Materia miękka, Ćwiczenia laboratoryjne,

version 08/01/2022 19:03:00, file: C:\SERP-Chem\experiments\doc\10\_rheology\_pl.doc

**ĆWICZENIE 10** 

# Reologiczne właściwości roztworów polimerów

**Podstawowe pojęcia:** lepkość, naprężenie ścinające, szybkość ścinania, płyny nienewtonowskie

#### Wstęp

Lepkość jest miarą oporów przepływu płynu i może być uważana za tarcie wewnętrzne powstające w wyniku ruchu warstwy płynu względem innej warstwy. Jeśli dwie równoległe warstwy płynu o powierzchni *A*, oddalone na odległość *dx*, poruszają się z różnymi prędkościami  $v_1$  i  $v_2$  ( $v_1$ - $v_2$ =dv) pod wpływem siły stycznej *F* (see Fig.1), współczynnik lepkości dynamicznej  $\eta$  jest zdefiniowany następująco:

$$\eta = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{dv}{dx}}$$
(1)

gdzie dv/dx to gradient prędkości prostopadły do kierunku przepływu (tutaj - szybkość ścinania), podczas gdy siła na przypadająca na jednostkę powierzchni F/A nazywana jest naprężeniem ścinającym.



Rys. 1. Konstrukcja wprowadzająca pojęcie lepkości

Zatem lepkość można wyrazić za pomocą naprężenia ścinającego  $\tau$  i szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$ :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{2}$$

Płyny można podzielić na dwie kategorie: newtonowskie i nienewtonowskie. Płyny newtonowskie to takie, które w danej temperaturze mają stałą lepkość, niezależną od przyłożonego naprężenia ścinającego (lub szybkości ścinania). Płyny, w których lepkość zależy od naprężenia ścinającego, określane są jako nienewtonowskie. Oprócz zależności od naprężenia ścinającego (lub szybkości ścinania), lepkość płynów nienewtonowskich może również zależeć od czasu, w którym płyn był poddany naprężeniu ścinającemu, czasu relaksacji po poddaniu naprężeniom i od częstotliwości naprężeń. W przypadku płynów nienewtonowskich stosuje się pojęcie "lepkość pozorna", definiowana jako stosunek naprężenia ścinającego do szybkości ścinania przy danym naprężeniu ścinającym lub szybkości ścinania.

Zachowanie płynów nienewtonowskich niezależne od czasu można sklasyfikować zgodnie z tabelą 1 (porównaj także rys. 2).

Tabela 1. Główne typy przepływów nienewtonowkich.

Przepływ	Przeływ dylatancyjny	Przepływ lepkoplastyczny

pseudoplastyczny		Binghama	Cassona
lepkość pozorna zmniejsza się wraz ze wzrostem szybkości ścinania	lepkość pozorna wzrasta wraz ze wzrostem szybkości ścinania	płyny zachowują się w sposób newtonowski po przekroczeniu progowego ścinania (wartości plastyczności) (płyny nie płyną aż nie osiągną granicy plastyczności)	zanim pojawi się gradient prędkości musi zostać osiągnięta granica plastyczności (jak w przypadku płynów Binghama), ale zależność między naprężeniem a szybkością deformacji nie jest liniowa
Np. farby, szampon, ketchup	Np. mokry piasek, stężona zawiesina skrobi	Np. pasta do zębów, kre	em do rąk

Gdy lepkość płynu zmienia się w czasie, może należeć do jednego z rodzajów przepływów zawartych w tabeli 2:

#### Table 2. Rodzaje przepływów zależnych od czasu.

Przepływ tiksotropowy	Przepływ reopektyczny (lub antytiksotropowy)*
lepkość pozorna zmniejsza się wraz z czasem działania naprężeń <sup>1</sup>	lepkość pozorna zwiększa się wraz z czasem działania naprężeń
powszechne w przemyśle spożywczym i chemicznym (np. jogurt, farba)	bardzo rzadki (np. gips rozrobiony z wodą)

\* czasami te terminy są rozróżniane<sup>2</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Jeśli spadek lepkości pozornej jest nieodwracalny, zachowanie to jest często nazywane załamaniem ścinania (shear-break-down).

Powyższa klasyfikacja jest arbitralna – rzeczywisty układ często wykazuje dwa lub nawet więcej typów nienewtonowskich zachowań.

Zachowanie nienewtonowskie odzwierciedla złożoność wewnętrznej struktury płynu. Takie zachowanie jest powszechnie obserwowane w układach materii miękkiej, które są czasami określane jako "ciecze ustrukturyzowane", a których właściwościami rządzą słabe oddziaływania (tj. oddziaływania, których skala energii jest porównywalna do energii cieplnej) między składnikami. Przepływ zaburza te oddziaływania i – w rezultacie – złożoną strukturę molekularną lub nanoskalową.

Zmniejszanie się lepkości pozornej wraz z czasem działania naprężeń ścinających obserwuje się częściej niż jej wzrost.

W pierwszym przypadku może pochodzić z rozpadu struktury sieci molekularnej lub z zmiany orientacji lub rozplątywania makrocząsteczek pod wpływem ścinania (ten ostatni przypadek zostanie omówiony szczegółowo później). W drugim przypadku, mniej powszechny wzrost lepkości przy ścinaniu można przypisać, na przykład, konwersji oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych do międzycząsteczkowych w roztworach polimerów lub agregacji spowodowanej tworzeniem wiązań indukowanych ścinaniem w stężonych zawiesinach (np. flokulacja indukowana ścinaniem). Efekt ten może to również być spowodowany zakleszczaniem się mocno wydłużonych cząstek wskutek obracania ich przez przepływ ścinający.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> **Anty-tiksotropia** (nazywana także ujemną tiksotropią) – pod wpływem ścinania powstanie nie istniejąca wcześniej struktura. Struktura ta znika po zaprzestaniu ścinania. Tak więc ujemna tiksotropia odnosi się do wzrostu lepkości w czasie tylko podczas ścinania, a wzrost ten jest całkowicie odwracalny [3].

**Reopeksja** – w materiałach wykazujących reopeksję podczas dostatecznie silnego ścinania zachodzi niszczenie struktury. Struktura ta odbudowuje się szybciej przy bardzo niskich szybkościach ścinania niż w stanie całkowitego spoczynku (materiały tiksotropowe szybciej odzyskują swoją strukturę w spoczynku niż przy niskich szybkościach ścinania. Zatem niewielie naprężenie ścinające przyspiesza rekonstrukcję, która zachodzi także bez ścinania, aczkolwiek wolniej.



Rys. 2. Klasyfikacja nienewtonowkich przepływów niezależnych od czasu.

W większości płynów, które wykazują zachowanie zależne od ścinania, obserwuje się również zależność lepkości od czasu trwania i historii ścinania. Deformacja niszczy wewnętrzną strukturę cieczy strukturalnej, a powrót do struktury wymaga czasu, co powoduje przejawianie się efektu tiksotropowego lub anty-tiksotropowego. Istnieją również przypadki, w których zerwanie wiązań jest nieodwracalne, tak jak w żelach polimerowych. Tutaj lepkość nie powróci po usunięciu naprężeń. Istnieją jeszcze inne układy, takie jak ciekłe kryształy, w których struktura nie rozpada się nieodwracalnie, ale czas regeneracji jest bardzo długi. W tym przypadku również zmiana struktury będzie w zasadzie nieodwracalna.

