

УДК 539.55: 544.353

М.Т. Малафась, канд. фіз.-мат. наук

О.І. Торяник, д-р хім. наук

ДОСЛІДЖЕННЯ В'ЯЗКОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ NaКМЦ

Досліджено в'язкість водних розчинів NaКМЦ, визначено їх реологічні параметри та критичні точки на концентраційних залежностях параметрів в'язкості.

Исследована вязкость водных растворов NaКМЦ, определены их реологические параметры и критические точки на концентрационных зависимостях параметров вязкости.

Na-CMC water solution viscosity is investigated. The rheological characteristics and critical points of concentration dependence of viscosity are determined.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Водні розчини NaКМЦ (натрійкарбоксиметилцелюлози) широко застосовуються у харчовій промисловості як загусники [1–2], проте їх вплив від концентрації досі не вивчено. Тим більш бракує праць, у яких би вивчалися чисті водні розчини NaКМЦ та взаємодії в них.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Реологічні властивості розчинів NaКМЦ значною мірою залежать від ступеня полімеризації та партії матеріалу, часу та умов зберігання, технології приготування, напружень зсуву та величини концентрації розчину [2–4]. Тому рекомендовані концентрації NaКМЦ для загущування продуктів можуть надто відрізнятись у різних авторів. У праці [3] NaКМЦ мав малий ступінь полімеризації й тому за однакової в'язкості потрібно було використовувати його у 5 разів більше, ніж під час дослідів у [4]. Крім того виміри [3] проводились за малих концентрацій та на капілярному віскозиметрі, який не дозволяє вивчати неньютонівські рідини.

Мета та завдання статті. Вивчення в'язкості водних розчинів NaКМЦ з метою одержання загальної картини впливу величини концентрації NaКМЦ на величину їх в'язкості та її параметри. Визначення критичних точок на концентраційній залежності для параметрів в'язкості розчинів та причин такої їх поведінки.

Виклад основного матеріалу дослідження. Проведено виміри ефективної в'язкості водних розчинів NaКМЦ у широкому діапазоні швидкостей зсуву. Масові концентрації розчинів NaКМЦ становили такі: $C = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0$ та $8,0$ %.

Під час розчинення порошку NaKMЦ за високих концентрацій спостерігалось драглеутворення, яке веде до неповторності отриманих результатів. Тому для одержання однорідних розчинів проводилося додаткове перемішування їх під час розчинення та фільтрування розчинів через фільтри з розміром чарунки близько 0,5 мм. Внаслідок цих мір повторюваність результатів вимірів в'язкості перебувала в припустимих межах для неньютонівських рідин (5...10%).

На експериментальних кривих в'язкості найчастіше розглядалась її величина під час зменшення швидкості зсуву, коли розчин під час вимірів у прямому напрямку (зростання швидкості зсуву) вже добре перемішався. У цьому разі експериментальні криві є досить гладкі та повторюються за наступних вимірів.

Методика вимірів і обробки результатів. Виміри в'язкості були проведені на ротаційному віскозиметрі з регульованою швидкістю зсуву γ , величина якої залежить від частоти обертання й розмірів циліндрів [4]. Набір робочих циліндрів із різними розмірами забезпечує широкий діапазон вимірів в'язкості віскозиметром. Зовнішній циліндр приладу обертається регульованим електродвигуном через багатоступінчастий редуктор [4], загальний діапазон зміни швидкості зсуву γ для одного циліндра становить до 5 порядків. Крок регулювання швидкості зсуву створювався за допомогою перемикача та становив близько 1,78 рази (4 точки на одиницю порядку швидкості зсуву). Напругу зсуву τ визначають пружиною, розмірами і кутом повороту внутрішнього циліндра.

