

SYLWIA DWORAKOWSKA, DARIUSZ BOGDAŁ\*, TOMASZ M. MAJKA,  
KRZYSZTOF PIELICHOWSKI\*\*

## OKREŚLENIE WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH SUROWCÓW POCHODZĄCYCH Z OLEJU RZEPAKOWEGO

### DETERMINATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF RAW MATERIALS OF RAPESEED OIL ORIGIN

#### Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu temperatury i szybkości ścinania na lepkość dynamiczną surowców olejowych na przykładzie wybranych pochodnych oleju rzepakowego. Badania przeprowadzono z użyciem reometru HAAKE MARS III firmy Thermo Scientific.

*Słowa kluczowe: reologia, lepkość, oleje roślinne*

#### Abstract

The paper presents results of the research concerning the influence of temperature and shear rate on dynamic viscosity of oil feedstocks on example of selected derivatives of rapeseed oil. The investigations were conducted using HAAKE MARS III rheometer from Thermo Scientific company.

*Keywords: rheology, viscosity, vegetable oils*

\* Mgr inż. Sylwia Dworakowska, prof. dr hab. inż. Dariusz Bogdał, Katedra Biotechnologii i Materiałów Odnawialnych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

\*\* Mgr inż. Tomasz M. Majka, prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Oleje roślinne są obecnie przedmiotem licznych badań dotyczących możliwości ich zastosowania w syntezie i modyfikacji polimerów. Stanowią one alternatywę dla kosztownych surowców pochodzenia petrochemicznego, a ich pochodne w znaczący sposób poprawiają właściwości fizykochemiczne m.in. żywic epoksydowych oraz pianek poliuretanowych [1, 2]. Szczególną rolę odgrywają oleje naturalne występujące w ogromnych ilościach, takie jak olej sojowy, rzepakowy, palmowy i słonecznikowy.

Jednym z istotnych parametrów reologicznych charakteryzujących oleje roślinne jest lepkość będąca miarą wewnętrznego oporu płynu przeciw płynięciu. Stanowi ona współczynnik proporcjonalności między naprężeniem ścinającym, a odpowiadającym mu gradientem prędkości. Prawo Newtona wyraża liniową zależność między naprężeniem ścinającym a szybkością ścinania. Obowiązuje ono dla wszystkich gazów oraz cieczy i roztworów o małej masie cząsteczkowej.

Zgodnie z prawem lepkości Newtona naprężenie ścinające  $\tau$  jest równe iloczynowi lepkości  $\eta$  i szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  (1).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

Naprężenie ścinające definiuje siła  $F$  przyłożona stycznie do powierzchni  $A$ , która wywołuje przepływ w warstwie cieczy (2).

$$\tau = F/A = \text{N/m}^2 = \text{Pa} \quad (2)$$

Natomiast prędkość przepływu zależy od wewnętrznego oporu cieczy, tzn. od jej lepkości. Największa wartość prędkości przepływu występuje tuż przy poruszającej się powierzchni płyty, z kolei w następnych warstwach cieczy występuje spadek prędkości wzdłuż szerokości szczeliny między płytą ruchomą i nieruchomą  $y$ , określaną jako szybkość ścinania (3).

$$\dot{\gamma} = dv/dy = s^{-1} \quad (3)$$

Krzywa płynięcia w przypadku płynu newtonowskiego jest linią prostą, przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Natomiast w przypadku płynów nienewtonowskich krzywa płynięcia nie jest linią prostą bądź też nie przechodzi przez początek układu współrzędnych. Do płynów tego typu należą np. stopione polimery, lakiery i emulsje. Oleje roślinne występują w postaci płynnej oraz wykazują wiele cech cieczy nienewtonowskich. Lepkość tych płynów zależy od parametrów, takich jak temperatura, ciśnienie, szybkość ścinania i naprężenie ścinające [3–7].

W literaturze naukowej jest wiele prac poświęconych reologii modyfikowanych olejów roślinnych, nie znaleziono natomiast dokładnego opisu wpływu temperatury i szybkości ścinania na lepkość dynamiczną pochodnych olejów roślinnych [8–12]. Celem przeprowadzonych badań była analiza reologiczna oleju rzepakowego oraz jego selektywnie uwodornionych, epoksydowych i hydroksylowych pochodnych, które następnie zostaną użyte w syntezie materiałów poliuretanowych.

