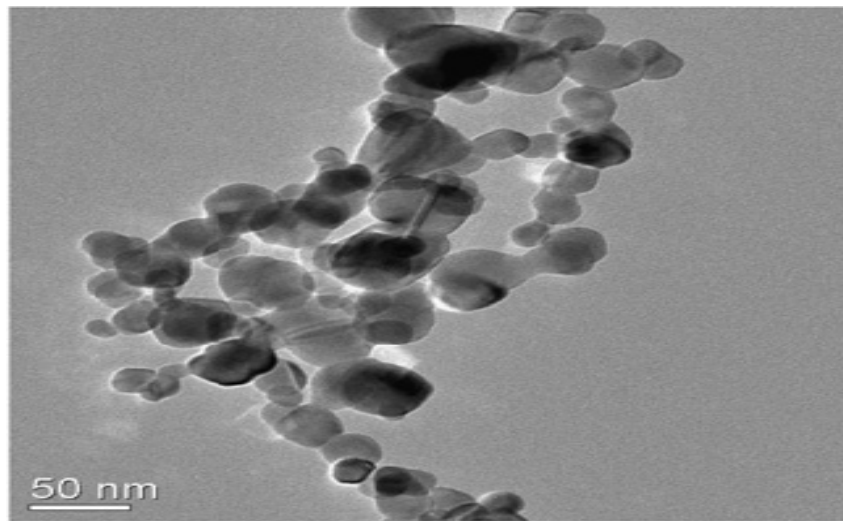
Τ.Ε.Ι ΠΑΤΡΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΡΕΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΝΑΝΟFLUIDS (ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ)



ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ:

ΔΙΟΜΗΔΟΥΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΣΩΚΡΑΤΟΥΣ ΧΡΙΣΤΑΚΗΣ

ΕΠΟΠΤΕΥΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Δρ ΜΑΡΙΑ ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ

ΠΑΤΡΑ 2008

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 NANOMΟΡΙΑ	
1.1 ΤΙ ΕΙΝΑΙ NANOMΟΡΙΟ	10
1.2 ΙΣΤΟΡΙΑ	10
1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	12
1.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ	13
1.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	14
1.6 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ	16
1.7 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ NANΟΡΕΥΣΤΩΝ	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 NANΟΡΕΥΣΤΑ	
2.1 ΠΩΣ ΠΡΟΕΚΥΨΕ Η ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ Η ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ NANΟΡΕΥΣΤΩΝ	23
2.2 ΔΥΣΚΟΛΙΕΣ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ NANΟΡΕΥΣΤΩΝ	24
2.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ/ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ NANΟΡΕΥΣΤΩΝ	26
2.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ NANΟΡΕΥΣΤΩΝ	38
2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ NANΟΡΕΥΣΤΩΝ	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΡΕΟΛΟΓΙΑ	
3.1 ΡΕΟΛΟΓΙΑ	43
3.2 ΡΕΟΜΕΤΡΟ	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ Ή ΙΞΩΔΕΣ	
4.1 ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ Ή ΙΞΩΔΕΣ	55
4.2 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ	55
4.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΙΞΩΔΟΥΣ	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΔΙΑΣΠΟΡΑ	
5.1 ΔΙΑΣΠΟΡΑ	60

5.2 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΑΡΑΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΣΦΑΙΡΩΝ	65
5.3 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ (MIGRATION) ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	69
5.4 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ BROWNIAN ΣΚΛΗΡΑ ΜΟΡΙΑ	76
5.5 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΔΙΑΣΠΟΡΕΣ	85
5.6 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΣΥΣΣΩΜΑΤΟΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	92
5.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ	101

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

6.1 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ	103
--------------------------------	-----

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Νανοτεχνολογία (**nanotechnology**) είναι ένας όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων (nm), της τάξεως δηλαδή του 10^{-9} μέτρων. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μιας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνων σε σειρά. Κατά παρόμοιο τρόπο ορίζεται και ο όρος **νανοεπιστήμη** (nanoscience) αναφερόμενος σε επιστήμες οι οποίες μελετούν φαινόμενα στην κλίμακα αυτή.

Αν και το πεδίο της νανοτεχνολογίας μόλις πρόσφατα άρχισε να αναπτύσσεται ουσιαστικά, οι δυνατότητες της είχαν αρχίσει να γίνονται εμφανείς ήδη από την εποχή που ο φυσικός Richard Feynman έδωσε το λόγο με τίτλο "There's Plenty of Room at the Bottom" μιλώντας για τα μεγάλα περιθώρια που αφήνουν οι νόμοι της φύσης για τον έλεγχο της ύλης σε ατομικό επίπεδο.

Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της σημαντικό ρόλο έπαιξαν η σημαντική βελτίωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ενώ σταθμοί μπορούν να θεωρηθούν οι ανακαλύψεις δομών άνθρακα σε μορφή σφαίρας γνωστές ως φουλερένια (buckminsterfullerenes ή fullerenes ή buckyballs) καθώς και σε μορφή σωλήνα γνωστές ως νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) με ιδιαίτερες ιδιότητες το καθένα.

Ο όρος νανοτεχνολογία χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευρύτητα όντας πολύ γενικός για να περιγράψει οτιδήποτε συμβαίνει στις διαστάσεις του νανομέτρου. Κατά συνέπεια, μπορεί να χωρισθεί σε πιο ειδικά θέματα όπως αυτό της νανοηλεκτρονικής, των νανοϋλικών καθώς και άλλων. Οι εφαρμογές της είναι αναρίθμητες ενώ οι επιπτώσεις γίνονται αντιληπτές σε πολλαπλά επίπεδα κατά

κύριο λόγο στον οικονομικό τομέα επηρεάζοντας παγκόσμιες βιομηχανίες και οικονομίες, αλλά και στο κοινωνικό βελτιώνοντας το επίπεδο ζωής μας.

Η νανοτεχνολογία ως κλάδος στηρίζεται στην ιδέα ότι ο άνθρωπος μπορεί να επέμβει στο τελευταίο, στο χαμηλότερο επίπεδο ύλης, το άτομο, και εκεί να δημιουργήσει τα επιθυμητά αντικείμενα. Πρόκειται λοιπόν για την τεχνολογία που μπορεί να δημιουργεί συσκευές στο επίπεδο του μορίου, του ατόμου ή ακόμα και του νανόμετρου, που ισούται με ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου. Τεχνικά, η νανοτεχνολογία θα είναι ακριβής σε επίπεδο ατόμων, δηλαδή τα παραγόμενα προϊόντα θα έχουν κάθε άτομο στη σωστή (επιθυμητή) θέση, θα μπορεί να δημιουργεί δομές συνεπείς προς τους νόμους της φυσικής, και όλα αυτά με μικρό κατασκευαστικό κόστος.

Επί του παρόντος βρίσκεται σε αρχικό στάδιο και θυμίζει περισσότερο σενάριο επιστημονικής φαντασίας παρά κάτι υλοποιήσιμο. Ωστόσο, το πιθανότερο είναι ότι τα επόμενα χρόνια η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας θα πάρει τη μορφή έκρηξης και θα αποτελέσει απτή πραγματικότητα. Η εκτίμηση αυτή βασίζεται σε 4 ειδικούς παράγοντες:

- Πρώτον, τα φυσικά όρια των υλικών και των τεχνολογιών που εφαρμόζονται στον "ψηφιακό κόσμο" έχουν αρχίσει να γίνονται εμφανή και να υπαγορεύουν την ανάγκη εξεύρεσης νέων τεχνολογιών (π.χ. στην πληροφορική). Διαφορετικά, θα κυριαρχήσει η στασιμότητα, κάτι που ασφαλώς είναι απευκταίο.
- Δεύτερον, η νανοτεχνολογία υπόσχεται την επίλυση προβλημάτων που σήμερα φαντάζουν αξεπέραστα (π.χ. στην ιατρική). Αυτό έχει ενεργοποιήσει τον επιστημονικό κόσμο που εργάζεται εντατικά προς αυτή την κατεύθυνση.
- Τρίτον, η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη

της παγκόσμιας οικονομίας. Εκτιμάται ότι η νανοτεχνολογία θα δημιουργήσει τεράστιες οικονομικές ευκαιρίες στις χώρες και τις εταιρίες που θα την προμηθεύουν.

- Τέταρτον, όλες οι ανεπτυγμένες χώρες χρηματοδοτούν αδρά την ανάπτυξη της και τη θέτουν ως στρατηγική προτεραιότητα (όπως οι ΗΠΑ, Ιαπωνία και ΕΕ). Ενδεικτικό της κατάστασης είναι ότι, μέχρι στιγμής, Ηνωμένες Πολιτείες, Ιαπωνία και Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν επενδύσει συνολικά δεκάδες δισεκατομμύρια δολάρια.

Η νανοτεχνολογία στο επίπεδο των νανοδομημένων υλικών αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην ανάπτυξη της οικονομίας υδρογόνου. Υλικά για την αποθήκευση υδρογόνου, για ηλεκτρόδια κυψέλων καυσίμου ή για την κατάλυση η οποία είναι καθοριστική σε όλα τα στάδια από αυτό της παραγωγής μέχρι της χρήσης βελτιώνουν την επίδοση τους ραγδαία όταν αυτά αποκτήσουν νανοκρυσταλλική δομή. Επομένως, η μελέτη των διεργασιών και η κατανόηση τους σε αυτό το επίπεδο μας ενδιαφέρει άμεσα. Αυτό δικαιολογεί τη μεγάλη πειραματική δραστηριότητα στον τομέα αλλά και τις προσπάθειες ανάπτυξης θεωρητικών μοντέλων με τη χρήση προσομοίωσης.

Νανοϋλικά (nanomaterials) ονομάζονται τα υλικά των οποίων οι δομικοί λίθοι ανήκουν στην τάξη του νανομέτρου. Σε αυτά τα χαρακτηριστικά οφείλονται και οι ιδιαίτερες ιδιότητες των νανοϋλικών, ιδιότητες κατά πολύ ανώτερες αυτών των συμβατικών υλικών που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο αυτή τη στιγμή στη βιομηχανία.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Στον τομέα της υγείας, η νανοτεχνολογία υπόσχεται να θεραπεύσει τις ανίατες ασθένειες και να κάνει το ιατρικό έργο ευκολότερο. Αόρατα στο ανθρώπινο μάτι νανορομπότ θα εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό (μέσω ενός χαπιού λ.χ.) και θα δίνουν αναλυτική διάγνωση για την κατάσταση του οργανισμού. Κατόπιν, άλλα νανορομπότ θα αναλαμβάνουν τη θεραπεία. Μία λεπτή ανάλυση στο ακροδάχτυλο θα αρκεί για να έχουμε αναλύσεις αίματος για πάντα (από το ίδιο άτομο). Η θεραπεία θα είναι στοχευόμενη στα ασθενή κύτταρα και δεν θα προκαλεί παρενέργειες. Ασθένειες όπως η τύφλωση θα μπορούν να θεραπευθούν, και ο κατάλογος δεν τελειώνει εδώ.

Στον τομέα της οικονομίας, η νανοτεχνολογία θα παράσχει τα μέσα για τη δημιουργία υλικών με τη χρήση ελάχιστων πόρων και την προοδευτική αντικατάσταση των συμβατικών τεχνολογιών, με καινούργιες, που θα εξοικονομούν πόρους. Για παράδειγμα, μία τηλεόραση καθοδικού σωλήνα καταναλώνει πολύ περισσότερη ενέργεια από μία τηλεόραση υγρών κρυστάλλων ή plasma. Κάτι αντίστοιχο θα συμβεί και με τις συσκευές που θα ενσωματώνουν τη νανοτεχνολογία, καθώς θα μπορούν να λειτουργήσουν με ελάχιστους ενεργειακούς πόρους. Στο ίδιο πλαίσιο, η ηλιακή ενέργεια από περιθωριακή/πειραματική μορφή ενέργειας που είναι σήμερα, θα γίνει και βιώσιμη και επικερδής και θα χρησιμοποιείται ακόμα και για την κίνηση αεροσκαφών και πλοίων.

Στον τομέα της ανάπτυξης και της ανακάλυψης νέων τεχνικών, οι νανοσωλήνες του άνθρακα αποτελούν ένα πρώτης τάξεως υλικό για τη

δημιουργία συμπαγών κατασκευών. Προοδευτικά, η πλειονότητα των δομικών υλικών θα βασίζεται στους νανοσωλήνες του άνθρακα και αυτό θα δώσει την ευκαιρία για τη δημιουργία πανύψηλων κτιρίων, γεφυρών κ.λπ. Την περίοδο αυτή, η NASA μελετά τον τρόπο για να ανεβάζει στο διάστημα δορυφόρους και πυραύλους, μέσω ειδικών σκοινιών που θα συγκροτούν ένα είδος ανελκυστήρα.

Στον τομέα της αυτοκίνησης, μολονότι η σχεδίαση των οχημάτων θα διατηρήσει τις σημερινές της γραμμές, εντούτοις πολλά θα αλλάξουν. Τα αυτοκίνητα θα γίνουν πιο λεπτά, πιο φιλικά προς το περιβάλλον, πιο "έξυπνα" και, κατά συνέπεια, ασφαλέστερα. Χάρη στη νανοτεχνολογία, νέα καύσιμα θα αντικαταστήσουν το πετρέλαιο και τη βενζίνη, και τα αυτοκίνητα θα μπορούν να αποφεύγουν τους κινδύνους, χωρίς την παρέμβαση του οδηγού.

Στον τομέα της ένδυσης, τα καθημερινά ρούχα θα είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε ούτε να τσαλακώνονται ούτε να ξεθωριάζουν. Πέραν αυτών, ρούχα που προορίζονται για ειδικές χρήσεις (λ.χ. στολές) θα είναι -κατά μία έννοια- άφθαρτα και δεν θα σχίζονται ούτε θα καταστρέφονται.

Στον τομέα της καθημερινής υγιεινής, απλά σπρέι θα διαποτίζουν το χώρο με καθαρό οξυγόνο ή με άρωμα λουλουδιών, εξαφανίζοντας ταυτόχρονα τα βακτήρια. Αυτό θα γίνεται αυτόματα, μέσω των συστημάτων κλιματισμού, για έναν κόσμο χωρίς δυσάρεστες μυρωδιές. Με παρόμοιο τρόπο θα λειτουργούν και οι τουαλέτες, που θα πάψουν να ταυτίζονται με εστίες μόλυνσης και ακαθαρσίας. Η οδοντόκρεμα θα περιέχει νανοσωματίδια που θα φροντίζουν την υγιεινή των δοντιών. Η κρέμα νυκτός, αντίστοιχα, θα επαναφέρει τα κύτταρα στην αρχική τους κατάσταση.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία αυτή όπως δηλώνει και ο τίτλος της έχει ως στόχο τη μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των νανορευστών. Κατά τη διάρκεια της μελέτης αυτής μελετήθηκαν κάποια πειραματικά αποτελέσματα στα οποία υπολογίζεται το ιξώδες σε σχέση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και τη συγκέντρωση χρησιμοποιώντας ρεόμετρο. Ακόμη αναζητήσαμε από τη βιβλιογραφία παρόμοια πειράματα στα άλλα φυσικά συστήματα διασποράς με τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα τους. Αυτό που διαπιστώσαμε ήταν πως η έρευνα όσον αφορά τα νανορευστά βρίσκεται στα αρχικά στάδια. Ο λόγος που μας ώθησε στη διεξαγωγή αυτής της μελέτης είναι οι πολλές εφαρμογές που έχουν και θα μπορούν να έχουν τα νανορευστά στην καθημερινή μας ζωή βελτιώνοντας τη σε σημαντικό βαθμό. Με τη χρήση των νανορευστών μπορούν να επιτευχθούν τεράστιες μειώσεις λογαριασμών θέρμανσης, ασφαλέστερες χειρουργικές επεμβάσεις, γρηγορότερη μεταφορά θερμότητας σε σχέση με άλλα ρευστά μέχρι και 400 τοις εκατό.

Στη μελέτη αυτή αναφέρονται αναλυτικά όλες οι πληροφορίες γύρω από τα νανορευστά. Διαβάζοντας την κάποιος μπορεί να ενημερωθεί πως παρασκευάζονται τα νανορευστά και τις δυσκολίες παρασκευής τους, τις ιδιότητες τους, τις εφαρμογές τους, τη ρεολογική τους συμπεριφορά, διάφορες πειραματικές έρευνες καθώς και διάφορα άλλα ενδιαφέροντα και χρήσιμα στοιχεία για τα νανορευστά και όχι μόνο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: NANOMΟΡΙΑ

1.1 ΤΙ ΕΙΝΑΙ NANOMΟΡΙΟ

Ένα νανομόριο ή νανοσυσσωμάτωμα ή νανοκρύσταλλος ή (νανοσκόνη) είναι σωματίδια διαμέτρου μερικών νανομέτρων. Οι διαστάσεις τους κυμαίνονται μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων (nm), της τάξεως δηλαδή του 10^{-9} μέτρων. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μιας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνων σε σειρά.

Η έρευνα των νανομορίων είναι αυτή την περίοδο ένας τομέας έντονης επιστημονικής έρευνας λόγω των πολλών εφαρμογών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ή είναι πιθανόν να έχουν εφαρμογές σε βιοϊατρικούς, οπτικούς και ηλεκτρονικούς τομείς. Ήδη στο Εθνικό Ινστιτούτο Νανοτεχνολογίας των Η.Π.Α έχουν δοθεί μεγάλα ποσά από την κρατική χορηγία αποκλειστικά για τη μελέτη των νανομορίων.

1.2 ΙΣΤΟΡΙΑ

Παρόλο που γενικά τα νανομόρια θεωρούνται εφεύρεση της σύγχρονης επιστήμης έχουν πραγματικά μια πολύ μακροχρόνια ιστορία. Συγκεκριμένα τα νανομόρια χρησιμοποιούνταν μέχρι τον 9^ο αιώνα στη Μεσοποταμία για την παραγωγή μιας ακτινοβολίας στην επιφάνεια της αγγειοπλαστικής.

Ακόμη σήμερα η αγγειοπλαστική από τον Μεσαίωνα και την Αναγέννηση διατηρεί μια ευδιάκριτη χρυσή ή χάλκινη χρωματική μεταλλική λάμψη. Αυτή η αποκαλούμενη λαμπρότητα προκαλείται από μια μεταλλική ταινία(μεμβράνη) που εφαρμόστηκε στη επιφάνεια μιας κατασκευής από υαλοπίνακες . Η λάμψη

ακόμα μπορεί να είναι ορατή εάν έχει αντισταθεί στην ατμοσφαιρική οξείδωση ή άλλη διάβρωση.

Η λαμπρότητα (λάμψη) δημιουργείται μέσα από την ίδια την ταινία (μεμβράνη) που περιέχει νανομόρια από χαλκό και ασήμι τα οποία είναι ομοιογενώς διασκορπισμένα μέσα στην υαλώδη μήτρα του κεραμικού λούστρου. Αυτά τα νανομόρια δημιουργήθηκαν από τους τεχνίτες με τη προσθήκη αλάτων και οξειδίων χαλκού και ασημιού μαζί με ξίδι, ώχρα και άργυρο στην επιφάνεια μιας αγγειοπλαστικής επιφάνειας που είχε προηγουμένως βερνικωθεί. Μετέπειτα τοποθετείτε σε ένα κλίβανο και θερμαίνονται σε θερμοκρασία 600 βαθμών Κελσίου σε μειωμένη πίεση.

Στη θερμότητα το λούστρο θα μαλάκωνε αναγκάζοντας τα ιόντα χαλκού και σιδήρου να οδηγηθούν στα εξωτερικά στρώματα του λούστρου. Εκεί η μειωμένη πίεση, έστρεφε τα ιόντα πίσω στα μέταλλα, που μετά ενωθήκαν, διαμορφώνοντας τα νανομόρια που δίνουν το χρώμα και τα υπόλοιπα οπτικά χαρακτηριστικά.

Η χρήση της τεχνικής του λούστρου δείχνει ότι οι βιοτέχνες είχαν μια τεχνολογική και εμπειρική γνώση της επιστήμης των υλικών που ήταν πολύ πιο μπροστά από τους καιρούς τους. Η τεχνική προέρχεται από τον ισλαμικό κόσμο, αφού, καθώς οι μουσουλμάνοι δεν δικαιούνταν να χρησιμοποιούν χρυσό στις καλλιτεχνικές τους παραστάσεις έπρεπε να βρουν ένα τρόπο να δημιουργήσουν παρόμοια αποτελέσματα χωρίς τη χρήση πραγματικού χρυσού. Έτσι η χρήση που βρήκαν ήταν να χρησιμοποιούν λούστρο.

Πολλές από τις μελέτες των σύγχρονων καιρών για αυτά τα αντικείμενα είχαν πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο ESRF. Διάφορες τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για να χαρακτηρίσουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του

λούστρου αυτού, όπως η Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), η οπτική απορρόφηση σε ορατή υπεριώδη περιοχή (optical absorption in the visible-ultraviolet region), η μικροσκοπία ηλεκτρονίων (TEM και SEM) και η φασματομετρία διάθλασης και απορρόφησης ακτίνων X (X-ray diffraction and X-ray absorption spectrometry).

1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα νανομόρια είναι μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος καθώς ουσιαστικά είναι μια γέφυρα μεταξύ των μαζικών υλικών και των ατομικών ή μοριακών δομών. Ένα μαζικό υλικό έχει σταθερές φυσικές ιδιότητες ανεξαρτήτως του μεγέθους του, πράγμα που συνήθως δε γίνεται στη νανοκλίμακα. Οι εξαρτώμενες του μεγέθους ιδιότητες που παρατηρούνται είναι ο κβαντικός περιορισμός στα μόρια ημιαγωγών, η επιφανειακή πλασματική αντήχηση σε μερικά μεταλλικά μόρια και ο υπερμαγνητισμός σε μαγνητικά υλικά.

Οι ιδιότητες των υλικών αλλάζουν καθώς το μέγεθος τους πλησιάζει τη νανοκλίμακα και καθώς το ποσοστό των ατόμων στην επιφάνεια των υλικών γίνεται σημαντικό. Για μαζικά υλικά μεγαλύτερα από ένα μικρόμετρο το ποσοστό των ατόμων στην επιφάνεια είναι μικροσκοπικό σε σχέση με το συνολικό αριθμό ατόμων του υλικού. Οι ενδιαφέροντες και κάποιες φορές απροσδόκητες ιδιότητες των νανομορίων οφείλονται εν μέρει στις διάφορες ιδιότητες της επιφάνειας του υλικού που επικρατούν αντί των μαζικών ιδιοτήτων.

Τα νανομόρια επιδεικνύουν διάφορες ειδικές ιδιότητες σε σχέση με τα μαζικά υλικά. Για παράδειγμα η κάμψη μαζικού χαλκού (καλώδιο, κορδέλα κλπ.) εμφανίζεται με την κίνηση ατόμων ή συσσωμάτων χαλκού για κλίμακα 50

nm. Μόρια χαλκού μικρότερα από 50 nm θεωρούνται εξαιρετικά σκληρά υλικά τα οποία δεν είναι το ίδιο μαλακά και όλκιμα με τον μαζικό χαλκό. Η αλλαγή στις ιδιότητες δεν είναι πάντα επιθυμητή. Σιδηροηλεκτρικά (ferroelectric) υλικά μικρότερα από 10 nm μπορούν να μεταστρέψουν την ταχύτητα μαγνήτισης τους χρησιμοποιώντας θερμική ενέργεια θερμοκρασίας δωματίου, καθιστώντας τα κατά συνέπεια άχρηστα για αποθήκευση μνήμης. Τα διαλύματα νανομορίων υφίστανται επειδή η αλληλεπίδραση της επιφάνειας των μορίων με τον διαλύτη είναι αρκετά ισχυρή για να υπερνικήσει οποιοσδήποτε διαφορές στη πυκνότητα οι οποίες συνήθως οδηγούν ένα υλικό στη βύθιση ή την επίπλευση του σε ένα υγρό. Τα νανομόρια συχνά παρουσιάζουν απροσδόκητες οπτικές ιδιότητες επειδή είναι αρκετά μικρά ούτως ώστε να μπορούν να συγκρατούν τα ηλεκτρόνια τους και να παράγουν κβαντικά φαινόμενα. Για παράδειγμα τα νανομόρια του χρυσού, μέσα σε ένα διάλυμα εμφανίζονται μαύρα αντί βαθύ κόκκινου χρώματος όπως πραγματικά είναι.

Τα νανομόρια έχουν πολύ μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους. Αυτό παρέχει μια τεράστια κατευθυντήρια δύναμη για διάχυση, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Η συμπύκνωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε μικρότερα χρονικά διαστήματα από τα μεγαλύτερα μόρια. Αυτό θεωρητικά δεν επηρεάζει την πυκνότητα του τελικού προϊόντος, όμως οι δυσκολίες ροής και η τάση των νανομορίων να συσσωματώνονται περιπλέκουν τα πράγματα. Η μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο μειώνει επίσης την αρχική θερμοκρασία τήξης των νανομορίων.

1.4 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Τα νανομόρια πολύ συχνά αναφέρονται ως συσσωματώματα. Nanospheres (νανοσφαίρες), nanorods (νανοράβδοι) και nanocups (κυψελοειδής σχηματισμοί) είναι μερικές από τις μορφές νανομορίων που έχουν αναπτυχθεί.

Ήδη έχουν διαμορφωθεί μεταλλικά, διηλεκτρικά και ημιαγώγημα νανομόρια καθώς επίσης και υβριδικές δομές. Τα νανομόρια που είναι φτιαγμένα από ημιαγώγιμο υλικό μπορούν επίσης να ονομαστούν και κβαντικά σημεία(dots) αν είναι αρκετά μικρά (κάτω από 10 nm), ώστε να εμφανίζεται κβαντοποίηση των ηλεκτρονικών ενεργειακών επιπέδων. Νανομόρια τέτοιας κλίμακας χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές.

Ημιστερεά και μαλακά νανομόρια έχουν ήδη κατασκευαστεί. Ένα πρωτότυπο νανομόριο ημιστερεάς (ημισταθερής) φύσης είναι τι λιπόσωμα. Διάφοροι τύποι λιποσωματικών νανομορίων χρησιμοποιούνται αυτή τη στιγμή κλινικά ως συστήματα παράδοσης αντικαρκινικών φαρμάκων και εμβολίων.

1.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Ο χαρακτηρισμός των νανομορίων είναι απαραίτητος για την κατανόηση και τον έλεγχο της σύνθεσης και των εφαρμογών των νανομορίων. Ο χαρακτηρισμός γίνεται με τη χρήση μιας ποικιλίας διαφορετικών τεχνικών, που κυρίως προέρχονται από την επιστήμη των υλικών.

Τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι:

- **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία**
Electron Microscopy (TEM, SEM)
- **Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων**
Atomic Force Microscopy (AFM)
- **Δυναμική Διάθλασης Δέσμης Φωτός**

Dynamic Light Scattering (DLS)

- **Φασματοσκοπία ακτινών X πρωτονιόμενης δέσμης**
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
- **Φασματοσκοπία κόνεως ακτινών X**
Powder X-ray Diffractometry (XRD)
- **Φασματοσκοπία Υπερύθρων Μετασχηματισμών Fourier**
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Ακόμη η μέθοδος Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) που επιτρέπει την ανάλυση και την μελέτη της τροχιάς της κίνησης μας βοηθά στην ταξινόμηση μεμονωμένων νανομορίων στο διάλυμα.

Κατασκευή / Παρασκευή Νανομορίων

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για δημιουργία νανομορίων. Η τριβή και η πυρόλυση είναι κάποιες κοινές μέθοδοι οι οποίες επεξηγούνται πιο κάτω:

I. ΤΡΙΒΗ

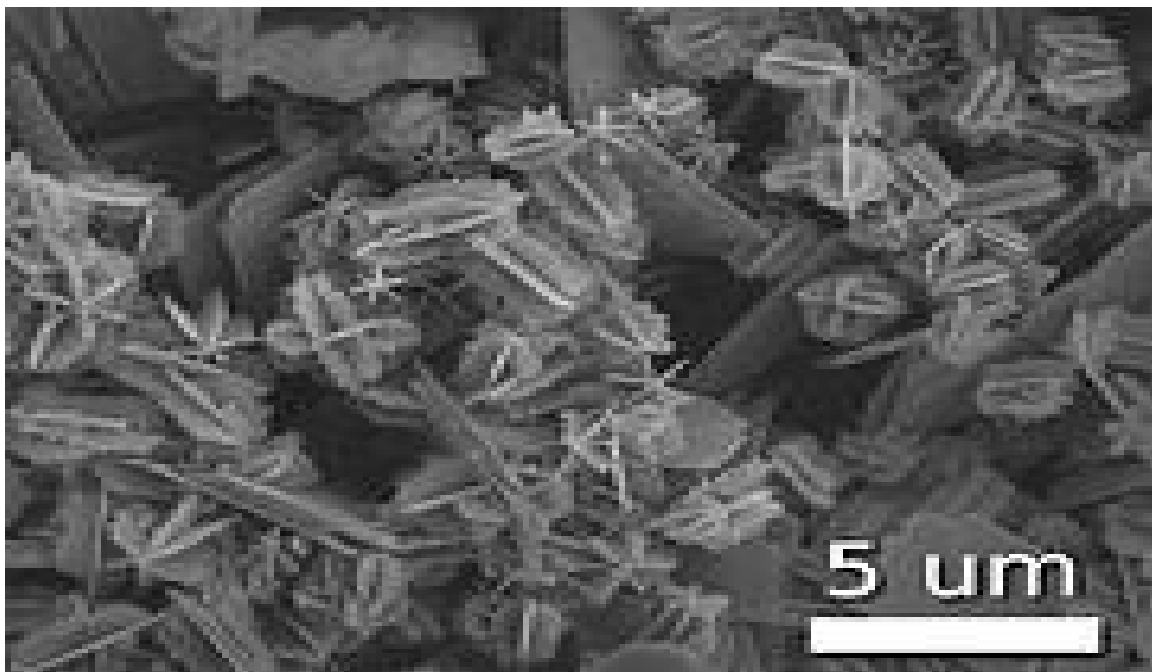
Μακροσκελή και μικροσκελή σωματίδια αλέθονται σε ένα μύλο σφαιρών (ball mill), ένα πλανητικό μύλο σφαιρών (planetary ball milling), ή άλλους μηχανισμούς μείωσης του μεγέθους των νανομορίων. Τα μόρια που προκύπτουν είναι αέρια ταξινομημένα νανομόρια.

II. ΠΥΡΟΛΥΣΗ

Ένας οργανικός φορέας (υγρό ή αέριο) διοχετεύεται σε ένα στόμιο σε υψηλή πίεση και καίγεται. Η προκύπτουσα τέφρα είναι αέρια ταξινομημένη σε οξείδια των νανομορίων.

1.6 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ

Οι επιστήμονες έχουν πάρει την ονομασία των μορίων τους μέσα από τις πραγματικές μορφές (σχήματα) που αυτά αντιπροσωπεύουν. Για παράδειγμα χρησιμοποιούνται λέξεις όπως nanospheres, nanoreefs, nanoboxes και πολλές άλλες. Αυτές οι μορφολογίες μερικές φορές προκύπτουν αυθόρμητα ως επίδραση διάφορων παραγόντων όπως γαλακτώματα σωματιδίων ή ανοδικοί πύροι αλουμίνας ή από τα έμφυτα κρυσταλλογραφικά σχέδια ανάπτυξης των ίδιων των υλικών. Μερικές από αυτές τις μορφολογίες μπορεί να εξυπηρετούν κάποιο σκοπό, όπως για παράδειγμα τα μακριά νανοσωματίδια (nanotubes) άνθρακα που χρησιμοποιούνται για τη γεφύρωση μιας ηλεκτρικής σύνδεσης, ενώ κάποιες άλλες μορφολογικές δομές απλά εξυπηρετούν την επιστημονική περιέργεια όπως για παράδειγμα τα αστέρια που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



1.7 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Κυρίως για την παρασκευή νανορευστών χρησιμοποιούνται νανομόρια Au , Al_2O_3 , TiO_2 , CuO και CNF . Πιο κάτω παρατίθενται κάποια χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων αυτών καθώς και σχετικές φωτογραφίες.

Νανομόρια Au :

Έχουν σφαιρικό σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 1,65 nm.

Νανομόρια Al_2O_3 :

Έχουν σφαιρικό σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 20 nm.

