

Polimeroldatok viszkozitásának vizsgálata

Elméleti alap: Szántó Ferenc: *A kolloidkémia alapjai*, VII.5 és X.4. fejezetek.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Egy polimeroldat határviszkozitásának meghatározása, majd ennek birtokában a polimer viszkozitás szerinti átlagos molekulatömegének megadása.

1. Bevezetés

1.1. Makromolekulás oldatok tulajdonságai

Napjainkban a polimereket, ill. makromolekulákat széles körben alkalmazzák orvosi biológiai, gyógyszerészeti és kozmetikai célokra is, ugyanis pl. a krémek, ill. kenőcsök viszkozitását gyakran polimerekkel állítják be, vagy a hatóanyagok kioldódását, felszívódását is makromolekulákkal szabályozzák. Új típusú készítmények hatóanyaga is egyre gyakrabban polimer.

A makromolekulák kis molekulákból (ún. monomerekből) kovalens kötéssel felépülő óriás molekulák, relatív molekulatömegük (M_r) általában nagyobb, mint 10 000. Kémiai szerkezetük rendkívül változatos (pl. lineáris vagy térhálós láncok, eltérő funkciós csoportok, stb.) és ebből következően a tulajdonságaik is. A makromolekulák alkalmas oldószerben oldódnak, ám oldhatóságuk számottevően csökken a molekulatömeg növekedésével. A kis molekulájú anyagokhoz képest a polimerek oldódása általában jóval lassabb. A szilárd szemcsékbe hatoló oldószer molekulák szolvatálják (vízben hidratálják) a láncokat. Ekkor a szemcsék térfogata nő, duzzadnak, majd a duzzadás *korlátlan* válik, azaz a szolvatált láncok kiszabadulnak és az egyedi gombolyagok oldatba kerülnek. A folyamat végén *kolloid oldat* keletkezik, amelyben a makromolekulák homogén térbeli eloszlással rendelkeznek.

A polimerek sok jellemző fizikai-kémiai sajátosságát oldatban szokták vizsgálni, melyek jelentősen eltérnek a kis molekulájú vegyületeknél tapasztaltaktól. Lényeges eltérés, hogy molekulatömegük nem adható meg egyetlen számmal. Még monodiszperz minta esetén is egy (szűk) méret intervallummal jellemezhető a molekulatömeg-eloszlás. A polimeroldatok gyakran mért, jellemző tulajdonságai az ozmózis nyomás, a fényszórás, az ülepedés centrifugális erőterben és a viszkozitás. Ezek a tulajdonságok egyben molekulatömeg meghatározási lehetőségek is, amelyek különféle átlag molekulatömegeket eredményeznek. Például, az ozmózisnyomás koncentráció függéséből a szám szerinti, a fényszórásból a tömeg szerinti súlyozott átlag, ill. az ülepedési sebességéből az ún. Z-átlag molekulatömeg számolható.

A vízben oldódó / duzzadó makromolekulák kémiai szerkezetüktől függően lehetnek:

- nem-ionos makromolekulák, a láncban heteroatomot tartalmazó hidrophil polimerek (pl. polietilénoxid, polietilén-glikol (PEG)), és
- ionos makromolekulák, ill. polielektrolitok, amelyek kémiaiilag kötött disszociálható / protonálható funkciós csoportokat tartalmaznak, így töltéshordozóvá válhatnak.

A polielektrolitok a funkciós csoportjaik minősége szerint lehetnek anionos (azaz savas, pl. $-\text{COO}^-$, poliakrilsav), kationos (azaz bázikus, pl. $-\text{NH}_3^+$, polietiléniminben) és amfoter (pl. fehérjék, zselatin) jellegűek. Töltésállapotuk függ a funkciós csoportjaik minőségétől, valamint a közeg pH-jától és a jelenlévő elektroliotok minőségétől, ill. koncentrációjától is. A funkciós csoportok disszociációja / protonálódása következtében a polimer-gombolyagokban töltések halmozódnak fel, amelyet az ellenionok felhője semlegesít, ezzel befolyásolva a gombolyag konformációját. Mindezek a paraméterek a polimeroldat viszkozitását is jelentősen befolyásolják.

