

Sylwia RÓŻAŃSKA, Lubomira BRONIARZ-PRESS, Jacek RÓŻAŃSKI,
Marek OCHOWIAK, Szymon WOZIWOZDKI, Piotr Tomasz MITKOWSKI

e-mail: sylwia.rozanska@put.poznan.pl

Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Lepkość wzdłużna emulsji o/w stabilizowanych hydroksypropylometylocelulozą

Wstęp

Lepkość emulsji zależy od wielu czynników. Do najistotniejszych należą lepkość fazy ciągłej i rozproszonej, stężenie fazy rozproszonej i średnica kropeł. Stabilność emulsji można zwiększyć na dwa sposoby: poprzez dodanie surfaktantu o niskiej masie cząsteczkowej lub wysokocząsteczkowego polimeru, np. hydroksypropylometylocelulozy (HPMC). HPMC jest eterem celulozy, stosowanym między innymi w przemyśle farmaceutycznym jako składnik preparatów o kontrolowanym uwalnianiu substancji czynnej, jak również ze względu na swoje właściwości powierzchniowo czynne wykorzystywana jest jako emulgator [Daniels i Barta, 1994; Nahringbauer, 1995]. Istotnym elementem nadającym emulsji odpowiednią stabilność jest również wielkość i rozkład cząstek fazy rozproszonej, a także ich stężenie [Coupland i McClements, 2001; Dickinson i in., 1989; Schubert i Behrendt, 2003].

W wielu procesach przetwórczych występujących w przemyśle chemicznym, spożywczym i farmaceutycznym płyny o złożonych właściwościach reologicznych, do których zalicza się emulsje, poddawane są zarówno ścinaniu, jak i rozciąganiu. W procesach takich jak na przykład rozpylanie czy wytłaczanie, lepkość wzdłużna ma istotne znaczenie, dlatego w celu pełnego scharakteryzowania właściwości reologicznych emulsji konieczne jest poznanie ich zachowania w przepływie wzdłużnym.

W pracy przedstawiono wyniki badań nad lepkością wzdłużną emulsji olej w wodzie stabilizowanych dodatkiem hydroksypropylometylocelulozy.

Część doświadczalna

W badaniach doświadczalnych wykorzystano trzy rodzaje hydroksypropylometylocelulozy (KH40M, MK45M, MK65M), których stężenie w fazie ciągłej wynosiło 0,4%. Fazę rozproszoną stanowił olej mineralny, o lepkości dynamicznej w temperaturze 20°C $\eta = 0,5815$ Pa·s. Udział objętościowy fazy rozproszonej ϕ wynosił 30 i 40%. Użyte w badaniach dodatki polimerowe są produktami komercyjnymi zakupionymi w firmie Konimpex. Na podstawie własnych badań doświadczalnych ustalono, że ich roztwory wodne różnią się lepkością dynamiczną, przy czym najniższą zarejestrowano dla HPMC KH40M, a najwyższą dla HPMC MK65M.

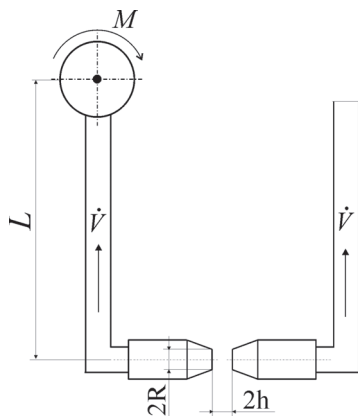
Przepływ rozciągający był wytwarzany w reometrze wzdłużnym o przeciwstawnych dyszach, którego schemat przedstawiono na rys. 1.

Lepkość wzdłużną i szybkość odkształcenia obliczano z zależności:

$$\eta_E = \frac{M}{\epsilon \pi R^2 L} = \frac{Fh}{\dot{V}} \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{V}}{\pi R^2 h} \quad (2)$$

gdzie: M – moment obrotowy [N·m], L – długość ramienia dyszy [m], h – połowa odległości pomiędzy dyszami [m], F – siła [N], R – promień dyszy [m], \dot{V} – objętościowe natężenie przepływu [m^3/s].



