

Polimergélek viszkozitásának és reológiai tulajdonságainak vizsgálata

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

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Gélek szerkezetképzésének és reológiai sajátosságainak vizsgálata.

1. Bevezetés

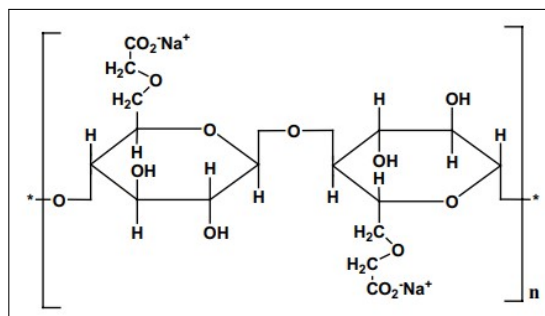
1.1. Makromolekulás gélek tulajdonságai

Napjainkban a polimereket, ill. makromolekulákat széles körben alkalmazzák orvosbiológiai, 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.

Ha a vízben oldható makromolekulák duzzadása az adott körülmények között (pl. megfelelően nagy koncentráció) nem *korlátlan*, alaktartó hidrogélek jönnek létre. A gélvázat alkotó makromolekulákat a víz hidratálja, a funkciós csoportjaik disszociálnak / protonálódnak és a keletkező töltések között taszító erők lépnek fel. A természetes eredetű gélképzők közül a kitozánt, a hialuronsavat és a cellulóz származékokat (pl. karboximetil-, hidroxietil-cellulóz) igen széles körben alkalmazzák a gyógyszerformulálásban, valamint a kozmetika- és élelmiszeriparban.

Vízben oldhatatlan biopolimerek kémiai módosításával (pl. oxidációval, hidrolízissel, éter-, ill. észter-származékok előállításával) is lehetőségünk van hidrogélképző anyagokat előállítani. Jó példa erre a karboximetil-cellulóz (CMC, 1. ábra), ami a cellulóz kémiai módosításával előállított anionos polielektrolit. A β -D-glükóz egységekből álló poliszacharid lánc karboximetil ($-\text{CH}_2 - \text{COO}^-$) csoportjai jelentősen megnövelik a kiindulási cellulóz oldhatóságát, így az élelmiszer- és gyógyszeriparban emulgeálószerként, valamint térfogatnövelőként alkalmazzák. A CMC relatív molekulatömege a százazretet is elérheti. A CMC vízben gyorsan duzzad és már viszonylag kis koncentráció esetén gél képez.



1. ábra. A CMC szerkezeti képlete.

A vízben oldódó / duzzadó makromolekulák kémiai szerkezetüktől függően lehetnek:

- nem-ionos makromolekulák, a láncban heteroatomot tartalmazó hidrofil polimerek (pl. polietilénoxid, polietilén-glikol (PEG)), és

- ionos makromolekulák, ill. polielektrolitok, amelyek kémiai 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 elektrolitok minőségétől, ill. koncentrációjától is. A funkciós csoportok disszociációja / protonálódása következtében a polimergombolyagokban töltések halmozódnak fel, amelyet az ellenionok felhője semlegesít, ezzel befolyásolva a gombolyag konformációját. Mindezek a paraméterek a polimeroldat, ill. gél 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 a 2. 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 a 2. 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):

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

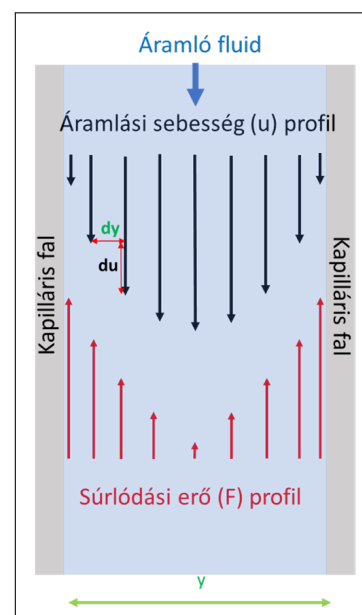
Bevezetve a $F/A = \tau$ ún. csúsztató (vagy nyíró) feszültség és a $du/dy = D$ jelöléseket:

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

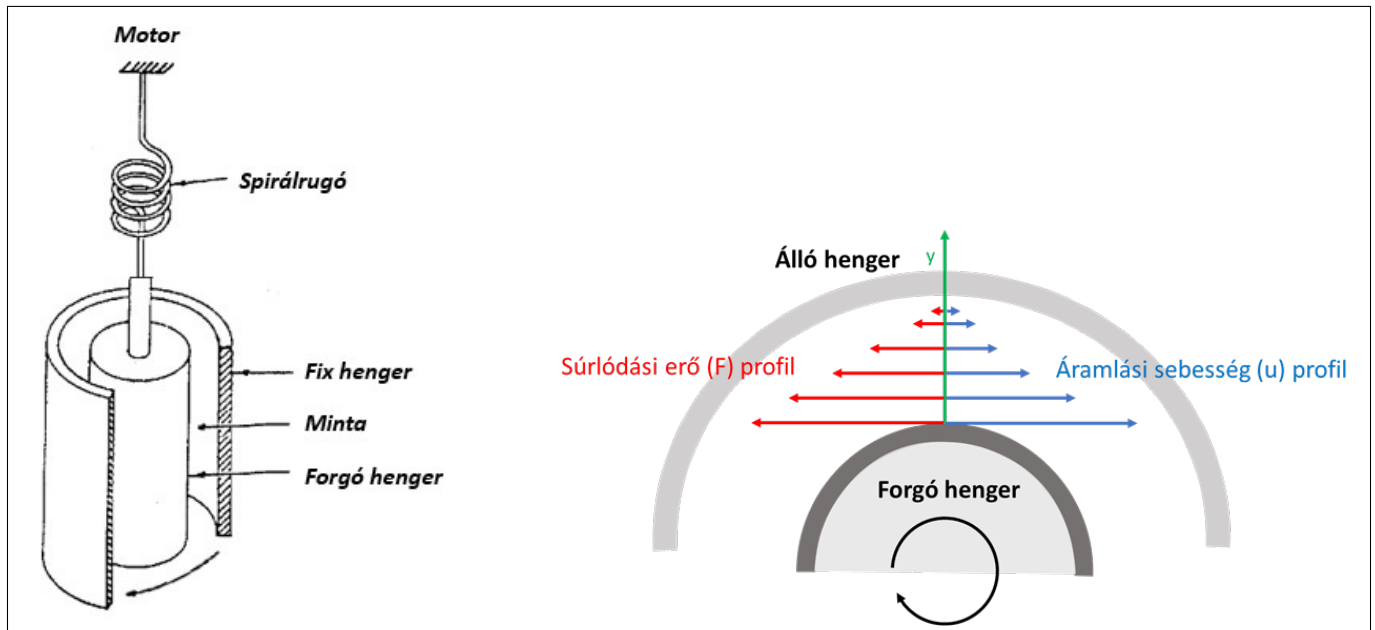
ami a Newton-féle viszkozitástörvényként ismert, mely az ún. newtoni fluidumok (gázok, kis molekulájú folyadékok) esetén érvényes. Ugyanakkor sok anyagi rendszer esetén a viszkozitás nem állandó, azaz τ nem lineáris függvénye D -nek. Ekkor a τ/D hányados az ún. látszólagos viszkozitás (η_D). A τ SI mértékegysége 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 $(\text{m/s})/\text{m} = \text{s}^{-1}$, így a dinamikai viszkozitás mértékegysége $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

1.2.1. Rotációs viszkozimetria

A rotációs viszkoziméterekben két koaxiális henger között helyezkedik el a vizsgálandó anyag. Az egyik henger rögzített, a másik pedig különböző szögsebességgel forgatható (lásd a 3. ábra bal oldala). A belső henger forgatása a vizsgálandó anyagot tangenciálisan deformálja (nyírja), amely a deformációval szemben ellenállást fejt ki.



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



3. ábra. Rotációs viszkoziméter sematikus ábrája (bal) és a kialakuló áramlási profil (jobb).

Ha a két henger közötti térben levő anyagra nézve az áramlás végtelen számú koaxiális folyadékhenger forgó mozgásának tekinthető (azaz az egymás melletti folyadékrétegek most nem hosszanti irányban mozognak el egymás mellett a 2. ábrának megfelelő módon, hanem *elforognak* egymáson), vagyis lamináris áramlásról van szó, az F súrlódási erő arányos a hengerek felületével (A) és a sebességgradienssel (du/dy). Ezt az erőt (illetve az ezzel szemben ható nyíróerőt) *méri* a torziós rugó megnyúlása (azaz, hogy kb. mennyivel jár hátrébb a forgatott henger a forgatómotor tengelyénél). Mivel a szilárd felületekhez legközelebb eső molekuláris folyadékréteg nem áramlik, hanem a felülethez tapad, így a forgó hengeren tapadó folyadékréteg a henger kerületi sebességével, az álló hengeren tapadó folyadékréteg nulla sebességgel mozog (lásd nyilak hossza a 3. ábra jobb oldalán). A sebességgradiens (D) tehát meghatározható a forgó henger kerületi sebességének ($u_{\text{kerületi}}$) és a két henger közötti réstávolságnak (b) a hányadosaként. A kerületi sebesség szabályozható a forgatómotor fordulatszámaival (v), így

$$D = \frac{du}{dy} = \frac{u_{\text{kerületi}}}{b} = \frac{(2r\pi) \cdot v}{b}, \quad (3)$$

ahol r a forgó henger sugara. Adott álló- és forgóhenger párnál D értékét a műszer számítja ki v és b ismeretében.

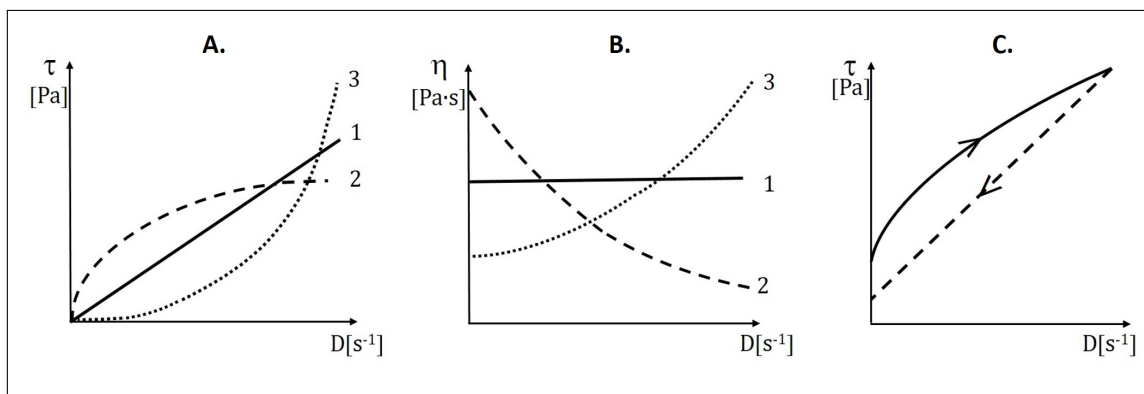
Az 1.2. fejezet elején bemutatott, csőben történő hosszirányú lamináris áramlással megegyező módon, bevezetve a $F/A = \tau$ nyírófeszültség jelölést

