

Sylwia RÓŻAŃSKA, Jacek RÓŻAŃSKI, Patrycja KOMOROWSKA

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

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

Pomiary lepkości wzdłużnej roztworów mieszaniny kokamidopropylobetainy/dodecylobenzenosulfonianu sodu metodą kapilarnego zerwania włókna

Wstęp

W roztworach surfaktantów dochodzi do formowania się micel o różnorodnym kształcie. Złożonymi właściwościami reologicznymi charakteryzują się przede wszystkim roztwory, w których występują długie micelle pręcikowe zwane micelami robaczkowymi [Bhardwaj i in., 2007]. Podobnie jak w przypadku roztworów polimerów wyróżnia się rozcieńczone, semirozcieńczone i stężone roztwory micelarne. W roztworach rozcieńczonych nie występują oddziaływania między micelami robaczkowymi, natomiast w roztworach semirozcieńczonych i zatężonych następuje splątanie micel i uformowanie przestrzennej sieci micelarnej [Lerouge i Berret., 2010]. Możliwe jest również powstanie micel łańcuchowych. Większość opublikowanych do tej pory wyników badań reologicznych przeprowadzonych w przepływie wzdłużnym dotyczy rozcieńczonych roztworów kationowych surfaktantów [Rothstein, 2003]. W kilku pracach przedstawione zostały również wyniki pomiarów dla roztworów semirozcieńczonych [Rothstein., 2003; Bhardwaj i in., 2007; Kim i in., 2010; Sachsenheimer i in., 2014]. Autorzy tych prac koncentrowali się na ustaleniu związku między relaksacją naprężeń w przepływie ścinającym i rozciągającym. Ustalili że, wzdłużny czas relaksacji λ_E jest znacznie większy od granicznego czasu relaksacji uzyskanego w przepływie ścinającym λ_s , podobnie jak w przypadku stężonych roztworów polimerów.

Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było określenie właściwości reologicznych w przepływie wzdłużnym wodnych roztworów mieszaniny surfaktantu zwitterjonowego kokamidopropylobetainy (CAPB) i anionowego dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS) metodą kapilarnego zerwania włókna. W oparciu o uzyskane profile zmian średnicy środkowej części włókna D_{mid} w czasie t wyznaczony został wzdłużny czas relaksacji λ_E .

Badania doświadczalne

Aparatura

Pomiary reologiczne w przepływie rozciągającym zostały przeprowadzone przy użyciu reometru *CaBER 1* (*Capillary Breakup Extensional Rheometer*, firmy *Thermo Fisher Scientific*, Germany), natomiast w przepływie ścinającym przy użyciu reometru *Physica MCR501* (*Anton Paar*). W pomiarach wzdłużnych użyto płytki o średnicy 4 mm, która ulegała rozsunięciu na odległość 5,08 mm. Spektra mechaniczne zostały wyznaczone w zakresie lepkości liniowej (amplituda odkształcenia 1) przy użyciu układu równoległych płytek o średnicy 60 mm.

Odczynniki

Do przygotowania płynów modelowych użyto kokamidopropylobetainę (*Rokamina K30*, *PCC Exol*) i dodecylobenzenosulfonianu sodu (*Sigma-Aldrich*). *Rokamina K30* jest 30% roztworem CAPB zawierającym 4% chlorku sodu.

Metodyka

W reometrze *CaBER* generowane jest cienkie włókno cieczy w wyniku nagłego przesunięcia dwóch cylindrycznych płytek na małą odległość (Rys. 1). Po zatrzymaniu płytek średnica środkowej części włókna D_{mid} zaczyna maleć (ścienianie włókna). Proces ten jest kontrolowany przez równowagę sił bezwładności, lepkości, sprężystości, kapilarnych i grawitacji. Właściwości reologiczne w przepływie wzdłużnym mogą zostać określone, jeżeli wpływ sił

bezwładności i grawitacji na proces ścieniania włókna jest niewielki, co można określić w oparciu o wartości liczby *Ohnesorge'a*:

