

Magdalena ORCZYKOWSKA

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

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

Zastosowanie ułamkowych modeli reologicznych do oceny właściwości lepkosprężystych żeli skrobiowych

Wstęp

Niezwykle szerokie zastosowanie przemysłowe skrobi sprawia, że konieczne jest poznanie zachowania się żeli skrobiowych podczas przepływu w celu optymalizacji ich zastosowania oraz regulowania procesów produkcyjnych opartych na produktach, które te żele zawierają. Niemniej istotna jest analiza stanu mechanicznego struktury żeli skrobiowych i ocena ich właściwości lepkosprężystych.

Właściwości lepkosprężyste żeli skrobiowych, a więc i ich strukturę, można opisać stosując tzw. ułamkowe modele reologiczne oraz ułamkowy rachunek różniczkowy. Zaletą ułamkowych modeli reologicznych jest możliwość opisanie zachowań dynamicznych za pomocą jednego równania, które zawiera pewną liczbę parametrów będących stałymi określającymi cechy lepkosprężyste badanego materiału. Parametrami tymi są przykładowo całkowita sprężystość sieci, moc usieciowania, charakterystyczny czas relaksacji, lepkość newtonowska w warunkach ustalonego przepływu czy też współczynnik tłumienia drgań mechanicznych.

Celem pracy była analiza stanu mechanicznego struktury żeli skrobiowych otrzymanych ze skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym oraz oszacowanie stałych lepkosprężystości za pomocą zaproponowanego własnego ułamkowego modelu reologicznego, który jest uogólnionym modelem *Maxwella-Wiecherta* obejmującym wolne i szybkie procesy dysypacyjne w szerokim zakresie zmian częstości oscylacji.

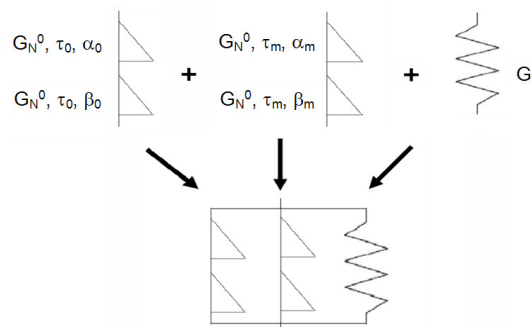
Badania doświadczalne

Materiał do badań dynamicznych właściwości lepkosprężystych 4 % żeli skrobiowych stanowiły polisacharydy w postaci skrobi natiwnych o różnym pochodzeniu botanicznym i różnej zawartości amylozy: skrobia kukurydziana – 26,7%; skrobia pszenna – 24,3 %; skrobia ziemniaczana – 22,6 % i skrobia tapiokowa – 18,2 %.

Metodyka. Badania reologiczne wykonano przy użyciu reometru rotacyjnego *Physica MCR-301* firmy *Anton Paar* z zastosowaniem układu pomiarowego typu stożek-płytkę o średnicy stożka równej 50 mm, kącie nachylenia 1° i szczelinie pomiarowej między stożkiem a płytką równej 0,048 μm. Badania przeprowadzono w szerokim zakresie zmian częstości oscylacji ω od 0,001 s⁻¹ do 200 s⁻¹, pobierając dla każdej dekady pięć danych pomiarowych. Dla wszystkich częstości oscylacji przyjęto jednakową 3% wartość odkształcenia względnego, wyznaczoną we wcześniejszych badaniach dotyczących zakresu lepkosprężystości liniowej badanych materiałów. W ramach wykonywanych badań dynamicznych przeprowadzono w temperaturze 25 °C pomiary wartości modułu zachowawczego G' i modułu stratności G'' oraz odpowiadającego im tangensa kąta stratności δ .

Ułamkowy model reologiczny

Brak możliwości zastosowania do opisu własnych danych doświadczalnych modeli *Friedricha* i *Brauna* [1994] oraz *Alcoutlabi'ego* i *Martinez-Vegi* [2003] skłonił do zastosowania podejścia *Maxwella-Wiecherta* i łączenia elementów mechanicznych do opisu spektrum mechanicznego czystych żeli skrobiowych. W tym celu zbudowano własny model (Rys. 1) będący uogólnionym modelem *Maxwella-Wiecherta*. Powstał on na bazie dwóch połączonych równolegle modeli *Maxwella*, z których każdy posiadał dwa wbudowane elementy lepkosprężyste *Scotta-Blaira* oraz element sprężysty *Hooke'a* połączony z nimi równolegle.