$$\tau = \eta \cdot D,$$

ahol az arányossági tényező az adott fluidumra jellemző dinamikai viszkozitás (η). Amint korábban is említettük, a fenti egyenlet newtoni fluidumok (gázok, kis molekulájú folyadékok) esetén érvényes, amikor is η állandó. Ugyanakkor sok, a hétköznapi életben is fontos rendszer nem ezt a viselkedést mutatja. Nem-newtoni viselkedés esetén η a sebességgradiens függvénye (azaz τ nem lineáris függvénye D -nek). Ekkor a τ/D hányados a látszólagos viszkozitás (η_D). Számos rendszerre (nem plasztikus, nem tixotróp) érvényes az alábbi empirikus (tapasztalati) összefüggés:

$$\tau = K \cdot D^n, \quad (4)$$

azaz a nyírófeszültség a sebességgradiens valamely hatványával arányos. A K együttható értéke newtoni fluidumoknál ($n = 1$) a dinamikus viszkozitás (η), egyébként pedig számértékben az egységnyi sebességgradienshez ($D = 1/s$) tartozó látszólagos viszkozitás ($\eta_{D=1/s}$). Mértékegysége $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$. K és n *illesztőparaméterek*



4. ábra. Különböző reológiai rendszerek folyás- (A) és viszkozitás- (B) görbéi; tixotróp rendszer folyásgörbéje (C). 1: ideálisan viszkózus (newtoni); 2: szerkezeti viszkózus (nyírásra elfolyósodó); 3: dilatáns (nyírásra szilárduló).

használhatók különböző összetételű polimeroldatok folyási tulajdonságainak (folyás- és viszkozitásgörbéinek) összehasonlítására.

1.2.2. Nemnewtoni folyadékként viselkedő polimer rendszerek

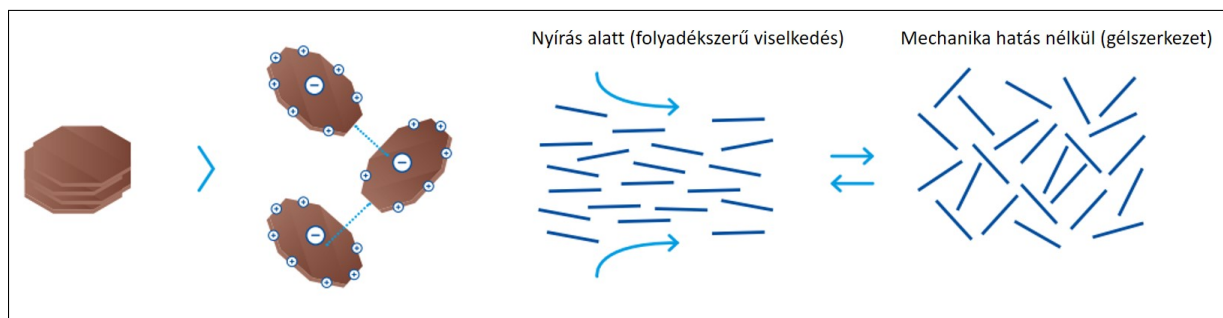
A reológia a testeknek külső erők hatására bekövetkező deformációját vagy áramlását vizsgálja. A leggyakoribb deformáló hatás a nyírás, azaz amikor a testre a felülettel párhuzamos (tangenciális) erő hat. Reológiai szempontból háromféle ideális testet különböztetünk meg: ideálisan rugalmas (elasztikus, erőhatására deformálódik de annak megszűnésekor visszanyeri eredeti alakját), ideálisan folyékony (viszkózus, a deformáció mértéke arányos a nyírással) és ideálisan képlékeny (plasztikus, erőhatására deformálódik és annak megszűnésekor nem változik tovább a felvett alak). A legtöbb anyag különböző mértékben egyidejűleg mutathatja ezeket a tulajdonságokat. Megfelelő körülmények között (nem túl híg polimeroldat és kis elektrolit koncentráció) a polimerok pl. viszkoelasztikus anyagok, azaz mechanikai, ill. reológiai tulajdonságaik az elasztikus szilárd és a viszkózus folyadék között helyezkednek el.

A polimeroldatok viszkozitása függ a hőmérséklettől, az oldószer minőségétől, valamint a polimer minőségétől, molekulatömegétől és koncentrációjától. A nem túl híg (azaz nemnewtoni folyadékként viselkedő) polimeroldatok, ill. gélek, szuszpenziók, és egyéb kolloid rendszerek folyási tulajdonságainak meghatározásának egyik legjobb módja a rotációs viszkozimetria.

