Poročilo iz vaj pri predmetu *Reologija kompleksnih tekočin* Reološke lastnosti gelov

Ivan Pribec, Jasmina Sedmak, Filip Strniša Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani

Ljubljana, 27.06.2015

1 Namen vaje

Cilj tokratnih vaj iz reologije je bila seznanitev z uporabo rotacijskega viskozimetra z nastavljivo strižno deformacijo in spoznavanje različnih merilnih tehnik pri nedestruktivnih in destruktivnih strižnih pogojih. Poseben poudarek je bil na merilnih tehnikah za viskoelastične tekočine (oscilatorni testi in testi lezenja in obnove). Pridobljene rezultate smo tudi interpretirali s pomočjo različnih reoloških modelov in risanjem reoloških grafov. Testirane snovi so bile vodne raztopine polisaharidov gelana in ksantana.

2 Teoretične osnove in metode dela

Pojem **gel** se uporablja za opisovanje želatini podobne, bolj ali manj rigidne snovi, ki se tvori s tem, ko se koloidni delčki med seboj povežejo v tridimenzionalno mrežo ali pa pri premreženju polimernih molekul. Čeprav lahko večino mase gela predstavlja tekočina (npr. voda) je premreženje tisto, ki daje gelu svoje trdno strukturo. Veliko gelov izkazuje tiksotropijo, saj se ob agitaciji njihova struktura podre in lahko stečejo. Prav tako izkazujejo mejno napetost in viskoelastične lasnosti. Pri vaji smo uporabili dva polisaharidska gela na osnovi ksantana in gelana:

- KSANTAN je naravni polisaharid, ki nastane pri fermentaciji sladkorjev s z bakterijo *Xanthomonas campestris*. Uporablja se ga kot regulator viskoznosti, gostilo, gelirno sredsvo in stabilizator emulzij v prehranski (E415; pudingi, solatne polivke, sladoled in peka kruha) in kozmetični industriji (kreme, losjoni, zobna pasta).
- GELLAN je anionski polisaharid, ki ga proizvajajo bakterije *Sphingomonas elodea*. Uporablja se ga kot alternativno gelirno sredstvo agarju v mikrobiologiji in pri gojenju rastlinskih celičnih kultur. Uporabo pa ima tudi v prehranski (E418), kozmetični in farmacevtski industriji kot gostilo, emulgator, stabilizator in gelirno sredstvo.

Iz že pripravljenega gela dane koncentracije polisaharida smo vzeli izračunano količino in jo raztopili v vodi, segreli do vrenja in prekuhali za 10 minut. Tako smo pripravili 0.5, 0.7 in 1.0 % raztopine gelana in 1.0 % raztopino ksantana. Kljub nizkim koncentracijam imajo take raztopine šibkogelski značaj. Ob stresanju oz. izpostavljenosti strigu se taka struktura podre in snov steče.

Najpopularnejši instrument za reološko karakterizacijo snovi je zagotovo **rotacijski viskozimeter** kot je prikazan na sliki 1. Deluje na principu merjenja navora, ki je potreben, da vrtimo senzorski sistem v stiku s tekočino. Na podlagi vrtilne hitrosti in geometrije senzorskega sistema lahko izračunamo viskoznost tekočine. Takemu reometru pravimo tudi reometer z nastavljivo strižno hitrostjo. Modernejši tip reometra, je rotacijski viskozimeter z nastavljivo strižno deformacijo. V takem reometru je nastavljena vrednost navora, odpor vzorca proti nastavljeni strižni napetosti pa povzroči odmik rotorja. Hitrost rotorja in pozicijo se izmeri z digitalnim optičnim kodirnikom. Sistem mora biti zračno uležajen. Reometer z nastavljivo strižno napetostjo omogoča izvedbo zahtevnejših merilnih tehnik kot so testi lezenja in obnove ter oscilatorni testi.