Rys. 1. Schemat reometru wzdłużnego wykorzystującego przepływ stagnacyjny między przeciwstawnymi dyszami

Pomiary w przepływie ścinającym przeprowadzono z wykorzystaniem reometru rotacyjnego *Physica MCR501* produkcji firmy *Anton Paar* w układzie stożek-płytką o średnicy stożka 60 mm oraz kącie pochyleń 1°.

Średnice kropeł wyznaczano na podstawie zdjęć wykonanych przy użyciu mikroskopu optycznego. Do cyfrowej analizy obrazów wykorzystano program *Image Pro Plus*. Wartość średniej średnicy *Sautera* d_{32} obliczano z równania:

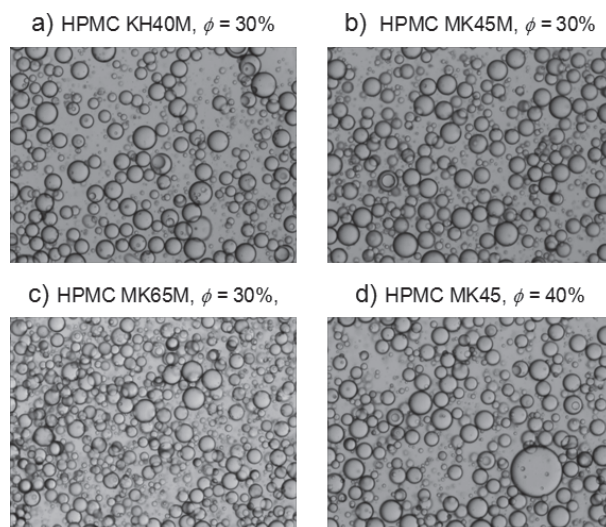
$$d_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (3)$$

gdzie: n_i – liczba kropeł, d_i – średnica kropeł (μm).

Emulsje były wytwarzane przy użyciu homogenizatora mechanicznego *Ultra Turrax*, co powodowało, że były one poddane wysokim naprężeniom ścinającym. Może to prowadzić do częściowej degradacji mechanicznej polimerów i zmiany ich właściwości reologicznych, dlatego także użyte w badaniach wodne roztwory HPMC zostały poddane homogenizacji w analogicznych warunkach jak emulsje.

Wyniki badań

Na rys. 2 przedstawiono przykładowe zdjęcia kropeł użytych w badaniach emulsji z dodatkiem trzech rodzajów HPMC.



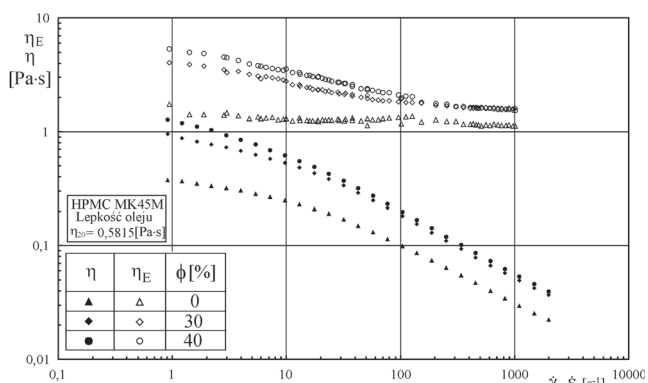
Rys. 2. Zdjęcia emulsji z dodatkiem HPMC

Z analizy zdjęć wynika, że są to emulsje słabo sflokulowane o zbliżonych średnicach kropeł. Potwierdzają to wyznaczone na podstawie zdjęć wartości średnicy *Sautera*, które zestawiono w tab. 1. Podobna struktura fazy rozproszonej we wszystkich użytych w badaniach emulsjach pozwala przewidywać, że omówione poniżej różnice w ich właściwościach reologicznych będą związane ze zmianami właściwości fazy ciągłej.