Az ideális (newtoni) viselkedéstől kétféle eltérés lehetséges:

- szerkezeti viszkózus, vagy nyírásra elfolyósodó anyagoknál a ténylegesen mérhető (látszólagos, η_D) viszkozitás csökken a forgatási sebesség növelésével (azaz $n < 1$ a (4) egyenletben; 4. ábra 2-es számú vonalak; pl. ketchup, vér, kenőanyagok),
- dilatáns, vagy nyírásra szilárduló rendszereknél pedig növekszik a nyírás sebességének növelésével ($n > 1$; 4. ábra 3-as számú vonalak; pl. kukoricakeményítő vízben szuszpendálva, vízzel telített homokréteg a tengerparton).

Meg kell jegyezni továbbá, hogy noha n értéke független a nyíróerő nagyságától (azaz adott rotációs viszkoziméter elrendezés esetén a D sebességgradienstől), adott anyag esetén függ a koncentrációtól. Amennyiben a koncentráció változtatásával n értéke közelíti az 1-et, úgy a rendszer egyre inkább newtoni folyadékként viselkedik az adott összetétellel jellemzett tartományban. Ennek ellenkezője is igaz, az 1-től való jelentős eltérés nemnewtoni viselkedést tükröz. Ezen viselkedésből kifolyólag ezeknek az anyagoknak a folyási tulajdonságait nem lehet egyetlen adattal, az adott sebességgradiens esetén mérhető látszólagos viszkozitással (η_D) leírni, hanem jellemzésükhöz a $\tau = f(D)$ (folyásgörbe) vagy az $\eta = f(D)$ (viszkozitásgörbe) függvényeket használjuk (4. ábra).



5. ábra. Agyagásvány lamellák sematikus ábrája, ill. a szuszpenzió viselkedése nyírás alatt, valamint mechanikai hatás nélkül.

Vannak olyan rendszerek (paszták, masszák, krémek, gélek), amelyeknek a viszkozitása függ az alkalmazott mechanikai hatás nagyságától és a behatás idejétől. Ezt a viselkedést mérni, jellemezni lehet, ha a rendszerek relaxációs ideje összemérhető a mérési idővel ($10 - 10^3$ s). A leggyakoribb időfüggő jelenségek:

1. Tixotropia, amikor állás közben hosszabb-rövidebb idő alatt felépülő, alaktartó szilárd-szerű szerkezet mechanikai behatásra (pl. nyírás) összeomlik, folyékonnyá válik. A nyírás alatt folyadékszerűen viselkedő rendszer szerkezete nyugalomban újra felépül, regenerálódik. Ez a reverzibilis szol–gél átalakulás a tixotróp hurokkal jellemezhető (4C ábra). Így viselkedik pl. az agyagásvány szuszpenziók jelentős része. Ezek az anyagok olyan réteges szerkezettel rendelkeznek, melyeknél a lamellák felszíne negatív, míg az élek pozitív töltéssel bírnak. Ebből kifolyólag – az elektrosztatikus kölcsönhatásoknak köszönhetően – nyugalomban ún. kártyavárszerű szerkezet alakul ki, mely nyírás hatására összeomlik (5. ábra). Ezen tulajdonságaik miatt a természetes (pl. montmorillonit), vagy mesterséges (pl. Optigel) rétegszilikátokat nagy mennyiségben alkalmazzák az olaj- (pl. fűróiszapok) és kozmetikaiparban (pl. krémek, kenőcsök) is a viszkozitás beállítására, ill. tixotróp tulajdonságok kialakítására.
2. Ennek ellentettje az antitixotropia vagy negatív tixotropia.
3. Végezetül, a reopexia az a jelenség, amikor a szerkezet lassú keverés közben épül fel.

2. A gyakorlatok kivitelezése

2.1. Nemnewtoni folyadékként viselkedő hidrogélek folyás- és viszkozitásgörbéjének meghatározása rotációs viszkoziméterrel

A kiadott CMC gélből készítsen egy olyan 5 tagból álló hígítási sorozatot, ahol a tömegkoncentrációk a megadott tartományon belül egyenletesen változnak, majd határozza meg a rendszerek adott körülmények között mérhető látszólagos viszkozitását. A kiválasztott koncentrációtartomány szélsőértékeit a gyakorlatvezető mondja meg. *Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond*, úgy ezek 2,5 és 20 g/l. A gélek látszólagos viszkozitását mérje meg különböző deformáció sebességgradiensek esetén.

1. Először az alkalmazott koncentrációtartomány ismeretében készítse el az 5 tagból álló hígítási sorozatot. A számolt tömegkoncentráció értékeket és a bemérendő térfogatokat ellenőriztetni kell a gyakorlatvezetővel. A minták készítésekor 50 cm^3 -es főzőpohárba mérje be a szükséges CMC hidrogélt, majd adja hozzá a megfelelő mennyiségű vizet, hogy összesen 25 cm^3 gélje legyen. Üvegbot segítségével alaposan homogenizálja a mintát. Ne keverje túl gyorsan, különben buborékszárványok jönnek létre. A rendszer akkor homogén, amikor keverés közben már nem látható a különböző törésmutatójú részek keveredése.
2. Az előzőekben leírt módon készítsen egy olyan gélmintát is, melynek koncentrációját ön választja ki azzal a megkötéssel, hogy 10 és 20 g/l közé esik és nem azonos egyik korábbi mintával sem. Ezt a mintát a továbbiakban *ismeretlenként* kezeljük.

