

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

Wpływ stężenia salicylanu sodu na właściwości reologiczne wodnego roztworu bromku heksadecylotrimetyloamoniowego

Wstęp

Surfaktanty wykazują nie tylko zdolność obniżenia napięcia powierzchniowego, lecz również w ściśle określonych warunkach, powyżej krytycznego stężenia micelizacji CMC (Critical Micelle Concentration) ulegają spontanicznej samoagregacji tworząc struktury zwane micelami. Kluczową rolę przy tworzeniu się miceli odgrywają oddziaływania hydrofobowe i elektrostatyczne [von Ferber i in., 2005]. W zależności od stężenia danego surfaktantu w roztworze, charakteru jonowego rozpuszczalnika czy dodatku soli prostych (Rys. 1), aglomeraty te mogą tworzyć struktury kuliste aż po usieciowane micelle robaczkowe. Przejście z formy kulistej do cylindrycznej jest uwarunkowane dodatkiem do roztworu soli prostej ze wspólnym jodem [Hoffmann, 1994], a następnie powoduje to wzrost długości miceli [Dreiss, 2007]. Dodatek soli złożonej (przykładowo salicylanu sodu) powodując przejście w bardziej złożone struktury, determinując znacznie wielkość miceli oraz reologię układów micelarnych [Kostrzewa i in., 2014a,b]. Jeśli stosunek jonów $C_{CTAB}/C_{NaSal} > 1$, wtedy jony salicylanowe zostają umiejscowione (Rys. 1) bezpośrednio we wnętrzu miceli [Hartmann i in., 1998]. W pracy [Kadoma i in., 1997] wykazano, że nadmiar jonów soli złożonej w roztworze surfaktantu powoduje zmianę sieci micelarnej od splecionej po usieciowaną.

Wodne roztwory z micelami robaczkowymi są płynami o właściwościach reologicznych zbliżonych do wodnych roztworów polimerów [Hoffmann, 1994]. Ich właściwości lepkosprężyste można opisać modelem Maxwella [Cates, 1990]:

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

gdzie:

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

Wodne roztwory micelarne są nazywane również tzw. żywymi polimerami, gdyż wykazują zdolność do rozerwania λ_{br} i odtworzenia λ_{rep} sieci micelarnych w charakterystycznym czasie relaksacji λ [Cates, 1990]:

$$\lambda = (\lambda_{br} \lambda_{rep})^{1/2} \quad (3)$$

W pracy Kadoma i in. [1997] wykazano, że jeżeli stosunek molowy układu surfaktant/sól $C_{CTAB}/C_{NaSal} < 1$ zwiększa się, to charakterystyczny czas relaksacji λ i lepkość zerowa η_0 wzrasta osiągając maksymalną wartość. Stwierdzono, że jednocześnie wartość plateau modułu elastyczności przy wysokiej zawartości jonów salicylanu pozostaje niezmienną. W zależności od stosunku molowego surfaktant/sól zaobserwowano, iż w pewnych zakresach szybkości ścinania roztwory micelarne wykazują, zarówno cechy rozrzedzonych, jak i zagęszczanych ścinaniem [Hartmann i in., 1997]. Przy niskim stężeniu przeciwjonu stwierdzono zakresy stałej lepkości i zagęszczania ścinaniem przy wyższych szybkościach ścinania. Efekt ten zanika przy wzroście zawartości jonów w roztworze surfaktanty, a płyny te wykazują zakres stałej lepkości przy niskich szybkościach ścinania i zakres rozrzedzenia ścinaniem. Przejście z zakresu stałej lepkości do zakresu rozrzedzenia ścinaniem

następuje przy charakterystycznej szybkości ścinania. Krzywa lepkości w zakresie rozrzedzenia ścinaniem może zostać opisana modelem reologicznym Ostwalda-de Waela'a [Fergusson i Kembłowski, 2005]:

$$\eta = K (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (4)$$

gdzie:

 K – współczynnik konsystencji [Pa·sⁿ] n – charakterystyczny wskaźnik płynięcia [-]

W wodnych roztworach micelarnych wykazujących cechy rozrzedzenia ścinaniem zaobserwowano dodatkowo, że powyżej pewnej szybkości ścinania, naprężenie ścinające może osiągać wartość stałą z uwagi na zjawisko ścinania pasmowego [Rehage i in., 1994].