Za reološko karakterizacijo snovi se na rotacijskem viskozimetru poslužujemo različnih merilnih tehnik, pri katerih vzorce izpostavimo statičnim ali dinamičnim strižnim pogojem in sledimo obnašanju materiala preko količin kot so navidezna viskoznost η , strižna deformacija γ , strižna hitrost $\dot{\gamma}$, strižna napetost τ , modul akumulacije energije $G^{'}$, modul energetskih izgub $G^{''}$, faktor dušenja δ , kompleksni modul G^* in voljnost J. Med vajo smo izmerili naslednje odvisnosti oz. napravili napisane teste (več o posamezni metodi je napisano v poglavju Meritve in rezultati):





Figure 1: Rotacijski viskozimeter in senzorski sistem dveh vzporednih plošč podoben tistemu, ki smo ga uporabili med izvedbo vaje. Vir: http://www.usm.flaneyassociates.com/ResearchFacilities/Rheology.htm

- 1. Tokovna odvisnost (trikotna metoda)
- 2. Temperaturna odvisnost
- 3. Amplitudna odvisnost (oscilatorni test)
- 4. Frekvenčna odvisnost (oscilatorni test)
- 5. Test lezenja in obnove
- 6. Ponavljajoči test lezenja in obnove

Po izvedbi reoloških meritev se pogosto soočamo s problemom, da moramo izmerjenim eksperimentalnim točkam poiskati modelno funkcijo, ki te točke najbolje opiše. S pomočjo modelnih funkcij nato lažje primerjamo vpliv preučevanih spremenljivk (npr. koncentracije, temperature) na dano snov. Reološke modelne funkcije so v večini nelinearne, kar zahteva prav posebno skrb. Imamo torej **optimizacijski problem**, ki ga rešujemo s pomočjo minimizacije vsote kvadratov razlik med modelnimi in izmerjenimi vrednostmi

$$S = \sum_{i}^{N} (y_i^{\text{meritev}} - y_i^{\text{model}}(\mathbf{v}))^2$$
 (1)

kjer y_i^{meritev} predstavlja izmerjene vrednosti, $y_i^{\text{model}}(\mathbf{v})$ izračunane vrednosti, \mathbf{v} je vektor parametrov, ki nastopajo v modelni funkciji in N število eksperimentalnih točk. Reševanja takega problema se lotimo numerično s pomočjo izdelanih programov kot so Excel (orodje Solver) in Matlab (funkcija lsqnonlin), ali pa izdelamo svoj program na osnovi jezika Python in različnih namenskih knjižnic (scipy.optimize, lmfit).

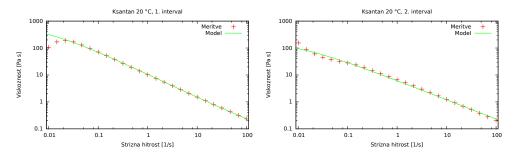


Figure 2: Meritve za 1 % Ksantan pri 20 °C. 1. interval: $K_1=138, 5s; m=0, 858; \eta_0=731, 4Pas; \eta_\infty=0, 0345Pas.$ 2. interval: $K_1=138, 5s; m=0, 717; \eta_0=215, 8Pas; \eta_\infty=0Pas.$

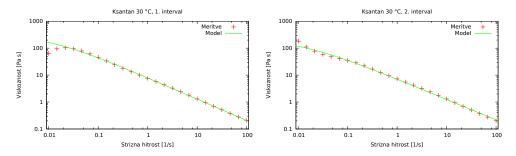


Figure 3: Meritve za 1 % Ksantan pri 30 °C. 1. interval: $K_1=116,9s; m=0,793; \eta_0=348,5Pas; \eta_\infty=0Pas$. 2. interval: $K_1=96,1s; m=0,760; \eta_0=231,6Pas; \eta_\infty=0Pas$.

3 Meritve in rezultati

3.1 Tokovna odvisnost

Na viskozimetru smo opravili meritve strižne napetosti pri različnih strižnih hitrostih. Aparat je izračunal tudi viskoznost pri danih strižnih hitrostih. Nato smo preverili, kako rezultati pašejo v potenčni model (enačba (2)) in Crossov model (enačba (3)).

$$\tau^n = \tau_0^n + \left(\eta_\infty \frac{d\gamma}{dt}\right)^n \tag{2}$$

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + \left(K_1 \frac{d\gamma}{dt}\right)^m} \tag{3}$$

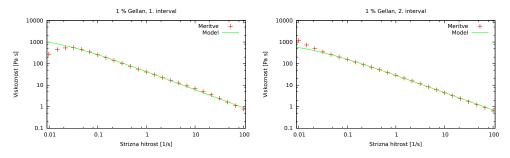


Figure 4: Meritve za 1 % Gellan pri 20 °C. 1. interval: $K_1=83,54s; m=0,844; \eta_0=1814Pas; \eta_\infty=0Pas$. 2. interval: $K_1=80,87s; m=0,809; \eta_0=1022Pas; \eta_\infty=0Pas$.