$$Oh = \frac{\eta_0}{\sqrt{\rho \cdot \Gamma \cdot (D_{mid} / 2)}} \quad (1)$$

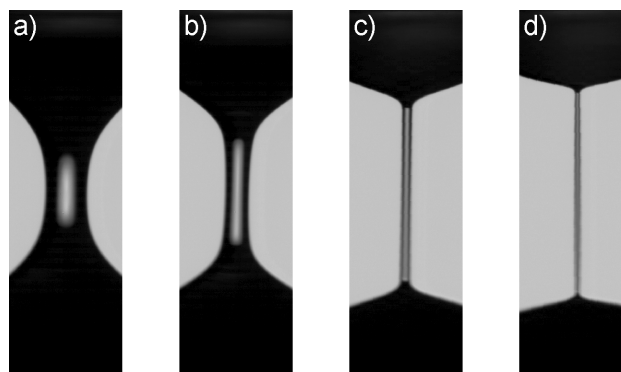
oraz liczby *Bonda*

$$Bo = \frac{g \cdot \rho \cdot D_{mid}^2}{4 \cdot \Gamma} \quad (2)$$

gdzie: ρ – gęstość [kg/m³], η_0 – lepkość zerowa, [Pa·s], Γ – napięcie powierzchniowe, [N/m]; g – przyspieszenie ziemskie, [m/s²].

Wyniki i dyskusja

W przypadku wszystkich użytych w badaniach roztworów CA-PB/SDBS wartości liczb $Oh \gg 0,2077$ oraz $Bo \ll 0,2$, co oznacza, że wpływ sił bezwładności i grawitacji na proces ścieniania był pomijalnie mały [Campo-Deaño i Clasen., 2010; Clasen., 2010].



Rys. 1. Kształt włókna roztworów CAPB/SDBS przy różnych wartościach liczby Wi ($Wi = 0,33$; $t = 5,3$ ms (a); $Wi = 0,65$; $t = 14,7$ ms (b); $Wi = 0,67$; $t = 23,0$ ms (c); $Wi = 1,6$; $t = 28,3$ ms (d))

Na rys. 2 przedstawiona została zależność bezwymiarowej średnicy włókna cieczy D_{mid}/D_0 (D_0 – początkowa średnica środkowej części włókna) w funkcji czasu t . W zakresie pośrednich czasów ścieniania kształt włókna jest cylindryczny (Rys. 1b,c), a przebieg punktów eksperymentalnych można opisać równaniem wykładniczym. Zgodnie z analizą przeprowadzoną przez *Entova i Hincha* [1997] oznacza to, że ścienianie jest kontrolowane przez siły sprężyste i kapilarne oraz postępuje zgodnie z modelem płynów lepko-sprężystych *Oldroyda-B*, stąd może być opisane równaniem:

$$D_{mid}(t) = D_0 \left(\frac{GD_0}{4\Gamma} \right)^{1/3} e^{-\frac{t}{3\lambda_E}} \quad (3)$$

gdzie: G – moduł sprężystości płynu. W oparciu o równanie (3) można wyznaczyć wzdłużny czas relaksacji λ_E (Tab. 1).

Znając przebieg zależności $D_{mid} = f(t)$ można również obliczyć szybkość rozciągania (szybkość wzdłużną) [Anna i McKinley, 2001]:

$$\dot{\epsilon} = -\frac{2}{D_{mid}} \frac{dD_{mid}}{dt} \quad (4)$$

oraz tak zwaną pozorną lepkość wzdłużną:

$$\eta_{E,app} = -\frac{\Gamma}{dD_{mid}/dt} \quad (5)$$

Entov i Hinch [1997] wykazali, że ścienianie sprężysto-kapilarne

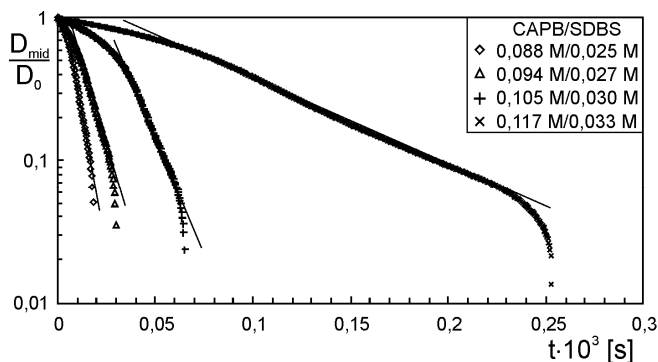
postępuje przy stałej wartości szybkości wzdłużnej:

$$\dot{\epsilon} = \frac{2}{3 \cdot \lambda_E} \quad (6)$$

oraz stałej wartości liczby *Weissenberga*:

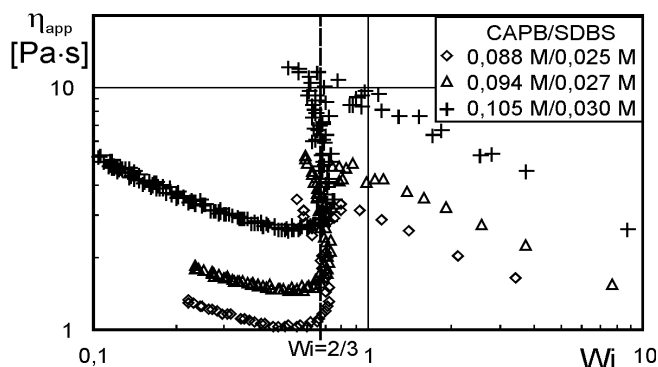
$$Wi = \lambda_E \dot{\epsilon} \quad (7)$$

wynoszącej 2/3.



Rys. 2. Zależność bezwymiarowej średnicy włókna D_{mid}/D_0 w funkcji czasu t dla roztworów CAPB/SDBS

Zależność pozornej lepkości wzdłużnej $\eta_{E,app}$ od liczby Wi została przedstawiona na rys. 3. Można wyróżnić trzy charakterystyczne zakresy, w których lepkość pozorna kolejno maleje (zakres ścieniania lepko-kapilarnego), gwałtownie rośnie przy $Wi = 2/3$ oraz ponownie maleje (zakresy ścieniania sprężysto-kapilarnego). W zakresie ścieniania lepko-kapilarnego następuje rozplątanie micel robaczkowych, które następnie ulegają rozciągnięciu, w wyniku czego pozorna lepkość wzdłużna gwałtownie wzrasta przy $Wi = 2/3$.



Rys. 3. Zależność pozornej lepkości wzdłużnej w funkcji liczby *Weissenberga*

Przedstawiony na rys. 3 przebieg zależności $\eta_{E,app} = f(Wi)$ dla roztworów CAPB/SDBS w dwóch pierwszych zakresach ścieniania włókna jest analogiczny do opisanych w literaturze krzywych lepkości wzdłużnej stężonych roztworów polimerów [Clasen., 2010]. Różnice występują w ostatnim zakresie ścieniania sprężysto-kapilarnego. W zakresie tym lepkość stabilizuje się na stałym poziomie w wyniku całkowitego rozciągnięcia łańcuchów polimerów. W przypadku roztworów CAPB/SDBS następuje wyraźny spadek wartości $\eta_{E,app}$ ze wzrostem liczby Wi . Do uformowania micel robaczkowych dochodzi w wyniku stosunkowo słabych oddziaływań fizycznych między cząsteczkami surfaktantów. Przy wysokich wartościach szybkości odkształcenia $\dot{\epsilon}$ naprężenia rozciągające mogą prowadzić do zrywania asocjacji micelarnych, co może skutkować obserwowanym obniżeniem pozornej lepkości wzdłużnej.

W tab. 1 zestawiono wartości wzdłużnego czasu relaksacji λ_E oraz granicznego czasu relaksacji λ_s obliczonego na podstawie przeprowadzonych pomiarów oscylacyjnych w przepływie ścinającym z zależności:

$$\lambda_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{G'}{G'' \cdot \omega} \quad (8)$$

gdzie: G' – moduł zachowawczy, [Pa]; G'' – moduł stratności, [Pa]; ω – częstość oscylacji [rad/s].

