

Jerzy PELA, Michał PROKOPEK, Marek DZIUBIŃSKI

e-mail: j.r.pela@gmail.com

Katedra Inżynierii Chemicznej, wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka

Pomiary właściwości płynów nienewtonowskich lepkością metodą mikreologii optycznej

Wstęp

Klasyczne pomiary właściwości reologicznych płynów wykonuje się używając różnych rodzajów komercyjnych reometrów rotacyjnych lub kapilarnych. Przyrządy te, a szczególnie reometry kapilarne wymagają jednak stosunkowo dużych objętości próbek.

Natomiast w ostatnich latach coraz większego znaczenia nabierają badania przepływu płynów w mikro- i nanoskali. Rozwój mikro- i nanotechnologii w naturalny sposób wymusza konieczność badania właściwości mediów występujących w procesach realizowanych w mikroskali. Objętości próbek mediów w mikroskali są w oczywisty sposób o kilka rzędów wielkości mniejsze niż w tradycyjnych technologiach realizowanych w makroskali. W ścisłym związku z rozwojem mikro-mechaniki płynów oraz nanotechnologii powstała więc najnowsza gałąź reologii nazywana mikreologią. Umożliwia ona badanie próbek płynów o bardzo małej objętości rzędu μl , zaś pomiary mogą być wykonywane w bardzo nietypowych geometriach, takich jak cienkie filmy cieczy czy wręcz wnętrza komórek biologicznych [Cicuta i Donald, 2007].

Celem pracy jest przedstawienie po raz pierwszy w polskiej literaturze naukowej technik pomiarowych mikreologii optycznej umożliwiających pomiar właściwości lepkością płynów w mikroskali.

Zasady pomiarów mikreologii optycznej

Podstawą pomiarów mikreologii optycznej jest rejestracja techniką wideo ruchów sferycznych znaczników zawieszonych w badanym płynie. Próbkę umieszczona jest pod mikroskopem, który z kolei połączony jest z komputerem rejestrującym obraz.

Ruch cząstek znacznika w badanym płynie jest wymuszany na dwa sposoby. Pierwszy z nich wymaga stosowania zewnętrznych pól sił (np. wiązka promieni lasera, pole magnetyczne) do manipulowania przemieszczeniem cząstki w płynie. Poruszając cząstką analizuje się jej ruch. Metoda taka nosi nazwę aktywnej mikreologii optycznej.

Łatwiejszą do praktycznej aplikacji metodą jest bierna obserwacja stochastycznego ruchu cząstek pobudzanych jedynie energią termiczną płynu. Analiza przemieszczeń cząstek znacznika w płynie umożliwia określanie ich właściwości reologicznych w tym złożonych cech lepkością.

Podstawą pomiarów mikreologicznych jest określenie funkcji MSD (*Mean Square Displacement*) przez analizę poklatkową zarejestrowanych obrazów pod kątem przemieszczeń cząstek znaczników. Funkcja ta oznaczana symbolem $r^2(t)$ ma postać

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle [r(t + \tau) - r(t)]^2 \rangle \quad (1)$$

gdzie:

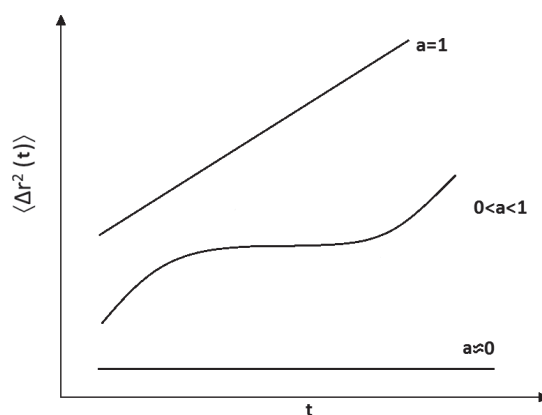
r – promień położenia cząstki na rejestrowanej płaszczyźnie zależny od czasu [m]

τ – interwał pomiędzy kolejnymi klatkami filmu [s].

Oznaczenie $\langle \dots \rangle$ oznacza uśrednienie w czasie jej wartości po wszystkich śledzonych cząstkach.

