

Monika KOSTRZEWA^{1,2}, Lubomira BRONIAZ-PRESS¹; Andreas WIERSCHEM²

e-mail: monika.kostrzewa9@wp.pl

¹ Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań² Department of Fluid Dynamics, Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Germany

Reologia półrozcieńczonych roztworów micelarnych wykazujących plateau naprężenia ścinającego

Wstęp

Środki powierzchniowo czynne, zwane również surfaktantami są szeroko stosowanymi substancjami w przemyśle chemicznym m.in. jako emulgatory czy też odczynniki kontrolujące naprężenie powierzchniowe i reologię roztworów [Yang, 2002]. Budowa cząsteczki związku powierzchniowo czynnego jest określona jako struktura amfifilowa, bowiem jest ona zbudowana z części hydrofilowej (tzw. *głowa*) i hydrofobowej (zwanej *ogonem*) [Zieliński, 2000].

W ściśle określonych warunkach, powyżej krytycznego stężenia micelizacji CMC (*Critical Micelle Concentration*) cząsteczki surfaktantu w roztworze ulegają spontanicznej samoagregacji tworząc struktury zwane micelami [Zieliński, 2000]. W zależności od stężenia danego surfaktantu w roztworze, charakteru jonowego rozpuszczalnika czy dodatku przykładowo soli prostych, aglomeraty te mogą tworzyć struktury kuliste aż po usieciowane micelle robaczkowe (Rys. 1). Przejście z formy kulistej do cylindrycznej jest uwarunkowane dodatkiem do roztworu soli ze wspólnym jodem [Hoffmann, 1994]. Surfaktanty, które mają w swej cząsteczce więcej niż jeden łańcuch alkilowy, mogą tworzyć micelle dyskowe. Istnieją również struktury odwrotne, złożone z cząsteczek o dwóch łańcuchach hydrofobowych lub posiadające podwójne wiązania. Wyróżnia się także układy o kształcie pęcherzykowym i lamelarne [Zieliński, 2000].



Rys. 1. Schemat splątanej miceli robaczkowej [Yang, 2002]

Z reologicznego punktu widzenia wodne roztwory zawierające micelle robaczkowe (*wormlike micelles*) wykazują złożone właściwości [Berrett, 2005]. Wodne roztwory micelarne zostały zakwalifikowane jako płyny nienewtonowskie; ich właściwości reologiczne są zbliżone do wodnych roztworów polimerów [Hoffmann, 1994]. Podobnie jak roztwory polimerów wykazują charakter lepkosprężysty, a więc można je opisać modelem *Maxwella* [Hoffmann, 1994]:

$$G' = \frac{G_N^0 (\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad (1)$$

$$G'' = \frac{G_N^0 \omega\lambda}{1 + (\omega\lambda)^2} \quad (2)$$

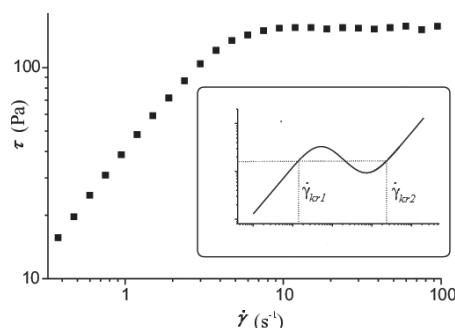
gdzie:

 G' – moduł elastyczności, [Pa] G'' – moduł stratności, [Pa] G_N^0 – wartość stałej modułu elastyczności, [Pa] λ – charakterystyczny czas relaksacji, [s]

Moduł elastyczności G' charakteryzuje właściwości sprężyste zmagazynowane w płynie lepkosprężystym, natomiast moduł stratności G'' jest proporcjonalny do energii rozproszonej w przepływie lepkiem [Hoffmann i Ebert, 1988]. Charakterystyczny czas relaksacji λ jest odwrotnością częstotliwości ω , przy której moduły elastyczności i surfaktant/sól zaobserwowano, iż w pewnych zakresach szybkości ścinania roztwory micelarne wykazują cechy rozrzedzania i zagęszczania ścinaniem [Yang i in., 2005].