Z kolei w pracy Ganapathy i in. [2008] wykazano, że naprężenie ścinające powyżej pewnej szybkości ścinania przyrasta wolniej. W tym zakresie w testach pełzania zaobserwowano dodatkowo, że naprężenie ścinające ma przebieg nieliniowy, co sugeruje występowanie reologicznego chaosu (rheochaos).

Badania doświadczalne

Materiały i metodyka

W badaniach zastosowano kationowy surfaktant bromek heksadecylotrimetyloamoniowy C₁₈TAB ($M_w = 365$ [kg/kmol]) i anionową sól organiczną salicylanu sodu NaSal ($M_w = 160$ [kg/kmol]).

Roztwory C₁₈TAB o stężeniu $C_M = 0,01$ [mol/dm³] przygotowano poprzez rozpuszczenie odważonej ilości kationowego surfaktantu w wodzie destylowanej, następnie w roztworze rozpuszczano salicylan sodu w stosunku molowym $C_{CTAB}/C_{NaSal} = 1 : (1 \div 8)$. W tym zakresie stężeń mieszanina C₁₈TAB z NaSal tworzy micelle robaczkowe [Kim i Yang, 2000]. Badania zostały ukierunkowane na analizę właściwości reologicznych mieszaniny CTAB/NaSal w funkcji stężenia dodatku soli anionowej.

Aparatura

Krzywe płynięcia i lepkości uzyskano wykorzystując reometr rotacyjny Anton Paar Physica MCR 301 i zakres szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 0,1 \div 1000$ [s⁻¹], w układzie płytka-stożek, gdzie kąt nachylenia stożka wynosi 1°, a średnica 50 mm. Badania oscylacyjne przeprowadzono w zakresie częstotliwości $\omega = 0,05 \div 500$ [rad/s]. Właściwości reologiczne wyznaczono w temperaturze 22°C.

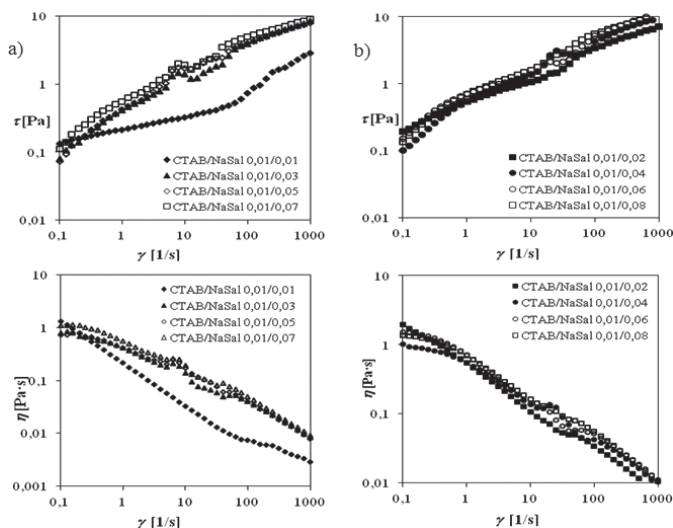
Wyniki i dyskusja

Analiza krzywych płynięcia i lepkości wskazuje na nienewtonowski charakter roztworów mieszaniny surfaktant-sól anionowa (Rys. 2).

W zakresie niskich szybkości ścinania zaobserwowano liniowy wzrost naprężenia ścinającego i spadek lepkości. W zakresie tym przedmiotowe roztwory wykazują cechy rozrzedzenia ścinaniem, co związane jest z przystosowaniem się płynu do warunków ścinania i rozplątaniem sieci micelarnych [Fergusson i Kembłowski, 2005]. Powyżej szybkości ścinania $10 > \dot{\gamma} > 50$ [1/s] stwierdzono, że w roztworach o stosunku CTAB/NaSal $C_{CTAB}/C_{NaSal} = 1 : (3 \div 5)$ następuje wzrost, a następnie spadek naprężenia ścinającego.