## 2. Część doświadczalna

Zbadano właściwości reologiczne surowców rzepakowych, takich jak: olej rzepakowy (Rz), selektywnie uwodorniony olej rzepakowy (URz), epoksydowany olej rzepakowy (ERz), epoksydowany selektywnie uwodorniony olej rzepakowy (EURz), polioli z oleju rzepakowego (PRz), polioli z selektywnie uwodornionego oleju rzepakowego (PURz), estry metylowe oleju rzepakowego (FAME), selektywnie uwodornione estry metylowe oleju rzepakowego (UFAME), epoksydowane selektywnie uwodornione estry metylowe oleju rzepakowego (EUFAME), polioli z selektywnie uwodornionych estrów metylowych oleju rzepakowego (PUFAME). W tabeli 1 przedstawiono podstawowe właściwości badanych związków chemicznych.

Tabela 1

### Właściwości badanych pochodnych oleju rzepakowego

Surowiec	Liczba jodowa [g I <sub>2</sub> /100 g]	Surowiec	Liczba epoksydowa [mol/100 g]	Surowiec	Liczba hydroksylowa [mg KOH/g]
Rz	112,7	ERz	0,141	PRz	159,4
URz	80,3	EURz	0,157	PURz	158,1
FAME	110,7	EUFAME	0,145	PUFAME	130,4
UFAME	82,1				

Badania zostały wykonane za pomocą zaawansowanego reometru HAAKE MARS III, który jest jednym z najbardziej zaawansowanych technologicznie reometrów firmy HAAKE. Umożliwia on wykonywanie wszystkich możliwych pomiarów w trybach rotacyjnych i oscylacyjnych. Budowa modułowa pozwala na łatwe dostosowanie urządzenia do aktualnych potrzeb, poza tym do reometru zaprojektowano wiele przystawek umożliwiających rozmaite badania dodatkowe. Wśród nich możliwe są badania wpływu pola elektrycznego, ciśnienia oraz promieniowania UV na własności reologiczne. Dodatkowo, reometr może wykonywać pomiary przy wyjątkowo niskich naprężeniach ścinających oraz wysokich szybkościach ścinania, a także posiada wbudowany moduł pomiaru siły normalnej w obu kierunkach. Modułarna budowa reometru oraz duża liczba geometrii pomiarowych pozwala na skonfigurowanie go dla różnych zastosowań aplikacyjnych. Szeroki wybór płaszczy termostatujących pozwala na pracę w szerokim zakresie temperatur. Ten typ reometru posiada grzany nie tylko dolny, lecz również i górny panel wraz z rotorem, co nie jest spotykane we wszystkich rodzajach dostępnych na rynku reometrów.

