

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

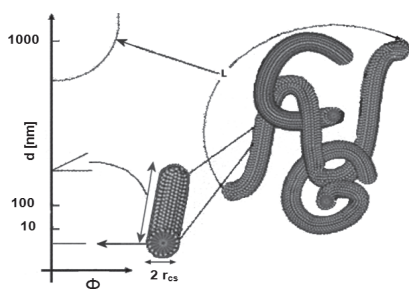
e-mail: monika.kostrzewa9@wp.pl

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

Wizualizacja przepływu ścinającego roztworów micelarnych wykazujących plateau naprężenia ścinającego

Wstęp

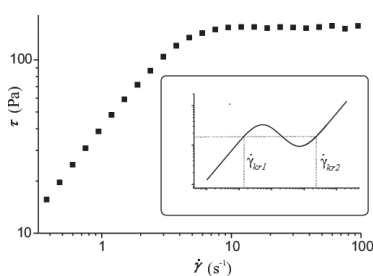
Reologia wodnych roztworów surfaktantów oraz struktura sieci micelarnych silnie zależy m.in. od stężenia surfaktantu (Rys. 1) oraz przeciwjonu (przykładowo dodatku soli złożonej) [Zieliński, 2000; Kostrzewa i in., 2014a,b].



Rys. 1. Wpływ stężenia na wielkość miceli robaczkowych [Ezrahi i in., 2006]

Wodne roztwory micelarne zawierające micelle robaczkowe są płynami nienewtonowskimi o złożonych właściwościach reologicznych [Hoffmann, 1994]. Podobnie, jak wodne roztwory polimerów, wykazują one lepkosprężysty charakter, opisany modelem *Maxwella*, jednak w przeciwieństwie do wodnych roztworów polimerów wykazują zdolność do rozerwania i odtworzenia sieci micelarnych w charakterystycznym dla danego roztworu czasie relaksacji λ [Cates, 1990].

Podczas przepływu ścinającego w stężonych roztworach micelarnych zaobserwowano nieliniowy przebieg krzywych płynięcia [Rehage, 1991]. W zakresie ograniczonym tzw. krytycznymi szybkościami ścinania $\dot{\gamma}_{cr1}$ oraz $\dot{\gamma}_{cr2}$ przepływ staje się niestabilny. Naprężenie ścinające zmienia się nieliniowo lub pozostaje stałe, niezależne od szybkości ścinania (Rys. 2) [Berett, 2005]. Plateau naprężenia ścinającego towarzyszy tworzenie się pasm wewnątrz płynu o różnych szybkościach ścinania i lepkości (*shear-banding*) [Ezrahi i in., 2006].



Rys. 2. Krzywa płynięcia dla układu wykazującego ścinanie pasmowe, [Holmes i in., 2004]

Zjawisko ścinania pasmowego jest związane z zmianami struktury wewnątrz sieci micelarniej indukowanymi ścinaniem, m. in. z przejściem z fazy nematicznej do izotropowej [Berett, 2005]. W paśmie o wyższej szybkości ścinania sieć micelarna jest rozplątana i łańcuchy zorientowane są wzdłuż kierunku przepływu. W paśmie o niższej szybkości ścinania można zaobserwować splecione sieci micelarne. Roztwory micelarne charakteryzujące się zjawiskiem ścinania pasmowego, dodatkowo wykazują histerezę krzywych płynięcia [Kim i Yang, 2000].

W celu dokładniejszego zbadania zjawiska ścinania pasmowego w ciągu ostatnich lat rozwinęło się szereg technik reoptycznych. Roztwory micelarne wykazujące plateau naprężenia ścinającego charakteryzują się m.in. dwójłomnością oraz zmętnieniem badanej cieczy [Wheeler i in., 1998]. Badanie dwójłomności pozwala na określenie zmian w strukturze wewnętrznej podczas przepływu takich, jak rozplątanie oraz przekształcanie się wewnątrz sieci micelarnych [Manneville, 2008]. Miarą dwój-

łomności jest różnica między współczynnikiem załamania promieni nadzwyczajnego i zwyczajnego $\Delta n'$, która dla roztworów micelarnych jest ujemna [Wheeler i in., 1998]. Decruppe i in. [1995] jako pierwsi wykazali, że powyżej krytycznej wartości szybkości ścinania, identyfikowanej jako początek plateau naprężenia ścinającego, obserwuje się anizotropię przepływu. Badania przeprowadzono wykorzystując układ współosiowych cylindrów.