Znanych jest wiele matematycznych modeli przepływu płynów nienewtonowskich. Modele te wiążą naprężenie ścinające płynu z szybkością ścinania. Jednym z najczęściej stosowanych modeli jest model "Ostwalda de Weale" lub model prawa potęgowego, opisany równaniem (3):

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n \tag{3}$$

gdzie  $\kappa$  i *n* są parametrami empirycznymi zależnymi od właściwości płynu i temperatury. Stała  $\kappa$  jest miarą konsystencji płynu: im wyższe  $\kappa$ , tym bardziej lepki płyn. Wykładnik n (często określany jako kryterium przepływu) jest miarą stopnia zachowania nienewtonowskiego: im większe odchylenie od jedności, tym wyraźniejsze są nienewtonowskie właściwości płynu. Pozorna lepkość płynu może być wyrażona zależnością potęgową:

$$\eta = \kappa \, \dot{\gamma}^{n-1} \tag{4}$$

Dla płynu pseudoplastycznego n < 1, natomiast n > 1 dla dylatancyjnego. Gdy n = 1, równanie (4) sprowadza się do przypadku płynu newtonowskiego.

Jedną z wad modelu potęgowego jest to, że nie opisuje on lepkości wielu płynów nienewtonowskich (np. zawiesin lub roztworów polimerów) w obszarach bardzo niskich i bardzo wysokich szybkości lub naprężeń ścinania, gdzie lepkość przyjmuje graniczne stałe wartości przy niskich i wysokich szybkościach ścinania. Równania przewidujące taki kształt krzywej reologicznej wymagają co najmniej czterech parametrów. Jednym z takich jest równanie Crossa:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + K \dot{\gamma}^n} \tag{5}$$

where  $\eta_0$  and  $\eta_\infty$  są asymptotycznymi wartościami lepkości odpowiednio przy bardzo małych i bardzo wysokich szybkościach ścinania, *K* i *n* to dwa inne parametry modelu. W obszarze pośrednim, gdzie  $\eta <<\eta_0$  i  $\eta >>\eta_\infty$  równanie (5) upraszcza się do postaci "prawa potęgowego".

Jednym z najprostszych modeli lepkoplastycznych jest model plastyczny Binghama. Idealnym materiałem Binghama jest elastyczne układ zachowujący się jak ciało stałe przy niskich wartościach naprężenia ścinającego i jak płyn newtonowski powyżej wartości krytycznej zwanej granicą plastyczności Binghama. Związek między naprężeniem ścinającym a szybkością ścinania ma postać:

$$\tau = \kappa_{\rm B} \dot{\gamma} + \tau_{\rm y}, \ \text{gdy} \quad \tau \ge \tau_{\rm y} \quad \text{i} \quad \gamma = 0, \ \text{gdy} \quad \tau \le \tau_{\rm y} \tag{6}$$

gdzie  $\kappa_{\rm B}$  i  $\tau_{\rm y}$  są stałymi interpretowanymi odpowiednio jako lepkość plastyczna i granica plastyczności.

Jednak model plastyczny Binghama nie jest w stanie poradzić sobie z charakterystyką spadku lepkości pozornej przy ścinaniu płynów nienewtonowskich. Model Cassona uwzględnia zarówno granicę plastyczności, jak i zachowanie przy ścinaniu:

$$\sqrt{\tau} = \kappa_{\rm C} \sqrt{\dot{\gamma}} + \sqrt{\tau_{\rm y}} \quad \text{gdy} \quad \tau \ge \tau_{\rm y} \quad \text{i} \quad \gamma = 0 \quad \text{gdy} \quad \tau \le \tau_{\rm y} \quad \tau \le \tau_{\rm y}$$
(7)

gdzie  $\kappa_{\rm C}$  jest pewną stałą.

Model Herschela-Bulkleya, zwany także uogólnionym równaniem potęgowym, rozszerza prosty model potęgowy o granicę plastyczności i pseudoplastyczność w następujący sposób:

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n + \tau_v, \text{ gdy } \tau \ge \tau_v \text{ i } \gamma = 0, \text{ gdy } \tau \le \tau_v$$
(8)

gdzie  $\kappa$  i *n* są stałymi modelu. Główną zaletą uogólnionego równania potęgowego jest jego stosowalność do dużej liczby płynów nienewtonowskich w szerokim zakresie szybkości ścinania.

Istnieje wiele różnych metod i technik pomiaru lepkości płynów i dostępnych jest wiele różnych typów przyrządów komercyjnych (wiskozymetry i reometry). Pomiary reologiczne są często wykonywane w reometrach rotacyjnych, w których badany materiał jest odkształcany pomiędzy dwoma współosiowymi cylindrami, stożkami, płytami lub stożkiem i płytą. Większość instrumentów działa na zasadzie obrotu względem wspólnej osi centralnej. Urządzenia pomiarowe z systemem współosiowych cylindrów można podzielić na dwie główne kategorie, w zależności od tego, czy obraca się cylinder wewnętrzny czy zewnętrzny, znane odpowiednio jako system Searle i Couette. Przyrządy obrotowe mogą pracować w trybie stałego ścinania (stała prędkość kątowa) lub oscylacyjnym (dynamicznym). Niektóre instrumenty działają w trybie kontrolowanego naprężenia, inne – przy kontrolowanej szybkości ścinania.

Dodatki polimerowe są szeroko stosowane do modyfikacji właściwości reologicznych roztworów w wielu różnych zastosowaniach przemysłowych (np. w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym jako zagęszczacze, środki wiążące lub zwilżające; w produkcji tabletek, w środkach smarnych do poprawy wskaźnika lepkości olejów silnikowych; w przemysłu naftowego w celu zmniejszenia oporów przepływu lepkiego, w zakładach uzdatniania wody do

oczyszczania ścieków oraz w wielu innych dziedzinach). Jednym z najszerzej stosowanych polimerów jest poliakrylamid (PAAm), syntetyczny, rozpuszczalny w wodzie polimer pochodzący od monomeru akryloamidowego. PAAm jest szeroko stosowany w takich dziedzinach, jak kondycjonowanie gleby, przetwarzanie masy papierniczej, oczyszczanie ścieków i przetwórstwo minerałów. Jednym z ważnych zastosowań PAAm jest zwiększony odzysk ropy, gdzie wodne roztwory PAAm o wysokiej lepkości są pompowane do szybów naftowych. Średnia masa cząsteczkowa komercyjnego PAAm waha się w przybliżeniu od  $1 \cdot 10^3$  do  $15 \cdot 10^6$  D.

Sposób przepływu cieczy zawierających polimer różni się znacznie od zachowania prostych cieczy. W roztworze makrocząsteczki mogą przybierać różne kształty, w zależności od charakteru łańcucha i ich interakcji z rozpuszczalnikiem. Różnice te znajdują odzwierciedlenie w lepkości i innych właściwościach reologicznych. W odpowiedzi na deformację cząsteczka polimeru może zmienić zarówno swój kształt, jak i orientację.

Dla ilustracji rozważmy zachowanie przepływu roztworów liniowego homopolimeru, takiego jak PAAm. W dobrych rozpuszczalnikach łańcuchy polimerowe pęcznieją i przybierają kształt kłębka. W przypadku braku przepływu poszczególne kłębki przyjmują konformację równowagową. Podczas ścinania rozpuszczalnik może przepływać przez kłębki, przez co każdy segment polimeru może doświadczać oporu tarcia powodujacego zaburzenie konformacji kłębka. Łańcuchy będą próbowały przeorganizować się poprzez dyfuzję, aby odzyskać konformację równowagową. Przy niskich szybkościach ścinania ruchy Browna są wystarczająco silne, aby zrównoważyć siły deformujące (lub innymi słowy, czas relaksacji struktury kłebka jest mały w porównaniu z odwrotnościa szybkości deformacji (wielkość ta ma wymiar czasu), a lepkość roztworu pozostaje stała. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania odwrotność szybkości ścinania staje się krótsza niż czas relaksacji, co oznacza, że makrocząsteczki pozostają w formie odkształconej, co prowadzi do mniejszego rozpraszania energii, a w konsekwencji do mniejszej lepkości. Wraz ze wzrostem szybkości ścinania kłębki mogą rozwinąć się w struktury podobne do strun ustawionych równolegle do kierunku przepływu. W rezultacie, powyżej pewnej wartości szybkości ścinania, lepkość rozcieńczonego roztworu polimeru pozostaje stała (tj. nie zmienia się wraz ze wzrostem szybkości ścinania).

