

УДК: 532.5:

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОЛОЇДНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ З ФОСФОЛІПІДАМИ

Авдєєва Л.Ю., д.т.н., с.н.с.

Інститут технічної теплофізики НАН України, м.Київ

Анотація. Досліджено реологічні властивості колоїдних дисперсних систем з фосфоліпідами в залежності від різних факторів впливу. Доведено ефективність використання механізмів дискретно-імпульсного введення енергії для направленої еволюції системи з утворенням організованих дисипативних структур.

Annotation. The rheological properties of colloidal disperse systems with phospholipids, depending on various factors of influence, are investigated. The efficiency of the mechanisms of discrete pulsed introduction of energy for the evolution of the formation of organized dissipative structures is proved.

Ключові слова: дискретно-імпульсне введення енергії, гідромеханічний вплив, інтенсифікація процесів, структуроутворення, реологічні властивості, колоїдні дисперсні системи.

Загальні проблеми інтенсифікації виробничих процесів полягають у отриманні ефекту від використання нових енергоекономічних технологічних процесів, сучасних матеріалів, підвищення продуктивності технологічного обладнання, зменшення енерговитрат, поліпшення якості продукції і т.д.

В технологічних процесах реалізуються різноманітні фізичні, механічні, гідромеханічні перетворення матеріалу, за допомогою яких відбувається цілеспрямований вплив на систему з метою отримання певного кінцевого результату. Завданням інтенсифікації технологічних процесів є пошук шляхів і наукове обґрунтування найбільш оптимальних способів впливу на матеріал.

Інститут технічної теплофізики НАН України вперше в Україні запропонував використання методу спрямованого використання концентрованої енергії – методу дискретно-імпульсного введення енергії (методу ДІВЕ) в рідинних дисперсних системах для інтенсифікації гідромеханічних процесів при обробці рідинних багатокомпонентних систем. Метод ДІВЕ базується на тих засадах, що максимально ефективно і найбільш економічне використання енергії, яка витрачається на виконання процесів, передбачає дискретний розподіл введеної енергії в кожній локальній точці у формі коротких, але потужних імпульсів. При такій обробці рідкі гетерогенні системи піддаються багатофакторному впливу пульсацій тиску і швидкості потоку рідини, розвиненої турбулентності, інтенсивної кавітації, значних зрізуючих зусиль і великих напружень [1, 2].

Розуміння особливостей впливу ДІВЕ і можливість цілеспрямовано впливати на характер протікання конкретної технологічної операції може бути досягнуто на основі детального вивчення фізичної природи процесів, що протікають на молекулярному рівні. Ефективність впливу ДІВЕ на дисперсні системи можна оцінити за зміною її реологічних властивостей. Реологічні дослідження дозволяють глибше розібратися з фізичними явищами, які відбуваються в ході технологічного процесу і дозволяють використовувати одержані дані для контролю параметрів якості продукції [3-6].

Фосфоліпіди відносяться до поверхнево-активних речовин, загальною особливістю яких є їх здатність у водних розчинах до адсорбції на поверхні розділення фаз і, зниження таким чином, надлишкової вільної енергії системи. Властивість фосфоліпідів до адсорбції обумовлена амфіфільною природою будови їх молекул. Молекули фосфоліпідів у водних розчинах, при певних умовах, утворюють великі агрегати з декількох десятків молекул з упорядкованою структурою [7]. На рис.1 наведені результати досліджень по визначенню в'язкості водної дисперсії соєвого лецитину з 5% концентрацією в залежності від тривалості витримки. В якості дисперсійного середовища використовувалась дистильована вода. Величину в'язкості визначали при $t = 20 \pm 2$ °C на ротаційному віскозиметрі Брукфільда з постійною швидкістю зсуву, яка дорівнювала 0,05 с⁻¹.

Результати дослідження ефективної в'язкості водної дисперсії лецитину показали зміни, які відбуваються з матеріалом при формуванні коагуляційної структури в залежності від тривалості процесу витримування. Великий надлишок вільної енергії у високодисперсних системах ПАР, до яких відноситься лецитин, обумовлює термодинамічну нестабільність системи і можливість протікання процесів, які призводять до зниження поверхневої енергії через зменшення площі поверхні розділу фаз. Це, в свою чергу, призводить до зміни будови дисперсної системи в результаті коагуляційних та ін. процесів і переходу до термодинамічної стабільності системи.