Na rys.1 przedstawiono typowe kształty funkcji $\langle r^2(t) \rangle$ dla mediów o różnych właściwościach reologicznych. Prosta równoległa do osi czasu reprezentuje płyn doskonale sprężysty, dla którego znaczniki w trakcie pomiarów są utrzymywane w ich początkowej pozycji. Nachylenie krzywej jest w przybliżeniu równe zero. Dla płynu newtonowskiego krzywa na rys.1 jest nachylona pod kątem 45° , a więc współczynnik kierunkowy krzywej wynosi $a = 1$. Dla płynów lepkością wykazujących zarówno cechy lepkie jak i sprężyste nachylenie krzywej mieści się między przedstawionymi wcześniej dwoma skrajnymi przy-

padkami. Dla krótkich czasów dominuje zachowanie dyfuzyjne znaczników charakterystyczne dla płynów newtonowskich. Ze wzrostem czasu ustala się plateau świadczące o dominacji cech sprężystych płynu. Im wartość plateau jest mniejsza tym badane medium jest bardziej sprężyste. Dla długich czasów funkcja ponownie ma charakter rosnący, co wskazuje na wzrost znaczenia procesów dyfuzji znaczników, a więc wzrostu znaczenia cech lepkości płynu. Lepkość określona dla tego zakresu krzywej może być porównywana z pomiarami lepkości badanego płynu w skali makro.



Rys. 1. Zależność funkcji korelacyjnej MSD od czasu dla różnych mediów wykreślona w układzie podwójnie logarytmicznym

Płyny newtonowskie

Dla płynów newtonowskich wartość współczynnika samodyfuzji cząstki znacznika można obliczyć z klasycznej zależności *Stokesa-Einsteina*

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h} \quad (2)$$

gdzie:

k_B – stała Boltzmanna [J/K]

T – temperatura [K]

r_h – promień hydrauliczny cząstki [m]

η – lepkość badanego płynu [Pa·s]

Wyznaczanie lepkości płynu z równania (2) wymaga znajomości wartości współczynnika dyfuzji D . Określana w pomiarach mikreologii optycznej funkcja MSD jest powiązana ze współczynnikiem samodyfuzji płynu D zależnością

$$\Delta r^2(t) = 2nDt \quad (3)$$

gdzie:

n – liczba wymiarów, w jakich dokonywany jest pomiar przemieszczenia cząstki.

Z oczywistych względów pomiary mikreologiczne wykorzystujące do obserwacji mikroskop dokonywane są w dwóch wymiarach zatem prawa strona zależności (3) przyjmuje postać $4Dt$, czyli nachylenie funkcji MSD jest równe $4D$. Równanie (3) wiążące przemieszczenie znaczników ze współczynnikiem dyfuzji zostało zaprezentowane w klasycznych pracach *Einsteina [1905]*, *Langevina [1908]* i *Perrina [1909]*. Znając wartość współczynnika dyfuzji można z przekształcenia równania (2) obliczyć wartość lepkości płynu.

Płyny lepkością

Płyny lepkością wykazują odmienne zachowanie w stosunku do płynów czysto lepkości. Aby dobrze je scharakteryzować nale-

ży uwzględnić nie tylko ich właściwości lepkie ale również sprężyste. W tym celu zostało opracowane uogólnione równanie *Stokesa-Einsteina* GSER (*Generalized Stokes-Einstein Relation*) [Mason i in., 1997, Mason, 2000]. Ruch cząsteczki zawieszonyj w płynie, na którą nie działają żadne zewnętrzne siły i jest ona poruszana jedynie za pomocą energii termicznej opisuje uogólnione równanie *Langevina*

$$m\dot{v}(t) = f_R(t) - \int_0^t \zeta(t-t')v(t')dt' \quad (4)$$

gdzie m i $v(t)$ są to masa i prędkość cząstki, $\zeta(t)$ jest funkcją pamięci płynu, która uwzględnia jego lokalne właściwości sprężystolepkie. $f_R(t)$ jest to gaussowska siła losowa działająca na daną cząstkę. Wiadomo, że losowe siły f_R są niezależne od poprzednich prędkości cząsteczek, a zatem można napisać, że