Tab. 1. Wartości czasów relaksacji λ_E i λ_s

CAPB, [M]	SDBS, [M]	λ_E , [s]	λ_s , [s]
0,088	0,025	0,0018	0,200
0,094	0,027	0,0031	0,867
0,105	0,030	0,0056	1,423
0,117	0,033	0,0241	1,740
0,129	0,037	0,0296	1,884

W przypadku roztworów CAPB/SDBS stosunek λ_E/λ_s mieści się w przedziale od 0,0035 do 0,016. W opublikowanej do tej pory literaturze najmniejsza wartość stosunku λ_E/λ_s wynosiła około 0,02 dla roztworu chlorku cetylopirydyniowego z dodatkiem salicylanu sodu [Sachsenheimer i in., 2014]. W zakresie niskich częstości oscylacji relaksacja naprężeń w roztworach, w których doszło do splątania łańcuchów polimerów lub micel robaczkowych jest spowodowana reptacją, natomiast w zakresie ścieniania sprężysto-kapilarnego dochodzi do rozciągania łańcuchów polimerów lub micel robaczkowych. Jakkolwiek dla płynów *Bogera*, rozcieńczonych roztworów polimerów i niektórych roztworów surfaktantów $\lambda_E \approx \lambda_s$ lub $\lambda_E > \lambda_s$. Rozbieżności uzyskanych wartości stosunku λ_E/λ_s dla różnych roztworów surfaktantów świadczą o tym, że mechanizm relaksacji naprężeń podczas rozciągania roztworów surfaktantów nie jest w pełni poznany.

Wnioski

Gwałtowny wzrost pozornej lepkości wzdłużnej przy stałej wartości liczby $Wi = 2/3$, zgodny z równaniem (3) przebieg zależności $D_{mid}/D_0 = f(t)$ oraz charakterystyczny cylindryczny kształt włókna świadczą, że do opisu zakresu ścieniania sprężysto-kapilarnego roztworów CAPB/SDBS można zastosować model płynów lepko-sprężystych *Oldroyda-B*. Jednocześnie stosunek wzdłużnego czasu relaksacji λ_E do granicznego czasu relaksacji λ_s jest znacznie mniejszy niż dla roztworów kationowych surfaktantów.

LITERATURA

- Anna S.L., McKinley G.H., (2001). Elasto-capillary thinning and breakup of model elastic liquids. *J. Rheol.*, 45, 115-138. DOI: 10.1122/1.1332389
- Bhardwaj A., Miller E., Rothstein J.P., (2007). Filament stretching and capillary breakup extensional rheometry measurements of viscoelastic wormlike micelle solutions. *J. Rheol.*, 51(4), 693-719. DOI: org/10.1122/1.2718974
- Clasen C., (2010). Capillary breakup extensional rheometry of semi-dilute polymers. *Korea Aust. Rheol. J.*, 22(4), 331-338
- Campo-Deaño L., Clasen C., (2010). The slow retraction method (SRM) for the determination of ultra-short relaxation times in capillary breakup extensional rheometry experiments. *J. Non-Newton. Fluid. Mech.*, 165, 1688-1699. DOI: org/10.1016/j.jnnfm.2010.09.007
- Entov V.M., Hinch E.J., (1997). Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid. *J. Non-Newton. Fluid. Mech.*, 72, 31-53. DOI: 10.1016/S0377-0257(97)00022-0
- Kim N.J., Pipe Ch.J., Ahn K.H., Lee S.J., McKinley G.H., (2010). Capillary breakup extensional rheometry of a wormlike micellar solution. *Korea Aust. Rheol. J.*, 22(1), 31-41.
- Lerouge S., Berret J.F., (2010). Shear-induced transitions and instabilities in surfactant wormlike micelles. *Adv. Polym. Sci.*, 230, 1-71. DOI: 10.1007/12_2009_13
- Rothstein J.P., (2003). Transient extensional rheology of wormlike micelle solutions. *J. Rheol.*, 47(5), 1227-1247. DOI: org/10.1122/1.1603242
- Sachsenheimer D., Oelschlaeger C., Müller S., Küstner J., Bindgen S., Wilenbacher N., (2014). Elongational deformation of wormlike micellar solutions. *J. Rheol.* 58(6), 2017-2042. DOI:org/10.1122/1.4897965

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant 03/32/DSPB/0802)