

Marek DZIUBIŃSKI, Piotr DOMAGALSKI

e-mail: dziubin@wipos.p.lodz.pl

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

## Techniki optyczne w badaniach mikroreologicznych powierzchni międzyfazowej

### Wstęp

W ostatnich latach jednym z najbardziej dynamicznie rozwijających się nurtów badań w obszarze inżynierii chemicznej są zagadnienia wymiany pędu, ciepła i masy w mikro- i nanoskali. Rozwijanie obszaru badań inżynierii chemicznej w skali mikro i nanotechnologii wymusza konieczność badania właściwości i opisu mediów w procesach realizowanych w tej skali.

Charakteryzowaniem właściwości mediów dotyczących rozlicznych aspektów odkształcania się ciał rzeczywistych pod wpływem przyłożonych do nich naprężeń zajmuje się reologia, która w ścisłym związku z rozwojem mikromechaniki płynów oraz mikro i nanotechnologii wyodrębniła najnowszą gałąź – mikroreologię i mikroreometrię [Dziubiński i Kiljański, 2009].

**Mikroreologia** powinna być traktowana jako zbiór wielu wstępnie opracowanych metod pomiarowych, które stosując znaczniki o rozmiarach rzędu mikronów umożliwiają pomiary lokalnych deformacji próbek płynów o bardzo małych objętościach rzędu mikrolitrów [MacKintosh i Schmidt, 1999; Waigh, 2005; Cikuta i Donald, 2007]. Mikroreologia nie jest więc związana z jedną szczególną techniką pomiarową, ale obejmuje kilka metod pomiaru właściwości reologicznych płynów w skali mikro próbujących obejść wiele ograniczeń występujących w klasycznych pomiarach reometrycznych w skali makro, takich jak: wielkość próbki, jej homogeniczność, zakres częstotliwości deformacji płynu oraz koszt pomiaru.

**Aktywne i pasywne metody optyczne** zajmują znaczące miejsce wśród zaproponowanych sposobów pomiarów stosowanych w badaniach mikroreologicznych.

Aktywne techniki pomiarowe są analogiczne do metod stosowanych w klasycznej reologii, w której wytwarzane jest zewnętrzne naprężenie oddziałujące na próbkę płynu oraz mierzone odkształcenie, jakiemu podlega płyn.

Pasywne techniki pomiarowe w przeciwieństwie do aktywnych, w których mierzona jest odpowiedź próbki na przyłożone zewnętrzne naprężenie, wykorzystują tylko energię termiczną ruchów cząstek określoną przez iloczyn  $k_B T$  (gdzie:  $k_B$  jest stałą Boltzmanna, a  $T$  temperaturą). Jest to więc tylko pasywna obserwacja termicznych fluktuacji położenia cząstek w badanej próbce. Porównując energię termalną cząstki do energii sprężystej potrzebnej do deformacji płynu o module sprężystości  $G$  można określić wartość tego modułu.

**Znajomość i umiejętność modelowania parametrów reologicznych** jest kluczowa zarówno dla projektowania nowych materiałów jak i eksploatacji bądź modyfikacji istniejących procesów. Zjawiska transportu takie jak lepkość czy dyfuzyjność ze względu na swój powolny charakter bardzo często hamują cały proces wymiany masy, będący kluczowym składnikiem w kształtowaniu sprawności i kosztów całych operacji i układów procesów i reakcji [Cussler, 1997], poczynając od nanoelektroniki do zaawansowanych zastosowań w genetyce i biotechnologii.

Jednak zarówno pomiar, jak i modelowanie parametrów reologicznych komplikują się znacznie w przypadku układów wielofazowych z uwagi na znaczne różnice we właściwościach powierzchni międzyfazowej i głównej masy płynu, zwłaszcza w obecności surfaktantów i wobec ich gradientu stężenia powodowanego przez deformację powierzchni międzyfazowej [Dziubiński i Kiljański, 2009].

