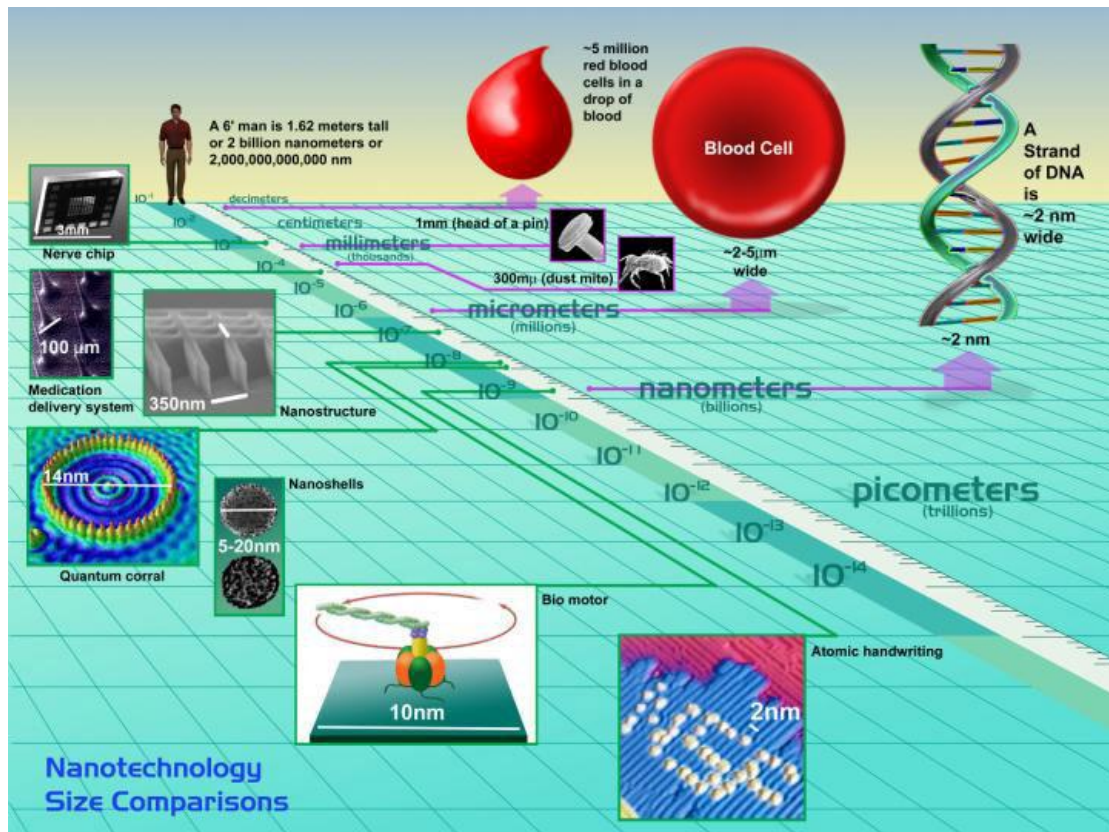


ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΩΝ ΜΕ  
 $\text{TiO}_2$



ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΑΝΤΩΝΕΛΛΟΣ ΛΑΜΠΡΟΣ  
ΙΩΑΝΝΟΥ ΣΤΑΥΡΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ : Δρ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ Π. ΜΑΡΙΑ

ΠΑΤΡΑ 2009

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Στο σημείο αυτό θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά και να εκφράσουμε την ειλικρινή μας ευγνωμοσύνη, σε όσους στάθηκαν δίπλα μας με κάθε τρόπο και μας βοήθησαν στην ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Ξεκινώντας θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε ιδιαίτερος την καθηγήτρια **Δρ. Θεοδωροπούλου Π. Μαρία** επειδή μας ανέθεσε αυτήν τη πτυχιακή εργασία, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση της κατά την διάρκεια εκπόνησης αυτής.

Επίσης θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε πολύ την **Δρ. Συγγούνη Βαρβάρα** για τον χρόνο που μας αφιέρωσε για την διεξαγωγή των πειραμάτων, τις πολύτιμες συμβουλές της σε όλα τα θέματα που προέκυψαν, καθώς και για την ηθική της συμπαράσταση.

Τέλος, ευχαριστούμε θερμά τον **Δρ. Τσακίρογλου Χρήστο** Κύριο Ερευνητή και υπεύθυνο του εργαστηρίου ρευστομηχανικής και πορώδων υλικών του Ε.Ι.ΧΗ.Μ.Υ.Θ. ΙΤΕ και επιστημονικό συνεργάτη Α.Τ.Ε.Ι. για την παραχώρηση του εργαστηρίου για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....</b>	<b>2</b>
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 .....</b>	<b>7</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....</b>	<b>7</b>
1.1 ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....	7
1.2 ΝΑΝΟΡΕΥΣΤΑ .....	8
1.3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	9
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 .....</b>	<b>11</b>
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>11</b>
2.1 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΝΑΝΟΜΟΡΙΟ.....	11
2.1.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΜΟΡΙΩΝ .....	11
2.1.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ .....	12
2.1.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΜΟΡΙΩΝ.....	13
2.1.4 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ .....	14
2.1.5 ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΜΟΡΙΩΝ.....	14
2.2 ΡΕΟΛΟΓΙΑ .....	21
2.2.1 ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ Η ΙΞΩΔΕΣ.....	23
2.3 ΔΙΑΣΠΟΡΑ.....	27
2.4 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΔΙΑΣΠΟΡΕΣ.....	31
2.5 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ .....	37
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 .....</b>	<b>46</b>

<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>46</b>
3.1 ΟΡΓΑΝΑ- ΣΥΣΚΕΥΕΣ .....	46
3.1.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΡΕΟΜΕΤΡΟΥ .....	46
3.2 ΥΛΙΚΑ .....	49
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	49
3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	50
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 .....</b>	<b>67</b>
4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	67

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με τον όρο νανοτεχνολογία εννοούμε τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεταξύ 1 και 100 nm. Ο όρος νανοτεχνολογία είναι πολύ γενικός και περιγράφει ότι συμβαίνει στις διαστάσεις του nm. Θα μπορούσε να πει κανείς ότι όλες οι επιστήμες άπτονται της νανοτεχνολογίας και των εφαρμογών της από την ιατρική έως την πληροφορική.

Στο κεφάλαιο 2 γίνεται μια εισαγωγή στα νανορευστά. Η νανοτεχνολογία και ιδιαίτερα τα νανορευστά αποτελούν σύγχρονη τεχνολογία αιχμής με πάρα πολλές εφαρμογές για τη επιστήμη της μηχανολογίας. Πάρα πολλά ερευνητικά εργαστήρια σε όλο τον κόσμο ασχολούνται με την σύνθεση νανομορίων και τη δημιουργία νανορευστών ειδικών προδιαγραφών και σε πειραματικό και σε θεωρητικό επίπεδο (σχεδίαση συστημάτων και πρόβλεψη ιδιοτήτων στον υπολογιστή).

Τα νανορευστά χαρακτηρίζονται φυσικοχημικά σαν διασπορές, μια διασπορά αποτελείται από σωματίδια που διανέμονται τυχαία σε ένα ρευστό συνεχές μέσο.

Τη βάση των νανορευστών αποτελούν τα νανομόρια οι μικρές διαστάσεις των οποίων τους προσδίδουν απροσδόκητες ιδιότητες.

Οι σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές βοηθούν στο χαρακτηρισμό τους ενώ για την παρασκευή τους υπάρχουν διάφορες μέθοδοι.

Για την μελέτη της συμπεριφοράς των νανορευστών στη ροή είναι απαραίτητη η ρεολογία η επιστήμη της ροής και παραμόρφωσης σε συνθήκες της ύλης. Το ιξώδες (συντελεστής ελαστικότητας) είναι ιδιότητα του υλικού που εξαρτάται από την μικροδομή.

Επίσης στο κεφάλαιο 2 εξετάζεται η ρεολογία σταθερών κολλοειδών διασπορών για διάφορες περιπτώσεις σταθεροποίησης καθώς και η ρεολογία συσσωματωμένων συστημάτων.

Στο κεφάλαιο 3 περιγράφεται η πειραματική διαδικασία. Παρασκευάστηκαν διαλύματα  $TiO_2$  σε αιθυλενογλυκόλη και μετρήθηκε πειραματικά το ιξώδες για

χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των δύο μηνών. Παρουσιάζονται επίσης και τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών.

Τέλος στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα συμπεράσματα και οι προτάσεις για μελλοντική εργασία.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

### 1.1 ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Ο όρος **Νανοτεχνολογία** χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων, 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 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 καθώς και σε μορφή σωλήνα γνωστές ως νανοσωλήνες άνθρακα 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.

Επί του παρόντος βρίσκεται σε αρχικό στάδιο. 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 ανάπτυξή 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.

## 1.2 NANOPEYCYTA

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



Δημιουργούνται με προσθήκη σφαιρικών μικροσκοπικών σωματιδίων σε συμβατικό υγρό.

Ποιο γνωστές εφαρμογές των νανορευστών είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας χαμηλού κόστους, της ασφαλέστερης χειρουργικής επέμβασης και της επόμενης γενεάς των μικρογραφημένων υπολογιστών .

Με την τοποθέτηση νανομορίων από χρυσό ή άλλα υλικά όπως ο άνθρακας, ο χαλκός ή το οξείδιο χαλκού, στο νερό ή άλλα υγρά, οι μηχανικοί έχουν δημιουργήσει νανορευστά " nanofluids " που μπορούν να μεταφέρουν τη θερμότητα μέχρι 400% γρηγορότερα από άλλα υγρά.

Στην κεντρική θέρμανση ένα σύστημα νανορευστού θα μπορούσε να αυξήσει την αποδοτικότητα χωρίς την ανάγκη να χρησιμοποιηθεί μια ισχυρότερη αντλία, εξοικονομώντας ενέργεια και παρέχοντας σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη, όπως τη μείωση παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) που έχει ως αποτέλεσμα το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Σημαντικές επιδράσεις θα φανούν πιθανώς σε άλλες εφαρμογές. Εκτός από την παραγωγή ενέργειας χαμηλού κόστους, μπορούμε μελλοντικά να ελπίζουμε σε ασφαλέστερες χειρουργικές επεμβάσεις, βελτιστοποιημένα πετρέλαια και λιπαντικά και την επόμενη γενεά των μικρογραφημένων υπολογιστών.

Τα ρευστά θα μπορούσαν να ανοίξουν την πόρτα στην επόμενη γενεά των υπολογιστών, με την υπερνίκηση ενός από τους κύριους περιορισμούς στην ανάπτυξη των μικρότερων μικροτσιπ, δηλαδή γρηγορότερη μεταφορά θερμότητας.

Κατά τη διάρκεια της κρίσιμης χειρουργικής επέμβασης, νανορευστά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να δροσίσουν τον εγκέφαλο. Έτσι απαιτείται λιγότερο οξυγόνο και με αυτόν τον τρόπο ενισχύεται η πιθανότητα επιβίωσης του ασθενή και μειώνεται ο κίνδυνος ζημίας του εγκεφάλου. Θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να παράγουν μια υψηλότερη θερμοκρασία γύρω από τους όγκους σκοτώνοντας έτσι τα καρκινώδη κύτταρα χωρίς επιρροή των γειτονικών υγείων κυττάρων.

### 1.3 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της πτυχιακής εργασίας είναι η μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς νανορευστών  $TiO_2$  σε αιθυλενογλυκόλη. Στόχος μας είναι να παρασκευάσουμε νανορευστά όσο το δυνατόν πιο σταθερά. Για να είναι σταθερό ένα διάλυμα θα πρέπει η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων που περιέχει να μην μεταβάλλεται με το χρόνο. Το ιξώδες είναι μία μακροσκοπική παράμετρος η τιμή της οποίας μας επιτρέπει να εξάγουμε συμπεράσματα για τη μικροσκοπική δομή ενός ρευστού. Στην περίπτωση που η μικροσκοπική δομή του ρευστού μεταβάλλεται τότε αλλάζει το ιξώδες. Στην βιβλιογραφία ( Haisheng et all, 2007) έχουν παρασκευαστεί νανορευστά ( $TiO_2$ ) τα οποία παρέμειναν σταθερά περίπου δύο μήνες, χρόνος ο οποίος καθιστά απαγορευτική τη χρήση τους στις περισσότερες εφαρμογές. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιώντας τροποποιητή ιξώδους παρασκευάσαμε διαλύματα αιθυλενογλυκόλης με τιτανία 4% & 8% κ.β. και λαμβάναμε ρεολογικές μετρήσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα με σκοπό να παρατηρήσουμε τη σταθερότητά τους.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΝΑΝΟΜΟΡΙΟ

Τα νανομόρια είναι σωματίδια διαμέτρου μερικών νανομέτρων . Οι διαστάσεις τους κυμαίνονται μεταξύ ενός και εκατό νανομέτρων (1-100 nm). Το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι της τάξεως των  $10^{-9}$  μέτρων. Ένα νανόμετρο ισούται περίπου με ένα προς ογδόντα χιλιάδες (1/80000), μίας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος δέκα ατόμων υδρογόνου σε σειρά.

#### 2.1.1 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΜΟΡΙΩΝ

Τα νανομόρια σε γενικές γραμμές χαρακτηρίζονται από φυσικές και χημικές βιολογικές ιδιότητες πολύ διαφορετικές από εκείνες των χημικών ουσιών που τα συνθέτουν, δεδομένου ότι η σχέση επιφάνειας-μάζας κάθε σωματιδίου είναι τόσο μεγάλη που τους χαρίζει μεγάλη δραστικότητα από χημική άποψη διαφορετική από αυτές των χημικών ουσιών που τις αποτελούν, καθώς και ιδιαίζουσες ηλεκτρικές, μαγνητικές και θερμικές ιδιότητες. Επιπλέον τα νανομόρια όταν βρίσκονται διασπαρμένα σε ένα οποιοδήποτε μέσο διασποράς έχουν τη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν με τα μόρια του συγκεκριμένου μέσου διασποράς διαφοροποιώντας την κατανομή των μορίων του μέσου διασποράς με μετατόπιση, προσρόφηση και άλλες διεργασίες. Οι ιδιότητες αυτές των νανομορίων εξαρτώνται από τη μορφή τους, το μέγεθος και τη μορφολογική υποδομή, δηλαδή τη χημική σύσταση της ουσίας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά των νανομορίων όταν βρίσκονται σε

μέσα διασποράς. Τα νανομόρια σε διασπορά παρουσιάζονται ως αερόλυμα (συνήθως στερεά ή υγρή φάση στον αέρα), διασπορά (στερεού σε υγρό) ή γαλάκτωμα (δύο υγρές φάσεις). Με την παρουσία ορισμένων χημικών παραγόντων η επιφάνεια και οι ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν.

Συχνά παρουσιάζουν εκπληκτικά απροσδόκητες οπτικές ιδιότητες επειδή είναι αρκετά μικρά ούτως ώστε να μπορούν να συγκρατούν τα ηλεκτρόνιά τους και να παράγουν κβαντικά φαινόμενα. Για παράδειγμα τα νανομόρια του χρυσού μέσα σε ένα διάλυμα εμφανίζονται μαύρα αντί βαθύ κόκκινου χρώματος όπως είναι πραγματικά. Επίσης 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 δυσκολεύουν τα πράγματα.

Οι ξεχωριστές ιδιότητες των νανομορίων έχουν ως αποτέλεσμα να αποκτούν μεγάλο ενδιαφέρον πολλές εφαρμογές στην ιατρική, τη διατροφή, την κοσμετολογία και άλλους τομείς.

## 2.1.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Ο χαρακτηρισμός των νανομορίων είναι απαραίτητος για την κατανόηση και τον έλεγχο της σύνθεσης και των εφαρμογών τους. Ο χαρακτηρισμός γίνεται με τη χρησιμοποίηση ποικίλων διαφορετικών τεχνικών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι:

- Ηλεκτρονική Μικροσκοπία  
ELECTRON MICROSCOPY [TEM, SEM]
- Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων

## ATOMIC FORCE MICROSCOPY [AFM]

- Δυναμική Διάθλαση Δέσμης Φωτός

## DYNAMIC LIGHT SCATTERING [DLS]

- Φασματοσκοπία Ακτινών Χ Πρωτονιόμενης Δέσμης

## X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY [XPS]

- Φασματοσκοπία Κώνεως Ακτινών Χ

## POWDER X-RAY DIFFRACTOMETRY [XRD]

- Φασματοσκοπία Υπερύθρων Μετασχηματισμών Fourier

## FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY [FTIS]

Επίσης χρησιμοποιείται η μέθοδος NANOPARTICLE TRACKING ANALYSIS [NTA] που επιτρέπει την ανάλυση και τη μελέτη της τροχιάς της κίνησης που μας βοηθά στην ταξινόμηση μεμονωμένων νανομορίων στο διάλυμα.

### 2.1.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΜΟΡΙΩΝ

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

#### I. ΤΡΙΒΗ

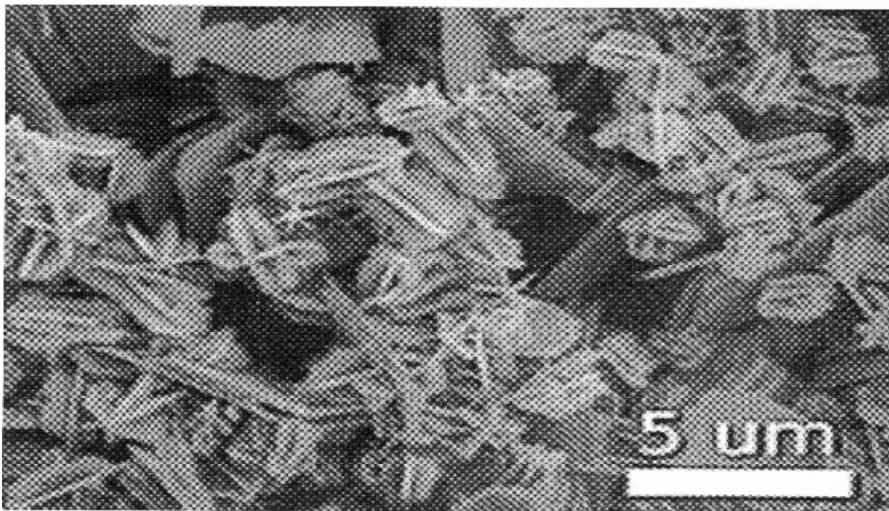
Μακροσκελή και μικροσκελή σωματίδια αλέθονται σε ένα μύλο σφαιρών (ball mill), σε πλανητικό μύλο σφαιρών (planetary ball milling), ή άλλους μηχανισμούς μείωσης του μεγέθους των νανομορίων. Έτσι προκύπτουν νανομόρια με μικρή διασπορά ως προς την κατανομή μεγέθους.

