

Реология поверхностных плёнок

Межфазная реология (или реология поверхностных пленок) описывает изменение площади поверхности и поверхностного натяжения, а так же адсорбцию ПАВ, например, в пенах и эмульсиях. Есть несколько методов, позволяющих одновременно управлять деформацией и измерять поверхностное натяжение, однако, все они имеют недостатки высоковязких системах. В этой статье описывается успешный метод измерения реологических свойств на границе между водным раствором поверхностно-активного вещества и силиконового масла с различной вязкостью (5 до 10000 мПа), используя метод осциллирующей капли.



Реологические свойства каждой из фаз имеют большое влияние на динамические свойства пены и эмульсии в целом, например, на их устойчивость и стабильность во время деформации. Именно поэтому возрастает интерес к изучению межфазной реологии.

Прибор для измерения краевого угла DSA100R (KRUSS) оснащен специальным пьезодозатором, который позволяет создать каплю на кончике иглы, а потом изменять (деформировать) ее объем по заданной функции. Существует два основных метода деформации поверхности: расширение капли (EDM-метод) и метод осцилляции капли (ODM-метод). Более подробно описание методов можно посмотреть в статье Межфазная реология. Кроме того, можно провести анализ давления в сферических каплях при их осцилляции (SDA, т.е. давление тензиометрии).

Экспериментальная часть

В качестве **окружающей фазы** были взяты силиконовые масла Rhodia разной вязкости (5, 50, 195, 1000, 2500 и 10000 мПа). Масла были химическими гомологами, поэтому химическая составляющая минимально влияла на разницу в поверхностном натяжении. Высоковязкая жидкость позволяет свести к минимуму динамические эффекты во время колебаний капли.

В качестве **капли** использовали 0,1 ммоль раствора анионного поверхностно-активного вещества хлорида натрия или 0,01% раствора бычьего сывороточного альбумина (BSA; Sigma). Разные ПАВ были использованы, чтобы проверить влияет ли структура ПАВ и его молярная масса на метод измерения.

Исходя из теоретических данных, поверхностное натяжение высоковязких масел может быть измерено в сферической капле по давлению в подходящем частотном диапазоне. В данном исследовании использовали частоту 1 Гц и ниже (1, 0,5, 0,2, 0,1 и 0,05 Гц). Предположили, что вклад всех динамических компонентов под давлением (например, сдвиговая вязкость капли, пуазейлевского течения и т.д.) пренебрежимо малы. Измерения проводились с использованием метода SDA. После анализа данных были получены модуль упругости E'' и модуль вязкости E'' (индекс "m" для "измеренных").

Влияние динамического вклада давления сдвиговой вязкости окружающей фазы от модуля вязкости E'' было учтено при дальнейшей переработке исходных данных с целью получения значения вязкости с поправкой на модули. Анализы с использованием нескольких подходов показали, что эта цель может быть достигнута с помощью следующего простого уравнения:

$$E'' = E''_m - \chi \omega^* (\eta_{out} - \eta_{inn}) * R_s^2 / 2r_c$$

где, ω - угловая частота колебаний,

η_{out} и η_{inn} – вязкости внутренней и внешней фазы,

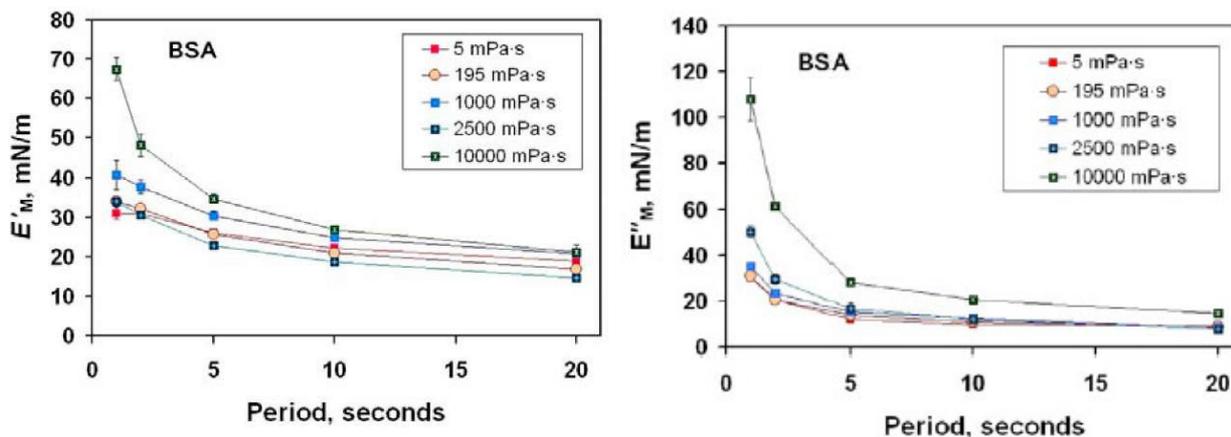
R_s - диаметр капли.