Właściwości te są mają kluczowy wpływ na zachowanie się płynnych układów zdyspergowanych, pęcherzy i kropeł, na oddziaływanie między kroplami emulsji czy koalescencję kropeł.

**Celem niniejszej pracy** jest prezentacja techniki pasywnej mikroreologii optycznej w badaniach właściwości powierzchni międzyfazowej

na przykładzie wstępnych badań prowadzonych w Katedrze Inżynierii Chemicznej Politechniki Łódzkiej.

### Główne założenia

Najnowsze doniesienia mówią o zmianie parametrów i właściwości mediów wraz ze skalą rozpatrywanego układu [Gad-el-Hak, 2005; Owczarz i Modrzejewska, 2004], co może zrewolucjonizować projektowanie nowych materiałów. Wymaga to jednak opracowania zestawu szybkich i dokładnych technik pomiarowych, które pozwolą wnikać głębiej w strukturę materii i rozszerzyć wiedzę o fizyce prowadzonego procesu.

W tym wymiarze możliwości klasycznych, makroskalowych technik pomiarowych są ograniczone z uwagi na: zakresy możliwych do osiągnięcia częstotliwości deformacji próbki, stosunkowo duże wymagane objętości próbek, a także brak możliwości bezpośredniego badania struktury (anizotropia, lokalne właściwości niehomogenicznych układów) ze względu na uśrednianie badanych właściwości po całej objętości próbki.

Wymienione problemy zanikają wraz ze zmniejszeniem skali układu pomiarowego do skali mikrometrów, co potwierdzają kolejne doniesienia literaturowe [MacKintosh i Schmidt, 1999; Waigh, 2005; Cikuta i Donald, 2007].

Główną ideą metod pasywnych mikroreologii optycznej jest oparcie badań na analizie przemieszczeń znaczników poruszających się chaotycznie w medium pod wpływem termicznych ruchów cząstek rozpuszczalnika/fazy rozpraszającej.

W przypadku użycia fluorescencyjnych znaczników o średnicy rzędu  $10^{-6}$  m i prowadzeniu obserwacji za pomocą mikroskopu objętość próbki wymaganej do badań jest zminimalizowana, co jest szczególnie istotne w przypadku kosztownych, nowych mediów.

### Metodyka obliczeń

W najprostszym przypadku, gdy mamy do czynienia z newtonowską cieczą i sferycznymi znacznikami ocena parametrów reologicznych w postaci lepkości jest dana relacją *Stokesa-Einsteina* w postaci

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu d} \quad (1)$$

gdzie:

$D$  – współczynnik dyfuzji [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],

$d$  – średnica znacznika [m],

$k_B$  – stała Boltzmanna [J/K],

$T$  – temperatura [K],

$\mu$  – lepkość [Pa·s]

Wyznaczenie lepkości wymaga wyznaczenia współczynnika dyfuzji, co może być dokonane za pomocą analizy przemieszczeń znaczników za pomocą funkcji przesunięcia średnio-kwadratowego MSD (*Mean Square Displacement*), zdefiniowanego równaniem:

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

gdzie:

$r(t)$  – pozycja znacznika w czasie  $t$ ,

$r(t+\tau)$  – pozycja znacznika w czasie  $(t+\tau)$ ,

$\langle \rangle$  – ostre nawiasy symbolizują uśrednianie wartości w całej obserwowanej populacji.