Ефективна в'язкість розчинів визначалась за формулою Ньютона

$$\mu = \tau/\gamma.$$

Результати вимірів на реометрі у широкому діапазоні швидкості зсуву (рис. 1) в подвійних логарифмічних координатах $\ln\tau$ ($\ln\gamma$) добре описуються лінійними залежностями. Лінійна залежність реограми (рис.1) свідчить про реологічну криву моделі Освальда [2]

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

де K – параметр консистенції, що чисельно дорівнює в'язкості при швидкості зсуву $\gamma = 1 \text{ с}^{-1}$, а індекс течії (показник) n визначає кут нахилу (тангенс) кривих реограм у подвійних логарифмічних координатах. Тоді ефективна в'язкість дорівнює

$$\mu = \tau / \gamma = K\gamma^{n-1} = K\gamma^m.$$

Показник ступеня $-m = n - 1 < 0$ для в'язкості в логарифмічних координатах відповідає негативному нахилу кривих в'язкості (рис. 1), що за Ребиндером [5] відповідає псевдопластичним рідинам.

Результати вимірів в'язкості для водних розчинів NaКМЦ. На рис.1 наведено результати вимірів в'язкості водних розчинів NaКМЦ залежно від швидкості зсуву в подвійних логарифмічних координатах. Бачимо неньютонівське поведження розчинів – при зміні швидкості зсуву до 5 порядків зміна в'язкості розчинів для окремих зразків становить близько 3 порядків, а для всієї системи – до 6. Розчинам із більшою концентрацією NaКМЦ відповідають більша в'язкість і параметр консистенції K та більший кут нахилу кривих (показник ступеня в моделі Освальда n). В області малих швидкостей зсуву для великих концентрацій видно поворот в'язкості до сталого значення структурної в'язкості. Проте цей результат треба уточнювати.

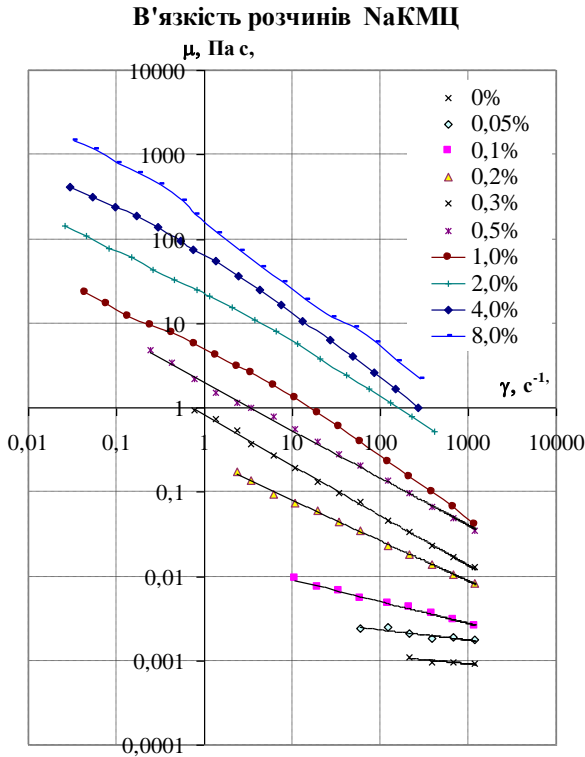


Рисунок 1 – В'язкість розчинів системи вода – NaКМЦ

Звичайно система з негативним показником m відповідає тиксо-тропним рідинам [1–2]. Дійсно для зразків із великими концентраціями NaКМЦ ($C > 1\%$) спостерігається деяке зменшення напруги зсуву й в'язкості (1...3%) з часом (1...5 хв.) При повторних вимірах крива стабілізується поблизу зворотного ходу кривої. Для деяких кривих $\mu(\gamma)$ розчинів (рис. 1) в області малих швидкостей зсуву γ спостерігається значне відхилення від лінійності. Це може бути пояснено найбільшими відносними похибками на початку робочої шкали приладу. Тому при апроксимації реограми рівнянням Оствальда початкові 1 – 3 точки з великими похибками можуть бути відкинуті. Для деяких кривих у широкому діапазоні швидкостей зсуву γ спостерігається зміна кута нахилу до 2 разів. Проте аналіз отриманих результатів показав, що найбільш проста кореляція результатів спостерігається для апроксимації кривих у середньому діапазоні швидкостей зсуву $0,1 \dots 100 \text{ с}^{-1}$ (рис. 1). Це можна пояснити тим, що цей кут обумовлений всією сукупністю наявних міжмолекулярних зв'язків у розчині між всіма молекулами розчинів – NaКМЦ і води.