Νανομόρια TiO_2 :

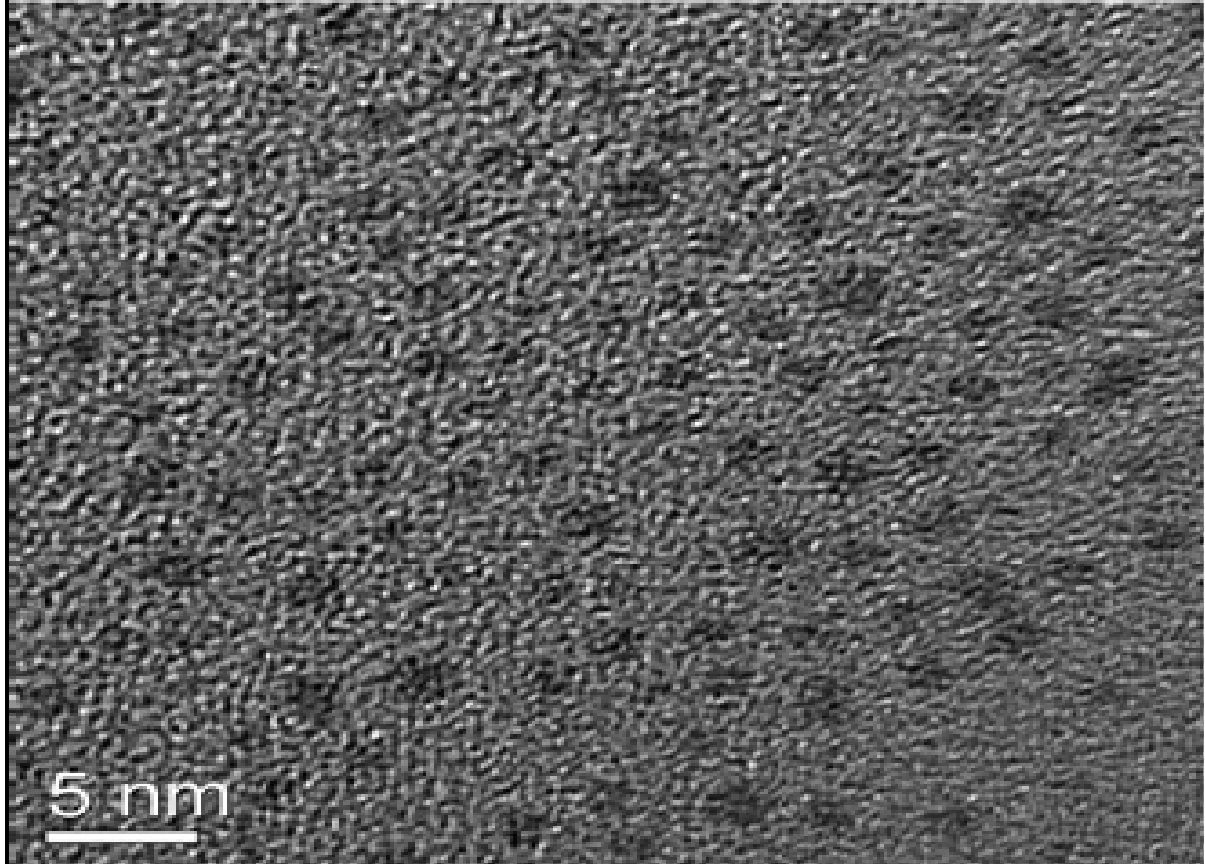
Έχουν σφαιρικό σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 40 nm.

Νανομόρια CuO :

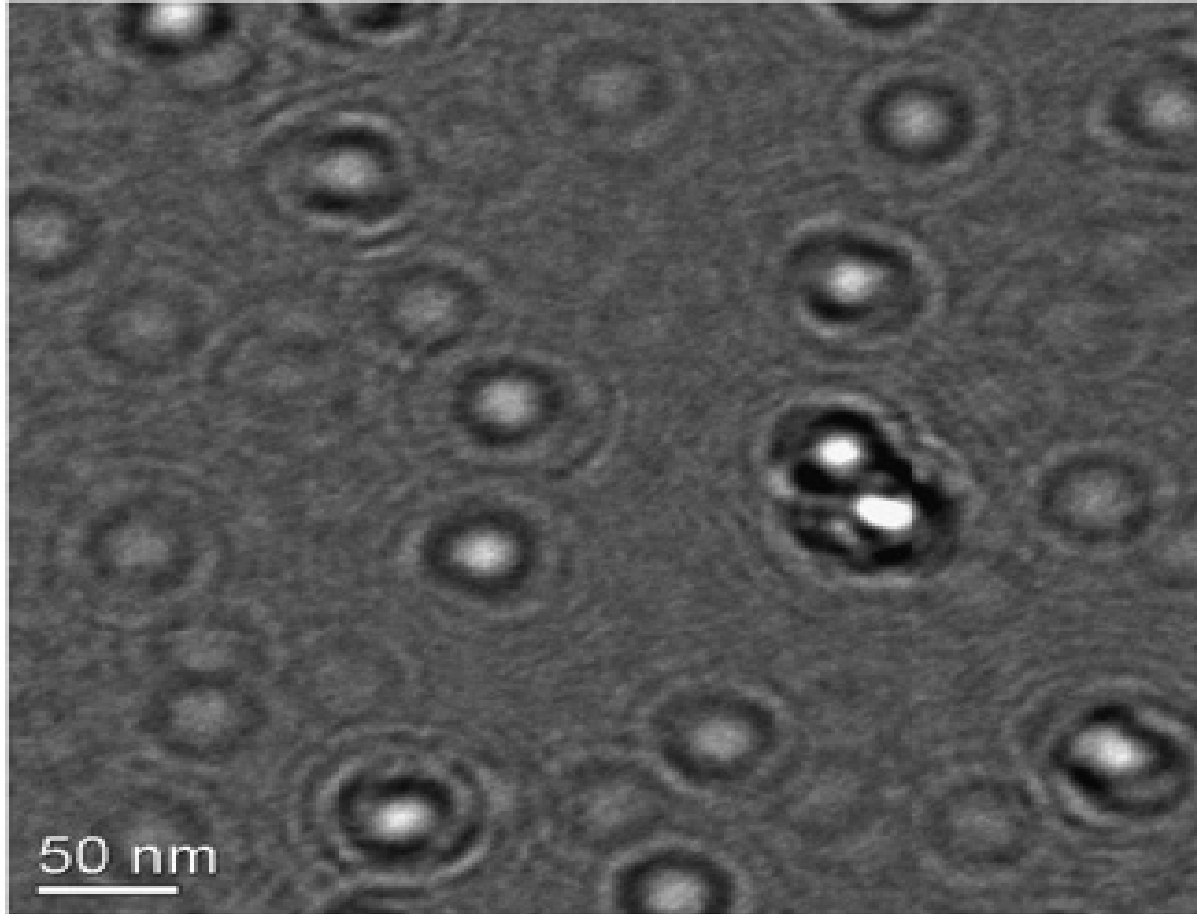
Έχουν σφαιρικό σχήμα και αντίστοιχα μέση διάμετρο 33 nm

Νανομόρια CNF (Carbon Nanofibers):

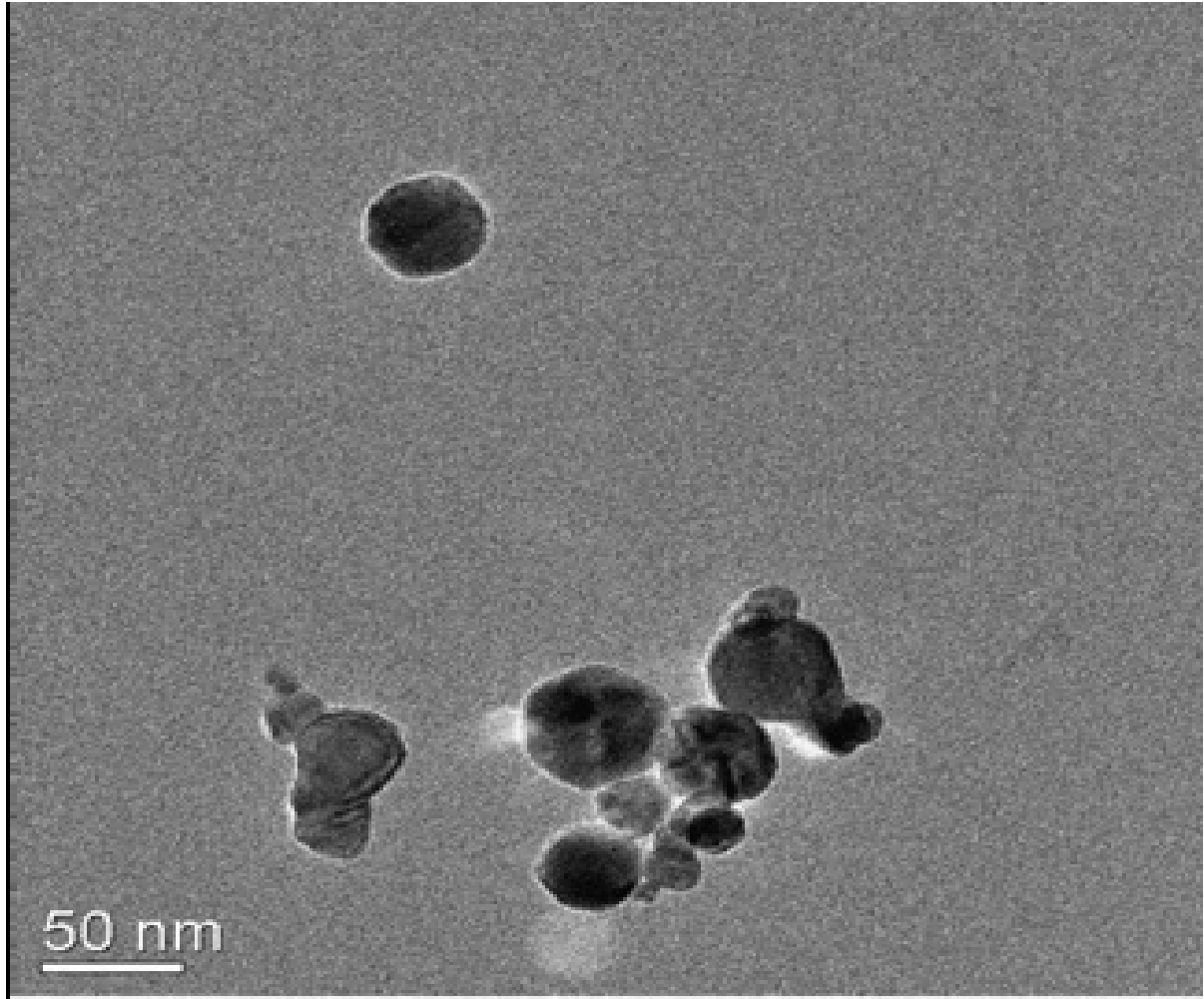
Έχουν σφαιρικό σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 150 nm και μέσο μήκος 10 μm .



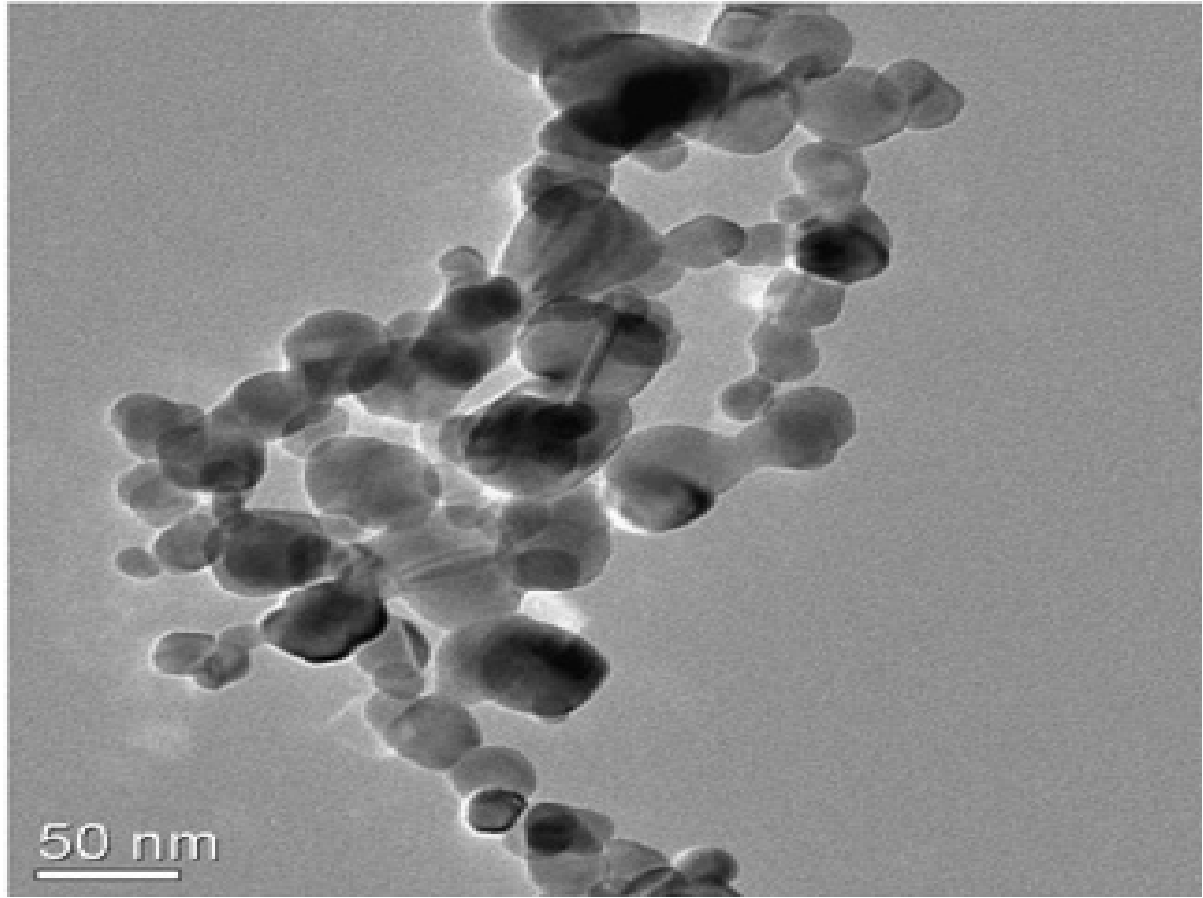
Φωτογραφία σε TEM νανομορίων *Au*



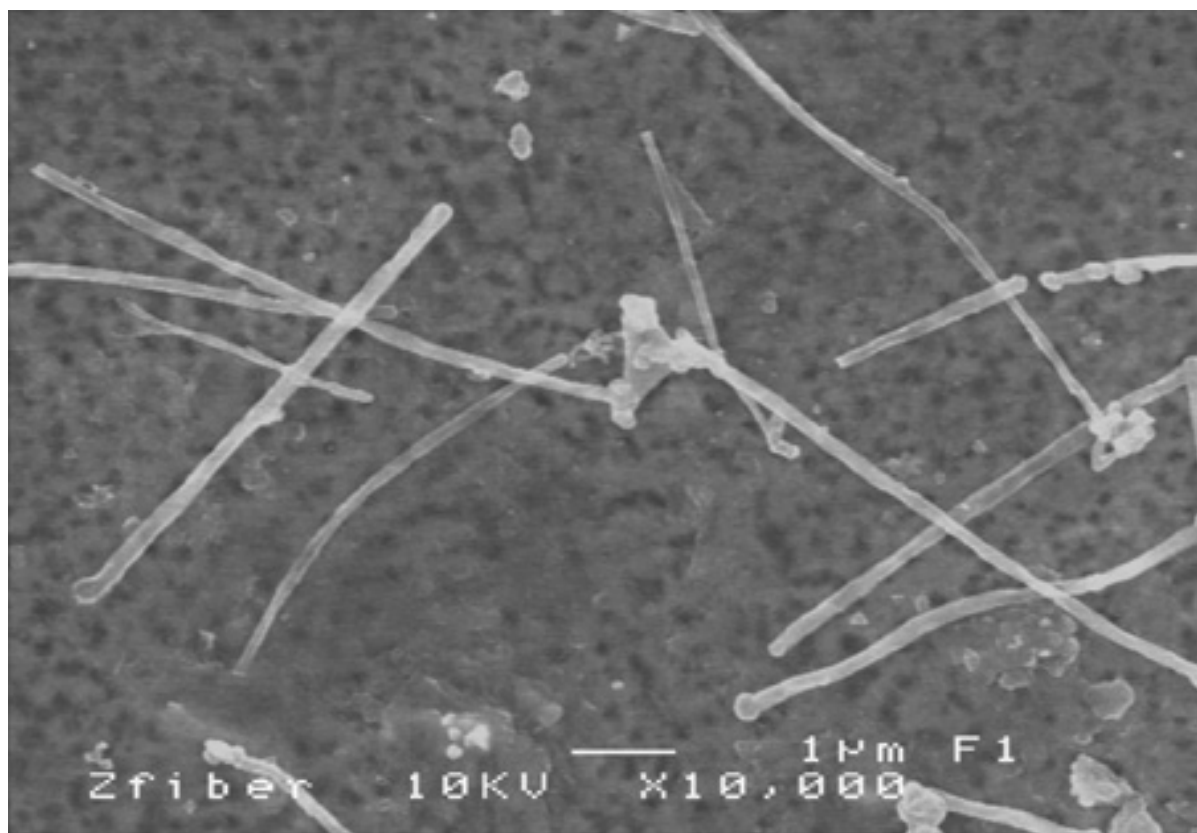
Φωτογραφία σε TEM νανομορίων Al_2O_3



Φωτογραφία σε TEM νανομορίων TiO_2



Φωτογραφία σε TEM νανομορίων CuO



Φωτογραφία σε TEM νανομορίων *CNF* (Carbon Nanofibers)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ

Τα **νανορευστά** είναι ρευστά επόμενης γενιάς τα οποία έχουν βελτιωμένες τις θερμικές ιδιότητες καθώς και αυξημένη ταχύτητα μεταφοράς θερμότητας.

2.1 ΠΩΣ ΠΡΟΕΚΥΨΕ Η ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ Η ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Η ανάγκη για ανάπτυξη αποδοτικότερων ρευστών για μεταφορά θερμότητας με αυξημένη θερμική ικανότητα έχει οδηγήσει μηχανικούς και επιστήμονες στη μελέτη και δημιουργία των νανορευστών τα οποία παρουσιάζουν τις πιο πάνω ιδιότητες. Οι μηχανικοί έχουν εργαστεί για δεκαετίες για να αναπτύξουν αποδοτικότερα ρευστά μεταφοράς θερμότητας για χρήση σε κινητήρες αυτοκινήτων και σε βιομηχανικό εξοπλισμό. Τα βελτιωμένα έλαια και ψυκτικά θα δημιουργούσαν πιθανώς πιο αποδοτικούς κινητήρες. Τέτοιες μηχανές θα είναι μικρότερες και φθηνότερες, ενώ οι χαμηλότερες απαιτήσεις τους σε καύσιμα και η χαμηλή εκπομπή καυσαερίων θα βλάπτουν λιγότερο το περιβάλλον. Τώρα, με τη δημιουργία και έλεγχο σωματιδίων στη μικρότερη δυνατή κλίμακα, οι επιστήμονες δημιούργησαν ένα ρευστό επόμενης γενιάς(νανορευστό) που μπορεί να είναι επαναστατικό στη μεταφορά θερμότητας. Με την προσθήκη σφαιρικών μικροσκοπικών σωματιδίων σε συμβατικό υγρό, οι ερευνητές μπορούν να βελτιώσουν μέχρι και 40 τοις εκατό την ικανότητα του να μεταφέρει τη θερμότητα. «Μικροσκοπικό» σημαίνει όχι μεγαλύτερο από μερικά νανόμετρα-δισεκατομμυριοστού του μέτρου. Διάφοροι ερευνητές ανέπτυξαν αυτά τα νανορευστά τα οποία γίνονται με τη διασπορά υλικών όπως ο χαλκός ή το οξείδιο του χαλκού σε υγρά όπως η αλκοόλη ή η αιθυλενογλυκόλη (ρευστών θερμομαντικών σωμάτων).

Προκαταρτικές δοκιμές δείχνουν ότι τα νανορευστά μπορούν να επιλύσουν ένα αριθμό προβλημάτων που μαστίζουν τη βιομηχανία θέρμανσης, εξαερισμού και κλιματισμού (HVAC). Αλλά η χρήση τους θα μπορούσε να επεκταθεί στη μεταφορά θερμότητας σε αυτοκίνητα και εξοπλισμό κατασκευής. Με τη συνεχή έρευνα οι επιστήμονες οραματίζονται ότι τα νανορευστά θα βελτιώσουν την αποδοτικότητα συσκευών ροής υψηλής θερμότητας και τις τεχνικές θεραπείας του καρκίνου.

2.2 ΔΥΣΚΟΛΙΕΣ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Στο παρελθόν λόγω των περιορισμών παρασκευής μπορούσαν μόνο να δημιουργήσουν μικροσωματίδια, αρκετά μεγάλα ώστε να είναι ορατά και με το μάτι και με μια διάμετρο χίλιες φορές μεγαλύτερη από τα νανοσωματίδια. Αυτά τα σωματίδια ήταν τόσο μεγάλα που σαν πέτρες σε ένα ποτάμι θα εγκαθίσταντο γρήγορα έξω από το ρευστό και βυθίζονταν στον πάτο ενός σωλήνα και μιας δεξαμενής. Εάν το ρευστό συνέχιζε την περιστροφική του κίνηση τόσο γρήγορα ώστε να αποτρέψει μεγάλη εγκατάσταση, τα μικρομόρια θα έβλαπταν τα τοιχώματα του σωλήνα, φθείροντας τα. Η δυσκολία που αντιμετώπισαν οι μηχανικοί ήταν να δημιουργήσουν σωματίδια τόσο μικρά ώστε αυτά να μπορούσαν να παραμείνουν σε διασπορά για μεγάλες χρονικές περιόδους, αλλά επίσης να μπορούσαν να απορροφούν μεγάλα ποσά θερμότητας γρήγορα.

Προκειμένου να αντιμετωπίσουν τις πιο πάνω δυσκολίες οι επιστήμονες ακολούθησαν την παρακάτω διαδικασία. Αρχικά θέρμαναν το χαλκό με ατμό μέσα σε θάλαμο εν κενό. Στη συνέχεια ένα ψυχρό ρευστό μεταφοράς θερμότητας τοποθετήθηκε δίπλα μέσα στο θάλαμο, και ο ατμός χαλκού συμπυκνώθηκε όταν ακούμπησε το ψυχρό ρευστό διαμορφώνοντας μικρές σφαίρες περίπου 10 νανόμετρα διάμετρο στο ρευστό. Όταν οι επιστήμονες χρησιμοποίησαν αιθυλενογλυκόλη, τα νανοσωματίδια του χαλκού βελτίωσαν

τις θερμοαγώγιμες ιδιότητες του ρευστού, αυξάνοντας το ποσό της θερμότητας κατά 40 τοις εκατό, ενώ παράλληλα τα μεταλλικά σωματίδια παρέμειναν σε διασπορά. Ο επιθυμητός συνδυασμός μικρών σωματιδίων και υψηλής θερμικής αγωγιμότητας είχαν πλέον βρεθεί.

Πολλά παραμένουν άγνωστα για τα νανορευστά. Οι ερευνητές έχουν καθορίσει ότι τα υλικά που είναι φτιαγμένα από νανομόρια διαφέρουν από τα αντίστοιχα μεγαλύτερα τους. Εμφανίζονται να είναι ισχυρότερα και να αντιδρούν περισσότερο από μεγαλύτερα σωματίδια. Στόχος των ερευνητών είναι να αναπτύξουν μια βάση δεδομένων των ιδιοτήτων των νανορευστών και να δημιουργήσουν ακριβή πρότυπα(μοντέλα) συμπεριφοράς τους.

Οι κατασκευαστές θα χρειαστούν τέτοιες πληροφορίες εάν τα νανορευστά προωθηθούν στην αγορά. Μια ελκυστική ιδιότητα είναι να δημιουργηθούν ρευστά των οποίων οι θερμικές ιδιότητες να μπορούν να προσανατολιστούν για συγκεκριμένους στόχους αλλά σε αυτό το σημείο βασικά δεδομένα παραμένουν ασαφή. Για παράδειγμα οι επιστήμονες θα ήθελαν να ξέρουν γιατί τα μόρια ενός υγρού συνεχούς φάσης κρατάνε τα νανομόρια διεσπαρμένα τόσο καλά , δεδομένου ότι τα νανομόρια είναι ακόμη εντυπωσιακά μεγαλύτερα από τα ατομικά μόρια.

Επίσης ασαφής είναι και ο λόγος που τα νανορευστά άγουν τη θερμότητα τόσο αποτελεσματικά. Κάποιοι επιστήμονες υποψιάζονται ότι μπορεί να σχετίζονται με την αυξανόμενη αλληλεπίδραση της επιφάνειας , καθώς δεδομένου ότι για ένα συγκεκριμένο όγκο υλικού υπάρχει ένας μεγαλύτερος αριθμός μορίου καθώς το μέγεθος τους μειώνεται , ίσως υπάρχει μεγαλύτερη ευκαιρία για τα νανομόρια να διευθύνουν τη θερμότητα.

Ακόμη ένας λόγος για τον οποίο η έρευνα συνεχίζεται είναι για να μειωθούν οι οικονομικές δαπάνες. Τα νανορευστά είναι ακριβά εν μέρει επειδή ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται στην κατασκευή τους είναι ένας ανά είδος.

Τα ρευστά πρέπει να γίνουν προσιτά εάν πρόκειται να έχουν ποτέ διαδεδομένη χρήση.

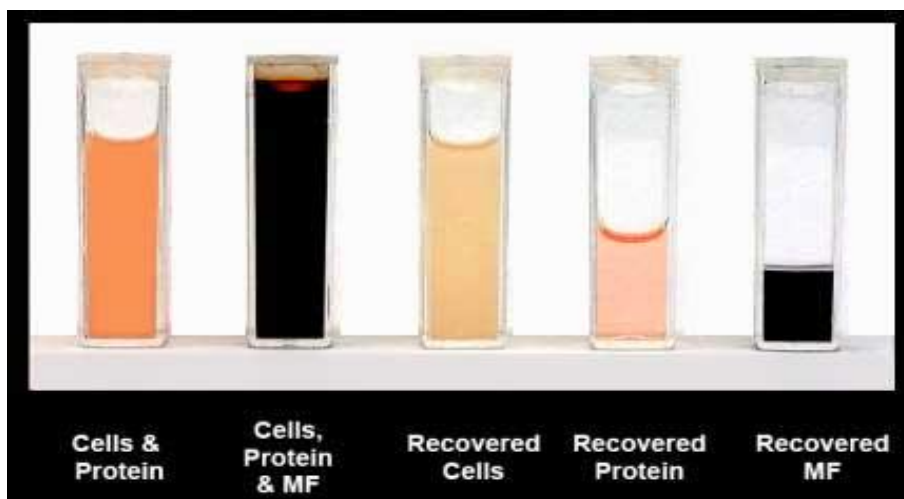
2.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ/ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Υπάρχουν τρεις πρωτογενείς μέθοδοι προετοιμασίας νανορευστων:

1. Διασπορά των νανοσωματιδίων σε μορφή σκόνης
2. Σύνθεση νανοσωματιδίων με χημική καθίζηση
3. Σύνθεση νανοσωματιδίων από οργανική μείωση

Η σταθερότητα της διασποράς μπορεί να διασφαλιστεί:

1. Ελέγχοντας το φορτίο της επιφάνειας των νανοσωματιδίων μέσω ελέγχου του pH του διαλύματος. Η μέθοδος αυτή είναι χρήσιμη, με οξείδια των νανοσωματιδίων.
2. Προσθέτοντας μια επιφανειοδραστική ουσία (γαλακτωματοποιητής).



Η προετοιμασία των νανορευστών είναι το πρώτο βασικό βήμα στις πειραματικές μελέτες με νανορευστά. Τα νανορευστά δεν είναι απλά μείγματα υγρών και στερεών. Κάποιες ειδικές απαιτήσεις είναι σημαντικές και απαραίτητες. Για παράδειγμα πρέπει να έχουν όμοια, σταθερή, ανθεκτική και μεγάλης διάρκειας διασπορά, αμελητέα συσσωμάτωση μορίων και δεν πρέπει να υπάρχει καμία χημική αλλαγή στο ρευστό. Τα νανορευστά παρασκευάζονται με τη διασπορά νανομετρικών στερεών μορίων σε συνηθισμένα ρευστά όπως είναι το νερό, η αιθυλνογλυκόλη (EG) , α λάδια κλπ. Στην σύνθεση των νανορευστών η συσσωμάτωση είναι ένα κύριο πρόβλημα. Υπάρχουν δύο κυρίως τεχνικές που χρησιμοποιούνται για να παρασκευασθούν νανορευστά.

1. Η διαδικασία ενός βήματος.

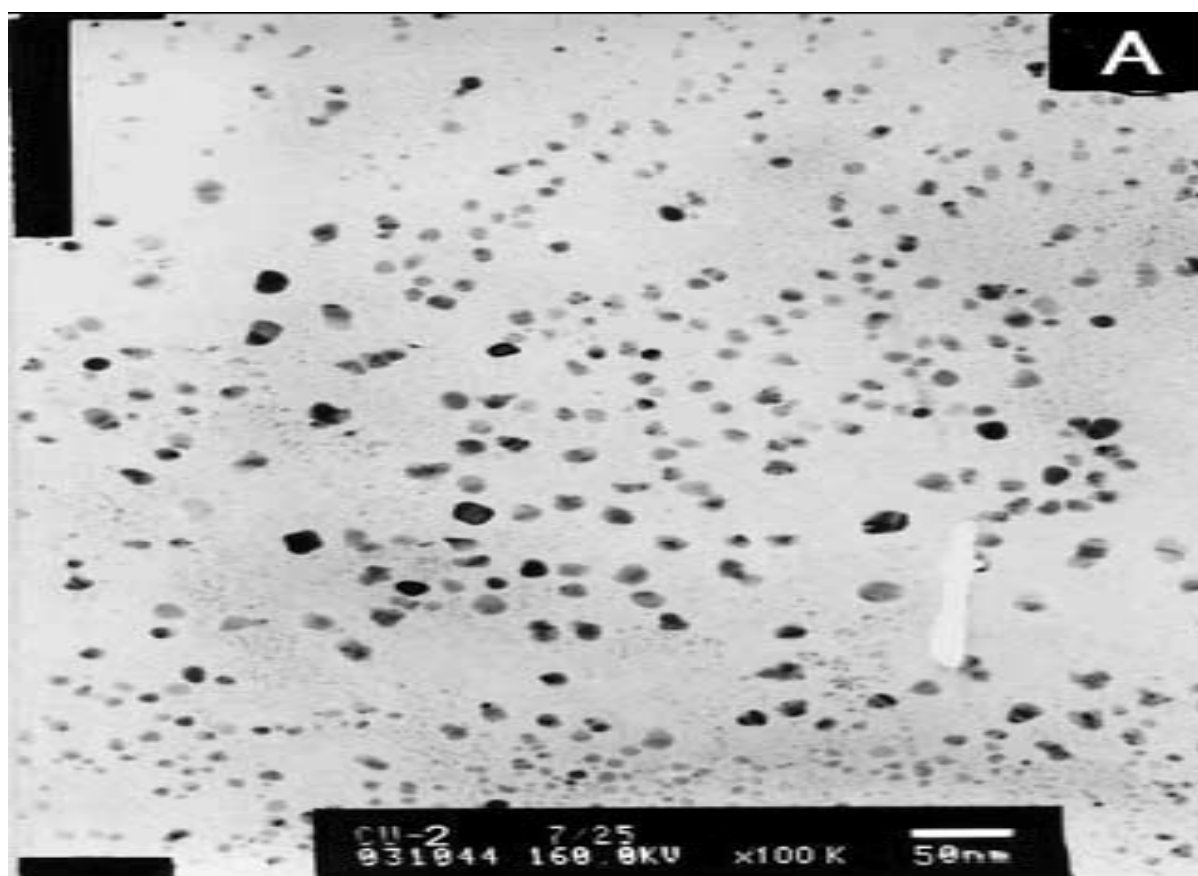
2. Η διαδικασία που γίνεται σε δύο στάδια.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΝΟΣ ΒΗΜΑΤΟΣ (ΣΤΑΔΙΟΥ) (SINGLE STEP METHOD)

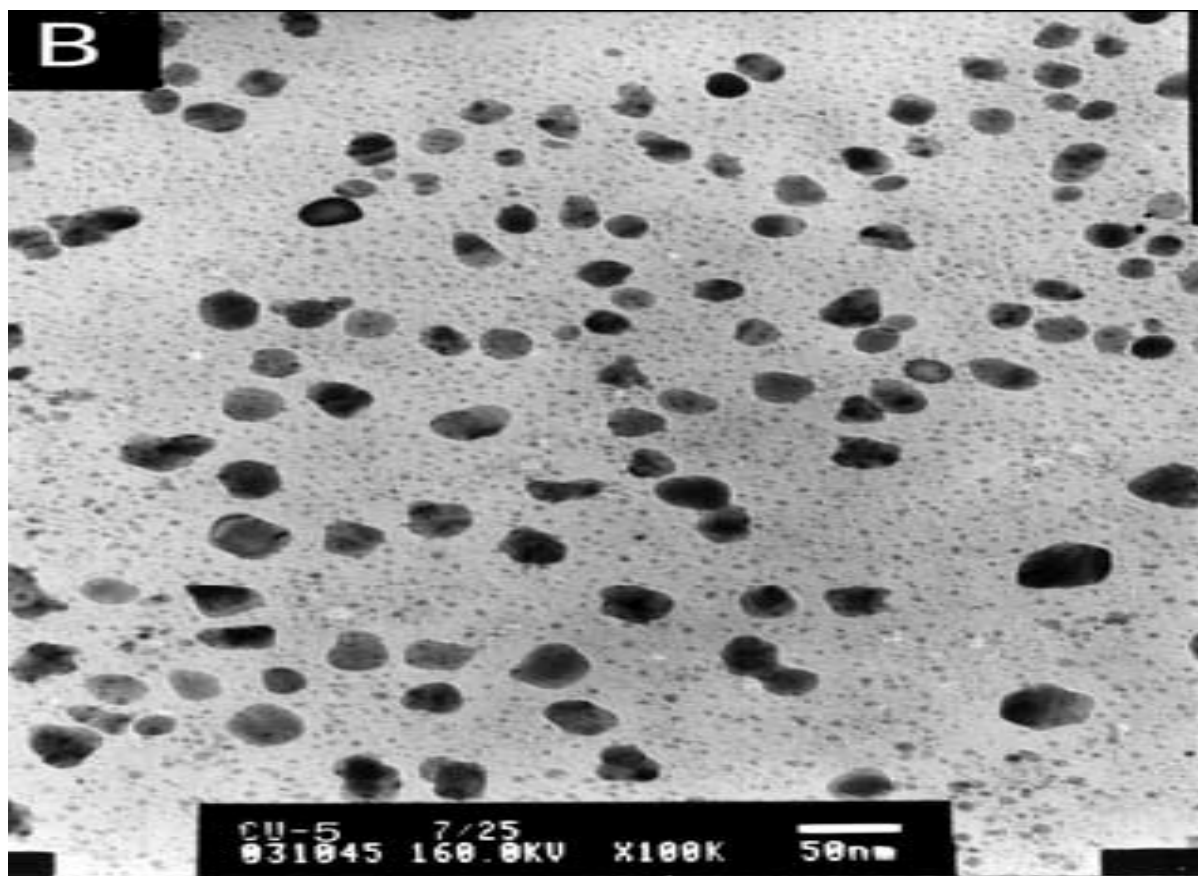
Η μέθοδος της ενός σταδίου άμεσης εξάτμισης αναπτύχθηκε από τον ερευνητή Akoh και ονομάζεται VEROS (Vacuum eraporation onto a running oil substrate) technique(τεχνική). Η αρχική ιδέα αυτής της μεθόδου ήταν να παράγει νανομόρια αλλά είναι δύσκολο να χωριστούν στη συνέχεια τα μόρια από τα ρευστά για να παραχθούν ξηρά νανομόρια.