#### II. ΠΥΡΟΛΥΣΗ

Ένας οργανικός φορέας (υγρό ή αέριο που περιέχει μεγάλα σωματίδια) διοχετεύεται από ένα στόμιο σε υψηλή πίεση και καίγεται. Και έτσι προκύπτουν νανομόρια με μικρή διασπορά ως προς την κατανομή μεγέθους.

## 2.1.4 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ

Οι επιστήμονες έχουν πάρει την ονομασία των μορίων 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 διαφόρων παραγόντων όπως γαλακτώματα σωματιδίων ή ξύσματα αλουμίνας ή από τα αυθόρμητα 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 μεγάλου μήκους 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.



Εικόνα 2.1.4-1

## 2.1.5 ΕΙΔΗ ΝΑΝΟΜΟΡΙΩΝ

Κυρίως στην παραγωγή νανορευστών χρησιμοποιούνται νανομόρια  $Au$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CuO$ ,  $C_u$ ,  $Cu_2O$ ,  $Ag$ ,  $TiNi$  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, τετραγωνικό, πολυγωνικό ή βελονοειδές σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 33 nm.

- **Νανομόρια  $CNF$  (Carbon Nanofibers):**

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

- **Νανομόρια  $C_u$  :**

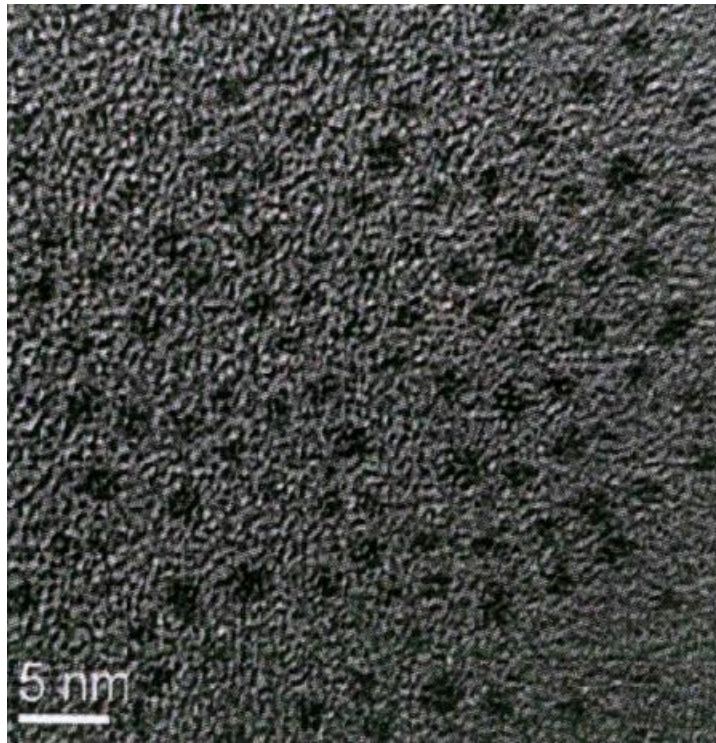
Έχουν σφαιρικό, τετραγωνικό, πολυγωνικό ή βελονοειδές σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 33 nm.

- **Νανομόρια  $Cu_2O$  :**

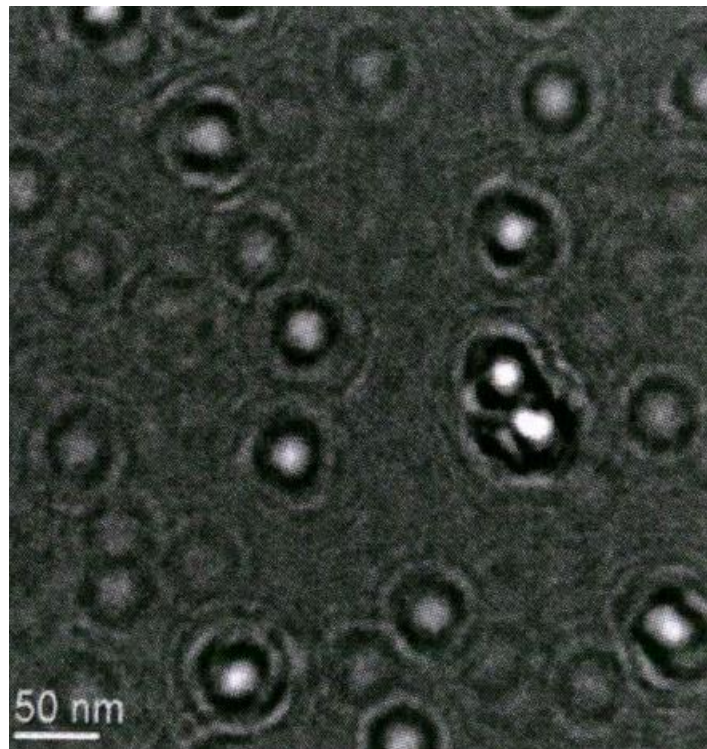
Έχουν σφαιρικό, τετραγωνικό, πολυγωνικό ή βελονοειδές σχήμα και αντίστοιχη μέση διάμετρο 33 nm.

Επίσης χρησιμοποιούνται Νανομόρια:  $Ag$  ,  $TiNi$  .



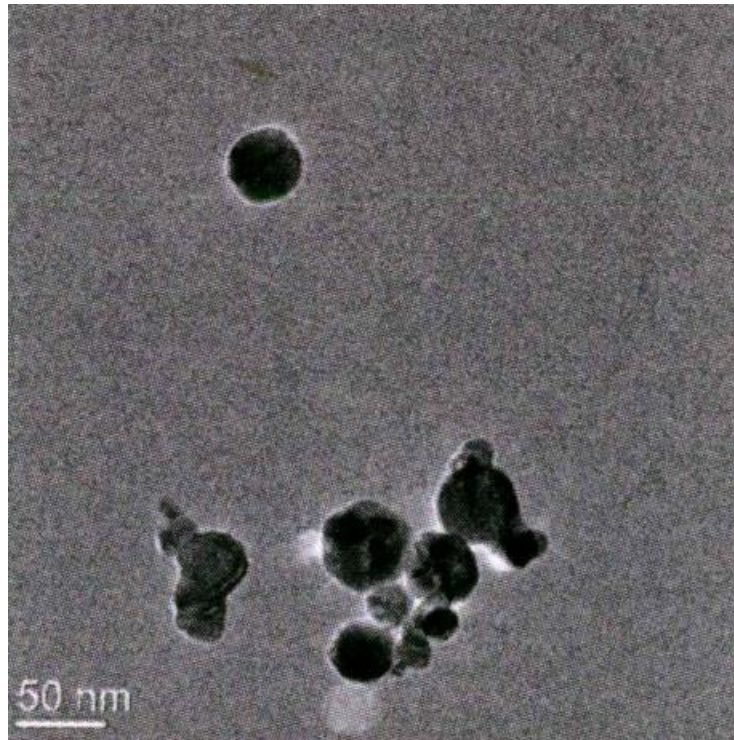


Εικόνα 2.1.5-1 Νανομόρια  $Au$

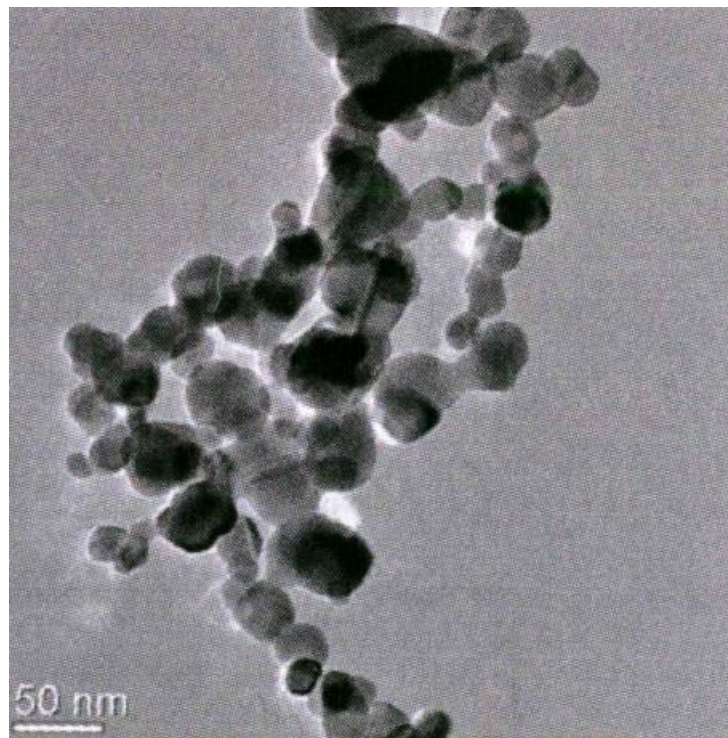


Εικόνα 2.1.5-2 Νανομόρια  $Al_2O_3$

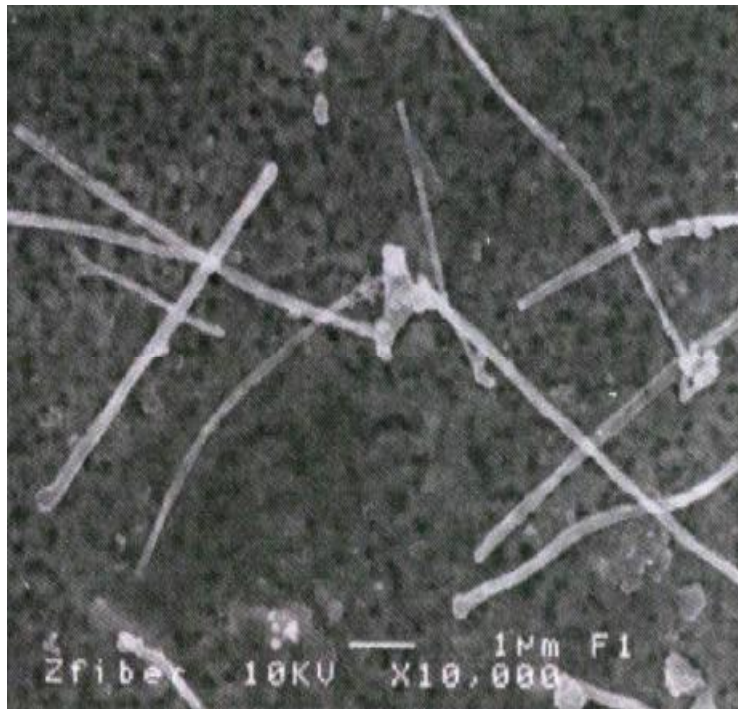




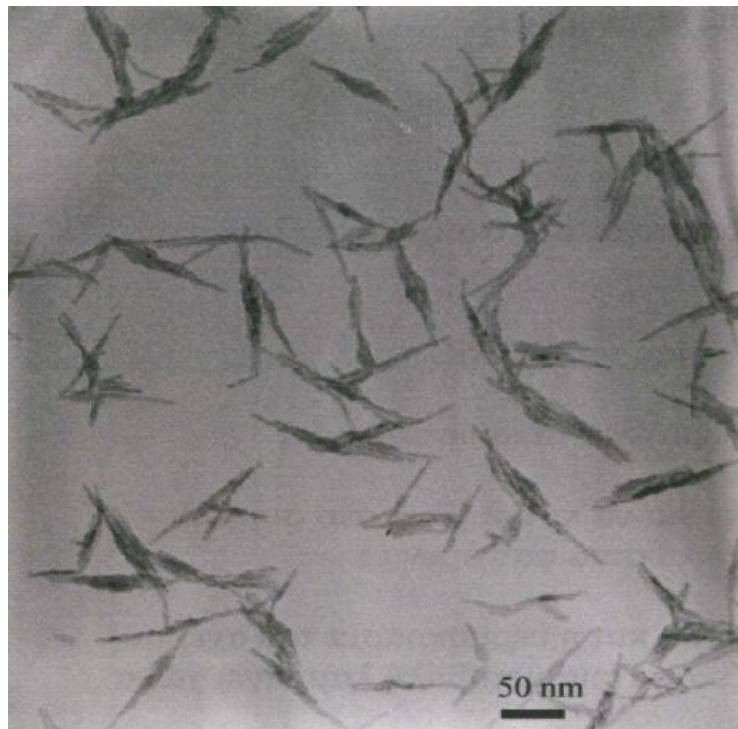
Εικόνα 2.1.5-3 Νανομόρια  $TiO_2$



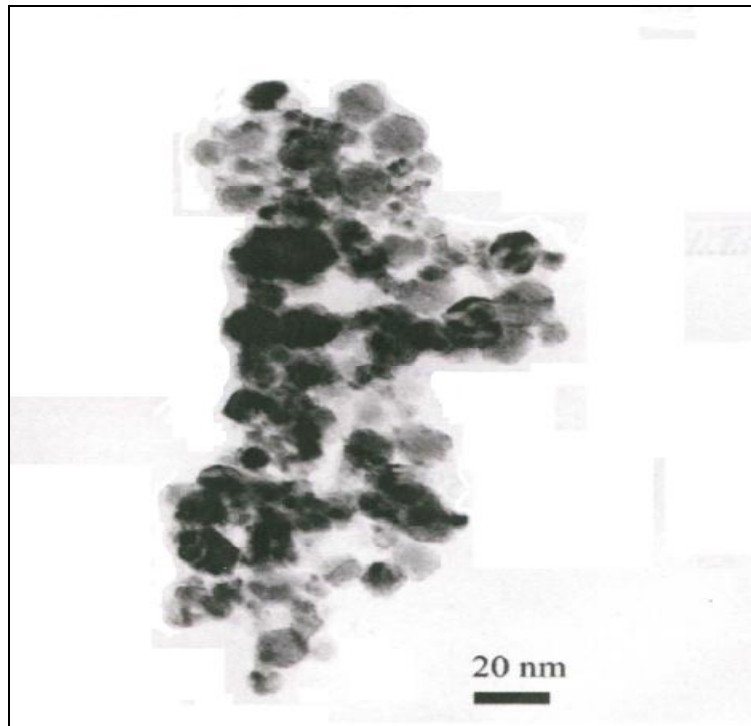
Εικόνα 2.1.5-4 Νανομόρια  $CuO$



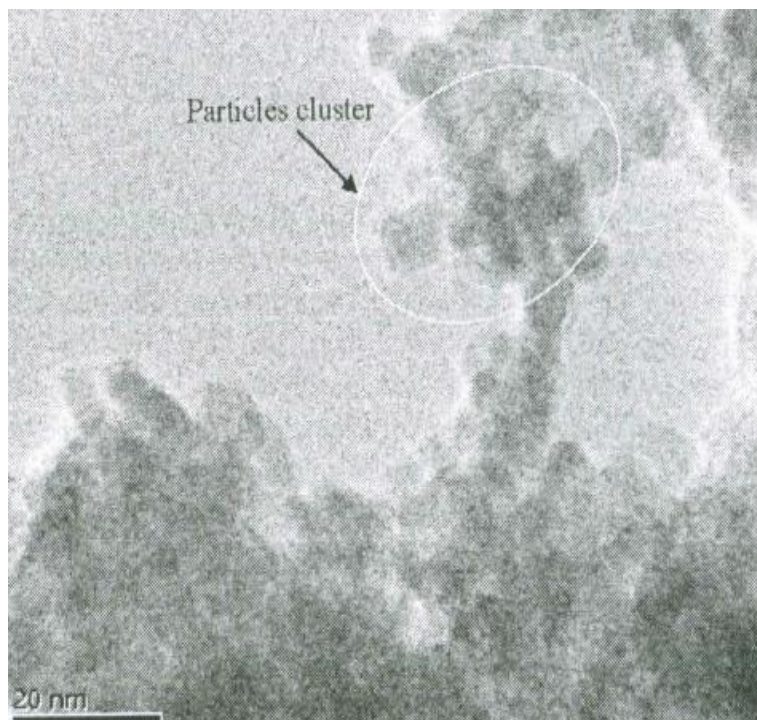
Εικόνα 2.1.5-5 Νανομόρια *CNF*



Εικόνα 2.1.5-6 Νανομόρια *CuO*

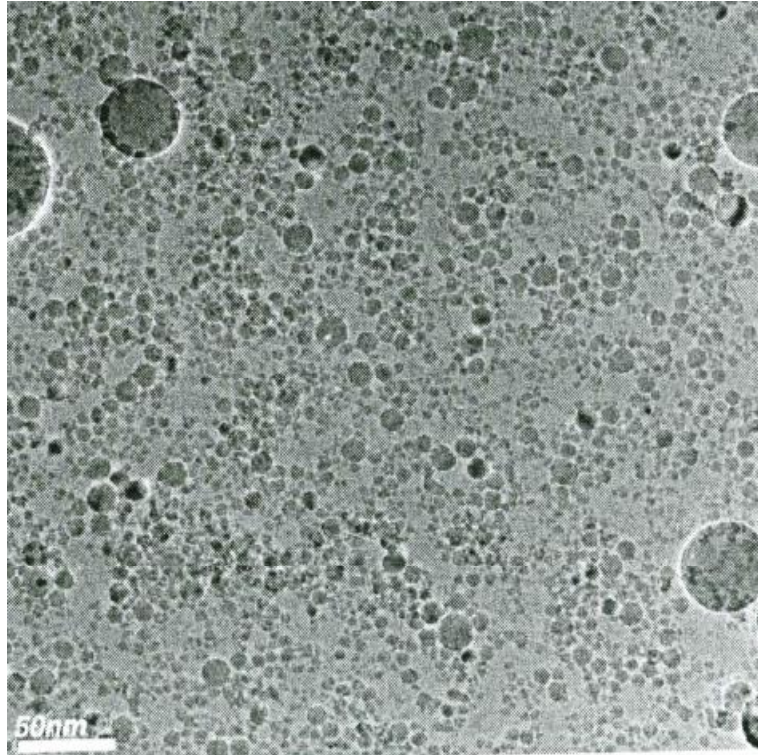


Εικόνα 2.1.5-7 Νανομόρια  $Cu_2O$

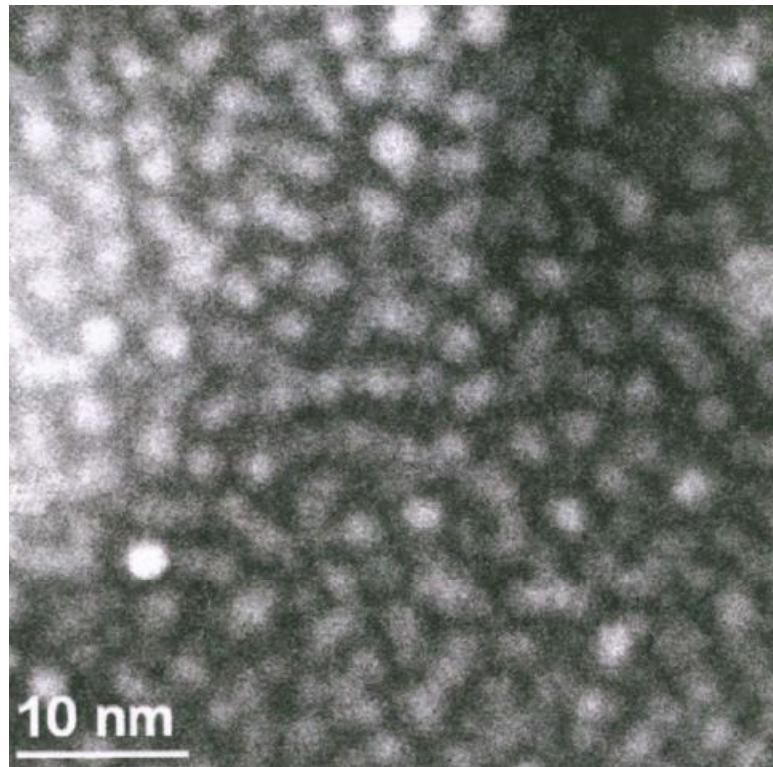


Εικόνα 2.1.5-8 Νανομόρια  $TiO_2$





Εικόνα 2.1.5-9 Νανομόρια  $Al_2O_3$



Εικόνα 2.1.5-10 Νανομόρια  $TiNi$

Δυνητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή νανομορίων οποιαδήποτε μέταλλα ή οξείδια μετάλλων τα οποία μπορούν να γίνουν νανοσωματίδια.

