

Jacek RÓŻAŃSKI

e-mail: jacek.rozanski@put.poznan.pl

Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Właściwości reologiczne wodnych roztworów mieszanin niejonowych i amfoterycznych środków powierzchniowo czynnych

Wstęp

Jedną z mniej poznanych właściwości środków powierzchniowo czynnych (SPC) jest ich zdolność do znacznego zwiększania lepkości roztworów. Stosunkowo bogata literatura na ten temat dotyczy kationowych surfaktantów [Acharya i Kunieda, 2006]. W powszechnym użyciu jest natomiast cała gama innych SPC, których dodatek do roztworu prowadzi do zmiany jego właściwości reologicznych. Przykładem są tu alkilobetainy i alkiloamidobetainy, które w mieszaninie z innymi surfaktantami są powszechnie stosowane w przemyśle kosmetycznym [Ezrahi i in., 2006].

Wzrost lepkości roztworów SPC jest głównie związany z tworzeniem się złożonych struktur micelarnych, przede wszystkim długich miceli nitkowych, zwanych też robaczkowymi [Qi i Zakin, 2002]. Micele tego typu, podobnie jak polimery, mogą w roztworze wytworzyć przestrzenną sieć, której obecność objawia się gwałtownym wzrostem lepkości układu, a także nadaje mu cechy płynu lepkosprężystego [Ezrahi i in., 2006]. O ile jednak między poszczególnymi merami polimeru występują wiązania kowalencyjne, to oddziaływania między cząsteczkami SPC mają charakter fizyczny. Z tych względów łańcuchy polimerów ulegają pod wpływem naprężeń trwałej degradacji, natomiast struktury micelarne mają zdolność do samoodbudowy. Jedną z charakterystycznych właściwości roztworów SPC, w których powstały micelle nitkowe jest zdolność do obniżania oporów przepływów turbulentnych [Matras, 2007].

Celem badań przedstawionych w pracy było określenie na podstawie pomiarów reologicznych najbardziej korzystnego składu wodnego roztworu mieszaniny dwóch surfaktantów: amfoterycznego cocoamidopropylobetainy i niejonowego alkiloamidu dla wytworzenia się asocjacji micelarnych o jak największej długości w zakresie stężeń dodatków aktywnych odpowiednio od 0,23 do 0,3% i od 0,15 do 0,4%. Dobór stężeń SPC był ukierunkowany na uzyskanie płynu, który w przepływie będzie wykazywał zjawisko redukcji oporów przepływu.

Badania doświadczalne

Aparatura. Pomiar reologiczny został przeprowadzony przy użyciu reometru rotacyjnego *Physica MCR 501* z wykorzystaniem układu współosiowych cylindrów z podwójną szczeliną pomiarową (cylinder zewnętrzny 27,59/23,83 mm, cylinder wewnętrzny 26,66/24,66 mm) w zakresie szybkości ścinania od 1 do 1300 s⁻¹. Wszystkie pomiary zostały wykonane w temperaturze 20 ± 0,1 °C.

Pomiar średnicy hydrodynamicznej asocjacji micelarnych przeprowadzono metodą dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS) przy użyciu analizatora *Zetasizer Nano ZS*.

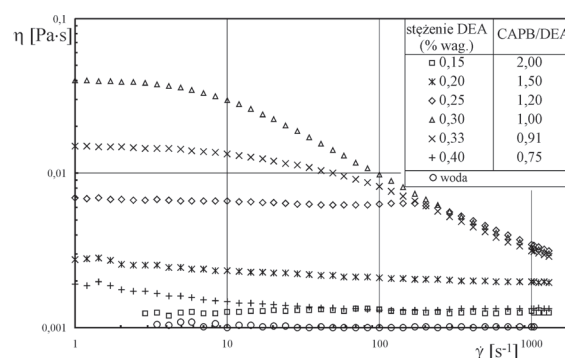
Zdolność użytych w badaniach roztworów SPC do obniżania oporów przepływów turbulentnych sprawdzono na podstawie pomiarów spadków ciśnienia przy ich przepływie w rurach o średnicy wewnętrznej $d_w = 1,1 \cdot 10^{-2}$ m i $2,49 \cdot 10^{-3}$ m.