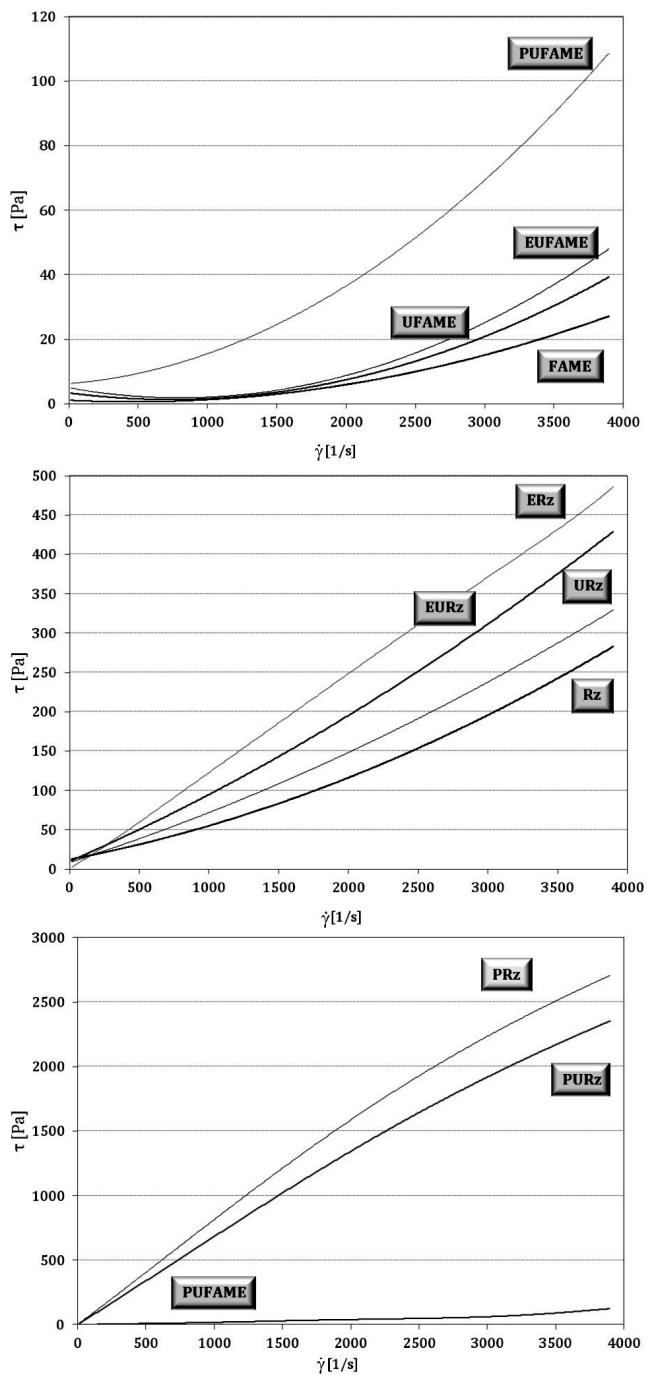
Badania wykonano w układzie płytka–płytką. Średnica płytki wynosiła 20 mm. Podczas wykonywania badań wysokość szczeliny pomiędzy płytkami wynosiła 0,4 mm. Na podstawie uprzedniej analizy literaturowej przewidywano, iż badane płyny będą wykazywały właściwości płynów nienewtonowskich, dlatego wszystkie badania zostały przeprowadzone w systemie kontrolowanej prędkości (*Control Rate* – CR), który służy do rejestracji krzywych płynięcia poprzez ocenę odkształcenia materiału pod wpływem naprężenia ścinającego kontrolowanego prędkością obrotową rotora. Pomiary w systemie CR – *Rotation Ramp* zostały wykonane w zakresie od 0 do 4000 1/s, natomiast CR – *Rotation Temperature Ramp* w zakresie od 30 do 60°C. W obydwu przypadkach zmiany wartości parametrów następowały w sposób ciągły.