1.2. A viszkozitásról

A viszkozitás, más néven a belső súrlódás egy fluid rendszer (gáz vagy folyadék) belső ellenállásának mértéke a csúsztató feszültséggel (a fluid rendszer áramlását előidéző erővel) szemben.

Egy csőben (kapillárisban) kialakuló áramlási viszonyokat illusztrálja az 1. ábra. Nem túl nagy áramlási sebességeknél ún. lamináris áramlás alakul ki. Ekkor a közeg rétegesen áramlik, mintha végtelen számú koaxiális henger mozogna egymáson. A részecskék mikroszkopikus szinten történő mozgásának iránya a makroszkopikus áramlással párhuzamos, annak az áramlás irányára merőleges összetevője nincs, azaz a rétegek nem keverednek egymással. Ugyanakkor a koaxiális rétegek sebessége az áramlás határához (pl. a cső falához) mért távolságtól függően különböző lehet (lásd eltérő hosszúságú fekete nyilak az 1. ábrán). A rétegek párhuzamos és egyenletes áramlása esetén az elmozdulás irányával ellentétes irányú belső súrlódási erő (F) egyenesen arányos a súrlódó felületek nagyságával (A) és a sebességgradienssel (kétdimenziós esetben, a cső hosszanti metszetét tekintve du/dy , azaz az egységnyi távolságra eső áramlási sebesség változással). Az arányossági tényező az adott fluidumra jellemző ún. dinamikai viszkozitás (η):

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{du}{dy} \quad (1)$$

Bevezetve a $F/A = \tau$ ún. csúszató (vagy nyíró) feszültség és a $du/dy = D$ jelöléseket:

$$\tau = \eta \cdot D, \quad (2)$$

ami a Newton-féle viszkozitástörvényként ismert, mely az ún. newtoni fluidumok (gázok, kis molekulájú folyadékok) esetén érvényes. A τ SI mértékegysége N/m^2 , amit gyakran Pa-nak neveznek, noha ez nem nyomás (hiszen az erő nem merőleges a felületre), hanem feszültség (mert az erő párhuzamos a felülettel). D SI mértékegysége sebesség/hossz, azaz $(m/s)/m = s^{-1}$, így a dinamikai viszkozitás mértékegysége $Pa \cdot s$.

1.2.1. Kapilláris viszkozimetria

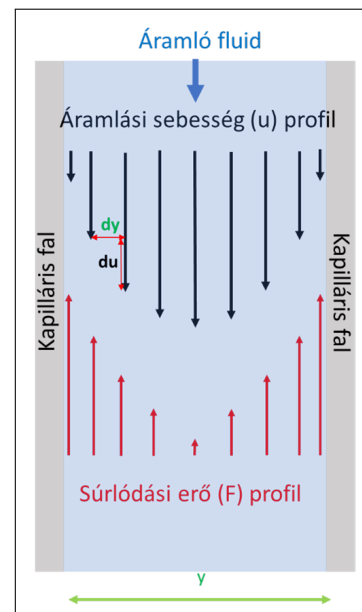
Newtoni folyadékok viszkozitását legegyszerűbben az ún. Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterrel határozhatjuk meg az átfolyási idők méréseivel (2. ábra). A Hagen–Poiseuille-törvény szerint a térfogatáramlási sebesség (Q, azaz a kapillárison átáramló folyadék V térfogatának és t átfolyási idejének hányadosa) függ a kapilláris geometriájától és a folyadék minőségétől:

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\pi \cdot R^4}{8 \cdot L \cdot \eta} \cdot \Delta p, \quad (3)$$