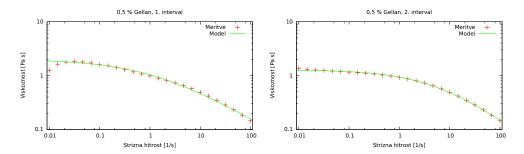


Figure 5: Meritve za 0,5 % Gellan pri 20 °C. 1. interval: $K_1=0,902s; m=0,548; \eta_0=2,007Pas; \eta_\infty=0Pas.$ 2. interval: $K_1=0,212s; m=0,662; \eta_0=1,277Pas; \eta_\infty=0Pas.$

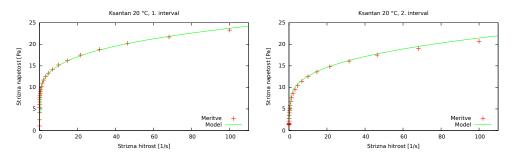


Figure 6: Meritve za 1 % Ksantan pri 20 °C. 1. interval: $n=0,107; \tau_0=2,414Pa; \eta_\infty=1,63*10^{-7}Pas$. 2. interval: $n=0,108; \tau_0=1,422Pa; \eta_\infty=6,15*10^{-7}Pas$.

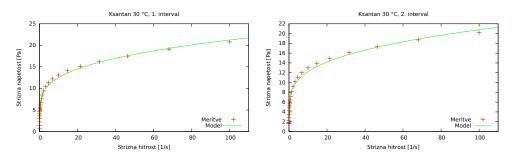


Figure 7: Meritve za 1 % Ksantan pri 30 °C. 1. interval: $n=0,107; \tau_0=1,397Pa; \eta_\infty=5,26*10^{-7}Pas$. 2. interval: $n=0,107; \tau_0=1,351Pa; \eta_\infty=5,26*10^{-7}Pas$.

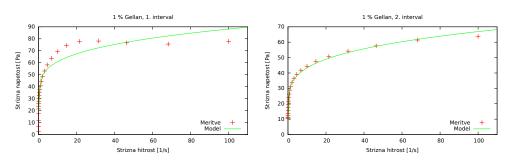


Figure 8: Meritve za 1 % Gellan pri 20 °C. 1. interval: $n=0,125; \tau_0=17,84Pa; \eta_\infty=9,81*10^{-7}Pas.$ 2. interval: $n=0,105; \tau_0=7,270Pa; \eta_\infty=2,06*10^{-7}Pas.$

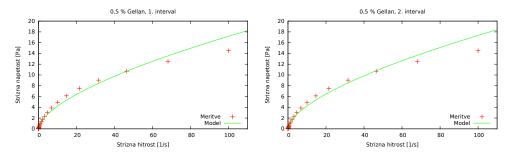


Figure 9: Meritve za 0,5 % Gellan pri 20 °C. 1. interval: $n=0,0396; \tau_0=4,0*10^{-10}Pa; \eta_\infty=1,03*10^{-6}Pas$. 2. interval: $n=0,0396; \tau_0=3,97*10^{-10}Pa; \eta_\infty=1,05*10^{-6}Pas$.

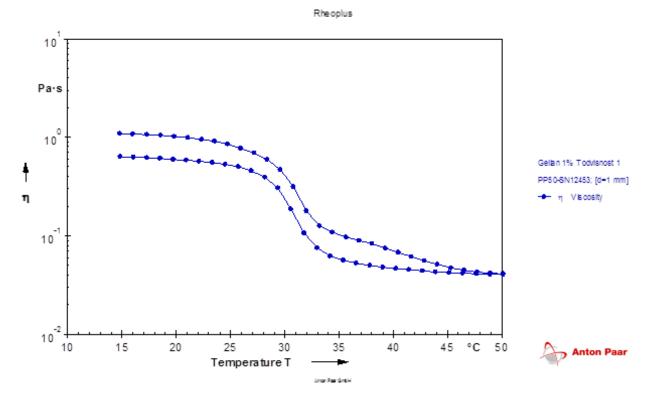


Figure 10: Odvisnost viskoznosti η 1 % Gellana od temperature T. Zgornja krivulja predstavlja meritve med segrevanjem, spodnja pa med ohlajanjem.