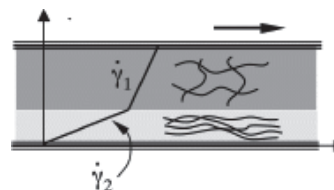
Stężone roztwory micelarne posiadają granicę płynięcia, pod wpływem przepływu ścinającego wykazują cechy lepkosprężyste (pierwsza różnica naprężeń normalnych N_1 przyjmuje wartości dodatnie [Sood i in., 1999]). Dodatkowo podczas przepływu ścinającego stężonych

układów micelarnych zaobserwowano nieliniowy przebieg krzywych płynięcia [Rehage i Hoffmann, 1991]. Dla niskich szybkości ścinania ciecz te wykazują cechy rozrzedzania ścinaniem. W zakresie krytycznych szybkości ścinania od $\dot{\gamma}_{kr1}$ do $\dot{\gamma}_{kr2}$ (Rys. 2), przepływ staje się niestabilny; naprężenie ścinające zmienia się nieliniowo lub pozostaje stałe [Berrett, 2005]. Plateau naprężenia ścinającego towarzyszy tworzenie się pasm wewnątrz płynu o różnych szybkościach ścinania i lepkości (*shear-banding*) [Ezrahi i in., 2006]. Ścinanie pasmowe jest jedną z cech płynów złożonych takich, jak wodne roztwory micelarne, piany, ciekłe kryształy czy skoncentrowane zawiesiny koloidalne.



Rys. 2. Krzywa płynięcia dla układu wykazującego ścinanie pasmowe według [Holmes, López, Callaghan, 2004]

Zjawisko ścinania pasmowego jest związane z zmianami struktury wewnątrz sieci micelarniej indukowanymi ścinaniem, m.in. przejście z fazy nematycznej do izotropowej [Berrett, 2005]. Jak zaprezentowano w pracy [Berrett, 2005] w paśmie o wyższej szybkości ścinania $\dot{\gamma}_2$, sieć micelarna jest rozplątana i łańcuchy zorientowane są wzdłuż kierunku przepływu. W paśmie o niższej szybkości ścinania $\dot{\gamma}_1$ można zaobserwować splątane sieci micelarne (Rys. 3). Zjawisku ścinania pasmowego towarzyszy jednocześnie histereza krzywych płynięcia oraz oscylacje naprężenia ścinającego i szybkości ścinania w czasie podczas testów relaksacji i pełzania [Kim i Yang, 2000].



Rys. 3. Schemat przedstawiający wpływ ścinania pasmowego na strukturę roztworu micelarnego [Berrett, 2005]

Celem niniejszej pracy jest analiza wpływu stężenia wodnych roztworów bromku heksadecylotrimetyloamoniowego i salicylanu sodu o stosunku molowym $C_{CTAB}/C_{NaSal} = 1$ na właściwości reologiczne przedmiotowych cieczy.

Badania doświadczalne

Materialy

W badaniach zastosowano kationowy surfaktant bromek heksadecylotrimetyloamoniowy $C_{18}TAB$ ($M_w = 365$ [kg/kmol]) i anionową sól organiczną salicylan sodu $NaSal$ ($M_w = 160$ [kg/kmol]) firmy *Carl Roth*. Roztwory przygotowano w zakresie stężeń $C_M = 0,02 \div 0,08$ [mol/dm³] poprzez rozpuszczenie odważonej ilości kationowego surfaktantu

w wodzie destylowanej. Następnie w roztworze bromku heksadecyloamoniowego rozpuszczono salicylan sodu w stosunku molowym $C_{CTAB}/C_{NaSal}=1$. Przygotowane roztwory pozostawiono na 48 godzin w celu uzyskania stanu równowagowego i homogenizacji roztworów.

Aparatura

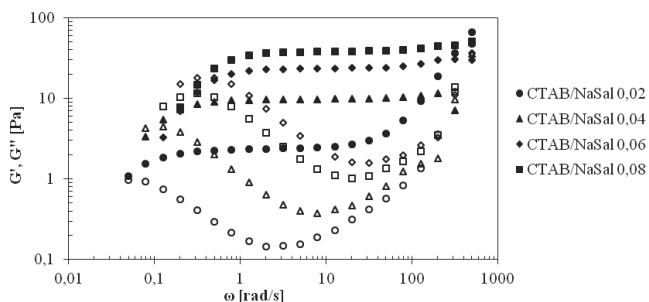
Krzywe płynięcia i lepkości zostały ustalone za pomocą reometru Anton Paar Physica MCR 301 w zakresie szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 0,1 \div 1000 [s^{-1}]$ w układzie płytka-stożek, gdzie kąt nachylenia stożka wynosi 1° a średnica 50 mm.