Tab. 1. Charakterystyka badanych układów

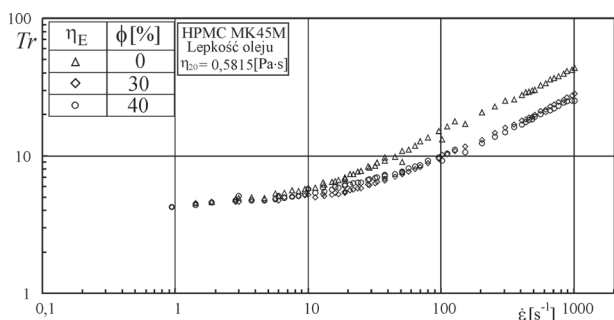
Lp.	Układ badany		d_{32} [μm]
	Rodzaj HPMC	ϕ [%]	
1	KH 40M	30	36,5
2	MK 45M	30	36
3		40	40,2
4	MK 65M	30	32

Na rys. 3 przedstawiono krzywe lepkości wzdłużnej i dynamicznej dla emulsji z dodatkiem HPMC MK45M oraz dla wodnego roztworu polimeru. Można zauważyć, że zarówno wartość lepkości wzdłużnej jak i lepkości przy ścinaniu dla układów emulsyjnych jest wyższa niż dla czystego polimeru, zwłaszcza przy niskich szybkościach ścinania oraz rozciągania. Dla wartości $\dot{\epsilon} < 100 \text{ s}^{-1}$, lepkość wzdłużna rośnie ze wzrostem stężenia fazy rozproszonej. Dla wyższych wartości $\dot{\epsilon}$ krzywe lepkości wzdłużnej emulsji o udziale fazy olejowej 30 i 40 % obj. pokrywają się. Ponadto lepkość wzdłużna czystego polimeru w całym zakresie szybkości odkształcenia ma w przybliżeniu stałą wartość, natomiast dla emulsji maleje ona ze wzrostem szybkości rozciągania.



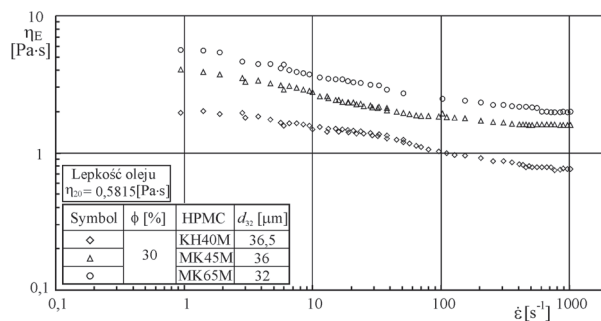
Rys. 3. Porównanie lepkości wzdłużnej i lepkości przy ścinaniu dla emulsji z dodatkiem HPMC MK45M oraz dla wodnego roztworu polimeru

Na rys. 4 przedstawiono zależność stosunku Troutona ($Tr = \eta_E/\eta$) w funkcji szybkości odkształcenia dla emulsji z dodatkiem HPMC MK45M oraz dla czystego roztworu polimeru. W zakresie szybkości odkształcenia od 0,9 do 10 s^{-1} liczba Tr wzrasta nieznacznie i przyjmuje prawie stałą wartość, która mieści się w zakresie od około 4 do 5. Przy wyższych szybkościach odkształcenia wartości liczby Troutona zaczynają gwałtownie wzrastać i są wyższe dla czystego roztworu polimeru niż dla emulsji. Otrzymane wartości maksymalne wynoszą 43,5 dla wodnego roztworu HPMC oraz 28 dla emulsji o stężeniu fazy rozproszonej 30% obj. Jednocześnie w całym zakresie szybkości odkształcenia wartości liczby Tr dla obu emulsji pokrywają się. Omówione dane świadczą o tym, że wzrost stężenia fazy rozproszonej prowadzi do większego wzrostu lepkości dynamicznej niż lepkości wzdłużnej.