Przy wyższych szybkościach ścinania obserwuje się ponowny liniowy wzrost naprężenia ścinającego. Analiza krzywych płynięcia i lepkości wskazuje na znaczący wpływ dodatku soli anionowej. Krzywa płynięcia wodnego roztworu CTAB/NaSal o stosunku molowym $C_{CTAB}/C_{NaSal} = 1:1$ wykazuje dwa zakresy liniowego wzrostu naprężenia ści-

nającego. Sugeruje się, że nieliniowy brzegiem krzywych lepkości i płynięcia związany jest z stanami indukowanymi ścinaniem [Qi i in., 2002]. W zakresie zagęszczania ścinaniem ciecz zachowuje się jak lepko-sprężysty żel.



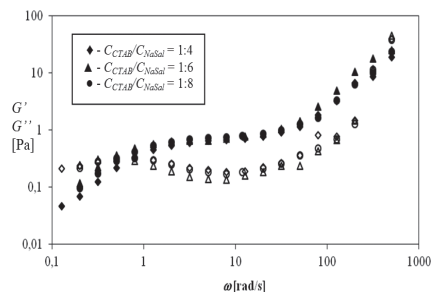
Rys. 2. Krzywe płynięcia i lepkości wodnych roztworów micelarnych CTAB/NaSal o nieparzystym (a) i parzystym (b) stosunkach molowych

Tab. 1. Zestawienie parametrów reologicznych wynikających z równania Ostwolda de Weale'a

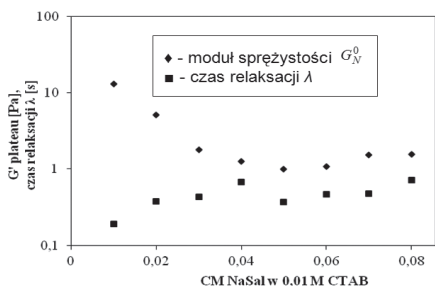
C_{CTAB}/C_{NaSal}	I zakres rozrzedzenia ścinaniem		II zakres rozrzedzenia ścinaniem	
	$K [Pa \cdot s^n]$	$n [-]$	$K [Pa \cdot s^n]$	$n [-]$
1:1	0,21	0,2	0,82	0,52
1:2	0,5	0,36	0,73	0,37
1:3	0,38	0,60	0,86	0,33
1:4	0,56	0,40	0,84	0,36
1:5	0,41	0,57	0,93	0,31
1:6	0,69	0,30	1,19	0,33
1:7	0,55	0,41	1,32	0,28
1:8	0,69	0,37	1,5	0,28

Ze względu na ilościowe różnice (Tab. 1) między współczynnikami reologicznymi wynikającymi z równania potęgowego można stwierdzić, że nastąpiły zmiany struktury wewnątrz micelarniej indukowanej ścinaniem.

Na rys. 3 przedstawiono zależność modułu sprężystości G' i stratności G'' w funkcji częstotliwości ω . W niskim zakresie częstotliwości roztwory wykazują cechy lepko-sprężyste opisane modelem *Maxwella*



Rys. 3. Moduł elastyczności (pełne symbole) i stratności (otwarte symbole) w funkcji prędkości kątowej ω dla roztworów o różnym stosunku C_{CTAB}/C_{NaSal}