Индекс «0» показывает, что используется значение соответствующей величины в начальной точке. В данном уравнении χ является параметром, который зависит от формы капли и, в частности, на отношение между высотой падения H_s и капиллярного радиуса r_c , т. е.

$$\chi = \chi (H_s / r_c)$$

Результаты

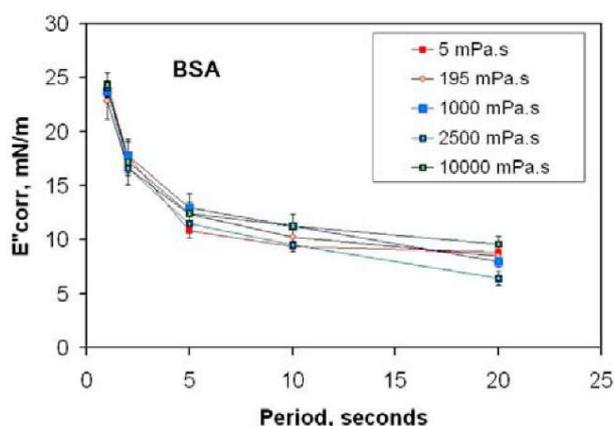
Модуль упругости E'_M и модуль вязкости E''_M приведены на рис. 1 и 2 для серии измерений с 0,01% BSA в зависимости от периода колебаний.



Влияние вязкости среды на модуль упругости E' и модуль вязкости E'' .

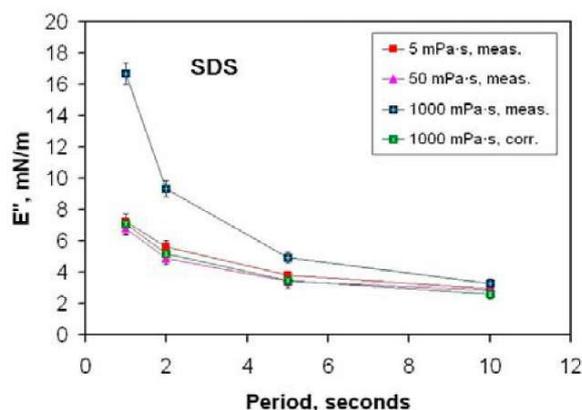
Из графиков видно, что модуль упругости E'_M практически не зависит от вязкости окружающей среды: кривые идентичны и близки по значениям (± 5 мН/м) на один и тот же период. Только для масла с высокой вязкостью (10,000 мПа/с) значения модуль упругости E' сильно отличаются для периодов колебаний <10 сек.

Модуль вязкости E''_M более явно зависит от вязкости окружающей фазы. Скорректированные значения модулей вязкости показано на графике ниже. Примечательно, что все исправленные значения лежат на общей кривой, которая является прямым доказательством того, что коррекция была проведена должным образом.



Был также исследован 0,1 мМоль раствор низкомолекулярного ПАВ SDS (в 150 мМоль растворе NaCl) в силиконовых маслах с вязкостью от 5 до 1000 мПа·с. Как и для BSA значения для модуля упругости E'_M (T) не зависели от вязкости. Ниже приведен график для SDS для модуля вязкости E''_M .

Нескорректированные значения для масел с 5 и 50 мПа совпадают, только значения для масла с 1000 мПа·с, безусловно, выше. После коррекции вязкости при сдвиге значения для масла с вязкостью 1000 мПа·с лежат на том же уровне, что и значения для масел 5 и 50 мПа·с



Выводы

Был рассмотрен метод сферических капель (SDA) для измерения межфазных реологических параметров (модуля упругости и модуля вязкости) между низковязкой и высоковязкой жидкостями. Он основан на измерении капиллярного давления в колеблющихся сферических каплях.

- На частотах до 1 Гц и с использованием выбранных геометрических параметров и вязкость среды до 200 мПа·с не влияет на результаты расчета межфазных реологических показателей. Для высоковязких масел с вязкостью до 10000 мПа·с можно вычислить правильные значения для модуля вязкости E'' , если учитывать вклад вязкости при сдвиговой деформации.
- Модуль упругости E' измеряется точно, без коррекции, до вязкости 2500 мПа·с во всем диапазоне частот, и до вязкости 10000 мПа·с ниже частот 0,1 Гц.

Метод, представленный здесь, также может быть использован для изучения межфазных свойств поверхностно-активных веществ, которые адсорбированы из масляной фазы или с обеих фаз. Оба случая часто встречаются на практике: асфальтены (добычи нефти третичными методами), витамины и аминокислоты (производство продуктов питания), парфюмерии являются примерами растворимых в масле/эмульсии поверхностно-активных веществ.