Opisany powyżej wpływ ścinania na konformację i dynamikę cząsteczek polimeru dotyczy tylko roztworów rozcieńczonych, których reologia zależy wyłącznie od dynamiki poszczególnych łańcuchów i liczby łańcuchów (czyli stężenia) w układzie.



Rys. 3. Krzywa płynięcia dla roztworu polimeru przedstawiająca trzy obszary struktur makrocząsteczek.

W stężonych roztworach polimerów liniowych kłębki polimerowe są ze sobą silnie splątane (patrz Rys. 3). Splątania ograniczają ruch segmentów polimeru, a zatem wydłużą czas relaksacji. Aby nastąpił przepływ, łańcuchy muszą się rozplątać. Wymaga to stosunkowo dużego rozproszenia energii, które jest mierzone makroskopowo jako wysoka lepkość. Ponieważ liczba splątań silnie wzrasta wraz ze stężeniem polimeru, a przy stałym stężeniu masowym wraz z długością łańcucha, wyjaśnia to jakościowo silną zależność lepkości od stężenia i masy cząsteczkowej. Przy niskich szybkościach ścinania i warunkach stanu stacjonarnego, w jednostce czasu w wyniku ruchu Browna powstanie tyle splątań, ile ulega rozplątaniu, a zatem układ zachowuje się jak płyny newtonowskie (pierwsze plateau newtonowskie, rys. 3). Wraz ze wzrostem szybkości ścinania zwiększa się szybkość rozplątywania, a powyżej pewnej szybkości ścinania nie można już tego kompensować tego procesu. Powstaje nowy stan ustalony, w którym liczba splątań między cząsteczkami polimeru jest mniejsza. Oznacza to, że aby zaszło dalsze ścinanie, mniej splątań musi zostać poluzowanych, co skutkuje niższym rozpraszaniem energii, a tym samym niższą

pozorną lepkością. Przy dużych szybkościach ścinania czas potrzebny na tworzenie splątań staje się zbyt krótki, a gdy szybkość ścinania osiąga lub przekracza pewną wartość, cząsteczki polimeru pozostają całkowicie rozplątane. Wówczas lepkość ponownie staje się stała. Obszar ten nazywany jest drugim plateau newtonowskim (rys. 3). Ponieważ czas relaksacji zmniejsza się wraz z lepkością, a także ze stężeniem polimeru, najniższa wartość szybkości ścinania, przy której występuje drugie plateau, będzie wzrastać wraz ze zmniejszaniem się stężenia polimeru.

Jeśli rozplątywanie i ponowne tworzenie splątań zajmuje trochę czasu, można zaobserwować tiksotropowe zachowanie stężonego roztworu polimeru.

# Część praktyczna

Celem eksperymentu jest zbadanie przepływu roztworów PAAm o różnych stężeniach. W tym celu należy określić zależności między lepkością roztworu a szybkością ścinania. Należy zbadać ewentualną zależność lepkości roztworu od czasu ścinania przy co najmniej dwóch różnych szybkościach ścinania<sup>3</sup>.

# Odczynniki i aparatura

• PAAm (Aldrich, masa cząsteczkowa 5·10<sup>6</sup> D) rozpuszczony w mieszaninie wody i gliceryny w stosunku masowym 1/1. Stężenie polimeru w zakresie 0,1 - 2,5% wagowych (Ponieważ polimery o bardzo dużych masach cząsteczkowych

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Należy pamiętać, że lepkość płynu tiksotropowego jest funkcją nie tylko naprężenia ścinającego, ale także wcześniejszej historii ruchu w płynie.

rozpuszczają się wolno, roztwory PAAm należy przygotować z przynajmniej dwutygodniowym wyprzedzeniem.

• Wiskozymetr rotacyjny Fungilab S.A., model Expert L PPR wyposażony w adapter APM/B lub podobny. Adapter ten, dzięki cylindrycznemu kształtowi pozwala na pomiar wyznaczanie zarówno szybkości ścinania i naprężenia ścinającego. Potrzebna jest tylko niewielka ilość próbki.

# Pomiar lepkości pozornej I naprężenia scinającego

### I. Montaż adapteru o małej pojemności

Adapter dla małej próbki składa się cylindrycznego pojemnika komory próbki, szyny mocującej, dwóch śrub mocujących, korka dolnego z czujnikiem temperatury, korka górnego, haczyka i gwintu oraz 3 wrzecion współosiowych (TL5, TL6, TL7). Zastosowany w eksperymencie adapter APM/B bez płaszcza cyrkulacyjnego umożliwia kontrolę temperatury poprzez zanurzenie komory pomiarowej w kąpieli termostatycznej (jak pokazano na rys.4).



- Rys. 4. Zdjęcie po lewej: zmontowany adapter małej objętości APM/B. Zdjęcie po prawej: APM/B zanurzony w kąpieli termostatycznej.
- Zmontuj adapter małej objętości zgodnie z instrukcjami podanymi poniżej (patrz również rys. 5, który wyjaśnia montaż adaptera APM/B i jego podłączenie do wiskozymetru):
- Sprawdź, czy wiskozymetr cyfrowy jest prawidłowo przymocowany do podstawy
- o Przymocuj szynę mocującą do korpusu wiskozymetru
- Napełnij komorę próbki odpowiednią objętością roztworu polimeru (zgodnie z Tabelą 3) za pomocą automatycznej pipety. Uważaj, aby podczas tego procesu nie wprowadzić pęcherzyków powietrza
- Wybierz odpowiednie wrzeciono i włóż do roztworu.
- o Przymocuj komorę próbki do szyny mocującej
- Połącz czujnik temperatury komory próbki z wiskozymetrem (gniazdo znajduje się z tyłu wiskozymetru)
- Przytrzymaj złącze wrzeciona i zawieś je na haku.

Drugi koniec haka należy połączyć z osią wiskozymetru.

 Podłącz wrzeciono do osi wiskozymetru. Stosowany wiskozymetr jest wyposażony w system PPR (Push, Plug and Play). Zgodnie z tym systemem wrzeciono należy zamocować w trzech następujących krokach (patrz rys.6):

Krok 1: Przytrzymując wrzeciono popchnij w górę główną oś

Krok 2: Stale naciskając na oś podłącz wrzeciono

Włóż wrzeciono do roztworu.

Krok 3: Zwolnij oś główną, a wrzeciono zostanie całkowicie połączone

- Sprawdź poziom roztworu. Powinien znajdować się mniej więcej pośrodku stożka nad wrzecionem.
- o Umieść górny korek na komorze próbki.
- Odłącz wrzeciono przed uruchomieniem autotestu i podłącz ponownie przed pomiarem.

Wrzeciono	Szybkość ścinania [s-1] *)	Objetość próbki [ml]
TL5	1,32 x RPM	8,0
TL6	0,34 x RPM	10,0
TL7	0,28 x RPM	11,5

Tabela 3. Cechy wrzecion i objętości próbek zależne od typu wrzeciona

\*) Szybkość ścinania jest obliczana dla cieczy newtonowskich.





Rys. 5. Części adapteru APM/B



Rys. 6. Montaż adapteru do systemu PPR.



Fig.7. Prawidłowo napełniona komora adapteru APM/B.

 W celu wymiany wrzeciona lub próbki należy usunąć stare wrzeciono odczepiając haczyk od wiskozymetru i powoli opuścić wrzeciono do pojemnika na próbkę. Następnie odłączyć pojemnik na próbkę i ostrożnie wyjąć wrzeciono. Zarówno wrzeciono, jak i pojemnik na próbki należy umyć ciepłą wodą, a następnie osuszyć za pomocą bibuły filtracyjnej (lub ręcznika papierowego).

#### II. Pomiar

• Wypoziomuj wiskozymetr używając pęcherzykowej poziomicy na instrumencie (w tym celu użyj śrub regulacyjnych podstawy).