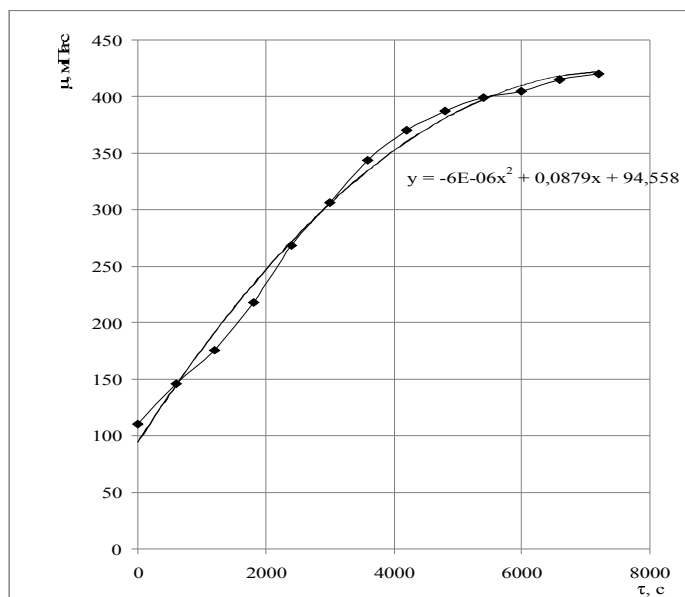


Рис. 1 – Залежність ефективної в'язкості водної дисперсії лецитину з 5% концентрацією від тривалості витримання

Процеси, які відбуваються при взаємодії з водою колоїдних частинок лецитину можна пояснити інтенсивною взаємодією частинок між собою в результаті теплового броунівського руху і поступове зчеплення місць контакту за рахунок молекулярних ван-дер-ваальсових сил. Коагуляційне структуроутворення супроводжується виникненням спочатку агрегатів частинок, а потім формуванням суцільної структурної системи, що супроводжується підвищенням в'язкості. Найвнисть тонких прошарків рідкого середовища в ділянках коагуляційного зчеплення, що перешкоджають подальшому зближенню частинок (через виникнення подвійного електричного шару), додає коагуляційному структуроутворенню характерні механічні властивості: невисоку міцність, повзучість, структурну в'язкість, а в більш концентрованих дисперсних системах (пастах) – пластичність.

На рис.2 наведені результати досліджень по визначенню в'язкості водної дисперсії лецитину з 5% концентрацією в залежності від кутової швидкості. Дослідження були проведені при $t = 20 \pm 2$ °C.

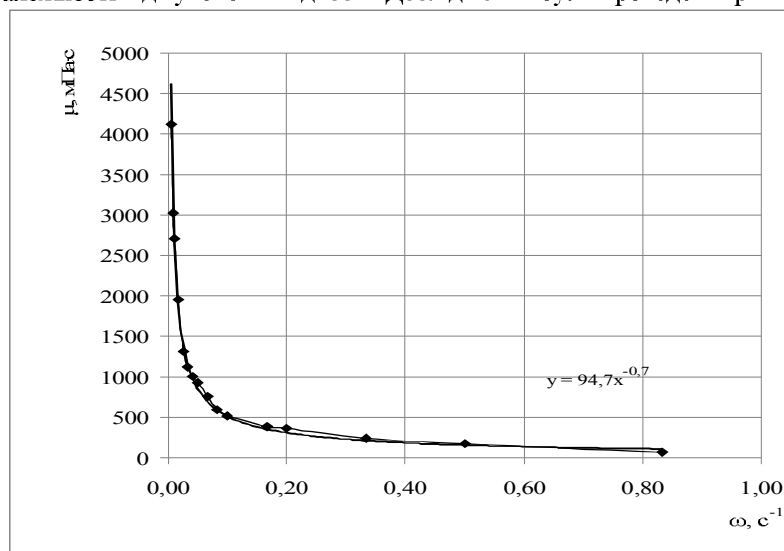


Рис. 2 – Залежність ефективної в'язкості водної дисперсії лецитину з 5% концентрацією від кутової швидкості

Дослідження показали (рис.2), що дана дисперсна система відноситься до неньютоновських псевдопластичних матеріалів, в яких при постійних температурі і тиску спостерігається непропорційна залежність між кутовою швидкістю і напруженням. В результаті в'язкість зменшується з підвищенням кутової