Biorąc pod uwagę równanie *Einsteina* wiążące współczynnik dyfuzji z przemieszczeniem znacznika:

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 2dD\tau \quad (3)$$

gdzie:

$d$  – liczba wymiarów, w których dyfuzja ma miejsce.

można obliczyć współczynnik dyfuzji, jako współczynnik nachylenia wykresu zależności  $MSD(\tau)$  dla dostatecznie długich czasów, co prezentuje równanie:

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} (MSD) \quad (4)$$

Jednak dla nienewtonowskich płynów, charakteryzowanych przez nieliniową zależność naprężenia od prędkości ścinania analogiczne obliczenia są bardziej złożone. Polegają one na wykorzystaniu uogólnionego równania *Stokesa-Einsteina* GSER (*Generalized Stokes-Einstein Relation*) w postaci:

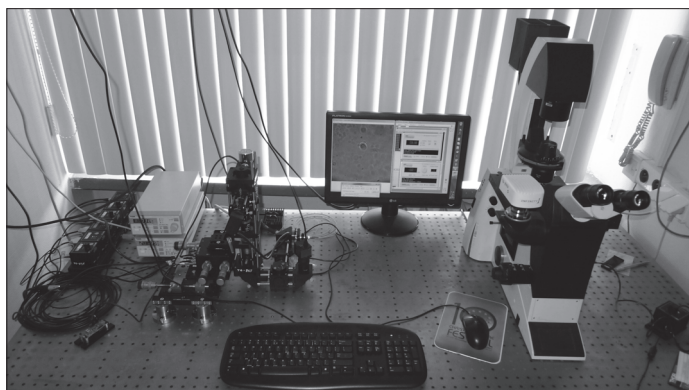
$$\tilde{D}(s) = \frac{k_B T}{6\pi ds \tilde{\eta}_s} \quad (5)$$

gdzie:  $\tilde{D}(s)$  i  $\tilde{\eta}_s$  są transformatami *Laplace'a* odpowiednich wielkości.

W celu uzyskania parametrów reologicznych z równ. (5) można posłużyć się znanymi w literaturze metodami np. rozwiązaniem numerycznym [Waigh, 2005].

### Stanowisko doświadczalne

Podstawowym elementem stanowiska badawczego przedstawionego na rys. 1, jest epifluorescencyjny, odwrócony mikroskop *Leica DMI3000B* wyposażony we fluotarowy, olejoimersyjny obiektyw  $100\times/1.4$  i diodowe źródło światła (*Thorlabs Mounted High Power LED, 470 nm*). Obraz jest rejestrowany za pomocą kamery *Lumenera Infinity 1* ( $1.3 \text{ MPix}$ ,  $\frac{1}{2}$ "CMOS).



Rys. 1. Zdjęcie stanowiska doświadczalnego

Jako testowych i kalibracyjnych mediów użyto wody destylowanej oraz roztworów gliceryny. Korzystano z polistyrenowych znaczników o średnicy  $0,8 \mu\text{m}$  (*Molecular Probes*).

Na rys. 1 widoczne są też komponenty pułapki optycznej (*Thorlabs*), która będzie używana w dalszych badaniach aktywnej reologii optycznej. Do analizy obrazu użyto programu *Matlab*.

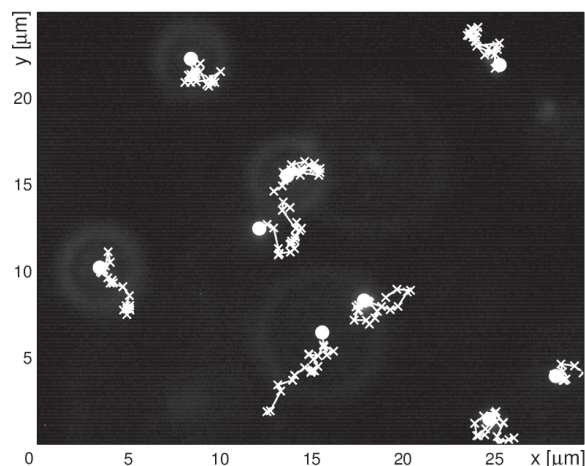
### Wyniki badań i wnioski

Wstępne wyniki badań pokazano na rys. 2 i 3. Rys. 2 przedstawia zmiany pozycji obserwowanych znaczników w odstępach czasowych  $100 \mu\text{s}$ . Rys. 3 przedstawia zależność obliczonej wartości funkcji  $MSD$  od czasu.