Metodyka

Badania oscylacyjne przeprowadzono w zakresie częstotliwości $\omega = 0,05 \div 500 [rad/s]$. Właściwości reologiczne omawianych roztworów badano w temperaturze $22^\circ C$.

Wyniki badań i dyskusja

Badania oscylacyjne wskazują na słuszność stosowania modelu Maxwella w zakresie niskich częstotliwości (Rys. 4). Dodatkowo stwierdzono, iż przedmiotowe ciecze posiadają punkt przecięcia krzywych $G' = f(\omega)$ oraz $G'' = f(\omega)$, co wskazuje na występowanie charakterystycznego czasu relaksacji $\lambda [Cates, 1990]$. Wraz ze wzrostem częstotliwości ω moduł elastyczności G' przyjmuje wartość stałą, a moduł stratności G'' osiąga minimum. Przy wysokich prędkościach kątowych obserwuje się wzrost obu modułów oraz drugi punkt przecięcia krzywych, co może sugerować istnienie drugiego charakterystycznego czasu relaksacji [Rothstein, 1998]. W zakresie wyższych prędkości kątowych można więc charakterystyczne krzywe, wykazujące dwa czasy relaksacji, opisać modelem Jeffreya [Manero i in., 2002].



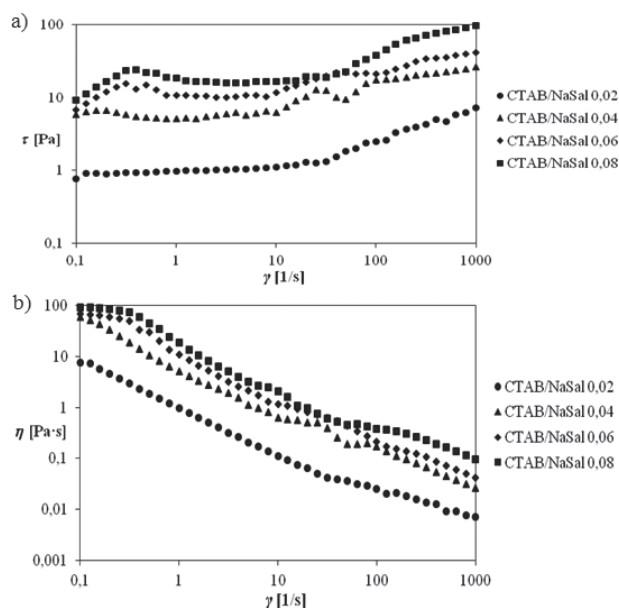
Rys. 4. Moduły sprężystości G' (symbole pełne) i stratności G'' (symbole puste) w funkcji prędkości kołowej ω dla roztworów micelarnych CTAB/NaSal 0,02÷0,08 [mol/dm³]

Z danych przedstawionych w tab. 1 plateau modułu sprężystości wzrasta wraz z stężeniem, natomiast czas relaksacji nie jest funkcją stężenia przedmiotowych cieczy. Plateau modułu elastyczności G_N^0 jest miarą długości łańcucha między punktami splątania [Kadoma, 1997].

Tab. 1. Zestawienie parametrów reologicznych wynikających z modelu Maxwella dla roztworów micelarnych CTAB/NaSal

Roztwór	$G_N^0 [Pa]$	$\lambda_1 [s]$
CTAB/NaSal 0,02	8	3,3
CTAB/NaSal 0,04	10	4,5
CTAB/NaSal 0,06	23,6	4,5
CTAB/NaSal 0,08	38,5	2,6

Analiza krzywych płynięcia wykazała nieliniową zmianę naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania (Rys. 5). Krzywe płynięcia dla roztworów CTAB/NaSal w zakresie stężeń $C_M = 0,02 \div 0,08 [mol/dm^3]$ wskazują na występowanie granicy płynięcia τ_{pl} [Sood i in., 1999]. W zakresie niskich szybkości ścinania dla roztworów CTAB/NaSal 0,06 [mol/dm³] oraz 0,08 [mol/dm³] zaobserwowano liniowy charakter funkcji $\tau = f(\dot{\gamma})$. W przypadku roztworów o niższych stężeniach stwierdza się brak zakresu liniowego wzrostu naprężenia ścinającego w tym zakresie szybkości ścinania. W zakresie szybkości ścinania ograniczonych wartościami krytycznymi $\dot{\gamma}_{kr1}$ i $\dot{\gamma}_{kr2}$ (Tab. 2) naprężenie ścinające przyjmuje wartość stałą.