Зменшення в'язкості неньютонівських рідин із ростом швидкості зсуву γ обумовлено збільшенням числа розірваних зв'язків між макромолекулами в розчині. Протилежний процес відновлення зв'язків залежить від складу даного розчину, від виду й структури зв'язків між молекулами води й полімерів. Конкретно він залежить від кількості атомів або їхніх груп з помітними локальними зарядами (активними центрами). Такі центри активно взаємодіють один із одним і з молекулами води. Гідрофобні групи звичайно електрично нейтральні та пов'язані між собою більш слабкими Ван-дер-ваальсовими зв'язками, а від води звичайно відокремлюються клатратними стінками. Швидкість відновлення зв'язків буде залежати також від рухливості (дифузії) макромолекул, їхніх ланцюгів або фрагментів.

Після розриву зв'язків при течії розчину спочатку будуть відновлюватися найбільш сильні зв'язки з малими часами релаксації. Якщо швидкість деформації мала, можуть встигнути відновитися й більше слабкі зв'язки. Відзначимо, що наявність складного каркаса сильних зв'язків може гальмувати рух макромолекул і їхніх ланцюгів, що у свою чергу буде гальмувати процес відновлення більш слабких зв'язків. Тому в складних полімерних системах можуть спостерігатися дуже великі часи релаксації, наприклад, процес структурування розчину й просторової «стабілізації» макромолекул триває майже добу, хоча концентрація драглеутворювача складає близько 1%.

За отриманими експериментальними результатами – реограмами розчинів всіх концентрацій були визначені їхні показники за моделлю Оствальда: параметр консистенції K та індекс течії – показник n (рис. 2 та 3). Бачимо, що для концентрацій менших за 0,05% NaКМЦ (рис. 2)

розчин поводить як ньютонівська рідина ($n \approx 1$) та показник n спочатку швидко зменшується, а з подальшим ростом концентрації C від 0,3% і вище (крім останньої точки) стає неньютонівською псевдопластичною рідиною з майже сталим показником $n \approx 0,4$.

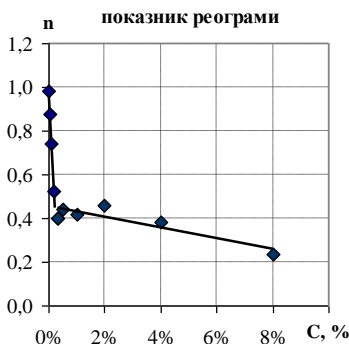


Рисунок 2 – Концентраційна залежність величини показника n для системи розчинів НаКМЦ – вода

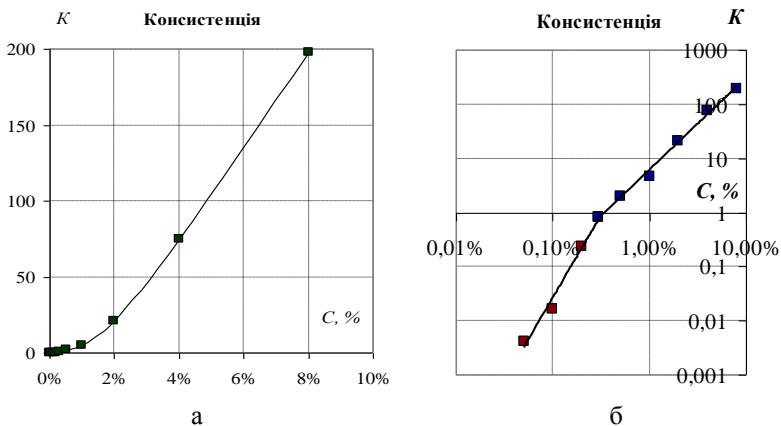


Рисунок 3 – Залежності параметра консистенції K для водних розчинів НаКМЦ – у звичайних (а) та в подвійних логарифмічних координатах (б)

Загальним для всіх параметрів (рис. 2 і 3) є наявність 2-х ділянок на концентраційній залежності. Для 1-ї ділянки (рис. 2 – $C < 0,3\%$ НаКМЦ) спостерігається швидке зменшення показника n від 0 до 0,4. Наприкінці 2-ї ділянки з ростом концентрації до 4...8% НаКМЦ спосте-

рігається значно більше повільне зменшення показника n . На рис. 2 і 3 точки зламів обох графіків практично не відрізняються за величинами ($C = 0,3\%$). У межах похибки вимірювань можна вважати, що для 2-ї ділянки індекс n є майже сталим, а якщо вище 4% – починає знов зменшуватися.