Έτσι προτάθηκε μία τροποποιημένη διαδικασία VEROS από τον ερευνητή Wagener. Υιοθέτησαν μιας υψηλής πίεσης μαγνητική επιμετάλλωση για την παρασκευή διαλυμάτων με μεταλλικά νανομόρια όπως Ag και Fe. Ο ερευνητής Eastman ανέπτυξε μια τροποποιημένη τεχνική VEROS, στην οποία ατμός Cu συμπυκνώνεται κατευθείαν σε νανομόρια με την επαφή του με ένα υγρό το οποίο έχει χαμηλή τάση ατμών και «ρέει» (EG).

Επίσης άλλοι ερευνητές χρησιμοποίησαν μια νέα χημική διαδικασία ενός σταδίου για την παρασκευή νανορευστών από χαλκό με την αναγωγή $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ με $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ σε αιθυλνογλυκόλη κάτω από ακτινοβολία μικροκυμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ και η χρήση ακτινοβολίας μικροκυμάτων είναι δύο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν το ποσοστό αντίδρασης και τις ιδιότητες των νανορευστών από Cu .



Φωτογραφίες από TEM νανορευστού από Cu παρασκευασμένο με $CuSO_4$ με συγκέντρωση 0,2M



Φωτογραφίες από TEM νανορευστού από *Cu* παρασκευασμένο με $CuSO_4$ με συγκέντρωση 0,5M

Μια μέθοδος που ονομάζεται Vacuum-SANSS(submerged arc nanoparticle synthesis system) έχει χρησιμοποιηθεί από τους ερευνητές για να παρασκευάσουν νανορευστά με βάση το Cu με διαφορετικά ως προς τις διηλεκτρικές τους ιδιότητες υγρά όπως το αποσταγμένο (εξιονισμένο νερό) με 30% , 50% , 70% όγκο από διαλύματα αιθυλνογλυκόλης και καθαρής αιθυλνογλυκόλης. Διαπίστωσαν πως οι διαφορετικές μορφολογίες που λαμβάνονται, επηρεάζονται και καθορίζονται κυρίως από τη θερμική αγωγιμότητα των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υγρών συνεχών φάσεων. Τα νανορευστά που έχουν σαν βάση το CuO , το Cu_2O και το Cu μπορούν να παρασκευαστούν αποτελεσματικά με αυτή την τεχνική. Ένα πλεονέκτημα της

τεχνικής του ενός σταδίου είναι ότι η συσσώρευση νανοσωματιδίων ελαχιστοποιείται, ενώ το μειονέκτημα είναι ότι μόνο ρευστά με χαμηλής τάσης ατμών είναι συμβατά με μια τέτοια διαδικασία. Πρόσφατα ένα νανομαγνητικό ρευστό από Ni παράχθηκε από τον Lo χρησιμοποιώντας τη μέθοδο SANSS.

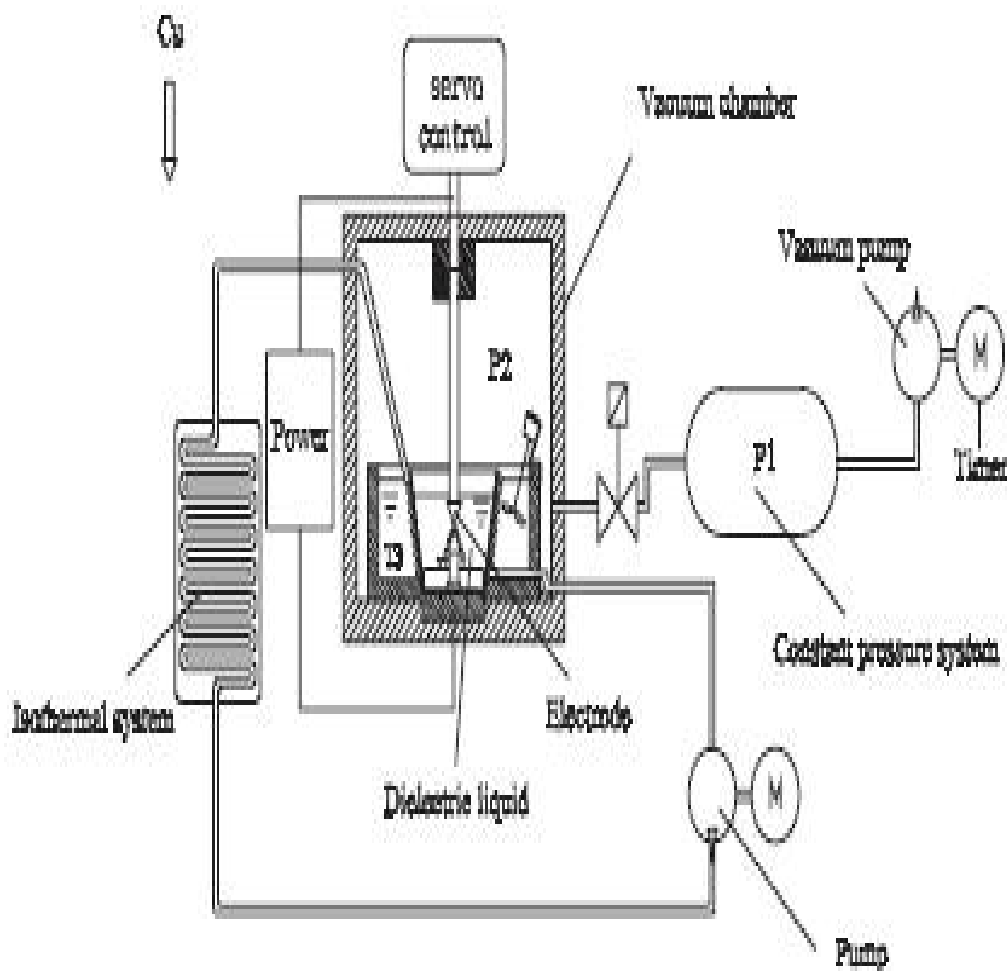


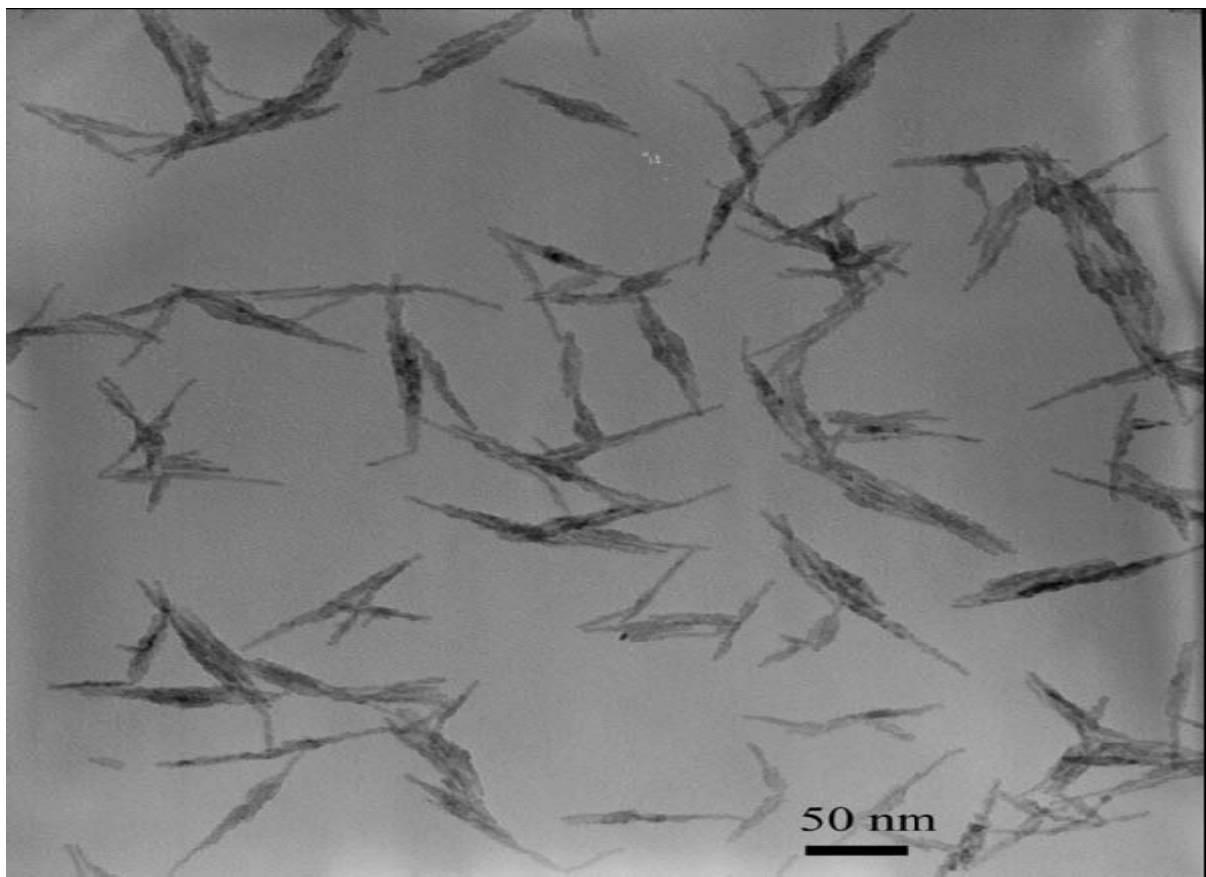
Fig. 1. Schematic diagram of SANSS.

Σχηματικό διάγραμμα μεθόδου SANSS

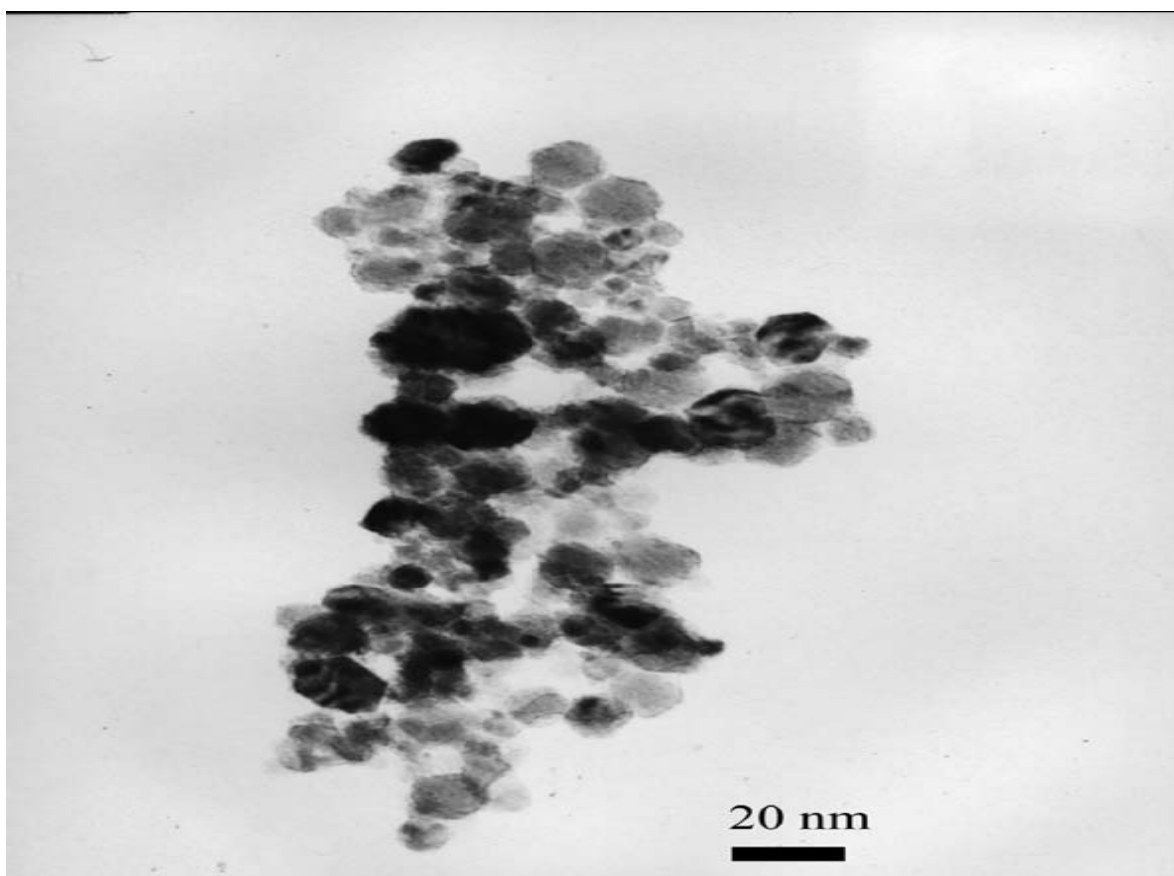
Table 1
Effect of process parameters on the composition and morphology of particles obtained by SANSS

Sample code	A	B	C	D	E
Current (A)	9	9	9	6	4.5
Voltage (V)	220	220	220	220	220
Pressure of chamber (Torr)	30	30	30	30	30
Pulse-duration time (μs)	12	12	12	25	25
Pulse-off time (μs)	12	12	12	25	25
Dielectric liquids	De-ionized water	30% ethylene glycol	50% ethylene glycol	70% ethylene glycol	Pure ethylene glycol
Temperature of dielectric liquid ($^{\circ}C$)	2	2	2	2	2
Composition	CuO	Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu
Morphology	Needle-like	Polygon	Polygon, square	Square	Ball-like

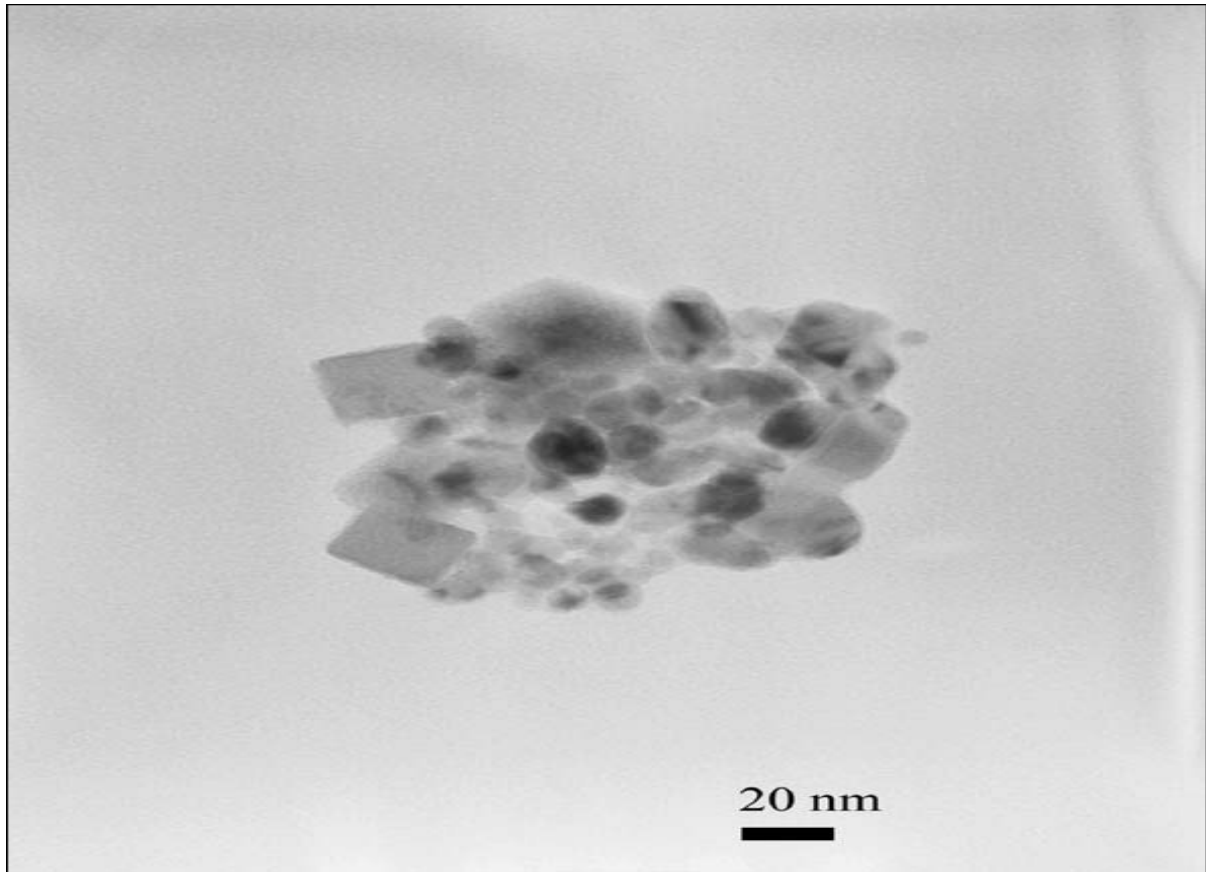
Στον παραπάνω πίνακα φαίνεται η επίδραση των παραμέτρων διαδικασίας στη σύνθεση και τη μορφολογία των μορίων που λαμβάνονται από SANSS



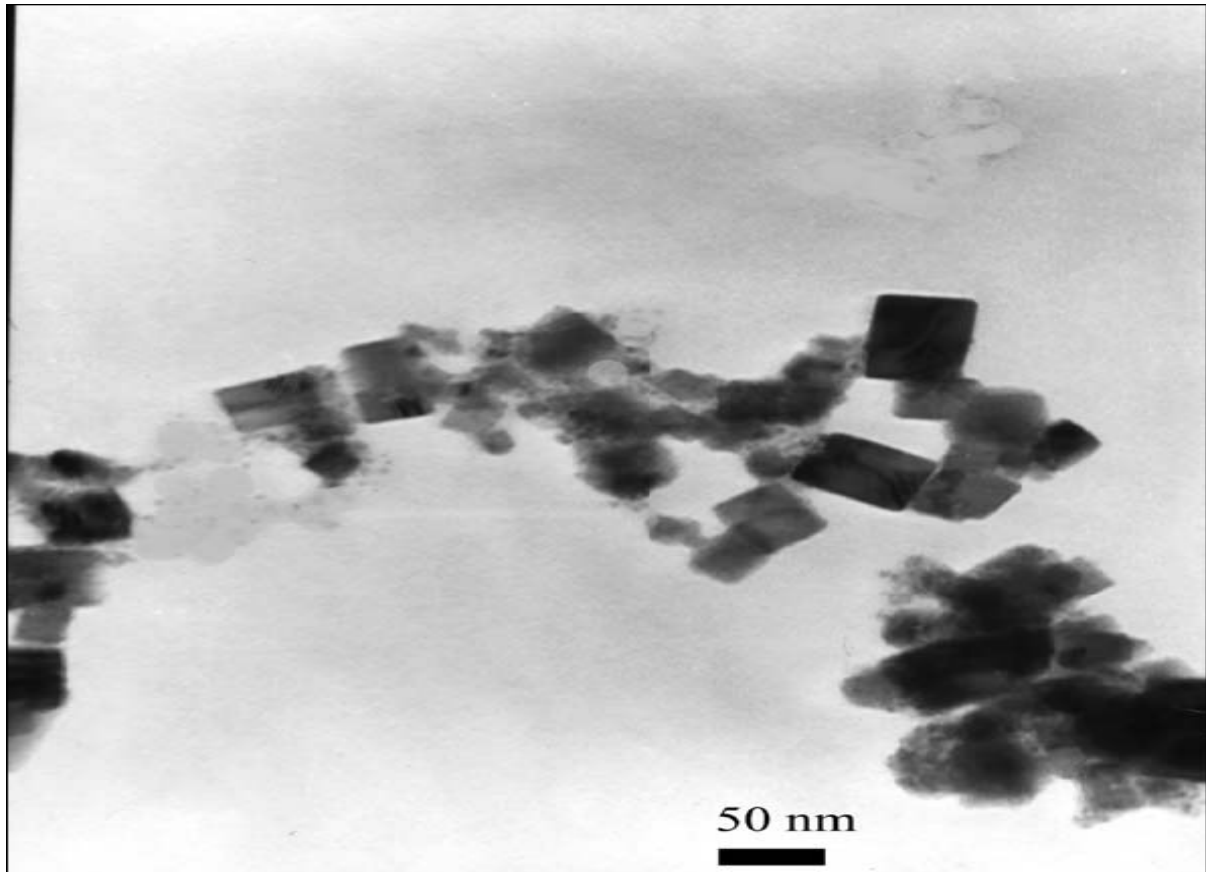
TEM image of needle-like *CuO* nanoparticles produced in de-ionized water.



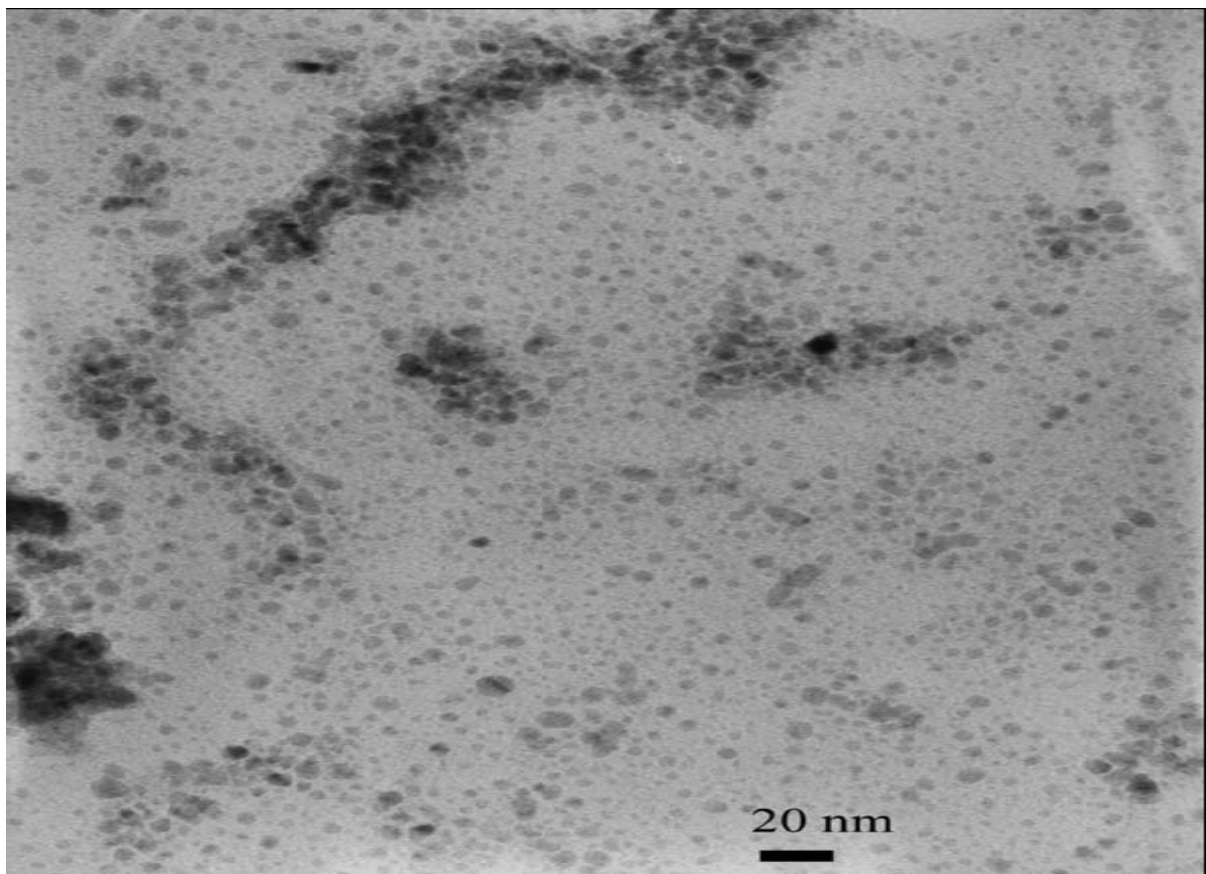
TEM image of polygon-shaped Cu_2O nanoparticles produced in 30% volume of ethylene glycol.



TEM image of polygon- and square-shaped Cu_2O nanoparticles produced in 50% volume of ethylene glycol.



TEM image of square-shaped Cu_2O nanoparticles produced in 70% volume of ethylene glycol.



TEM image of circular-shaped *Cu* nanoparticles produced in pure ethylene glycol.

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ- ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΟΥ ΓΙΝΕΤΑΙ ΣΕ 2 ΣΤΑΔΙΑ (TWO STEP METHOD)

Η σε δύο στάδια μέθοδος χρησιμοποιείται εκτενώς στα νανορευστά χρησιμοποιώντας τα διαθέσιμα εμπορικά νανουλικά που παρέχονται από διάφορες επιχειρήσεις. Σε αυτή τη μέθοδο παράχθηκαν πρώτα τα νανομόρια που μετά διασκορπίστηκαν σε βασικά ρευστά. Γενικά χρησιμοποιείται υπερηχητικός εξοπλισμός που μπορεί να διασκορπίσει εντατικά και αποτελεσματικά τα μόρια και να μειώσει τη συσσώρευση των μορίων. Για παράδειγμα πολλοί επιστήμονες χρησιμοποίησαν αυτήν τη μέθοδο για να παράγουν νανορευστά με Al_2O_3 . Επίσης ο ερευνητής Murshed παρασκεύασε διάλυμα TiO_2 σε νερό χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των δύο σταδίων. Άλλα νανορευστά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι του χρυσού (Au) , του αργύρου (Ag) , του πυριτίου και του άνθρακα. Συγκρινόμενη με την ενός βήματος διαδικασία , η τεχνική των δύο σταδίων λειτουργεί καλά για οξειδία νανοσωματιδίων ενώ είναι λιγότερο επιτυχής με τα μεταλλικά μόρια.

Εκτός από τη χρησιμοποίηση υπερηχητικού εξοπλισμού χρησιμοποιούνται επίσης και κάποιες άλλες τεχνικές όπως ο έλεγχος του pH ή η προσθήκη επιφανειοδραστικών μορίων. Με αυτές τις τεχνικές επιτυγχάνεται η σταθερότητα των διαλυμάτων των νανορευστών ενάντια στην καθίζηση. Οι μέθοδοι αυτοί αλλάζουν τις ιδιότητες της επιφάνειας των διασκορπισμένων μορίων και καταστέλλουν έτσι την τάση να διαμορφωθούν συστάδες μορίων. Δηλαδή εμποδίζουν τη συσσωμάτωση. Πρέπει να σημειωθεί ότι η επιλογή των επιφανειοδραστικών ουσιών (surfactants) πρέπει να εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες των διαλυμάτων και των μορίων. Οι επιστήμονες διάλεξαν αλάτι και οξικό οξύ ως διαλυτικό για να ενισχύσουν τη σταθερότητα των διαμορφωμένων νανορευστών oil-Cu (λάδι-Cu) και νερό-Cu αντίστοιχα. Το οξικό οξύ και το κετύλο-τριμέθυλο-αμμώνιο-βρωμίδιο (cetyltrimethylammoniumbromide).

Επιφανειοδραστικές ουσίες (CTAB) χρησιμοποιήθηκαν για να εξασφαλίσουν καλύτερη σταθερότητα και κατάλληλη διασπορά των νανορευστών

TiO_2 νερό. Το Sodium dodecyl sulfute (SDS) χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της παρασκευής νανορευστών MWCNT με βάση το νερό, δεδομένου ότι οι ίνες είναι μπλεγμένες στο υδάτινο διάλυμα.

Γενικά, μέθοδοι όπως η αλλαγή της τιμής του pH, η προσθήκη διαλυτικών, και η υπερηχητική δόνηση στοχεύουν στην αλλαγή των ιδιοτήτων της επιφάνειας των διασκορπισμένων μορίων και στην καταστολή του σχηματισμού συστάδων μορίων ούτως ώστε να έχουμε καθαρά διαλύματα (διασπορές). Εντούτοις η προσθήκη διαλυτικών μπορεί να επηρεάσει την απόδοση μεταφοράς θερμότητας των νανορευστών ειδικά σε ψηλές θερμοκρασίες.

2.4 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Στα πειράματα υποθέτοντας ότι τα νανοσωματίδια είναι καλά διασκορπισμένα μέσα στο υγρό συνεχούς φάσης η συγκέντρωση των σωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί ομοιόμορφη σε όλη την περιοχή και ξέροντας τις ιδιότητες των συστατικών καθώς και των αντίστοιχων συγκεντρώσεων τους οι φυσικές ιδιότητες των μιγμάτων που μελετώνται μπορούν να αξιολογηθούν χρησιμοποιώντας μερικούς κλασσικούς τύπους που είναι γνωστοί για τα διφασικά ρευστά. Στις ακόλουθες εξισώσεις οι όροι ' r ', ' b_f ' και ' n_f ' αναφέρονται αντίστοιχα στα σωματίδια, στο υγρό συνεχούς φάσης και στο νανορευστό, ενώ το ' r ' αναφέρεται στην αναλογία του νανορευστού με το υγρό συνεχούς φάσης της υπό εξέταση φυσικής ποσότητας.

$$r_{nf} = (1-f)r_{bf} + fr_p \quad (2.4.1)$$

$$(C_p)_{nf} = (1-f)(C_p)_{bf} + f(C_p)_p \quad \text{για νερό-}gAl_2O_3 \quad (2.4.2)$$

$$m_r = \frac{m_{nf}}{m_{bf}} = 123f^2 + 7.3f + 1 \quad (2.4.3)$$

$$m_r = \frac{m_{nf}}{m_{bf}} = 306f^2 - 0.19f + 1 \quad \text{Για αιθυλνογλυκόλη-}gAl_2O_3 \quad (2.4.4)$$

$$k_r = \frac{k_{nf}}{k_{bf}} = 4.97f^2 + 2.72f + 1 \quad \text{για νερό-}gAl_2O_3 \quad (2.4.5)$$

$$k_r = \frac{k_{nf}}{k_{bf}} = 28.095f^2 + 2.8273f + 1 \quad \text{Για αιθυλνογλυκόλη-}gAl_2O_3 \quad (2.4.6)$$

Οι εξισώσεις (2.4.1) και (2.4.2) είναι γενικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται για να υπολογίσουν την πυκνότητα και την ειδική θερμότητα για ένα κλασικό διαφασικό μίγμα.

Οι εξισώσεις (2.4.3) και (2.4.4) χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του δυναμικού ιξώδους των νανορευστών. Αυτές έχουν ληφθεί με την εκτέλεση μιας least-curve καμπύλης ενός μικρού αριθμού διαθέσιμων πειραματικών στοιχείων για τα εξεταζόμενα μίγματα. Ο λόγος μιας τέτοιας επιλογής οφείλεται στο γεγονός πως αν και υπάρχουν μερικοί τύποι όπως για παράδειγμα αυτός που προτάθηκε από τον Einstein και που αργότερα εξελίχθηκε από τον Brinkman (1952) καθώς επίσης και αυτός που προτάθηκε από τον Batchelor (1977), έχει

διαπιστωθεί πως οι τύποι αυτοί υποτιμούν δραστικά το ιξώδες των νανορευστών.