Rys. 5. Krzywe płynięcia (a) i lepkości (b) wodnych roztworów micelarnych CTAB/NaSal 0,02÷0,08 [mol/dm³]

Tab. 2. Zestawienie krytycznych prędkości ścinania słusznych dla plateau naprężenia ścinającego dla roztworów micelarnych CTAB/NaSal

Roztwór	$\dot{\gamma}_{kr1} [1/s]$	$\dot{\gamma}_{kr2} [1/s]$
CTAB/NaSal 0,02	0,126	25,1
CTAB/NaSal 0,04	0,200	10,0
CTAB/NaSal 0,06	0,794	7,94
CTAB/NaSal 0,08	0,631	31,6

Analiza krzywych lepkości (Rys. 5b) wskazuje na obecność zakresu o stałej lepkości przy niskich szybkościach ścinania jedynie dla roztworów CTAB/NaSal 0,06 oraz 0,08 [mol/dm³]. Wraz z wzrostem szybkości ścinania można zaobserwować, iż badane płyny micelarne wykazują cechy rozrzedzania ścinaniem. Zakres ścinania pasmowego nie wpływa bezpośrednio na przebieg krzywych lepkości. Powyżej drugiej wartości krytycznej szybkości ścinania $\dot{\gamma}_{kr2}$ obserwuje się naprzemiennie cechy zagęszczania i rozrzedzania ścinaniem [Kostrzewa i in., 2014b].

Można przypuszczać, że zaobserwowane zjawisko ścinania pasmowego (Tab. 3) jest powiązane ze zmianami w strukturze sieci micelarnych ze względu na jednoczesną zmianę wartości współczynników płynięcia i konsystencji wynikających z modelu Oswalda-de Weale'a [Fergusson i Kembłowski, 1995]:

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

gdzie:

K – współczynnik konsystencji, [Pa·sⁿ]

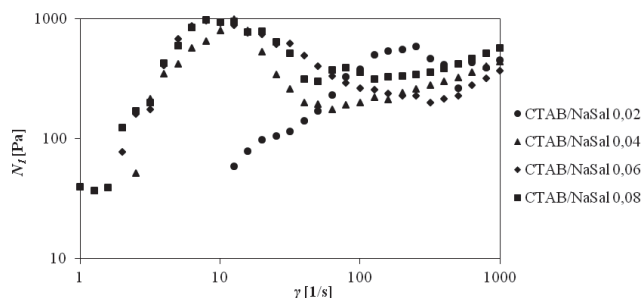
n – charakterystyczny wskaźnik płynięcia, [-]

Porównując wartości współczynników n i K przed i powyżej zakresu plateau naprężenia ścinającego (Tab. 3) można stwierdzić, że ścinanie pasmowe spowodowało wzrost właściwości nienewtonowskich przedmiotowych cieczy. Wartość współczynnika konsystencji uległa redukcji, wskazując na znaczącą zmianę struktury roztworu, przypuszczalnie rozplątanie sieci micelarnych [Berett, 2008].

Tab. 3. Zestawienie współczynników reologicznych wynikających z modelu Oswalda-de Weale'a dla roztworów micelarnych CTAB/NaSal

Roztwór	Przed plateau		Plateau		Powyżej plateau	
	$n [-]$	$K [Pa \cdot s^n]$	$n [-]$	$K [Pa \cdot s^n]$	$n [-]$	$K [Pa \cdot s^n]$
CTAB/NaSal 80/80 mMol	0,81	60,8	-	-	0,48	4,0
CTAB/NaSal 60/60 mMol	0,74	37,9	-	-	0,3	5,3
CTAB/NaSal 40/40 mMol	0,18	9,1	0,05	5,5	0,18	7,28
CTAB/NaSal 20/20 mMol	-	-	0,07	0,98	0,47	0,29

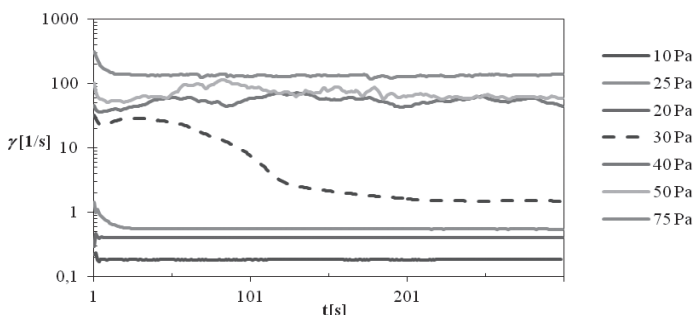
Zależność pierwszej różnicy naprężeń normalnych N_1 od szybkości ścinania przedstawiono na rys. 6. Funkcja zmienia się nieliniowo