- Ezt követően a gyakorlathoz tartozó mellékletben leírt instrukciók alapján helyezze üzembe a rotációs viszkozimétert.
- A méréseket a gyakorlathoz tartozó mellékletben leírt instrukciók alapján végezze el. Legelőször a leghígabb mintát mérje, majd utána a többi a növekvő tömegkoncentráció sorrendjében.

2.2. Agyagásvány szuszpenziók tixotróp tulajdonságainak vizsgálata rotációs viszkoziméterrel

A gyakorlat ezen részének célja agyagásvány (Optigél) szuszpenzió tixotróp tulajdonságainak minősítése. Ehhez a kiadott 20 g/l-es Optigélből készítsen rendre 10; 15 és 20 g/l-es mintákat a CMC hidrogél hígításánál leírtak szerint. Az így kapott mintákat egy mérés keretében először növekvő, majd csökkenő sebességgradiens értékek alkalmazása mellett is mérje a gyakorlatvezető által korábban megadott tartományon belül. A csökkenő sebességgradiens értékek alkalmazásához a gyakorlathoz tartozó melléklet (h) pontjában cserélje meg a kezdő- és végértékeket, így a műszer egyre kisebb nyírások alkalmazása mellett regisztrálja a mért paramétereket. A gyakorlat során a kiadott Optigél szuszpenzióra, és annak további három hígítására egyaránt el kell végezni a méréseket.

3. A mérési adatok kiértékelése

3.1. Nemnewtoni folyadékként viselkedő hidrogélek folyás- és viszkozitásgörbájének meghatározása

- A mért adatokat foglalja össze az 1. táblázatnak megfelelően minden mintára külön-külön.

1. táblázat. A rotációs viszkoziméterrel mért eredmények összefoglalása.

$$c_{\text{CMC}} = \dots \text{ g/l}$$

D / s^{-1}	τ / Pa	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$

- A mérési adatok alapján külön ábrán ábrázolja a különböző koncentrációjú gélek folyás-, ill. viszkozitásgörbéit (egy ábra együtt tartalmazza a különböző koncentrációk esetén mért értékeket). *Az ábrákat célszerűen azon programban készítse el, amelyben a kiértékelés 3. és 4. pontjában leírtakat kivitelezni tervezzi.* Adjon magyarázatot a görbék lefutására, ill. határozza meg, melyik reológiai osztályba tartozik a vizsgált hidrogél. Hogyan és miért befolyásolja a polimer gélek koncentrációja a görbék jellegét?
- Figyelem: Ezt a lépést az „ismeretlen” mintára nem kell elvégezni!*

Az adott koncentrációhoz tartozó mérési eredményeket felhasználva készítsen egy ábrát a (4) egyenlet alapján. A gyakorlatvezető kérésnek megfelelően vagy az egyenlet linearizált alakját használja ($\lg(\tau / \text{Pa}) = \lg(K) + n \cdot \lg(D / s^{-1})$), vagy hajtson végre nemlineáris paraméterbecslést (lásd Függelék; Excel Trendvonal: hatvány, Origin, QtiPlot, stb.). Amennyiben nemlineáris paraméterbecslést kell végrehajtania, nem szükséges új ábrát készíteni, az előző pont alapján a megfelelő ábra rendelkezésre áll. Amennyiben a linearizált egyenletet kell használnia, az 1. táblázatot egészítse ki további két oszloppal ($\lg(D / s^{-1})$ és $\lg(\tau / \text{Pa})$) és ezeket használja az ábrázoláshoz, illesztéshez.

Az illesztési paramétereket táblázatos formában adja meg (lásd 2. táblázat).

- Egy közös ábrán, eltérő y-tengelyeket használva, ábrázolja a 2. táblázatnak megfelelően összefoglalt K és n számértékeit a CMC tömegkoncentrációjának függvényében, és adjon magyarázatot azok

2. táblázat. A vizsgált hidrogél illesztési paramétereinek tömegkoncentráció-függése.

c_{CMC} (g/l)	$K / \text{Pa} \cdot \text{s}^n$	n

alakulására. Amennyiben a trendek ezt lehetővé teszik, n koncentrációfüggését egy lineáris, míg K koncentrációfüggését egy hatványfüggvény ($y = a \cdot x^b$) segítségével illessze, és adja meg az illesztett empirikus kalibrációs függvények egyenleteit.

5. A K és n számértékeinek koncentrációfüggését leíró kalibrációs függvények használatával számolja ki ezen értékeket az *ismeretlen* minta összetételére vonatkozóan. Ezen értékek alapján, a mért folyásgörbét tartalmazó ábrán tüntesse fel az *ismeretlen* minta számolt folyásgörbét (azaz definiáljon egy függvényt a (4) egyenlet megfelelő formája alapján). Hasonlítsa össze az *ismeretlen* minta esetén mért és számolt folyásgörbét és értelmezze a tapasztalatokat.

3.2. Agyagásvány szuszpenziók tixotróp tulajdonságainak meghatározása

1. A mért adatokat foglalja össze a 3. táblázatnak megfelelően minden mintára külön-külön. Ábrázolja együtt az agyagásvány szuszpenziók növekvő (oda ág), majd csökkenő (vissza ág) sebességgradiens értékek alkalmazása mellett meghatározott folyásgörbéit. Amennyiben a különböző összetételű rendszerek esetén mért folyásgörbék megfelelően elkülönülnek, mindegyiket egy közös ábrán ábrázolja. Ha a görbék átfedése zavarja az átláthatóságot, úgy minden minta esetén külön ábrát kell készíteni. Hogyan és miért befolyásolja a szuszpenziók koncentrációja a görbék jellegét?