### 3. Dyskusja wyników

#### CR – *Rotation Ramp*

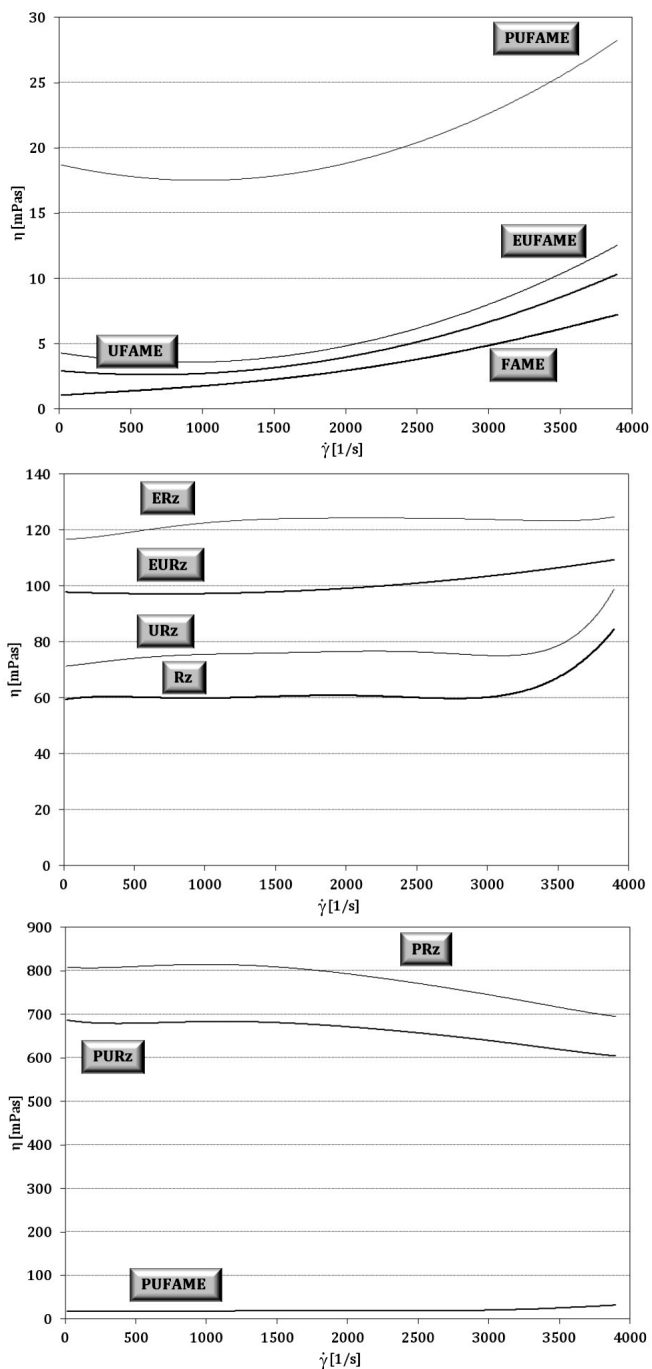
Na rysunku 1 przedstawiono krzywe płynięcia dla 10 badanych płynów, które pozwalają stwierdzić, czy spełniają one prawo Newtona w całym zakresie przemiatania szybkością ścinania. Okazuje się, że wszystkie badane ciecze wykazują właściwości płynów nienewtonowskich. Porównując krzywe płynięcia przedstawione dla pochodnych estrów metylo- wych oleju rzepakowego (FAME) zaobserwowano, iż UFAME, EUFAME oraz PUFAME wykazują właściwości płynów zagęszczanych ścinaniem posiadających granicę płynięcia. Oznacza to, że płyną one po przekroczeniu pewnego granicznego naprężenia. Wywnioskowano, iż w przeciwieństwie do nich próbka FAME będąca próbką referencyjną zachowywała się jak dilatantny płyn nienewtonowski nieposiadający granicy płynięcia. Krzywe wskazują, iż zagęszczanie rosło wraz ze zwiększeniem szybkości ścinania. Ponadto krzywe płynięcia pozwalają pogrupować próbki ze względu na wartość granicy płynięcia. Najmniejszą granicą płynięcia cechowała się próbka referencyjna, następnie UFAME oraz EUFAME. Największą wartość zanotowano dla próbki PUFAME. Z kolei krzywe płynięcia przedstawione dla płynów otrzymanych z oleju rzepakowego pokazują, iż ERz, URz oraz EURz wykazują właściwości płynów nienewtonowskich również posiadających pewną granicę płynięcia, zagęszczanych ścinaniem. Ich wartości maksymalne naprężenia ścinającego dla poszczególnych płynów są wyższe niż wartości naprężeń odpowiadających im płynów zawierających FAME. Ponadto zaobserwowano, iż próbka ERz wykazuje właściwości zbliżone do płynu newtonowskiego w całym zakresie badania. Próbka ERz uzyskała wartość maksymalną naprężenia ścinającego wyższą niż dla PUFAME. Analiza pozwala wysnuć mylne wnioski w stosunku do właściwości tej próbki, dlatego dopiero zbadanie zależności lepkości pozornej w funkcji szybkości ścinania potwierdza zachowanie właściwości płynu nienewtonowskiego. Na podstawie porównania otrzymanych polioli można stwierdzić znaczące różnice wartości naprężenia ścinającego polioli PUFAME i PURz.