швидкості. Структура порушується не зразу, а поступово, по мірі збільшення градієнту швидкості. При невисоких значеннях швидкості деформації (малих напруженнях зсуву) до $0,005 \text{ с}^{-1}$ структура не зруйнована і її ефективна в'язкість максимальна. При збільшенні кутової швидкості від $0,005 \text{ с}^{-1}$ до $0,1 \text{ с}^{-1}$ спостерігається стрімке падіння ефективної в'язкості і руйнування структури. При подальшому збільшенні кутової швидкості з $0,1 \text{ с}^{-1}$ до $0,5 \text{ с}^{-1}$ падіння ефективної в'язкості поступово сповільнюється досягаючи свого мінімального значення і відбувається подальше руйнування структури. Подальше збільшення кутової швидкості понад $0,5 \text{ с}^{-1}$ не впливає на в'язкість, вона залишається майже постійною величиною і має місце н'ютонівська течія з постійною в'язкістю гранично зруйнованої структури.

Таким чином, криву залежності ефективної в'язкості від кутової швидкості можна умовно поділити на три зони: в першій - ефективна в'язкість починає стрімко зменшуватись, в другій – спостерігається сповільнення значень, а третя характеризується майже постійною величиною – в'язкістю зруйнованої структури.

Для опису течії даної дисперсної системи можна використати рівняння Освальда-де-Віля:

$$\tau = k \cdot \gamma^n,$$

де τ — напруження зсуву, мПа;

γ — швидкість зсуву, с^{-1} .

Для псевдопластичних матеріалів $n < 1$, то з рівняння видно, що з підвищенням швидкості зсуву в'язкість зменшується. Цю реологічну властивість можна пояснити тим, що в нерухомому середовищі частинки рухаються хаотично під впливом теплового броунівського руху. Дія зсувних сил призводить до все більшої орієнтації частинок в напрямку течії, крім того, з підвищенням швидкості зменшується взаємодія між частинками.

Під впливом механізмів ДІВЕ з дослідною системою відбуваються значні зміни, викликані виникненням в робочому об'ємі оброблюваної системи таких явищ, як вибухове скипання, гідродинамічна, акустична і парова кавітація, і цілеспрямоване використання супутніх цим явищам динамічних ефектів: високочастотних осциляцій, сферичних ударних хвиль, кумулятивних мікроструменів і ін. Ступінь їх впливу різна для різних типів дисперсних систем. При ДІВЕ-обробці водної дисперсії фосфоліпідів, одним з факторів виникнення дисипативної самоорганізації є процеси перерозподілу енергії за рахунок виникнення кавітаційних явищ, які за інтенсивністю можна порівняти до тих, що створюються в результаті ультразвукової обробки.

В результаті впливу на систему надлишкової енергії відбувається активне утворення везикулярних наноструктур, яке супроводжується зниженням поверхневої енергії через зменшення площі поверхні розділу фаз. Це, в свою чергу, призводить до термодинамічної стабільності системи. Результати досліджень в'язкості водної дисперсії лецитину після ДІВЕ-обробки в залежності від кутової швидкості при $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ наведені на рис.3.

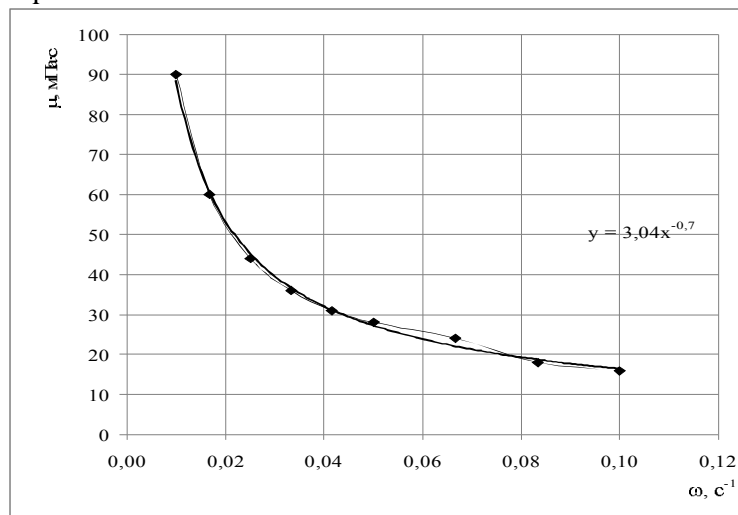


Рис. 3 – Залежність ефективної в'язкості водної дисперсії лецитину від кутової швидкості після ДІВЕ-обробки