- Sprawdź, czy kabel zasilający jest podłączony do urządzenia i do zasilania. Sprawdź również połączenie między instrumentem a komputerem.
- Włącz przełącznik z tyłu wiskozymetru. Instrument wyda sygnał dźwiękowy, wskazując, że został uruchomiony i pokaże następujący ekran:



• Uruchom Autotest. Menu Test-run umożliwia weryfikację działania wiskozymetru w sposób umożliwiający wykrycie awarii silnika w prosty i praktyczny sposób. Na ekranie pojawi się następujący komunikat:



<u>BARDZO WAŻNE:</u> Test-run należy przeprowadzić bez wrzeciona. W przypadku pomyślnego sprawdzenia, urządzenie wyda sygnał dźwiękowy po zakończeniu i pojawi się następujące menu główne:



• Ponownie przymocuj wrzeciono do wiskozymetru.

• Na ekranie menu głównego, z kursorem "▶" przy polu "Options", naciśnij dwukrotnie klawisz "ENTER", aby wybrać tę opcję, co pozwoli na aktywację rejestracji wyników eksperymentu. Zostaniesz przekierowany do następującego ekranu:

2	File	
Mode	OFF	
Ini.	00h 00m 00s	
End	00h 00m 00s	
Inc	00h 00m 00s	

Tryb domyślny to 'OFF'. Aby aktywować rejestrację użyj klawiszy kursora ' $\blacktriangle$ ' lub ' $\blacktriangledown$ ' aby ją włączyć 'ON'. Gdy pole jest aktywne, możesz wybierać pozostałe pola, przechodząc od jednego do drugiego za pomocą klawisza " $\blacktriangleright$ ".

Aby zmodyfikować wybrane pole, naciśnij "ENTER". Wybrane pole będzie migać na ekranie do czasu jego modyfikacji, Zmień ustawienie używając klawiatury numerycznej i wprowadzając w ten sposób żądane wartości w miejsca poszczególnych cyfr. Po wprowadzeniu cyfry program automatycznie przejdzie do następnej cyfry. Aby zapisać zmiany, naciśnij "ENTER", co spowoduje odznaczenie pola i zapisanie wprowadzonych wartości. (Uwaga: Klawisze wyjścia "MEM/CLEAR" i klawisz " ◀" przeniosą cię odpowiednio do ekranu menu głównego lub do poprzedniego ekranu. Po naciśnięciu klawisza "MEM/CLEAR" ostatnio wprowadzone zmiany nie zostaną zapisane).

- Ini: czas rozpoczęcia zapisu wyników (np. 00:00:00)
- End: czas zakończenia zapisu wyników (np. 05:00:00)

Inc: odstępy czasu w których rejestrowane są aktualne wartości pomiarowe

W celu prawidłowego doboru ustawień skonsultuj się z asystentem.

• Następnie po powrocie do ekranu głównego menu można rozpocząć konfigurację pomiaru. Po wybraniu pola "Measurements", a następnie naciśnięciu "ENTER" zostaniesz przeniesiony do ekranu:

Measu	rement Conf
SP: L1	RPM:100.0
d: 1.0000	g/cm3
Max:	60.0

Do poruszania się po polach używaj klawisza ' $\blacktriangleright$ '. Za pomocą klawisza 'ENTER', ' $\blacktriangle$ ' i ' $\nabla$ ' możesz przejść do edycji każdego z pól. Przyjrzyjmy się najpierw, co reprezentuje każde pole i jak je zmodyfikować

- SP: wrzeciono używane do eksperymentu
- RPM: szybkość robocza
- d: gęstość próbki
- Max: Maksymalna lepkość mierzalna przy pomocy wybranego wrzeciona i szybkości roboczej.

<u>Pole SP</u> wraz z wybraną szybkością określają maksymalną i minimalną wartość lepkości, a także możliwość pomiaru naprężenia ścinającego. Przy wymianie wrzeciona należy również zmodyfikować pole SP. W tym celu należy je wybrać klawiszem 'ENTER'. Ekran pokaże tylko te wrzeiona, które są kompatybilne z modelem wiskozymetru. Naciskając 'ENTER' i klawisz '2 M2' wybieramy grupę wrzecion TL.

<u>Pole RPM</u> (liczba obrotów na minutę) pokazuje szybkość, przy której będą prowadzone pomiary. Seria EXPERT obejmuje 54 pre-definiowane szybkości: 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.1, 1.2, 1.4, 1.5, 1.8, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6, 7.5, 8, 10, 12, 15, 17, 20, 22, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 75, 80, 90, 100, 105, 120, 135, 140, 150, 160, 180, 200 RPM. Lepkość płynu i używane wrzeciono określają rzeczywiście dostępny zakres szybkości (patrz tabele 8 do 18 instrukcji obsługi). Szybkość można

modyfikować: po wybraniu odpowiedniego pola za pomocą klawisza ' $\blacktriangleright$ ', można poruszać się po wstępnie ustalonej liście szybkości za pomocą klawiszy ' $\blacktriangle$ ' i ' $\nabla$ '. W celu modyfikacji wybranej szybkości naciśnij klawisz ' $\blacktriangleright$ ' aby zmienić wartość.

<u>Pole 'd' (density</u>): W tym polu można wprowadzić gęstość mierzonego płynu. UWAGA: Jeśli zmodyfikujemy to pole, wiskozymetr będzie podawał wartości lepkości kinematycznej w cSt (centyStokesach) natomiast, gdy zachowasz domyślną wartość gęstości, pomiary będą prowadzone w cP (centyPuazach), P (Puazach) lub mPa·s, Pa·s (a więc pomiar będzie dotyczył lepkości dynamicznej).

• Naciśnięcie klawisza 'ON' po wprowadzeniu parametrów pomiaru do wiskozymetru spowoduje start ruchu wrzeciona co oznacza, że urządzenie jest gotowe do rozpoczęcia zbierania danych. UWAGA: Jeżeli po potwierdzeniu wartości wszystkich pól naciśniesz klawisz 'MEM/CLEAR' (zamiast klawisza "ON"), powrócisz do ekranu głównego menu, tracąc wprowadzoną konfigurację pomiaru. Jeśli naciśniesz klawisz '◀', stracisz również wprowadzone wartości I pwrócisz do ekranu głównego menu). Po naciśnięciu klawisza 'ON' uzyskuje się dostęp do ekranu:

```
------Measuring------
SP: L1 RPM:100.0
V: 30.4 cP
50.1 % T: 25.1°C
```

W miarę jak instrument zbiera dane o lepkości (jeden zestaw wyników na każdy obrót wrzeciona), informacje na ekranie będą aktualizowane. Na ekranie zobaczysz

- SP: bieżące wrzeciono (wybrane wcześniej).
- RPM: szybkość robocza (wybrana wcześniej).
- V: lepkość. Wartość wyrażona w cP lub mPa·s albo cSt (w przypadku wprowadzenia gęstości innej niż domyślna).
- %: procent zakresu mierzonej skali.
- T: temperatura próbki (°C lub °F).

**UWAGA:** Pole prędkości będzie migotać, dopóki prędkość silnika nie ustabilizuje się.

**UWAGA:** W zależności od wybranej prędkości, możliwe jest, że pojawienie się odczytu prędkości zajmie kilka sekund lub minut. Ważne jest, aby wiskozymetr wykonał co najmniej pięć obrotów (co odpowiada pięciu pomiarom) przed uznaniem pomiarów za prawidłowe, ponieważ urządzenie potrzebuje tego czasu, aby się ustabilizować. Ważne jest również, aby brać pod uwagę tylko wyniki stabilnej próbki.

Oprócz wizualizacji pomiarów wykonanych na próbce, użytkownik może również wykonywać inne czynności z poziomu ekranu.