3.1.1 Crossov model

3.1.2 Potenčni model

3.2 Temperaturna odvisnost

Na reometru smo merili viskoznost 1 % Gellana na temperaturnem intervalu 15 - 50 °C pri konstantni strižni hitrosti 50 s^{-1} . Temperaturo smo spreminjali v obe smeri - torej smo jo zviševali in zniževali.

3.3 Amplitudna odvisnost

Območje linearnega viskoelastičnega odziva smo določali z amplitudnim testom, kjer povečujemo amplitudo strižne deformacije pri konstantni frekvenci oscilacije. Kritično vrednost $\gamma_{\rm krit}$ smo določali na ta način, da smo eksperimentalnim podatkom prilagodili nasledenjo funkcijo

$$G^* = G_0^* \frac{1 + b\gamma^n}{1 + a\gamma^n} \tag{4}$$

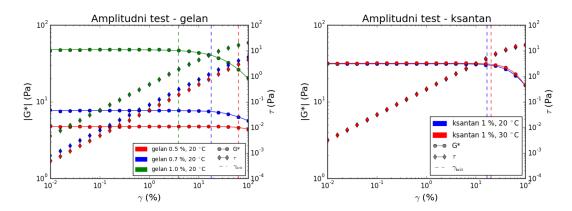


Figure 11: Določitev območja linearnega viskoelastičnega odziva raztopinam ksantana in gelana s šibkogelskim značajem. Prikazane so meritve 1. skupine.

Table 1: Parametri amplitudnega testa in γ_{krit} za mertive 1. skupine.

Vzorec	G_0^* (Pa)	a	b	n	$\gamma_{\rm krit}$ (%)
gelan 0,5 %, 20 °C	4,737	$4,862 \cdot 10^{-7}$	$4,231\cdot10^{-7}$	3,212	63,524
gelan 0,7 %, 20 °C	7,658	$5,203\cdot10^{-4}$	$2,913\cdot 10^{-4}$	1,723	17,635
gelan 1,0 %, 20 °C	47,666	$6,413\cdot 10^{-3}$	$4,694\cdot10^{-9}$	1,167	3,851
ksantan 1,0 %, 20 °C	31,152	$1{,}183\cdot10^{-4}$	$2{,}751{\cdot}10^{-5}$	2,069	16,817
ksantan 1,0 %, 30 °C	31,728	$4{,}168{\cdot}10^{-5}$	$7,496\cdot10^{-6}$	2,270	20,125

in izračunali vrednost $\gamma,$ kjer doseže G^* 3 % odstopanje od začetne vrednosti G_0^* :

$$\gamma_{\text{krit}} = \left(\frac{1 - \frac{G^*}{G_0^*}}{\frac{G^*}{G_0^*}b - a}\right)^{\frac{1}{n}} = \left(\frac{0,03}{0,97b - a}\right)^{\frac{1}{n}}.$$
 (5)

Meritve za obe skupini sta prikazani na slikah 11 in 12, parametri enačbe 4 in kritične vrednosti deformacije pa so za različne meritve zbrani v tabelah 1 in 2.

3.4 Frekvenčna odvisnost

Frekvenčno odvisnost dinamičnih modulov $G^{'}$ in $G^{''}$ določamo z oscilatornim testom, pri katerem stopenjsko spreminjamo frekvenco oscilacije znotraj amplitud strižne deformacije, ki še zagotavljajo linearen viskoelastičen odziv ($\gamma < \gamma_{\rm krit}$). Dobljene odvisnosti $G^{'}(\omega)$ in $G^{''}(\omega)$ imenujemo tudi mehanski spekter snovi saj nam omogočajo sklepati o mikrostrukturi proučevane snovi, jakosti vezi med strukturnimi elementi in stopnji geliranosti. Prav tako so ti testi pomembni za kontrolo kakovosti snovi, saj lahko pokažejo na večje spremembe, ki jih pri destruktivnih metodah ne bi zaznali. Za opis frekvenčne odvisnosti tekočine s šibkogelskim značajem lahko uporabimo posplošeni Maxwellov model, ki vodi do naslednjih odvisnosti za

Table 2: Parametri amplitud
nega testa in $\gamma_{\rm krit}$ za meritve 2. skupine.

