

Lubomira BRONIARZ-PRESS, Jacek RÓŻAŃSKI, Joanna KMIECIK

e-mail: lubomira.broniarz-press@put.poznan.pl

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

Reologia warstw powierzchniowych – zastosowanie, metody pomiaru, przykładowe wyniki

Wstęp

Produkty wytwarzane w przemyśle chemicznym, spożywczym i farmaceutycznym są bardzo często układami wielofazowymi (np. emulsje i piany). W celu zapewnienia odpowiedniej ich trwałości konieczne jest stosowanie dodatków (surfaktanty, białka, polimery), które zmieniają właściwości cieczy. Wiele z tych substancji adsorbują się na granicy faz, co prowadzi do drastycznych zmian właściwości warstw powierzchniowych. Oprócz obniżenia napięcia międzyfazowego obserwowano zwiększenie ich odporności na naprężenia powierzchniowe [Dziubiński i in., 2009]. Badaniami nad związkiem między naprężeniami powierzchniowymi a odkształceniem warstwy powierzchniowej zajmuje się reologia powierzchni [Miller i Liggiari, 2009].

Głównym celem prezentowanej pracy jest omówienie metod pomiarowych stosowanych do oceny właściwości reologicznych warstw powierzchniowych, znaczenie praktyczne takich pomiarów oraz przedstawienie przykładowych wyników badań własnych.

Metody pomiarowe

Warstwa powierzchniowa podczas przepływu może ulegać deformacji dylatacyjnej i ścinaniu. Podczas deformacji dylatacyjnej następuje zmiana rozmiaru powierzchni międzyfazowej, natomiast jej kształt nie ulega zmianie. W przypadku ścinania prostego zmianie ulega jedynie kształt powierzchni.

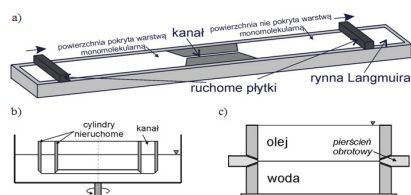
Deformacja dylatacyjna

Eksperymenty stosowane do pomiaru napięcia powierzchniowego mogą być jednocześnie wykorzystywane do pomiarów reologicznych w warunkach występowania deformacji dylatacyjnej. Obecnie najczęściej stosowane są metody oscylującej kropli oraz oscylującego pęcherzyka [Miller i in., 2010]. W metodach tych poprzez zastosowanie odpowiedniego układu sterującego wymuszane są sinusoidalne zmiany wielkości zawieszanej kropli lub pęcherzyka gazu. Napięcie powierzchniowe może być wyznaczane na podstawie kształtu kropli (pęcherzyka) lub pomiaru ciśnienia kapilarnego. Mierząc przesunięcie fazowe między napięciem międzyfazowym a powierzchnią kropli można obliczyć moduły charakteryzujące właściwości lepkie i sprężyste w warunkach deformacji dylatacyjnej.

Ścinanie

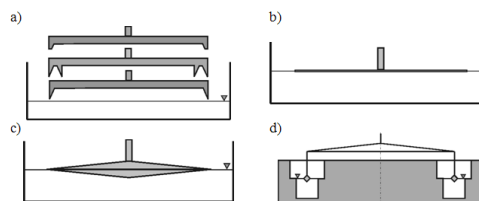
Bardziej złożonym przypadkiem są pomiary reologiczne prowadzone w warunkach przepływu ścinającego. Wyróżnić tu można dwie grupy eksperymentów: pośrednie i bezpośrednie.

Pomiary pośrednie polegają na umieszczeniu cząstek traseira na powierzchni cieczy i obserwacji trajektorii ich ruchu (np. wiskozymetr przepływowy, wiskozymetr głębokokanałowy, wiskozymetr z obracającym się ostrzem wbudowanym w ścianie) (Rys. 1).



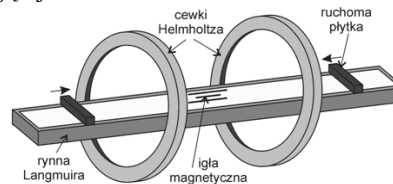
Rys. 1. Rozwiązania konstrukcyjne wiskozymetrów pośrednich: a) wiskozymetr przepływowy, b) wiskozymetr głębokokanałowy, c) wiskozymetr z obracającym się ostrzem wbudowanym w ścianie

W metodach bezpośrednich wykonywany jest pomiar momentu obrotowego podczas obrotu specjalnie w tym celu zaprojektowanych elementów umieszczonych na powierzchni cieczy. W tych pomiarach wykorzystywane są układy pomiarowe o różnych kształtach (pojedyncze lub podwójne ostrze, stepione ostrze, dysk, podwójny stożek, pierścien z podwójną ścianą) podłączone do tradycyjnych reometrów rotacyjnych (Rys. 2). Występują również specjalistyczne konstrukcje reometrów powierzchniowych np. urządzenia, w których rejestrowany jest ruch igły magnetycznej umieszczonej na powierzchni cieczy (Rys. 3). Ostatnio prowadzone są również badania nad wykorzystaniem metod optycznych polegających na rejestracji ruchów termicznych cząstek posiewu umieszczonych na granicy faz [Dziubiński i Domagalski, 2012].