Όσον αφορά τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών επικρατεί η ίδια κατάσταση. Κατά συνέπεια αν και υπάρχουν κάποια πειραματικά στοιχεία που μελετώνται για τα νανορευστά, αυτά (τα πειραματικά στοιχεία) παραμένουν λιγοστά και περιορίζονται σε μια χαμηλή συγκέντρωση μορίων, ενώ επίσης επιδεικνύουν σχετικά μεγάλη διασπορά. Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί ότι ο αυξητικός (enhance) μηχανισμός στη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών δεν είναι ακόμα σαφής και μέχρι σήμερα δεν υπάρχει κανένα θεωρητικό ή και εμπειρικό πρότυπο που να μπορεί να χαρακτηρίσει επαρκώς μια τέτοια αύξηση.

Στη παρούσα μελέτη έχουμε εισάγει τις εξισώσεις (2.4.5) και (2.4.6) οι οποίες έχουν ληφθεί χρησιμοποιώντας το μοντέλο που προτάθηκε από τους Hamilton και Crosser για τα σφαιρικά μόρια. Ένα τέτοιο μοντέλο που αρχικά αναπτύχθηκε βασισμένο σε στοιχεία από διάφορα μίγματα, που περιέχουν σχετικά μεγάλα μόρια (χιλιοστομετρικού και μικρομετρικού μεγέθους) πιστεύεται πως θα είναι αποδεκτό για χρήση νανορευστών παρόλο που μπορεί να δώσει μικρότερες τιμές για τη θερμική αγωγιμότητα. Αυτό το μοντέλο έχει «υιοθετηθεί» σ' αυτή τη μελέτη λόγω της απλότητας του καθώς και του ενδιαφέροντος χαρακτηριστικού γνωρίσματος του σχετικά με την επίδραση του στη μορφή των μορίων. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τα εξεταζόμενα νανορευστά λήφθηκαν υπό σταθερές θερμοκρασίες αναφοράς αφού έχει ήδη αποδειχτεί η επίδραση της θερμοκρασίας στις δερμικές ιδιότητες των νανορευστών.

Τέλος για τα περισσότερα νανορευστά μηχανολογικού ενδιαφέροντος συμπεριλαμβανομένων και αυτών που εξετάζονται σ' αυτή τη μελέτη, το ποσό

των πειραματικών στοιχείων που παρέχουν πληροφορίες για τις φυσικές τους ιδιότητες παραμένουν εκπληκτικά λιγοστά αν όχι και μηδαμινά για κάποια. Ως εκ τούτου, απαιτείται πολύ περισσότερη ερευνητική εργασία σε αυτό το τομέα.

2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

Τεράστιες μειώσεις λογαριασμών θέρμανσης, ασφαλέστερη χειρουργική επέμβαση και η επόμενη γενιά των μικρογραφικών υπολογιστών είναι από τα πιθανά οφέλη από αυτό το σχετικά νέο τομέα της νανοτεχνολογίας.

Με την διασπορά νανοσωματιδίων από χρυσό ή άλλα υλικά, όπως ο άνθρακας, ο χαλκός ή το οξείδιο του χαλκού, σε νερό ή άλλα υγρά, οι μηχανικοί έχουν δημιουργήσει «νανορευστά», που μπορούν να μεταφέρουν τη θερμότητα μέχρι 400% γρηγορότερα από άλλα ρευστά.

Σε ένα σύστημα κεντρικής θέρμανσης, τα νανορευστά θα μπορούσαν να αυξήσουν την αποδοτικότητα, χωρίς την ανάγκη να χρησιμοποιηθεί μια πιο ισχυρή αντλία. Έτσι εξοικονομείται ενέργεια και παρέχονται σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη.

Σημαντικές επιδράσεις πιθανώς θα δούμε και σε άλλες εφαρμογές. Εκτός από τις τεράστιες μειώσεις στους λογαριασμούς θέρμανσης, μπορούμε να περιμένουμε να δούμε ασφαλέστερες χειρουργικές επεμβάσεις, καλύτερα λιπαντικά έλαια καθώς και την επόμενη γενιά των μικρογραφικών υπολογιστών.

Τα ρευστά μπορούν να ανοίξουν την πόρτα για την επόμενη γενιά υπολογιστών, με την υπερνίκηση ενός από τους κύριους περιορισμούς για την ανάπτυξη μικρότερων μικροτσιπ: το γρήγορο διασκεδασμό θερμότητας.

Κατά τη διάρκεια μιας κρίσιμης χειρουργικής επέμβασης τα νανορευστά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την ψύξη του εγκεφάλου ώστε να απαιτεί λιγότερο οξυγόνο. Με αυτό τον τρόπο ενισχύεται η πιθανότητα του ασθενούς να επιζήσει και ταυτόχρονα μειώνεται ο κίνδυνος ζημιάς στον εγκέφαλο. Θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή υψηλότερης θερμοκρασίας για να σκοτώσουν καρκινικούς όγκους των κυττάρων χωρίς να επηρεάζουν τα κοντινά υγιή κύτταρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΡΕΟΛΟΓΙΑ

3.1 ΡΕΟΛΟΓΙΑ

Ρεολογία είναι η μελέτη της ροής και της παραμόρφωσης της ύλης. Στην ευρύτερη της έννοια συμπεριλαμβάνει την κλασική μηχανική και ελαστικότητα του υγρού που επεξεργάζονται τη ροή των Νευτώνειων υγρών, όπως το νερό, και μικρές παραμορφώσεις στερεών υλικών όπως το ξύλο και το ατσάλι.

Η χρήση του ειδικού όρου «ρεολογία» για αυτά τα αντικείμενα(θέματα) και μόνο δεν θα μπορούσε να δικαιολογηθεί δεδομένου ότι αυτά έχουν μελετηθεί εκτενώς για περισσότερο από 170 χρόνια και είναι ένα αποδεκτό μέρος του προγράμματος σπουδών στα περισσότερα πανεπιστήμια.

Στην πράξη η λέξη «ρεολογία» συνήθως αναφέρεται στη ροή και την παραμόρφωση «μη κλασσικών» υλικών όπως το καουτσούκ , τα τηγμένα πλαστικά , τα διαλύματα πολυμερών , οι πολτοί και οι πάστες , τα ηλεκτρορεολογικά υγρά(electrorheological fluids) , το αίμα , τους μύες , τα διάφορα συνθετικά υλικά , τα εδάφη και τα χρώματα. Αυτά τα υλικά μπορούν να παρουσιάσουν ποικίλες και εντυπωσιακές ρεολογικές ιδιότητες που η κλασσική μηχανική και ελαστικότητα των ρευστών δεν μπορούν να περιγράψουν. Αν και η λέξη «ρεολογία» επινοήθηκε το 1929 , η ταχεία ανάπτυξη του θέματος ξεκίνησε 20 χρόνια αργότερα.

Η ρεολογική έρευνα περιλαμβάνει δραστηριότητες που βασίζονται μεταξύ άλλων στη γνώση βιοφυσικής , χημικής μηχανικής , επιστήμης των υλικών , μαθηματικών , ιατροφαρμακευτικής , φυσικής. Ο διεπιστημονικός χαρακτήρας της ρεολογίας απορρέει από την ποικιλία των υλικών που διερευνώνται και από τα πολλά νέα ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν.

Στην κλασσική μηχανική , οι ιδιότητες του υλικού προσδιορίζονται όταν δίνονται μια ή δύο σταθερές (πχ. Το ιξώδες ή ο συντελεστής ελαστικότητας). Έτσι οι βασικές «συστατικές εξισώσεις» που διέπουν τη συμπεριφορά του κάθε μικρού υλικού στοιχείου είναι γνωστές. Η περαιτέρω έρευνα περιλαμβάνει την εφαρμογή των εξισώσεων αυτών με τις εξισώσεις διατήρησης της Ορμής σε όλο πιο πολύπλοκες ροές και παραμορφώσεις.

Από την άλλη πλευρά στη ρεολογία οι συστατικές εξισώσεις για τα πλείστα υλικά είναι άγνωστες και συχνά περιλαμβάνουν άγνωστες λειτουργίες. Η μορφή των εξισώσεων των ιξωδοελαστικών(viscoelastic) υλικών είναι τόσο διαφορετική από την κλασσική μορφή που κάποιος πρέπει να συνδυάσει συνεχούς μέσου μηχανική (continuum mechanics) με μοριακή θεωρία και να εξετάσει (δοκιμάσει) τις προβλέψεις σε μια ποικιλία ροών και παραμορφώσεων. Η μοριακή θεωρία απαιτεί στατιστική μηχανική μοντελοποίηση με ανάλυση σε υπολογιστή. Οι μετρήσεις απαιτούν επινόηση νέων μέσων (οργάνων) για τον προσδιορισμό μη γραμμικών ιξωδοελαστικών(viscoelastic) ιδιοτήτων , των κατανομών της πίεσης , της ελαστικής υποχώρησης και της διακλαδισμένης (birefringence) ροής. Καθώς η διαίσθηση υποδεικνύει ότι δομικά χαρακτηριστικά όπως οι διακλαδώσεις θα εμποδίζουν τη ροή των μορίων , είναι δύσκολο να συμπεριλάβεις τέτοια αποτελέσματα ή επιδράσεις με γνήσια συνεχή επιχειρήματα.

Η πρόκληση του συσχετισμού της μοριακής δομής ή μορφολογίας με τις μακροσκοπικές ρεολογικές ιδιότητες των υλικών είναι πολύ σημαντική τόσο για τα τηγμένα πλαστικά όσο και για τα διαλύματα πολυμερών. Σημαντική είναι και για τις διασπορές και τα συνθετικά υλικά. Η αντιμετώπιση της πρόκλησης αυτής κάνει πιο βαθιά την κατανόηση των ρεολογικών ιδιοτήτων , οδηγεί σε βελτιώσεις στην ανάπτυξη της τεχνολογίας και μας βοηθά να παράγουμε νέα υλικά για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Η πιο επιτυχημένη και μελετημένη εκτενώς ρεολογία στο πεδίο της ρεολογίας είναι ίσως αυτή των πολυμερών. Έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη θεμελιωδών εξισώσεων από μοριακά μοντέλα καθώς και στην ανάπτυξη ειδικών ρεομέτρων για εξέταση των θεωρητικών προβλέψεων στα εργαστήρια. Μελλοντικές ρεολογικές έρευνες θα συνδυάζουν θεμελιώδης εξισώσεις με εξισώσεις ροής θερμότητας για την επίλυση περισσότερο πολύπλοκων προβλημάτων ροής που θα οδηγήσει στο σχεδιασμό εξοπλισμού πολυμερικής επεξεργασίας.

Ως εκ τούτου η ρεολογία περιλαμβάνει σε ασυνήθιστο βαθμό ένα συνδυασμό από ακαδημαϊκές δραστηριότητες σε ένα προχωρημένο επίπεδο με τη δυνατότητα πρακτικών εφαρμογών σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών , που περιλαμβάνουν εμπορική πρόοδο των πλαστικών , του καουτσούκ, της κλωστουφαντουργίας , του χαρτιού , του πετρελαίου , των χρωμάτων , των τροφίμων , των κολλών και συνθετικών υλικών.

3.2 ΡΕΟΜΕΤΡΟ

Το όργανο που χρησιμοποιείται για την μελέτη και μέτρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων των υλικών είναι το **ρεόμετρο**.

Σήμερα το ρεόμετρο είναι μια εργαστηριακή συσκευή που χρησιμοποιείται για να μετρήσει και να υπολογίσει τον τρόπο με τον οποίο ένα υγρό , διάλυμα ή πηλός ρέουν σαν αντίδραση στις εφαρμοζόμενες δυνάμεις. Χρησιμοποιείται για τα ρευστά εκείνα που δεν μπορούν να καθοριστούν από μια τιμή του ιξώδους και επομένως απαιτούν περισσότερες παραμέτρους για να μετρηθούν. Το ρεόμετρο υπολογίζει και μετρά τη ροή του ρευστού.

Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ρεομέτρων ανάλογα από τη γεωμετρία της εφαρμοσμένης πίεσης. Τα ρεόμετρα που εξετάζουν διατμητική πίεση (τάση)

ονομάζονται ρεόμετρα διάτμησης(shear rheometers) ενώ αυτά που εξετάζουν το μέσο όρο της πίεσης(τάσης) ονομάζονται extensional ρεόμετρα.

Έννοιες και προέλευση

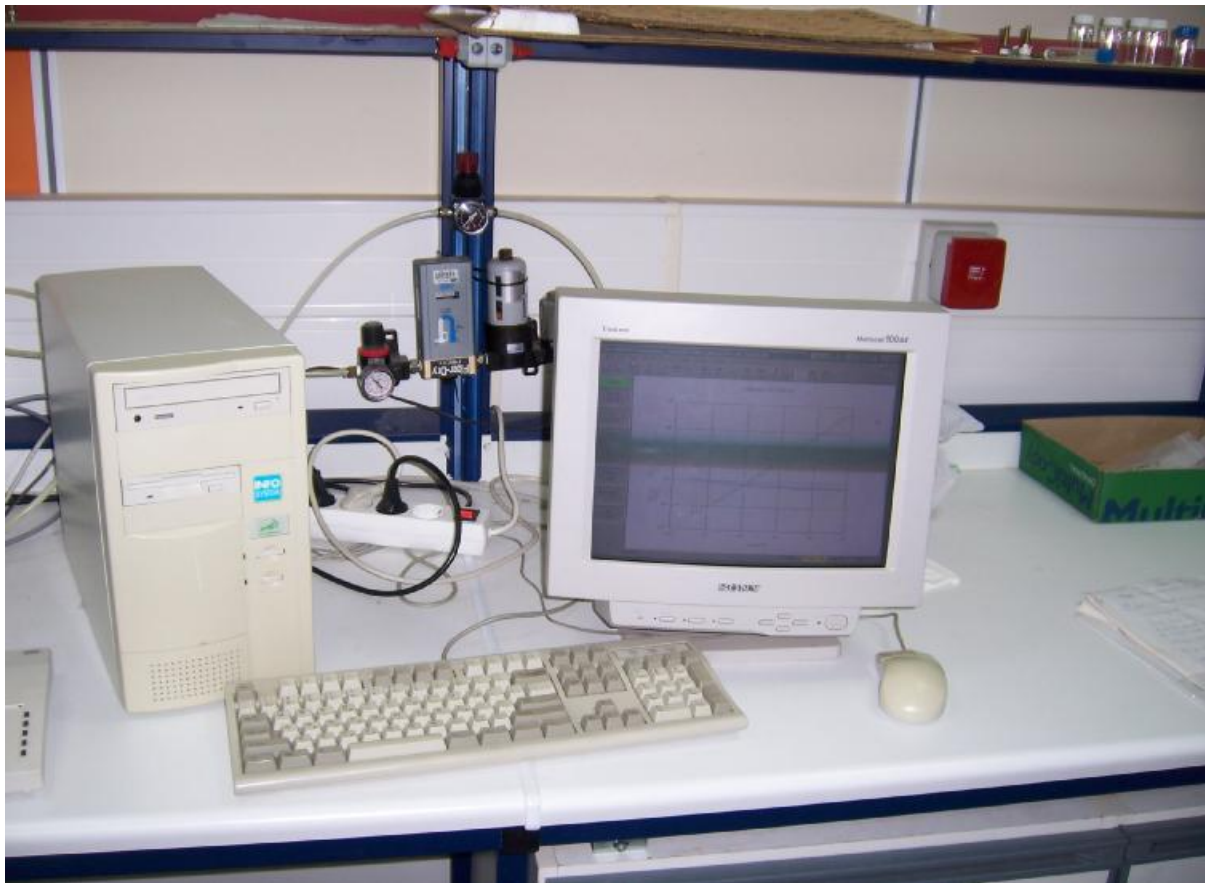
Η λέξη ρεόμετρο προέρχεται από τα ελληνικά και σημαίνει μια συσκευή που μετρά τη ροή. Το 19^ο αιώνα χρησιμοποιείτο συνήθως για συσκευές που μετρούσαν ηλεκτρικό ρεύμα έως ότου αντικαταστάθηκε από το γαλβανόμετρο και το αμπερόμετρο. Χρησιμοποιήθηκε επίσης για τη μέτρηση της ροής των ρευστών , στην ιατρική πρακτική (ροή του αίματος) και σε έργα πολιτικών μηχανικών (ροή του ύδατος). Αυτή η τελευταία χρήση έμεινε μέχρι και το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα σε μερικές περιοχές. Ακολουθώντας την έννοια του όρου ρεολογία ήρθε για να εφαρμοστεί σε όργανα για τον υπολογισμό και την εξακρίβωση του χαρακτήρα παρά της ποσότητας ροής , και οι άλλες έννοιες είναι ξεπερασμένες.

Πιο κάτω παραθέτουμε εικόνες από το ρεόμετρο που χρησιμοποιήσαμε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μας.

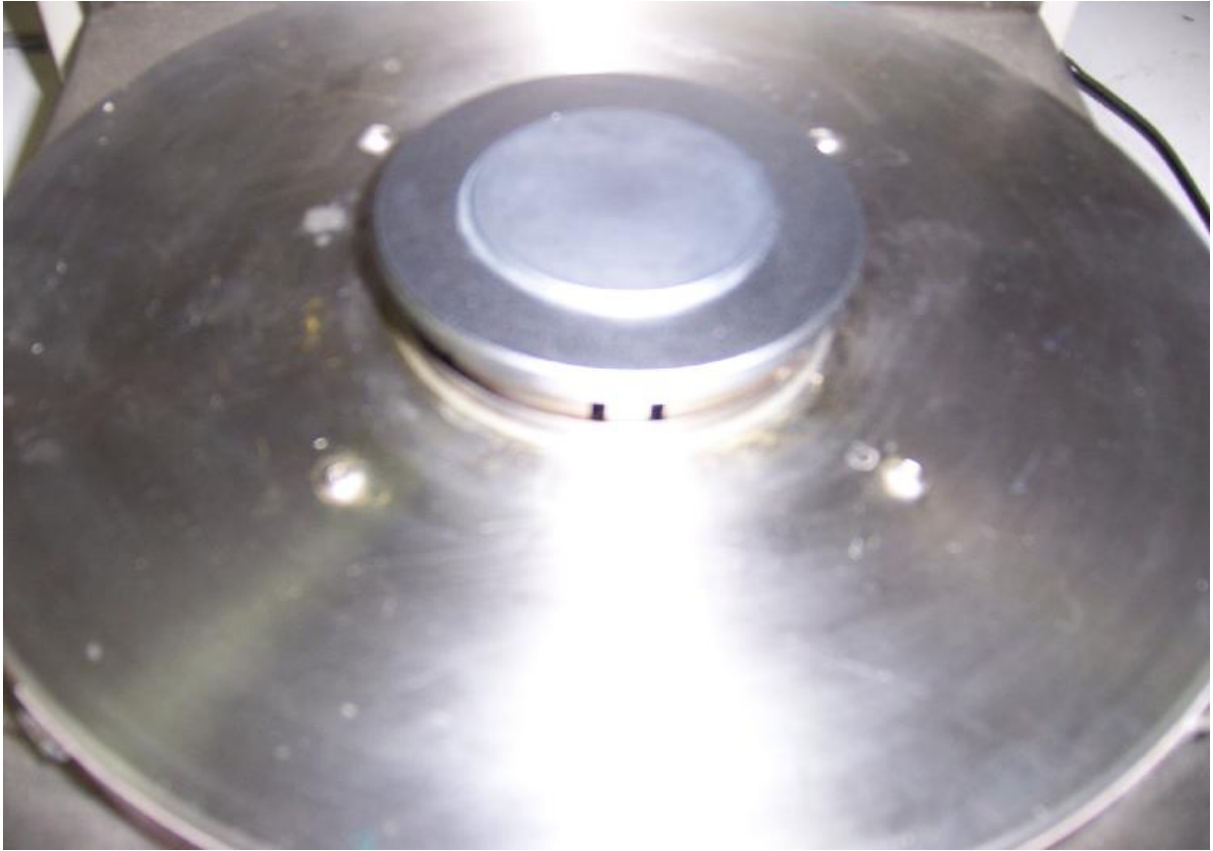




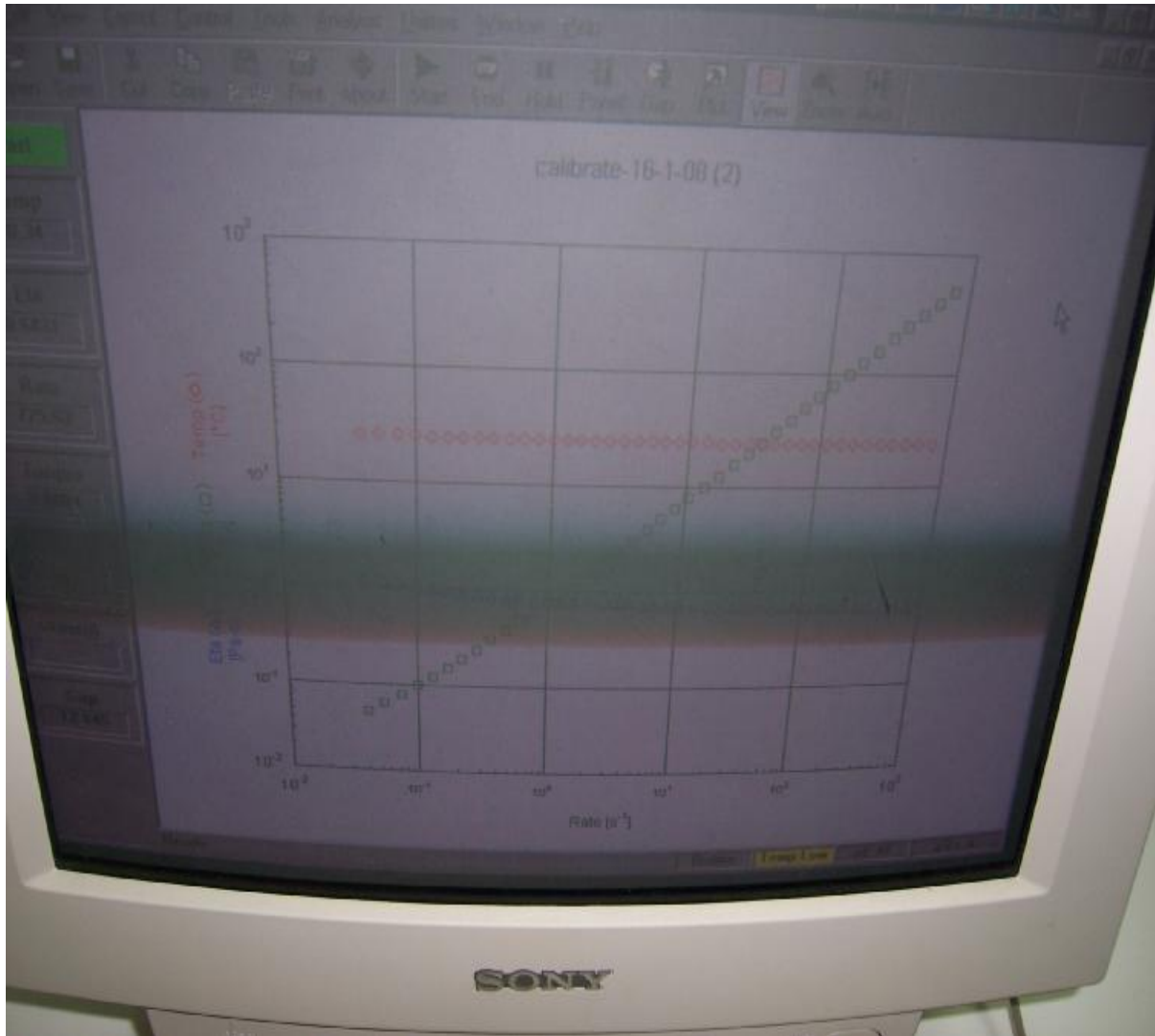












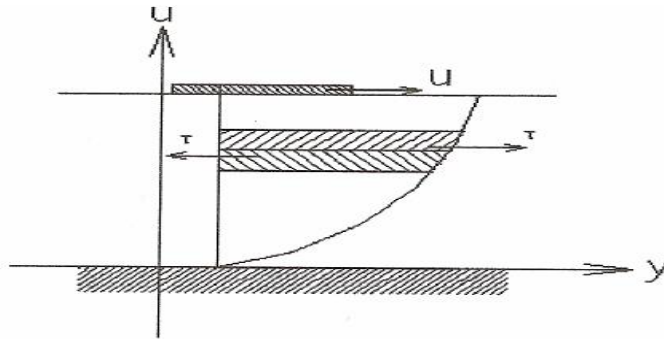
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ Ή ΙΞΩΔΕΣ

4.1 ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ Ή ΙΞΩΔΕΣ

Συνεκτικότητα ή Ξώδες είναι η φυσική ιδιότητα των ρευστών που τα κάνει να αντιστέκονται στην μεταβολή της κινητικής τους κατάστασης. Το **ιξώδες** είναι αντίστοιχο με την τριβή μεταξύ δύο σωμάτων που κινούνται εν επαφή. Χαρακτηριστικό είναι ότι το αποτέλεσμα του **ιξώδους** που είναι η ανάπτυξη διατμητικής τάσης στην μάζα τους εμφανίζεται μόνο όταν τα ρευστά βρίσκονται σε κίνηση.

4.2 ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΙΞΩΔΕΣ

Το **δυναμικό ιξώδες ή απλά ιξώδες, μ** , είναι η ιδιότητα των ρευστών να αντιστέκονται στην μεταβολή της κινητικής τους κατάστασης με την εμφάνιση της διατμητικής τάσης μεταξύ επάλληλων στρωμάτων του ρευστού όταν αυτό βρίσκεται σε κίνηση. Η ανάπτυξη αυτής της διάτμησης συντελεί στην παρεμπόδιση της κίνησης με τον ίδιο τρόπο που εμποδίζεται η σχετική κίνηση δύο σωμάτων που βρίσκονται σε επαφή λόγω τριβής. Γι' αυτό το λόγο το **ιξώδες** μπορεί να χαρακτηριστεί ως η εσωτερική τριβή των ρευστών. Τα αποτελέσματα της ιδιότητας του **ιξώδους** δεν εμφανίζονται παρά μόνο όταν τα ρευστά βρίσκονται σε κίνηση. Μακροσκοπικά το **ιξώδες ή δυναμική συνεκτικότητα** προσδιορίζει κατά πόσο ένα ρευστό είναι παχύρρευστο ή όχι. Το πετρέλαιο π.χ. έχει **δυναμικό ιξώδες** της τάξεως του $10^{-1} \text{ kg / m.sec}$ ενώ το νερό έχει αντίστοιχο μ , της τάξεως του 10^{-3} .



Για να μελετήσουμε την κίνηση πραγματικού ρευστού λαμβάνουμε δύο παράλληλες πλάκες μεταξύ των οποίων υπάρχει ρευστό και κινούμε την πάνω πλάκα (ταχύτητα u_1) κρατώντας την κάτω ακίνητη. Όλα τα στοιχεία του ρευστού που ευρίσκονται σε επαφή με την κινούμενη πλάκα αποκτούν την ταχύτητα u λόγω συνάφειας μεταξύ υλικού της πλάκας και ρευστού. Ομοίως τα στοιχεία που ευρίσκονται σε επαφή με την κάτω πλάκα είναι ακίνητα ($u_0 = 0$). Συνεπώς στο εσωτερικό τού υγρού δημιουργούνται στρώματα κινούμενα με διαφορετικές ταχύτητες μεταξύ της τιμής u_0 και u_1 . Κατά συνέπεια μεταξύ δύο γειτονικών στρωμάτων πάχους dy υπάρχει διαφορά ταχύτητας κατά $d\vec{u}$ που σημαίνει ότι το επάνω στρώμα δέχεται μια επιβραδυντική επίδραση από τα κάτω και αντίστροφα.

Ποσοτικά το ιξώδες (μ) ορίζεται ως η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας που μεταφέρεται μεταξύ δύο επάλληλων στρωμάτων του ρευστού, που βρίσκονται σε σχετική κίνηση, και ανά μονάδα μεταβολής της ταχύτητας ως προς την κάθετη προς τα στρώματα διάσταση.

Η διάτμηση (t) είναι κατ ουσία η δύναμη που αντιστέκεται στην μεταβολή της κινητικής κατάστασης. Αυτή δίνεται:

$$t = -m(du / dy)$$

και το μ είναι $m = -t / (du / dy)$

Διαστάσεις $m: \frac{F \cdot L^{-2}}{L \cdot T^{-1} L^{-1}} = FL^{-2} \cdot T \quad (S.I) \quad Nt \cdot m^{-2} \cdot sec = Pa \cdot s (Pascal \cdot sec \text{ ond})$

Ορίζεται επίσης το κινηματικό ιξώδες (ν) ως ο λόγος του δυναμικού ιξώδους μ προς την πυκνότητα του υγρού ρ

$$\nu = \mu / \rho \quad (S.I) \quad m^{-2} \cdot sec^{-1}$$

Το ν είναι χρήσιμο στους υπολογισμούς της κίνησης των ρευστών.

Εδώ αναφέρεται η σχέση του Poiseuille για το ιξώδες το ν νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας :

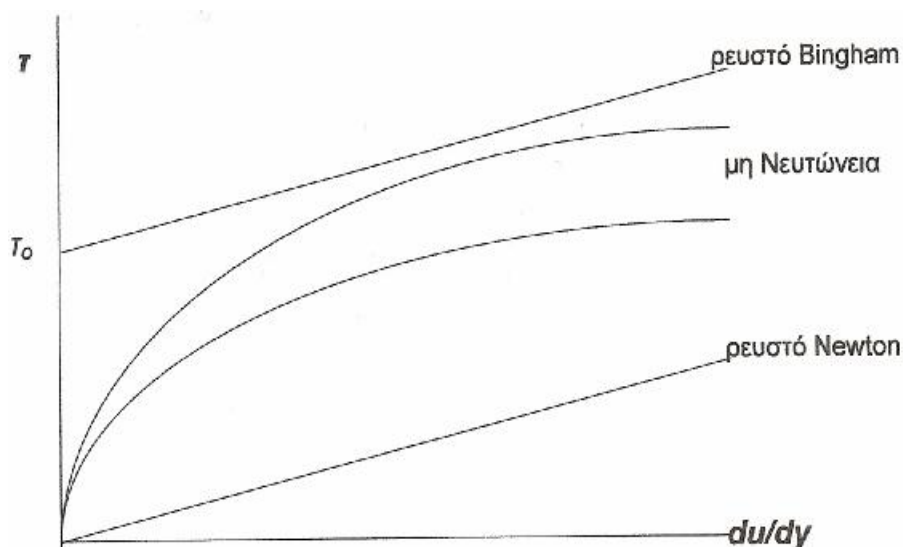
$$\nu = \frac{1,78 \cdot 10^{-6}}{(1 + 0,0337 \cdot q + 0,000221q^2)}$$

Τα ρευστά διακρίνονται ως προς την δυναμική συνεκτικότητα τους στις εξής κατηγορίες:

- i. Τα ιδανικά ρευστά που δεν έχουν συνεκτικότητα $\mu = 0$
- ii. Τα ρευστά τύπου Newton στα οποία η σχέση μεταξύ του ιξώδους και μεταβολής du/dy είναι γραμμική: $t = -m(du/dy)$ και $\tau = 0$ για $du/dy = 0$
- iii. Τα μη Newtonian ρευστά όπου η σχέση μεταξύ τ , du/dy είναι μη γραμμική

$$t = -f(m, du/dy)$$

- iv. Τα πλαστικά ρευστά τύπου Binham όπου $t = t_0 + m du/dy$



4.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΙΞΩΔΟΥΣ

Σε σύγκριση με τις πειραματικές μελέτες για τη θερμική αγωγιμότητα των νανορευστών, οι ρεολογικές μελέτες που έγιναν είναι πολύ περιορισμένες. Οι Li et al μετρήσαν το ιξώδες του υγρού που περιέχει μέσα νανομόρια CuO , χρησιμοποιώντας τριχοειδή μετρητή ιξώδους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το φαινομενικό ιξώδες των νανορευστών μειώθηκε με την αυξανόμενη θερμοκρασία. Όπως επισήμαναν, η τριχοειδής διάμετρος των σωλήνων μπορεί να επηρεάσει το φαινομενικό ιξώδες για υψηλότερες μάζες νανορευστών ειδικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Οι Wang et al επίσης μετρήσαν το σχετικό ιξώδες άλλων δύο νανορευστών. Του Al_2O_3 με νερό και του Al_2O_3 με αιθυλνογλυκόλη. Τα αποτελέσματα έδειξαν παρόμοια τάση αύξησης του σχετικού ιξώδες με αυξανόμενο το μέρος του στερεού όγκου των νανορευστών. Αυτό σημαίνει ότι η επιθυμητή αύξηση της μεταφοράς της θερμότητας μπορεί να αναβαθμιστεί από την ανεπιθύμητη αύξηση της πτώσης της πίεσης.

Οι Das et al μετρήσαν επίσης το ιξώδες του Al_2O_3 με νερό το οποίο δεχόταν διατμητική τάση. Τα αποτελέσματα έδειξαν αύξηση του ιξώδους με αυξανόμενες συγκεντρώσεις μορίων. Υπάρχει μεγάλη πιθανότητα τα νανορευστά να είναι μη Νευτώνεια ρευστά και ούτε και ιξωδοελαστικά σε κάποιες περιπτώσεις. Τα δεδομένα της ρεολογικής συμπεριφοράς των νανορευστών είναι απαραίτητα σε υπολογιστικές προσομοιώσεις.