Τα κυριότερα νανομόρια που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογή είναι :

- $Al_2O_3$  : Εύκολο στην παρασκευή ,φθηνό και άφθονο στη φύση.
- $C_u, CuO, Cu_2O$  : Άριστες ηλεκτρικές και θερμικές αγωγιμες ιδιότητες, εύκολη στην παραγωγή και φθηνό κόστος.
- $TiO_2$  : Εύκολη στην παραγωγή και φθηνό κόστος.
- $Ag, Au$  : Άριστες ιδιότητες θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αντίσταση στην οξείδωση.
- $TiNi$  : Εύκολο στην παρασκευή.

## 2.2 ΡΕΟΛΟΓΙΑ

**Ρεολογία** είναι η μελέτη της ροής και της παραμόρφωσης της ύλης. Στην ευρύτερή 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 και μόνο δεν θα μπορούσε να δικαιολογηθεί δεδομένου ότι αυτά έχουν μελετηθεί εκτενώς για περισσότερο από 170 χρόνια και είναι αποδεκτό μέρος του προγράμματος σπουδών στα περισσότερα πανεπιστήμια.

Στην πράξη η λέξη «ρεολογία» συνήθως αναφέρεται στη ροή και την παραμόρφωση «μη κλασικών» υλικών όπως το καουτσούκ, τα τηγμένα πλαστικά, τα διαλύματα πολυμερών, οι πολτοί και οι πάστες, ηλεκτρολογικά υγρά, 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 κλασική 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 και φυσικής. Ο διεπιστημονικός χαρακτήρας της ρεολογίας απορρέει από την ποικιλία των υλικών που διερευνώνται και από πολλά νέα ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν.

Στην κλασική 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 παραμέτρους. Η μορφή των εξισώσεων των ιξωδοελαστικών υλικών είναι τόσο διαφορετική από την κλασική μορφή ώστε κάποιος πρέπει να συνδυάσει μηχανική συνεχούς μέσου με μοριακή θεωρία και να εξετάσει 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 το προσδιορισμό μη γραμμικών ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων, κατανομών της πίεσης, της ελαστικής «υποχώρησης» και της διακλαδισμένης ροής.

Η πρόκληση του συσχετισμού της μοριακής δομής η μορφολογία 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 σύνθετα υλικά. Η αντιμετώπιση της πρόκλησης αυτής κάνει πιο

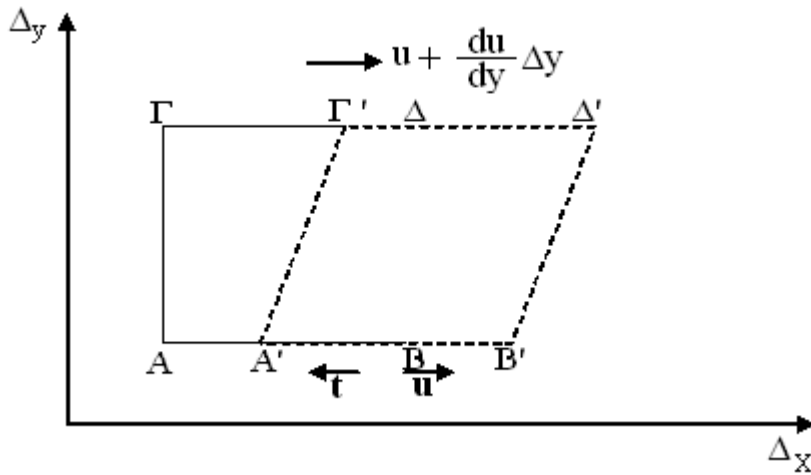
βαθιά την κατανόηση των ρεολογικών ιδιοτήτων, οδηγεί σε βελτιώσεις στην ανάπτυξη της τεχνολογίας και μας βοηθά να παράγουμε νέα υλικά για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Γενικά η πιο επιτυχημένη και μελετημένη εκτενώς ρεολογία στο επίπεδο 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 θεμελιώδεις εξισώσεις με εξισώσεις ροής θερμότητας για την επίλυση περισσότερο πολύπλοκων προβλημάτων ροής που θα οδηγήσει στο σχεδιασμό εξοπλισμού σύνθεσης πολυμερών.

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 κλωστοϋφαντουργίας, του χαρτιού, του πετρελαίου, των χρωμάτων, των τροφίμων, των κολλών και συνθετικών υλικών.

### **2.2.1 ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ Η ΙΕΩΔΕΣ**

Η συνεκτικότητα είναι η χαρακτηριστική ιδιότητα των ρευστών, συνδεδεμένη με τη συνεχή παραμόρφωση τους υπό την επίδραση διατμητικών τάσεων. Όταν υφίσταται σχετική κίνηση μεταξύ γειτονικών στρώσεων ενός ρευστού, τούτο προβάλλει αντίσταση στην παραμόρφωσή του, αντίσταση που οφείλεται στην κινητικότητα των μορίων του και εκδηλώνεται με την εμφάνιση διατμητικών τάσεων. Η αντίσταση αυτή αποδίδεται στην ιδιότητα της συνεκτικότητας.



Σχήμα 2.2-1 Παραμόρφωση στοιχείου

Ας θεωρήσουμε ένα επίπεδο στοιχείο  $AB\Gamma\Delta$  σε μικρές διαστάσεις  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ , ευρισκόμενο σε δισδιάστατο πεδίο ταχυτήτων, όπως στο Σχήμα 2.2-1. Για λόγους απλοποίησης θεωρούμε ότι η ταχύτητα έχει διεύθυνση  $x$  και το μέτρο της μεταβάλλεται μόνον κατά  $y$ , δηλ.  $u = u(y)$ . Αν στη θέση  $A$  η ταχύτητα είναι  $u$ , τότε στη θέση  $\Gamma$  θα είναι  $u + \frac{du}{dy}\Delta y$ . Το στοιχείο  $AB\Gamma\Delta$  βρίσκεται στην εικονιζόμενη θέση κατά την χρονική στιγμή  $t$ , ενώ μετά από χρόνο  $\Delta t$  οι μεν κορυφές  $A$  και  $B$  θα έχουν μετακινηθεί σε απόσταση  $u\Delta t$ , ενώ οι κορυφές  $\Gamma$  και  $\Delta$  σε απόσταση  $[u + \frac{du}{dy}\Delta y]\Delta t$ . Έτσι κατά την χρονική στιγμή  $t + \Delta t$  το στοιχείο θα βρίσκεται στη θέση  $A'B'\Gamma'\Delta'$  και θα έχει υποστεί παραμόρφωση που εκφράζεται από τη γωνία  $\Delta f$ . Δεδομένου ότι ο χρόνος  $\Delta t$  είναι μικρός, είναι

$$\Delta f \cong \tan \Delta f = \frac{(\Gamma\Gamma') - (AA')}{\Delta y} = \frac{\left(u + \frac{du}{dy}\Delta y\right)\Delta t - u\Delta t}{\Delta y} = \frac{du}{dy}\Delta t$$

και άρα η μεταβολή της γωνιακής παραμόρφωσης είναι:



$$\frac{\Delta f}{\Delta t} = \frac{du}{dy}$$

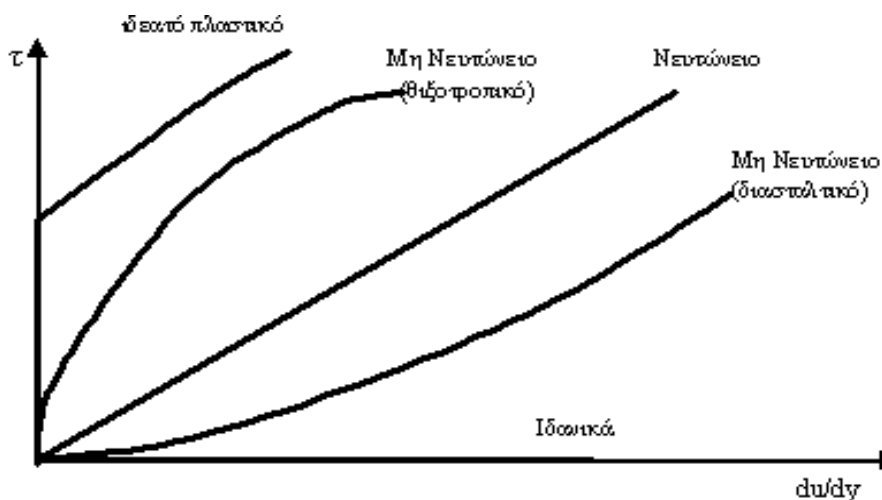
Η σχέση μεταξύ της ασκούμενης διατμητικής τάσης και της ταχύτητας μεταβολής της γωνιακής παραμόρφωσης εκφράζεται ως εξής :

$$\tau = \mu \, du/dy \quad (2.2-1)$$

όπου ο συντελεστής  $m$  λέγεται συντελεστής δυναμικής μοριακής συνεκτικότητας ή απλά συνεκτικότητα ή και δυναμικό ιξώδες.

Γενικά ο συντελεστής συνεκτικότητας  $m$  μπορεί να μεταβάλλεται με το μέγεθος της τάσης ή της ταχύτητας παραμόρφωσης, δηλαδή  $m = m(t)$  ή  $m = m(du/dy)$ . Εάν η τιμή του  $m$  παραμείνει σταθερά ανεξάρτητη των  $t$  ή  $du/dy$  το ρευστό λέγεται Νευτώνειο και η γραφική παράσταση της εξίσωσης (2.2-1) σε άξονες  $(du/dy, t)$  είναι ευθεία (Σχήμα 2.2-2)

Πολλά ρευστά και μάλιστα τα πιο συνηθισμένα (νερό, αέρας) συμπεριφέρονται με πολύ καλή προσέγγιση σαν Νευτώνεια ρευστά. Στα Μη Νευτώνεια ρευστά η τιμή του  $m$  μεταβάλλεται ανάλογα με την ταχύτητα παραμόρφωσης (ή το μέγεθος της διατμητικής τάσης). Εκείνα στα οποία το  $m$  αυξάνεται αυξανόμενης της ταχύτητας παραμόρφωσης λέγονται θιξοτροπικά (π.χ. κόλλα), ενώ εκείνα στα οποία το  $m$  μειώνεται αυξανόμενης της ταχύτητας παραμόρφωσης λέγονται διασταλτικά (π.χ. σιρόπι). Όλα τα πραγματικά ρευστά έχουν συνεκτικότητα, μικρότερου ή μεγαλύτερου μεγέθους. Τα ιδεατά (ή ιδανικά) ρευστά είναι ρευστά χωρίς συνεκτικότητα ( $m=0$ ) και ασυμπίεστα ( $K=0$ ). Τέτοια ρευστά δεν υπάρχουν στην φύση αλλά είναι προϊόν μαθηματικής απλοποίησης που οδήγησε στην θεωρία της κλασικής υδρομηχανικής.



Σχήμα 2.2-2 Η διατμητική τάση συναρτήσει της ταχύτητας μεταβολής της γωνιακής παραμόρφωσης για τα διαφορετικά είδη ρευστών.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι ο συντελεστής δυναμικής συνεκτικότητας επηρεάζεται από τις λοιπές ιδιότητες του ρευστού, κυρίως από τη θερμοκρασία. Στα υγρά η συνεκτικότητα μειώνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Τούτο οφείλεται στη χαλάρωση της μοριακής δομής των υγρών, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία με συνέπεια την μείωση της αντίστασης στην παραμόρφωσή τους. Αντίθετα στα αέρια η συνεκτικότητα αυξάνεται αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Στα αέρια τα μόρια κινούνται σχετικά ελεύθερα και η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της κινητικής κατάστασης και της ανταλλαγής ποσότητας κίνησης μεταξύ γειτονικών στρώσεων, με συνέπεια την εμφάνιση αυξημένων διατμητικών τάσεων κατά την παραμόρφωση των αερίων.

Οι διαστάσεις της συνεκτικότητας, όπως προκύπτει από την εξίσωση ορισμού (1.1-9) είναι :  $[m] = [ML^{-1}T^{-1}] = [FL^{-2}T]$ . Χαρακτηριστική μονάδα μέτρησης είναι το  $1\text{grcm}^{-1}\text{sec}^{-1}$  που λέγεται poise. Συνήθως χρησιμοποιείται το ένα εκατοστό αυτής, το centipoise.

Ο λόγος της δυναμικής συνεκτικότητας προς την πυκνότητα ενός ρευστού λέγεται κινηματική συνεκτικότητα ή κινηματικό ιξώδες,  $\nu$  :

$$\nu = \frac{m}{r} \quad (2.2 -2)$$

Οι διαστάσεις της κινηματικής συνεκτικότητας είναι:  $[\nu] = [L^2T^{-1}]$  και μονάδες αυτής το  $1 \text{ m}^2\text{sec}$  και το  $1 \text{ cm}^2/\text{sec}$ , που λέγεται stoke.

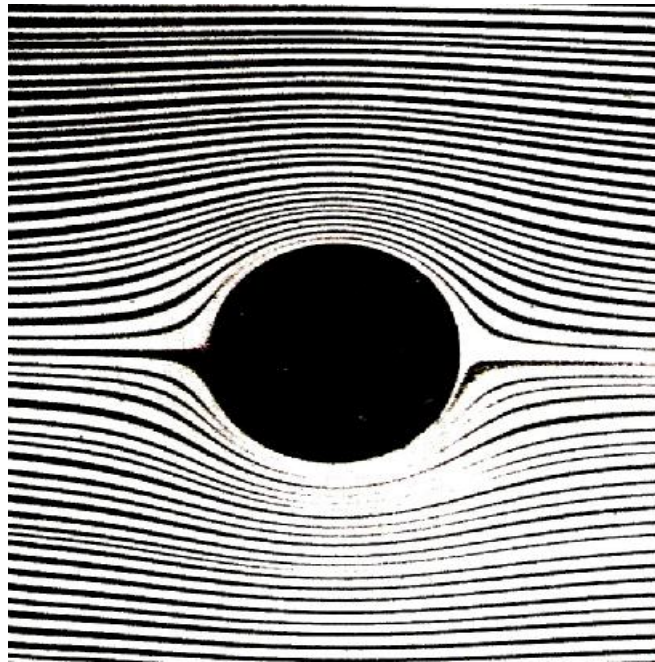
## 2.3 ΔΙΑΣΠΟΡΑ

Μια διασπορά αποτελείται από σωματίδια που διανέμονται τυχαία σε ένα ρευστό συνεχές μέσο. Γενικά οι διασπορές διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

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

Όλες αυτές οι κατηγορίες έχουν μεγάλη πρακτική σημασία για διάφορα βιολογικά υλικά όπως είναι το γάλα και το αίμα τη μπογιά, το μελάνι.

Η προσθήκη μιας άκαμπτης σφαίρας σε ένα υγρό αλλάζει το καθεστώς ροής όπως υποδεικνύεται και στο σχήμα (2.3-1).