Vzorec	G_0^* (Pa)	a	b	n	$\gamma_{\rm krit}$ (%)	
gelan 1,0 %, 20 °C	90,812	$8,196\cdot10^{-4}$	$6,23\cdot10^{-10}$	1,488	11,473	
ksantan 1,0 %, 20 °C	25,995	$2,585 \cdot 10^{-5}$	$7,973 \cdot 10^{-6}$	2,385	22,913	
ksantan 1,0 %, 30 °C	27,325	$2,066\cdot10^{-5}$	$1,46\cdot10^{-10}$	2,292	24,293	

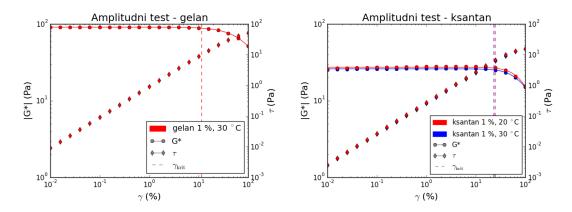


Figure 12: Določitev območja linearnega viskoelastičnega odziva raztopinam ksantana in gelana s šibkogelskim značajem. Prikazane so meritve 2. skupine.

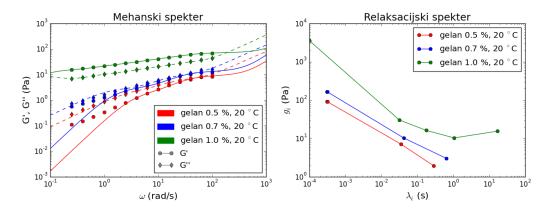


Figure 13: Frekvenčna odvisnost gelana in izračunani relaksacijski spektri za meritve 1. skupine.

dinamična modula:

$$G'(\omega) = \sum_{i} \frac{g_i \lambda_i^2 \omega^2}{1 + \lambda_i^2 \omega^2} \tag{6}$$

$$G''(\omega) = \sum_{i} \frac{g_i \lambda_i \omega}{1 + \lambda_i^2 \omega^2} \tag{7}$$

Odvisnost $g_i(\lambda_i)$ imenujemo relaksacijski spekter snovi. Za tekočine s šibkogelskim značajem je značilno, da elastična komponenta g_i z naraščanjem relaksacijskega časa λ_i ne pojenja, pri polimernih raztopinah pa elastični doprinos z relaksacijskim časom upada.

Izmerjeni mehanski spektri obeh skupin so podani na slikah 13, 15, 14 in 16. Eksperimentalnim točkam smo tudi prilagodili enačbi 6 in 7, pri čemer smo vzeli najmanjše število vzporednih Maxwellovih elementov, ki je še zadovoljivo opisalo dane eksperimentale točke. Izračunani relaksacijske spektre so prikazani poleg mehanskih spektrov na omenjenih slikah, optimizirane vrednosti parametrov g_i in λ_i pa so za meritve posamezne skupine podani v tabelah 3 in 4.

3.5 Test lezenja in obnove

Na rotacijskem viskozimetru z nastavljivo strižno napetostjo lahko izvajamo tudi teste lezenja in obnove (angl. creep and recovery), ki spadajo med statične teste. Lezenje izvajamo tako, da vzorec izpostavimo konstantni strižni napetosti in merimo nastalo deformacijo snovi. Faza obnove začne ko strižno napetost v trenutku odvzamemo in merimo nadaljni časovni potek strižne deformacije. Rezultate lahko primerjamo z viskoelastičnimi modeli snovi in tako določimo doprinos viskoznih in elastičnih komponent v snovi. Tudi pri teh testih je pomembno, da jih izvajamo v območju linearnega viskoelastičnega odziva. Model, ki ga najpogosteje uporabljamo za opis dogajanja v testih lezenja in obnove je Burgersov mehanski model, ki je

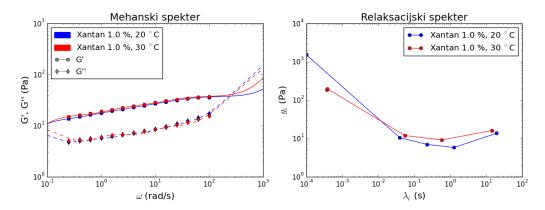


Figure 14: Frekvenčna odvisnost ksantana in izračunani relaksacijski spektri za meritve 1. skupine.