Poliole otrzymane z oleju rzepakowego mają tendencję do zachowywania się jak pseudoplastyczne płyny rozrzedzane ścinaniem, natomiast polioli otrzymany z selektywnie uwodornionych FAME, jak już wspomniano ma właściwości związane z zagęszczeniem ścinania. Przedstawione poniżej wykresy (rys. 2)  $\eta = f(\dot{\gamma})$ , potwierdzają w całym zakresie wnioski z krzywych płynięcia. Dla próbki ERz krzywa nie jest linią prostą, co dowodzi tym samym o zachowaniu właściwości płynu nienewtonowskiego tej próbki. Natomiast próbki otrzymane z oleju rzepakowego (bez polioli) mają odmienny charakter. Przy niskich wartościach szybkości ścinania wykazują charakter nieco pseudoplastyczny, by przy wyższych wartościach szybkości gwałtownie ulec zagęszczeniu. Dzieje się tak, ponieważ w zakresie niskich prędkości ścinania występuje stały stosunek naprężenia ścinającego do szybkości ścinania, a olej zachowuje się bardziej jak płyn newtonowski o stałej lepkości. W zakresie większych prędkości stosunek naprężenia ścinającego do szybkości ścinania nie pozostaje stały i prze- waza charakter dilatantny.



Rys. 1. Krzywe płynięcia dla pochodnych oleju rzepakowego

Fig. 1. Flow curves for derivatives of rapeseed oil



Rys. 2. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla pochodnych oleju rzepakowego

Fig. 2. Relation between viscosity and shear rate for derivatives of rapeseed oil

### CR – Rotation Temperature Ramp

Krzywe  $\eta = f(\dot{\gamma})$ , pozwalają znaleźć zakres ścinania, w którym lepkość pozostaje pozornie stała (z niewielkimi odchyleniami), tzw.  $\eta_0$ . Dla wszystkich badanych próbek wybór identycznego zakresu lepkości zerowej okazał się być nieco skomplikowany, gdyż krzywe wykazywały cechy znacząco odbiegające od idealnych krzywych płynów nienewtonowskich. Analizując krzywe, wybrano punkt  $\dot{\gamma} = 1000$  1/s, w którym lepkość pozorna dla większości płynów wydawała się być stała. Dla tej wartości szybkości ścinania badano wpływ temperatury na lepkość pozorną, ponieważ w tym obszarze wpływ temperatury na lepkość pozorną jest znacznie większy przy mniejszych szybkościach ścinania niż przy większych. Krzywe  $\eta = f(T)$  zostały przedstawione na rys. 3.