Σχήμα 2.3-1 Έρπουσα ροή γύρω από σφαίρα

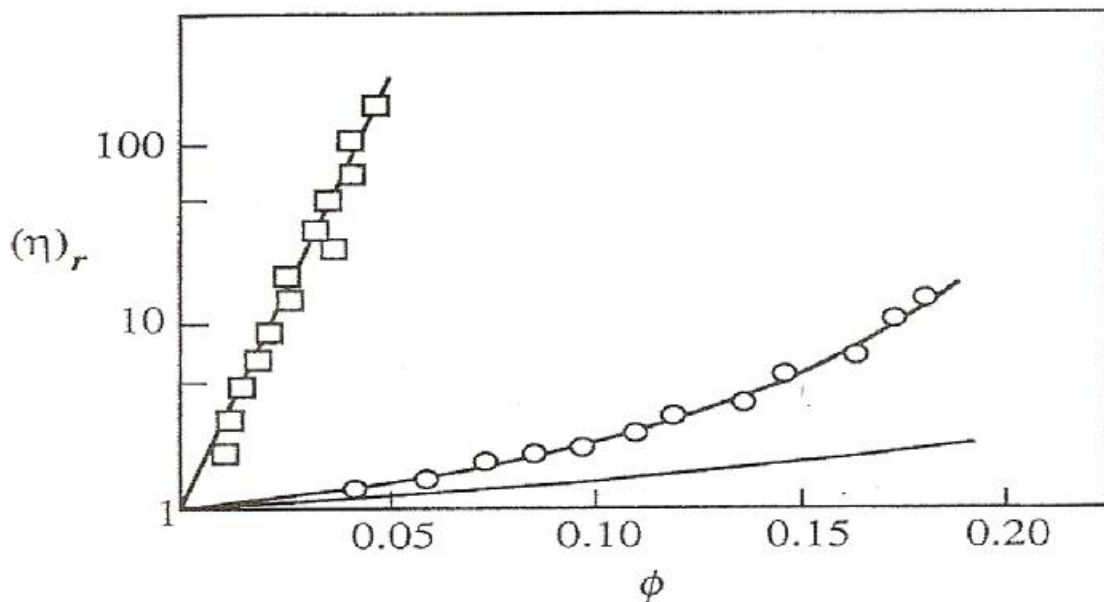
Αυτή η υδροδυναμική διαταραχή που πρώτα υπολογίστηκε από τον Einstein φαίνεται στη χαμηλότερη καμπύλη στο σχήμα (2.3-2). Εντούτοις εάν οι σφαίρες είναι μικρές ( $< 1\mu\text{m}$ ) οι κολλοειδείς δυνάμεις μεταξύ των μορίων μπορούν να γίνουν τεράστιες. Αυτό διευκρινίζεται στο σχήμα (2.3-2) για διαλύματα  $\text{TiO}_2$  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 (2.3-3) 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  $10^3 \text{ S}^{-1}$  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

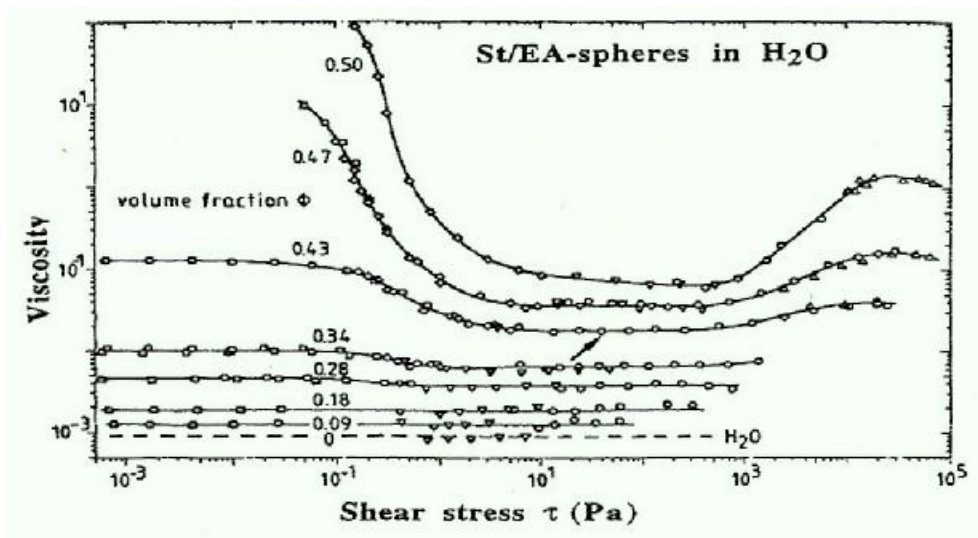
διάτμηση μπορεί να προκαλέσει βαθμιαίες αλλαγές στο ιξώδες ή στη Θιξοτροπική συμπεριφορά του ρευστού. Οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης είναι αλληλεπιδράσεις δυναμικού( ή δυναμικές αλληλεπιδράσεις) μεταξύ των σωματιδίων και επομένως είναι δυναμικής φύσης.

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

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



**Σχήμα 2.3-2** Σχεδιάγραμμα του σχετικού ιξώδους ( $\eta/\eta_s$ ) 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 2.3-3 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:

- Καταρχάς η προσοχή στρέφεται στην περίπτωση στην οποία επιδρούν μόνο οι υδροδυναμικές δυνάμεις και η κίνηση «Brownian» κίνηση. Αυτός ο τομέας περιλαμβάνει σύντομες συζητήσεις για την κατανομή του μεγέθους των μορίων, για τα μη Νευτώνεια μέσα και τα νανοσφαιρικά μόρια.

- Η δεύτερη περίπτωση περιλαμβάνει τις επιδράσεις των απωθητικών δυνάμεων τόσο των ηλεκτροστατικών όσο και των στερεοχημικών.

- 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.

## 2.4 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΔΙΑΣΠΟΡΕΣ

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 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 απόθησης. Αυτό είναι δυνατό σε υψηλές τιμές διατμητικής τάσης, ενώ για ενδιάμεσες τιμές διατμητικής τάσεις οι υδροδυναμικές δυνάμεις είναι ικανές να διαλύσουν τα κροκιδώματα που σχηματίζονται στα διαλύματα στο ελάχιστο (Van de ven and Mason (1976), Zeichner and 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 ηλεκτροϊξώδης επίδραση έχει διαμορφωθεί μέσα από ένα ευρύ φάσμα καταστάσεων (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 απόθησης αυξάνεται βαθμιαία, αντίθετα προς την περίπτωση των BROWNIAN σκληρών σφαιρών, στις οποίες η απόθηση πηδά ξαφνικά από το μηδέν στο άπειρο στην περίπτωση κρούσης («μαλακή» εναντίον «σκληρής» απόθησης). Κατά τη διάρκεια της ροής, οι δυνάμεις απόθησης 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 ηλεκτροϊξώδης 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 περίπτωση της ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης, ο αριθμητικός

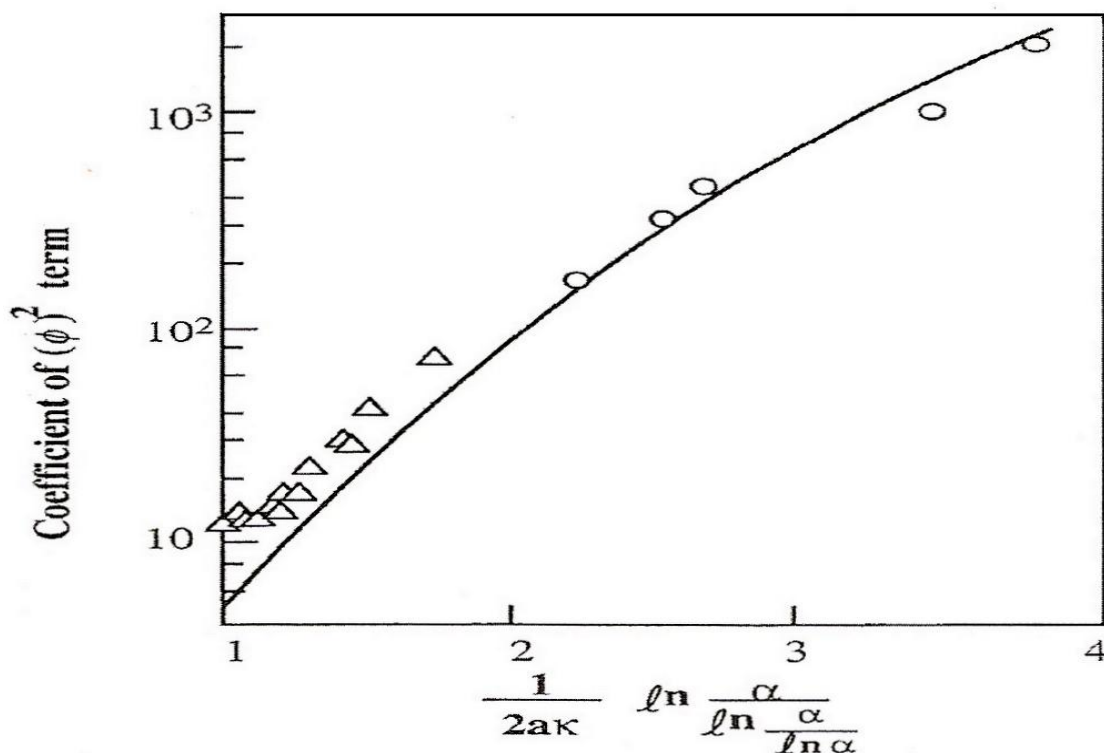


συντελεστής μπορεί να εκφραστεί ως λειτουργία του μήκους HO το οποίο μετρά την απόσταση της πιο στενής επαφής μεταξύ δύο μορίων για την περίπτωση της ηλεκτροστατικής απόθησης στο όριο των χαμηλών τιμών διάτμησης

$$H_0 = \left(\frac{1}{k}\right) \ln \left[ \frac{a}{\ln \left( \frac{a}{\ln a} \right)} \right] \quad (\text{ε.ξ.2.4.1})$$

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

Το σχήμα (2.4.1) δείχνει ότι η επίδραση της ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης στο ιξώδες μπορεί να είναι πολύ έντονη για χαμηλές ιοντικές δυνάμεις.



Σχήμα 2.4-1

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  $\kappa$  (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 2.4.1. Εντούτοις, η εξίσωση είναι ακόμα κατάλληλη ως υπολογιστικός

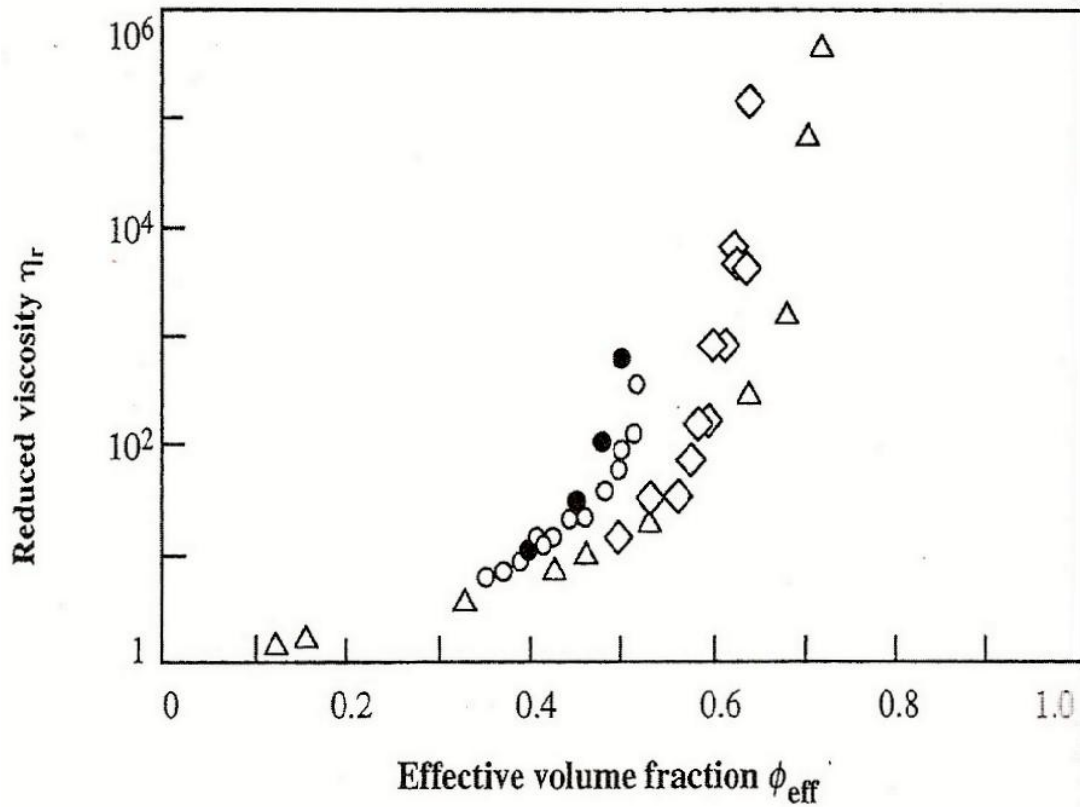
παράγοντας. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις δεν είναι μια λειτουργία της διατμητικής τάσης επομένως η επίδρασή τους είναι μεγαλύτερη σε χαμηλές τιμές της διάτμησης παρά σε υψηλές. Αυτό οδηγεί σε shear thinning και τελικά στην εμφάνιση πιέσεων (Yieldling stresses) (Krieger και Eguluz, 1976). Εάν η απόθεση 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 ανεξάρτητη του 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 ταλαντευόμενο πεδίο ροής μπορεί να είναι αυτή ενός ιξωδοελαστικού ρευστού, που επιδεικνύει μια σχεδόν Maxwell 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 All, 1984). Η σχέση μεταξύ των παραμέτρων σταθερότητας και ρεολογίας γίνεται τώρα αρκετά καλά κατανοητή για τις ηλεκτροστατικές σταθεροποιημένες διασπορές (Goodwin et AI, 1982). Είναι ακόμα δυνατό να υπολογίσει το δυναμικό αλληλεπίδρασης από την καμπύλη συντελεστή-συγκέντρωσης (Buscall et All, 1982).

## Πολυμερική (στερεοχημική) σταθεροποίηση

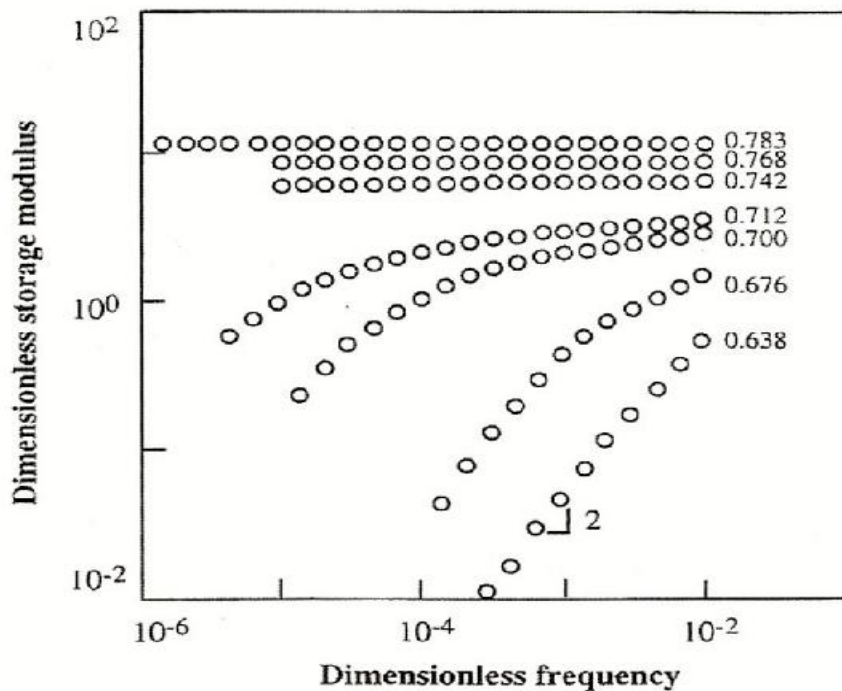
Η πολυμερική δύναμη απόθησης είναι σχετικά «σκληρή» δηλαδή αυξάνεται αρκετά γρήγορα με τη μείωση της ενσωματιδιακής απόστασης. Είναι επίσης μια περιορισμένου φάσματος δύναμη, η οποία μηδενίζεται στα σημεία όπου τα στρώματα του πολυμερούς δεν επικαλύπτονται. Εάν αυτά τα στρώματα δεν παραμορφώνονται πολύ, η ρεολογική συμπεριφορά μοιάζει με αυτήν 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  $\delta$ :

$$f_{eff} = f \left( 1 + \frac{d}{a} \right)^3 \quad \text{ε.ξ. (2.4.2)}$$

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 σημαντική, ειδικά για μεγάλες τιμές της διάτμησης και μεγάλα κλάσματα 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 2.4-2). Αυτό είναι ιδιαίτερα σαφές κοντά στο μέγιστο στοίβαγμα (Mewis et All, 1989). Οι καμπύλες ιξώδους - συγκέντρωσης, όπως εκείνες του σχήματος (2.4-2) 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 2.4-2 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, Δ= 84nm.



Σχήμα 2.4-3 Ομάδα μετρήσεων συναρτήσει της συχνότητας για τα ίδια 84nm μεθυλακρυλικό πολυμεθύλιο όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4-2 για διάφορα  $f_{eff}$ .

Όπως συνέβη και για την ηλεκτροστατική απόθεση, η πολυμερική απόθεση παρουσιάζεται άμεσα στις μετρήσεις ελαστικότητας (σχήμα 2.4-3). Στις μεσαίες συγκεντρώσεις συναντάται και πάλι η συμπεριφορά όπως τη Maxwellian. Ο μέσος χρόνος χαλάρωσης γίνεται εξαιρετικά ευαίσθητος στο κλάσμα όγκου όπου προσεγγίζεται το μέγιστο στοίβαγμα (Frith et All, 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 All, 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 το ενδομοριακό δυναμικό, όπως συνέβη για την ηλεκτροστατικά σταθεροποιημένη διασπορά (Mewis και D'Haene, 1993).

## **2.5 ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

### **Δομή σε συσσωματωμένες διασπορές**

Μόλις οι δυνάμεις έλξης γίνουν μεγαλύτερες από αυτές της απόθεσης, και επίσης μεγαλύτερες από την BROWNIAN κίνηση, τα σωματίδια μπορούν να παραμείνουν μαζί όταν συγκρούονται. Τα προκύπτοντα συσσωματώματα έχουν πολύ σύνθετη δομή που έχει αποφύγει 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 συσσωματωμένη δομή. 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 συσσωματώματα 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. Ακόμη συχνά παρουσιάζουν το φαινόμενο της αυτοομοίωσης υπό την έννοια ότι η μάζα τους  $m$ , ή ο αριθμός  $N$  μορίων σε ένα συσσωμάτωμα, αυξάνεται όπως  $m \sim N \sim r^D$  (ε.ξ.2.5.1)

Όπου το  $D$  είναι μικρότερο από 3.