Rys. 2. Układy pomiarowe stosowane w metodach bezpośrednich: a) pojedyncze, podwójne i stepione ostrze, b) dysk, c) podwójny stożek, d) pierścien z podwójną ścianą

Stosowane w badaniach reometrycznych układy pomiarowe wywołują nie tylko ruch warstwy powierzchniowej, ale również głębszych warstw cieczy. Tym samym całkowity opór działający na układ pomiarowy jest wynikiem sił wywołanych ruchem zarówno warstwy powierzchniowej, jak również subwarstwy bezpośrednio do niej przylegającej.



Rys. 3. Rozwiązanie konstrukcyjne reometru z igłą magnetyczną

Stosunek oporu wywołanego naprężeniami powierzchniowymi do oporu wywołanego naprężeniami w głębi płynu nazywany jest liczbą *Boussinesqa* [Edwards i in., 1991]:

$$Bo = \frac{\text{opór powierzchni}}{\text{opór subfazy}} = \frac{\eta_s}{\eta L} \quad (1)$$

gdzie:

L – charakterystyczna długość, [m]

η – lepkość płynu, [Pa·s]

η_s – lepkość powierzchniowa, [Pa·m·s]

Wartość L zależy od stosunku powierzchni do obwodu kontaktu układu pomiarowego z cieczą.

Duże wartości liczby Bo ($Bo \gg 1$) oznaczają, że mierzony opór jest wywołany głównie przez warstwy powierzchniowe, tym samym lepkość powierzchniowa jest łatwa do obliczenia. Jeżeli wartości liczby $Bo \ll 1$, to układ pomiarowy nie jest odpowiedni do wyznaczania lepkości powierzchniowej danego płynu. Wartość charaktery-

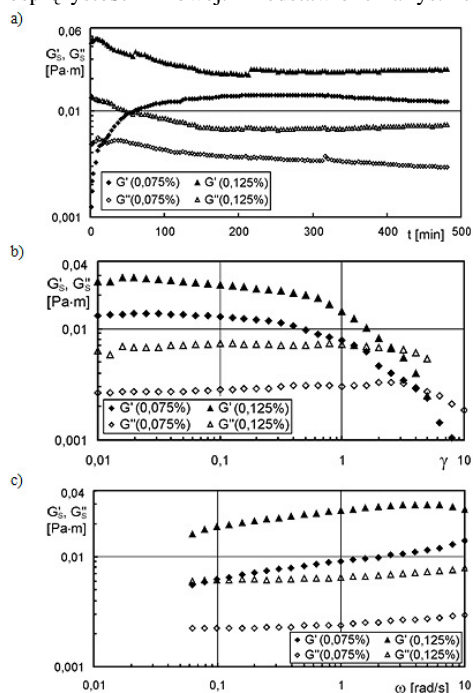
stycznego wymiaru L wzrasta wraz ze wzrostem obwodu i spadkiem powierzchni kontaktu układu pomiarowego z cieczą. Najwyższe wartości charakterystycznej długości L będą osiągalne w przypadku użycia reometru z magnetyczną igłą, jednak rozwiązanie to ma również wady. Przy użyciu jednej igły magnetycznej można wykonać pomiary w ograniczonym zakresie zmian lepkości powierzchniowej. Z tego względu konieczne jest stosowanie igieł magnetycznych o różnych wymiarach. Przy użyciu układu pomiarowego typu podwójny stożek możliwe jest wykonywanie pomiarów w szerokim zakresie lepkości powierzchniowej, jednocześnie dla tego układu wartości liczby Bo będą znacznie niższe niż w przypadku użycia reometru z magnetyczną igłą przy tej samej wartości stosunku lepkości η_s/η . Próbą połączenia zalet obu rozwiązań jest użycie pierścienia pomiarowego z podwójną ścianą.

Przykładowe wyniki

Większość wyników badań opublikowanych do tej pory dotyczy właściwości reologicznych warstw powierzchniowych roztworów białek oraz roztworów ich mieszanin z surfaktantami i polimerami. Na rys. 4 przedstawiono typowe wyniki własnych badań oscylacyjnych dla wodnych roztworów β -lactoglobuliny uzyskane przy użyciu układu podwójnego stożka podłączonego do reometru *Physica MCR501*.

Dla stężenia białka 0,075% wartości międzyfazowego modułu zachowawczego G_s' wyraźnie wzrastają w funkcji czasu osiągając maksimum, po czym nieznacznie maleją. Dane te są charakterystyczne dla rozcieńczonych roztworów białek, w przypadku których formowanie się struktury warstw powierzchniowych jest procesem bardzo powolnym. Wzrost stężenia β -lactoglobuliny do 0,125% powoduje, że wartości modułów G_s' i G_s'' są na początku pomiaru bardzo wysokie, po czym maleją i osiągają stałą wartość. Występowanie maksimum wartości modułu G_s' dla roztworu o stężeniu 0,075% i spadek jego wartości dla stężenia 0,125% tłumaczony jest rozwijaniem zaadsorbowanych na powierzchni międzyfazowej makrocząsteczek β -lactoglobuliny.