Materiały. W badaniach zastosowano dwa środki powierzchniowo czynne o nazwach handlowych *Rokamina K30* oraz *Rokamid KAD* produkowane przez *PCC Exol SA*. *Rokamina K30* jest wodnym roztworem amfoterycznego surfaktantu alkiloamidopropylobetainy otrzymywanego na bazie kwasów oleju kokosowego (cocoamidopropylobetaina, CAPB). *Rokamid KAD* zawiera niejonowy surfaktant dietanolamid kwasów tłuszczowych oleju kokosowego (*Cocamide DEA*). Według danych producenta *Rokamina K30* zawiera około 30% wag. substancji czynnej natomiast *Rokamid KAD* około 92% wag. Pomiary reologiczne przeprowadzono dla wodnych roztworów zawierających 0,23 i 0,3% CAPB i DEA w zakresie od 0,15 do 0,4%. Podane w pracy stężenia są

procentami wagowymi odnoszonymi się do substancji aktywnych i zostały obliczone na podstawie specyfikacji podanej przez producenta.

Wyniki badań i ich omówienie

Na rys. 1 przedstawiono krzywe płynięcia dla wodnych roztworów CAPB/DEA, przy czym stężenie CAPB było stałe i wynosiło 0,3%, natomiast stężenie DEA zmieniało się w zakresie od 0,15 do 0,4%. Kształt uzyskanych krzywych lepkości wskazuje, że w zakresie stężeń DEA od 0,25 do 0,33% wyróżnić można zakres stałej lepkości płynu oraz zakres rozrzedzania ścinaniem. Roztwory o mniejszej i większej zawartości DEA mają w całym zakresie zmian szybkości ścinania w przybliżeniu stałą, stosunkowo niską, lepkość.



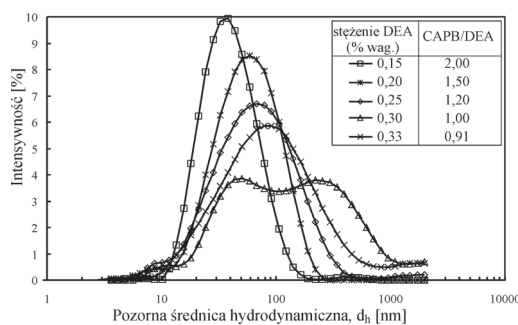
Rys. 1. Krzywe lepkości wodnego roztworu mieszaniny CAPB (0,3%) i DEA

Różnice w lepkości roztworów CAPB/DEA występują przede wszystkim przy stosunkowo niskich szybkościach ścinania. Przykładowo w zakresie $\dot{\gamma}$ od 1 do 1,7 s⁻¹ lepkość roztworu o stężeniu DEA równym 0,3% jest stała i wynosi 0,04 Pa·s. Wzrost stężenia tego surfaktanta do 0,33%, jak i spadek do 0,25 %, powoduje, że w analogicznym zakresie zmian $\dot{\gamma}$ następuje obniżenie lepkości do 0,017 i 0,007 Pa·s. Przy wyższych szybkościach ścinania (> 242 s⁻¹) roztwory charakteryzują się zbliżoną lepkością.

Zmiany lepkości roztworu można powiązać ze zmianami średnicy hydrodynamicznej miceli powstających w roztworze CAPB/DEA. Należy zaznaczyć, że średnica hydrodynamiczna mierzona metodą DLS w przypadku cząstek, które nie są kuliste, jest obliczana w oparciu o kulę mającą taki sam współczynnik dyfuzji jak mierzone cząstki. W metodzie tej nie ma możliwości bezpośredniego określenia kształtu powstałych miceli oraz stwierdzenia, czy tworzą one przestrzenną sieć, dlatego wyznaczone w oparciu o równanie *Stokesa-Einsteina* średnice hydrodynamiczne d_h są określane jako pozorne. Mimo wspomnianych ograniczeń metoda DLS jest stosowana do analizy rozmiarów miceli nitkowych [Yin i in., 2009].

Rozkłady średnic miceli przedstawione na rys. 2 dobrze korelują się z wynikami badań reologicznych. Asocjaty o najmniejszym rozmiarze powstały w roztworze zawierającym 0,15% DEA. Roztwór ten jednocześnie charakteryzował się najniższą lepkością. Wzrost stężenia DEA do 0,3 % powoduje powstanie miceli o większej średnicy d_h , przy czym jednocześnie nadal obecne są mniejsze struktury. W szczególności dla roztworu o stężeniu DEA 0,3% widoczne są dwa maksima przy wartości pozornej średnicy hydrodynamicznej 50 i 220 nm.