Za pomocą klawiszy "▲" i "▼" można zwiększyć lub zmniejszyć prędkość obrotową wrzeciona (RPM). Kiedy naciśniesz jeden z tych dwóch klawiszy, prędkość obrotowa odpowiednio wzrasta lub maleje w stosunku do poprzedniej prędkości. W ten sposób możemy wygodnie modyfikować szybkość obrotu bez konieczności wychodzenia z ekranu pomiaru. Po dokonaniu zmiany prędkości pole zacznie ponownie migać, aż prędkość silnika się ustabilizuje.

**WAŻNE:** Gdy procent skali podstawowej jest niższy niż 15% lub wyższy niż 100%, pomiaru nie można uznać za prawidłowy, a urządzenie wyda dźwięk ostrzegawczy przy każdym obrocie wykonanym w tych okolicznościach.

Za pomocą klawisza "ON" można zatrzymać lub uruchomić silnik, co pozwala na chwilowe przerwy w eksperymencie. Kolejne naciśnięcie przycisku "MEM/CLEAR" spowoduje przerwanie pomiaru i powrót do głównego ekranu, natomiast ponowne naciśnięcie przycisku "ON" spowoduje wznowienie pomiarów z tą samą konfiguracją.

• Określanie szybkości ścinania i naprężenia ścinającego: Po naciśnięciu "ENTER" na głównym ekranie pomiarowym, pojawi się następujący ekran:

Measuring				
SP: TL7	RPM:100.0			
SR:	2012.4			
SS:	117.7			
50.5	% T: 25.1°C			

Naciskając klawisz "ON", zatrzymujemy silnik, a naciskając go ponownie, rozpoczynamy serię pomiarów na powrót (w ten sam sposób, jak opisano wcześniej). Pola, które tutaj widzimy to:

- SP: bieżące wrzeciono
- RPM: szybkość robocza
- SR: szybkość ścinania
- SS: naprężenie ścinające
- %: procent zakresu mierzonej skali
- ✤ T: temperatura próbki (°C lub °F).

## III. Transfer danych z lepkościomierza do komputera PC

Aplikacja Datalogger (dostarczona przez producenta wiskozymetru) umożliwia transfer danych z pliku zapisanego w wiskozymetrze do komputera PC, przy założeniu, że ten ostatni dysponuje odpowiednią konfiguracją wejścia/wyjścia. Po odebraniu danych program utworzy plik zgodny z Microsoft Excel zawierający odebrane dane.

WAŻNE: W celu pomyślnego przeniesienia danych z wiskozymetru do komputera należy zatrzymać obrót wrzeciona i klawiszem '◀' przejść do ekranu menu głównego. Należy przenieść dane po każdej modyfikacji parametrów pomiarowych.

Po starcie programu Datalogger zobaczysz następujące okno:

Data Logger. BETA vCLI 1.00	
Output File Name (Excel format):	1
1	Browse
	COM1 COM2
Download from device Stop	Close

Na pierwszym zrzucie ekranu widać różne kontrolki i linie edycji. Zaczynając od góry widoczna jest linia edycji, w której należy wpisać nazwę pliku, w którym zostaną zapisane dane z wiskozymetru. Konieczne jest wprowadzenie pełnej ścieżki do pliku (lun plik zostanie zapisany w katalogu bieżącym). Plik powinien mieć rozszerzenie .xls.

Jeśli chcesz zobaczyć standardowe okno wyboru miejsca zapisu i nazwy pliku, kliknij przycisk "Bowse" na dole. Jeśli wybierzesz nazwę pliku w tym oknie, rozszerzenie \*.xls zostanie dodane automatycznie.

Abrir						? ×
<u>B</u> uscaren: 🏠 M	fis documentos	•	£	<u></u>	<b>e</b> ř	<b></b>
Mis imágenes						
- Datai						
<u>N</u> ombre de archivo:						Abrir
<u>T</u> ipo de archivos:	Excel files(*.xls)			-		Cancelar

Po wybraniu ścieżki dostępu i nazwy pliku z danymi, których chcesz użyć, będziesz musiał wybrać port komunikacyjny, przez który nawiążesz połączenie.

Data Logger. BETA vCLI 1.00	
Output File Name (Excel format): C:\Mis documentos\Data1.xls	Browse
	COM1 COM2
Download from device Stop	Close

Po wybraniu portu, którego chcesz użyć, możesz przystąpić do pobierania informacji z wiskozymetru. Musisz nacisnąć przycisk "Download from device". Pojawią się wtedy informacje o postępie procesu importu.

Pierwsze komunikaty wskazują stan połączenia, port i prędkość przesyłania danych.

Data Logger. BETA vCLI 1.00	
Output File Name (Excel format):	
C:\Mis documentos\Data1.xls	Browse
Connecting to ViscoElite Using COM1, 9600 bauds.	COM1 COM2
Download from device Stop	Close

Jeśli połączenie nie jest zadowalające, można przerwać transmisję przyciskiem 'Stop'. Wówczas, okno powraca do stanu początkowego. Wyświetlana jest informacja o przerwaniu transmisji danych.

Data Logger. BETA vCLI 1.00	
Output File Name (Excel format): C:\Mis documentos\Data1.xls	Browse
Connecting to ViscoElite Using COM1, 9600 bauds. Download aborted.	COM1 COM2
Download from device Stop	Close

W przypadku zadowalającego połączenia, program pobierze dane z wiskozymetru i utworzy plik z wynikami o zadanej nazwie i we wskazanym katalogu.

Data Logger. BETA vCLI 1.00	
Output File Name (Excel format):	
C:\Mis documentos\data1.xls	Browse
Connecting to ViscoElite Using COM1, 9600 bauds.	COM1 COM2
Download from device Stop	Ciose

Data Logger. BETA vCLI 1.00	
Output File Name (Excel format): C:\Mis documentos\data1.xls	Browse
Connecting to ViscoElite Using COM1, 9600 bauds. End of download. Excel file generated.	COM1 COM2
Download from device Stop	Close

# Analiza wyników

• Wykreśl lepkość pozorną roztworu polimeru jako funkcję czasu ścinania. Porównaj zależności dla różnych szybkości ścinania.

• Wykreśl lepkość pozorną badanego roztworu polimeru jako funkcję szybkości ścinania.

• Do opisu zachowania przepływu płynów stosowane są różne modele. Jeśli uda się dopasować model do zestawu danych eksperymentalnych, można na jego podstawie przewidzieć zachowanie przepływu w zakresie szerszym niż zakres eksperymentalny. Liczba dowolnych parametrów modeli, a także ich przewidywalność jest różna. Na przykład, niektóre modele są bardziej odpowiednie dla roztworów polimerów o szerokim rozkładzie MW (stopniowe przejście z plateau newtonowskiego do obszaru spadku lepkości przy ścinaniu), a niektóre dla polimerów o wąskim rozkładzie MW (ostre przejście między obszarami newtonowskimi i nienewtonowskimi).

Model Ostwalda de Weale'a (model prawa potęgowego), dany równaniem 4, jest najprostszym modelem wymagającym dwóch parametrów dopasowania:  $\kappa$  i *n*. Model ten jest w stanie opisać tylko zachowanie newtonowskie i wzrost albo spadek lepkości przy ścinaniu.

Model Crossa (równanie 5), jak również kilka innych modeli trzyparametrowych (np. model Carreau podany w równaniu 10 i model Hamersmy podany w równaniu 11) są w stanie opisać lepkość newtonowską, wzrost oraz spadek

lepkości przy ścinaniu, a także przejście między nimi przy użyciu trzech parametrów:

...

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_1}\right)^2\right)^n}$$
(9)  
$$\eta = \frac{\eta_\infty}{1 - \frac{\tau_2}{\tau} \left(1 - \exp(-H\tau)\right)}$$
(10)

gdzie *n* i *H* – stałe oraz  $\dot{\gamma}_1$  (lub  $\tau_1$ ) i  $\dot{\gamma}_2$  (lub  $\tau_2$ ) są parametrami – wartościami progowymi między zakresami I – II oraz II – III (patrz Rys. 3).