Οι δομές που υπακούν στην εξίσωση (2.5.1) ονομάζονται κλασματικές δομές. Οι υποδομές των διαφορετικών μεγεθών που λαμβάνονται από μια δεδομένη κλασματική δομή φαίνονται παρόμοιες εάν παρατηρούνται κάτω από ένα μικροσκόπιο που χειρουργείται 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 συσσωμάτωμα, 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 συσσωματώματα 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 συσσωματώματα καθώς τα σωματίδια ή τα συσσωματώματα μπορούν να διεισδύσουν περαιτέρω σε άλλα συσσωματώματα. 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 συσσωματώματα .

Η κλασματική διάσταση του συσσωματώματος 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 συσσωματώματα κατά τη διάρκεια της ροής, αναμένονται να παράγουν πυκνότερες και πιο σύνθετες δομές. Η ροή μπορεί να προκαλέσει τη διακοπή των εξωτερικών περιοχών των συσσωματωμάτων και τον σχηματισμό πυκνότερων συστάδων. Πειραματικά, οι υψηλότερες τιμές του  $D$  μετριούνται 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 συσσωματώματα 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 διείσδυσης (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 διείσδυσης  $f_c$  και έναν νόμο συγκέντρωσης για ιδιότητες όπως είναι η αγωγιμότητα, ο συντελεστής ελαστικότητας και η πίεση παραγωγής (Yield stress). Όσο 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).

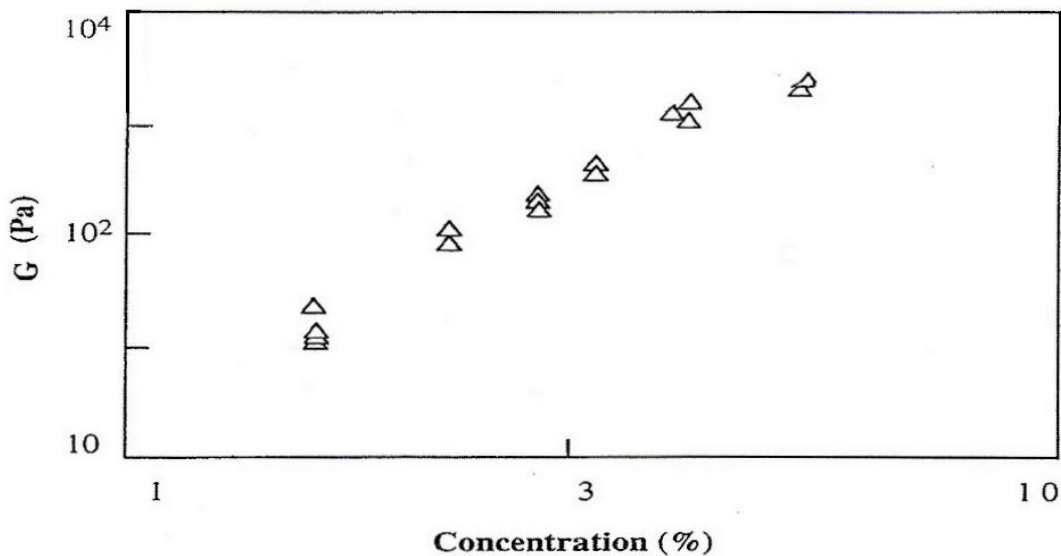
## Στατικές ιδιότητες

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

$$G_{\infty}(f - f_c)^n \quad (\text{ε.ξ.5.2.2}) \text{ με το}$$

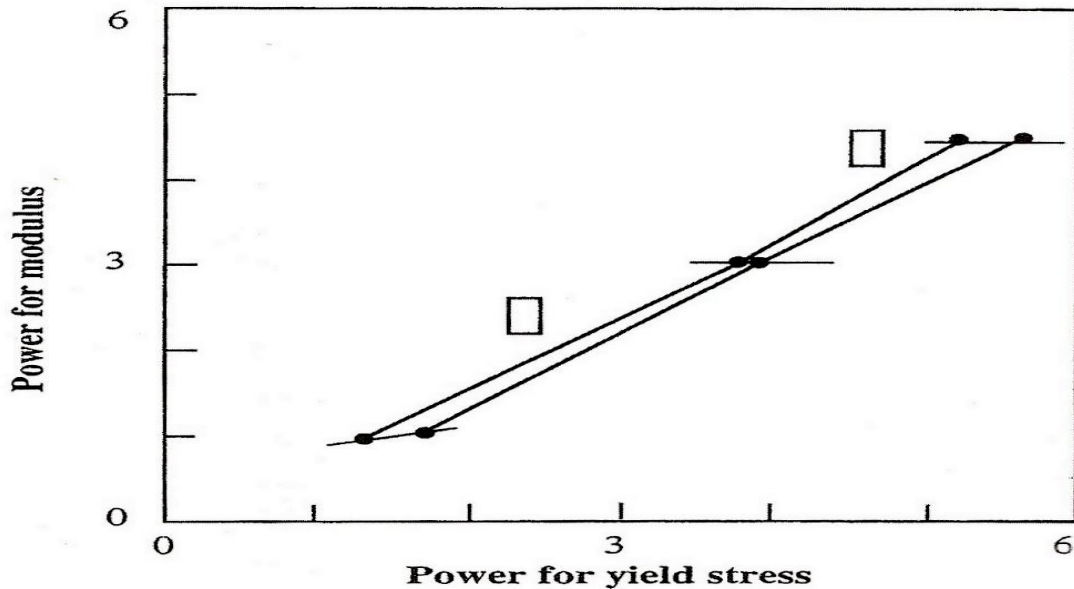
$n$  μεταξύ 2 και 4,5.

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  $\phi$  βρίσκεται θεωρητικά (de Gennes, 1976 Patel και Russel, 1988) και πειραματικά (Sonntag και Russel, 1986 Buscall et All, 1987 Navauete, 1991). Για το δείκτη του νόμου δύναμης, έχουν αναφερθεί οι πειραματικές τιμές 2,4 έως 4,4. Το σχήμα της (2.5-1) παρουσιάζει ένα παράδειγμα.



**Σχήμα 2.5-1** Ομάδα μετρήσεων συναρτήσει της σχέσης κλάσματος όγκου για κροκιδωμένο για μεθυλοδέκιληλικόνι (silica-methylaurate) σύστημα.





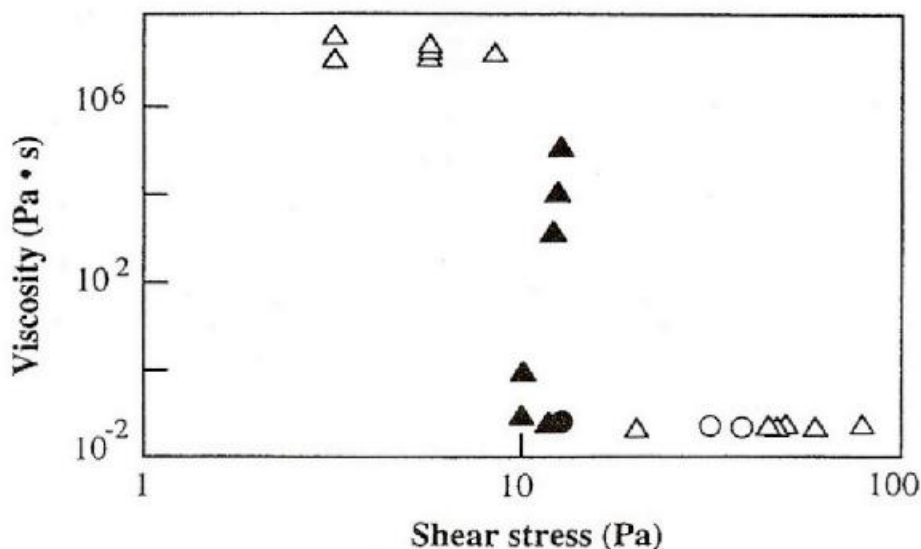
**Σχήμα 2.5-2** Η σχέση μεταξύ των δεικτών του νόμου της δύναμης των νόμων συγκέντρωσης για συντελεστές και πίεση παραγωγής (yield stress) σύγκριση μεταξύ του πειράματος (ορθογώνια) και της θεωρίας (γραμμές).

Το να παράγεις (yielding) είναι δυσκολότερο να μετρήσεις και να διαμορφώσεις. Για τα έντονα σχηματισμένα συστήματα κροκίδωσης, οι Buscall et το All (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 2.5-2), όχι και για τα αντίστροφα σχηματισμένα συστήματα κροκίδωσης. Η θεωρία βασίζεται στα κλασσικά 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. 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 συσσωματώματα διασπώνται βαθμιαία όταν αυξάνονται η διατμητική τάση και η πίεση, προκαλώντας κατά συνέπεια την έντονη shear thinning. Σε πολύ χαμηλά επίπεδα πίεσης, όλο ή το μεγαλύτερο μέρος της δομής παραμένει και η ανταπόκριση είναι είτε ελαστική είτε ιξωδοελαστική. Εάν γίνεται πάντα πραγματικά σαν στερεό (solidlike) παραμένει ένα θέμα συζήτησης (Bames 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  $10^9$  μείωση για λιγότερο από 10 τοις εκατό αλλαγή στην διατμητική πίεση παρουσιάζεται στο σχήμα της 2.5-3.

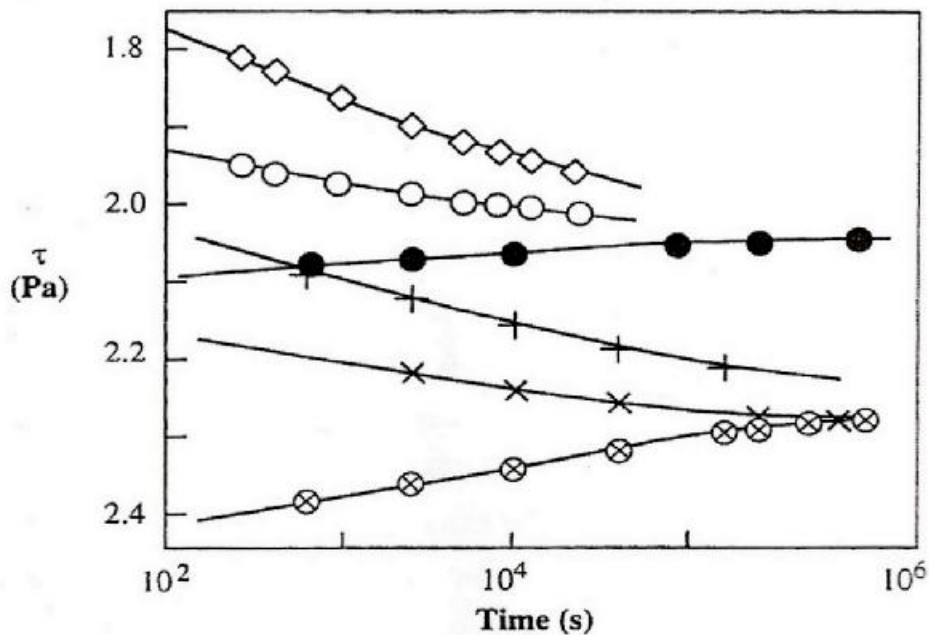


Σχήμα 2.5-3 Ιξώδες συναρτήσει διατμητικής τάσης για 2.5% κροκιδωμένα σωματίδια σε silica methyl laurate.

Στα υψηλότερα ποσοστά διάτμησης, μια νευτώνεια περιοχή επανακτάται όταν τα flocs δεν μπορούν να διασπαστούν περαιτέρω. Πρόσφατα έχει γίνει κάποια πρόοδος στο συσχέτισμό 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 συσχετίσει 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 συσσωματώματος απαιτεί ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, με συνέπεια τα χρονικά εξαρτημένα ιξώδη. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται Θιξοτροπία (Mewis, 1979). Το σχήμα (2.5-4) 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 συσσωματώματα, 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 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).



Σχήμα 2.5.4 Βηματική αλλαγή της διατμητικής τάσης για σηπιόλιθο.

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 συσσωματώματος και των μακροχρόνιων χρονικών σταθερών. Τέτοια συστήματα συνεχίζουν να είναι ένας ενεργός τομέας της έρευνας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 ΟΡΓΑΝΑ- ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Για την Παρασκευή των διαλυμάτων και τη μέτρηση του ιξώδους χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω συσκευές:

1. Ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.
2. Μαγνητικός αναδευτήρας.
3. Λουτρό υπερήχων (ultrasonic).
4. Ρεόμετρο ,Rheometer Scientific SR-200.

#### 3.1.1 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΡΕΟΜΕΤΡΟΥ

Το όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ιξώδους των διαφόρων υλικών είναι το ρεόμετρο.

Το ρεόμετρο είναι μια εργαστηριακή συσκευή που χρησιμοποιείται για να μετρήσει κανείς και να υπολογίσει τον τρόπο με τον οποίο ένα ρευστό ρέει 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.

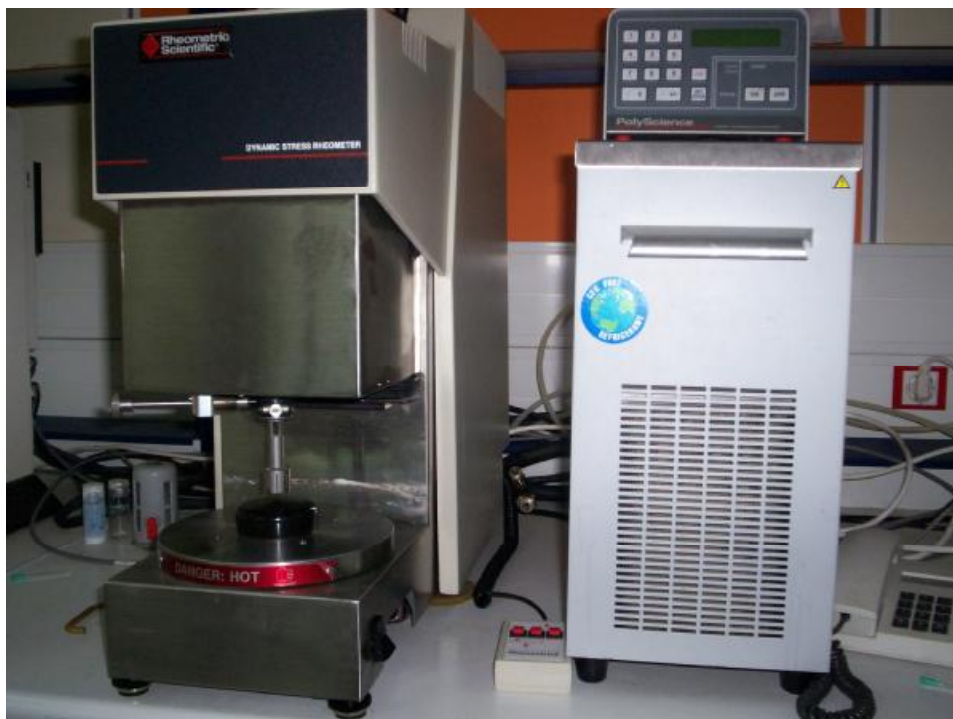
Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ρεομέτρων ανάλογα από τη γεωμετρία της εφαρμοσμένης πίεσης. Τα ρεόμετρα που εξετάζουν διατμητική πίεση (τάση)

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

### Έννοιες και προέλευση

Η λέξη ρεόμετρο προέρχεται από τα ελληνικά και σημαίνει μια συσκευή που μετρά τη ροή. Το 19<sup>ο</sup> αιώνα χρησιμοποιούνταν 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<sup>ου</sup> 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 και τον ζυγό που χρησιμοποιήσαμε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μας:



Εικόνα 3.1.1-1 Ρεόμετρο.





Εικόνα 3.1.1-2 Μέρη ρεομέτρου που χρησιμοποιούνται για μετρήσεις με τη μέθοδο Couette.



Εικόνα 3.1.1-3 Αναπόσπαστο κομμάτι της πειραματικής διάταξης του ρεομέτρου για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας .





Εικόνα 3.1.1-2 Ηλεκτρονικός Ζυγός ακριβείας.

### 3.2 ΥΛΙΚΑ

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων είναι τα εξής:

1. Τιτανία ( $TiO_2$ ) της τάξεως περίπου 30 nm.
2. Αιθυλενογλυκόλη 20000 με 97% καθαρότητα.

### 3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η πρώτη προσπάθεια για παρασκευή διαλυμάτων νανορευστών τιτανίας ( $TiO_2$ ) 5%, 10%, 20% κ.β σε νερό ( $H_2O$ ) κατέληξε σε αποτυχία επειδή η διασπορά ήταν ασταθής σε μικρό χρονικό διάστημα δηλαδή μετά το πέρας δύο ημερών .

.

.

Η προσθήκη οξικού οξέος για την επίτευξη ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης (παρουσία ηλεκτρικών φορτίων) δημιούργησε στη διασπορά όξινης συνθήκες (PH≈3,7). Παρά το γεγονός ότι οδήγησε σε μεγαλύτερη σταθερότητα κρίθηκε διαβρωτικό και άρα μη εφαρμόσιμο εκτός εργαστηρίου.

Έτσι λοιπόν χρησιμοποιήσαμε για μεγαλύτερη σταθερότητα ως τροποποιητή ιξώδους, αιθυλενογλυκόλη 20000 (M.B) υλικό το οποίο είναι αδρανές. Η ζύγιση έγινε με ζυγό ακριβείας τύπου ABS220-4. Έτσι παρασκευάστηκαν διαλύματα 4% και 8% κ.β τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη η οποία είχε αναλυτική καθαρότητα 97%. Για την παρασκευή του κάθε διαλύματος αναδεύουμε τη διασπορά σε μαγνητικό αναδευτήρα με εφαρμογή ισχυρού μαγνητικού πεδίου για δύο ώρες. Στη συνέχεια αφού τοποθετήσουμε το παρασκεύασμα εντός κωνικής φιάλης το τοποθετούμε σε λουτρό υπερήχων (υψηλή ταχύτητα) για είκοσι ώρες έτσι ώστε να επιτύχουμε σπάσιμο των συσσωματωμάτων και ομοιόμορφη κατανομή των νανομορίων στο συνεχές υγρό.