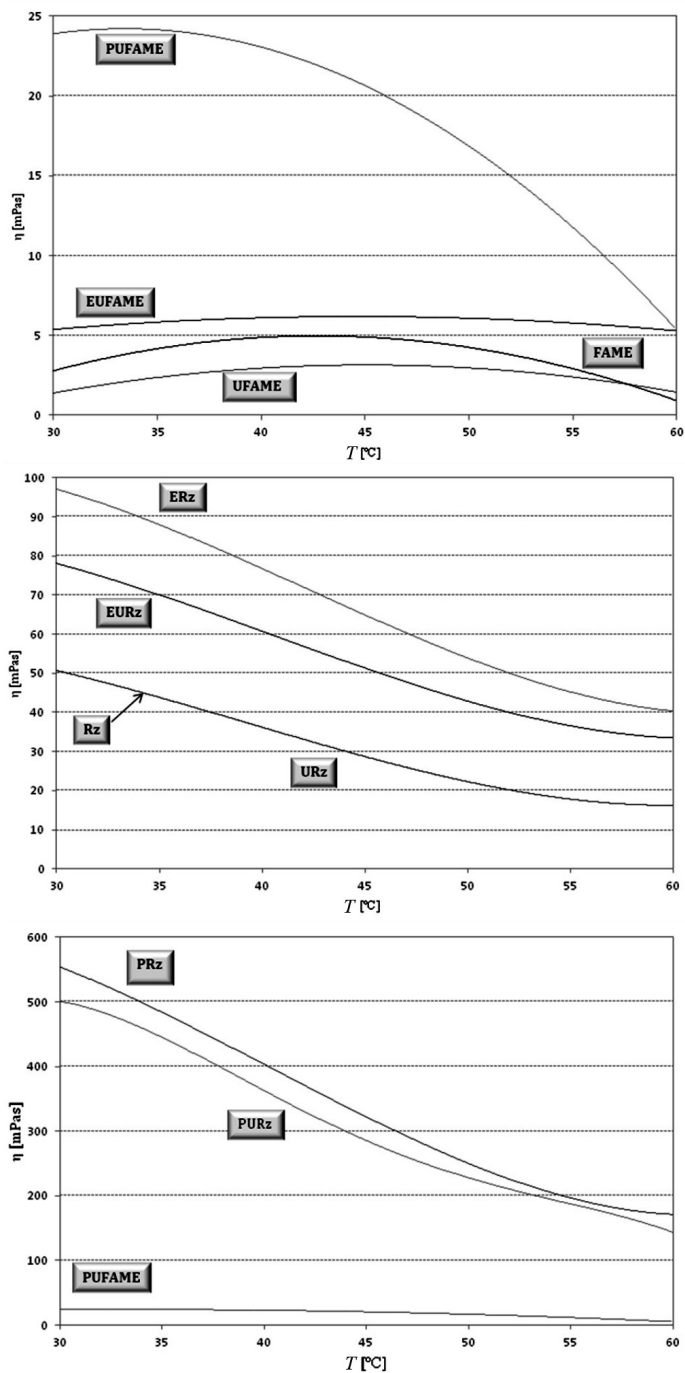
Lepkość płynów otrzymanych z oleju rzepakowego, jak i lepkość badanych polioli maleje wraz ze wzrostem temperatury. Można to tłumaczyć zwiększaniem się ruchliwości cząsteczek oraz objętości swobodnej pomiędzy nimi. Wywnioskowano, iż płyny otrzymane z oleju rzepakowego wykazują właściwość zwiększenia lepkości, gdy struktura dąży do uporządkowania, z kolei gdy obniżamy temperaturę, osiągając punkt krzepnięcia, lepkość staje się mało wrażliwa na zmiany temperatury. Natomiast z drugiej strony zwiększenie temperatury w kierunku punktu wrzenia zaburza układ rozrzedzając go, tym samym lepkość pozorna wykazuje silną zależność od temperatury. Dla płynów, w których użyte były FAME, maksymalne rozrzedzenie obserwujemy w temperaturze około 45°C, po czym następuje powrót do początkowej lepkości. Zmiany lepkości pochodnych FAME pod wpływem temperatury wydają się być niewielkie bądź znikome. Ciekawym i istotnym pytaniem jest, jak zmienia się lepkość tych próbek w niebadanych temperaturach i czy to jest jedyne maksimum osiągnięte przez te próbki.

Podobne spostrzeżenia zaobserwowano w przypadku polioli. PURz otrzymany z selektywnie uwodornionego oleju rzepakowego ma tendencję podobną do płynów otrzymanych z oleju rzepakowego, tylko o wyższych wartościach. Natomiast PUFAME nie zachowuje tendencji płynów otrzymanych z FAME i jego trend odmiennie ostro zanika w końcowych wyższych temperaturach. Oznacza to, że w wysokich temperaturach istnieje duży wpływ na lepkość pozorną.

Korzystając z reguły empirycznej (4) oraz znając stałą materiałową zależną od temperatury dla danego płynu (b), można – używając otrzymanych danych – wyznaczyć lepkość pozorną płynu w danej temperaturze znając lepkość tego płynu w innej temperaturze.

$$\eta(T) = \eta_T \exp[-b(T - T_T)] \quad (4)$$

Zatem wyznaczenie lepkości pozornej w tym wąskim zakresie 30°C dla poszczególnych płynów, w zupełności wystarczy, aby wyznaczyć lepkość pozorną w interesujących nas, niebadanych temperaturach.