Z danych literaturowych [Zieliński, 2000] wynika, że średnica miceli kulistej jest w przybliżeniu równa podwójnej długości łańcucha alkilowego. Ponieważ oba użyte w badaniach surfaktanty są otrzymywane na bazie oleju kokosowego łańcuch alkilowy będzie zawierał od 12 do 17

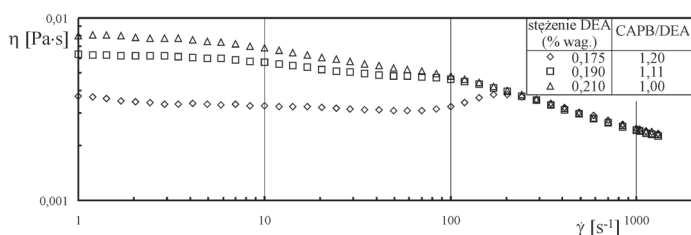


Rys. 2. Rozkład średnic hydrodynamicznych miceli

atomów węgla. W takim przypadku średnica hydrodynamiczna miceli kulistej powinna być mniejsza od 10 nm. Świadczy to, że we wszystkich roztworach powstały najprawdopodobniej micelle o podłużnym kształcie. Z danych zamieszczonych w pracy Yina i in. [2009] wynika, że struktury o pozornym promieniu hydrodynamicznym od 100 do 1000 nm można identyfikować z długimi micelami robaczkowymi. Jednocześnie przedstawione na rys. 2 rozkłady pozornych średnic hydrodynamicznych wskazują, że we wszystkich przypadkach będzie występowała mieszanina struktur micelarnych, przy czym ze wzrostem stężenia DEA do 0,3% pojawiają się struktury o coraz większym rozmiarze.

Oprócz badań reologicznych przeprowadzono pomiary spadków ciśnienia przy przepływie roztworów CAPB/DEA w odcinkach rur prostych. W badaniach użyto roztworu o stężeniu CAPB 0,21% oraz zawartości DEA 0,175 i 0,21%. Na rys. 3 przedstawione zostały krzywe lepkości dla użytych roztworów SPC. Podobnie, jak w przypadku roztworów CAPB o stężeniu 0,3%, można wyróżnić w tym przypadku dwa zakresy rozgraniczone wartością $\dot{\gamma} = 242 \text{ s}^{-1}$. W pierwszym, lepkość roztworów silnie zależy od stężenia DEA, w drugim punkty doświadczalne tworzą jedną zależność. Charakterystyczne jest także, że lepkość roztworu z dodatkiem DEA o stężeniu 0,125% powyżej szybkości ścinania $70,2 \text{ s}^{-1}$ nieznacznie wzrasta od wartości 0,0031 do 0,0038 Pa·s, po czym występuje zakres rozrzedzenia ścinaniem. Świadczy to o formowaniu się struktury indukowanej ścinaniem (SIS). Występowanie SIS jest charakterystyczną cechą roztworów surfaktantów kationowych [Qi i Zakin, 2002]. Jak dotąd nie wyjaśniono fizycznego charakteru SIS, jednak wzrost lepkości płynu świadczy, że pod wpływem naprężeń ścinających powstają większe struktury zbudowane z mniejszych miceli. Z danych przedstawionych na rys. 3 wynika także, że dla $\dot{\gamma} > 242 \text{ s}^{-1}$ krzywe lepkości można opisać równaniem potęgowym Ostwalda-de Waele'a:

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$



Rys. 3. Krzywe lepkości dla wodnego roztworu mieszaniny CAPB (0,21%) i DEA

Obliczone parametry reologiczne równ. (1) wynoszą: $k = 0,0143 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ oraz $n = 0,744$.

Na rys. 4 przedstawiona została zależność parametru DR w funkcji liczby Reynoldsa obliczonej według równania zaproponowanego przez Metznera i Reeda [1955]. Parametr DR, określający stopień redukcji oporów przepływu, został obliczony z zależności:

$$DR = \frac{\lambda_0 - \lambda_s}{\lambda_0} \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie:

- λ_s – współczynnik oporów przepływu dla roztworu SPC,
- λ_0 – współczynnik oporów przepływu dla czystego rozpuszczalnika obliczony przy tej samej wartości liczby Reynoldsa co λ_s .