W pracy [Mori, Yamamoto, 2007] stwierdzono, że zmętnienie roztworu micelarnego ściśle zależy od zadanej szybkości ścinania i jednocześnie wskazuje na strukturalne zmiany indukowane ścinaniem wewnątrz sieci micelarniej. Dodatkowo w układzie równoległych płytek wielkość zjawiska zmętnienia uzależniona jest od wielkości szczeliny [Herle i in., 2005].

Technika SALS (*Small Angle Light Scattering*) pozwala określić wielkość oraz kompozycję mikrostruktur badanych substancji [Manneville, 2008]. Wykorzystując tę technikę wykazano m. in. [Schubert i in., 2004] przejście fazowe indukowane ścinaniem w stężonych układach micelarnych z micelami robaczkowymi.

W celu określenia profilu prędkości w utworzonych pasmach stosuje się technikę PTV (*Particle Tracking Velocimetry*) z wykorzystaniem nanocząstek fluorescencyjnych [Manneville, 2008]. W układzie współosiowych cylindrów profil prędkości płynu jest silnie nieliniowy z widoczną granicą między pasmami [Berett, 2005]. Dodatkowo stwierdzono, że formowane pasma i ich struktura silnie zależą od zadanej szybkości ścinania [Lee, 2005]. Eksperyment przeprowadzony w układzie płytka-stożek [Boukany i Wang, 2008] wskazuje na możliwość istnienia więcej niż dwóch pasm.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań reoptycznych w zakresie szybkości ścinania słusznych dla plateau naprężenia ścinającego wodnego roztworu micelarnego CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³], który wykazuje silną anizotropię indukowaną przepływem.

Badania doświadczalne

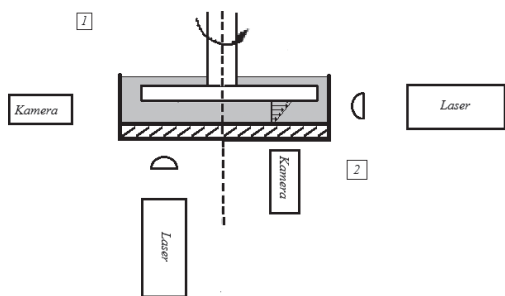
Materiały

W badaniach zastosowano kationowy surfaktant bromek heksadecylotrimetyloamoniowy C₁₈TAB ($M_w = 365$ [kg/kmol]) i anionową sól organiczną salicylan sodu NaSal ($M_w = 160$ [kg/kmol]) firmy Carl Roth. Roztwór o stężeniu 0,08 [mol/dm³] przygotowano w stosunku molowym $C_{CTAB}/C_{NaSal} = 1$. Przygotowane roztwory pozostawiono na 48 godzin w celu uzyskania stanu równowagowego i homogenizacji roztworów.

Aparatura i metodyka

W celu wizualizacji przepływu ścinającego zmodyfikowano reometr Anton Paar USC 200. Badania anizotropii przeprowadzono w układzie równoległych przezroczystych szklanych płytek. Płytkę ruchoma została zmodyfikowana, do tłoka mierzącego przyklejono płytkę szklaną o średnicy $d = 50$ mm. Światło lasera neonowo-helowego o długości fali $\lambda = 632$ nm po przejściu przez polaryzatory oraz szklane płytki padało bezpośrednio na powierzchnię ekranu, przy czym obraz był rejestrowany kamerą.

Wizualizację przepływu ścinającego z wykorzystaniem cząstek fluorescencyjnych ($D = 10$ μ m) przeprowadzono przy stałej szybkości ścinania w zakresie szybkości ścinania $\dot{\gamma} = (0,1 \div 6)$ [1/s] i przy dwóch ustawieniach lasera. W pierwszym ustawieniu – 1 można zaobserwować ruch płynu w przekroju poprzecznym, a z kolei drugie – 2 daje możliwość rejestracji ruchu w przekroju wzdłużnym do płaszczyzny płytki ruchomej (Rys. 3).