Rys. 6. Zależność pierwszej różnicy naprężeń od szybkości ścinania dla roztworów CTAB/NaSal 0,02-0,08 [mol/dm³]

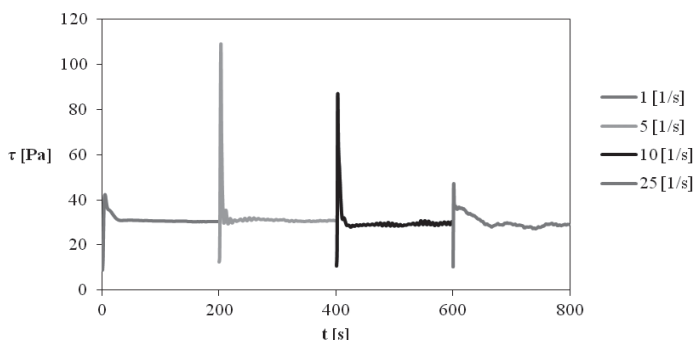
z lokalnym maksimum i minimum. Dodatnia wartość pierwszej różnicy naprężeń normalnych jest generowana w płynach, które wykazują sprężystość [Ferguson i Kembłowski, 1995]. Badane płyny micelarne wykazują wysoce sprężysty charakter, ponieważ pierwsza różnica naprężeń normalnych znacznie przewyższa naprężenie ścinające.

W przepływie ścinającym w warunkach stałego naprężenia ścinającego można stwierdzić, że w zakresie niskich naprężeń ścinających wynikowa szybkość ścinania jest stała w czasie, wskazując na relatywnie długi czas niezbędny do rozplątania sieci micelarnych [Yamashita i in., 2009]. Zmiany szybkości ścinania w czasie (Rys. 7) przy stałym zadanym naprężeniu ścinającym w roztworze CTAB/NaSal 80/80 mM wskazują, iż w przedziale $\tau = 30\text{--}50$ [Pa] szybkość ścinania zmienia się nieliniowo, co sugeruje występowanie w tym zakresie dwóch lub więcej pasm o różnych szybkościach ścinania.



Rys. 7. Zmiana szybkości ścinania w czasie przy zadanym naprężeniu ścinającym dla roztworu CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³]

Poddając badane płyny przepływowi ścinającemu przy stałej szybkości ścinania obserwuje się początkowy skok naprężenia ścinającego, wskazujący na wysoce lepkoelastyczne właściwości cieczy przedmiotowej (Rys. 8). Stwierdzono, że wynikowe naprężenie ścinające utrzymuje się na tym samym poziomie. Wykazano, że w zakresie plateau wartość naprężenia ścinającego jest niezależna od zadanej szybkości ścinania [Yamashita i in., 2009].



Rys. 8. Zmiana naprężenia ścinającego w czasie przy stałej zadanej szybkości ścinania dla roztworu micelarnego CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³]

Wnioski

W pracy stwierdzono nienewtonowski charakter roztworów micelarnych w zakresie stężeń $C_{CTAB}/C_{NaSal} = 0.02\text{--}0.08$ [mol/dm³]. Bada-

nia oscylacyjne wykazały zależność między wielkością plateau modułu elastyczności w funkcji stężenia, wskazując na wzrost sieci micelarnych wraz z stężeniem [Kadoma, 1997]. Przedmiotowe ciecze charakteryzują się nieliniową krzywą naprężenia ścinającego. W zakresie szybkości ścinania od $\dot{\gamma}_{kr1}$ do $\dot{\gamma}_{kr2}$ naprężenie ścinające przyjmuje wartość stałą, co może wskazywać na istnienie zjawiska ścinania pasmowego [Rehage, 1991]. Analiza współczynników reologicznych wykazała zmianę charakteru reologicznego omawianych układów micelarnych spowodowanego obecnością zakresu plateau naprężenia ścinającego. Dodatkowo zmiana szybkości ścinania w czasie przy stałym naprężeniu ścinającym wskazuje na istnienie pasm o różnej szybkości ścinania [Kostrzewa i in., 2014a]. Wielkość naprężenia ścinającego w zakresie plateau nie zależy od zadanej szybkości ścinania. Badane ciecze przedmiotowe wykazują lepkoelastyczny charakter. Funkcję modułu elastyczności i stratności można opisać modelem *Maxwella* oraz dodatkowo pierwsza różnica naprężeń normalnych przyjmuje wartości dodatnie.

