

LUBOMIRA BRONIARZ-PRESS  
 JACEK RÓŻAŃSKI  
 KAROLINA SMUSZKIEWICZ

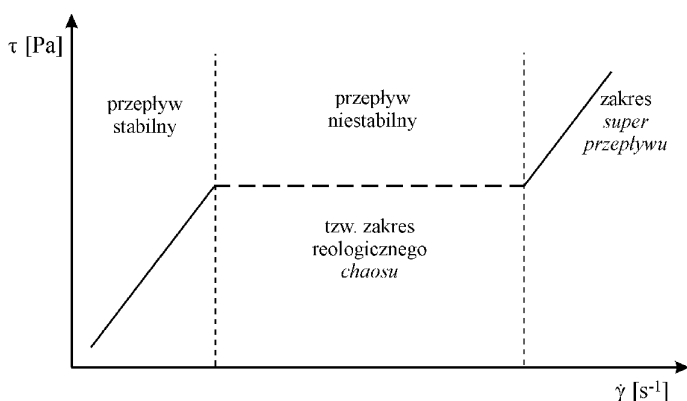
Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

# Właściwości reologiczne wodnych roztworów chlorku heksadecylotrimetyloamoniowego z dodatkiem salicylanu sodu

## Wprowadzenie

Właściwości reologiczne roztworów chlorku heksadecylotrimetyloamoniowego (HTAC) zależą silnie od rodzaju miceli, jakie powstają w roztworze. Złożone właściwości reologiczne wykazują roztwory surfaktantów, w których powstają micelle ślimakowe. W literaturze przedmiotu [1–3] dla takich układów podawane są różnorodne modele krzywych płynięcia, których kształt zależy silnie od rodzaju i stężenia surfaktanta oraz stężenia dodanej soli wspomagającej proces asocjacji micelarnej.

Dla roztworów środków powierzchniowo czynnych o stosunkowo wysokich stężeniach (rzędu 40 mM) z dodatkiem salicylanu sodu w stosunku molowym 1:1 model krzywej płynięcia przedstawiony został w pracy Fischer, Wheeler i Fuller [1, 2]. Składa się on z trzech zakresów zmian naprężenia stycznego w funkcji szybkości ścinania (Rys. 1). W pierwszym mamy do czynienia ze stabilnym przepływem próbki. W zakresie drugim, zwanym w literaturze zakresem przepływu niestabilnego, niejednostajnego lub zakresem reologicznego chaosu, obserwuje się oscylacyjne zmiany naprężenia przy ustalonej szybkości ścinania (ang. *non-monotonic flow*, *rheo-chaotic*). Powyżej pewnej granicznej szybkości ścinania przepływ się stabilizuje, zakres ten nazywany jest także super przepływem (*super flow*). Zmiany właściwości reologicznych dla takich układów koloidalnych nie są do końca wyjaśnione. Celem prezentowanej pracy jest określenie wpływu stężenia HTAC i stosunku molowego salicylanu sodu do surfaktanta na kształt krzywej płynięcia.



Rys. 1. Model krzywej płynięcia zaproponowany dla zatężonych roztworów kationowych surfaktantów z dodatkiem salicylanu sodu [1]