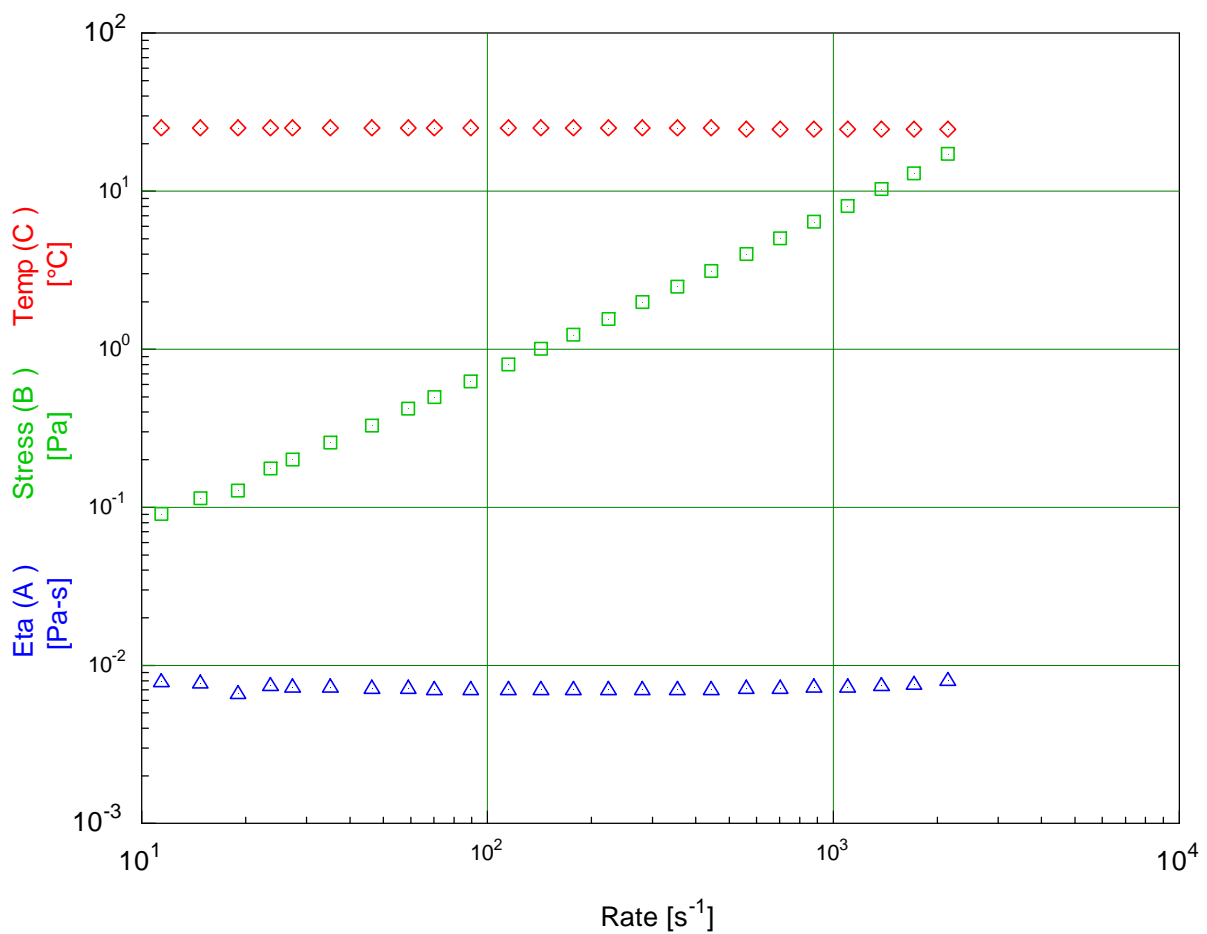
### **3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

Κατά τη διάρκεια της πρακτικής μας εργασίας λαμβάναμε ρεολογικές μετρήσεις ανά 15 ημέρες με στόχο τον έλεγχο της σταθερότητας της διασποράς δηλαδή μετρούσαμε το ιξώδες κάθε διαλύματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

## ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ-ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

Παραθέτουμε τις μετρήσεις τις οποίες αποκήσαμε :

- 1<sup>η</sup> μέτρηση τιτανίας 8% κ.β :

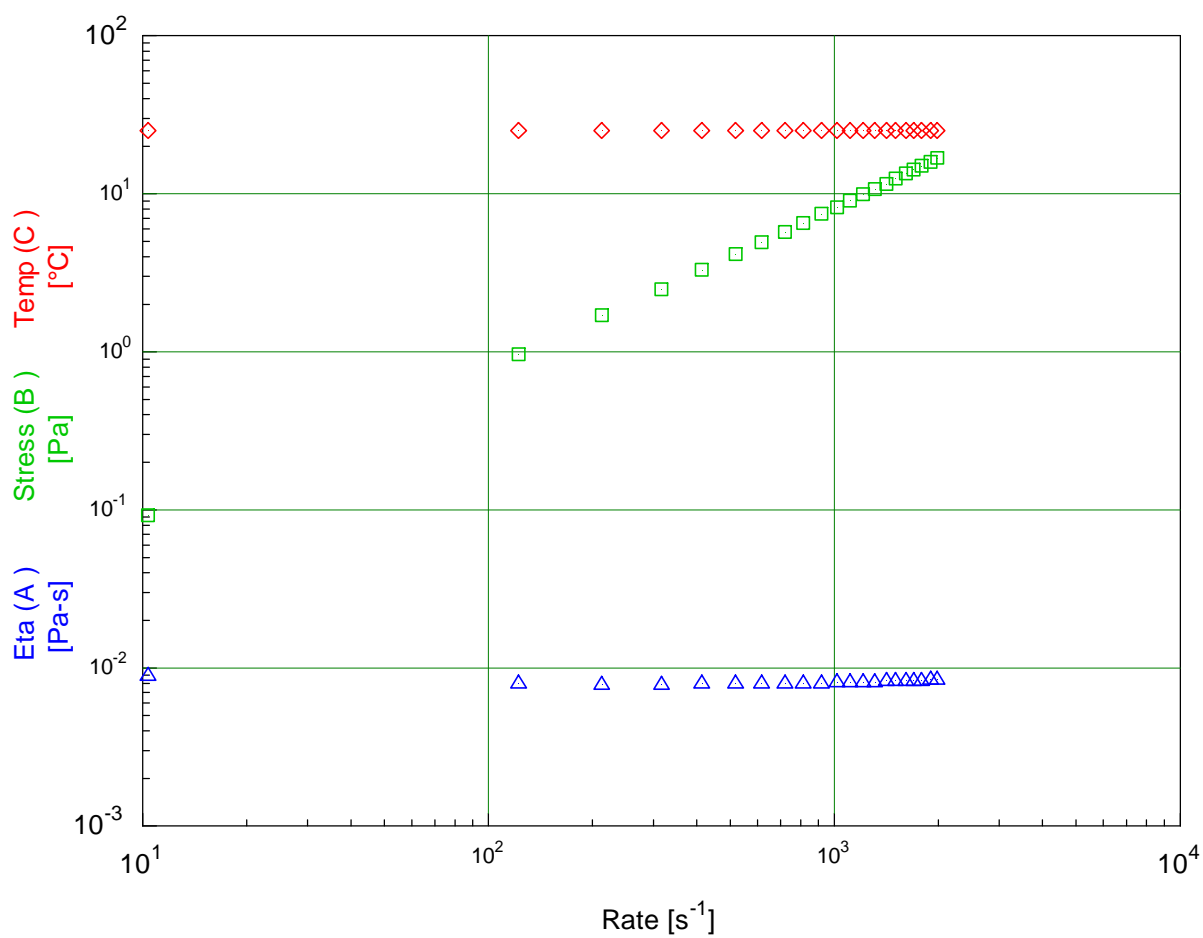


Διάγραμμα 3.4-11<sup>η</sup> μέτρηση 8 διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 8% κ.β.

STRES-PA	ETA PA-S	RATE S <sup>-1</sup>	TEMP C	CLOCK TIME S
0,09037	0,0079226	11,407	24,935	14131
0,11499	0,0078205	14,704	24,941	14146
0,12765	0,0067149	19,009	24,947	14153
0,17654	0,0074594	23,667	24,951	14160
0,20109	0,0073795	27,25	24,95	14166
0,25585	0,00727	35,193	24,955	14170
0,33148	0,0071848	46,136	24,959	14176
0,42085	0,0071122	59,173	24,954	14182
0,49458	0,0070656	69,998	24,957	14189
0,62892	0,0070255	89,52	24,954	14193
0,80707	0,0070073	115,17	24,95	14198
0,99928	0,0070076	142,6	24,953	14204
1,2443	0,0069987	177,79	24,948	14209
1,5687	0,007004	223,97	24,944	14214
1,9748	0,0070179	281,39	24,94	14219
2,4887	0,0070392	353,54	24,935	14225
3,1402	0,0070736	443,93	24,929	14230
3,9768	0,0071185	558,65	24,926	14235
5,0562	0,0071816	704,05	24,922	14240
6,3821	0,0072623	878,79	24,916	14245
8,0675	0,0073477	1097,9	24,905	14251
10,288	0,0074665	1378	24,898	14256
13,006	0,0076285	1704,9	24,889	14261
17,107	0,0080153	2134,3	24,878	14267

Πίνακας 3.4-1(1<sup>η</sup> μέτρηση 8%).

- 2η μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθλενογλυκόλη 8% κ.β :

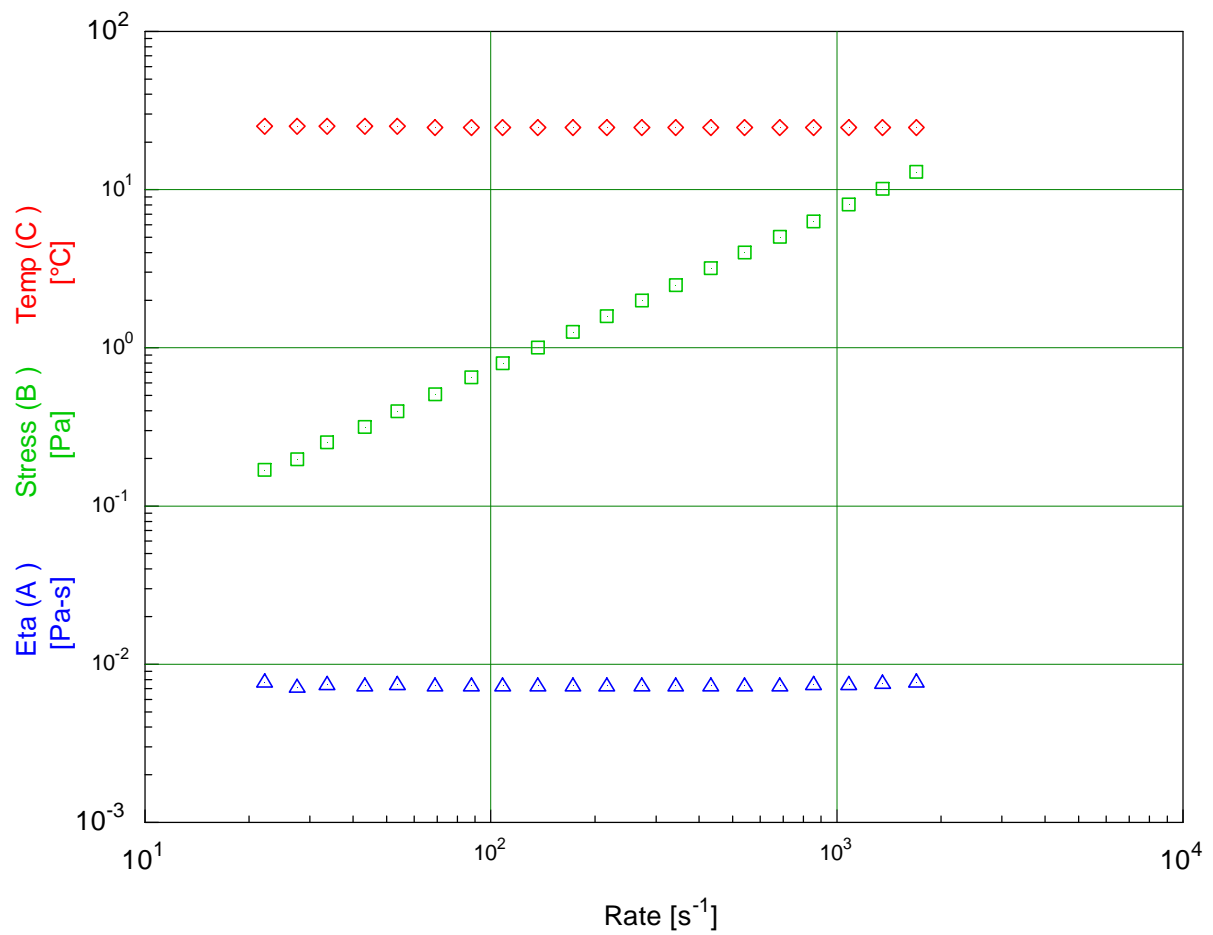


Διάγραμμα 3.4-2 2<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθλενογλυκόλη 8% κ.β.

STRES-PA	ETA PA-S	RATE S <sup>-1</sup>	TEMP C	CLOCK TIME S
0,092809	0,0089356	10,386	24,942	10771
0,9746	0,0079883	122	24,982	10786
1,6972	0,0079573	213,29	25,011	10801
2,5132	0,0079615	315,66	25,025	10810
3,3137	0,007989	414,78	25,038	10817
4,1607	0,0080101	519,43	25,048	10822
4,9454	0,0080342	615,54	25,061	10827
5,7821	0,0080648	716,95	25,069	10831
6,5922	0,0080944	814,41	25,08	10836
7,4447	0,0081159	917,3	25,083	10839
8,2701	0,0081465	1015,2	25,088	10842
9,1012	0,0081816	1112,4	25,094	10845
9,9175	0,0082114	1207,8	25,097	10848
10,78	0,0082436	1307,7	25,097	10851
11,66	0,008276	1408,9	25,102	10853
12,498	0,0083065	1504,6	25,102	10855
13,38	0,0083394	1604,4	25,107	10858
14,215	0,0083771	1696,9	25,113	10861
15,111	0,0084265	1793,3	25,116	10863
16,055	0,0084887	1891,3	25,116	10865
16,97	0,0085602	1982,4	25,114	10867

**Πίνακας 3.4-2** 2<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 8% κ.β.

- 3<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 8% κ.β:



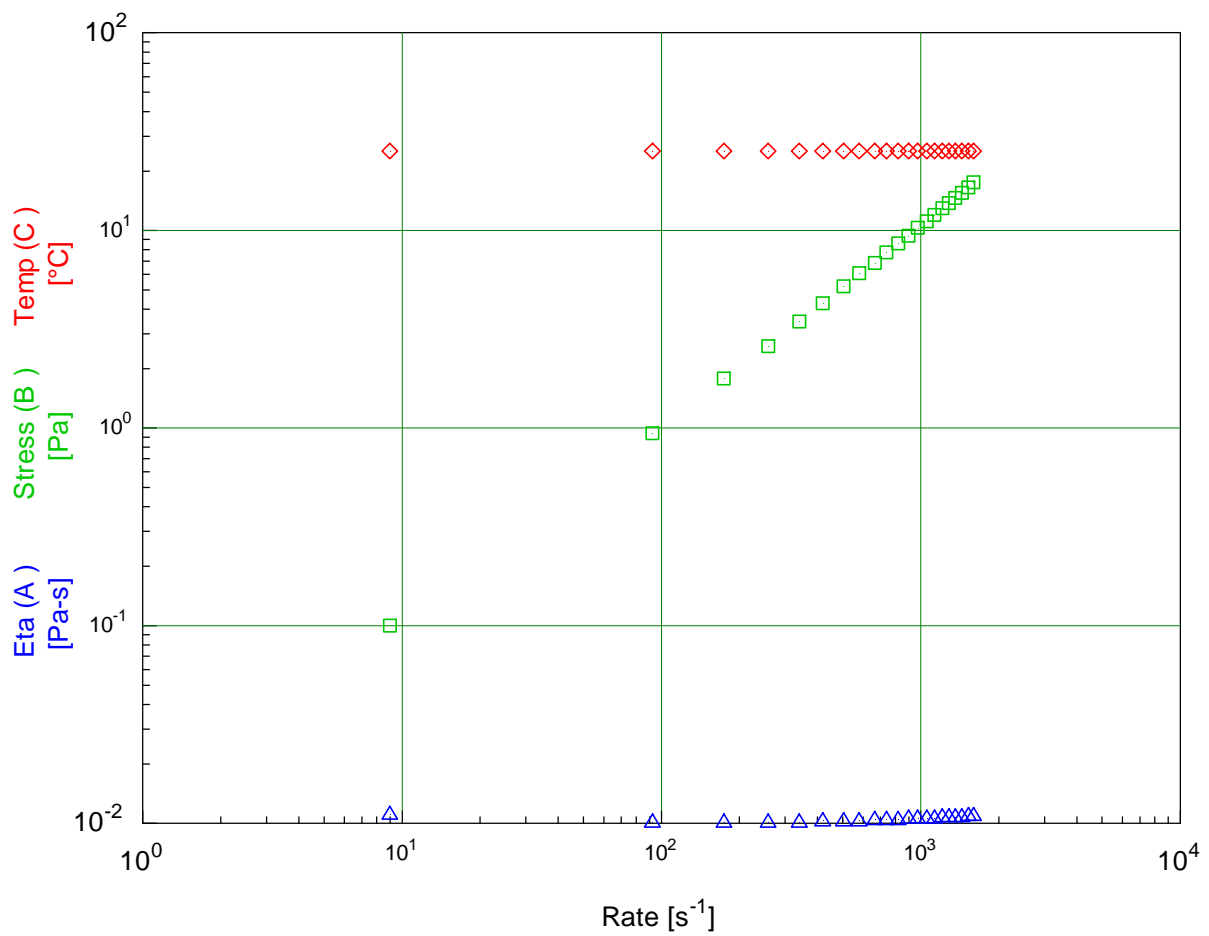
Διάγραμμα 3.4-3(3<sup>η</sup> μέτρηση 8%).