Jak wcześniej wspomniano model potęgowej Ostwalda-de Waele'a można zastosować do opisu krzywych płynięcia roztworów CAPB/

DEA dla $\dot{\gamma} > 242 \text{ s}^{-1}$, dlatego oszacowano zakres szybkości ścinania podczas ich przepływu w rurach w oparciu o równanie słuszne dla zakresu przepływu laminarnego:

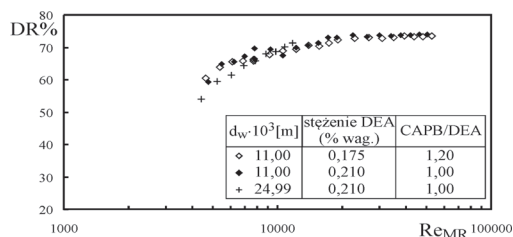
$$\dot{\gamma}_w = \frac{8w}{d_w} \frac{3n+1}{4n} \quad (3)$$

gdzie:

w – średnia prędkość przepływu, [m/s].

Obliczone wartości $\dot{\gamma}_w$ mieszczą się w zakresie od 270 do 6050 s^{-1} . Pomiary reologiczne zostały przeprowadzone do wartości $\dot{\gamma} = 1300 \text{ s}^{-1}$, dlatego obliczone liczby Re_{MR} w oparciu o model potęgowej przy wyższych szybkościach ścinania należy traktować jako wartości zastępcze, nie wynikające bezpośrednio z wyznaczonych doświadczeniowo krzywych płynięcia.

Przedstawiona na rys. 4 zależność $DR = f(Re_{MR})$ wskazuje, że przy przepływie roztworów CAPB zawierających zarówno 0,175%, jak i 0,21% DEA wystąpił zbliżony poziom redukcji oporów przepływu (DR mieści się w zakresie od 60 do 73%).



Rys. 4. Zależność $DR = f(Re_{MR})$ dla wodnych roztworów CAPB/DEA

Z badań reologicznych wynika, że w zakresie szybkości ścinania powyżej 242 s^{-1} oba płyny charakteryzowały się takimi samymi właściwościami reologicznymi, co pośrednio świadczy o ich zbliżonej mikrostrukturze wewnętrznej w przepływie ścinającym. Tym samym wykazują one podobną zdolność do obniżania oporów przepływów turbulentnych mimo, że przy niższych szybkościach ścinania znacznie różnią się właściwościami reologicznymi.

Należy jednak pamiętać, że w rurach o większych średnicach, niż zastosowane w prezentowanej pracy, wystąpią przy tych samych prędkościach przepływu niższe wartości naprężeń ścinających. Ponieważ użyte w badaniach roztwory CAPB/DEA znacznie różniły się właściwościami reologicznymi przy niższych wartościach $\dot{\gamma}$, można się spodziewać, że wystąpią także różnice w ich zdolności do obniżania oporów przepływów turbulentnych.

Wnioski

Przedstawione w pracy wyniki badań wykazały, że wielkość występujących w roztworach mieszaniny CAPB i DEA asocjatyw micelarnych silnie zależy od ich stosunku wagowego.

W zakresie zastosowanych w badaniach stężeń związków produkowanych komercyjnie najbardziej korzystny stosunek wagowy wynosi około 1.

Wykazano także, że wodne roztwory mieszaniny CAPB/DEA wykazują zjawisko redukcji oporów przepływów turbulentnych.

LITERATURA

- Acharya D.P., Kunieda H., 2006. Wormlike micelles in mixed surfactant solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **123-126**, 401-413. DOI:10.1016/j.cis.2006.05.024
- Ezrahi S., Tuval E., Aserin A., 2006. Properties, main applications and perspectives of worm micelles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **128-130**, 77-102. DOI: 10.1016/j.cis.2006.11.017
- Metzner A.B., Reed J.C., 1955. Flow of non-Newtonian fluids – correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions. *AJChE J.* **1**, 434-440. DOI: 10.1002/aic.690010409
- Matras Z., 2001. *Transport hydrauliczny reologicznie złożonych cieczy nienewtonowskich w przewodach*. Wyd. Pol. Krakowskiej, Kraków
- Qi Y., Zakin J.L., 2002. Chemical and rheological characterization of drag-reducing cationic surfactant systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 6326-6336. DOI: 10.1021/ie0110484
- Yin H., Lin Y., Huang J., 2009. Microstructures and rheological dynamics of viscoelastic solutions in a cationic surfactant system. *J. Colloid Interface Sci.* **338**, 177-183. DOI:10.1016/j.jcis.2009.05.076
- Zieliński R., 2000. *Surfaktanty*. Wyd. Akad. Ekonom., Poznań