Аналіз одержаних результатів (рис.3) показав якісні зміни структурно-механічних властивостей системи в результаті ДІВЕ-обробки матеріалу. Застосування такої інтенсивної обробки матеріалу призводить до того, що частина зв'язків коагуляційної структури, утвореної при взаємодії води з колоїдними частинками лецитину, незворотно руйнуються. Система з макро- гетерогенного або гомогенного стану

переходить в мікро гетерогенну колоїдну дисперсію, що супроводжується різкими змінами властивостей. ДІВЕ-обробка виступає в якості механізму утворення складних структур на більш високому ієрархічному рівні, ніж рівень організації похідної системи. В наслідок цього, максимальні значення ефективної в'язкості даного дослідного зразку відповідають мінімальним значенням в'язкості гранично зруйнованої структури в попередніх дослідженнях (рис.2).

В цілому, дана дисперсна система (рис.3.) веде себе аналогічно приведеній в попередніх дослідженнях і так само відноситься до неньютоновських псевдопластичних матеріалів, в яких в'язкість зменшується з підвищенням кутів швидкості. При невисоких значеннях швидкості деформації (малих напруженнях зсуву) до $0,01 \text{ с}^{-1}$ утворена структура не зруйнована і її ефективна в'язкість максимальна – 90 мПа·с. При збільшенні швидкості від $0,02 \text{ с}^{-1}$ до $0,08 \text{ с}^{-1}$ спостерігається поступове падіння ефективної в'язкості і руйнування структури. Збільшення швидкості понад $0,08 \text{ с}^{-1}$ призводить до падіння ефективної в'язкості до свого мінімального значення і надалі залишається майже постійною величиною, спостерігається н'ютонівська течія з постійною в'язкістю гранично зруйнованої структури.

Таким чином, криву залежності ефективної в'язкості від кутів швидкості після ДІВЕ-обробки водної дисперсії лецитину можна умовно поділити на дві зони: в першій – з підвищенням швидкості ефективна в'язкість починає поступово і плавно зменшуватись, а друга характеризується майже постійною величиною в'язкості зруйнованої структури.

Висновки

В результаті проведених досліджень нами було експериментально підтверджено ефективність використання ДІВЕ для інтенсифікації процесів структуроутворення складних дисперсних систем з фосфоліпідами. В умовах інтенсивного притоку енергії ззовні під впливом механізмів ДІВЕ виявляється можливим утворення організованих дисипативних структур – везикулярних ліпідних наноструктур, які є наслідком еволюції системи в сильно неврівноважених умовах. Одержані результати були використані для розробки промислових технологій виробництва ліпідних наноструктур і функціональних матеріалів [8, 9].

Література

1. Долинский А.А. Тепломассообмен и гидродинамика в парожидкостных дисперсных средах /А.А.Долинский, Г.К.Иваницкий.– К.: Наукова думка, 2008. – 382 с.
2. Долинский А.А. Наномасштабные эффекты при дискретно-импульсной трансформации энергии /А.А.Долинский, Б.И.Басок // Инженерно-физический журнал.–2005.–Т.78, № 1.–С.15–22.
3. Малкин А.Я. Реология: концепции, методы, приложения / А.Я. Малкин, А.И. Исаев / Пер. с англ.-СПб.: Профессия, 2007.-560 с.
4. Мачихин Ю.А. Инженерная реология пищевых материалов /Ю.А.Мачихин, С.А.Мачихин //М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1981.-216 с.
5. 25-Симпозиум по реологии /Программа и материалы конференции // Учреждение РАН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 2010, 230 с.
6. Кузнецов О.А. Реология пищевых масс: Учебное пособие / О.А. Кузнецов, Е.В.Волошин, Р.Ф.Сагитов. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. - 106 с.
7. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: Учебник для студентов вузов. М.: Высшая школа, 2006. – 444 с.
8. Авдеева Л.Ю. Энергоэффективна технологія отримання фосфоліпідних наноструктур / Л.Ю. Авдеева // Промышленная теплотехника. – 2011. – Т. 33, № 8. – С. 139–143.
9. Авдеева Л.Ю. Метод інтенсифікації процесу отримання ліпідних наноструктур при дискретно-імпульсному введенні енергії / Л.Ю. Авдеева // Промышленная теплотехника. – 2010. – Т. 32, № 3. – С. 87–91.