STRES-PA	ETA PA-S	RATE S <sup>-1</sup>	TEMP C	CLOCK TIME S
0,17102	0,0076791	22,271	24,973	7378
0,19857	0,0072277	27,473	24,963	7391
0,25257	0,0075101	33,631	24,957	7397
0,3161	0,0072913	43,353	24,943	7402
0,39826	0,0073915	53,88	24,934	7407
0,50948	0,0073596	69,227	24,924	7412
0,64683	0,0073311	88,232	24,911	7418
0,79504	0,0073277	108,5	24,899	7423
1,0009	0,0073041	137,03	24,882	7428
1,2551	0,0073	171,93	24,87	7433
1,5815	0,0073106	216,33	24,852	7438
1,9955	0,0073055	273,15	24,849	7444
2,5058	0,0073119	342,7	24,833	7449
3,1694	0,0073281	432,5	24,819	7453
3,9968	0,0073529	543,56	24,801	7458
5,0401	0,0073833	682,64	24,793	7463
6,3607	0,0074262	856,52	24,784	7469
8,0598	0,0074824	1077,2	24,774	7474
10,218	0,0075582	1351,9	24,771	7479
12,965	0,0076737	1689,6	24,769	7484

Πίνακας 3.4-3 3<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 8% κ.β .



- 1<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 4% κ.β :

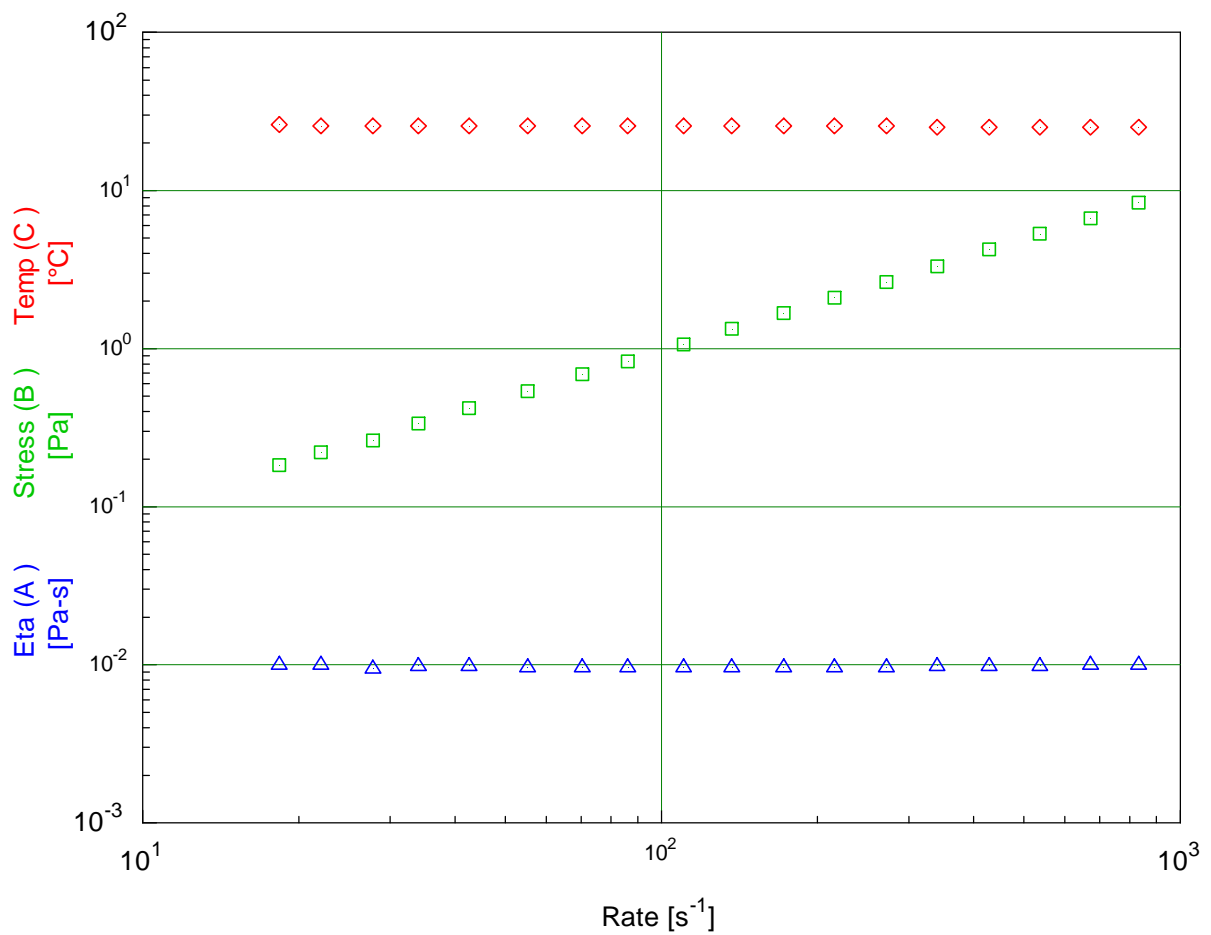


Διάγραμμα 3.4-4 1<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 4% κ.β.

STRES-PA	ETA PA-S	RATE S <sup>-1</sup>	TEMP C	CLOCK TIME S
0,099528	0,011084	90,791	25,361	11694
0,937	0,01015	92,314	25,332	11710
1,7739	0,010158	174,63	25,298	11720
2,6146	0,010193	256,53	25,278	11729
3,4807	0,010237	339,99	25,262	11735
4,3124	0,010286	419,25	25,241	11740
5,2034	0,010335	503,48	25,228	11745
6,0357	0,010385	581,2	25,215	11749
6,9072	0,010439	661,65	25,197	11753
7,7636	0,010485	740,46	25,189	11757
8,6107	0,010527	817,95	25,177	11760
9,4918	0,010571	897,95	25,17	11763
10,338	0,010612	974,15	25,155	11765
11,218	0,010651	1053,2	25,149	11768
12,106	0,010692	1132,2	25,142	11770
12,975	0,010732	1209,1	25,133	11773
13,844	0,010774	1285	25,13	11775
14,726	0,010814	1361,7	25,125	11778
15,595	0,010857	1436,4	25,123	11780
16,541	0,010904	1516,9	25,119	11782
17,494	0,010957	1596,6	25,114	11784

**Πίνακας 3.4-4** 1<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 4% κ.β.

- 2<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 4% κ.β.:

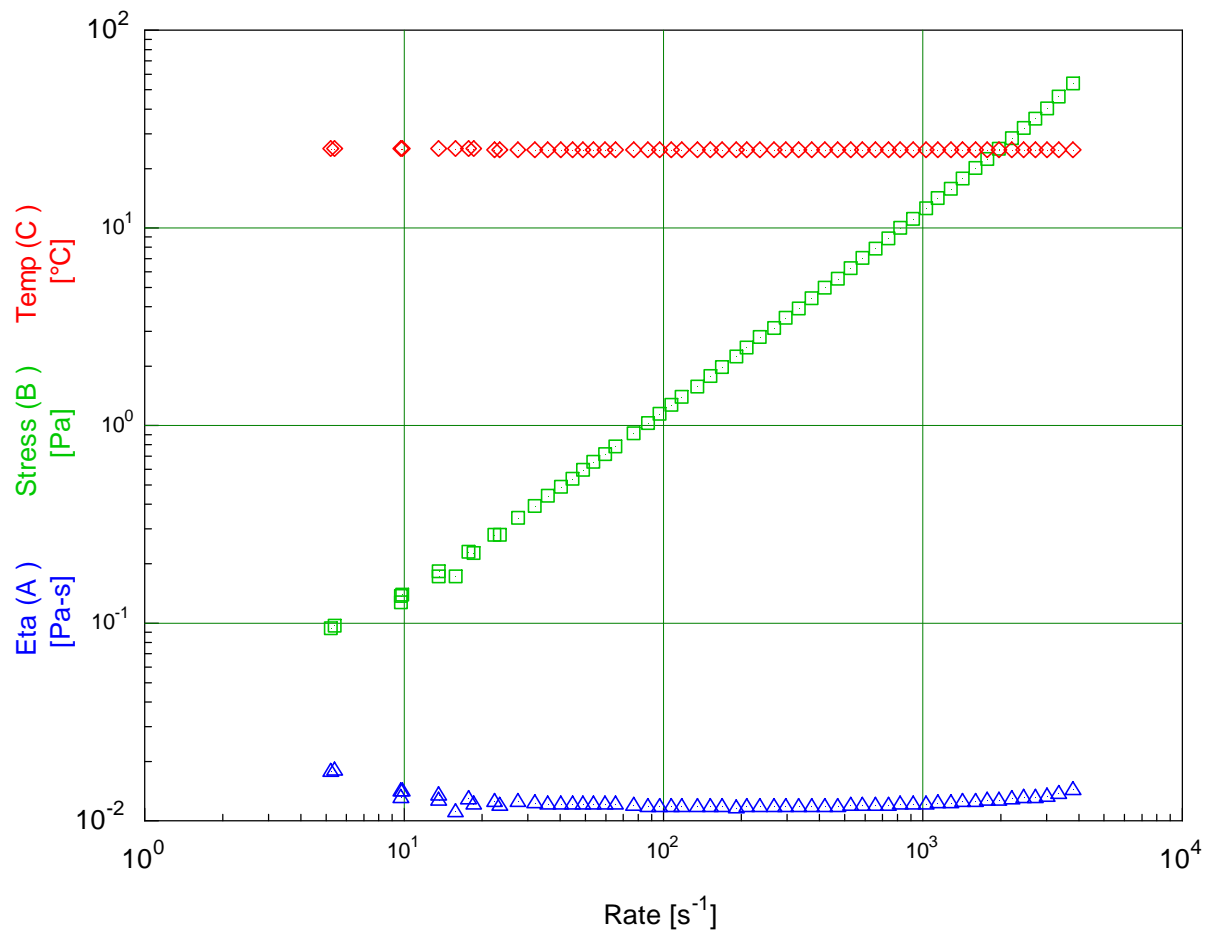


Διάγραμμα 3.4-5 2<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 4% κ.β.

STRES-PA	ETA PA-S	RATE S <sup>-1</sup>	TEMP C	CLOCK TIME S
0,18351	0,010016	18,322	25,918	8990
0,22044	0,010008	22,025	25,879	9004
0,26416	0,009498	27,812	25,831	9009
0,33656	0,00988	34,064	25,781	9014
0,41952	0,009837	42,646	25,743	9019
0,54032	0,009789	55,194	25,697	9023
0,68482	0,00974	70,308	25,648	9028
0,83878	0,009718	86,315	25,609	9034
1,0683	0,009707	110,05	25,556	9039
1,3273	0,009733	136,37	25,521	9044
1,6794	0,009749	172,26	25,477	9048
2,1021	0,009772	215,12	25,434	9053
2,6615	0,009805	271,45	25,404	9059
3,3496	0,009847	340,15	25,366	9063
4,2413	0,009902	428,31	25,314	9068
5,3338	0,009969	535,04	25,282	9073
6,7319	0,010047	670,04	25,238	9077
8,4637	0,010151	833,77	25,199	9082

Πίνακας 3.4-5(2<sup>η</sup> μέτρηση 4%).

- 3<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 4% κ.β :

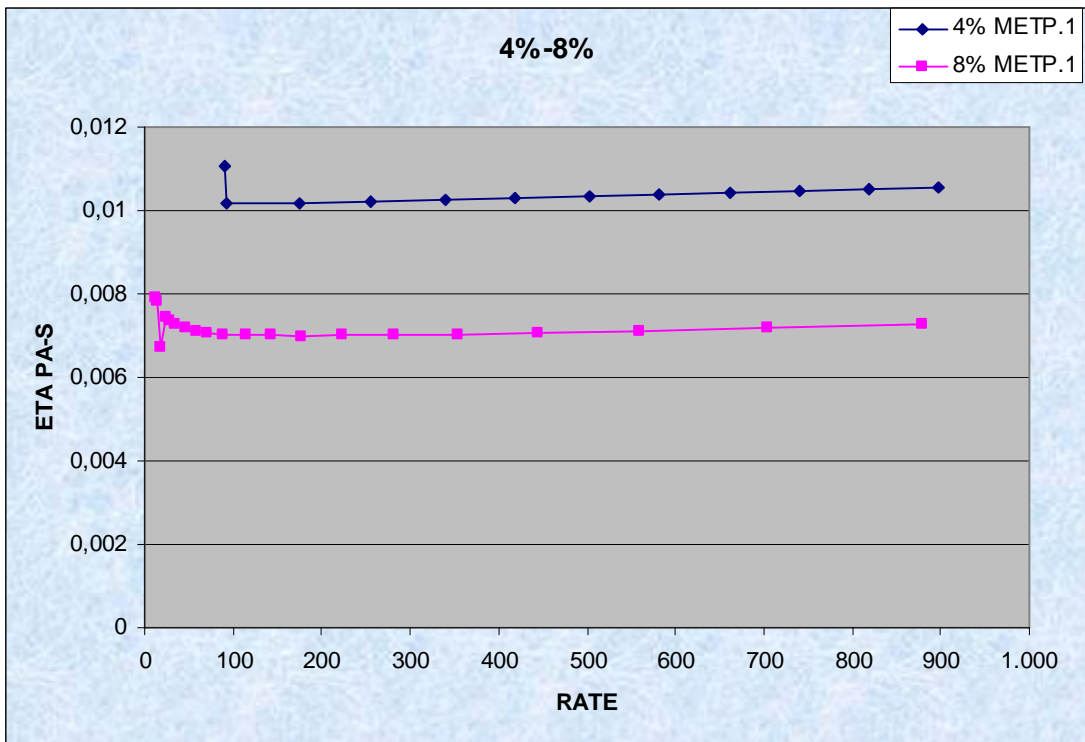


Διάγραμμα 3.4-6 3<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 4% κ.β.

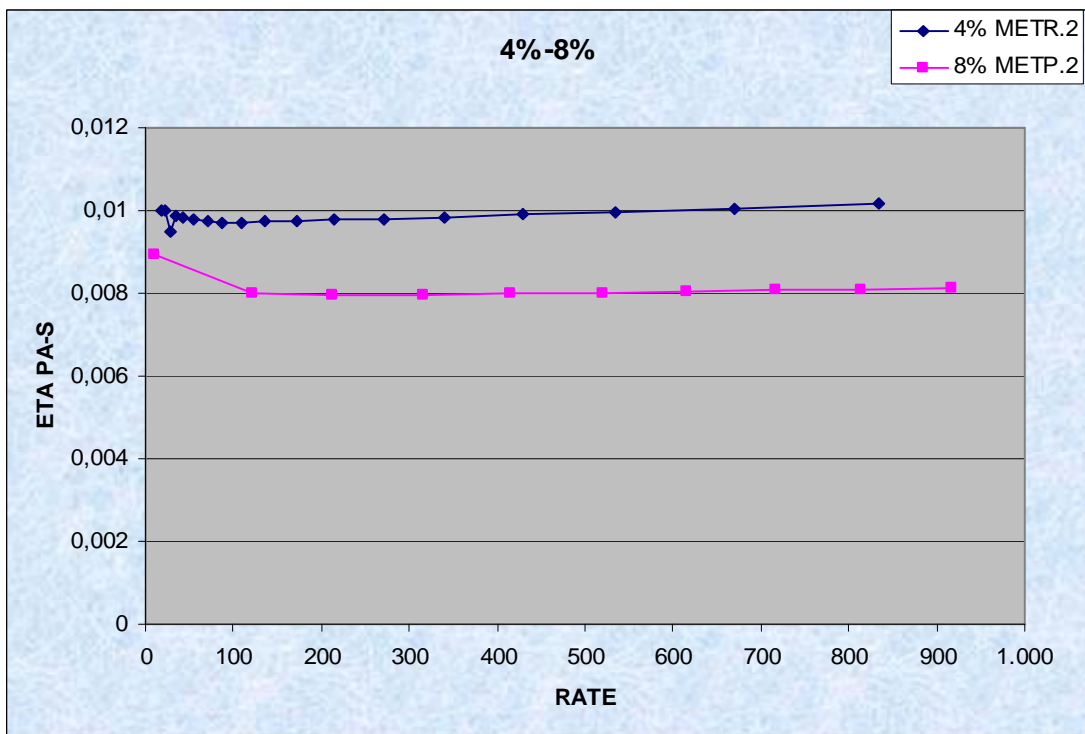
STRES-PA	ETA PA-S	RATE S <sup>-1</sup>	TEMP C	CLOCK TIME S
0,093584	0,017877	5,2349	25,188	8686
0,097336	0,018005	5,4059	25,187	8699
0,12749	0,013092	9,7375	25,155	8700
0,13746	0,014134	9,7249	25,152	8716
0,14076	0,014264	9,868	25,148	8718
0,17268	0,012784	13,508	25,119	8720
0,18395	0,013496	13,63	25,116	8730
0,17383	0,011073	15,699	25,098	8731
0,22953	0,012927	17,756	25,083	8736
0,22641	0,01219	18,574	25,077	8741
0,2826	0,012645	22,349	25,058	8743
0,28095	0,012054	23,307	25,055	8749
0,3421	0,01252	27,323	25,039	8750
0,39427	0,012293	32,072	25,022	8755
0,43954	0,012227	35,95	25,002	8760
0,48938	0,012125	40,361	24,987	8764
0,54043	0,012135	44,536	24,966	8769
0,5942	0,012129	48,99	24,953	8773
0,6514	0,012118	53,754	24,942	8776
0,71915	0,012153	59,176	24,931	8779
0,78978	0,012155	64,973	24,922	8781
0,91239	0,011948	76,361	24,895	8784
1,0308	0,011893	86,677	24,881	8788
1,1478	0,011876	96,653	24,862	8793
1,2708	0,011869	107,06	24,855	8796
1,404	0,011868	118,3	24,84	8799
1,5906	0,011791	134,9	24,82	8801
1,7784	0,011773	151,06	24,809	8805
1,9744	0,011787	167,51	24,8	8808
2,2354	0,011747	190,3	24,782	8811
2,4843	0,011804	210,46	24,775	8814
2,7877	0,011806	236,12	24,764	8818
3,1357	0,011811	265,5	24,761	8821
3,5125	0,011821	297,14	24,755	8824
3,9414	0,011834	333,05	24,75	8827
4,4321	0,011845	374,18	24,743	8830
4,9682	0,011872	418,48	24,746	8833
5,5779	0,011901	468,7	24,745	8836