Το ιξώδες των CNT-water(νερό) νανορευστών ως αποτέλεσμα της διατμητικής τάσης υπολογίστηκαν από τον κάποιους ερευνητές. Παρατήρησαν ότι το ιξώδες των νανορευστών αυξήθηκε με την αυξανόμενη συγκέντρωση του

CNT και με τη μείωση της θερμοκρασίας. Επίσης βρέθηκε και η συμπεριφορά shear thinning.

Αυτό σημαίνει ότι τα νανορευστά μπορούν να παρέχουν καλύτερη απόδοση ροής ρευστού λόγω της ψηλότερης διατμητικής τάσης στο τοίχωμα που έχει σαν αποτέλεσμα το χαμηλό ιξώδες.

P.K. Namburu et al. / Experimental Thermal and Fluid Science 32 (2007) 397–402

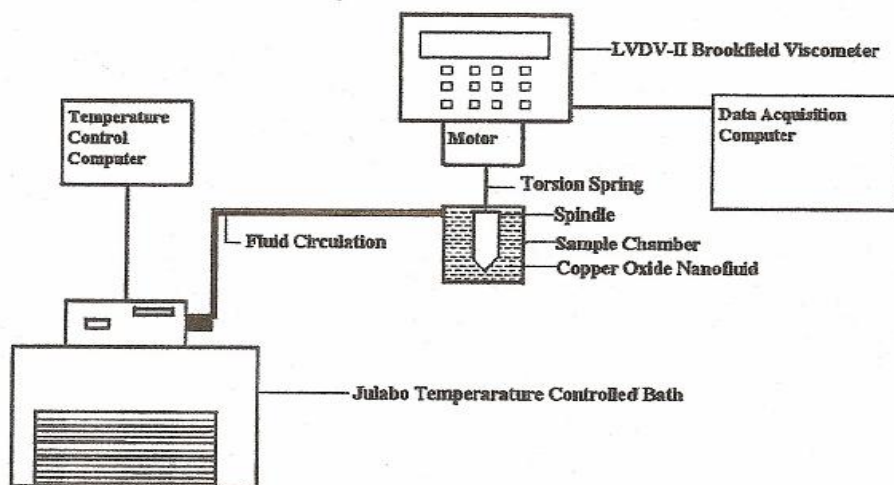


Fig. 1. Experimental setup for viscosity measurement of nanofluids.

Πειραματικός σχεδιασμός για μέτρηση του ιξώδες στα νανορευστά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΔΙΑΣΠΟΡΑ

5.1 ΔΙΑΣΠΟΡΑ

Μια διασπορά αποτελείται από σωματίδια που διανέμονται τυχαία σε ένα ρευστό μέσο. Γενικά διαχωρίζουμε τις διασπορές σε τρεις κατηγορίες:

- i) Στερεά σωματίδια σε ένα υγρό μέσο
- ii) Υγρά σταγονίδια σε ένα υγρό μέσο (ή ένα γαλάκτωμα)
- iii) Φυσαλίδες αερίου σε ένα υγρό

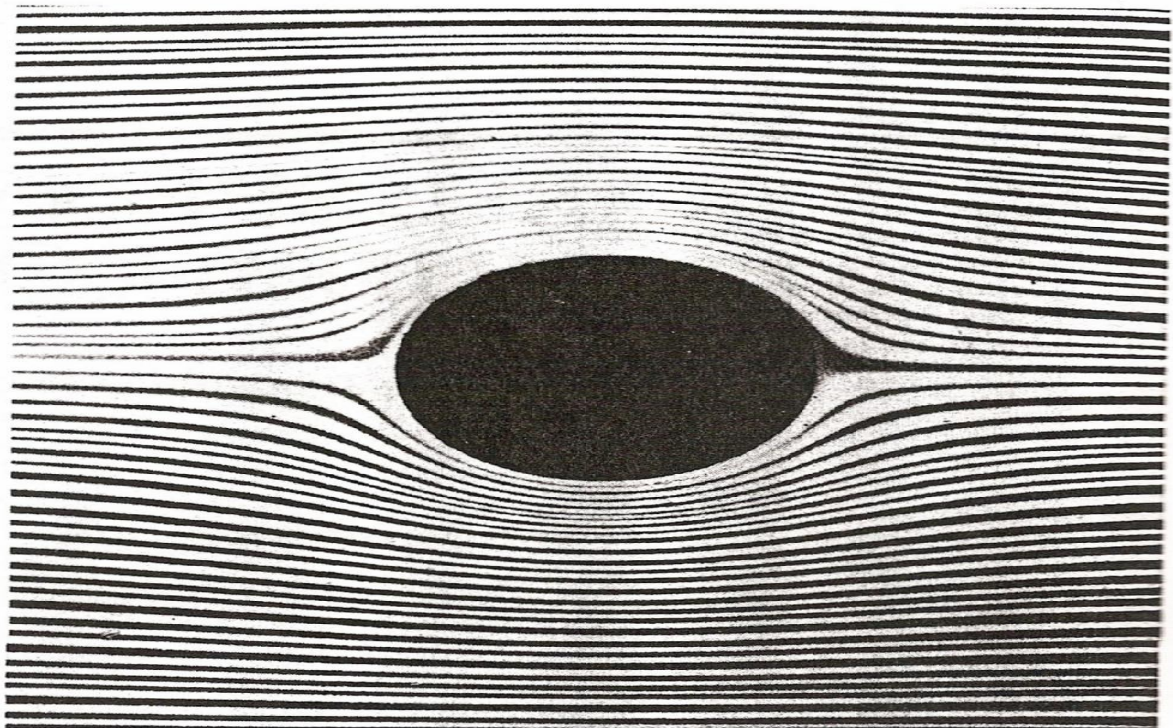
Όλες αυτές οι κατηγορίες έχουν μεγάλη πρακτική σημασία από τα διάφορα βιολογικά υλικά όπως είναι το γάλα και το αίμα μέχρι τη μπογιά, το μελάνι, τα κεραμικά και πολλές άλλες διασπορές.

Η προσθήκη μιας άκαμπτης σφαίρας σε ένα υγρό αλλάζει το καθεστώς ροής όπως υποδεικνύεται και στο σχήμα (5.1.1). Αυτή η υδροδυναμική διαταραχή που πρώτα υπολογίστηκε από τον Einstein φαίνεται στη χαμηλότερη καμπύλη στο σχήμα (5.1.2). Εντούτοις εάν οι σφαίρες είναι μικρές ($< 1mm$) οι κολλοειδείς δυνάμεις μεταξύ των μορίων μπορούν να γίνουν τεράστιες. Αυτό διευκρινίζεται στο σχήμα (5.1.2) για διαλύματα TiO_2 και μαύρου άνθρακα. Ακόμη και σε χαμηλή συγκέντρωση το ιξώδες μπορεί να αυξηθεί περισσότερο από μια τάξη μεγέθους.

Η προσθήκη μορίων δεν αλλάζει απλά την τιμή του ιξώδους αφού μπορεί επίσης να εισαγάγει όλες τις γνωστές αποκλίσεις από την Νευτώνεια συμπεριφορά. Αυτό διευκρινίζεται στο σχήμα (5.1.3) με στοιχεία από τον Laun(1984,1988) σε διάφορες περιεκτικότητες ενός πολυμερούς latex. Το φαινόμενο του shear thinning και του shear thickening είναι πολύ εμφανές σε αυτό το σχήμα. Σε ψηλές συγκεντρώσεις και χαμηλή διατμητική τάση η Νευτώνεια

συμπεριφορά φαίνεται να εξαφανίζεται. Για τιμές διάτμησης που υπερβαίνουν τα $10^3 s^{-1}$ τα υψηλά σε συγκέντρωση δείγματα δείχνουν shear thickening. Ενδεχομένως υπάρχει εξάρτηση της ιξώδους συμπεριφοράς από τον χρόνο. Η εξάρτηση αυτή δεν είναι δυνατή στις μετρήσεις ιξώδους όταν υπάρχει ισορροπία.

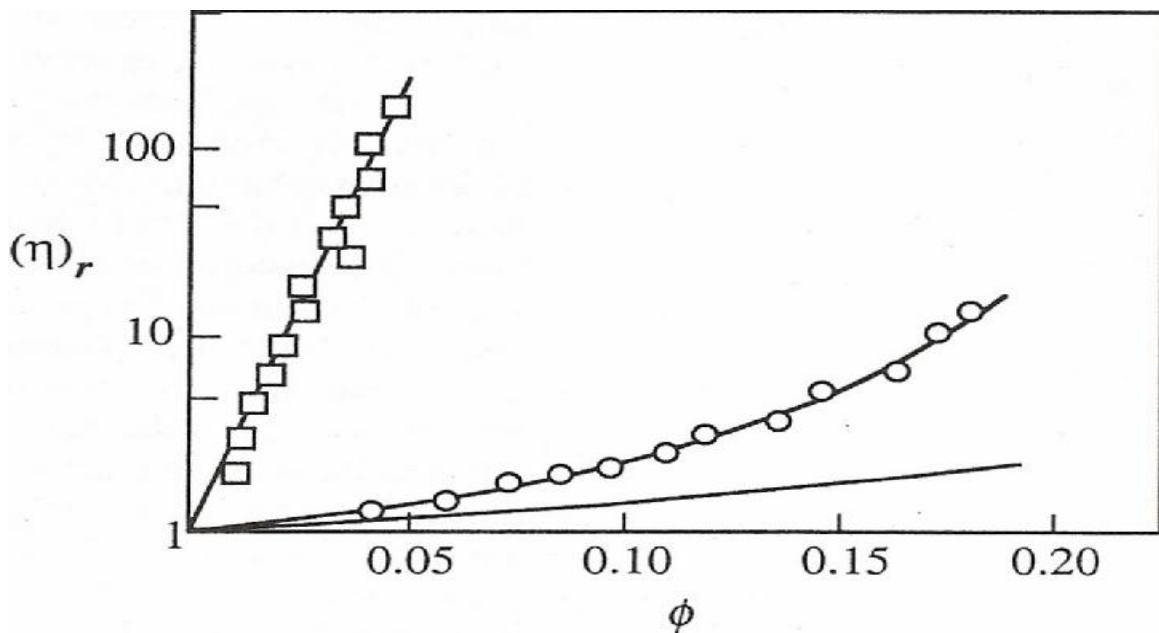
Με τη ρύθμιση των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων η διάτμηση μπορεί να προκαλέσει βαθμιαίες αλλαγές στο ιξώδες ή στη Θιξοτροπική συμπεριφορά του ρευστού. Οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης είναι αλληλεπιδράσεις δυναμικού(ή δυναμικές αλληλεπιδράσεις) μεταξύ των σωματιδίων, και επομένως είναι δυναμικής φύσης.



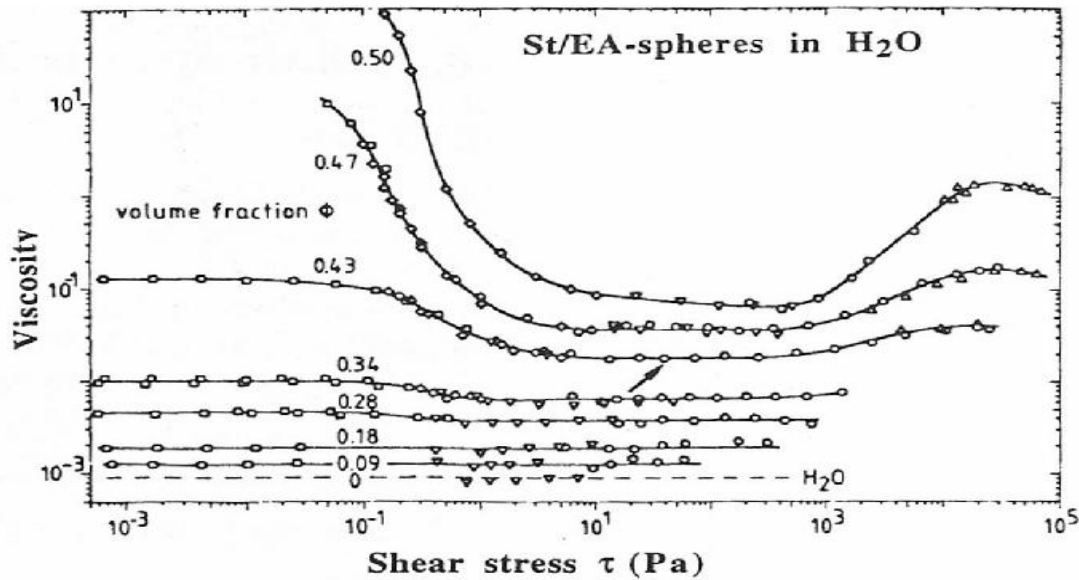
Σχήμα 5.1.1 Έρπουσα ροή γύρω από σφαίρα

Αυτό μπορεί να φανεί στην ιξωδοελαστική ανταπόκριση κατά τη διάρκεια ρεολογικών πειραμάτων κolloειδών διαλυμάτων.

Για αρκετά διαλύματα έχουν πολύ αυστηρά θεωρητικά αποτελέσματα και ένας αριθμός από αυτά έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά.



Σχήμα 5.1.2. Σχεδιάγραμμα του σχετικού ιξώδους (n/n_s) συναρτήσει, του κλάσματος όγκου σωματιδίων TiO_2 , με διάμετρο $0.1\mu m$ σε λινέλαιο (κύκλοι) και σωματιδίων ενεργού άνθρακα σε παραφινέλαιο (τετράγωνα), συγκρινόμενα με το ιδανικό διάγραμμα διασποράς με αραιές σφαίρες.



Σχήμα 5.1.3 Διάγραμμα του ιξώδους συναρτήσει της διατμητικής τάσης για αιθυλακρυλικό πολυστυρένιο σε διαφορετικά κλάσματα όγκου.

Αρχίζουμε με τις άκαμπτες σφαίρες , κατόπιν με επεξεργασμένα υγρά σταγονίδια , και τέλος με άκαμπτα αξονοσυμμετρικά μόρια(μόρια με συμμετρία ως προς άξονα). Σε κάθε περίπτωση η αμοιβαία αλληλεπίδραση μεταξύ του πεδίου ροής και της κίνησης των μορίων είναι προς συζήτηση. Φαίνεται πώς η ενδιάμεση ένταση για γαλακτώματα , και η περιστροφική «Brownian» κίνηση για νανοσφαιρικά μόρια άγονται ακόμη και σε αραιά(dilute) συστήματα σε μη Νευτώνεια αποτελέσματα όπως shear thinning και ιξωδοελαστικότητα.

Σχεδόν όλα τα συστήματα πρακτικού ενδιαφέροντος είναι μη αραιά. Θεωρίες για τέτοια υλικά είναι λιγότερο ανεπτυγμένες και μπορούν να γίνουν εξαιρετικά πολύπλοκες εντούτοις χρήσιμες ημιποσοτικές , ακόμα και ποσοτικές πληροφορίες εξάγονται από τις νέες θεωρητικές προσεγγίσεις και από συστηματικές πειραματικές μελέτες σε επακριβώς – χαρακτηρισμένα μοντέλα(πρότυπα) διαλυμάτων.

Η επεξεργασία των μη αραιών (nondilute) συστημάτων αναφέρεται με μια περίληψη των διαφόρων δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων. Εξετάζονται οι υδροδυναμικές επιδράσεις η κίνηση «Brownian» , η ηλεκτροστατική και στερεοχημική παρεμπόδιση και οι δυνάμεις Van der Waals.

Η ισορροπία μεταξύ αυτών των δυνάμεων μπορεί να εκφραστεί με τη βοήθεια αδιάστατων παραμέτρων, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να κλιμακοποιήσουν (ταξινομήσουν σε κλίμακες μεγέθους) τα ρεολογικά πειράματα. Εισάγονται τρεις περιπτώσεις.

- I. Καταρχάς η προσοχή στρέφεται στην περίπτωση στην οποία επιδρούν μόνο οι υδροδυναμικές δυνάμεις και η «Brownian» κίνηση. Αυτός ο τομέας περιλαμβάνει σύντομες συζητήσεις για την κατανομή του μεγέθους των μορίων , για τα μη Νευτώνεια μέσα και τα νανοσφαιρικά μόρια.
- II. Η δεύτερη περίπτωση περιλαμβάνει τις επιδράσεις των αποθητικών δυνάμεων τόσο των ηλεκτροστατικών όσο και των στερεοχημικών.
- III. Τέλος εξετάζουμε το ρόλο των δυνάμεων έλξης που αναγκάζουν τα μόρια να συναθροιστούν είτε ανατρεπτικά είτε αμετάκλητα. Πολύ διαφορετικά ρεολογικά αποτελέσματα μπορούν να ληφθούν με αυτό τον τρόπο συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής (yielding) και της Θιξοτροπικής συμπεριφοράς του ρευστού, με αποτέλεσμα να αναθεωρούνται παλαιότερες υποθέσεις με την εφαρμογή μερικών νέων εννοιών στην ανάλυση των σύνθετων μικροδομών σε αυτά τα υλικά.

5.2 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΑΡΑΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΦΑΙΡΩΝ

Σκληρές σφαίρες

Όπως φαίνεται στο σχήμα (5.1), η παρουσία ενός μορίου θα τροποποιήσει τη διανομή της ταχύτητας ροής σε ένα ρέον υγρό. Λόγω του γεγονότος αυτού θα προκύψει πρόσθετη ενεργειακή διασπορά που θα απεικονιστεί σε μια αύξηση στο ιξώδες. Ο Einstein ακολούθησε τέτοιο συλλογισμό στις κλασσικές εργασίες του, του 1906 και 1911.

Οι σημαντικές υποθέσεις για την ανάλυση αυτή είναι οι ακόλουθες:

- I. Το περιβάλλον ρευστό ή ο διαλύτης είναι ασυμπίεστο και Newtonian και μπορεί να αντιμετωπιστεί ως συνεχές μέσο.
- II. Συρόμενη ροή (δηλ., αμελητέες δυνάμεις, ροπές, και αδράνεια σωμάτων).
- III. Μηδενική πυκνότητα.
- IV. Όχι δυνάμεις μεταξύ του μορίου και του ρευστού.
- V. Συμπαγείς, άκαμπτα σφαιρικά μόρια.
- VI. Αραιά (μη αλληλεπιδρώντα) μόρια.
- VII. Καμία επίδραση των τοιχωμάτων.
- VIII. Καμία μετανάστευση(migration) μορίων.
- IX. Οι διακυμάνσεις ταχύτητας λόγω της παρουσίας ενός μορίου είναι τοπικές, το μέσο επίπεδο ταχύτητας στο περιβάλλον ρευστό είναι ο ίδιος σαν να μην ήταν παρόντα τα μόρια.

Οι υποθέσεις I, VIII, και IX, υπονοούν ότι υπάρχουν τρεις εκτενής διαφορετικές κλίμακες μεγέδους για τη ρεολογία ενός διαλύματος (Ο Brenner, το 1972 με τη πρώτη υπόθεση (συνεχές ρευστό) υπονοεί ότι το μέγεθος των μορίων του ρευστού είναι πολύ μικρότερο από το μέγεθος των μορίων της διεσπαρμένης

φάσης.

μόρια ρευστού ($< 1\text{nm}$) $\ll a$, ακτίνα των μορίων (εξ.5.2.1)

Για να χρησιμοποιηθεί το μέσο προφίλ (εικόνα) ταχύτητας (η υπόθεση 9), η κλίμακα μεγέθους των διακυμάνσεων της ταχύτητας λόγω των σωματιδίων πρέπει να είναι μικρή έναντι της απόστασης μέσα στην οποία η ταχύτητα ποικίλλει αρκετά. Με άλλα λόγια, το μέγεθος μορίων πρέπει να είναι πολύ μικρότερο από την κλίμακα της κίνησης.

κλίμακα	του	συνεχούς	μέσου
$a \ll$	$= \frac{du/dc}{d^2u/dx^2}$		(εξ.5.2.2)
διακύμανση			ταχύτητας

Επιπλέον, για να αποφεύγονται οι επιδράσεις των τοιχωμάτων στο πεδίο των ταχυτήτων γύρω από το μόριο (η υπόθεση 7), τα διεσπαρμένα μόρια πρέπει να είναι πολύ μικρότερα από το κενό του ιξωδόμετρου.

$a \ll h$, κενό του ιξωδόμετρου (εξ.5.2.3)

Με τις υποθέσεις που δίνονται πιο πάνω και το προφίλ ταχύτητας γύρω από μια σφαίρα, ο Einstein βρήκε την πρόσθετη ενέργεια που δαπανάται με την προσθήκη ενός μορίου στο ρευστό ανά μονάδα όγκου. Κατόπιν, υποθέτοντας ότι δεν υπάρχει καμία αλληλεπίδραση, πολλαπλασίασε με το f , το κλάσμα του όγκου των μορίων, για να επιτύχει το πολύ απλό αποτέλεσμα για το ιξώδες του διαλύματος:

$$h = h_s \left(1 + \frac{5}{2} f \right) \quad (\text{εξ.5.2.4})$$

Για να πάρουμε μια πλήρη «περιεκτική» εξίσωση για τις αραιές σφαίρες, πρέπει να υπολογίσουμε τον τανυστή της πίεσης άμεσα παρά την ενεργειακή δαπάνη. Εάν τα μόρια εισάγουν μόνο μικρές διαταραχές στο κύριο πεδίο ταχύτητας, ο τανυστής πίεσης μπορεί να διαιρεθεί σε δύο μέρη ένα λόγω της κύριας ροής και ένα άλλος λόγω των μορίων. (Batchelor, 1970 Schowalter, 1978).

$$t = t_s + t_p \quad (\text{εξ.5.2.5})$$

Η πίεση από την κύρια ροή καθορίζεται από το νευτώνειο ιξώδες του διεσπαρμένου ρευστού και το μέσο λόγω του τανυστή παραμόρφωσης (υπόθεση ανάκλησης 9).

$$t_s = 2h_s \bar{D} \quad (\text{εξ. 5.2.6})$$

Το \bar{D} υπολογίζεται ως ο μέσος όρος μέσα από έναν μεγάλο όγκο σε σχέση με το διαχωρισμό των σωματιδίων, $V \gg a^3 / f$.

$$\bar{D} = \frac{1}{V} \int_V D \, dV \quad (\text{εξ.5.2.7})$$

Δηλαδή ο όγκος πάνω στον οποίο ολοκληρώνουμε είναι πολύ μεγαλύτερος από τη μέση απόσταση μεταξύ των σωματιδίων.

Για να εργασθούμε επομένως με αραιά διαλύματα θα υποθέσουμε ότι δεν υπάρχουν οριακές συνθήκες και θα υποθέσουμε ότι το μέσο D υπολογίζεται κατά μέσο όρο σύμφωνα με την εξίσωση (5.2.7).

Η πίεση των σωματιδίων είναι ο μέσος όρος του των πιέσεων που συνεισφέρει ένα σωματίδιο εάν ολοκληρώσουμε ως προς τον όγκο της διασποράς.

$$t_p = \frac{1}{v} \sum_i \int_{S_i} [n \cdot (Tr) - n_s(vn + nv)] dS_i \quad (\text{εξ. 5.2.8})$$

\uparrow \uparrow \uparrow
 συνολικό επιφανειακή μεταβολή της
 άθροισμα πίεση ταχύτητας
 μορίων

Εδώ το S είναι η επιφάνεια των σωματιδίων, το n είναι το κανονικό διάνυσμα στην επιφάνεια των μορίων, και το r είναι η θέση των μορίων. Η εξίσωση της (5.2.8) ισχύει για μόρια οποιασδήποτε μορφής, νοουμένου ότι η αδράνεια και οι εξωτερικές ζεύξεις (αλληλεπιδράσεις σωματιδίων – τοιχωμάτων) μπορούν να παραληφθούν. Το πραγματικό πρόβλημα είναι να λυθεί αυτή η εξίσωση. Το πεδίο ταχύτητας v μπορεί να είναι αρκετά σύνθετο. Ο Happel και ο Brenner το (1965) και ο Schowalter το (1978) επιδεικνύουν πώς να επιλύσουν την εξίσωση (5.2.8) με τον πεδίο ταχύτητας γύρο από ένα σφαιρικό μόριο. Με αυτό το αποτέλεσμα και την εξίσωση της (5.2.6), η πίεση γίνεται :

$$t = 2n_s \left(1 + \frac{5}{2}f\right) D \quad (\text{εξ. 5.2.9})$$

που συμφωνεί με το αποτέλεσμα του Einstein για το διατμητικό ιξώδες. Αυτή η εξίσωση είναι εκπληκτικά απλή. Δηλώνει ότι το μέγεθος των μορίων δεν έχει ιδιαίτερες επιπτώσεις στη διασπορά των αραιών σφαιρών. Η σφαίρες μπορεί να είναι πρωτεϊνικά σφαιρίδια ή μπάλες του μπάσκετ εφ' όσον είναι πολύ

μικρότερες από το χάσμα ροής του ρεομέτρου μας. Θα χρειαζόμασταν ένα μεγάλο ρεόμετρο του για να ελέγξουμε την εξίσωση (5.2.9) για μια διασπορά από μπάλες του μπάσκετ. Η μόνη επίδραση της θερμοκρασίας είναι μέσα από το n_s . Δεν πρέπει να υπάρχει καμία εξάρτηση από τη διατμητική τάση αφού η συστατική εξίσωση είναι νευτώνεια.

5.3 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ (MIGRATION) ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Το αποτέλεσμα του Einstein μπορεί να ελεγχθεί πειραματικά οριακά (όταν $f \rightarrow 0$). Όμως αυτό για να γίνει δεν είναι ένα τετριμμένο θέμα. Στην περίπτωση που υπάρχουν μεγάλα σφαιρικά σωματίδια μπορούν να γίνουν μάλλον εύκολα, εντούτοις, η τακτοποίηση(settling), οι επιδράσεις των τοιχωμάτων(wall effects), η μετανάστευση (migration) και η αδράνεια των μορίων μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα. Ένα κριτήριο για την παράληψη της επίδρασης της «τακτοποίησης» μπορεί να επιτευχθεί από το νόμο του Stokes. Ο χρόνος που απαιτείται για μια σφαίρα για να μεταναστεύσει στο 10 τοις εκατό του ρεομετρικού χάσματος, h , κάτω από την επίδραση της βαρύτητας, g , ενεργώντας κάθετα στο κενό του ρεομέτρου είναι:

$$t_{01h} = \frac{0.45n_s h}{|r_p - r_s| a^2 g} \quad (\text{εξ. 5.3.1})$$

Για σφαίρες διαμέτρου 100μm σε νερό και κενό ρεομέτρου 10mm η πυκνότητα των σωματιδίων πρέπει να είναι μέσα 2 τοις εκατό εκείνης του νερού για να εμποδίζεται η «τακτοποίηση» κατά τη διάρκεια των χαρακτηριστικών μετρήσεων (1000 S). Η επίδραση της βαρύτητας θα έχει επιδράσεις στη ανάγνωση της ροπής, σε ένα ομόκεντρο κυλινδρικό ρεόμετρο πολύ λιγότερες απ' ότι σε ένα ρεόμετρο κώνου, πλάκας ή παράλληλων πλακών, επειδή στους ομόκεντρους κυλίνδρους, η βαρύτητα υπό κανονικές συνθήκες ενεργεί

παράλληλα παρά κάθετα στο στενό κενό του ρεόμετρου. Κατά συνέπεια, χαρακτηριστικά για τους ομόκεντρους κυλίνδρους, έχουμε $h \approx 50mm$ σε σχέση με $h = \sin b < 3mm$ για τον κώνο και την πλάκα.

Εντούτοις, η αδράνεια μπορεί ακόμα να δημιουργήσει δυσκολίες. Οι Lin et Al (1970) έδειξαν ότι όταν ο αριθμός Reynolds των σωματιδίων είναι μεγάλος, η αδράνεια μπορεί να αλλάξει το πεδίο της ταχύτητας γύρω από τη σφαίρα, προκαλώντας αποκλίσεις στις μετρήσεις ιξώδους:

$$h = h_0 \left(1 + \frac{5}{2} f + 1.34 \text{Re}_p^{3/2} \right) \quad (\text{εξ. 5.3.2})$$

Κατά συνέπεια ένα κριτήριο για την παράληψη της αδράνειας στη διατμητική ροή είναι:

$$\text{Re}_p = \frac{r_s g a}{h_s} \ll 0.1 \quad (\text{εξ. 5.3.3})$$

Ακόμα κι αν ο Re_p είναι μικρός, το πεδίο πίεσης γύρω από μια σφαίρα μπορεί να αλληλεπιδράσει με το τοίχωμα, αναγκάζοντας την να μετακινηθεί προς το εσωτερικό. Οι Ho και Leal (1974) έχουν αναλύσει εκτενώς αυτό το πρόβλημα και για γεωμετρίες – ροές (Couette) και την ροή καθοδηγούμενης πίεσης (plane Poiseuille). Δείχνουν ότι εάν οι σφαίρες είναι αρκετά μικρές και ο λόγος ροής είναι χαμηλός, η BROWNIAN κίνηση μπορεί να κρατήσει τα σωματίδια ομοιόμορφα διανεμημένα. Τα κριτήριά τους για την απαλοιφή της μετακίνησης(migration) είναι:

$$K = \frac{r_p u^{-2} a^4}{hkT} < 0.1 \text{ για ροή Couette} \quad (\text{εξ.5.3.4})$$

$$K = \frac{r_p u^{-2} a^4}{hkT} < 0.01 \text{ για επίπεδη ροή Poiseuille} \quad (\text{εξ.5.3.5})$$

Όπου:

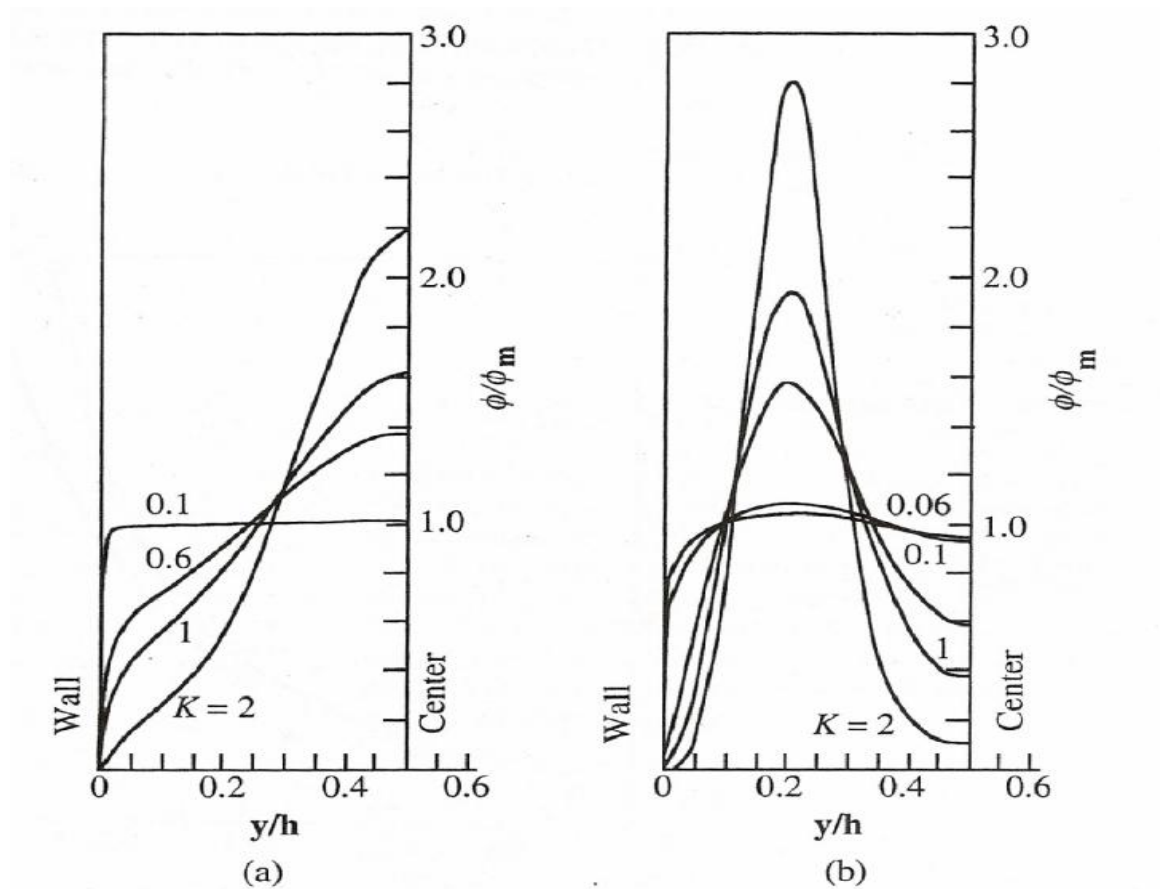
h είναι το στενό κενό της ροής,

k είναι η σταθερά Boltzmann,

$\bar{u} = \frac{1}{2} u_{\max}$ για ροή Couette και

$\bar{u} = \frac{2}{3} u_{\max}$ για επίπεδη ροή plane Poiseuille

Το σχήμα (5.3.1) παρουσιάζει τα αποτελέσματα των υπολογισμών τους.



Σχήμα 5.3.1 κατανομή συγκέντρωσης στο κενό διάτμησης (shear) για διάφορες τιμές του κ α) για ροή Couette και β) για επίπεδη ροή plane Poiseuille.