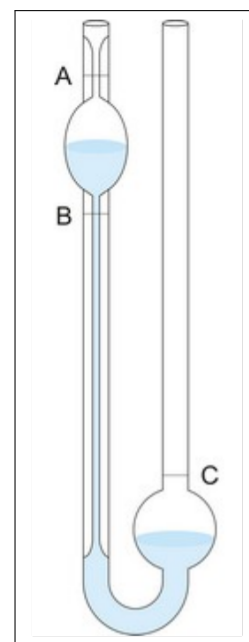
ahol R és L a kapilláris sugara és hossza, $\Delta p = \rho \cdot g \cdot h$ a hidrosztatikai nyomáskülönbség (h a két szárban levő folyadékoszlopok magasságának különbsége, g a nehézségi gyorsulás, ρ a folyadék sűrűsége), és η a folyadék dinamikai viszkozitása. Azonos körülmények között (ugyanaz a kapilláris és átáramló térfogat) és az állandókat összevonva:

$$t_{\text{átfolyási}} = k \cdot \frac{\eta}{\rho} = k \cdot \eta_{\text{kin}}, \quad (4)$$

ahol η_{kin} az ún. kinematikai viszkozitás. Noha megfelelő kalibrációval (ismert η és ρ) az adott kapilláris viszkoziméterre jellemző k érték meghatározható, s ezután egy másik folyadék kinematikai viszkozitása



1. ábra. Áramlási profilok egy csőben (kapillárisban).



2. ábra. Ostwald-féle kapilláris viszkoziméter sematikus ábrája.

közvetlenül is mérhető, a gyakorlatban inkább relatív mérésekhez használjuk. Két folyadék (pl. két eltérő koncentrációjú oldat) összehasonlításakor ugyanis

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\eta_{kin,1}}{\eta_{kin,2}} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1}. \quad (5)$$

Ha híg oldatokkal dolgozunk, s feltételezhető, hogy a vizsgált oldat sűrűsége csak kis mértékben tér el az oldószer sűrűségétől, akkor az átfolyási idők (és így a kinematikai viszkozitások) aránya jó közelítéssel a dinamikai viszkozitások arányával egyezik meg, azaz

$$\frac{t_{oldat}}{t_{oldószer}} = \frac{\eta_{kin, oldat}}{\eta_{kin, oldószer}} \approx \frac{\eta_{oldat}}{\eta_{oldószer}} = \eta_{rel}, \quad (6)$$

ahol η_{rel} az oldatnak a tiszta oldószerhez viszonyított relatív viszkozitása.

1.3. Polimeroldatok viszkozitása

Megfelelően híg, newtoni folyadékként viselkedő polimeroldatok relatív viszkozitását legegyszerűbben az Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterrel határozhatjuk meg a kifolyási idők mérésével.

Gömb alakú kolloid részecskéket (pl. független polimergombolyagokat) tartalmazó oldatok relatív viszkozitása (η_{rel}) kizárólag azok térfogattörtjétől (φ) függ az Einstein-összefüggés szerint:

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5\varphi. \quad (7)$$

A polimer $\varphi = V_{polimer}/V_{oldat}$ összefüggéssel definiált térfogattörtje megadható a V_{oldat} térfogatú oldatban lévő polimer térfogatának ($V_{polimer}$) ismeretében. Ez utóbbi a V_{oldat} térfogatban feloldott polimer tömegének (m , [g]) és a gombolyag sűrűségének (ρ_g , [g/cm³]) ismeretében számolható:

$$\varphi = \frac{(m/\rho_g)}{V_{oldat}} = \frac{(m/V_{oldat})}{\rho_g} = \frac{c_{polimer}}{\rho_g}, \quad (8)$$

ahol $c_{polimer}$ a polimeroldat tömegkoncentrációja (g/cm³). Az utóbbi kifejezést a (7) egyenletbe helyettesítve kapjuk az

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5 \frac{c_{polimer}}{\rho_g} \quad (9)$$