Na rys. 4b przedstawiono zależność międzyfazowego modułu zachowawczego G_s' i stratności G_s'' w funkcji amplitudy odkształcenia. Podobnie, jak w przypadku badań oscylacyjnych dla całej objętości płynu, na podstawie tego wykresu możliwe jest ustalenie zakresu lepkościowości liniowej. Przedstawione na rys. 4c spektra



Rys. 4. Zależność modułów G_s' i G_s'' w funkcji czasu t (a), amplitudy odkształcenia γ (b) i prędkości kątowej ω (c) dla roztworów β -lactoglobuliny

mechaniczne dla obu użytych w badaniach roztworów świadczą o przewadze cech sprężystych nad lepkiem w całym zakresie zmian prędkości kątowej. W przybliżeniu równoległy przebieg zależności G_s' i G_s'' w funkcji prędkości kątowej świadczy o uformowaniu się struktury żelowej w warstwach powierzchniowych.

Zastosowanie

Z omówionych w poprzednim rozdziale przykładowych badań reologicznych warstw powierzchniowych wynika, że pozwalają one ocenić kinetykę formowania się struktury tych warstw. Do tej pory nie wyjaśniono do końca, jaki jest związek między właściwościami reologicznymi warstw powierzchniowych a właściwościami emulsji i pian, w szczególności ich stabilności.

Jeżeli przeprowadzone zostaną pomiary oscylacyjne dla trzech różnych roztworów białka łatwo będzie wykazać, że wraz ze wzrostem jego stężenia wzrastają wartości modułów G_s' i G_s'' , co przekłada się na wzrost stabilności piany. Jednocześnie w roztworach niskocząsteczkowych surfaktantów można również uzyskać stabilne emulsje i piany, a wartości modułów G_s' i G_s'' bardzo często są tak niskie, że nie możliwości ich pomiaru [Miller i Liggieri, 2009]. W jednej z ostatnich prac stwierdzono, że istnieje związek między właściwościami lepkościowymi piany oraz warstw powierzchniowych roztworów białek [Lexis i Willenbacher, 2014].

Prowadzone są również prace nad możliwością wykorzystania pomiarów reologicznych warstw powierzchniowych cieczy w diagnostyce medycznej [Miller i Liggieri, 2009]. Zaletą tego typu badań jest możliwość zarejestrowania zmian właściwości warstw powierzchniowych przy bardzo małym zmianie stężenia ogólnego substancji aktywnej. Badania próbek surowicy krwi, moczu, kondensatu wydychanej pary wodnej i płynu rdzeniowo mózgowego pobranych od pacjentów zdrowych i chorych wykazały, że istnieje związek między właściwościami reologicznymi tych płynów a chorobami płuc i układu moczowego.

Wnioski

Z przedstawionego w pracy przeglądu technik pomiarowych wynika, że obecnie znanych jest wiele metod reometrycznych, które pozwalają scharakteryzować właściwości reologiczne warstw powierzchniowych cieczy. Należy jednak pamiętać, że we wszystkich przypadkach oprócz odkształcenia warstw powierzchniowych następować będzie odkształcenie głębszych warstw cieczy. Nie we wszystkich przypadkach można określić, na ile mierzony opór cieczy jest wynikiem rzeczywistych właściwości reologicznych warstwy powierzchniowej, zatem w miarę możliwości należy stosować dwie niezależne metody pomiarowe.

Obecnie największym wyzwaniem jest ustalenie związku między właściwościami reologicznymi warstw powierzchniowych a właściwościami układów wielofazowych, w szczególności pian i emulsji, co pozwoli na szersze wykorzystanie tych badań w praktyce.

LITERATURA

- Dziubiński M., Domagalski P., 2012. Techniki optyczne w badaniach mikroreologicznych powierzchni międzyfazowej. *Inż. Ap. Chem.*, **51**, nr 6, 316-317
- Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J., 2009. *Podstawy reologii i reometrii płynów*. Wyd. Pol. Łódzkiej, Łódź
- Edwards D.A., Brenner H., Wasan D.T., 1991. *Interfacial transport processes and rheology*. Butterworth-Heinemann, Oxford
- Lexis M., Willenbacher N., 2014. Yield stress and elasticity of aqueous foams from protein and surfactant solutions – The role of continuous phase viscosity and interfacial properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **459**, 177-185. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.06.030
- Miller R., Ferri J.K., Javadi A., Krägel J., Mucic N., Wüstneck R., 2010. Rheology of interfacial layers. *Colloid. Polym. Sci.*, **288**, 937-950. DOI 10.1007/s00396-010-2227-5
- Miller R., Liggieri L., 2009. *Interfacial rheology*, Brill, Leiden-Boston