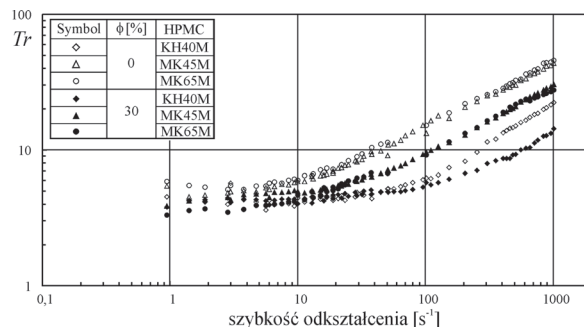


Rys. 4. Zależność liczby Troutona od szybkości odkształcenia dla emulsji o różnym stężeniu fazy rozproszonej

Na rys. 5 i 6 przedstawiono krzywe lepkości wzdłużnej i zależność stosunku Troutona od szybkości odkształcenia dla emulsji stabilizowanych różnymi rodzajami HPMC. Jakościowy przebieg krzywych lepkości wzdłużnej emulsji stabilizowanych dodatkiem różnych polimerów jest zbliżony. Występują natomiast różnice ilościowe. Najwyższą lepkość wzdłużną uzyskano dla emulsji stabilizowanej dodatkiem HPMC MK65M, a najniższą dla HPMC KH40M. Wartości stosunku Troutona dla emulsji z dodatkiem HPMC MK45M i MK65M, podobnie jak dla ich wodnych roztworów, pokrywają się (rys. 6). Niższe wartości liczby Tr uzyskano natomiast dla wodnego roztworu i emulsji stabilizowanej HPMC KH40M. We wszystkich przypadkach przy wyższych szybko-



Rys. 5. Lepkość wzdłużna emulsji stabilizowanych różnymi rodzajami HPMC



Rys. 6. Zależność stosunku Troutona od szybkości odkształcenia dla wodnych roztworów i emulsji stabilizowanych dodatkiem różnych rodzajów HPMC

ściach odkształcenia obecność fazy rozproszonej prowadziła do obniżenia liczby Tr . Zaobserwowane różnice w wartościach liczby Tr dla wodnych roztworów i emulsji z dodatkiem HPMC MK45M i MK65M oraz KH40M są najprawdopodobniej związane z różnicami w średniej masie cząsteczkowej użytych polimerów. Pełne wyjaśnienie zaobserwowanych różnic wymaga zastosowania próbek polimerów o ściśle określonym składzie.

Wnioski

Przedstawione w pracy wyniki badań doświadczalnych wskazują, że krzywe lepkości wzdłużnej dla emulsji stabilizowanych dodatkiem HPMC różnią się ilościowo i jakościowo od krzywych uzyskanych dla wodnych roztworów tego polimeru.

Obecność fazy rozproszonej prowadzi do wzrostu lepkości wzdłużnej. Jednocześnie lepkość wzdłużna emulsji maleje ze wzrostem szybkości odkształcenia, podczas gdy dla wodnego roztworu tego polimeru jest od niej niezależna.

Zaobserwowano także, że przy wyższych szybkościach odkształcenia wartości stosunku Troutona są niższe dla emulsji w stosunku do wartości uzyskanych dla wodnych roztworów HPMC.

LITERATURA

- Coupland J.N., McClements D.J., 2001. Droplet size determination in food emulsions: comparison of ultrasonic and light scattering methods. *J. Food Eng.*, 50, nr 2, 117-120. DOI: 10.1016/S0260-8774(00)00201-6
- Daniels R., Barta A., 1994. Pharmacopoeial cellulose ethers as oil in water emulsifiers I. Interfacial properties. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 40, 128-133.
- Dickinson E., Elverson D.J., Murray B.S., 1989. On the film-forming and emulsion-stabilizing properties of gum Arabic: dilution and flocculation aspects. *Food Hydrocoll.*, 3 nr 2, 101-114. DOI: 10.1016/S0268-005X(89)80020-7
- Nahringbauer I., 1995. Dynamic surface tension of aqueous polymer solutions I. Ethyl(hydroxyethyl)cellulose (Bermocoll est-103). *J. Colloid Interface Sci.*, 176, nr 2, 318-328. DOI: 10.1006/jcis.1995.9961
- Schubert H., Ax K., Behrend O., 2003. Product engineering of dispersed systems. *Trends in Food Sci. Technol.*, 14, nr 1-2, 9-16. DOI: 10.1016/S0924-2244(02)00245-5

Praca powstała w ramach projektu na temat „Analiza lepkości wzdłużnej emulsji” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, N N209 084438 (PUT nr GR 32/844).