Rys. 3. Zależność lepkości od temperatury dla pochodnych oleju rzepakowego  
 Fig. 3. Relation between viscosity and temperature for derivatives of rapeseed oil



#### 4. Wnioski

Spośród przebadanych surowców pochodzenia roślinnego wszystkie oleje wykazują charakter cieczy nienewtonowskich. Porównano wyniki badań przeprowadzonych w trybie CR – Rotation Ramp. Krzywe płynięcia przedstawione dla pochodnych estrów metylowych oleju rzepakowego (FAME) pokazały, iż selektywnie uwodornione FAME, epoksydowane selektywnie uwodornione FAME oraz polioliol otrzymany z selektywnie uwodornionych FAME wykazują właściwości płynów zagęszczanych ścinaniem posiadających granicę płynięcia. Wywnioskowano, iż w przeciwieństwie do nich próbka FAME będąca próbką referencyjną zachowywała się jak dilatantny płyn nienewtonowski nieposiadający granicy płynięcia. Krzywe wskazują, iż zagęszczanie rosło wraz ze zwiększeniem szybkości ścinania. Ponadto krzywe płynięcia pozwalają pogrupować próbki ze względu na wartość granicy płynięcia. Poliole otrzymane z oleju rzepakowego mają tendencję do zachowywania się jak pseudoplastyczne płyny rozrzedzane ścinaniem, natomiast polioliol otrzymany z selektywnie uwodornionych FAME posiada właściwości związane z zagęszczaniem ścinania. Badania przeprowadzone w trybie CR – *Rotation Temperature Ramp* pozwoliły wysnuć wnioski, iż płyny otrzymane z oleju rzepakowego wykazują właściwość zwiększania lepkości, gdy ich struktura dąży do uporządkowania, tzn. gdy obniżamy temperaturę, osiągając punkt krzepnięcia, lepkość staje się mało wrażliwa na zmiany temperatury. Natomiast z drugiej strony zwiększenie temperatury w kierunku punktu wrzenia zaburza układ rozrzedzając go, tym samym lepkość pozorna wykazuje silną zależność od temperatury.

#### Literatura

- [1] Campanella A., Rustoy E., Baldessari A., Baltanas M.A., *Lubricants from chemically modified vegetable oils*, Bioresource Technology, 101, 2010, 245-254.
- [2] Guner F.S., Yagci Y., Erçiyes A.T., *Polymers from triglyceride oils*, Progress in Polymer Science, 31, 2006, 633-670.
- [3] Wcisło G., *Określenie właściwości reologicznych oleju napędowego oraz biopaliw uzyskanych z Inianki*, Inżynieria Rolnicza, 5, 2009, 295-301.
- [4] Wcisło G., *Wyznaczenie wpływu temperatury na lepkość dynamiczną biopaliw roślinnych*, Inżynieria Rolnicza, 10(108), 2008, 277-282.
- [5] Golimowski W., Nowak A., *Badania lepkości kinematycznej biopaliw pochodzenia zwierzęcego*, Problemy Inżynierii Rolniczej, 4, 2008, 173-180.
- [6] Giap S.G.E., Nik W.M.N.W., Ahmad M.F., Amran A., *The assessment of rheological model reliability in lubricating behaviour of vegetable oils*, Engineering e-Transaction, 4, 2009, 81-89.
- [7] Czub P., *Zastosowanie epoksydowanego oleju sojowego do regulowania lepkości kompozycji epoksydowych*, Polimery, 51, 2006, 11-12.
- [8] Qinghua L., Dehua T., Jianhua Z., Yunhui M., *Rheological and Tribological Characteristics of Chemically Modified Rapeseed Oil*, Advanced Tribology, 2010, 912-914.
- [9] Li Q.H., Tao D.H., Wang B., Mo Y.H., *The rheology characteristics and oxidation stability of chemically modified soybean oil*, Lubrication Engineering, 201, 2008, 66-67.

- [10] Yalcin H., Toker O.S., Dogan M., *Effect of oil type and fatty acid composition on dynamic and steady shear rheology of vegetable oils*, Journal of Oleo Science, 61, 2012, 181-187.
- [11] Fasina O.O., Colley Z., *Viscosity and specific heat of vegetable oils as a function of temperature: 35°C to 180°C*, International Journal of Food Properties, 11, 2008, 738-746.
- [12] Nouredдини H., Teoh B.C, Clements D.L., *Viscosities of Vegetable Oils and Fatty Acids*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 69, 1999, 1189-1191.