6,2583	0,011934	524,39	24,74	8839
7,0316	0,011972	587,33	24,744	8843
7,8922	0,012014	656,92	24,748	8846
8,873	0,012065	735,45	24,747	8849
9,9636	0,012122	821,96	24,753	8852
11,175	0,012194	916,43	24,757	8855
12,577	0,012258	1026	24,758	8858
14,139	0,012335	1146,2	24,764	8861
15,853	0,012412	1277,2	24,77	8864
17,805	0,012503	1424,1	24,774	8868
20,009	0,0126	1588	24,778	8871
22,494	0,012707	1770,2	24,786	8874
25,293	0,012816	1973,6	24,789	8876
28,438	0,012933	2198,9	24,798	8879
31,995	0,01306	2449,9	24,802	8882
36,015	0,013204	2727,6	24,81	8885
40,409	0,013416	3011,9	24,815	8888
46,026	0,013714	3356,1	24,82	8891
54,208	0,014354	3776,5	24,827	8895

**Πίνακας 3.4-6** 3<sup>η</sup> μέτρηση διασποράς τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη 4% κ.β..

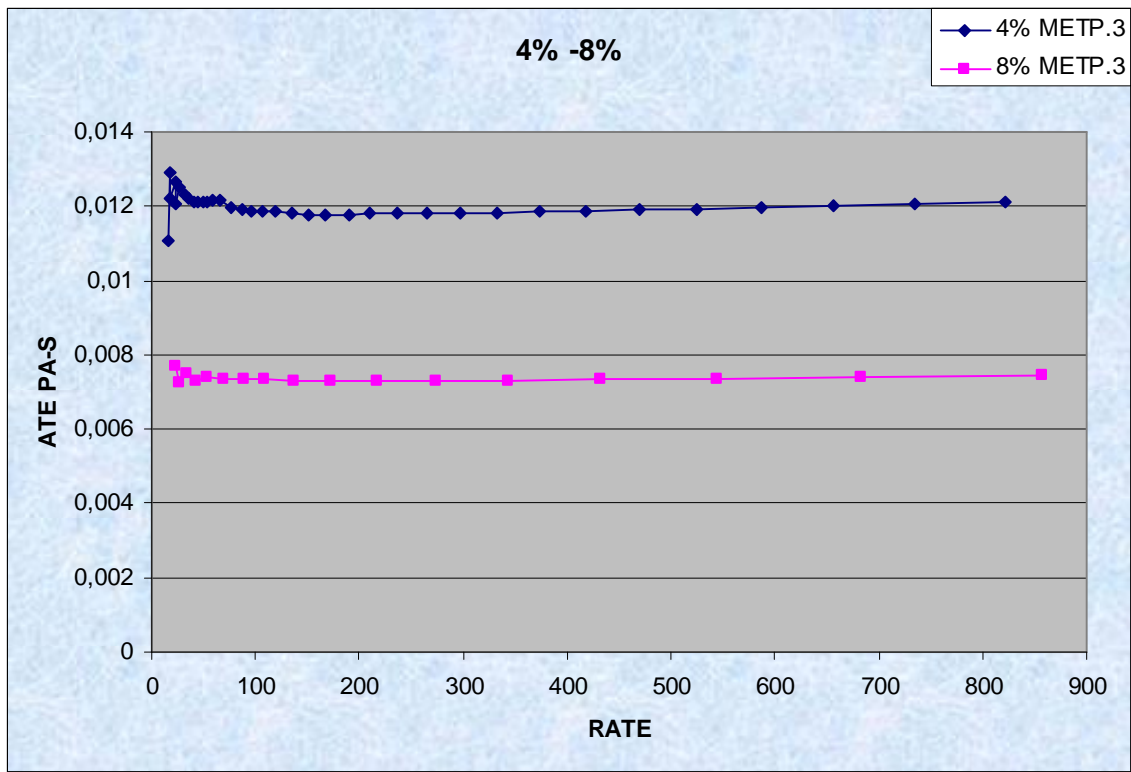


Διάγραμμα 3.4-7 Σύγκριση 1<sup>ης</sup> μέτρησης για διασπορές 4%-8% κ.β

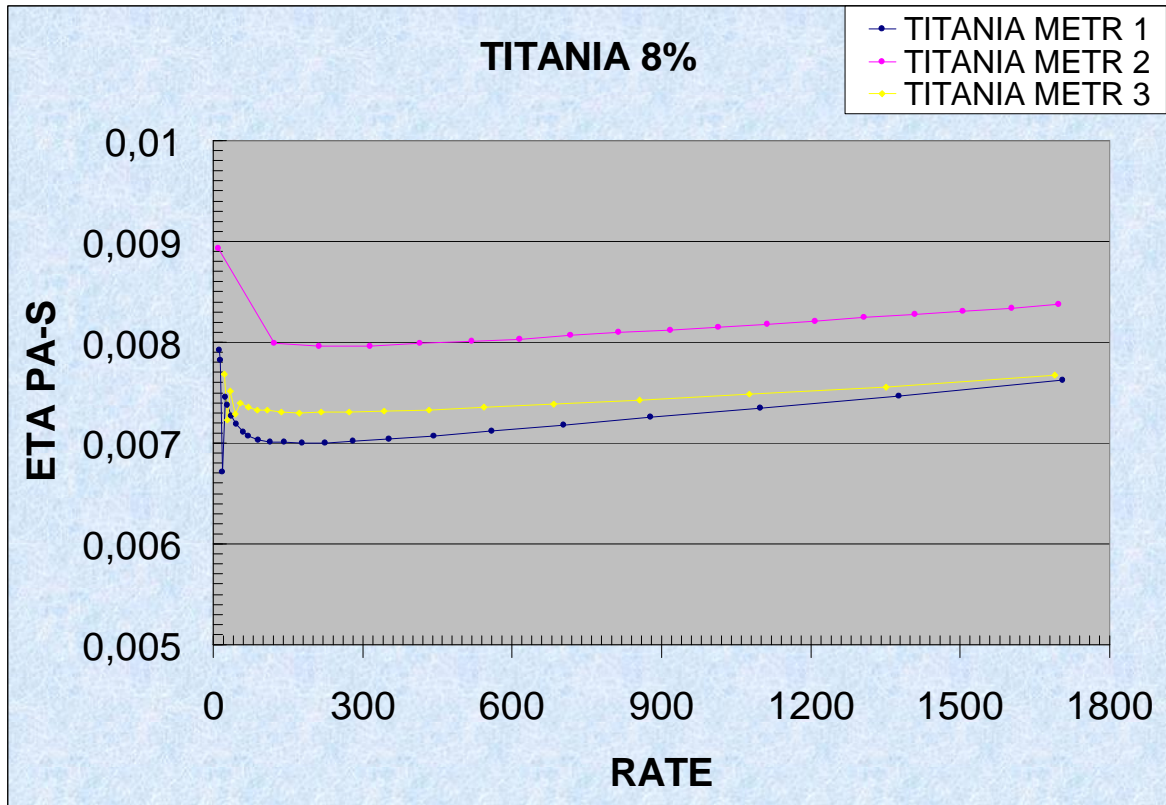


Διάγραμμα 3.4-8 Σύγκριση 2<sup>ης</sup> μέτρησης για διασπορές 4%-8% κ.β

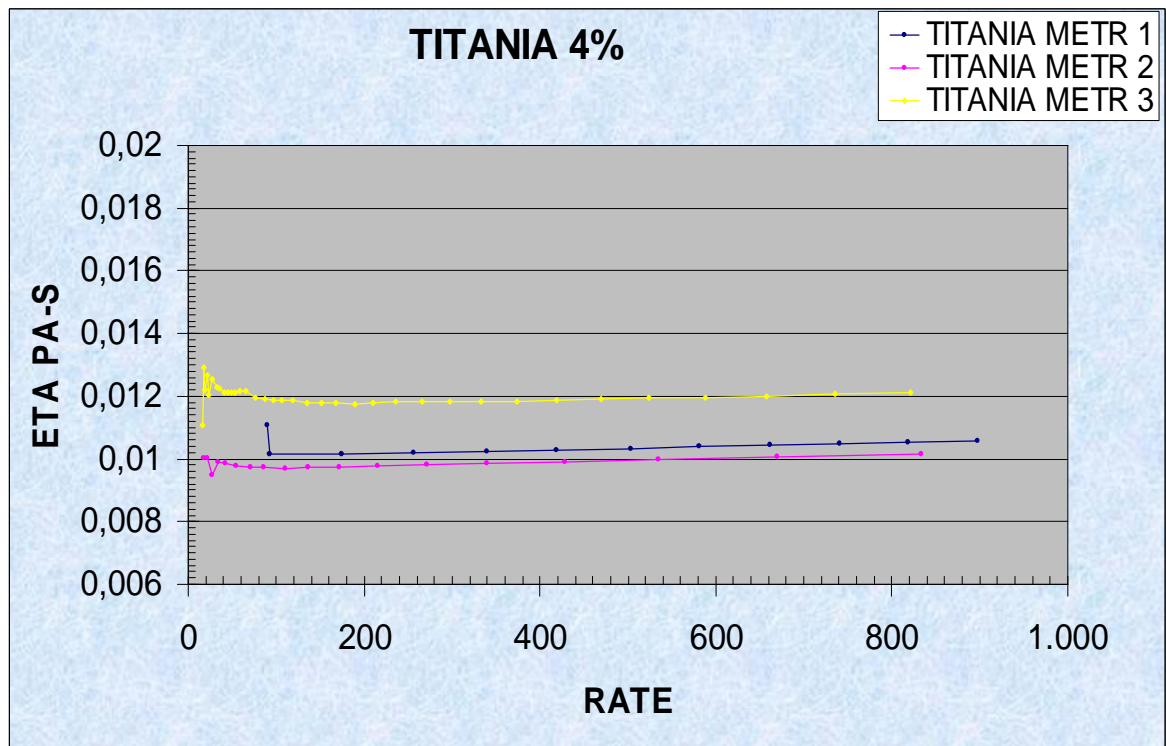




Διάγραμμα 3.4-9 Σύγκριση 3<sup>ης</sup> μέτρησης για διασπορές 4%-8% κ.β



Διάγραμμα 3.4-10 Σύγκριση μετρήσεων διασποράς 8%κ.β.



Διάγραμμα 3.4-11 Σύγκριση μετρήσεων διασποράς 4%κ.β.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### 4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως αναφέραμε δυο είναι οι κυριότερες ιδιότητες των νανορευστών οι οποίες αποτελούν και κριτήριο για την χρησιμοποίησή τους η όχι σε συστήματα ψύξης θέρμανσης η σε συστήματα που βασίζονται στις μαγνητικές τους ιδιότητες: Η σταθερότητα τους και η θερμική, και ηλεκτρική τους αγωγιμότητα .

Είναι όμως εύκολα κατανοητό ότι συστήματα με άριστες ιδιότητες «αγωγής» δεν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε μαζικής κλίμακας εμπορικές εφαρμογές εάν η σταθερότητα τους (και κατ' επέκταση η ρεολογική τους συμπεριφορά) «καταρρέει» σε πολύ μικρότερο χρόνο από όσο απαιτείται για μια συγκεκριμένη τεχνολογική εφαρμογή.

Επίσης σε συστήματα που απαιτείται συγκεκριμένη ρεολογική συμπεριφορά (π.χ. ροή σε σωλήνα καλοριφέρ) είναι πολύ σημαντική η καλή γνώση της ρεολογικής συμπεριφοράς του νανορευστού, η οποία δεν θα πρέπει να παρουσιάζει διακυμάνσεις καθ' όλη τη χρονική διάρκεια της χρησιμοποίησής του.

Κατ' αρχήν στα διαλύματα που παρασκευάσαμε με συνεχές μέσο απιονισμένο νερό παρατηρήσαμε ότι πιο σταθερά ήταν τα πιο αραιά συστήματα ενώ η αστάθεια αύξανε με την αύξηση της παριεκτικότητας του νανορευστού σε Τιτανία. Η παρασκευή νανορευστών  $TiO_2$  σε απιονισμένο νερό οδήγησε στη δημιουργία ασταθών συστημάτων όπως αναφέραμε, γεγονός κατανοητό για ένα ετερογενές σύστημα.

Οπτική παρατήρηση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (S.E.M) έδειξε την δημιουργία συσσωματωμάτων από την 5<sup>η</sup> ημέρα μετά την παρασκευή των νανορευστών αυτών.

Αποφασίσαμε να σταθεροποιήσουμε το σύστημα χρησιμοποιώντας σαν τροποποιητή ιξώδους αιθυλενογλυκόλη 20000 παρασκευάζοντας νανορευστά των οποίων η συνεχής υγρή φάση περιείχε 10% και 20% κ.β αιθυλενογλυκόλη, γεγονός που οδήγησε σε πολύ λίγο ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την σταθερότητα (παρέμειναν σταθερά περίπου μια εβδομάδα).

Η απόφαση για τη χρήση αιθυλενογλυκόλης 97% ως μέσο διασποράς πάρθηκε με την επιφύλαξη ότι ένα «πηχτό» υγρό θα δημιουργούσε προβλήματα στη ροή του νανορευστού κατά την εφαρμογή του. Όμως η αιθυλενογλυκόλη 20000 είναι νευτώνειο ρευστό και χημικά αδρανές. Η χημική της αδράνεια την καθιστά φιλική σε πολλές εφαρμογές (π.χ δεν διαβρώνει τη σωλήνα κλπ.).

Δύο διαλύματα νανορευστών που παρασκευάσαμε προστίθοντας οξικό οξύ 5% κ.β με σκοπό να σταθεροποιήσουμε το σύστημα με ηλεκτροχημική σταθεροποίηση. Παρά το γεγονός ότι επιτεύχθηκε σταθερότητα χρονικής διάρκειας ενός περίπου μηνός, αυτό το είδος διαλυμάτων εγκαταλείφθηκε διότι αποδείχθηκε διαβρωτικό για τα τοιχώματα των σωλήνων στους οποίους είχαμε αποθηκεύσει το υλικό.

Πήραμε μετρήσεις για τις δύο σειρές διαλυμάτων που παρασκευάσαμε 4% & 8% κ.β. Τιτανίας σε αιθυλενογλυκόλη ανά 15 ημέρες για χρονικό διάστημα δύο μηνών.

Παρατηρούμε ότι το νανορευστό 8% κ.β  $TiO_2$  σε αιθυλενογλυκόλη παρουσιάζει πολύ καλή νευτώνεια συμπεριφορά και για τις τρεις μετρήσεις η οποία επιβεβαιώθηκε από οπτική παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (S.E.M).

Στην περίπτωση του νανορευστού 4%  $TiO_2$  σε αιθυλενογλυκόλη η επιθυμητή νευτώνεια συμπεριφορά διήρκησε τουλάχιστον δύο μήνες (όσο και το χρονικό διάστημα όπου λαμβάναμε μετρήσεις). Μια μικρή απόκλιση σε χαμηλές ταχύτητες ίσως οφείλεται σε δημιουργία μικρών συσσωματωμάτων με το πέρας του χρόνου.

Σύγκριση της ρεολογικής συμπεριφοράς των δύο νανορευστών τα οποία μελετήσαμε έδειξε ότι και οι δύο διασπορές ήταν ιδιαίτερα σταθερές ενώ το πιο αραιό νανορευστό (δηλ. Το 4%) είχε ελαφρώς μεγαλύτερη σταθερότητα. Αυτό το γεγονός προβλέπεται και από την θεωρία που αφορά τη σταθερότητα ετερογενών συστημάτων,

δεν αποτελεί όμως λύση η χρησιμοποιήσει πολύ αραιών νανορευστών σε τεχνικές εφαρμογές ειδικά σε συστήματα αγωγής θερμότητας διότι δεν έχουμε τις επιθυμητές αποδόσεις. Ως μελλοντικό θέμα για περαιτέρω μελέτη είναι η λήψη μετρήσεων ιξώδους σε διάφορες θερμοκρασίες. Μία πρόταση για περαιτέρω αύξηση της σταθερότητας για αρκετούς μήνες ή και χρόνια αποτελεί η προσθήκη στο σύστημα υλικών τα οποία επιτυγχάνουν την σταθεροποίηση του συστήματος με στερεοχημική παρεμπόδιση. Μια τέτοια ομάδα υλικών είναι τα αλκοξείδια τα οποία έχουν την ιδιότητα πέρα από το επιδρούν σαν στερεοχημικοί πολυσταθεροποιητές να τροποποιούν το PH των υγρών στα οποία προστίθενται. Η ιδιότητα αυτή είναι επιθυμητή γιατί μπορεί να προσδώσει επιπλέον σταθερότητα στο σύστημα με την προσθήκη όμοιων φορτίων σε σωματίδια της ( $TiO_2$ ) και άρα την μη συνενώσεις τους λόγω της ηλεκτροστατικής απόθεσης .

Επίσης θα πρέπει να δούμε την επίδραση που έχει στην θερμική αγωγιμότητα των συστημάτων η προσθήκη υλικών αυτών που χρησιμοποιούμε για σταθεροποίηση ή στερεοχημικούς παρεμποδιστές.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Σταυρούλα Β. Κουρτέση διπλωματική Εργασία ( αναλογία δικτύου φυσικού αερίου και συστήματος ηλεκτρικής ενέργειας ).
2. Christopher W. Macosko ( Rheology principles, measurements and applications).
3. A.Torres Castro ,E.Lopez Cuellar, U.Ortiz Mendez , M.Jose Yacaman (Advances in developing TiNi nanoparticles ).
4. Yurong ,Yi Jin ,Haisheng Chen , Yulong Ding ,Daqiang Cang ,Huilin Lu (Heat transfer and flow behavior of aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub> nanoparticles flowing upward through a vertical pipe).
5. S.M.S. Murshed , K.C. Leong , C.Yang (Thermophysical and electrokinetic properties of nanofluids-A critical review).
6. Tran X. Phuoc. Yee Soong , Minking K. Chyu (Synthesis of Ag-deionized water nanofluids using multi-beam laser ablation in liquids).
7. S.M.S. Murshed , K.C. Leong , C.Yang (Enhanced thermal conductivity of TiO<sub>2</sub> –water based nanofluids).
8. Haisheng Chen , Wei Yang , Yurong He ,Yulong Ding , Lingling Zhang , Chunging Tan , Alexei A.Lapkin, Dmitry V. Bavykin(Heat transfer and flow behaviour of aqueous suspensions of titanate nanotubes ).
- 9.[http://smarteconomy.typepad.com/smart\\_economy/2006/04/nanofuids\\_open\\_.html](http://smarteconomy.typepad.com/smart_economy/2006/04/nanofuids_open_.html).
10. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticles>.
11. <http://en.wikipedia.org/wiki/Νανοτεχνολογία>.
12. <http://rrc.engr.wisc.edu>.