Для параметра консистенції K (рис. 3,а) спостерігаємо нелінійну залежність та не бачимо будь-яких особливостей від величини концентрації. Проте у подвійних логарифмічних координатах для параметра консистенції K (рис. 3,б) ми бачимо за малих концентрацій кубічну залежність ($n \approx 3$). Поблизу тієї ж концентрації, як і для показника n ($C \approx 0,3\%$), також спостерігається вигинання кривої із зменшенням вдвічі її нахилу за більших концентрацій ($n \approx 1,7$).

Обговорення результатів. Ньютонівське поведіння водних розчинів полімерів буде спостерігатися тоді, коли їхня концентрація мала й відстань між макромолекулами велика. Тоді взаємодія активних центрів відбувається між собою через молекули води, які екранують локальні заряди активних центрів. Молекули води мають малі часи релаксації й система устигає відновитися після впливу напружень зсуву.

Із установленням прямих та більш сильних зв'язків між макромолекулами час релаксації системи буде рости з ростом концентрації NaКМЦ й числа активних центрів, які вже не екрануються молекулами води. Час відновлення зв'язків буде залежати від сили зв'язків, їхньої кількості й відстані між ними, від швидкості руху молекул, їхньої дифузії, рухливості молекул і їх фрагментів, структурного й фазного стану.

Згідно з рис. 2 та 3, весь діапазон концентрацій NaКМЦ можна розділити на дві основні ділянки: 1) $C < 0,3\%$ і 2) $C > 0,3\%$. На першій ділянці додавання молекул NaКМЦ у розчин призводить до збільшення сил зв'язків у розчині між макромолекулами безпосередньо або через молекули води, зростанню часу встановлення рівноважного стану, що веде до все більшого відхилення поведіння розчину від ньютонівської рідини. Наприкінці цієї ділянки вода усе ще розділяє окремі молекули полімерів та утворює між ними мінімум мономолекулярні шари води.

При подальшому збільшенні концентрації NaКМЦ кількість молекул води вже недостатня для створення мономолекулярних шарів між усіма молекулами та їх ланцюгами й структура розчину змінюється, оскільки молекули полімерів починають інтенсивніше взаємодіяти між собою. При цьому сусідні молекули зчіплюються між собою і стають колоїдними частинками, розмір яких зростає з ростом концент-

рації NaKMЦ. Тому сила взаємодії між ними у воді буде багаторазово зростати, а під час течії ці великі частинки будуть сильно тертися між собою, але не завжди будуть розриватися на окремі молекули.

Зі сказаного видно, що в'язкість системи розчинів на 1-й ділянці буде зворотно залежати від товщини шару води між макромолекулами і який ще досить товстий – декілька мономолекулярних шарів води. Оскільки макромолекули NaKMЦ мають складну розгалужену структуру, сильні зв'язки, то це також посилює їхні зв'язки із молекулами води і в'язкість розчинів додатково зростає.

На 2-й ділянці в'язкість системи розчинів буде залежати від розмірів колоїдних частинок, від їх «сухої» поверхні. Відповідно в'язкість буде визначатися числом активних центрів на цій поверхні, її питомою поверхнею, обумовленою ланцюгами, фрагментами молекул, що виходять із цієї поверхні й можуть вступати також у просте механічне зачеплення при русі молекул та частинок один щодо одного. При цьому будуть виникати «в'язкопружні» сили між молекулами. Після появи мономолекулярного шару води площа поверхні розділу макромолекул далі стабілізується малим числом молекул води. Тому число зовнішніх зв'язків між частинками практично не міняється, оскільки майже всі нові зв'язки стають «внутрішніми» для частинок колоїдів. Тому на цій ділянці показник n із ростом концентрації NaKMЦ практично не змінюється. Кількісно, з погляду реологічного поведіння досліджених систем, зріст концентрації NaKMЦ супроводжується своєрідним ефектом «насичення» показника n , а параметр консистенції K зростає внаслідок росту розмірів частинок колоїдів.