összefüggést, amelyet átrendezve

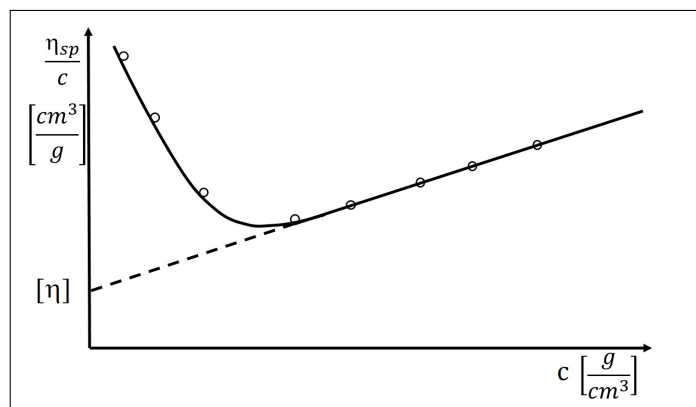
$$\frac{\eta_{rel} - 1}{c_{polimer}} = \frac{2,5}{\rho_g} = \frac{\eta_{sp}}{c_{polimer}}, \quad (10)$$

ahol $\eta_{sp} = (\eta_{oldat} - \eta_{oldószer})/\eta_{oldószer}$ a specifikus viszkozitás. Ez utóbbi egyenlet csak végtelen híg oldatokban érvényes, ahol az áramló makromolekulás gombolyagok közötti kölcsönhatás elhanyagolható, ami csak nulla koncentrációra extrapolált határértékként érhető el. Az $\eta_{sp}/c_{polimer}$ adatokat a polimerkoncentráció függvényében ábrázolva és nulla polimerkoncentrációra extrapolálva megkapjuk az ún. határviszkozitást, vagy más néven *intrinsic*, azaz az oldott anyag – oldószer rendszerre jellemző viszkozitási határértéket ([η], 3. ábra):

$$\lim_{c_{polimer} \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c_{polimer}} = [\eta] = \frac{2,5}{\rho_g}. \quad (11)$$

A (11) összefüggés mutatja, hogy a polimerek oldásakor tapasztalható viszkozitásvégződés fordítva arányos a ρ_g átlagos gombolyagsűrűséggel. Ez azt jelenti, hogy nagy átlagos gombolyagsűrűségű, kompakt makromolekula gombolyagok kevésbé változtatják az oldat viszkozitását, míg a jól szolvatált, laza polimer-gombolyagok egymással is kapcsolatba kerülve jelentősen csökkentik a folyási képességet, azaz növelik a viszkozitást. A Kuhn-féle gyökös törvény szerint

$$\rho_g = K_p (M_r)^{-1/2}, \quad (12)$$



3. ábra. A határviszkozitás $[\eta]$ meghatározása grafikus extrapolációval.

ahol K_p a polimerre jellemző állandó. Ezek szerint a statisztikus gombolyag sűrűsége a növekvő relatív molekulatömeggel csökken, mivel a makromolekulalánccokat egyre kevésbé tartják kompakt formában a láncok közötti kölcsönhatások, így a polimer egyre jobban kigombolyodik. A (11) és (12) egyenleteket összevonva a molekulatömeg meghatározására használható összefüggéshez jutunk:

$$[\eta] = \frac{2,5}{K_p (M_r)^{-1/2}} = K_\eta (M_r)^{1/2}, \quad (13)$$

amely a Θ -állapotban lévő, ideális statisztikus gombolyagot tartalmazó oldatra vonatkozó Kuhn-féle viszkozitástörvényként ismert. Θ -állapotban a polimer-gombolyag kölcsönhatásmentes, vagyis kvázi-ideális állapotban van. Ekkor az oldószer – polimer és a polimer – polimer kölcsönhatások úgy kompenzálják egymást, hogy a statisztikus gombolyag méretét kizárólag a kémiai szerkezet által megszabott flexibilitás határozza meg. Amennyiben a polimer-gombolyag az alkalmazott oldószerben (oldószer elegyben) nincs ideális állapotban, mert a solvatáció a polimerlánc kigombolyodását eredményezi, a ρ_g gombolyagsűrűség csökken és az egyenlet 1/2 exponense nő. Ekkor az 1/2 helyett az oldószer jóságától, azaz a solvatációtól függő értékkel (a) kell számolni. A határviszkozitás tetszőleges solvatáció esetén a Kuhn–Mark–Houwink-egyenlettel adható meg:

$$[\eta] = K_\eta (M_r)^a. \quad (14)$$

Az a kitevő az oldószer – polimer kölcsönhatástól függő állandó, melynek értéke általában 0,5–0,85 között változik, és K_η a polimertől függő állandó. Ezen konstansok numerikus értékei nagyszámú polimer – oldószer párra megtalálhatók polimer kézikönyvekben. Néhány adatot az 1. táblázatban foglaltunk össze.

Végeredményben tehát, mérve az oldószer és a különböző koncentrációjú (c_{polimer}) oldatok t_{oldat} és $t_{\text{oldószer}}$ kifolyási idő értékeit, az $\eta_{sp}/c_{\text{polimer}}$ adatok számolhatók, melyeket a c_{polimer} függvényében ábrázolva meghatározható az $[\eta]$ határviszkozitás (3. ábra). Ebből a megfelelő empirikus konstansok ismeretében a polimer viszkozitás szerinti átlag relatív molekulatömege számítható.

1. táblázat. A Kuhn–Mark–Houwink-egyenlet állandói különféle polimeroldatokra.

Polimer	Oldószer	t (°C)	K_η (cm ³ /g)	a
Polietilén	Xilol	75	$1,35 \cdot 10^{-2}$	0,74
Polisztirol	Toluol	30	$1,20 \cdot 10^{-2}$	0,72
PMMA	Metil-etil-keton	25	$0,58 \cdot 10^{-2}$	0,72
PVA, PEG	Víz	25	$4,28 \cdot 10^{-2}$	0,64
Epoxi gyanta	Dioxán	25	$3,98 \cdot 10^{-2}$	0,61

2. A gyakorlat kivitelezése

A vizsgálandó polimer (PEG) mintából mérjen ki adott (3,5–7,5 g) mennyiséget egy 100 cm³-es főzőpohárba és mérőhengerrel adjon hozzá 50 cm³ desztillált vizet. *Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor a kimérendő polimer mennyisége legyen 6,0 g. Üvegbottal kevergetve homogenizálja az oldatot. Fontos: A polimerek lassan oldódnak, kezdetben csak duzzadnak. Nem szabad erőteljesen rázogatni, keverni az oldatot mert erősen habzik.* A PEG oldódása után az adott töménységű törzsoldatból készítsen hígítási sorozatot úgy, hogy minden oldat összetétele 65–80%-a legyen az előzőének. *Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, minden oldat összetétele 80%-a legyen az előzőének.* A hígítás során *fel nem használandó* oldattérfogatot pipettázza egy tiszta, száraz főzőpohárba a későbbi mérések elvégzéséhez, majd a maradékot desztillált vízzel 50 cm³-re kiegészítve készítse el a megfelelően hígított oldatot. A számolás során a térfogatokat tekintse additívnek. A könnyebb oldatkészítés érdekében használjon automata pipettát! *Ha a gyakorlatvezető mást nem mond, akkor a mérésekhez szüksége lesz a törzsoldatra és 8 további hígított oldatra, valamint a tiszta oldószerre.*