3. táblázat. Az Optigél esetén mért eredmények összefoglalása.

$c_{\text{Optigél}} = \dots \text{ g/l}$		
D / s^{-1}	$\tau_{\text{oda}} / \text{Pa}$	$\tau_{\text{vissza}} / \text{Pa}$

2. Határozza meg a kapott tixotróp hurkok területének nagyságát minden mintaösszetétel esetén! Ehhez integrálja numerikusan a mért folyásgörbéket tetszőleges módszerrel! (lásd Melléklet II.). Szükség esetén, az integrálási módszertől függően, egészítse ki a fenti táblázatot további oszlopokkal.
3. Ábrázolja a kapott hiszterézishurok területeket az agyagásvány szuszpenzió tömegkoncentrációjának függvényében, majd adjon magyarázatot az értékek alakulására.

Ellenőrző kérdések

1. Milyen makromolekulák képesek vízben oldódni és melyek duzzadni? Írjon egy-egy példát!
2. Mik a newtoni folyadékok? Nevezzen meg két példát!
3. Mi a nyírófeszültség? (definíció, jel, mértékegység)
4. Mitől függ a polimeroldatok viszkozitása és milyen a polimeroldatok viszkozitása a kis molekulájú vegyületek oldataihoz viszonyítva?
5. Milyen anyagok folyási tulajdonságai jellemezhetők korrekt módon csak rotációs viszkozimetriával? Mit nevezünk folyásgörbének és viszkozitásgörbének? Milyen folyásgörbe típusokat ismer?
6. Milyen eltérések lehetségesek a reológiai viselkedésben a newtoni folyadékoktól? Nevezzen meg 3 példát!
7. Mi a tixotrópia? Rajzolja fel a tixotróp rendszerek jellemző folyásgörbéjét? Nevezzen meg egy példát ilyen rendszerekre!
8. Röviden írja le a rotációs viszkoziméter működési elvét!
9. Hogyan készít 25 cm^3 3 g/l-es CMC gélt a rendelkezésre álló 30 g/l-es CMC gélből?
10. Amikor egy Optigél minta folyásgörbéjét kimérte, az alábbi táblázatban feltüntetett nyírófeszültség – sebességgradiens adatként kaptak. A trapézszabályon alapuló numerikus integrálás elvének alkalmazásával számítsa ki a $\tau(D)$ függvény határozott integrálját egy saját maga által választott intervallumon! (Az intervallum határainak a táblázat két egymást követő sebességgradiensének kell lennie.)

τ / Pa	1499,6	1481,1	1462,2	1443,2	1424,3	1405,4	1386,5	1367,5	1348,6
D / s^{-1}	125,6	118,5	115,8	114,0	112,9	111,4	110,5	109,3	108,4

Melléklet I.:
A Brookfield RST-CC rotációs viszkoziméter használata

FIGYELEM! A rotációs viszkoziméter a torziós rugó sérülékenysége miatt egy nagyon érzékeny műszer, mely fokozott odafigyelést kíván a gyakorlat kivitelezése során. A mérőfej első felhelyezéséhez és eltávolításához kérje az oktató segítségét! A gyakorlat kivitelezése után az oktató, vagy a technikus minden esetben ellenőrzi a forgatótengely, a torziós rugó, valamint a mérőfej állapotát. A nagy értékű műszer nem megfelelő használatából adódó károkért, vagy sérülésekért a hallgató anyagi felelősséggel tartozik (pl. a mérőfej elejtése esetén az deformálódik és a továbbiakban mérésre nem alkalmas, így új mérőfej beszerzése szükséges)!

A Brookfield RST-CC rotációs viszkoziméter alkalmas a minősíteni kívánt rendszerek dinamikus (lát-szólagos) viszkozitásának meghatározására. Ez a vizsgált rendszerek deformáló erőhatásra adott választát jelenti. A viszkozitás a minta terhelésre adott válaszával arányos, SI mértékegysége a Pa·s. A rotációs viszkoziméterben a cserélhető mérőfej egy torziós rugón keresztül csatlakozik az eszköz motorjához. A mérés során a minősíteni kívánt minta a viszkozitásától függően ellenállást fejt ki a mérőfejre, mely fáziseltérést (a torziós rugó megnyúlását) okozza a forgatómotorhoz képest. A mérendő minta által a tangenciális deformálás hatására kifejtett ellenállás arányos lesz az alkalmazott szögsebességgel és a mérőfej felületével. Ezen paraméterek változtatásával a műszer alkalmas rá, hogy széles tartományon belül meghatározzuk a minták viszkozitását.