Rys. 4. Zależność plateau modułu sprężystości G_N^0 i czasu relaksacji λ w funkcji stężenia dodatku soli anionowej w 0,01 M roztworze CTAB

z plateau modułu elastyczności i minimum modułu stratności. W tym zakresie prędkości kątowej krzywe $G' = f(\omega)$ i $G'' = f(\omega)$ przecinają. Odwrotność częstotliwości, przy której następuje przecięcie krzywych jest równa charakterystycznemu czasowi relaksacji λ . Dalszy wzrost częstotliwości powoduje wzrost obu modułów. Przykładowe zależności plateau modułu stratności G_N^0 oraz czasu relaksacji λ w funkcji stężenia soli anionowej NaSal przedstawiono na rys. 4. Plateau modułu sprężystości G_N^0 jest miarą długości łańcucha między punktami splątania w sieci micelarniej [Kadoma i in., 1996]. Rozkład punktów pomiarowych w funkcji stężenia wskazuje na zmiany struktury wewnętrznej sieci micelarniej. G_N^0 maleje liniowo w zakresie stosunku molowego $C_{CTAB}/C_{NaSal} = 1 : (1 \div 4)$. W zakresie $C_{CTAB}/C_{NaSal} = 1 : (4 \div 8)$ sugeruje się powstanie skondensowanych związanych sieci micelarnych bez punktów splątania [Kadoma i in., 1996]. Funkcja czasu relaksacji λ w zakresie stosunku molowego $C_{CTAB}/C_{NaSal} = 1 : (1 \div 4)$ wykazuje tendencję wzrostową z maksymalnym czasem relaksacji dla $C_{CTAB}/C_{NaSal} = (1 \div 4)$, co świadczy o wzroście długości miceli [Kadoma i in., 1996]. Dalszy wzrost koncentracji jonów anionowych wskazuje na wolniejszy wzrost długości miceli.

Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono wyniki badań ukierunkowanych na analizę wpływu dodatku soli anionowej salicylanu sodu NaSal na właściwości reologiczne wodnego roztworu kationowego surfaktantu CTAB 0,01 [mol/dm³]. W wyniku analizy krzywych płynięcia i lepkości wyróżniono dwa zakresy rozrzedzenia ścinaniem. Obraz zmian parametrów reologicznych sugeruje, że przepływ ścinający powoduje zmiany struktury wewnętrznej badanych układów złożonych.

Z kolei wykonane pomiary relaksacyjne wskazują na lepko-sprężysty charakter przedmiotowych cieczy. W zakresach niskiej częstotliwości ω krzywe modułów sprężystości i stratności można opisać modelem *Maxwella*.

Stwierdzono również, że czas relaksacji λ oraz plateau modułu sprężystości w funkcji stężenia soli anionowej zmieniają się nieliniowo. Przebieg tych krzywych wskazuje na wzrost miceli oraz przekształcanie się struktury sieci micelarniej spowodowanej nadmiarem przeciwnjonu.

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

Dreiss C.A., 2007. Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft Matter* 3, 956-970. DOI:10.1036/b705575j.

Ferber von C., Löwen H., 2005. Polyelectrolyte-surfactant complex: phases of self-assembled structures. *Faraday Discuss.*, 128, 389-405. DOI: 10.1039/B404677C.

Ferguson J., Kembłowski Z., 1995. *Reologia stosowana płynów*. Wyd. Marcus, Łódź

Ganapathy R., Majumdar S., Sood A.K., 2008. Spatiotemporal dynamics of shear induced bands en route to rheochaos. *Eur. Phys. J. B* 64, 537-542. DOI: 10.1140/epj/b/e2008-00207-9

Hartmann V., Cressley R., 1997. Influence of sodium salicylate on the rheological behavior of an aqueous CTAB solution. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 121, 151-162. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03773-9.

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

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. Reologia półrozcieńczonych roztworów micelarnych wykazujących plateau naprężenia ścinającego. *Inż. Ap. Chem.*, 53, nr 5, 347-349

Kostrzewa M., Broniarz-Press L., Wierschem A., 2014b. Wizualizacja przepływu ścinającego roztworów micelarnych wykazujących plateau naprężenia ścinającego. *Inż. Ap. Chem.*, 53, nr 5, 350-352

Rehage H., Hoffmann H., 1991. Viscoelastic surfactant solutions: Model systems for rheological research. *Mol. Phys.*, 74, 933-973. DOI: 10.1080/00268979100102721

Qi Y., Zakin J.L., 2002. Chemical and rheological characterization of drag-reducing cationic surfactant systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 6326-6336. DOI: 10.1021/ie0110484