## Opis wyników badań

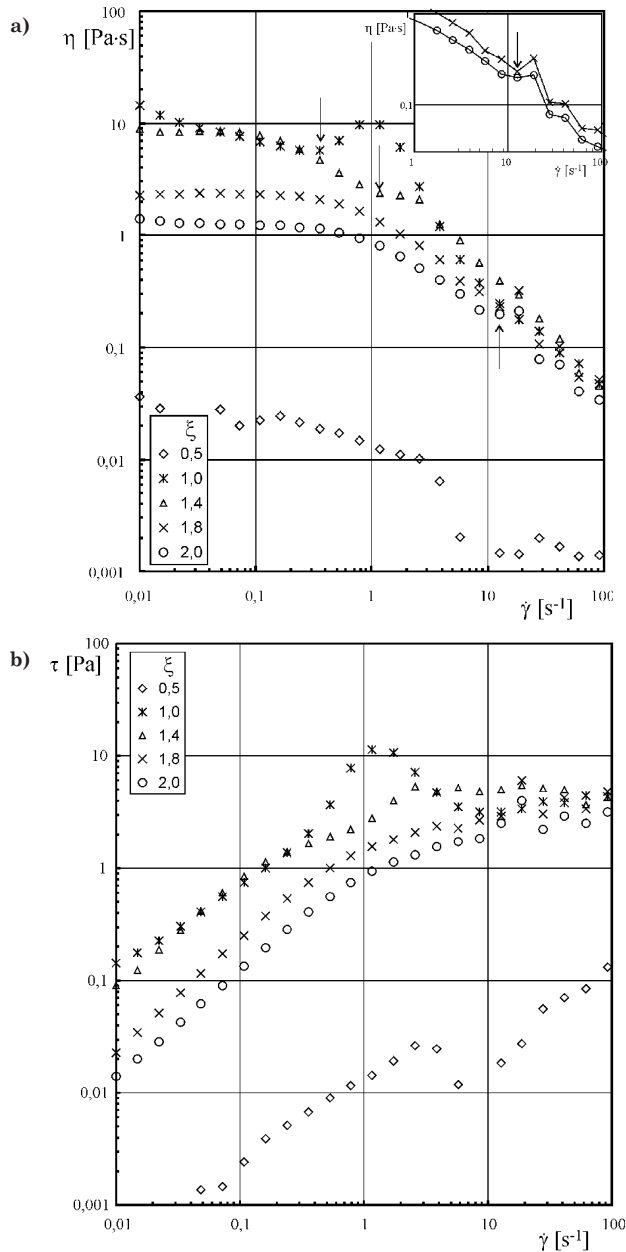
Właściwości reologiczne analizowanych roztworów zostały określone przy użyciu reometru *Physica MCR 301* firmy *Anton Paar* w układzie stożek-płytki oraz reometru *Rheotest 2* w układzie współosiowych cylindrów. Wszystkie pomiary zostały wykonane w temperaturze 20°C. W badaniach własnych zastosowano kationowy środek powierzchniowo czynny chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy, a jako dodatek wspomagający proces tworzenia miceli salicylan sodu (NaSal). Badania przeprowadzono w zakresie stosunkowo wysokich stężeń surfaktanta od 0,6 do 1% (czyli od 18,75 do 31,25 mM) i przy różnych stosunkach molowych salicylanu sodu do surfaktanta  $\xi \in (0,5; 2)$ . Roztwory przygotowywano w temperaturze 80°C, a następnie pozostawiano w spoczynku przez okres 24 godzin.

Na kształt krzywej lepkości roztworów HTAC/NaSal silny wpływ wywiera przede wszystkim wartość stosunku molowego salicylanu sodu do surfaktanta  $\xi$  (Rys. 2). Przy wartości  $\xi = 0,5$  w całym przebadanym zakresie zmian szybkości ścinania próbka wykazywała niestabilny przepływ, o czym świadczy znaczny rozrzut punktów doświadczalnych. Stosunkowo niski dodatek NaSal nie pozwala najprawdopodobniej na wytworzenie się w roztworze stabilnych agregatów micelarnych.

Drastyczna zmian właściwości reologicznych następuje przy wzroście wartości  $\xi$  do poziomu 1. Lepkość dla takiego układu jest o dwa rzędy wielkości wyższa. Na krzywej lepkości można wyróżnić zakres rozrzedzania ścinaniem, następnie zakres zagęszczania ścinaniem, po czym lepkość osiąga maksimum i pojawia się drugi zakres rozrzedzania ścinaniem. Przy wartości szybkości ścinania powyżej 8,5 [s<sup>-1</sup>] mamy do czynienia z zakresem przepływu niestabilnego.

Występowanie zakresu zagęszczania ścinaniem jest oczywiście związane ze zmianą struktury wewnętrznej roztworu pod wpływem naprężeń ścinających. Zjawisko takie jest nazywane w literaturze stanem indukowanym ścinaniem (*SIS*) lub fazą indukowaną ścinaniem (*SIP*). Struktura fizyczna takiego układu nie została dotychczas wyjaśniona. Najprawdopodobniej jest ona wynikiem formowania się większych asocjacji micelarnych pod wpływem naprężeń ścinających.

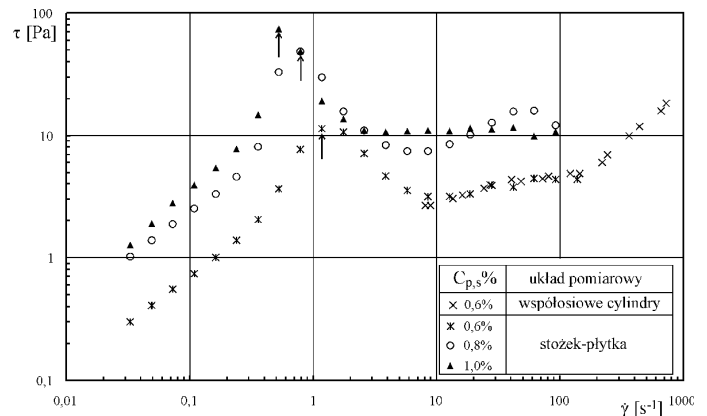
Wzrost wartości  $\xi$  do 1,4 powoduje, że przy szybkościach ścinania poniżej 0,49 [s<sup>-1</sup>] lepkość roztworu jest stała. Następnie zaczyna ona spadać, a przy  $\dot{\gamma} \approx 1,17$  [s<sup>-1</sup>] pojawia się niewielki „garb”, który można identyfikować ze stanem indukowanym ścinaniem. Dalszy wzrost  $\xi$  do wartości 1,8 i 2 powoduje, że zakres stałej lepkości rozszerza się do wartości szyb-