Σε έναν ομόκεντρο κύλινδρο η ρεομετρική κίνηση σφαιρών γίνεται προς την κεντρική γραμμή της ροής, ενώ σε ένα ρεόμετρο σχισμών τα σωματίδια θα συγκεντρωθούν μεταξύ του τοιχώματος και της κεντρικής γραμμής λόγω της

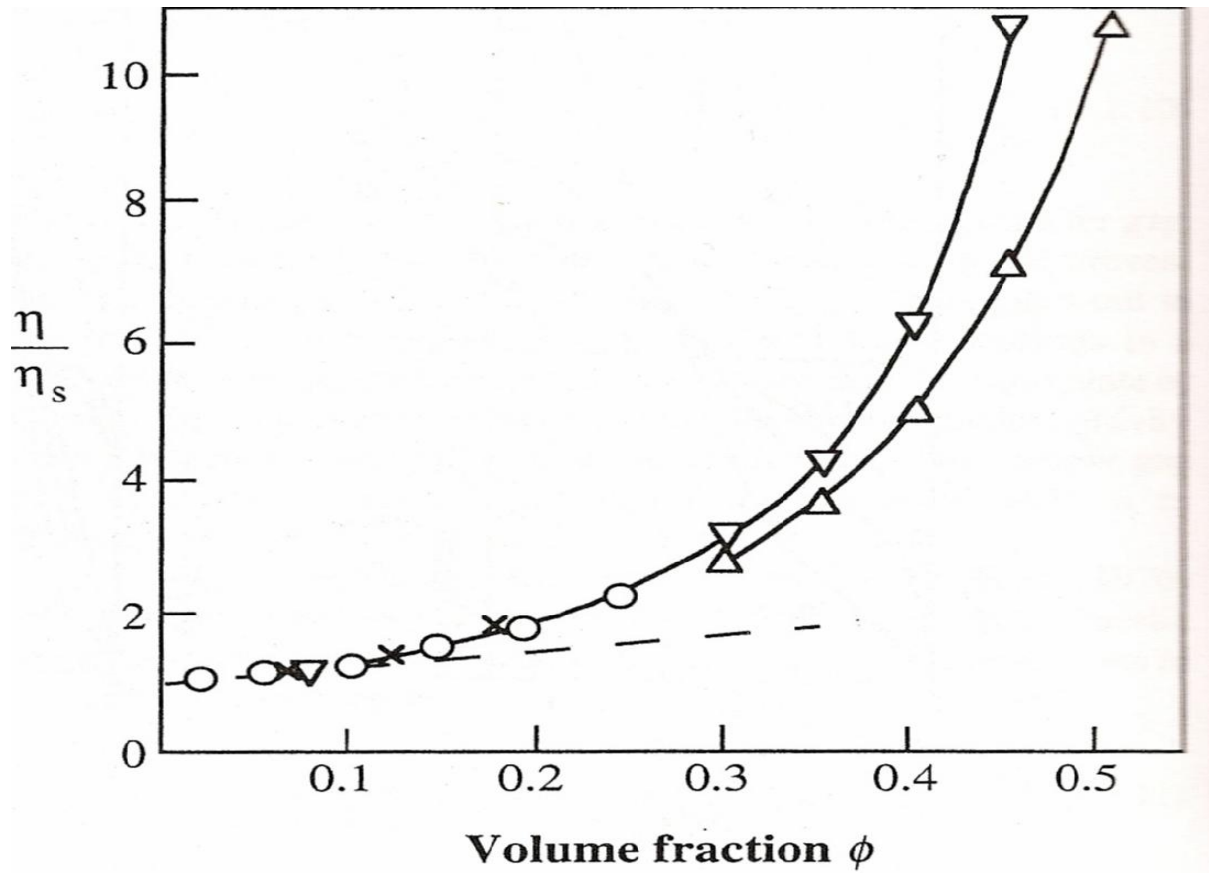
ανομοιόμορφης διατμητικής τάσης. Η μετακίνηση στη ροή σε σωλήνα θα είναι παρόμοια. Αυτά τα αποτελέσματα είναι παρόμοια αυτά των πειραμάτων για τα μεγάλα μόρια (Segre και Silbeberg, 1962 Halow και Willis, 1970). Εξετάζοντας κάθε ένα από τα προηγούμενα κριτήρια, μπορούμε να δούμε, ότι καθώς μειώνεται η ακτίνα της σφαίρας, οι επιδράσεις της τακτοποίησης(settling) και της μετακίνησης(migration) είναι μικρότερες. Αφορούν ανόργανα σωματίδια καθώς επίσης και πολυμερή λατέξ με πολύ ομοιόμορφο μέγεθος της τάξης των 0.01-10μm (Woods et al 1968, van Helden et al 1981). Με τέτοιες μικρές σφαίρες οι κολλοειδείς δυνάμεις μπορούν να γίνουν σημαντικές.

Αυτές ενεργούν επίσης για να αποτρέψουν τη μετακίνηση, αλλά μπορούν να οδηγήσουν σε δυνατές ενδοσωματιδιακές αλληλεπιδράσεις. Εάν οι ενδοσωματιδιακές δυνάμεις απόθησης είναι συμπιεστές, μπορεί να εμφανιστεί συσσωμάτωση σωματιδίων. Με προσοχή, όλα αυτά τα προβλήματα μπορούν να αντιμετωπισθούν, ενώ για τα πολυμερή λατέξ η καλή συμφωνία με το αποτέλεσμα του Einstein για το ιξώδες διάτμησης είναι εφικτό όπως φαίνεται στο σχήμα (5.3.2). Εντούτοις, βλέπουμε ότι ακόμη και οι επιπλέουσες σφαίρες με χαμηλές ενδομοριακές δυνάμεις παρουσιάζουν αποκλίσεις από την εξίσωση (5.2.9) για μικρό κλάσμα όγκου.

Ένας ποιά λεπτομερής τρόπος για να σχεδιαστούν οι μετρήσεις και να εξεταστούν για τα 5/2 του συντελεστή f είναι να εξεταστούν υψηλότεροι όροι του f όπως παρουσιάζεται στο σχήμα (5.2.6).

Συχνά, η σχέση του ιξώδους εκφράζεται ως σειρά δύναμης στο f

$$h = h_s \left(1 + \frac{5}{2} f + k f^2 + \dots \right) \quad (\text{εξ. 5.3.6})$$



Σχήμα 5.3.2 Πειραματικά αποτελέσματα αραιών διασπορών άκαμπτων σφαιρών:

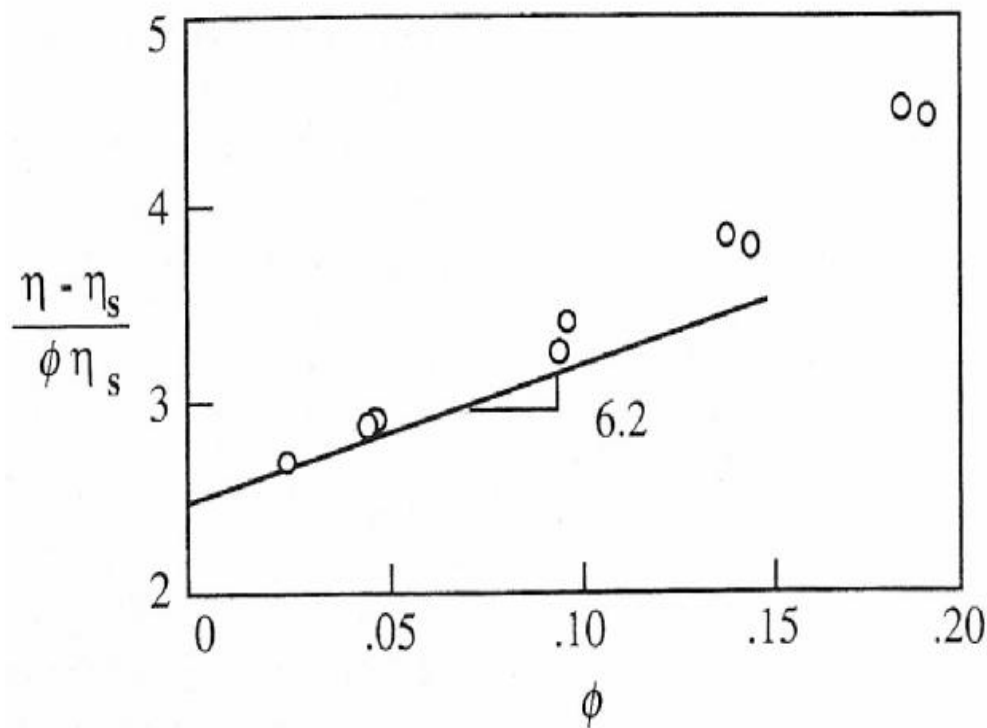
x, γυαλί 5mm σε γλυκερίνη ιωδικού ψευδαργύρου

ο, υδατικό πλέγμα πολυστυρενίου

∇, χαμηλά όρια διατμητικής τάσης

^, ψηλά όρια διατμητικής τάσης για μη υδατικό πλέγμα

πολυστυρενίου 0.16 – 0.43mm



Σχήμα 5.3.3 Δεδομένα από τον Saunders (1961) στο σχήμα (5.5) που απεικονίζονται ως το συνολικό ιξώδες με βάση την εξίσωση 10.2.15. Η τιμή του $k = 6.2$ είναι η θεωρητικό αποτέλεσμα για 2 αλληλεπιδράσεις σφαιρών.

και αναλύεται εκ νέου για να δώσει:

$$\frac{h - h_s}{h_s f} = \frac{5}{2} + kf + \dots \quad (\text{εξ. 5.3.7})$$

Αυτές οι εξισώσεις χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν κάποια κοινή ορολογία στη ρεολογία διαλυμάτων:

$$\frac{h}{h_s} = h_r \quad \text{το σχετικό ή ανοιγμένο ιξώδες} \quad (\text{εξ.5.3.8})$$

$$\frac{h-h_s}{h_s} = h_{sp} \quad \text{το ειδικό ιξώδες} \quad (\text{εξ.5.3.9})$$

και

$$\lim_{f \rightarrow 0} \frac{h_{sp}}{f} = [h] \quad \text{το ενδογενές ιξώδες} \quad (\text{εξ.5.3.10})$$

Το ενδογενές ιξώδες είναι $5/2$ για την ιδανική άκαμπτη περίπτωση σφαιρών. Το ειδικό ιξώδες ανά μονάδα όγκου, h_{sp}/f (χωρίς το όριο), συχνά ονομάζεται σύμφυτο ιξώδες.

Η υψηλότερη σε σειρά εξάρτηση f για τις σφαίρες, k της εξίσωσης (5.3.7), παρουσιάζεται στο σχήμα (5.3.3). Αυτή η απόκλιση από την εξίσωση του Einstein οφείλεται στις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σφαιρών και σε άλλες ενδοσωματιδιακές δυνάμεις.

5.4 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ BROWNIAN ΣΚΛΗΡΑ ΜΟΡΙΑ

ΜΟΝΟΔΙΑΣΤΑΤΕΣ (MONODISPERSE) ΣΚΛΗΡΕΣ ΣΦΑΙΡΕΣ

Σε αυτό το τμήμα εξετάζουμε συστήματα για τα οποία η αλληλεπίδραση μπορεί να αγνοηθεί, αφήνοντας μόνο τις υδροδυναμικές δυνάμεις και τις BROWNIAN δυνάμεις. Τα μεγάλα σωματίδια είναι μια περιοριστική περίπτωση αυτής της ομάδας, δηλαδή όταν οι υδροδυναμικές δυνάμεις συνολικά επικρατούν άλλων δυνάμεων, συμπεριλαμβανομένης και της θερμικής κίνησης.

Για BROWNIAN σκληρές σφαίρες το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων είναι μηδενική όποτε τα μόρια δεν αγγίζουν το ένα το άλλο. Μόλις γίνει η επαφή γίνεται ξαφνικά μια άπειρη απόθεση επειδή τα μόρια υποτίθεται ότι είναι άκαμπτα. Μεταξύ των αδιάστατων ομάδων, μόνο το σχετικό ιξώδες, ο αριθμός Peclet, και τελικά ο αριθμός Reynolds των σωματιδίων είναι σημαντικός σε αυτήν την περίπτωση. Εάν αγνοήσουμε την αδράνεια των σωματιδίων, ο αριθμός Peclet είναι η μόνη σχετική παράμετρος ροής. Οι γενικές καμπύλες ιξώδους των μη αραιών διαλυμάτων παρουσιάζονται στο σχήμα (5.1.3). Όπως υποδεικνύεται στο σχήμα (5.2.3), μπορούν να ανιχνευθούν δύο νευτώνειες περιοχές, που είναι χωρισμένες από μια shear thinning περιοχή. Στις υψηλότερες συγκεντρώσεις η shear thickening μπορεί να εμφανιστεί σε ορισμένο επίπεδο διάτμησης. Σε αυτόν τον τελευταίο όρο, εμφανίζονται πιο σύνθετες δομικές αλλαγές, ενώ πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλα φαινόμενα (Barnes, 1989 Launet Al, 1991).

Στις δύο νευτώνειες περιοχές, κανένα χρονικό διάστημα μήκους δεν εμφανίζεται ή δεν παρατηρείται κλιμάκωση. Ως εκ τούτου, τα αντίστοιχα σχετικά ιξώδη πρέπει να είναι ενιαία για τις μονοδιάστατες (monodisperse) σκληρές σφαίρες ενώ δεν πρέπει να εξαρτώνται από τη τιμή της διάτμησης, το μέσο ιξώδες, τη θερμοκρασία, ή το μέγεθος μορίων. Μεταξύ αυτών των περιοχών, ο αριθμός Peclet παρέχει έναν κατάλληλο παράγοντα κλιμάκωσης για τη τιμή της διάτμησης. Σε μια δεδομένη ποσότητα όγκου, η καμπύλη του n_r συναρτήσει του Pe πρέπει να είναι ίδια για τα διαλύματα των μονοδιάστατων (monodisperse) σκληρών σφαιρών, υποθέτοντας ότι επιδράσεις όπως η αδράνεια των μορίων μπορούν να αγνοηθούν. Στο χαμηλής διάτμησης νευτώνειο πλατό, η BROWNIAN κίνηση εξουσιάζει συνολικά τη δομή. Αυτό σημαίνει ότι οι σχετικές θέσεις των μορίων κατά τη διάρκεια της ροής είναι ίδιες με αυτών σε ηρεμία. Από τα πρότυπα πειράματα (Krieger, 1972 Al de Kruijff, 1985) με BROWNIAN σκληρές σφαίρες, οι καμπύλες του πλατό του

ιξώδους συναρτήσσει του κλάσματος του όγκου είναι γνωστές από το σχήμα (5.2.3). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για όλα τα διαλύματα των BROWNIAN σκληρών σφαιρών. Η σχέση—Krieger Dougherty (Krieger, 1972) προσφέρει μια επαρκή έκφραση για την εξάρτηση του ιξώδους από την συγκέντρωση:

$$n_{rx} = \left(1 - \frac{f}{f_{\max}}\right)^{-2.5f_{\max}} \quad (\text{εξ.5.4.1})$$

Όπου:

$\chi = 0$ (low shear plateau) ή ∞ (high shear plateau)

$f_{mo} = 0.63$ (maximum packing at low shear rates)

$f_{m\infty} = 0.71$ (maximum packing at high shear rates).

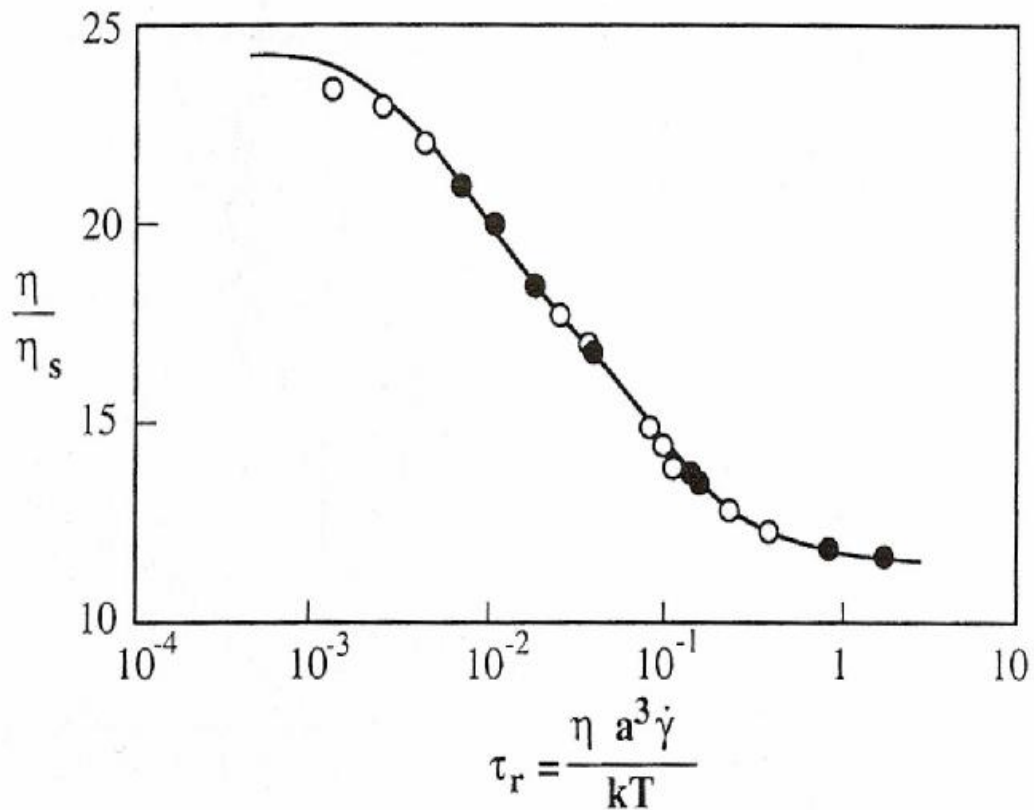
Από την αρχή οι υπολογισμοί για τα μη αραιά συστήματα γίνονται πολύ περίπλοκοι. Ο Einstein παρήγαγε το γραμμικό όρο στο νόμο συγκέντρωσης για το ιξώδες το 1906 και το 1911. Ο τετραγωνικός όρος, που είναι ο πρώτος όρος αλληλεπίδρασης, δημοσιεύθηκε το 1977 από τον Batchelor:

$$n_r = 1 + 2.5f + 6.2f^2 + o(f^3) \quad (\text{εξ.5.4.2})$$

Η εξίσωση (5.4.1) συνδέει τα διαθέσιμα στοιχεία (βλ.σχήμα 5.3.3 και de Kruif et Al, το 1985) με την ακρίβεια μέτρησης. Συστήματα με υψηλότερη εξάπλωση (υψηλότερης τάξης) δεν φαίνονται να είναι χρήσιμα επειδή ισχύουν

για όλο και περισσότερο μικρές περιοχές συγκέντρωσης. Χρησιμοποιούνται διάφορες προσεγγίσεις για να υπολογίσουν τα ιξώδη σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Παράλληλα παρατηρούμε πως η υδροδυναμική επιδρά πολύ στις πολλαπλές αλληλεπιδράσεις μορίων. Έχουν μελετηθεί κυρίως με προσομοίωση (π.χ., Brady και Bossis, 1988 Phillips et Al, 1988). Άλλοι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει μια προσέγγιση βασισμένη στη θερμοδυναμική μη ισορροπίας (Russel και Gast, 1986). Τέλος, άλλοι επιστήμονες χρησιμοποιούν προσομοιώσεις μοριακού δυναμικού, που αγνοούν το μέσο ιξώδες, για να υπολογίσουν τη δομή της ροής που προκαλείται και έπειτα το ιξώδες.

Ο αριθμός Peclet είναι βασισμένος στην ικανότητα διάχυσης μιας απομονωμένης σφαίρας. Αυτό είναι προφανώς λανθασμένο σε μια πυκνή διασπορά, όπου η παρουσία άλλων σωματιδίων μπορεί να έχει μια τεράστια επίδραση στην κινητικότητα. Η ιξώδης αντίσταση που ένα σωματίδιο αντιμετωπίζει θα είναι το άθροισμα όλων των υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων με όλα τα γειτονικά σωματίδια. Αυτή η αντίσταση είναι πολύ υψηλότερη από αυτή που δίνεται από το νόμο του Stokes και πρέπει να είναι συγκρίσιμη με το συνολικό ιξώδες του διαλύματος.



Σχήμα 5.4.1 Ανοιγμένο ιξώδες συναρτήσεως ανοιγμένης διατμητικής τάσης για διασπορές σφαιρών από πολυστυρένιο $f = 0.50$, συνεχής γραμμή, σε νερό ανοικτοί-άσπροι κύκλοι, σε benzyl alcohol μαύροι κύκλοι, m-cresol

Με βάση τα στοιχεία αυτά ο Krieger (1972) έχει προτείνει την αντικατάσταση του ιξώδους της διασποράς με το μέσον ιξώδους του. Η προκύπτουσα διόρθωση του Re είναι πραγματικά μια μειωμένη διατμητική τάση t_r , όπως μπορεί να φανεί και στη πιο κάτω εξίσωση:

$$t_r = \frac{nga^3}{kT} = \frac{ta^3}{kT} \quad (\text{εξ.5.4.3})$$

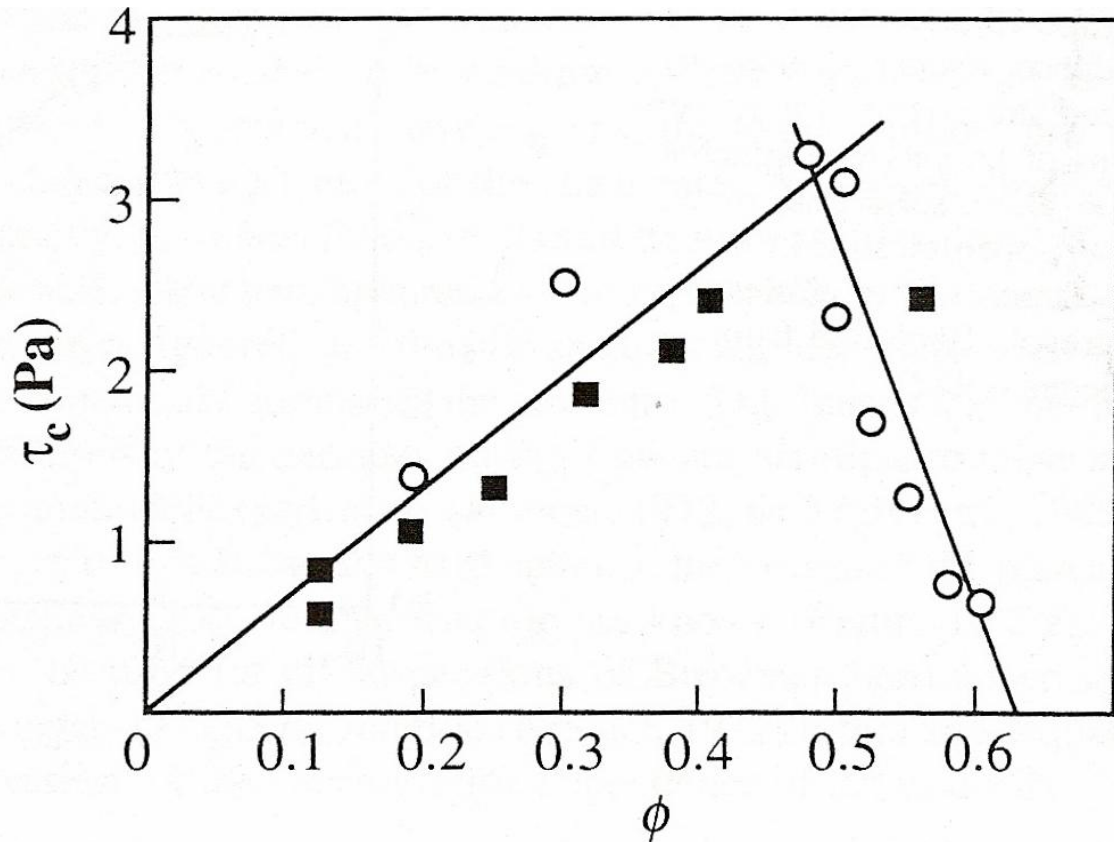
Όπως φαίνεται στο σχήμα (5.4.1), το ιξώδες συναρτήσει της μειωμένης διατμητικής τάσης μπορεί να περιγραφεί μάλλον καλά από την ημι-εμπειρική σχέση του (Krieger, 1972)

$$\frac{n - n_{\infty}}{n_o - n_{\infty}} = \frac{1}{1 + t_r/t_c} \quad (\text{εξ. 5.4.4})$$

Η θέση της shear thinning περιοχής στο μειωμένης πίεσης άξονα μπορεί να χαρακτηριστεί από την τιμή μιας κρίσιμα μειωμένης πίεσης t_c (δηλ., η μειωμένη πίεση για την οποία το ιξώδες φθάνει στη μέση τιμή μεταξύ των δύο νευτώνειων τιμών). Αυτή η κρίσιμη πίεση αυξάνεται με τη συγκέντρωση μέχρι και 0,50 του κλάσματος όγκου και μειώνεται μέχρι να μηδενιστεί για μέγιστο στοίβαγμα(packing) (σχήμα5.4.2).

Ο Woodwork (1984) έχει υποστηρίξει ότι η κλιμάκωση είναι περιορισμένης χρήσης επειδή σε όλες τις πραγματικές ροές πυκνών διασπορών, η αδράνεια των μορίων ή η κινητική ενέργεια είναι σημαντικές (βλ. επίσης Woodwork και Edwards, το 1984 Barnes et Al, 1987). Χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις μοριακού δυναμικού, ο Woodwork έχει έτοιμα αποτελέσματα για τις αλλαγές στη δομή κατά τη διάρκεια της ροής. Η σύνθετη επίδραση της διάτμησης στη δομή έχει καταδειχθεί πειραματικά (π.χ., Ackerson, 1986). Ανάλογα με το ποσοστό συγκέντρωσης και διάτμησης, ένα κολλοειδές διάλυμα μπορεί να έχει τη δομή ενός αερίου, ενός ρευστού, ενός γυαλιού, ενός μεσομορφικού (mesomorphic) συστήματος, ή ενός κρυστάλλου. Η δομή των διαλυμάτων που ρέουν μελετάται αυτήν την περίοδο εντατικά με τη διασπορά των τεχνικών χρησιμοποιώντας το φως, τις ακτίνες X, και τα νετρόνια

(Markov.ic et Al, 1986 Johnson et Al, 1988 Ackerson et Al, 1990) και μέσω της απεικόνισης M.M.R (Graham et Al,1991).



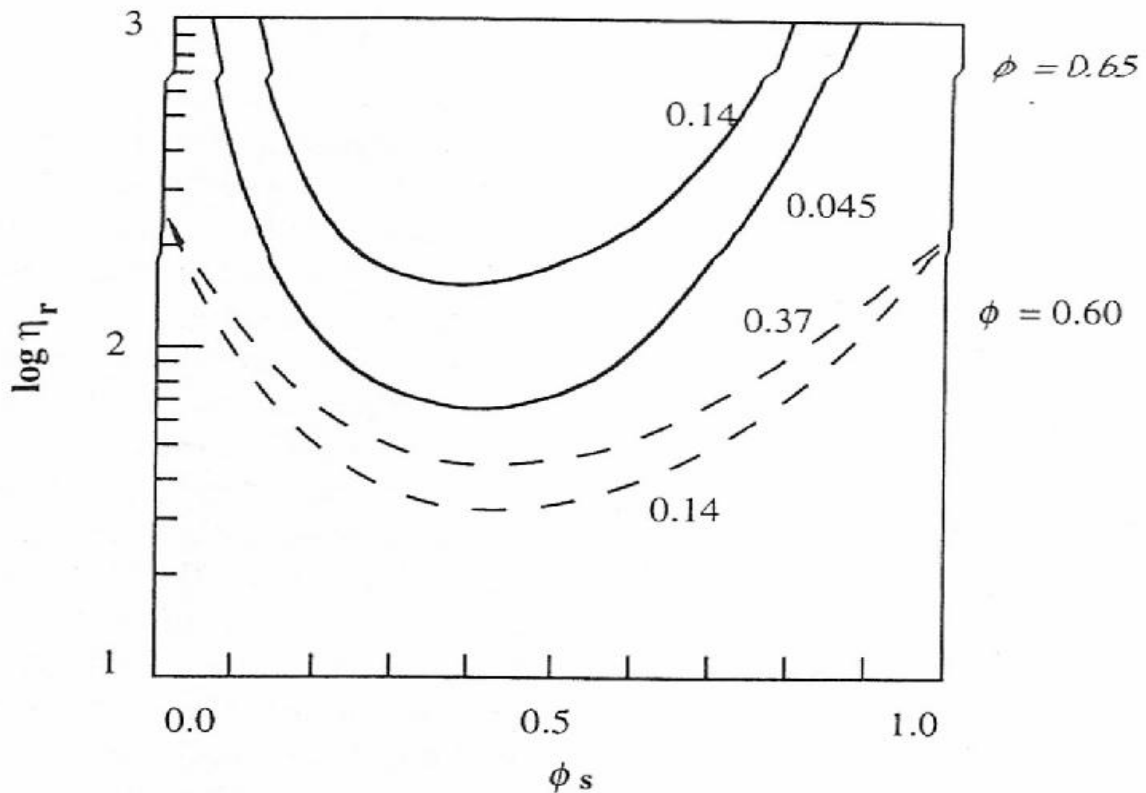
Σχήμα 5.4.2 Κρίσιμη διατμητική τάση για shear thinning Brownian σκληρές σφαίρες

Η μειωμένη διατμητική τάση είναι ανάλογη προς το a^3 . Όταν η ακτίνα των σωματιδίων γίνεται μεγαλύτερη από το 1 μ m, η κρίσιμη διατμητική τάση και συνεπώς η shear thinning περιοχή μεταβάλλεται γρήγορα σε εξαιρετικά χαμηλές τιμές και ουσιαστικά γίνεται πειραματικά απρόσιτη. Η έλλειψη της BROWNIAN κίνησης για αυτά τα μεγάλα σωματίδια αποβάλλει επίσης την αντιστρεψιμότητα στις δομικές αλλαγές, η οποία περιπλέκει τα πειράματα. Συγχρόνως, η αδράνεια των σωματιδίων γίνεται σημαντικότερη. Ο συνδυασμός αυτών των αποτελεσμάτων προκαλεί διάφορα σύνθετα φαινόμενα:

παραδείγματος χάριν, την μετανάστευση προς της περιοχές χαμηλής διατμητικής πίεσης και ολισθηρού τοιχώματος, ειδικά στις υψηλότερες συγκεντρώσεις (Leighton και Acrivos, 1987). Οι μετρήσεις γίνονται επίσης λιγότερο συνεπείς (Cheng, 1984): η δυνατότητα αναπαραγωγής είναι φτωχότερη και τα αποτελέσματα εξαρτώνται από τη γεωμετρία μέτρησης. Πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη ότι οι υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις, και συνεπώς το ιξώδες, εξαρτώνται από τον τύπο της ροής. Η BROWNIAN κίνηση παρέχει μια κατευθυντήρια δύναμη για να φέρει τη δομή πίσω στις συνθήκες ισορροπίας. Ως εκ τούτου χρησιμεύει ως μια "μνήμη" ή μια πηγή για τα ελαστικά φαινόμενα. Η επίδραση είναι συνήθως πολύ μικρή για να προκαλέσει αξιοπρόσεχτες κανονικές διαφορές πίεσης, αλλά προκαλεί αύξηση στους συντελεστές «αποθήκευσης» στην ταλαντευόμενη ροή (van der Werifet Al, 1989).

Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

Στην περιοχή αραιής συγκέντρωσης, όπου τα σωματίδια μετά βίας αισθάνονται το ένα το άλλο, η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων δεν είναι σημαντική. Για τις μέτριες συγκεντρώσεις τα πειραματικά στοιχεία προτείνουν μια δευτερεύουσα επίδραση αυτής της παραμέτρου. Κοντά στο μέγιστο στοίβαγμα(packing), εντούτοις, η επίδραση γίνεται πολύ μεγάλη (σχήμα 5.4.3).



Σχήμα 5.4.3

Σχετικό ιξώδες για διμορφικές κατανομές σκληρών σφαιρών σαν λειτουργία της αναλογίας μικρών σφαιρών (f_s). Η παράμετρος είναι η αναλογία των ακτίνων των σωματιδίων. Να σημειωθεί πως το αυξανόμενο κλάσμα όγκου f από 0.6 (διακεκομμένη γραμμή) σε 0.65 έχει μεγάλη επίδραση.

Αυτό μπορεί να γίνει κατανοητό βάσει της δραστηκής αύξησης στο μέγιστο στοίβαγμα όταν χρησιμοποιούνται οι δίμορφες ή πολύμορφες κατανομές μεγέθους των μορίων. Η επίδραση μπορεί να προβλεφθεί εάν το μέγιστο στοίβαγμα, να μετρημένο ή υπολογισμένο, εισαχθεί στην εξίσωση—KriegerDougherty (εξ.5.4.1) για τα μονοδιάστατα monodisperse συστήματα . Οι εμπορικά δίμορφες ή τρίμορφες κατανομές χρησιμοποιούνται για να ελαχιστοποιήσουν το ιξώδες σε υψηλής συγκέντρωσης διαλύματα.