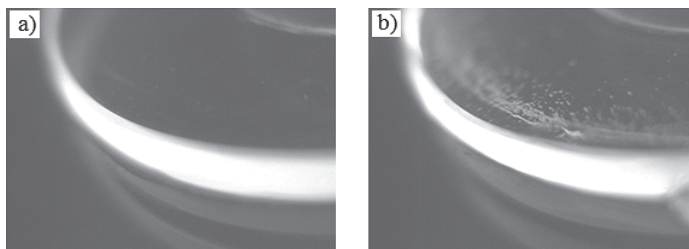
Rys. 3. Schemat stanowiska pomiarowego (kamera, laser, soczewki cylindryczne)

Płyn micelarny był umieszczony w pojemniku kwadratowym o wymiarach 40×40 mm. Promień lasera po przejściu przez soczewkę cylindryczną tworzy płaszczyznę i oświetla przekrój. Średnica płytki wynosiła $d = 25$ mm. Płytkę celem zmniejszenia refleksów została pomalowana matową farbą. Wysokość szczeliny między płytkami została ustalona na $H = 10$ mm. Analizę otrzymanych obrazów przeprowadzono za pomocą aplikacji PIV w programie *ImageJ*.

Wyniki badań i dyskusja

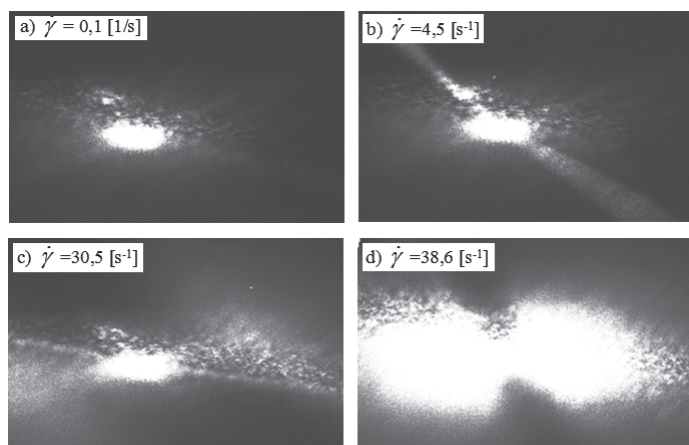
Badania ukierunkowane na analizę krzywych płynięcia wykazały wpływ stężenia roztworów CTAB/NaSal na nieliniową zmianę naprężenia ścinającego w funkcji szybkości ścinania. Testy pełzania i relaksacji wskazały na występowanie w roztworach micelarnych ścinania pasmowego.

Podczas badań w układzie równoległych płytek ($D = 50$ mm) przy szerokości szczeliny $H = 0,5$ mm zaobserwowano, że powyżej zakresu szybkości, słusznej dla plateau naprężenia ścinającego, badana ciecz staje się niejednorodna (Rys. 4) z licznymi pęcherzami powietrza. Sugeruje się, że są one odpowiedzialne za nieliniowy przebieg krzywych płynięcia powyżej plateau. W zakresie szybkości ścinania, odpowiadających ścinaniu pasmowemu nie zaobserwowano zmętnienia próbki.



Rys. 4. Zmiany wyglądu badanego roztworu CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³] przy różnych szybkościach ścinania a) klarowny roztwór przy 0,7 s⁻¹ oraz b) próbka staje się niejednorodna przy 60 s⁻¹

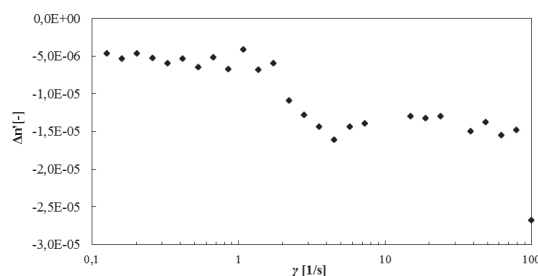
Anizotropia przepływu. Na podstawie powyższych obserwacji, wykonano badanie w celu stwierdzenia anizotropii przepływu. Stwierdzono, że wzrost szybkości ścinania wpływa znacząco na zdolność załamania światła przez roztwory micelarne podczas przepływu (Rys. 5).