Для концентрацій молекул NaKMЦ 4...8% спостерігається додаткове зменшення показника ступеня n на величину 0,1...0,15. Це може свідчити про додатковий зріст сил тертя в системі молекул NaKMЦ, руйнуванню мономолекулярних шарів води між частинками колоїдів за малої кількості води, все більш сильним зчепленням частинок колоїдів між собою і, можливо, загальним драглеутворенням. Проте цей висновок вимагає додаткової перевірки.

Підвищення швидкості зсуву γ може сприяти поділу зчеплених колоїдних частинок. Тоді внаслідок росту числа частинок і зменшення водного прошарку між ними може збільшуватися сухе тертя та в'язкість системи – тобто поведіння системи може стати дилатантним. Оскільки такого не спостерігалось, то можна зробити висновок, що при даних швидкостях зсуву сили, що діють на частинки, малі і їх «розмноження» не спостерігається. Можливо, що така течія може спостерігатися в розчинах з ще більш великою концентрацією NaKMЦ та їх в'язкістю, коли внаслідок значного зростання тертя між частинками

при течії вони додатково нагріються, а міжмолекулярні зв'язки при цьому будуть послаблятися.

Висновки.

1. Водні розчини NaКМЦ відносяться до псевдопластичних не-ньютонівських рідин, поведження яких у широкому діапазоні напружень добре описується моделлю Оствальда.

2. На концентраційних залежностях параметрів в'язкості систем спостерігається 2–3 ділянки, що пов'язані з особливостями взаємодій між молекулами води та NaКМЦ.

3. На 1-й ділянці з $C < 0,3\%$ молекули NaКМЦ розділені між собою багатомолекулярними прошарками води, показник n швидко та лінійно зменшується з концентрацією, а в'язкість кубічно зростає.

4. На початку 2-ої ділянки з $C > 0,3\%$ вода утворює мономолекулярні шари між молекулами NaКМЦ, які зберігаються для всієї ділянки. Підвищення концентрації NaКМЦ веде до утворення все більших колоїдних частинок. Відповідно, в'язкість (консистенція) розчинів із концентрацією зростає, показник n залишається сталим.

5. На 3-й ділянці з $C \geq 4\%$ подальше посилення зв'язків і тертя між колоїдними частинками видимо супроводжується зчепленням колоїдних частинок між собою та початком драглеутворення у цих розчинах.

Список літератури

1. Реометрия пищевого сырья и продуктов [Текст] : справочник / под ред. Ю. А. Мачихина. – М. : Агропромиздат, 1990. – 271 с.

2. Структурно-механические характеристики пищевых продуктов [Текст] / под ред. А. В. Горбатова – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1982. – С. 9–74.

3. Торяник, А. И. Исследование вязкости водных растворов Na-КМЦ [Текст] / А. И. Торяник, Н. Т. Малафаев // Новое в использовании студнеобразователей при производстве кондитерских и кулинарных изделий : сб. статей НИПК. – Харьков, 1994. – С. 30–32.

4. Малафаев, М. Т. Широкодіапазонний ротаційний віскозиметр [Текст] / М. Т. Малафаев, М. І. Погожих // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. праць. – Х. : ХДУХТ, 2007. – Вип. 2 (6). – С. 87–95.

5. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды [Текст]. В 2-х т. Т. 1. / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1978. – 366 с.

Отримано 30.10.2011. ХДУХТ, Харків.

© М.Т. Малафаєв, О.І. Торяник, 2011.

УДК 631.413.3:546.95:635.262

А.А. Дубініна, канд. техн. наук, проф.

І.Ф. Овчиннікова, доц.