5.5 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΔΙΑΣΠΟΡΕΣ

Στην προηγούμενη παράγραφο εξετάσαμε τα συστήματα στα οποία οι κολλοειδείς δυνάμεις, με εξαίρεση την BROWNIAN κίνηση, δεν διαδραμάτισαν κάποιο ρόλο. Οι δυνάμεις διασποράς παρουσιάζονται πάντα στα πραγματικά υλικά. Μια δύναμη απώθησης απαιτείται για να κρατήσει τα μικρά μόρια από το να συνενωθούν. Αυτό το τμήμα συζητά τα συστήματα στα οποία οι δυνάμεις απώθησης να υπερνικούν τις δυνάμεις έλξης, που δημιουργώντας σταθερές κολλοειδείς διασπορές. Η ηλεκτροστατική και πολυμερική σταθεροποίηση αντιμετωπίζεται χωριστά.

Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση

Στην περίπτωση της ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης, η συνολική δυνατότητα αλληλεπίδρασης είναι το άθροισμα των συνεισφορών από τις δυνάμεις διασποράς και τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Για να εξασφαλίσουμε σταθερότητα, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις πρέπει να είναι μεγαλύτερες από τις δυνάμεις διασποράς σε μια ευρεία κλίμακα. Η συνάθροιση(συνένωση) εν τούτοις μπορεί να εμφανιστεί σε ένα τέτοιο υλικό εάν ένα μόριο έχει ικανοποιητική ενέργεια για να υπερνικήσει την ενέργεια απώθησης. Αυτό είναι δυνατό σε υψηλές τιμές διατμητικής τάσης, ενώ για ενδιάμεσες τιμές διατμητικής τάσεις οι υδροδυναμικές δυνάμεις να είναι ικανές να διαλύσουν τα κροκιδώματα που σχηματίζονται στα διαλύματα στο ελάχιστο. (van de ven και Mason, 1976 Zeichner και Schowalter, 1977). Σε αυτό το τμήμα το διάλυμα υποτίθεται πως πάντα ήταν σταθερό.

Η παρουσία ηλεκτρικών φορτίων έχει επιπτώσεις στη ρεολογία με διάφορους τρόπους. Στα αραιά συστήματα η ροή θα στρέψει το ηλεκτρονιακό νέφος γύρω από τα σωματίδια και θα παράγει έτσι πρόσθετες πιέσεις. Αυτή η

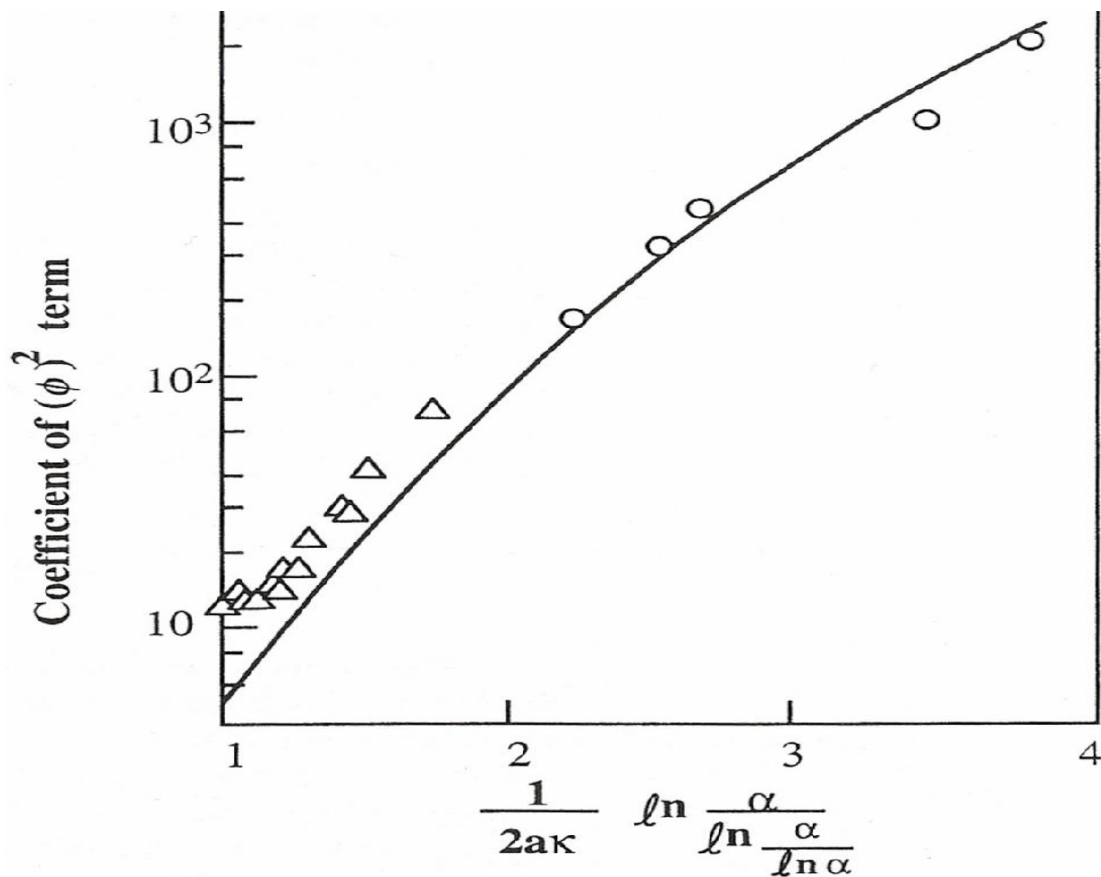
αποκαλούμενη αρχική ηλεκτροιζώδης επίδραση έχει διαμορφωθεί μέσα από ένα ευρύ φάσμα καταστάσεων από τον Sherwood (1980). Διαπίστωσε πως στα μη αραιά (nondilute) συστήματα, τα σωματίδια μπορούν να αλληλεπιδράσουν. Όταν τα ηλεκτροστατικά σταθεροποιημένα σωματίδια πλησιάζουν το ένα το άλλο, η δύναμη απώθησης αυξάνεται βαθμιαία, αντίθετα προς την περίπτωση των BROWNIAN σκληρών σφαιρών, στις οποίες η απώθηση πηδά ξαφνικά από το μηδέν στο άπειρο στην περίπτωση κρούσης («μαλακή» εναντίον «σκληρής» απώθησης). Κατά τη διάρκεια της ροής, οι δυνάμεις απώθησης κρατούν τα μόρια μακρύτερα χώρια από ότι στα ουδέτερα σταθερά συστήματα. Κατά συνέπεια, η ενεργειακή διασπορά ενέργειας και συνεπώς το ιξώδες γίνονται μεγαλύτερα. Αυτό το φαινόμενο καλείται δεύτερη electroviscous επίδραση. Η περίπτωση των σχετικά αραιών συστημάτων έχει μελετηθεί καλά. Η σχέση συγκέντρωσης-ιξώδους περιέχει ένα γραμμικό όρο αραιών συστημάτων και έναν τετραγωνικό όρο που είναι συνεισφορά των δυαδικών αλληλεπιδράσεων των σωματιδίων. Στην εξίσωση (5.4.2) ο αριθμητικός συντελεστής για τον τετραγωνικό όρο δόθηκε ως 6,2 για τις BROWNIAN σκληρές σφαίρες. Στην περίπτωση της ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης, ο αντίστοιχος συντελεστής μπορεί να εκφραστεί ως λειτουργία του μήκους H_0 , το οποίο μετρά την απόσταση της πιο στενής επαφής μεταξύ δύο μορίων για την περίπτωση της ηλεκτροστατικής απώθησης στο όριο των χαμηλών τιμών διάτμησης.

$$H_0 = \left(\frac{1}{k}\right) \ln \left[\frac{a}{\ln\left(\frac{a}{\ln a}\right)} \right] \quad (\text{εξ. 5.5.1})$$

όπου

$$a = 4\pi\epsilon_0 a^2 k \exp(2ak) / kT$$

Το σχήμα (5.5.1) δείχνει ότι η επίδραση της ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης στο ιξώδες μπορεί να είναι πολύ έντονη για χαμηλές ιοντικές δυνάμεις.



Σχήμα 5.5.1 Η επίδραση της ηλεκτροστατικής απόθησης στο συντελεστή του όρου f^2 στο νόμο ιξώδους – συγκέντρωσης.

Αυτό το αποτέλεσμα παρέχει επίσης μια ποιοτική ένδειξη για την επίδραση της ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης και των παραμέτρων της σε πιο συμπυκνωμένα συστήματα. Η σημασία της σταθεράς k (Debye—Huckel) είναι προφανής. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις και για υψηλότερες τιμές της διάτμησης, ο «αποκλεισμένος» όγκος γύρω από ένα μόριο δεν δίνεται πλέον ακριβώς από την εξίσωση της 5.5.1. Εντούτοις, η εξίσωση είναι ακόμα κατάλληλη ως υπολογιστικός παράγοντας. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις δεν είναι μια λειτουργία της διατμητικής τάσης επομένως η επίδρασή τους είναι

μεγαλύτερη σε χαμηλές τιμές της διάτμησης παρά σε υψηλές. Αυτό οδηγεί στην shear thinning και τελικά στην εμφάνιση πιέσεων (yielding stresses) (Krieger και Eguluz, 1976).

Εάν η απόθεση είναι αρκετά ισχυρή, τα σωματίδια διευθετούνται από μόνα τους όσο το δυνατόν μακριά και πιο χώρια. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μια δομή δικτυωτού πλέγματος και στο σχηματισμό κolloειδών κρυστάλλων. Αυτά τα στερεόμορφα (solidlike) υλικά χαρακτηρίζονται από μια συχνότητα-ανεξάρτητο συντελεστή διευθέτησης (π.χ., Russel και Benzing, 1981), ο οποίος και πάλι εξαρτάται έντονα από τις δυνάμεις απόθεσης. Σε πιο αραιά συστήματα, ή όταν οι δυνάμεις απόθεσης είναι μικρότερες, η συμπεριφορά κάτω από ταλαντούμενο πεδίο ροής μπορεί να είναι αυτή ενός ιξωδοελαστικού ρευστού, που επιδεικνύει μια σχεδόν Maxwellian συμπεριφορά. Ως εκ τούτου, μπορεί να καθοριστεί μια χαρακτηριστική συχνότητα χαλάρωσης, καθώς επίσης και ένας συντελεστής υψηλής συχνότητας περιορισμού, όπου και οι δύο εξαρτώνται και πάλι έντονα από τη σταθερά—Debye Huckel (Goodwin et Al, 1984). Η σχέση μεταξύ των παραμέτρων σταθερότητας και ρεολογίας γίνεται τώρα αρκετά καλά κατανοητή για τις ηλεκτροστατικές σταθεροποιημένες διασπορές [Goodwin et Al, 1982). Είναι ακόμα δυνατό να υπολογίσει το δυναμικό αλληλεπίδρασης από την καμπύλη συντελεστή-συγκέντρωσης (Buscall et Al, 1982).

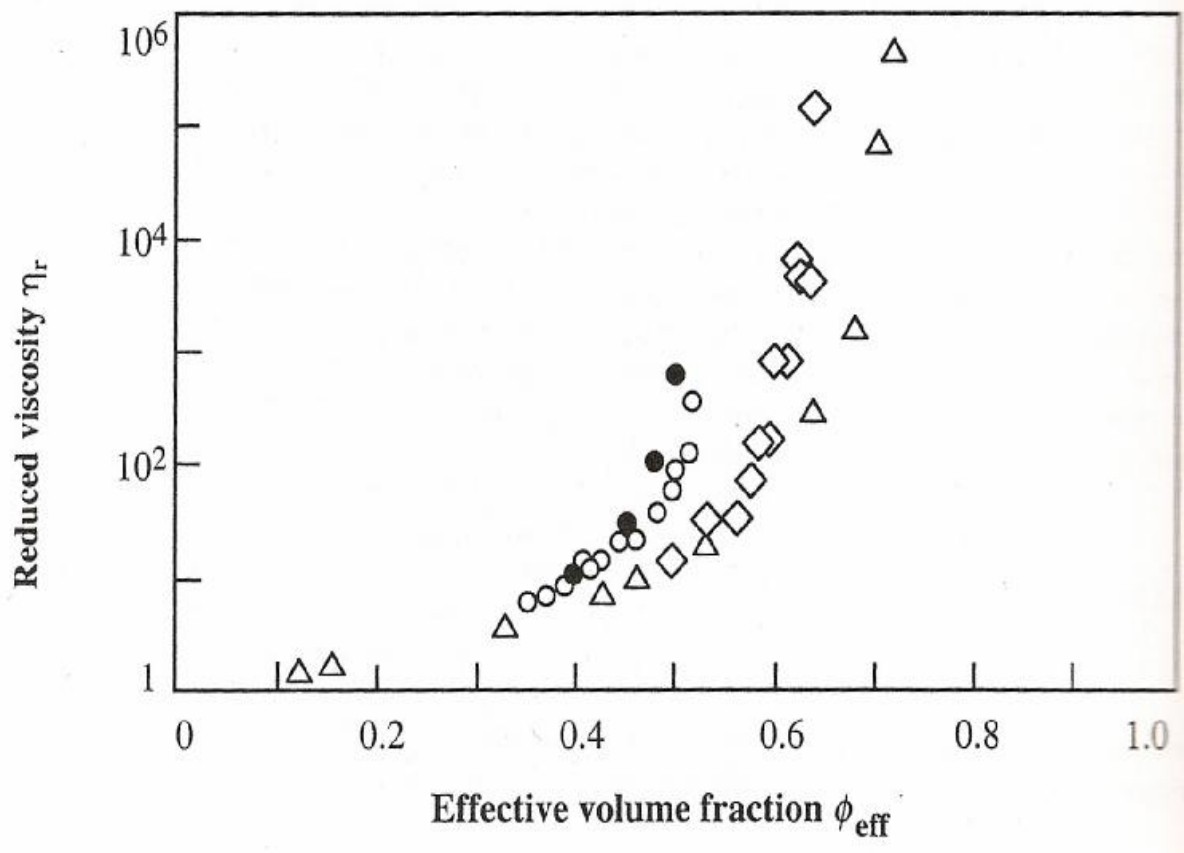
Πολυμερής (στερεοχημική) σταθεροποίηση

Η πολυμερική δύναμη απόθεσης είναι σχετικά «σκληρή» δηλαδή αυξάνεται αρκετά γρήγορα με τη μείωση της ενσωματιδιακής απόστασης. Είναι επίσης μια περιορισμένου φάσματος δύναμη, η οποία μηδενίζεται στα σημεία όπου τα στρώματα του πολυμερούς δεν επικαλύπτουν. Εάν αυτά τα στρώματα δεν παραμορφώνονται πολύ, η ρεολογική συμπεριφορά μοιάζει με αυτή των

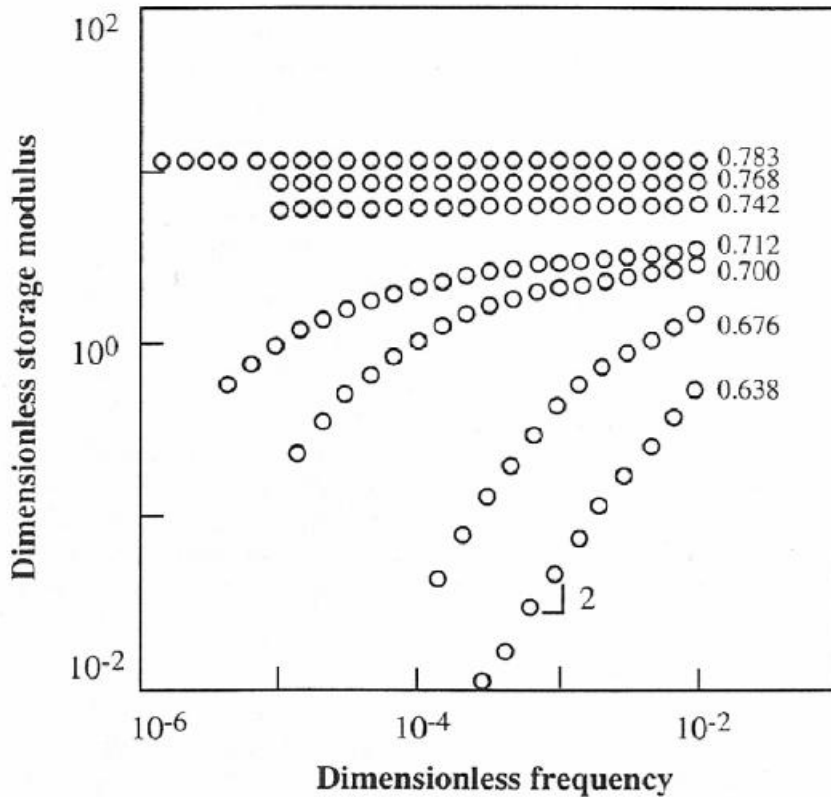
BROWNIAN σκληρών σφαιρών. Τα αποτελέσματα για τις σκληρές σφαίρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη προσέγγιση, που αντικαθιστά το κλάσμα του όγκου με ένα αποτελεσματικό κλάσμα του όγκου που περιλαμβάνει το στρώμα σταθεροποίησης d :

$$f_{eff} = f \left(1 + \frac{d}{a} \right)^3 \quad (\text{εξ.5.5.2})$$

Αυτό αντιστοιχεί κατά προσέγγιση στην περίπτωση ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης εάν το H_0 αντικατασταθεί από το πάχος του στρώματος σταθεροποίησης. Για τα μικρά σωματίδια αυτό το στρώμα μπορεί να είναι ένα ουσιαστικό μέρος του ενεργού όγκου. Σε εκείνη την περίπτωση η παραμόρφωση του στρώματος σταθεροποίησης μπορεί να γίνει σημαντικό, ειδικά για μεγάλες τιμές της διάτμησης και μεγάλων κλασμάτων του όγκου. Οι καμπύλες ιξώδους ακόμα θα μοιάζουν με εκείνες των σκληρών σφαιρών, αλλά το ιξώδες θα μειωθεί συστηματικά κάτω από εκείνο της περίπτωσης των σκληρών σφαιρών (σχήμα 5.5.2). Αυτό είναι ιδιαίτερα σαφές κοντά στο μέγιστο στοίβαγμα (Mewis et Al, 1989). Οι καμπύλες ιξώδους - συγκέντρωσης, όπως εκείνες του σχήματος (5.5.2) μπορούν να επιβληθούν εάν η αναλογία f_{eff}/f_{max} χρησιμοποιείται αντί της f_{eff} . Η κλιμάκωση για τις σκληρές σφαίρες μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την επίδραση της θερμοκρασίας και του μέσου ιξώδους (Willey και Macosko, 1978).



Σχήμα 5.5.2 Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στο χαμηλής διατμητικής τάσης ιξώδες για διασπορές που περιέχουν στερεοχημικά σταθεροποιημένα σωματίδια. Μεθυλακρυλικό πολυμεθύλιο σε δεκαλίνη. Σταθεροποιημένο στρώμα πάχυνσης. Διάμετρος σωματιδίων: ● = 475nm, ○ = 376nm, ◇ = 129nm, △ = 84nm



Σχήμα 5.5.3 Ομάδα μετρήσεων συναρτήσει της συχνότητας για τα ίδια $84nm$ μεθυλακρυλικό πολυμεθύλιο όπως φαίνεται στο σχήμα 5.5.2 για διάφορα f_{eff}

Όπως συνέβη και για την ηλεκτροστατική απόθεση, η πολυμερική απόθεση παρουσιάζεται άμεσα στις μετρήσεις ελαστικότητας (σχήμα 5.5.3). Στις μεσαίες συγκεντρώσεις συναντάται και πάλι η συμπεριφορά όπως τη Maxwellian: η κλίση στο σχήμα (5.5.3) αλλάζει από 2 κάτω από τη συχνότητα χαλάρωσης σε μηδέν επάνω από αυτήν την συχνότητα. Ο μέσος χρόνος χαλάρωσης γίνεται εξαιρετικά ευαίσθητος στο κλάσμα όγκου όπου προσεγγίζεται το μέγιστο στοίβαγμα (Frith et Al, 1990). Με τις συχνότητες χαλάρωσης κάτω από τη μετρούμενη κλίμακα, καταγράφεται μια στεροειδή (solidlike) ανταπόκριση. Μόνο ένας συντελεστής plateau μπορεί να μετρηθεί. Το τελευταίο είναι πολύ μικρότερο από τις τιμές που μετριοούνται για τις

σκληρές σφαίρες στο ίδιο ενεργό μέρος όγκου (Frith et Al, 1990). Η καμπύλη συγκέντρωσης —συντελεστών plateau απεικονίζει την αυξανόμενη απόθεση όταν τα σωματίδια έρχονται πιο κοντά. Μια τέτοια καμπύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσει τη ενδομοριακό δυναμικό, όπως συνέβη για την ηλεκτροστατικά σταθεροποιημένη διασπορά (Mewis και D'Haene, 1993).

5.6 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Δομή σε συσσωματωμένες διασπορές

Μόλις οι δυνάμεις έλξης γίνουν μεγαλύτερες από αυτές της απόθησης, και επίσης μεγαλύτερες από την BROWNIAN κίνηση, τα σωματίδια μπορούν να παραμείνουν μαζί όταν συγκρούονται. Τα προκύπτοντα συσσωματώματα έχουν πολύ σύνθετη δομή που έχει αποφεύγει για πολύ καιρό τη θεωρητική επεξεργασία και την πειραματική ανάλυση. Οι θεωρίες έχουν αναπτυχθεί σε διαισθητική βάση, ειδικά από τον Hunter και τους συναδέλφους του (Firth και Hunter, 1976). Χρησιμοποίησαν ένα πρότυπο Bingham για να συσχετίσουν τις ρεολογικές παραμέτρους στις ενδομοριακές δυνάμεις και τη floc δομή. Για τα υδατικά συστήματα ενδιάμεσης συγκέντρωσης, θα μπορούσαν να αναπαραγάγουν τις εμπειρικές σχέσεις όπως την εξάρτηση της πίεσης παραγωγής Bingham με το τετράγωνο της δυναμικής επιφάνειας, το τετράγωνο του κλάσμα όγκου και το αντίστροφο της ακτίνας των σωματιδίων.

Σημαντική πρόοδος έχει σημειωθεί πρόσφατα σε αυτόν τον τομέα(π.χ., Meakin, 1983 weitz και Oliveria, 1984). Τα περισσότερα από τα flocs δεν έχουν ομοιογενείς εσωτερικές δομές. Το κέντρο είναι συνήθως πυκνότερο από τις εξωτερικές περιοχές ως εκ τούτου η μάζα δεν αλλάζει με την τρίτη δύναμη της ακτίνας r όπως στα κανονικές δομές με σταθερή πυκνότητα. Ακόμα είναι συχνά παρουσιάζουν το φαινόμενο της αυτοομοίωσης υπό την έννοια ότι η

μάζα τους m , ή ο αριθμός N μορίων σε ένα floe, αυξάνεται όπως

$$m \sim N \sim r^D \quad (\text{εξ.5.6.1})$$

Όπου το D είναι μικρότερο από 3.

Οι δομές που υπακούνε στην εξίσωση (5.6.1) ονομάζονται κλασματικές δομές. Οι υποδομές των διαφορετικών μεγεθών που λαμβάνονται από μια δεδομένη κλασματική δομή φαίνονται παρόμοιες εάν παρατηρούνται κάτω από ένα μικροσκόπιο που έχει ρυθμιστεί για να τους δώσει το ίδιο μέγεθος.

Τα κλασματικά (κλασματικών διαστάσεων) σύνολα έχουν ερευνηθεί εκτενώς από προσομοίωση σε υπολογιστές. Μπορούν να γίνουν διάφορες υποθέσεις, κάθε μια από τις οποίες οδηγεί σε μια συγκεκριμένη κλασματική διάσταση D . Οι Witten και Sander (1983) μιμήθηκαν την εκ μεταφοράς διάχυση των αυτόνομων σωματιδίων προς ένα κεντρικό floe, υποθέτοντας τη συνάθροιση σε κάθε σύγκρουση. Αυτή η κατάσταση έδωσε μια κλασματική διάσταση της τάξης του 2,5. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι υπάρχουν διάφορα floe που μπορεί από μόνα τους να συγκρουστούν και να συνενωθούν (Meakin, 1983), λαμβάνεται μια πιο ανοικτή (open) δομή ($D = 1,8$). Εάν τα σωματίδια ή οι συστάδες δεν κολλούν πάντα στην πρώτη επαφή, πρέπει να εισαχθεί μια πιθανότητα που να αναφέρεται στη δυνατότητα κόλλησης. Αυτό οδηγεί σε συμπαγέστερα floes καθώς τα σωματίδια ή τα floes μπορούν να διεισδύσουν περαιτέρω σε άλλα floes. Για τη συνένωση συστάδας με συστάδα, αυτό οδηγεί σε μια τιμή του D της τάξης του 2,1. Η αντίστροφη κροκύδωση, στην οποία τα μόρια ή οι συστάδες μπορούν να αποσυνδεθούν και να συνδεθούν πάλι, πρέπει επίσης να προκαλέσει πυκνότερα floes.

Η κλασματική διάσταση των floes μπορεί να συναχθεί πειραματικά από τις μετρήσεις όπως είναι τα μικρογραφήματα ηλεκτρονίων ή από τη μετρήσεις

διασποράς (π.χ., Weitz και Oliveria, 1984 Pusey και Rarity, 1987). Οι πειραματικές τιμές βρίσκονται μέσα στη κλίμακα των θεωρητικών προβλέψεων. Όταν διαμορφώνονται τα flocs κατά τη διάρκεια της ροής, αναμένονται να παράγουν πυκνότερες και πιο σύνθετες δομές. Η ροή μπορεί να προκαλέσει τη διακοπή των εξωτερικών περιοχών των flocs και τον σχηματισμό πυκνότερων συστάδων. Πειραματικά, οι υψηλότερες τιμές του D μετριοούνται πράγματι για την κροκύδωση που οφείλεται στο καθεστώς ροής (flow induced flocculation), (Sonntag και Russel, 1986). Στο τέλος το floc μπορεί επίσης να χάσει και τη κλασματική του φύση.

Τα flocs που φτάνουν στη τελική τους ανάπτυξη, μπορούν να έρθουν σε επαφή μεταξύ τους, διαμορφώνοντας με αυτό τον τρόπο ένα δίκτυο σωματιδίων που καλύπτει όλο τον όγκο της διασποράς. Αυτό το φαινόμενο μελετάται μέσα από την θεωρία της διείδυσης (de Gennes, 1976, Feng and Sen, 1984). Ανάλογα με την υποτιθέμενη δομή και την υπό εξέταση φυσική ιδιότητα, βρίσκεις ένα χαμηλότερο όριο συγκέντρωσης για το σχηματισμό δικτύων, το κατώτατο όριο διείδυσης f_c , και έναν νόμο συγκέντρωσης για ιδιότητες όπως είναι η αγωγιμότητα, ο συντελεστής ελαστικότητας, και η πίεση παραγωγής (yield stress). Ενώσω δεν χωρίζεται το δίκτυο, το σύστημα θα αντιδρά ως στερεό. Η συχνή ρήξη αρχίζει στις εξαιρετικά μικρές πιέσεις (π.χ., 10^{-4}). Πέρα από αυτήν την πίεση το υλικό αποδυναμώνεται βαθμιαία για να γίνει τελικά σαν ρευστό (fluidlike).

Στατικές ιδιότητες

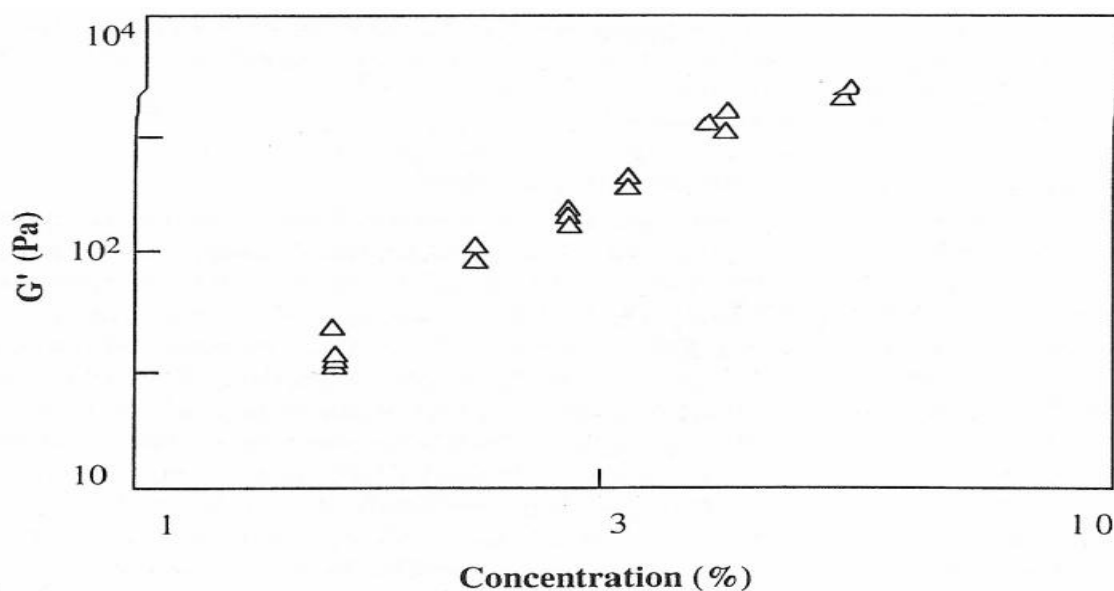
Τα δίκτυο σωματιδίων που καλύπτουν όλο τον όγκο της διασποράς κανονικά επιδεικνύουν μια κίνηση ανεξάρτητη της συχνότητας. Κοντά στο κατώτατο όριο διείδυσης, η θεωρία προβλέπει μια σχέση (de Gennes, 1976 Feng και Sen, 1984)

$$G \propto (f - f_c)^n$$

(εξ.5.6.2)

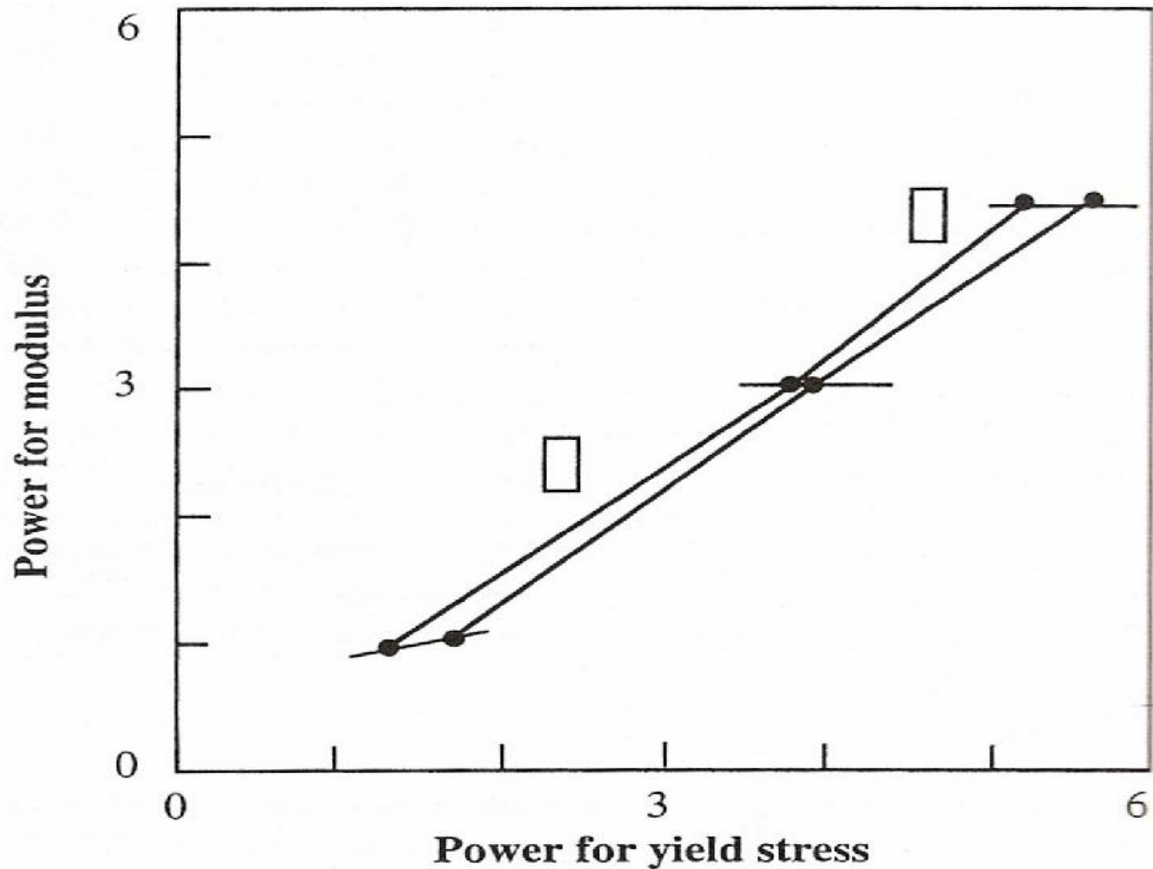
με το n μεταξύ 2 και 4,5.