Table 3: Relaksacijski spektri $g_i(\lambda_i)$ za meritve 1. skupine

	gelan 0,5 %		gelan 0,7 %		gelan 1,0 %		ksantan 20 °C		ksantan 30 °C	
i	λ_i	g_i	λ_i	g_i	λ_i	g_i	λ_i	g_{i}	λ_i	g_i
1	fdg	fdg								
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										

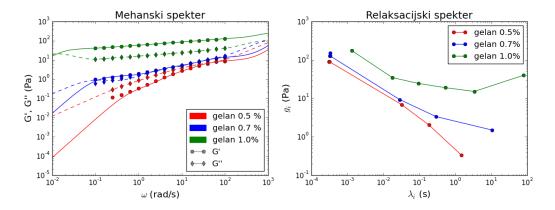


Figure 15: Frekvenčna odvisnost gelana in izračunani relaksacijski spektri za meritve 2. skupine.

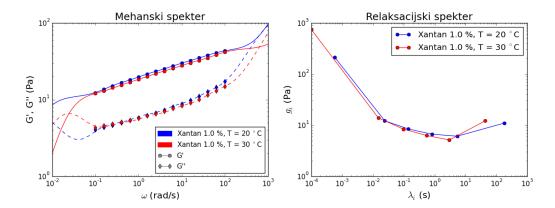


Figure 16: Frekvenčna odvisnost ksantana in izračunani relaksacijski spektri za meritve 2. skupine.

Table 4: Relaksacijski spektri $g_i(\lambda_i)$ za meritve 2. skupine

	gelan 0,5 %		gelan 0,7 %		gelan 1,0 %		ksantan 20 °C		ksantan 30 °C	
i	λ_i	g_i	λ_i	g_i	λ_i	g_i	λ_i	g_i	λ_i	g_i
1	fdg	fdg								
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										

podan z naslednjo karakteristično diferencialno enačbo 2. reda

$$\frac{\lambda_1}{g_0} \cdot \frac{d^2 \tau}{dt^2} + \left(\frac{1}{g_0} + \frac{1}{g_1} + \frac{\lambda_1}{\eta_0}\right) \cdot \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{\eta_0} \cdot \tau = \lambda_1 \cdot \frac{d^2 \gamma}{dt^2} + \frac{d\gamma}{dt},\tag{8}$$

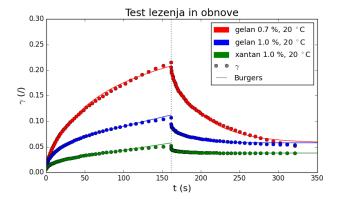
pri čemer je $\lambda_1 = \eta_1/g_1$. Ker je pri testu lezenja in obnove funkcija napetosti po času $\tau(t)$ poznana (enačba 9), lahko enačbo 8 rešimo z začetnim pogojem $\gamma = 0$, $d\gamma/dt = 0$, t = 0. Dobljeni splošni rešitvi za posamezna odseka lezenja in obnove sta podani v enačbi 10.

$$\tau(t) = \begin{cases} \tau_c &: 0 \le t \le t_1 \\ 0 &: t > t_1 \end{cases} \tag{9}$$

$$\gamma(t) = \begin{cases} \frac{\tau_c \cdot t}{\eta_0} + \frac{\tau_c}{g_0} + \frac{\tau_c}{g_1} \left(1 - e^{(-t/\lambda_1)} \right) &: 0 \le t \le t_1 \\ \frac{\tau_c \cdot t_1}{\eta_0} + \frac{\tau_c}{g_1} e^{-(t-t_1)/\lambda_1} &: t > t_1 \end{cases}$$
(10)

Table 5: Izračunani parametri Burgersovega modela za test lezenja in obnove za meritve 1. ter 2. skupine. Vse meritve so potekale pri temperaturi 20 °C.

parametri	gelan 0,7 %	gelan 1,0 %	ksantan 1,0 %, 1. skup.	ksantan 1,0 %, 2. skup.
$ au_c$				
η_0	fdg	fdg		
g_0				
λ_1				
g_1				



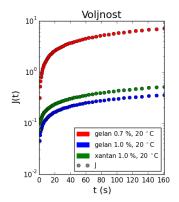
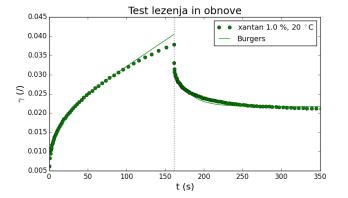