Mérje az elkészített oldatsorozat 5–5 cm³-es mintáinak a relatív viszkozitását Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterben. Mérés előtt alaposan mossa át desztillált vízzel a viszkozimétert; legalább 100 cm³-t szivasson át a kapillárison vízszugár-szivattyúval. Az 5 cm³ térfogatot pipettával mérje a viszkoziméter vastagabbik szárába (2. ábra C oldala). Szívja fel a folyadékot a viszkoziméter gömbjének felső jele fölé (2. ábra A része), vigyázva, hogy az oldat ne menjen a műanyagcsőbe. Ezt követően hagyja szabadon áramlani a folyadékot, és figyelje a meniszkusz süllyedését. Mérje az átfolyási időt úgy, hogy indítsa el a stoppert, amikor a süllyedő meniszkusz a felső jelen (2. ábra A része) áthalad és állítsa meg, amikor eléri az alsót (2. ábra B része). Az átfolyási időt először desztillált víz esetén határozza meg ($t_{\text{oldószer}}$); a mérést ismételje meg kétszer. Ezt követően mérje az oldatok átfolyási idejét (t_{oldat}) a növekvő töménységnek megfelelő sorrendben, végül a törzsoldatét is. *Ha az oktató mást nem mond, az átfolyási idő mérést, a bemért 5 cm³ folyadék ismételt felszívásával, összesen kétszer kell elvégezni minden mintánál.*

3. A mérési adatok kiértékelése

1. Számolja ki az oldatok relatív, illetve specifikus viszkozitását és foglalja össze az eredményeket a 2. táblázatnak megfelelően.

2. táblázat. A kapilláris viszkoziméterrel mért eredmények összefoglalása.

PEG oldatok		$t_{\text{átfolyási}} / \text{s}$				η_{rel}	η_{sp}	$\eta_{\text{sp}}/c_{\text{polimer}}$
	$c_{\text{polimer}} / (\text{g}/\text{cm}^3)$	1.	2.	3.	átlag	–	–	–
oldószer						–	–	–
1.								
⋮								

2. Ábrázolja az $\eta_{\text{sp}}/c_{\text{polimer}} - c_{\text{polimer}}$ függvényt! A kísérleti pontok megfelelő részére fektetett egyenes nulla polimerkoncentrációra való extrapolációjával határozza meg a határviszkozitást és annak szórását (lásd Függelék; Excel LIN.ILL, Origin, QtiPlot, stb.). Az 1. táblázatban található konstansokat és a (14) egyenletet használva számolja ki a PEG minta viszkozitás szerinti átlag relatív molekulatömeget és annak szórását (lásd Függelék: szórásterjedés). Értelmezze az eredményeket irodalmi adatok alapján; adja meg az adatok forrását is!

Ellenőrző kérdések

1. Milyen makromolekulák képesek vízben oldódni és melyek duzzadni? Írjon egy-egy példát!
2. Magyarázza a polimeroldatok egyik olyan tulajdonságát, aminek mérésével átlagos molekulatömeg határozható meg! Miért csak az átlagos molekulatömeg értelmezhető a polimerekre?
3. Mik a newtoni folyadékok? Nevezzen meg két példát!
4. Mi a nyírófeszültség? (definíció, jel, mértékegység)
5. Mitől függ a polimeroldatok viszkozitása és milyen a polimeroldatok viszkozitása a kis molekulájú vegyületek oldataihoz viszonyítva?
6. Hogyan határozható meg a határviszkozitás és milyen összefüggésben van a polimerek átlagos molekulatömegével?
7. Röviden írja le az Ostwald-féle kapilláris viszkoziméter működési elvét!
8. Egy PEG törzsoldat készítésekor 5 g szilárd anyagot mér be egy főzőpohárba és 50 cm^3 desztillált vízben oldja. Hogyan készít ebből az oldatból 50 cm^3 olyan oldatot, melynek az összetétele 65 %-a az eredetiének?
9. A vizes PEG oldatok határviszkozítására $19,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ -t határozott meg. Erre a rendszerre $K_\eta = 4,28 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ és $a = 0,64$. Mekkora a használt PEG minta viszkozitás szerinti átlag relatív molekulatömeg?