1. Mérőfej felhelyezése, illetve eltávolítása

A műszer forgatótengelyét egy fehér kupak és habszivacs védi az esetleges mechanikai hatásokkal, ütdésekkel szemben. A kupaknak és a habszivacsnak a mérésen kívül mindig a tengelyen kell lennie. A forgatótengely épségét a gyakorlat előtt és után az oktató ellenőrzi! A méréshez szükséges mérőfej felhelyezését nagyon óvatosan kell végezni az alábbiak alapján:

- (a) A forgatótengelyt védő fekete menetes gyűrűt (és ezzel a fehér kupakot) lecsavarjuk, majd a habszivacsot eltávolítjuk. A menetes gyűrűre (miután a fehér kupakot eltávolítottuk belőle) szükség lesz a későbbiekben a mintatartó edény rögzítéséhez, így ezt tartjuk a készülék közelében.
- (b) A motor forgatótengelyének végén található fekete gyorscsatlakozót ütközésig (kb. 0,5 cm) óvatosan felemeljük (könnyen mozog) és fixen tartjuk. Ekkor a forgatótengely végén kilátszanak a rögzítő csapágygolyók.
- (c) Felhelyezzük a CCT-25 típusú mérőfejet, majd a gyorscsatlakozót visszaengedjük. Mielőtt elengednénk a mérőfejet, óvatosan lefelé húzva ellenőrizzük, hogy annak felfüggesztése stabil.
- (d) A mérőfej eltávolításához – azt egyik kezünkkel tartva – a gyorscsatlakozót ütközésig óvatosan felemeljük, fixen tartjuk, majd a mérőfejet levesszük a tengelyről.

2. Mérések kivitelezése

- (a) A viszkoziméter hátoldalán található kapcsolóval üzembe helyezzük a készüléket.
- (b) Méréseinket a leghígabb, tehát legkisebb viszkozitású mintával kezdjük. Kb. 15 – 20 cm³ mintatérfogatot az MBT-25 típusú fém mintatartó tégelybe töltünk (a folyadékszint lepje el a mintatartó belsejében található jelzést), majd azt lassan a viszkoziméterhez csatlakoztatott forgatható mérőtestre csúsztatjuk és a mintatartó tégelyt a menetes gyűrűvel rögzítjük a készülékhez. Lehetőség szerint ellenőrizzük, hogy a minta meniszkusza magasabban van, mint belső mérőtest teteje, ezzel biztosítva, hogy a vizsgálandó anyag teljesen kitölti a hengerek között található rést.
- (c) A viszkoziméter LCD kijelzőjén megjelenő főmenüben válasszuk a *Run Single* lehetőséget.
- (d) A megjelenő *Temperature option* menüben a *Wait for Temperature* lehetőség kiválasztása után nyomjunk az *OK* gombra.
- (e) A következő ablakban adjuk meg a labor hőmérsékletét, majd ismét nyomjunk az *OK* gombra.

- (f) A készülék automatikusan felismeri a felhelyezett CCT-25 típusú mérőfejet, így a *Recognized Measuring System* menüpontból az *OK* gombbal lépünk tovább. (Amennyiben a műszer a korábbiakban nem ismerte fel automatikusan a mérőfejet, a következő *Measuring System* ablakban válasszuk a CCT-25 lehetőséget, majd *OK*.)
- (g) Az *Experiment type* menüpontban válasszuk a *Shear rate* (γ), azaz a deformáció sebességgradiens lehetőséget, majd *OK*.
- (h) Adjuk meg az alkalmazni kívánt sebességgradiens tartomány vég- és kezdőértékét. *Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond, ezek legyenek 1500, ill. 5 s^{-1} , majd *OK*.*
- (i) A *Measuring point and time* ablakban adjuk meg a mérési pontok számát és a mérési időt. *Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond, ezek legyenek 80 pont, ill. 120 s.*
- (j) A *Substance (sample material)* ablakban adjuk meg a méréshez tartozó fájl nevet. Használjunk olyan elnevezést, mely alapján a későbbiekben könnyen beazonosítjuk a méréseinket. (Kerüljük az ékezetes betűk és speciális karakterek használatát, pl. szóköz, \$, :, ., &, stb!). Egy célszerű elnevezés: *Vezeteknev-Keresztnev-ZZ-YYYYMMDD*, ahol ZZ a gél összetételét, YYYYMMDD pedig a dátumot jelenti év/hónap/nap sorrendben. A file nevének jóváhagyásával automatikusan indul a mérés.
- (k) A mérés során a műszer folyamatosan kijelzi, hogy a nyírófeszültség (τ) és a viszkozitás (η) hogyan változik a fordulatszám (és egyben a sebességgradiens, γ) változtatása közben. A mérés végeztével (*finished*) a *Graph* ikont választva lehetőség van a mért görbék megtekintésére. Az egyes mérések után érdemes a grafikonokat ily módon ellenőrizni, hogy ne a gélek kiöntése után derüljön ki, hogy a mérés valamely része hibás volt.
- (l) A mérés végeztével a  ikon használatával visszatérünk a főmenübe ( ikon a felső sarokban), majd lassan, óvatosan lehúzzuk a mintatartó tégelyt a forgatható mérőtestről, hagyjuk a gél lecsöpögni, majd a gyorscsatlakozó oldalával a forgótestet is eltávolítjuk. Alaposan elmoszuk a mérőfejet és a mintatartó tégelyt is (ez utóbbi alja lecsavarozható a könnyebb tisztítás érdekében).
- (m) A (b)–(l) pontok ismétlésével a méréseket elvégezzük a sorozat többi tagja esetében is.
- (n) A mérések végeztével az (l) pont szerint járunk el, majd a tiszta, száraz mérőtestet és mintatartó tégelyt visszatesszük a dobozukba.