$$\langle v(0)f_R(t) \rangle = 0 \quad (5)$$

Zasada ekwipartycji energii wiąże średni kwadrat prędkości cząstek z temperaturą medium

$$m\langle v^2(t) \rangle = k_B T \quad (6)$$

Prędkość jest funkcją czasu, ponieważ jest zależna od losowych sił termalnych. Z jednostronnej transformacji *Fouriera* równania *Langevina* (4) otrzymuje się:

$$v^*(\omega) = \frac{f_R^*(\omega) + mv(0)}{\zeta^*(\omega) + i\omega m} \quad (7)$$

By uśrednić równanie (7) dla zbioru cząsteczek, mnoży się je powyższe równanie stronami przez $v(0)$ i przekształcamy dalej względem funkcji pamięci płynu $\zeta^*(\omega)$

$$\zeta^*(\omega) = \frac{k_B T}{\langle v(0)v^*(\omega) \rangle} \quad (8)$$

Powyższe równanie zostało uproszczone z użyciem zasady ekwipartycji energii oraz z zależności opisującej niezależność sił działających na cząstkę od jej początkowej prędkości. Zostały pominięte w tym przekształceniu warunki początkowe $i\omega m$, co jest dobrym przybliżeniem dla cząstek koloidalnych i dla niewielkich częstotliwości ω , gdy bezwładność cząstki może być zaniedbana. Otrzymane równanie (8) może być uzależnione od jednostronnej transformaty *Fouriera* funkcji MSD dla $\omega > 0$ poprzez zależność

$$\mathcal{F}(r^2(t)) = \frac{6}{(i\omega)^2} \langle v(0)v^*(\omega) \rangle \quad (9)$$

Po wykonaniu odpowiednich przekształceń oraz połączeniu równań (8) i (9) funkcja pamięci $\zeta^*(t)$ przyjmuje postać

$$\zeta^*(\omega) = \frac{6k_B T}{(i\omega)^2 * \mathcal{F}(r^2(t))} \quad (10)$$

gdzie $\mathcal{F}(r^2(t))$ oznacza transformatę *Fouriera* funkcji $r^2(t)$. Zakładamy, że płyn otaczający cząstkę można traktować jako continuum. Ponieważ nie jest znany dokładny ruch płynu otaczającego cząstkę, należy również założyć, że zależność *Stokesa* dla płynu lepkiego może być użyta do określenia lepkości zespolonej dla wszystkich częstotliwości ω

$$\eta^*(\omega) = \frac{\zeta^*(\omega)}{6\pi a} \quad (11)$$

gdzie a jest promieniem cząstki. Z tej postaci można uzyskać moduł zespolony płynu z zależności

$$G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega) \quad (12)$$

Łącząc równania (9), (10) oraz (11) ostatecznie otrzymuje się równanie

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a i \omega * \mathcal{F}(r^2(t))} \quad (13)$$

które jest prawdziwe dla $\omega > 0$. Jest to równanie przedstawiające uogólnioną postać równania *Stokesa-Einsteina* z użyciem transformaty *Fouriera*. Rozwinięcie $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ dla $t = 1/\omega$ daje

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle \approx \langle \Delta r^2(1/\omega) \rangle (\omega t)^{\alpha(\omega)},$$

gdzie
$$\alpha(\omega) \equiv \left. \frac{d \ln \langle \Delta r^2(t) \rangle}{d \ln t} \right|_{t=1/\omega} \quad (14)$$

Obliczenie transformaty *Fouriera* prowadzi do zależności

$$i\omega \mathcal{F}\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\} \approx \langle \Delta r^2\left(\frac{1}{\omega}\right) \rangle \Gamma[1 + \alpha(\omega)] i^{-\alpha(\omega)} \quad (15)$$

gdzie Γ jest funkcją gamma. Podstawienie równania (15) do równania (13) i użycie równania *Eulera* daje

$$G^*(\omega) = |G^*(\omega)| \cos(\pi\alpha(\omega)/2) \quad (16)$$

$$G^*(\omega) = |G^*(\omega)| \sin(\pi\alpha(\omega)/2) \quad (17)$$

gdzie
$$|G^*(\omega)| = \frac{k_B T}{\pi a \langle \Delta r^2(1/\omega) \rangle \Gamma(1 + \alpha(\omega))} \quad (18)$$

Powyższe wyprowadzenie opiera się na transformacie *Fouriera*. Analogiczne rozumowanie może zostać przeprowadzone wykorzystując transformatę *Laplace'a* [Mason, 2000].