Korzystając ze skryptów załączonych do ćwiczenia oblicz stałe dla każdego z wymienionych modeli i zanalizuj ich wartości.

Porównując odchylenia standardowe dopasowania, oceń który z modeli jest najbardziej odpowiedni do opisu właściwości badanego polimeru.

# Dyskusja

- Załóż, że wodno-glicerynowy roztwór PAAm można traktować jak roztwór atermiczny (wykładnik Flory'ego v=3/5). Spróbuj ocenić, czy badany roztwór jest rozcieńczony (kłębki polimeru w roztworze nie zachodzą na siebie), czy też półrozcieńczony. Załóż ponadto, że M=5·10<sup>6</sup> D i odległość C-C (długość wiązania C-C) wynosi 154 pm a hybrydyzacja jest typu sp<sup>3</sup>. Pomiń wpływ rozpuszczlnika na sztywność łańcucha.
- **2.** Czy można otrzymać wartość  $\eta_{\infty}$  z uzyskanych wyników? Dlaczego?
- **3.** Jaki typ nienewtonowskego zachowania reprezentuje badany roztwór polimeru?

**4.** Zbadaj, czy badany polimer zachowuje się zgodnie z założeniami innych, znanych Ci modeli. Użyj w tym celu pozostałych skryptów zawartych w Dodatku.

#### Literatura

1. A.Ya. Malkin "Rheology Fundamentals", Chem. Tec. Publishing. Canada ,1994

2. J. Lyklema "Fundamentals of Interface and Colloid Science", Vol. IV: Particulate Colloids", Elsevier-Academic Press, 2005

3. J. F. Steffe "Rheological Methods in Food Process Engineering", Freeman Press, USA, 1996

4. J.E.Perrin, G.C.Martin J.Chem.Educ., 60, 516 (1983)

5. <u>http://www.youtube.com/watch?v=-RmamKIkpxs&feature=related</u> achieved at 28.02.2012

# **Dodatek A** (na podstawie [3])

W lepkościomierzach rotacyjnych typu Searle mierzy się moment obrotowy M niezbędny do obracania elementu zanurzonego (wrzeciona) w cieczy ze stałą prędkością kątową  $\Omega$ . Moment obrotowy powoduje powstanie naprężenia ścinającego  $\tau$ , wywieranego przez wrzeciono na płyn. W poniższym wyprowadzeniu zakłada się, że przepływ jest laminarny oraz że nie ma poślizgu na powierzchniach cylindra wrzeciona i komory. Jeżeli wrzeciono ma kształt cylindryczny, zależność pomiędzy momentem obrotowym i naprężeniem ścinającym można przedstawić następująco:

$$M = 2\pi r h r \tau = 2\pi r^2 h \tau \tag{A-01}$$

gdzie r jest odległością pomiędzy osią rotacji i punktem w płynie, w którym występuje naprężenie ścinające  $\tau$ . Wartość r musi spełniać warunek:

$$R_{\rm s} \le r \le R_{\rm c} \tag{A-02}$$

gdzie  $R_s$  i  $R_c$  oznaczają odpowiednio promień wrzeciona i cylindrycznej komory, w której odbywa się pomiar a h jest wysokością wrzeciona.

Naprężenie ścinania na powierzchni wrzeciona ( $r=R_c$ ) jest równe:

$$\tau_s = \frac{M}{2\pi \left(R_{\rm s}\right)^2 h} \tag{A-03}$$

Prędkość liniowa v na okręgu o promieniu r przy prędkości kątowej  $\omega$  wynosi:  $v = r\omega$  (A-04)

Stąd, ponieważ prędkość kątowa jest niezależna od r, można napisać:

$$\frac{dv}{dr} = r\frac{d\omega}{dr} \tag{A-05}$$

Zauważmy, że prędkość przepływu maleje wraz ze wzrostem odległości od poruszającej się powierzchni, dlatego równanie (A-05) można zapisać jako:

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv}{dr} = -r\frac{d\omega}{dr} \tag{A-06}$$

Aby powiązać prędkość kątową z naprężeniem ścinającym, zauważmy, że moment obrotowy jest stały przy stabilnym przepływie, a więc z równania (A-01) mamy:

$$r = \left(\frac{M}{2\pi h}\right)^{\frac{1}{2}} \tau^{-\frac{1}{2}}$$
(A-07)

Zróżniczkowanie równania (A-07) względem naprężenia ścinającego daje:

$$\frac{dr}{d\tau} = \left(\frac{M}{2\pi h}\right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{1}{2}\tau^{-\frac{3}{2}}\right) \tag{A-08}$$

Podstawiając wartość momentu określonego przez równanie (A-01) otrzymujemy:

$$\frac{dr}{r} = -\frac{d\tau}{2\tau} \tag{A-09}$$

Ponieważ szybkość ścinania jest funkcją naprężenia ścinającego, czyli  $\dot{\gamma} = f(\tau)$ , możemy napisać:

$$\dot{\gamma} = -r\frac{d\omega}{dr} = f(\tau) \tag{A-10}$$

Zatem, biorąc pod uwagę równanie (A-09), mamy:

$$d\omega = -\frac{dr}{r}f(\tau) = \frac{1}{2}f(\tau)\left(\frac{d\tau}{\tau}\right)$$
(A-11)

Całkując równanie (A-11) otrzymujemy ogólne wyrażenie na prędkość kątową wrzeciona  $\Omega$  jako funkcję naprężenia ścinającego w szczelinie pomiędzy poruszającą się powierzchnią (gdzie prędkość kątowa jest równa  $\Omega$ ) a wewnętrzną powierzchnią cylindrycznej komory (przy której prędkość kątowa wynosi zero), otrzymujemy:

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\tau_s}^{\tau_s} f(\tau) \frac{d\tau}{\tau}$$
(A-12)

gdzie  $\tau_c$  jest naprężeniem ścinającym na wewnętrznej powierzchni naczynia. Rozwiązanie powyższego równania jest określone przez funkcję f( $\tau$ ), której postać zależy od właściwości płynu. Równanie (A-12) można więc rozwiązać, gdy znana jest zależność pomiędzy naprężeniem ścinającym a szybkością ścinania badanego.

Jeśli płyn spełnia zależność potęgową:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{\tau}{\kappa}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{A-13}$$

rozwiązanie równania (A-12) prowadzi do:

$$\Omega = \frac{n}{2\kappa^n} \left[ \left( \tau_{\rm s} \right)^{\frac{1}{n}} - \left( \tau_{\rm c} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$$
(A-14)

Obliczając całkę (A-12) przy założeniu funkcji podcałkowej określonej przez (A-01) uzyskuje się alternatywne rozwiązanie:

$$\Omega = \frac{n}{2\kappa^{n}} \left( \frac{M}{2\pi \left( R_{\rm s} \right)^{2} h} \right)^{\frac{1}{n}} \left[ 1 - \left( \frac{R_{\rm s}}{R_{\rm c}} \right)^{\frac{2}{n}} \right]$$
(A-15)

Z równania (A-15) wynika, że moment obrotowy nie jest wprost proporcjonalny do szybkości obrotowej wrzeciona – na zależność silnie wpływa wykładnik *n*.