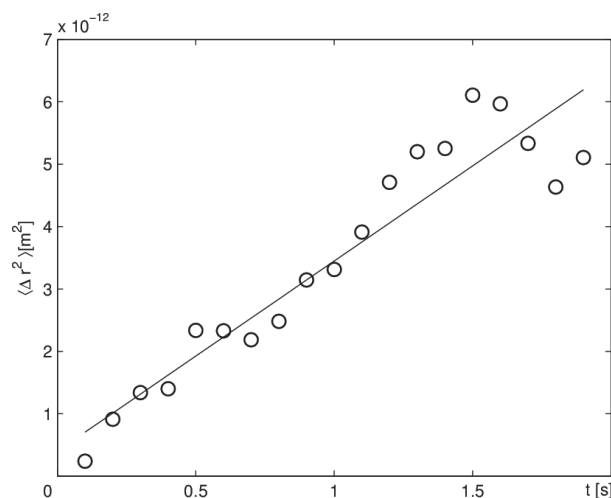
Obliczona na podstawie zebranych danych lepkość wyniosła  $\mu = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , co w porównaniu do wartości oczekiwanej ( $\mu = 0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) potwierdza prawdziwość założeń teoretycznych i przyjętej metodologii, ale wskazuje na konieczność poprawy licznych aspektów prezentowanej techniki.

Do obszarów tych należą zarówno algorytmy analizy obrazu, jak i aspekty czysto laboratoryjne, takie jak dokładna kontrola temperatury czy zwiększenie mocy oświetlenia przekładające się na zmniejszenie odstępów czasowych między kolejnymi zdjęciami.

Uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie, że pomiar parametrów reologicznych jest wykonalny w czasie kilku sekund przy objętości próbki rzędu mikrolitrów ( $10^{-9} \text{ m}^3$ ), co stanowi nową jakość w porównaniu do klasycznych technik pomiarowych.



Rys. 2. Trajektorie obserwowanych znaczników



Rys. 3. Zależność przesunięcia średnio-kwadratowego od czasu

Dodatkowe zalety opracowywanej techniki to możliwość badania lokalnych parametrów mediów (przy rozdzielczości rzędu mikrometrów) pozwalająca badać m.in. efekty przysicenne, oraz badania anizotropii czynią z niej doskonałe i wszechstronne narzędzie badawcze. Narzędzie, które z całą pewnością szybko stanie się klasycznym narzędziem reologii w znaczący sposób rozszerzającym zakres i możliwości pomiarowe istniejących technik.

### LITERATURA

- Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J., 2009. *Podstawy reologii i reometrii płynów*, Politechnika Łódzka, Łódź
- MacKintosh F.C., Schmidt C.F., 1999. *Microrheology. Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **14**, nr 4, 300–307, DOI: 10.1016/S1359-0294(99)90010-9
- Waigh T.A., 2005. *Microrheology of complex fluids. Reports on Progress in Physics* 2005, **68**, nr 3, DOI: 10.1088/0034-4885/68/3/R04
- Cicuta P., Donald A.M., 2007. *Microrheology: a review of the method and applications. Soft Matter*, **3**, 1449-1455. DOI: 10.1039/B706004C
- Cussler E.L., 1997. *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Gad-el-Hak M. (Ed.), 2005. *The MEMS Handbook*. CRC Press.
- Owczarz P., Modrzejewska Z., 2004. Wpływ masy cząsteczkowej i składu rozpuszczalnika na właściwości reologiczne soli chitozanowych. *Inż. Chem Proc.*, **25**, nr 3, 1417-1422.

**Projekt badawczy „Mikroreologia optyczna – nowe narzędzie do badań właściwości reologicznych płynów w skali mikro” jest finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu badawczego N N209 764640.**