LITERATURA

- Berret J.-F., 2005. *Rheology of wormlike micelles: equilibrium properties and shear banding transition* [in:] Weiss R.G., Terech P. (Eds) *Molecular gels. Materials with self-assembled fibrillar networks*. Springer (ISBN 978-1-4020-3689-7)
- Cates M.E., Candau S.J., 1990. Statics and dynamics in worm-like surfactant micelles. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2, 6869-6892. DOI: 10.1088/0953-8984/2/33/001
- 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
- Ferguson J., Kembłowski Z., 1995. *Reologia stosowana płynów*. Wyd. Marcus, Łódź
- Hoffmann H., 1994. *Viscoelastic surfactants solutions* [in:] Herb C.A., Prud'homme R.K. (Eds) *Structure and flow in surfactant solutions*. ACS Symposium Series, Washington, 2-31. DOI: 10.1021/bk-1994-0578.ch001
- Hoffmann H., Ebert G., 1988. Surfactants, micelles and fascinated phenomena. *Angew. Chem.*, 27, 902-912. DOI: 10.1002/anie.198809021
- Holmes W.M., Lopez-Gonzales M.R., Callaghan P.T., 2004. Shear-induced constraint to amphiphile chain dynamics in wormlike micelles. *Europhys. Lett.* 66, 132. DOI: 10.1209/epl/i2003-10189-8
- Kadoma I.A., Ylitalo C., van Egmond J.W., 1997. Structural transitions in wormlike micelles. *Rheol. Acta*, 36, 1-12. DOI: 10.1007/BF00366719
- Kim W.-J., Yang S.-M., 2000. Effects of sodium salicylate on the microstructure of an aqueous micellar solution and its rheological responses. *J. Colloid Interface Sci.* 232, 225-234. DOI: 10.1006/jcis.2000.7207
- Kostrzewa M., Broniarz-Press L., Wierschem A., 2014a. Wizualizacja przepływu ścinającego roztworów micelarnych wykazujących plateau naprężenia ścinającego. *Inż. Ap. Chem.*, 53, nr 5, 350-352
- Kostrzewa M., Broniarz-Press L., Wierschem A., 2014b. Wpływ stężenia salicylanu sodu na właściwości reologiczne wodnego roztworu bromku heksadecylotrimetyloamoniowego. *Inż. Ap. Chem.*, 53, nr 5, 353-354
- Manero O., Bautista F., Soltero J.F.A., Puig J.E., 2002. Dynamics of wormlike micelles: the Cox-Merz rule. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 106, 1-15. DOI: 10.1016/S0377-0257(02)00082-4
- Rehage H., Hoffmann H., 1991. Viscoelastic surfactant solutions: Model systems for rheological research. *Mol. Phys.*, 74, 933-973. DOI: 10.1080/00268979100102721
- Rothstein J.P., 2008. *Strong flows of viscoelastic wormlike micelle solutions*. Rheology Rev., The British Society of Rheology, Aberystwyth
- Sood A.K., Bandyopadhyay R., Basappa G., 1999. Linear and nonlinear rheology of wormlike micelles. *Pramana J. Phys.* 53, 223-235. DOI: 10.1007/s12043-999-0151-3
- Yamashita A., Mori K., Sawa K., Yamamoto T., 2009. Creep test, flow birefringence measurements, and flow visualization of aqueous solutions of CTAB and NaSal in shear flow between parallel plates. *J. Fluid Sci. Tech.*, 4, 699-710. DOI: 10.1299/jfst4.699
- Yang H., Zhang S., Xianoyun X, et al., 2005. Studies on the micellization and intermicellar interaction of CTAB in dilute solution. *J. Material Sci.*, 17, 4645-4648. DOI: 10.1007/s10853-005-3923-2
- Yang J., 2002. Viscoelastic wormlike micelles and their applications, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 7, 276-281. DOI: 10.1016/S1359-0294(02)00071-7
- Zieliński R., 2000. *Surfaktanty, towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*. Wyd. Akademii Ekonomicznej, Poznań