Zakładając, że siły działające na powierzchni wrzeciona równoważą się wzajemnie (eq (A-01) można otrzymać następujące wyrażenie na szybkość ścinania

$$\dot{\gamma} = \mathbf{f}(r) = \left(\frac{M}{2 \pi r^2 h \kappa}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{A-16}$$

słuszne dla płynu spełniającego zależność potęgową (A-13). Wtedy szybkość ścinania na powierzchni wrzeciona wynosi:

$$\dot{\gamma}_{\rm s} = f(R_{\rm s}) = \left(\frac{M}{2\,\pi\,(R_{\rm s})^2\,h\,\kappa}\right)^{\frac{1}{n}} \tag{A-17}$$

1

Przez podstawienie M z równania (A-15) otrzymujemy:

$$\dot{\gamma}_{\rm s} = \frac{2\Omega}{n} \cdot \frac{(R_{\rm c})_n^2}{(R_{\rm c})_n^2 - (R_{\rm s})_n^2}$$
 (A-18)

Gdy  $R_c >> R_s$  (tzn. przy pomiarach prowadzonych w dużych naczyniach) powyższe równanie może zostać zredukowane do prostej proporcji:

$$\dot{\gamma}_{\rm s} = \frac{2\Omega}{n} \tag{A-19}$$

## **Dodatek B** (wiskozymetry rotacyjne)

Wiskozymetry rotacyjne są najczęściej używanymi przyrządami do pomiaru lepkości w zastosowaniach laboratoryjnych i przemysłowych. Ich zasada działania opiera się na pomiarze siły lub momentu obrotowego potrzebnego do obracania wrzeciona lub cylindra z określoną prędkością w próbce (płynie) umieszczonej w innym nieruchomym cylindrze.

Rys. 3 przedstawia schematycznie konstrukcję lepkościomierza rotacyjnego. Cylinder wewnętrzny 1 połączony z wałem 2 jest umieszczony wewnątrz cylindra zewnętrznego 4 wypełnionego płynem 3, którego lepkość ma być mierzona. Wewnętrzny cylinder jest obracany ze stałą prędkością przez silnik synchroniczny 5 za pośrednictwem koła zębatego 6. Zewnętrzny cylinder jest nieruchomy. Płyn wokół obracającego się cylindra podlega sile, na skutek której zachodzi wzajemne przemieszczanie się jego warstw (przepływ laminarny). Ponieważ płyn opiera się ruchowi obrotowemu ze względu na swoją lepkość, stopień naciągnięcia sprężyny 7 jest miarą lepkości płynu.



Rys. 3. Schemat wiskozymetru rotacyjnego.

# Dodatek C. Skrypty SciLaba do obliczeń parametrów wybranych krzywych reologicznych<sup>4</sup>

Nagłówek do wszystkich plików (header.txt)

*****	<*************************************	*****	*****
<pre>clear mprintf("Wprowadz mprintf("Plik pow kolumn!\n");</pre>	nazwe pliku z wynika Winien zawierac tylko	mi\n"); dane numeryczne	w postaci 6
<pre>mprintf("RPM Temperature I mprintf("====================================</pre>	Viscosity 'ime\n");	EOS	ShearStress
<pre>mprintf("dane p utworzonego przez mprintf("Wszystki usunąć!\n\n"); File name=input("</pre>	; owinny pochodzić z program wiskozymetru e naglowki i koment Nazwa pliku: "."string	oryginalego . \n"); arze w pliku g"):	pliku .xls .txt nalezy
[RR]=read(File_na Nmax=length(RR)/6	<pre>me,-1,6); ;</pre>		

Procedury dopasowania:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_1}\right)^2\right)^n}$$

exec("header.txt")
//Carreau equation

<sup>4</sup> <u>https://ciks.cbt.nist.gov/~garbocz/SP946/node8.htm</u>

```
//Lakatos I., Lakatos-Szabo J.,
//Acta Chim. Hung., 118, 147 (1985)
deff('y1=eta A(p,x)','y1=p(1)/(1+(x/p(2))^2)^p(3)')
deff('e=D eta A(p,z)',..
      'eta 1=z(2),gamma P=z(1),e=eta 1-eta A(p,gamma P)')
for i=1:Nmax,
  gamma P(i) = RR(i, 4) / RR(i, 2);
  eta 1(i) = RR(i,2);
  z(1,i) = RR(i,4) / RR(i,2);
  z(2,i) = RR(i,2);
end;
p1=[1000;10;-1];
[p2,err]=datafit(D_eta_A,z,p1,'qn');
for i=1:Nmax,
  eta_2(i) = eta_A(p2,gamma_P(i));
end;
w=stdev(eta 1-eta 2);
plot2d(gamma P,eta 1,[-1]);
plot2d(gamma P,eta 2,5);
mprintf("\nParameters of the Carreau equation\n");
mprintf("eta0 = %f\n",p2(1));
mprintf("gammaP1 = %f\n",p2(2));
mprintf("n = %f\n\n",p2(3));
mprintf("stdev = %f",w);
                                  \underline{\qquad} \eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^a\right)^{(n-1)/a}
exec("header.txt")
//Carreau-Yasuda equation
deff('y1=eta A(p,x)','y1=(p(1)-p(2))*(1+(p(3)*x)^p(4))^((p(5)-
1)/p(4))+p(2)')
deff('e=D_eta_A(p,z)',..
      'eta 1=z(2),gamma P=z(1),e=eta 1-eta A(p,gamma P)')
for i=1:Nmax,
  gamma P(i) = RR(i, 4) / RR(i, 2);
  eta 1(i)=RR(i,2);
  z(1,i) = RR(i,4) / RR(i,2);
  z(2,i)=RR(i,2);
end:
p1=[1000;10;10;1;0];
[p2,err]=datafit(D_eta_A,z,p1,'qn');
for i=1:Nmax,
```

```
20/39
```

```
eta 2(i) = eta A(p2,gamma P(i));
end;
w=stdev(eta_1-eta_2);
plot2d(gamma P,eta 1,[-1]);
plot2d(gamma P,eta 2,5);
mprintf("\nParameters of the Carreau-Yasuda equation");
mprintf("neta0
                    = \frac{1}{n}, p2(1);
mprintf("etainf = %f\n",p2(2));
mprintf("lambda = %f\n",p2(3));
mprintf("a = %f\n",p2(4));
                  = %f(n/n'', p2(5));
mprintf("n
mprintf("stdev = %f",w);
                                                   -\frac{\eta-\eta_{\infty}}{\eta_0-\eta_{\infty}}=\frac{1}{1+K\dot{\gamma}^n}
exec("header.txt")
//Cross equation
<u>deff</u>('y1=eta_A(p,x)','y1=(p(1)-p(2))/(1+p(3)*(x^p(4)))+p(2)')
deff('e=D eta A(p,z)', ...
      'eta 1=z(2),gamma P=z(1),e=eta 1-eta A(p,gamma P)')
for i=1:Nmax,
  gamma P(i) = RR(i, 4) / RR(i, 2);
  eta 1(i)=RR(i,2);
  z(1,i) = RR(i,4) / RR(i,2);
  z(2,i)=RR(i,2);
end;
p1=[1000;1;1;0.1];
[p2,err]=datafit(D_eta_A,z,p1,'qn');
for i=1:Nmax,
  eta_2(i) = eta_A(p2, gamma_P(i));
end;
w=stdev(eta 1-eta 2);
plot2d(gamma P,eta_1,[-1]);
plot2d(gamma P,eta 2,5);
mprintf("\nParameters of the Cross equation\n");
mprintf("eta0 = %f\n",p2(1));
mprintf("etainf = %f\n",p2(2));
mprintf("K = %f\n",p2(3));
                    = f(n(n), p2(4));
mprintf("n
mprintf("stdev
                  = %f",w);
```

```
\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma}\right)^{\alpha - 1}}
exec("header.txt")
//Ellis equation
<u>deff</u>('y1=eta_A(p,x)', 'y1=p(1)/(1+(x/p(2))^(p(3)-1))')
deff('e=D_eta_A(p,z)',..
      'eta 1=z(2),tau=z(1),e=eta 1-eta A(p,tau)')
for i=1:Nmax,
  tau(i) = RR(i,4);
  eta_1(i)=RR(i,2);
  z(1,i)=RR(i,4);
  z(2,i) =RR(i,2);
end:
p1=[1000;10;10];
[p2,err]=datafit(D_eta_A,z,p1,'qn');
for i=1:Nmax,
 eta_2(i)=eta_A(p2,tau(i));
end;
w=stdev(eta 1-eta 2);
plot2d(tau,eta_1,[-1]);
plot2d(tau,eta_2,5);
mprintf("\nParameters of the Ellis equation\n");
mprintf("eta0 = %f\n",p2(1));
mprintf("ro2
                     = %f(n'', p2(2));
                  = \frac{1}{n}, p^{2}(3);
mprintf("alpha
mprintf("stdev
                  = %f",w);
                                               \eta = \frac{\eta_{\infty}}{1 - \frac{\tau_2}{\tau} (1 - \exp(-H\tau))}
exec("header.txt")
//Hamersma equation
//Hamersma P.J., Ellenberg J., Fortuin Y.M.H.,
//Rheol. Acta, 20, 270 (1981)
<u>deff</u>('y1=eta_A(p,x)', 'y1=p(1)/(1-p(2)/x*(1-exp(-p(3)*x)))')
deff('e=D_eta_A(p,z)',...
      'eta_1=z(2),tau=z(1),e=eta_1-eta_A(p,tau)')
for i=1:Nmax,
  tau(i) = RR(i,4);
  eta_1(i) = RR(i,2);
  z(1,i)=RR(i,4);
```

```
22/39
```

```
z(2,i) = RR(i,2);
end;
p1=[1000;10;0];
[p2,err]=datafit(D eta A,z,p1,'qn');
for i=1:Nmax,
  eta_2(i) = eta_A(p2, tau(i));
end:
w=stdev(eta 1-eta 2);
plot2d(tau,eta_1,[-1]);
plot2d(tau,eta 2,5);
mprintf("\nParameters of the Hamersma equation\n");
mprintf("etainf = %f(n", p2(1));
                     = %f\n",p2(2));
= %f\n\n",p2(3));
mprintf("tau2
mprintf("H
mprintf("stdev
                   = %f",w);
                                                       -\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{\alpha - 1}}
exec("header.txt")
//Meter equation
\underline{deff}('y1=eta_A(p,x)', 'y1=p(1)+(p(2)-p(1))/(1+(x/p(3))^(p(4)-1))')
\overline{\text{deff}} ('e=D_eta_A(p,z)',..
      'eta 1=z(2),tau=z(1),e=eta 1-eta A(p,tau)')
for i=1:Nmax,
  tau(i) = RR(i, 4);
  eta 1(i) = RR(i,2);
  z(1,i) = RR(i,4);
  z(2,i) = RR(i,2);
end:
p1=[10;1000;10;10];
[p2,err]=datafit(D_eta_A,z,p1,'qn');
for i=1:Nmax,
  eta_2(i) = eta_A(p2, tau(i));
end;
w=stdev(eta_1-eta_2);
```