Rys. 5. Wpływ szybkości ścinania i plateau naprężenia ścinającego a widma anizotropii dla roztworu CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³]

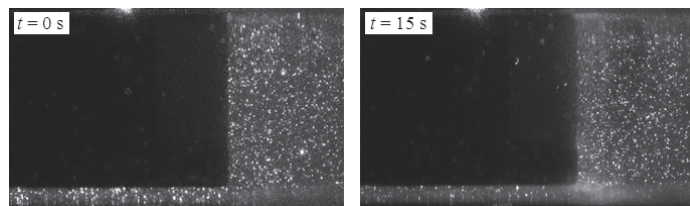
Przy niskich szybkościach ścinania (Rys. 5a) przepływ ma charakter izotropowy [Schuber i in., 2004]. Przy szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 4,5$ [1/s] obserwuje się długie jasne pasmo (Rys. 5b), które jest związane z rozciąganiem i rozpląaniem się sieci micelarnych w kierunku przepływu [Wheeler i in., 1998]. Dalszy wzrost szybkości ścinania powoduje, że widmo zmienia kształt (Rys. 5c). Przy szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 38,6$ [1/s] przybiera charakterystyczny kształt motyla, typowy dla stężonych roztworów micelarnych [Kadoma i van Egmond, 1996]. Widmo motyla sugeruje, że wewnątrz struktury micelarniej mają miejsce fluktuacje związane z siłami hydrodynamicznymi w płynie [Rothstein, 2008]. Fluktuacje wewnątrz płynu mogą zostać powiązane z stanem indukowanym ścinaniem [Wheeler i in., 1998].

Zależność współczynnika $\Delta n'$ w funkcji szybkości ścinania przedstawiono na rys. 6. Przy niskich szybkościach ścinania obserwuje się, że parametr ten utrzymuje wartość stałą, co potwierdza izotropowość przepływu. Powyżej szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 0,5$ [1/s] parametr ten zaczyna zmieniać się nieliniowo, a powyżej szybkości $\dot{\gamma} = 1$ [1/s] stwierdzono znaczny spadek, wskazujący na silną anizotropię przepływu [Kim i in., 2000]. W zakresie wartości szybkości ścinania charakterystycznych dla zakresu plateau naprężenia ścinającego wartość tego parametru maleje [Wheeler i in., 1998].



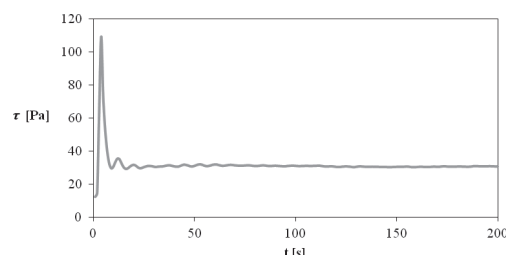
Rys. 6. Zależność współczynnika $\Delta n'$ w funkcji szybkości ścinania dla roztworu CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³]

Wizualizacja przepływu w przekroju poprzecznym do płaszczyzny ruchomej płytki wykazała zmętnienie cieczy przedmiotowej CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³] w zakresie szybkości ścinania $\dot{\gamma} > 1$ [1/s]. Zjawisko zmętnienia (Rys. 7) świadczy o zmianach w strukturze micel oraz możliwości pojawienia się zjawiska ścinania pasmowego [Mori i Yamamoto, 2007]. W pracy [Wheeler, 1996] sugeruje się jedynie zmiany strukturalne spowodowane przepływem. Po zakończeniu pomiaru zjawisko zmętnienia cieczy ustępuje i badana ciecz staje się ponownie klarowna. Ta prosta obserwacja wskazuje na to, że próbka ulega odwracalnym zmianom indukowanym ścinaniem [Schubert i in., 2004].