Rys. 2. Wpływ stężenia NaSal na właściwości reologiczne roztworu HTAC o stężeniu 0,6%: a) krzywe lepkości; b) krzywe płynięcia

kości ścinania  $0,239 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ , następnie występuje zakres rozrzedzenia ścinaniem. W omawianych przypadkach na krzywych lepkości i płynięcia można zaobserwować powyżej wartości  $\dot{\gamma} \approx 8,5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  nieznaczne przegięcie w przebiegu punktów doświadczalnych (lepiej widoczne na powiększonym fragmencie, Rys. 2a), powyżej którego przepływ staje się niestabilny. Występowanie zakresu niestabilnego przepływu jest także nie do końca wyjaśnione. Hipotetyczna struktura takiego przepływu została podana przez Schmitta i współpracowników [4] i jest wiązana z dyfuzją rozpuszczonych cząsteczek pod wpływem naprężeń ścinających i powstaniem niehomogenicznych warstw o różnych stężeniach i lepkościach.

Rys. 3 przedstawia wpływ stężenia układu HTAC/NaSal ( $\xi = 1$ ) na przebieg krzywych płynięcia. Z danych tych wynika, że jakościowo ich kształt jest zbieżny. Występują natomiast różnice ilościowe. Można zaobserwować, że maksimum



Rys. 3. Krzywe płynięcia dla układu HTAC/NaSal o różnych stężeniach i stosunku molowym  $\xi = 1$

naprężenia ścinającego i początek przepływu niestabilnego przesuwają się wraz ze wzrostem stężenia w kierunku niższych wartości szybkości ścinania. Dla roztworu o stężeniu HTAC 0,6% maksimum naprężenia wystąpiło przy  $\dot{\gamma} \approx 1,17 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ , natomiast dla stężeń 0,8 i 1,0% wartości te wynoszą odpowiednio  $0,79$  i  $0,53 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ .

Ponieważ dla szybkości ścinania powyżej  $100 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  próbki zaczynały wypływać z układu pomiarowego stożek-platek dla stężenia HTAC równego 0,6% przeprowadzono dodatkowe badania w układzie współosiowych cylindrów. Z przedstawionego na rys. 3 porównania punktów doświadczalnych wynika, że dla obu zastosowanych układów pomiarowych uzyskano zgodność danych doświadczalnych. Dodatkowo układ współosiowych cylindrów umożliwił uzyskanie punktów doświadczalnych w tzw. zakresie *super-przepływu*, który wystąpił powyżej szybkości ścinania  $145 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ .

### Wnioski

Z przedstawionego porównania kształtu krzywych płynięcia wodnych roztworów chlorku heksadecylotrimetyloamoniowego wynika, że zależy on przede wszystkim od stężenia salicylanu sodu w roztworze. Zmiana stężenia surfaktantu przy zachowanym stosunku  $\xi = 1$  nie wpływała na kształt krzywej płynięcia, natomiast powoduje powstanie różnic ilościowych. Przesunięcie się szybkości ścinania, przy których przepływ staje się niestabilny, w kierunku niższych wartości ze wzrostem stężenia HTAC wskazuje, że parametr ten odgrywa istotną rolę dla wyjaśnienia przyczyn wystąpienia tego efektu. Trzeba zaznaczyć, że wniosek ten dotyczy tylko zakresu stężeń SPC, dla którego przeprowadzono badania.

### LITERATURA

1. R. Landolt, P. Fischer: Proc. 6<sup>th</sup> European Conference on Rheology, Germany (2002).
2. P. Fischer, E. K. Wheeler, G. G. Fuller: Rheol. Acta, 41, 35 (2002).
3. P. Fischer: Rheol. Acta, 39, 234 (2000).
4. V. Schmitt, C. M. Marques, F. Lequeux: Phys. Rev. E, 52, 4009 (1995).

*Praca wykonana w ramach badań własnych Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechniki Poznańskiej BW 32/004/2009. Jednocześnie autorzy dziękują Firmie EKMA za udostępnienie reometru Physica MCR 301 firmy Anton Paar.*