Figure 17



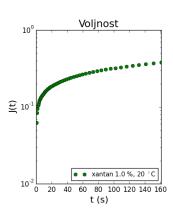


Figure 18

3.6 Ponavljajoči test lezenja in obnove

4 Komentar

4.1 Tokovna odvisnost

Pri tokovni krivulji za 0.7% Gellan nimamo numeričnih podatkov meritev, ker smo jih pozabili prokopirati na naš USB-ključek, zato ni bilo možno naresti opisa s Crossovim modelom za dotično snov. Pri prilagajanju Crossovega modela smo z Excel Solverjem najprej prilagodili krivuljo za prvi interval in nato vzeli vrednost K_1 , ki je bila eden od rezultatov prilagajanja, in jo uporabili pri drugem intervalu in šli naprej od tam. Po literaturi naj bi bila omenjena količina specifična za snov pri določeni temperaturi, zato smo izhajali iz tega, da bo le-ta pri obeh intervalih enaka oz. podobna. Pri prvih intervalih smo pri prilagajanju modela izpustili prvih nekaj točk meritev, ker le-te niso padale v model. Razlog za njihovo odstopanje leži morda na merilni napaki reometra pri tako majhnih strižnih hitrostih ali pa na vzpostavljanju notranje strukture fluida na začetku (ker je to odstopanje pri drugem intervalu odsotno).

Z izjemo prvega intervala za 1 % Xantan pri 20 °C je bila vrednost η_{∞} vedno enaka 0, ker smo pri modeliranju s Solverjem nastavili omejitev, da le-ta ne sme biti negativna. Brez te omejitve smo dobili negativne vrednosti za η_{∞} , kar pa ni realno. Vrednost η_0 je v drugem intervalu vedno padla, pri vseh vzorcih, kar kaže na njihovo tiksotropnost. To nakazuje porušitev notranje strukture fluida, kar posledično zniža njegovo viskoznost. η_0 pravtako pade pri prvih intervalih pri parzličnih temperaturah Xantana, kar je posledica temperaturne odvisnosti viskoznosti - viskoznost s povišano temperaturo pada. η_0 je sicer doživel manjši padec na drugem intervalu pri 30 °C kot pri 20 °C. Če gre zaupati meritvam pri le dveh temperaturah, bi iz tega lahko sklepali, da se Xantan pri višji temperaturi počasneje "utruja". Pri nižanju koncentracije Gellana pa pravtako opazimo znižanje η_0 , kar pomeni, da je viskoznost pri višji koncentraciji višja, kar je logično, saj je pri nižjih koncentracijah Gellana v mešanici manj molekul Gellana, ki bi lahko med seboj interagirale in s tem višale viskoznost. Vsi vzorci so pokazali padanje viskoznosti z višanjem strižne hitrosti, kar nakazuje na njihove psevdoplastične lastnosti.

Glede na grafe 6 in 7 lahko sklepamo, da je potenčni model primeren za opis tokovnega obnašanja 1 % Ksantana. Mejna napetost τ_0 je padla v obeh drugih intevalih in pravtako se je znižala pri povišanju temperature. Padec τ_0 je veliko nižji (skoraj ga ni) pri 30 °C, iz česar bi lahko sklepali, da se notranja struktura fluida pri tej temparaturi hitreje obnovi in posledično je tiksotropnost pri teh pogojih manj očitna. Prvi interval 1 % Gellana (graf 8) je kot kaže vseboval napako pri eksperimentu (npr. mehurček ujet v vzorcu), ali pa potenčni model ni primeren za opis tega fluida. Pri 2. intervalu istega vzorca se sicer model lepo ujema z meritvami. Iz grafa 9 lahko vidimo, da 0,5 % Gellan pri tako nizki koncentraciji nima več mejne napetosti, se pa še vedno obnaša psevdoplastično. Potenčni model ni primeren za opis tega vzorca, tiksotropija pa tudi ni več opazna (na obeh intervalih so meritve podobne).

4.2 Temperaturna odvisnost

Na grafu 10 je razvidno, da viskoznost pada z naraščanjem temperature. Viskoznost pade za red velikosti v območju med 29 in 34 °C oz. naraste pri ohlajanju. V tem območju se najbrž podre notranja struktura fluida, kar vodi v njegovo lažje tečenje. Pri ohlajanju pa se pri tej temperaturi Gellan ponovno zamreži, kar oteži tečenje. Nižja viskoznost pri ohlajevanju je najbrž posledica neobnovljene notranje stukture.