Porównanie klasycznych i mikroreologicznych metod pomiarowych właściwości płynów

Badania doświadczalne

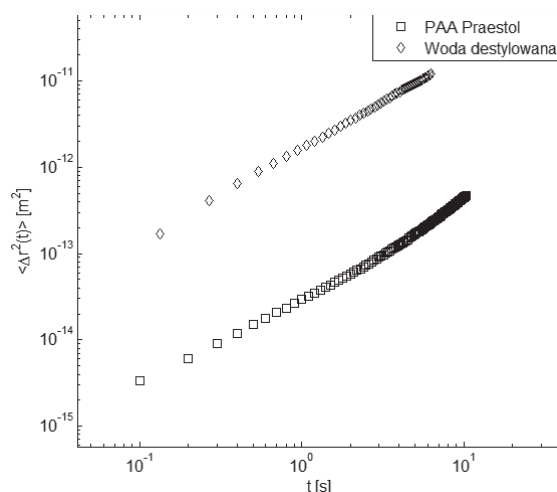
Stanowisko badawcze. Podstawowym elementem stanowiska badawczego jest epifluorescencyjny, odwrócony mikroskop *Leica DMI3000B* wyposażony we fluotarowe obiektywy 100×/1,4 (olejoimersyjne), 20×/0,40 oraz achromatyczny obiektyw 63×/0,75 i diodowe źródło światła (*Thorlabs Mounted High Power LED*, 470 nm, 830 mW) wraz z filtrem *Leica I3* (BP 450-490/510/LP 515). Obraz był rejestrowany za pomocą kamery *Lumenera Infinity 1* (1,3 MPix, 1/2" CMOS).

Media badawcze stanowiły woda destylowana oraz wodne roztwory PAA Praestol.

Znaczniki stanowiły polistyrenowe, fluorescencyjne mikrosfery (*carboxylate/amine-modified latex bead, fluorescent yellow-green i fluorescent orange; Sigma Aldrich*, Polska) o rozmiarach 0,1 μm; 0,5 μm; 1 μm oraz 2 μm w stężeniach rzędu 10³ (v/v).

Analiza obrazu została przeprowadzona przy wykorzystaniu oprogramowania *MatLab (Math-Soft, USA)* wraz ze skryptem *PolyParticleTracker* [Rogers i in., 2007].

Na rys. 2 przedstawiono wyznaczone eksperymentalnie wartości funkcji MSD(t) dla badanych roztworów.



Rys. 2. Zmierzone eksperymentalnie wartości funkcji korelacyjnej MSD roztworu PAA Praestol oraz wody destylowanej za pomocą mikroreometrii optycznej

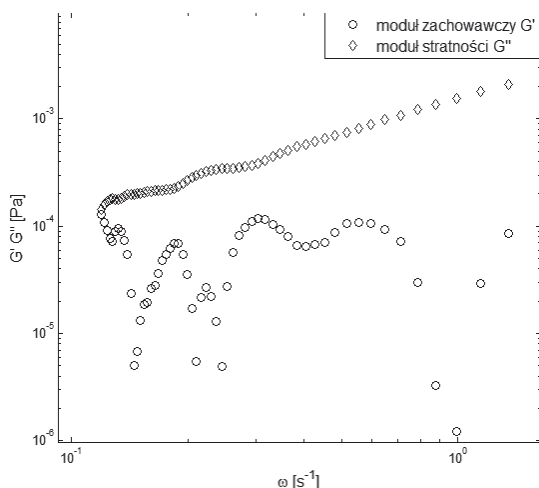
Wyniki badań i ich opracowanie. Na przedstawionej na rys. 2 zależności funkcji korelacyjnej $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ roztworu PAA Praestol nie jest obserwowane występowanie charakterystycznego dla płynów sprężystolepkich plateau. Jest to spowodowane zakresem czasów na jakich prowadzone były badania. Plateau funkcji $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ występuje dla czasów mniejszych niż badane. Wynikało to z możliwości technicznych zastosowanej konfiguracji sprzętu pomiarowego.