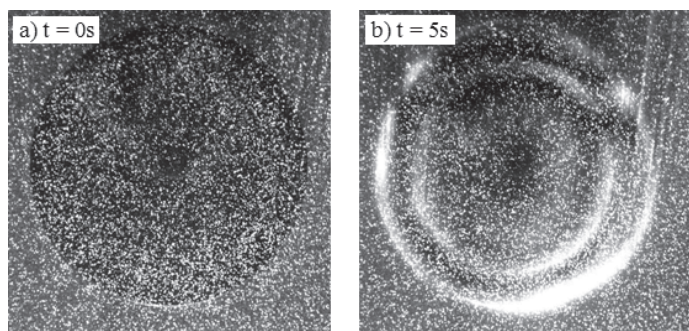
Rys. 7. Zjawisko zmętnienia cieczy micelarnych CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³] przy szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 5$ [1/s]

W badaniu przy stałej szybkości ścinania (Rys. 8) obserwuje się w początkowej fazie pomiaru znaczny skok naprężenia ścinającego, świadczący o wysoce lepkosprężystych właściwościach przedmiotowych



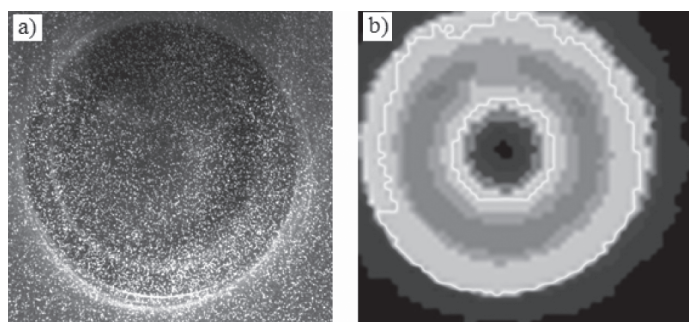
Rys. 8. Zmiana naprężenia ścinającego w czasie podczas testu relaksacji przy stałej szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 5$ [1/s] dla CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³]

cieczy [Yamashita i in., 2009]. Jednocześnie skokowi naprężenia ścinającego towarzyszy silne zmętnienie cieczy micelarnej oraz anizotropia przepływu (Rys. 9). Analiza ruchu cieczy micelarnej w przekroju poprzecznym wskazuje na nierównomierny profil prędkości w trakcie pomiaru.

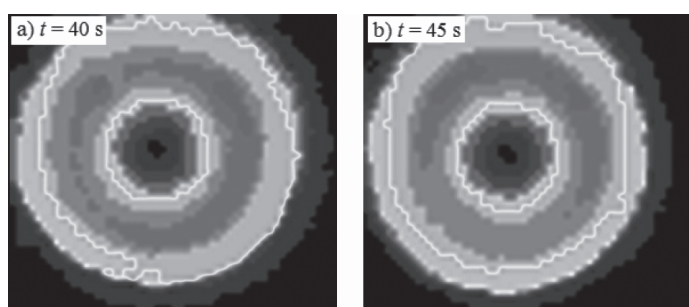


Rys. 9. Wizualizacja przepływu w początkowej fazie pomiaru w roztworze CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³] przy szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 5$ [1/s]

Po skoku naprężenia ścinającego zaobserwowano tworzenie się warstw płynu o różnej szybkości (Rys. 10 i 11). Przedstawiony na rys. 10a obraz płynu w $t = 35$ s sugeruje nierównomierny ruch płynu podczas przepływu ścinającego. Profil prędkości przedstawiono w postaci konturowych map ilustrujących ruch cieczy oraz rozkład prędkości w płaszczyźnie. Analiza profilu prędkości z otrzymanych obrazów wskazuje na tworzenie się kilku pasm o różnej prędkości (Rys. 10b). Analiza ruchu płynu micelarnego wykazała, że wielkość pasm oraz ich położenie zmieniają się w czasie (Rys. 10b i 11).