Αυτή η σχέση συχνά ισχύει μόνο σε μια πολύ στενή περιοχή συγκέντρωσης. Πέρα από τα ευρύτερα φάσματα είτε ένας εκθέτης είτε μια σχέση νόμου δύναμης μεταξύ των G και f βρίσκεται θεωρητικά (de Gennes, 1976 Patel και Russel, 1988) και πειραματικά (Sonntag και Russel, 1986 Buscall et Al, 1987 navarrete, 1991). Για το δείκτη του νόμου δύναμης, έχουν αναφερθεί οι πειραματικές τιμές 2,4 έως 4,4. Το σχήμα της (5.6.1) παρουσιάζει ένα παράδειγμα.



Σχήμα 5.6.1

Ομάδα μετρήσεων συναρτήσεως της σχέσης κλάσματος όγκου για κροκιδωμένο για μεθυλοδέκιλ σιλικόνι (silica-methyl laurate) σύστημα.



Σχήμα 5.6.2 Η σχέση μεταξύ των δεικτών του νόμου της δύναμης των νόμων συγκέντρωσης για συντελεστές και πίεση παραγωγής (yield stress) σύγκριση μεταξύ του πειράματος (ορθογώνια) και της θεωρίας (γραμμές).

Το να παράγεις (yielding) είναι δυσκολότερο να μετρήσεις και να διαμορφώσεις. Για τα έντονα σχηματισμένα συστήματα κροκίδωσης, οι Buscall et al (1987) μέτρησαν την πίεση παραγωγής υπό συμπίεση και βρήκαν έναν νόμο συγκέντρωσης αρκετά παρόμοιο με αυτόν για το συντελεστή διάτμησης. Αυτή η σχέση διέφερε, εντούτοις, από αυτήν για την πίεση παραγωγής στην διάτμηση. Οι Patel και Russel (1988) πρόβλεψαν σχεδόν ίδιους δείκτες δύναμης για το συντελεστή και την πίεση παραγωγής της διάτμησης. Αυτή η πρόβλεψη έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά (σχήμα 5.6.2), όχι και για τα αντίστροφα σχηματισμένα συστήματα κροκίδωσης. Η θεωρία βασίζεται στα κλασικά κριτήρια παραγωγής (yielding). Τα αντιστρέψιμα συστήματα δεν ακολουθούν

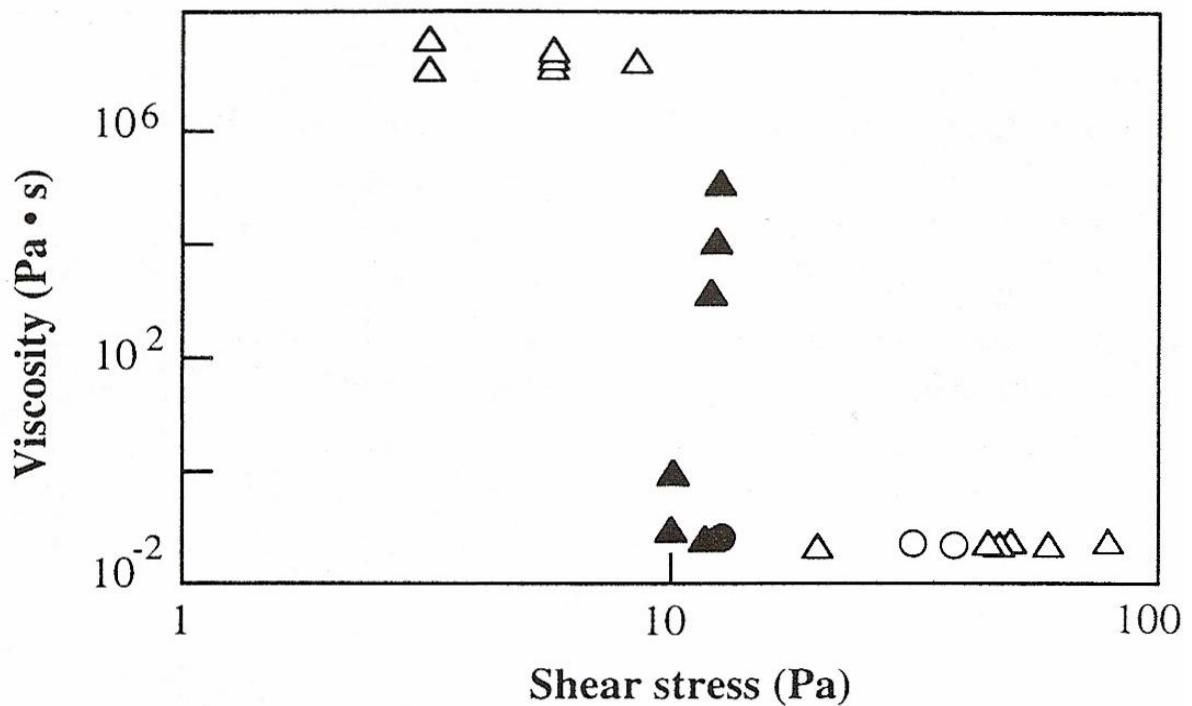
αυτά τα κριτήρια καθώς η παραγωγή (yielding). γίνεται ένα κινητικό φαινόμενο. Η πίεση παραγωγής εξαρτάται έπειτα από την ιστορία της διάτμησης. (Mewis και Meire, 1984).

Συμπεριφορά ροής

Υπάρχουν σημαντικές πειραματικές δυσκολίες με τα διαλύματα που σχηματίζονται από κροκιδώματα. Τα στοιχεία που υπάρχουν δείχνουν ότι η ροή μεταξύ των ομόκεντρων κυλίνδρων μπορεί να είναι αρκετά ετερογενής (του et Al, 1991). Για πολλά συστήματα οι δομικές αλλαγές δεν είναι αντιστρέψιμες. Εδώ εξετάζουμε μόνο τα συστήματα στα οποία οι δομικές αλλαγές είναι αντιστρέψιμες διαφορετικά μια καμπύλη ιξώδους ισορροπίας δεν μπορεί να καθοριστεί. Η αντιστρεψιμότητα προκαλείται από τις δυνάμεις έλξης και την BROWNIAN κίνηση. Σε τέτοια συστήματα τα flocs διασπώνται βαθμιαία όταν αυξάνονται η διατμητική τάση και η πίεση, προκαλώντας κατά συνέπεια την έντονη shear thinning. Σε πολύ χαμηλά επίπεδα πίεσης, όλο ή η μεγαλύτερο μέρος της δομής παραμένει και η ανταπόκριση είναι είτε ελαστική είτε ιξωδοελαστική. Εάν γίνεται πάντα πραγματικά σαν στερεό (solidlike) παραμένει ένα θέμα συζήτησης (Barnes και Walters, 1985). Εν πάση περιπτώσει το ιξώδες φθάνει σε εξαιρετικά υψηλά επίπεδα, ακόμη και σε μικρά κλάσματα όγκου. Κατόπιν ο μηχανισμός της κίνησης είναι ερπυσμός παρά ροή, πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχει πάντα ένα δίκτυο σωματιδίων και ότι η κίνηση είναι βασισμένη στις επόμενες τοπικές αναδιοργανώσεις της δομής.

Επίσης πρέπει να αναφερθεί η πρωτοποριακή δουλειά του Rehbinder και των συναδέλφων του σε αυτόν τον τομέα (Fedotova et Al, 1967). Αυτοί οι ερευνητές μέτρησαν τις συστηματικές μειώσεις της ελαστικότητας και του ιξώδους στις κρίσιμες καταστάσεις της τάσης ή της πίεσης. Ήταν οι πρώτοι που μέτρησαν δραματικές πτώσεις στο ιξώδες. Μια αξιοπρόσεκτη της τάξης του

10⁹ μείωση για λιγότερο από 10 τοις εκατό αλλαγή στην διατμητική πίεση παρουσιάζεται στο σχήμα της 5.6.3.



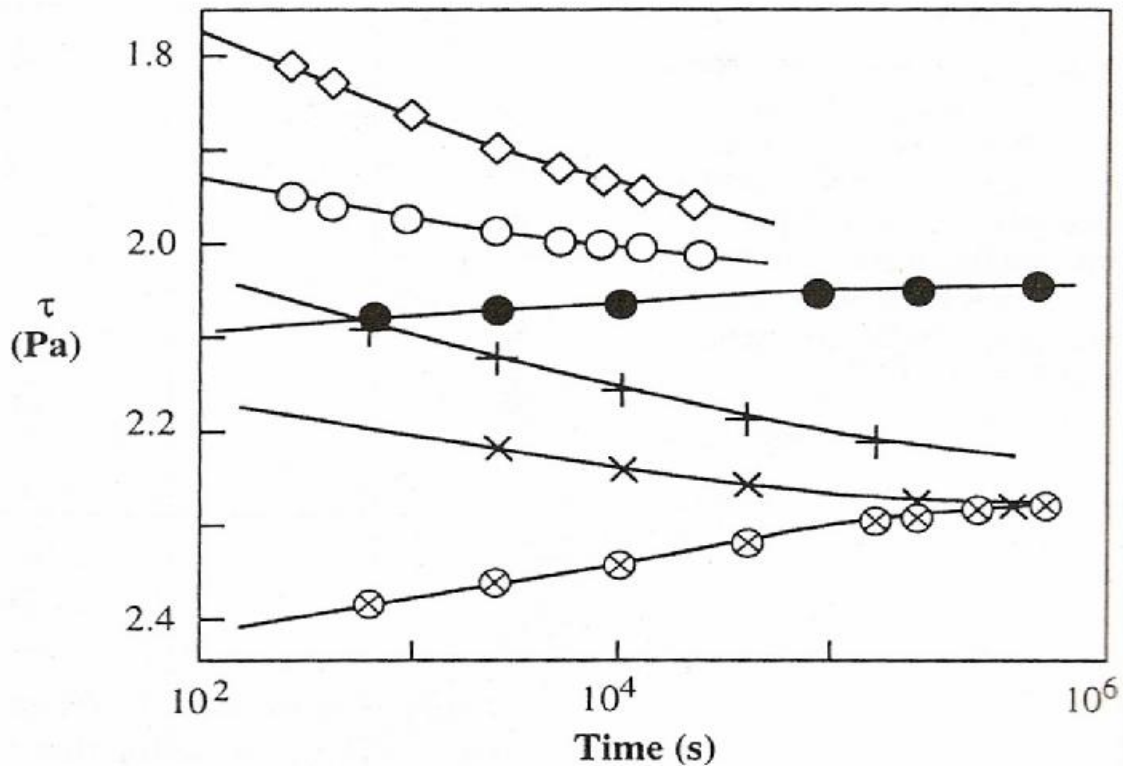
Σχήμα 5.6.3

Ιξώδες συναρτήσει διατμητικής τάσης για 2.5% κροκιδωμένα σωματίδια σε silica methyl laurate: Άσπρα τετράγωνα: κώνος και πιάτο ελεγχόμενης τάσης, άλλα σύμβολα ελεγχόμενη διατμητική τάση.

Στα υψηλότερα ποσοστά διάτμησης, μια νευτώνεια περιοχή επανακτάται όταν τα flocs δεν μπορούν να διασπαστούν περαιτέρω. Πρόσφατα έχει γίνει κάποια πρόοδος στο συσχετισμό των δυνάμεων αλληλεπίδρασης με την καμπύλη του ιξώδους. Ειδικά για τις σχετικά αδύνατες αλληλεπιδράσεις μια καλή τετραγωνική προσέγγιση για το δυναμικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να

συσχετίζει τα διάφορα στοιχεία. (Woutersen και de Kruijff, 1991). Μια κάπως διαφορετική προσέγγιση ακολουθήθηκε από τους Buscall et al, (1990).

Μια αντιστρέψιμη αλλαγή στη δομή ενός floc απαιτεί ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, με συνέπεια τα χρονικά εξαρτημένα ιξώδη. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται Θιξοτροπία (Mewis, 1979). Το σχήμα (5.6.4) καταδεικνύει την ανταπόκριση ενός θιξοτροπικού συστήματος στις σταδιακές αλλαγές της τιμής της διάτμησης. Κάτω από μια ξαφνική αύξηση στη τιμή της διάτμησης, το ιξώδες μειώνεται βαθμιαία ενώ η δομή διασπάται σε μικρότερα flocs. Εάν εφαρμοστεί μια ξαφνική μείωση, οι αρχικές δομικές μονάδες είναι κάτω από ένα νέο μέγεθος ισορροπίας και επομένως αυξάνονται βαθμιαία, προκαλώντας μια βαθμιαία αύξηση στο ιξώδες. Ποιοτικά αυτή η συμπεριφορά μπορεί να περιγραφεί από τα δομικά πρότυπα, συμπεριλαμβανομένης μιας κινητικής εξίσωσης που αφορά αλλαγές στη δομή. Εντούτοις, κανένα επαρκές ποσοτικό πρότυπο δεν είναι γενικά έγκυρο. Η Νοοτροπία μπορεί να γίνει κατανοητή στη βάση της ελλοχεύουσας δομής. Η διάτμηση μειώνει αρχικά το δίκτυο σε ιδιαίτερα flocs, τα οποία έπειτα μειώνονται βαθμιαία σε μέγεθος. Η ροή γύρω και μέσα ενός συνόλου έχει συζητηθεί από τον Adler (1978), ο οποίος προσπάθησε επίσης να υπολογίσει την προκύπτουσα ρεολογία για συνενωμένα μόρια. Η βαθμιαία διάβρωση φαίνεται να είναι η επικρατούσα (dominating) δομική αλλαγή. Εάν η ροή σταματήσει, τα σύνολα θα αυξηθούν πάλι, αλλά με το να κολλήσουν μαζί παρά με μια



Σχήμα 5.6.4 Βηματική αλλαγή της διατμητικής τάσης για σηπίολιθο
 $\diamond, 0,4 \rightarrow 20, 0,4 \rightarrow 20, \bullet, 40 \rightarrow 20 + 1 \rightarrow 10, \times, 4 \rightarrow 10, \otimes, 40 \rightarrow 10,$

αντίστροφη διαδικασία διάβρωσης. Ως εκ τούτου η διακοπή και η αποκατάσταση της δομής δεν προχωρούν μέσω των ίδιων ενδιάμεσων σταδίων, που προκαλούν μια σύνθετη εξάρτηση της δομής από την ιστορία της διάτμησης. Αυτή η πολυπλοκότητα μπορεί να ανιχνευθεί από διάφορες τεχνικές, συμπεριλαμβανομένου ρεολογικών (Mewis et Al, 1975) και διηλεκτρικών τεχνικών. (Mewis et Al, 1987).

Τα ασθενή συστήματα που σχηματίζονται από κροκιδώματα είναι τα πιο κοινά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και, όπως έχουμε δει, τα πιο σύνθετα ρεολογικά λόγω του εξαρτωμένου από τη ροή μεγέθους του floc και των μακροχρόνιων χρονικών σταθερών. Τέτοια συστήματα συνεχίζουν να είναι ένας ενεργός τομέας της έρευνας

5.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Τα διαλύματα, και ειδικά τα κολλοειδή διαλύματα, μπορούν να επιδείξουν όλα τα γνωστά ρεολογικά φαινόμενα από την διάτμηση που λεπταίνει ή που πυκνώνει στις χρονικά εξαρτημένες κανονικές πιέσεις και τις ισχυρές επιδράσεις. Η μορφή των μορίων, οι διαμοριακές δυνάμεις, και η προκύπτουσα μικροδομή είναι αρμόδιες για αυτήν την συμπεριφορά. Για τα αραιά διαλύματα η θεωρητική κατανόησή είναι πολύ καλή. Θεωρίες προκύπτουν και για τη δομή και για τη ρεολογία των κολλοειδών σταθερών, των συγκεντρωμένων διαλυμάτων. Επιπλέον, οι αρχές κλιμάκωσης (scaling), που μπορούν να μειώσουν και να ερμηνεύσουν πολλά από τα στοιχεία είναι διαθέσιμες. Αυτή η πρόοδος έχει επιβεβαιωθεί με συστηματικές μετρήσεις σε καλά-χαρακτηρισμένα πρότυπα συστήματα. Μετρώντας τα προβλήματα που προκύπτουν με τα πολύ συγκεντρωμένα συστήματα και με τα μεγάλα μόρια (μετανάστευση(migration), επιδράσεις τοιχωμάτων(wall effects), μη γραμμικότητες(nonlinearities).

Για τα σχηματισμένα από κροκιδώματα συστήματα η κατάσταση προόδου είναι λιγότερο ικανοποιητική. Ο ρόλος των δυνάμεων αλληλεπίδρασης γίνεται κατανοητός ποιοτικά, αλλά τα ποσοτικά πρότυπα είναι ακόμα στα αρχικά στάδια ανάπτυξής τους. Επίσης, τα πειραματικά σχηματισμένα από κροκιδώματα συστήματα είναι δυσκολότερο να χειριστούν. Μπορούν να προκαλέσουν ανομοιογένειες και αστάθειες λόγω της ακραίας shear thinning. Η σύνθετη επίδραση της ιστορίας της διάτμησης και το χαμηλό ποσοστό στο οποίο επιτυγχάνεται ισορροπία συχνά κάνει τα χαμηλά διατμητικά στοιχεία δύσκολο να αναπαραχθούν. Είναι επίσης δυσκολότερο να εξεταστούν οι θεωρίες λόγω της δυσκολίας στην παραγωγή των πρότυπων συστημάτων οι ιδιότητες των οποίων όπως η δομή τους χαρακτηρίζονται καλά. Η εμφάνιση κλασματικών και θεωριών διεϊσδυσης παρείχαν νέες ευκαιρίες που ακόμα

εξερευνώνται. Η ελαστικότητα έχει συνδεθεί στενά με διημένες δομές. Οι προσπάθειες έχουν γίνει στο ιξώδες συνδέσεων με κλασματικές τις δομές. Κατάλληλες προσεγγίσεις που θα χειριστούν τις σύνθετες ρεολογικές ιδιότητες, όπως είναι η πίεση παραγωγής και η θιξοτροπία, είναι ουσιαστικά ακόμα ελλιπής. Ακόμη και να μετρήσεις αυτές τις ιδιότητες, η διαδικασία δεν είναι συνολικά σαφής.

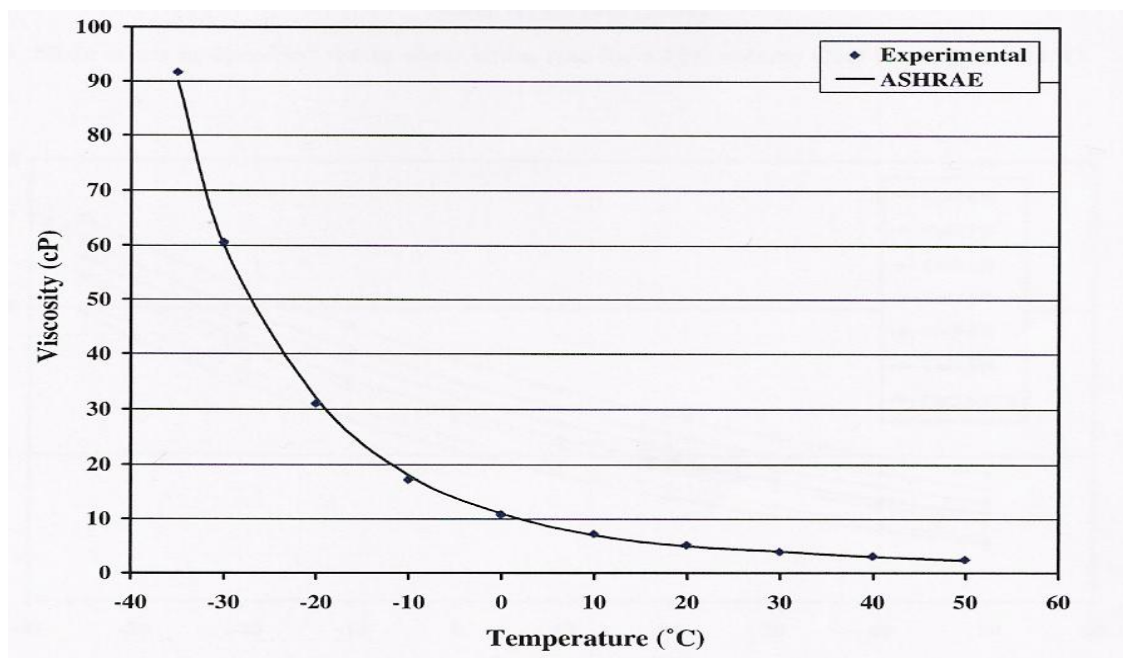
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

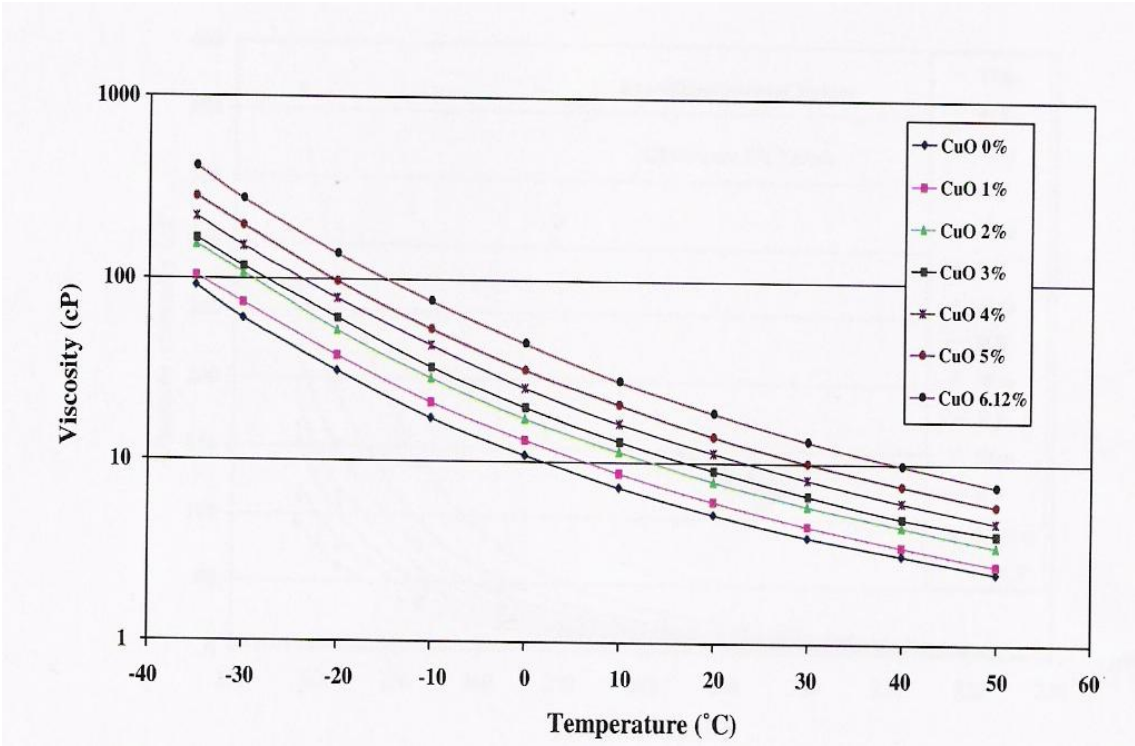
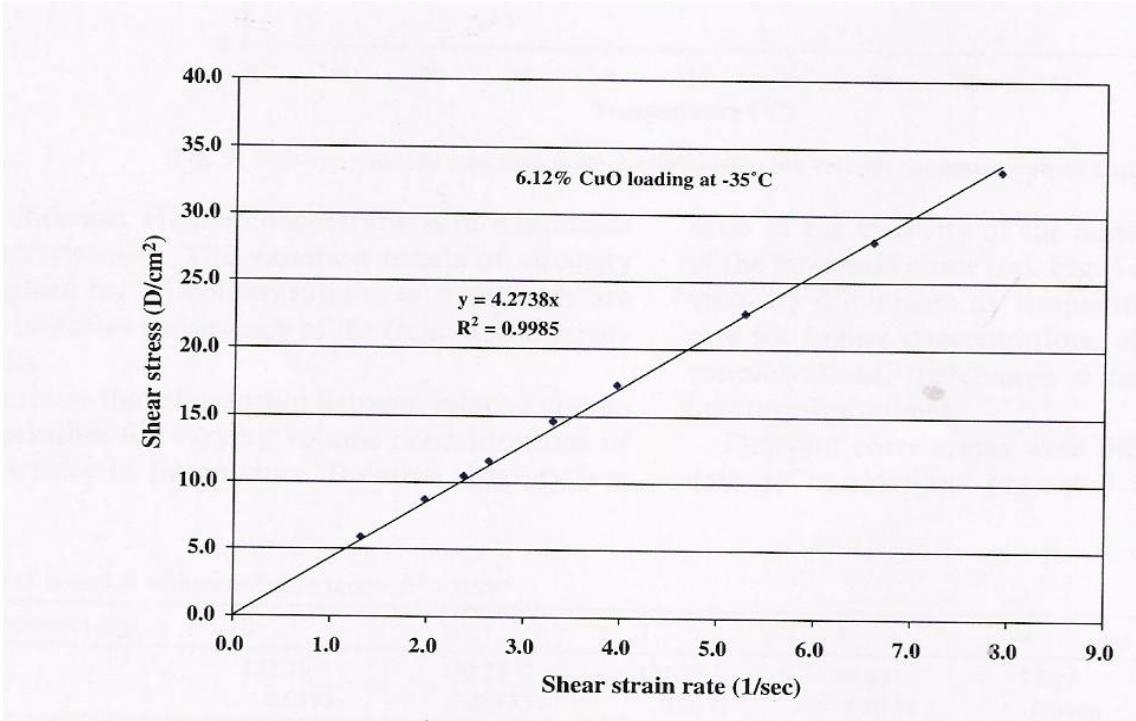
6.1 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ

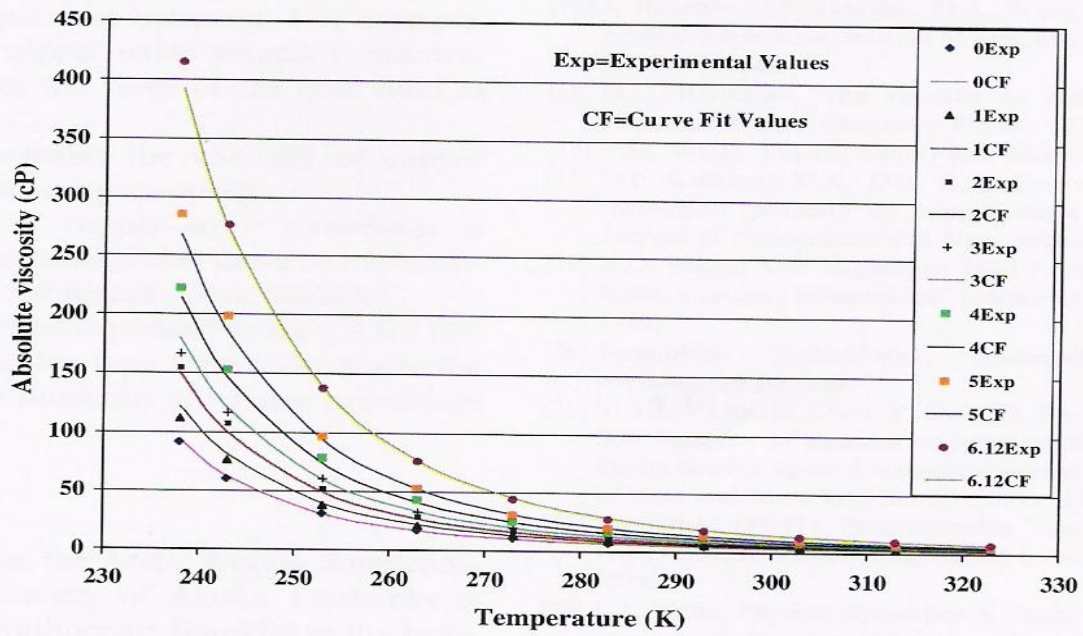
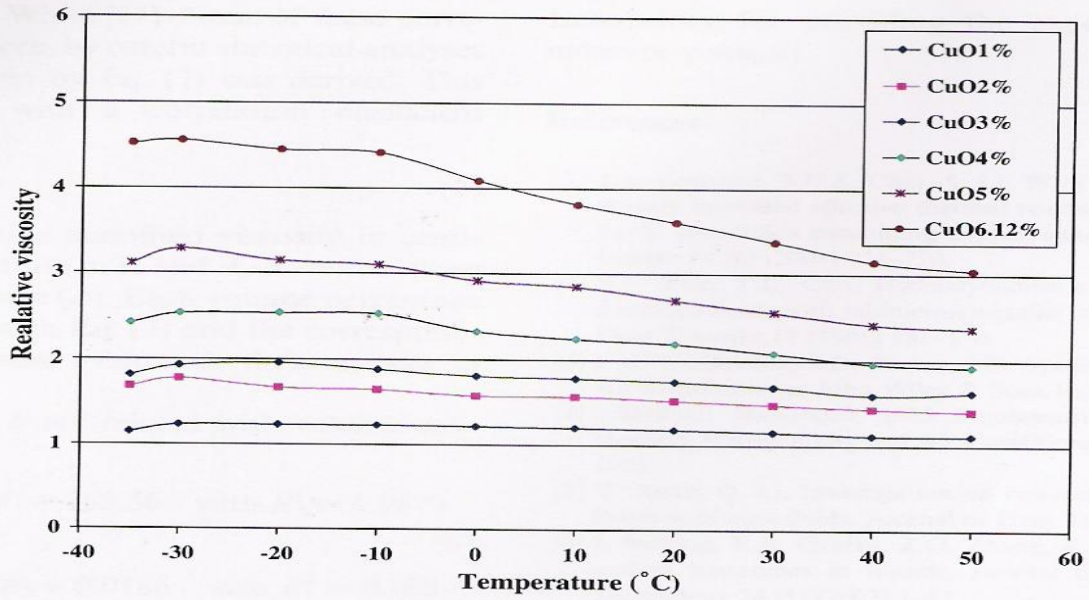
Η θεολογική έρευνα όσον αφορά τα νανορευστά τώρα ξεκινάει, αφού λίγες είναι οι έρευνες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα και τα σχήματα της έρευνας που υπάρχει στη βιβλιογραφία, για νανοσωματίδια CuO διαμέτρου 29nm . Νανορευστά με διαφορετικές συγκεντρώσεις όγκου (1%,2%,3%,4%,5%,6.12%)

Τοποθετήθηκαν σε μίγμα αιθυλνογλυκόλης και νερού με αναλογία 60:40 κ.ο.

Οι μετρήσεις πάρθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες για να ελεγχθεί η συμπεριφορά του ιξώδους σε σχέση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.







ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ackerson, B.J., *J. Rheol.* 1990, 34, 553.
2. Ackerson, B.J., Hayter, J.B., Cotter, L., *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 2344.
3. Acrivos, A., Lo, T.S., *J. Fluid Mech.* 1978, 86, 641.
4. Adler, P.M., *Rheol. Acta* 1978, 17, 288.
5. Anczurowski, E., Mason, S.G., *J. Colloid Interface Sci.* 1967, 23, 522.
6. Barnes, H., *J. Rheol.* 1989, 33, 329.
7. Barnes, H., Walters, K., *Rheol. Acta* 1985, 24, 323.
8. Barnes, H. A., Edward, M.F., Woodcock, L.V., *Chem. Eng. Sci.* 1987, 42, 591.
9. Bartok, W., Mason, S.G., *J. Colloid Sci.* 1958, 13, 293.
10. Batchelor, G.K., *J. Fluid Mech.* 1970, 41, 545.
11. Batchelor, G.K., *J. Fluid Mech.* 1971, 46, 813.
12. Batchelor, G.K., *J. Fluid Mech.* 1977, 83, 97.
13. Bird, R.B., Curties, C.F., Armstrong, R., Hassager, O., *Macromolecular Hydrodynamics, Vol. 2: Kinetic Theory*, 2nd ed., Wiley: New York, 1987.
14. Block, H., Kelly, J.P., *J. Phys. D.* 1988, 21, 1661.
15. Brady, J. F., Bossis, J., *Annu. Rev. Fluid Mech.* 1988, 20, 111.
16. Brenner, H., in *Progress in Heat and Mass Transfer, Vol. 5*, Schowalter, W.R., et al. Eds., Pergamon: Oxford, 1972, p. 89
17. Cerf, R., *J. Chim. Phys.* 1951, 48, 59.
18. Chan, Y., White, J. L., Oyanagi, Y., *J. Rheol.* 1978, 22, 507.
19. Cheng, D.C.-H., *Powder Technol.* 1984, 37, 255
20. Einstein, A. *Ann. Phy.* 1906, 19, 289; 1911, 34, 591

21. International Journal of Thermal Sciences 46 (2007) 1-19. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. Xiang-Qi Wang, Arun S. Mujumdar.
22. International Journal of Thermal Sciences 311 (2007) 17-21. Sterically Stabilized Water based magnetic fluids: Synthesis, structure and properties. Doina Bica et al.
23. International Journal of Thermal Sciences 32 (2007) 397-402. Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture. Praveen K. Namburu et al.
24. <http://www.hy2.gr/reference.php?item=19>
25. <http://en.wikipedia.org/wiki/>
26. http://smarteconomy.typepad.com/smart_economy/2006/04/nanofuids_op_en_.html.
27. <http://web.mit.edu/nse/nanofluids/>
28. <http://rrc.engr.wisc.edu/>