Rys. 1. Zaproponowany własny model reologiczny

Zaproponowano własny ułamkowy model reologiczny opisany równaniem o postaci:

$$G^*(\omega) = G_e + G_N^0 \frac{(i\omega\tau_0)^{\alpha_0}}{1 + (i\omega\tau_0)^{\alpha_0 - \beta_0}} + G_N^0 \frac{(i\omega\tau_m)^{\alpha_m}}{1 + (i\omega\tau_m)^{\alpha_m - \beta_m}} \quad (1)$$

Posiada on 8 parametrów reologicznych: G_e , G_N^0 , τ_0 , α_0 , β_0 , τ_m , α_m oraz β_m , które reprezentują następujące właściwości badanych mediów:

G_e – moduł równowagowy, [Pa]; moduł sprężystości w stanie ustalonym, który jest odpowiedzialny za całkowitą sprężystość medium. Wysokie wartości tego modułu wskazują na silne cechy sprężyste materiału,

G_N^0 – moduł lepkosprężystego plateau, [Pa]; odpowiedzialny za moc usieciowania struktury. Wysokie wartości tego modułu wskazują na silne usieciowanie struktury, a także na możliwość spowolnienia efektów starzenia się medium z upływem czasu,

τ_m i τ_0 – odpowiednio najdłuższy i najkrótszy czas relaksacji naprężeń w zakresie niskich i wysokich wartości częstości oscylacji, [s]; Niskie wartości czasów relaksacji wskazują na silne właściwości sprężyste medium,

α_m i β_m oraz α_0 i β_0 – współczynniki relaksacji, związane bezpośrednio z najdłuższym i najkrótszym czasem relaksacji. Ich wartości mieszczą się w przedziale 0÷1. Jeżeli wartość współczynnika relaksacji jest równa 0, to medium posiada silne cechy sprężyste, jeżeli zaś jego wartość wynosi 1, to medium posiada silne cechy lepkie.

Dodatkowymi parametrami pozwalającymi na kompleksową ocenę właściwości reologicznych materiałów lepkosprężystych są:

f – moduł dyspersji wskazujący, ile razy doszło do przeorganizowania struktury w badanym zakresie częstości oscylacji ω

$$f = \frac{G_N^0}{G_e} \quad (2)$$

k – współczynnik tłumienia drgań sieci, wskazuje jak bardzo utworzona struktura medium jest odporna na drgania z zewnątrz:

$$k = \frac{G_N^0 - G_e}{G_e} \quad (3)$$

ΔG – siła relaksacji, [Pa]:

$$\Delta G = G_N^0 - G_e \quad (4)$$

ω_o – gęstość usieciowania struktury, [s^{-1}]:

$$\omega_o = \frac{1}{\tau_o} \quad (5)$$

η_o – lepkość newtonowska, [Pa·s] w warunkach ustalonego przepływu będąca miarą właściwości przepływowych umownych komórek elementarnych sieci, czyli zespołu elementów zamkniętych minimalną liczbą węzłów sieci, mającym zdolność do indywidualnego przemieszczania się:

$$\eta_o = \frac{\tau_m}{J_e} \quad (6)$$

S – sztywność żelu, [Pa·s]:

$$S = G_N^0 \cdot \tau_o^{\alpha_0 + \beta_0} \quad (7)$$

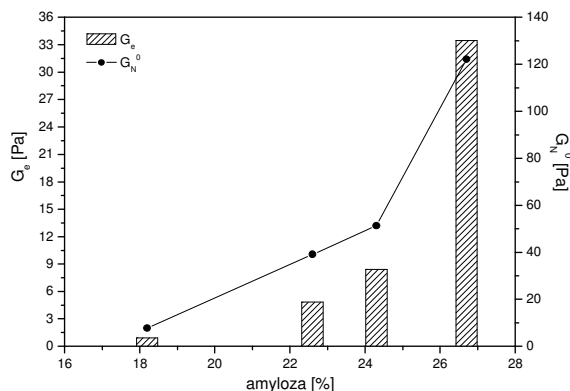
L – bezwymiarowa szerokość lepkością plateau, łącząca w sobie szybkie i powolne procesy dyssypacyjne:

$$L = \frac{\tau_m}{\tau_o} \quad (8)$$

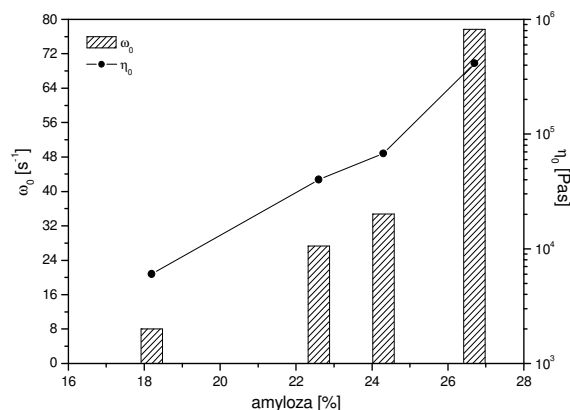
Wyniki i ich analiza

Dokonano analizy porównawczej czterech rodzajów skrobi natywnych mając na uwadze praktyczny aspekt przeprowadzanej oceny stanu mechanicznego struktury badanych żeli skrobiowych, a przede wszystkim istotne z technologicznego punktu widzenia ich właściwości lepkością.