Rys. 10. a) Wizualizacja przepływu w $t = 35$ s oraz b) profil prędkości płynu micelarnego CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³] przy szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 5$ [1/s]



Rys. 11. Profil prędkości roztworu CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³]: a) w czasie $t = 40$ s i b) w czasie $t = 45$ s przy szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 5$ [1/s]

Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań reoptycznych w zakresie szybkości ścinania słusznych dla plateau naprężenia ścinającego wodnego roztworu micelarnego CTAB/NaSal 0,08 [mol/dm³], który wykazuje silną anizotropię indukowaną przepływem.

Zaobserwowane zjawisko zmętnienia przedmiotowej cieczy wskazuje na zmianę struktury micelarnej indukowaną ścinaniem. Dodatkowo sugeruje się, że zjawisko zmętnienia zanika, co wskazuje na odwracalne

zmiany w strukturze micelarnej indukowane ścinaniem. Stwierdzono również, że zmętnienie próbki jest zależne od wielkości szczeliny między dwoma płytkami.

Analiza ruchu płynu z wykorzystaniem cząstek fluorescencyjnych wskazała na tworzenie się pasm o różnej wielkości i prędkości, a więc współistnienie ścinania pasmowego i plateau naprężenia ścinającego. Wielkość i położenie pasm zmieniają się w czasie. Profil prędkości ścinanego płynu jest niejednorodny, co sugeruje obecność pasma o wyższej szybkości ścinania w porównaniu do sąsiednich.

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)
- Boukany P.E., Wang S.Q., 2008. Use the particle tracking velocimetry and flow birefringence to study nonlinear flow behavior of entangled worm-like micellar solutions, From wall slip to bulk disentanglement and chain scission. *Macromolecules*, **41**, 1455-1464. DOI: 10.1021/ma702527s
- 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
- Decruppe J.P., Cressley R., Makhloufi R., Cappelaere E., 1995. Flow birefringence experiments showing a shear-banding structure in a CTAB solution. *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 346-351. DOI: 10.1007/BF00652348
- 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
- Herle V., Fischer P., Windhab E.J., 2005. Stress driven shear bands and the effect of confinement on their structures - A rheological, flow visualization and rheo-SALS study. *Langmuir*, **20**, 9051-9057. DOI: 10.1021/la0513959
- 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
- 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/2003-10189-8
- Kadoma I.A., van Egmond J.W., 1996. "Tuliplike" scattering patterns in wormlike micelles under shear flow. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4432-4435. DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.4432
- 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. Reologia półrozcieńczonych roztworów micelarnych wykazujących plateau naprężenia ścinającego. *Inż. Ap. Chem.*, **53**, nr 5, 347-349
- 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
- Lee J.Y., Fuller G.G., Hudson N.E., Yuan X.F., 2005. Investigation of shear-banding structure in wormlike solution by point-wise flow-induced birefringence measurements. *J. Rheol.*, **49**, 537-550. DOI: 10.1122/1.1849179
- Manneville S., 2008. Recent experimental probes of shear banding. *Rheol Acta*, **47**, 301-318. DOI: 10.1007/s00397-007-0246-z
- Mori K., Yamamoto T., 2007. *Rheological properties and flow-induced structures of surfactant solutions* [in:] Proc. Mech. Eng. Congress 2007, Japan (MECJ-07, Suita 2007) **2**, 3-4
- Rehage H., Hoffmann H., 1991. Viscoelastic surfactant solutions: Model systems for rheological research. *Mol. Phys.*, **74**, 933-973. DOI: 10.1080/00268979100102721
- Schubert B., Wagner N.J., Kaler E.W., 2004. Shear-induced phase separation in solutions of wormlike micelles. *Langmuir* **20**, 3564-3573. DOI: 10.1021/la035810d
- Rothstein J.P., 2008. Strong flows of viscoelastic wormlike micelle solutions. *Rheology Rev.*, 1-46. (08.2014): <http://www.bsr.org.uk/rheology-reviews/RheologyReviews/strong-flows-wormlike-micelles-Rothstein.pdf>
- Wheeler E.K., Fischer P., Fuller G.G., 1998. Time-periodic flow induced structures and instabilities in a viscoelastic surfactant solution. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **75**, 193-208. DOI: 10.1016/S0377-0257(97)00084-0
- 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
- Zieliński R., 2000. *Surfaktanty, towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*. Wyd. Akademii Ekonomicznej, Poznań