W celu wyznaczenia modułów ze znanych wartości $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ najpierw wygładzono wartości $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ za pomocą funkcji dostępnej w programie *MatLab*, wygładzanie zostało zastosowane ze względu na dużą czułość algorytmu na wahania wartości $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ $\alpha(\omega)$ obliczono dzieląc różnicę po sąsiednich wartościach $\ln\langle \Delta r^2(t) \rangle$ przez różnicę po sąsiednich wartościach $\ln(t)$. Taki sposób liczenia $\alpha(\omega)$ powoduje jednak, że otrzymuje się mniej wartości $\alpha(\omega)$ niż początkowa liczba wartości $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. Aby umożliwić dalsze obliczenia przelicza się wektory $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ i t tak, że nowe wartości są średnimi arytmetycznymi sąsiednich wartości w obrębie tych wektorów. Wartość funkcji gamma $\Gamma(1 + \alpha(\omega))$ obliczono stosując funkcję zdefiniowaną domyślnie w *MatLab*. $|G^*(\omega)|$ obliczono ze wzoru (18) używając przeliczonych wartości $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, a podstawione ω są odwrotnościami przeliczonych wartości t . Wartości modułu zachowawczego $G'(\omega)$ i stratności $G''(\omega)$ oblicza się z zależności (16) oraz (17).

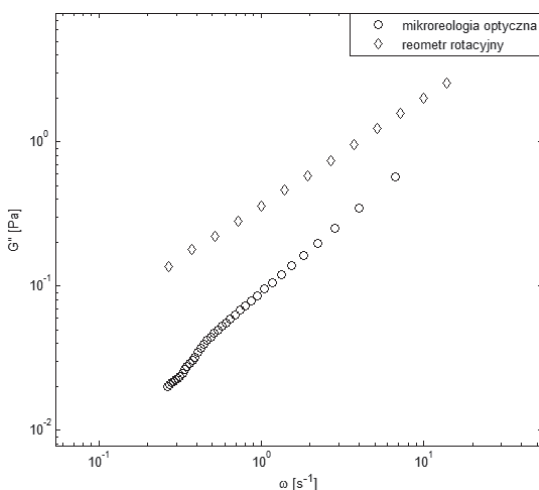
Na rys. 3 przedstawiono zależność wartości modułów G' i G'' uzyskanych dla wody. Moduł G'' odpowiadający własnościom lepkiem rośnie liniowo z częstotliwością. Świadczy to o newtonowskim charakterze medium. Stosując zależność

$$G'' = \frac{k_B T}{6\pi\eta_n D} \omega = \eta\omega \quad (19)$$

obliczono lepkość wody która wynosiła 1,00 mPas. Wartość modułu sprężystego G' jest znacznie mniejsza, co pozwala wnioskować, że sprężystość wody jest pomijalna w stosunku do jej lepkości. Zgodność powyższych wniosków ze spodziewaną zależnością wskazuje na poprawność zastosowanej metodyki pomiarów i obliczeń.



Rys. 3. Wartości modułów G' i G'' dla wody uzyskane w pomiarach mikroreologii optycznej



Rys. 4. Porównanie wyników pomiarów właściwości reologicznych PAA *Praestol* uzyskanych metodą pasywnej reometrii optycznej i za pomocą reometru rotacyjnego

Na rys. 4 porównano wyniki pomiarów wartości modułu G'' określone za pomocą mikroreologii optycznej oraz klasycznym reometrem rotacyjnym firmy *Anton Paar*.