plot2d(tau,eta\_1,[-1]);
plot2d(tau,eta\_2,5);

```
mprintf("\nParameters of the Meter equation\n");
mprintf("etainf = %f\n",p2(1));
mprintf("eta0 = %f\n",p2(2));
mprintf("ro2 = %f\n",p2(3));
```

```
mprintf("alpha
                      = f(n(n), p2(4));
                   = %f",w);
mprintf("stdev
                                             \eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \frac{\sinh^{-1}(\tau \dot{\gamma})}{\tau \dot{\gamma}}
exec("header.txt")
//Powell Eyring equation
<u>deff</u>('y1=eta_A(p,x)', 'y1=p(1)+(p(2)-p(1))*asinh(p(3)*x)/(p(3)*x)')
deff('e=D eta A(p,z)',..
      'eta 1=z(2),gamma P=z(1),e=eta 1-eta A(p,gamma P)')
for i=1:Nmax,
  gamma_P(i) = RR(i, 4) / RR(i, 2);
  eta 1(i)=RR(i,2);
  z(1,i) = RR(i,4) / RR(i,2);
  z(2,i)=RR(i,2);
end;
p1=[10;1000;1];
[p2,err]=datafit(D_eta_A,z,p1,'qn');
for i=1:Nmax,
  eta_2(i) = eta_A(p2,gamma_P(i));
end:
w=stdev(eta 1-eta 2);
plot2d(gamma P,eta 1,[-1]);
plot2d(gamma P,eta 2,5);
mprintf("\nParameters of the Powell-Eyring equation\n");
mprintf("etainf = %f(n", p2(1));
mprintf("eta0) = \$f \n", p2(2));mprintf("tau0) = \$f \n", p2(3)
mprintf("tau0
                       = %f(n(n), p2(3));
mprintf("stdev = %f",w);
```

 $= \kappa \dot{\gamma}^n$ 

```
exec("header.txt")
//power law - Ostwald-de Waele eaquation

deff('y1=eta_A(p,x)','y1=(p(1)*x^(p(2)-1))')
deff('e=D_eta_A(p,z)',..
    'eta_1=z(2),gamma_P=z(1),e=eta_1-eta_A(p,gamma_P)')

for i=1:Nmax,
   gamma_P(i)=RR(i,4)/RR(i,2);
   eta_1(i)=RR(i,2);
   z(1,i)=RR(i,4)/RR(i,2);
```

```
24/39
```

```
z(2,i)=RR(i,2);
end;
p1=[1;1];
[p2,err]=datafit(D_eta_A,z,p1,'qn');
for i=1:Nmax,
    eta_2(i)=eta_A(p2,gamma_P(i));
end;
w=stdev(eta_1-eta_2);
plot2d(gamma_P,eta_1,[-1]);
plot2d(gamma_P,eta_2,5);
mprintf("\nParameters of the power-law equation\n");
mprintf("kappa = %f\n",p2(1));
mprintf("n = %f\n\n",p2(2));
mprintf("stdev = %f",w);
```

 $\underline{\qquad} \tau = \kappa \dot{\gamma}^n + \tau_y$  $\tau = \kappa_B \dot{\gamma} + \tau_y$ 

```
\sqrt{\tau} = \kappa_{\rm C} \sqrt{\dot{\gamma}} + \sqrt{\tau_{\rm y}}
exec("header.txt")
//viscoplastic models
deff('y1=tau_A(p,x)','y1=p(1)*x^p(2)+p(3)')
\underline{deff}(=D_{au}A(p,z)',..
      'tau_1=z(2),gamma_P=z(1),e=tau_1-tau_A(p,gamma_P)')
for i=1:Nmax,
  gamma_P(i) = RR(i, 4) / RR(i, 2);
  tau_1(i) = RR(i, 4);
  z(1,i) = RR(i,4) / RR(i,2);
  z(2,i)=RR(i,4);
end;
p1=[1;1;1];
[p2,err]=datafit(D_tau_A,z,p1,'qn');
for i=1:Nmax,
  tau_2(i) = tau_A(p2, gamma_P(i));
end;
w2=stdev(tau_1-tau_2);
plot2d(gamma P,tau 1,[-1]);
mprintf("\nHershel-Bulkley model\n");
plot2d(gamma_P,tau_2,5);
mprintf("kappa = %f\n",p2(1));
mprintf("n = %f\n",p2(2));
```

```
mprintf("tauy = %f\n\n",p2(3));
mprintf("stdev = %f\n\n",w2);
[a, b]=reglin(gamma P',tau 1');
for i=1:Nmax,
 tau_3(i) = a * gamma_P(i) + b;
end;
w3=<u>stdev</u>(tau_1-tau_3);
mprintf("\nBingham model\n");
plot2d(gamma_P,tau_3,6);
[a, b]=reglin(sqrt(gamma P'), sqrt(tau 1'));
for i=1:Nmax,
 tau 4(i) = (a*sqrt(gamma P(i))+b)^2;
end;
w4=<u>stdev</u>(tau_1-tau_4);
mprintf("\nCason model\n");
plot2d(gamma_P,tau_4,7);
mprintf("kappa = %f\n",b);
mprintf("tauy = %f\n",a);
mprintf("stdev = %f\n",w4);
```