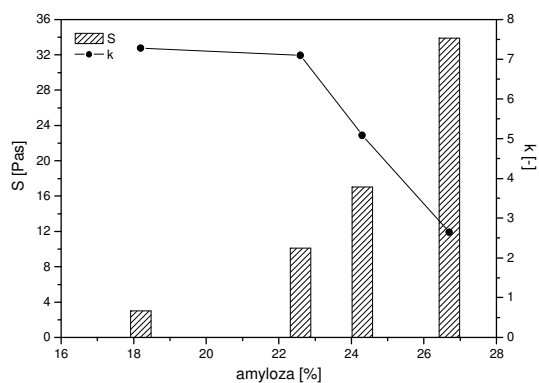
Na rys. 2 - 5 przedstawiono zmiany wartości parametrów reologicznych zaproponowanego ułamkowego modelu reologicznego: G_e , G_N^0 , ω_o , η_o , S , k , ΔG i L w zależności od zawartości amylozy w badanych żelach skrobiowych.



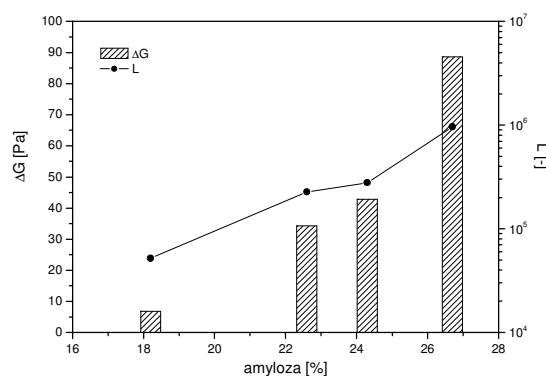
Rys. 2. Zmiany wartości modułu równowagowego i modułu lepkością plateau w zależności od zawartości amylozy w żelu skrobiowym



Rys. 3. Zmiany wartości gęstości sieci ω_o i lepkości newtonowskiej w warunkach ustalonego przepływu η_o w zależności od zawartości amylozy w żelu skrobiowym



Rys. 4. Zmiany wartości sztywności żelu i współczynnika tłumienia drgań mechanicznych w zależności od zawartości amylozy w żelu skrobiowym



Rys. 5. Zmiany wartości siły relaksacji ΔG i szerokości lepkością plateau L w zależności od zawartości amylozy w żelu skrobiowym

Na podstawie analizy danych przedstawionych graficznie stwierdzono, że wartości prezentowanych parametrów istotnie zależą od pochodzenia botanicznego skrobi, a właściwie od zawartości amylozy i amylopektyny w danej skrobi. Parametry te przyjmowały najwyższe wartości dla skrobi, w której zawartość amylozy jest najwyższa (26,7%), czyli dla skrobi kukurydzianej. Dla skrobi, w której zawartość amylozy była najniższa (18,2%), czyli dla skrobi tapiokowej wartości były najniższe. Wyjątkiem są wartości współczynnika tłumienia drgań mechanicznych k , który najwyższe wartości przyjmował dla żeli otrzymanych ze skrobi tapiokowej, zaś najniższe dla żeli otrzymanych ze skrobi kukurydzianej. Wynika stąd, że im bardziej wzrasta sztywność żelu skrobiowego S , tym mniejsze są jego możliwości tłumienia drgań mechanicznych.

Wnioski

Przeprowadzona w pracy analiza danych doświadczalnych pozwoliła na uszeregowanie żeli skrobiowych o różnym pochodzeniu botanicznym według ich rosnących właściwości lepkością (uwzględniając nazwę rośliny, z której pochodziła skrobia):

$$\text{maniok} < \text{ziemniak} < \text{pszenica} < \text{kukurydza}$$

Kompleksowa analiza stanu mechanicznego struktury biomateriałów za pomocą zaproponowanego własnego modelu reologicznego może być przydatna do kontroli lub odpowiedniego kształtowania struktury biomateriału na potrzeby wytwarzanego produktu, co jest istotne z punktu widzenia inżynierii materiałowej.

LITERATURA

- Alcoutlabi M., Martinez-Vega J.J., 2003. Modeling of the viscoelastic behavior of amorphous polymer by the differential and integration fractional method: the relaxation spectrum. *Polymer* **44**, 7199-7209. DOI: 10.1016/j.polymer.2003.08.036
- Friedrich Ch., Braun H., 1994. Linear viscoelastic behaviour of complex polymeric materials: a fractional mode representation. *Colloid Polym. Sci.* **272**, 1536-1546. DOI: 10.1007/BF00664721