Na rys. 4 przedstawiony został jedynie moduł stratności, ponieważ w zakresie dłuższych czasów w którym prowadzone były badania dominują własności lepkie cieczy. Szerszy zakres może być uzyskany poprzez dobranie odpowiednich ustawień aparatury pomiarowej. Prezentowane wartości zostały uzyskane w badaniach wstępnych, mających na celu potwierdzenie prawidłowości stosowanej metodyki obliczeń.

Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawione zostały podstawy wykonywania pomiarów własności reologicznych płynów metodą pasywnej reometrii optycznej oraz stosowaną metodykę opracowywania danych doświadczalnych. Zaprezentowano również wyniki pomiarów mikroreologii optycznej i porównano je z wynikami uzyskanymi metodami klasycznej reometrii rotacyjnej.

Zaletami pasywnej mikroreologii optycznej jest bardzo mała objętość próbki wymagana do przeprowadzenia badań, możliwość punktowego pomiaru właściwości cieczy oraz krótki czas opracowywania wyników. Dodatkowym atutem jest powszechność sprzętu wymaganego do przeprowadzenia pomiarów oraz potencjalna możliwość automatyzacji procesu.

Przedstawione pomiary właściwości reologicznych mediów metodami mikroreologii optycznej mają charakter wstępny. Dalsze prace będą polegały na poprawieniu dokładności pomiarów oraz opracowaniu optymalnej konfiguracji stanowiska pomiarowego.

LITERATURA

- Cicuta P., Donald A.M., 2007. Microrheology: a review of the method and applications. *Soft Matter.*, 3, 1449-1455. DOI: 10.1039/B706004C
- Domagalski P., Dziubiński M., 2014. Praktyczne aspekty pasywnej mikroreometrii optycznej. *Inż. Ap. Chem.*, 53, 1, 15-16
- Einstein A., 1905. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322, 8, 549-560. DOI: 10.1002/andp.19053220806
- Furst E., 2005. Applications of laser tweezers in complex fluid rheology. *Curr. Op. Coll. Interface Sci.*, 10, 79-86. DOI: 10.1016/j.cocis.2005.04.001
- Langevin P., 1908. Sur la theorie du mouvement Brownien C. R. Acad. Sci. 146, 530-533. DOI: 10.1119/1.18725 (09.2014): <http://www.physik.uni-augsburg.de/theo1/hanggi/History/Langevin1908.pdf>
- Mason T., 2000. Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation. *Rheol. Acta*, 39, 4, 371-378. DOI: 10.1007/s003970000094
- Mason T., Gang H., Weitz D., 1997. Diffusing-wave-spectroscopy measurements of viscoelasticity of complex fluids. *JOSA A*, 14, 1, 139-149. DOI:10.1364/JOSAA.14.000139
- Mason T., Weitz D., 1995. Linear viscoelasticity of colloidal hard sphere suspensions near the glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 75, 14, 2770-2773. DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.2770
- Moschakis T., 2013. Microrheology and particle tracking in food gels and emulsions. *Curr. Op. Coll. Interface Sci.*, 18, 311-323, DOI: 10.1016/j.cocis.2013.04.011
- Moschakis T., Lazaridou A., Biliaderis C.G., 2012. Using particle tracking to probe the local dynamics of barley β -glucan solutions upon gelation. *J. Coll. Interface Sci.*, 375, 1, 50-59. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.02.048
- Perrin J., 1909. Le mouvement Brownien et la réalité moleculaire. *Ann. Chim. Phys.* 18 (8^{me} Serie), 5-114 (09.2014): http://hermes.ffn.ub.es/luisnavarro/nuevo_maletin/Perrin_1909.pdf
- Perry R.H., Green D.W., 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th Ed.) McGraw-Hill
- Rogers S.S., Waigh T.A., Zhao X., Lu J.R., 2007. Precise particle tracking against a complicated background: polynomial fitting with Gaussian weight. *Phys. Biol.*, 4, 3, 220. DOI:10.1088/1478-3975/4/3/008

Autorzy dziękują dr. inż. Piotrowi Domagalskiemu za czas poświęcony na wiele owocnych dyskusji, dostarczone materiały, pomoc merytoryczną która umożliwiła przeprowadzenie badań oraz konsultacje na ich temat.

Praca była finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki jako grant nr NN 209 764640.