3. Mérési adatok exportálása

- (a) A mérési adatok exportálásához a rendelkezésre álló USB adathordozót csatlakoztatjuk a készülék hátoldalából kilógó USB hosszabbítóhoz. (Saját USB adattároló használata nem engedélyezett!)
- (b) Miután a készülék felismerte az USB-t (zöld  jel a fejlécen), a főmenüben a *Settings* ikonra, majd azon belül a *Memory* ikonra kattintunk.
- (c) A  ikonra duplán kattintva a megjelenő lehetőségek közül válasszuk a *DATA 2* mappát.
- (d) Jelöljük ki a saját mérési file-jainkat, majd kattintsunk a *Data transfer icon*-ra. Noha a file-ok neve a mérés előtt beállításra került, az ott megadott név ebben a menüben nem jelenik meg; itt a mérés dátuma és időpontja alapján lehet kiválasztani a megfelelő adatokat. A file-ok beállított neve a későbbiek kapcsán nyer jelentőséget, hogy az alkalmazott koncentrációt vissza lehessen keresni. Nincs lehetőség tetszőleges számú file egyidejű másolására; a legkényelmesebb választás ha egy lépésben azokat a file-okat másoljuk, amelyeket a műszer egy képernyőfelületen kiír. Az adatok másolását jelző *Please wait, copying in progress* felirat eltűnése után az USB adathordozót egyszerűen kihúzzuk a hosszabbítóból, az eszköz számítógépeknél megszokott *eltávolításra* nincs lehetőség. A mérési adatokat az Oktatási Szint számítógépein másolhatjuk át saját adathordozóra, vagy küldhetjük el e-mailben; a gyakorlat felszereléséhez tartozó USB adathordozót nem szabad hazavinni.

4. Végezetül kapcsoljuk ki a viszkozimétert a hátoldalán található kapcsolóval, majd tegyük vissza a habszivacsot és csavarjuk fel a védőkupakot is.

Melléklet II.: Numerikus integrálás

Egy adatsor által meghatározott $f(x)$ függvény alatti T terület (azaz a függvény és a független változó (x -tengely) által határolt terület) valamely $x = [a, b]$ intervallumban numerikusan többféleképpen is meghatározható.

Numerikus integrálás Newton–Leibniz-tétel alapján: Ezen módszer szerint a mérési adatokra illesztünk egy függvényt, s az integrálása alapján a Newton–Leibniz-tétellel számoljuk a görbe alatti területet (6. ábra, bal panel). Ha az illesztendő függvény elméleti formája (fizikai-kémiai alapja) nem ismert, s a mért görbe tekinthető egy folytonos függvény részének, egy polinomiális illesztés (lásd Függelék) megfelelő lehet. Ekkor

$$f(x) \approx \sum_{i=0}^n c_i \cdot x^i, \quad (5)$$

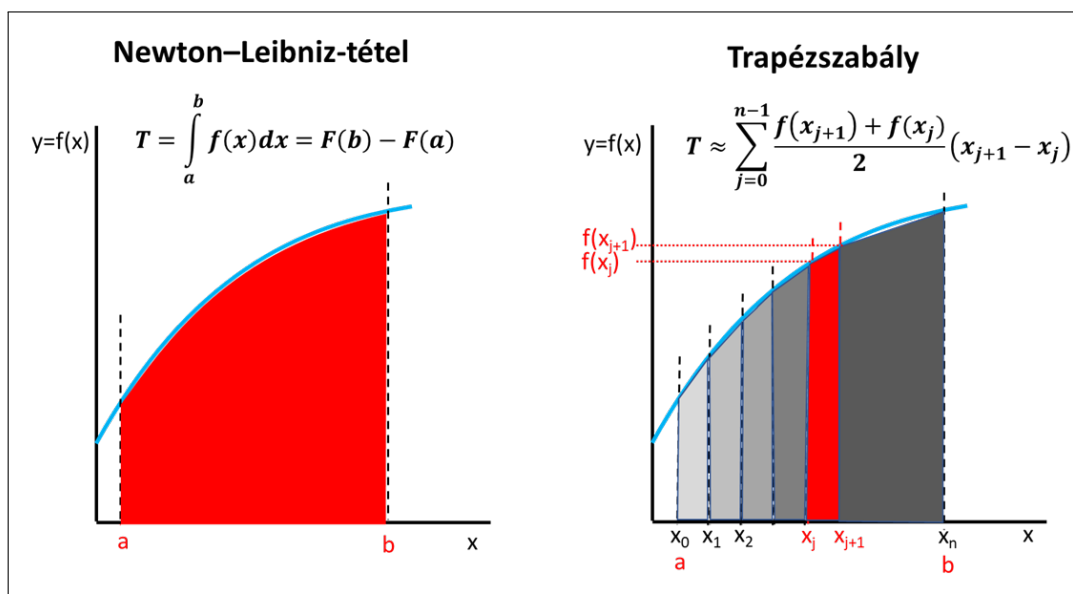
ahol c_i a különböző hatványú x együtthatója; egy másodfokú polinom esetén pl. $f(x) = c_2 \cdot x^2 + c_1 \cdot x^1 + c_0 \cdot x^0$. Ennek a primitív függvénye (határozatlan integrálja, $F(x)$) az alábbiak szerint számolható:

$$F(x) = \int f(x) dx = \sum_{i=0}^n \frac{c_i}{i+1} \cdot x^{i+1}, \quad (6)$$

mely az előző másodfokú példafüggvényre $F(x) = \frac{c_2}{3} \cdot x^3 + \frac{c_1}{2} \cdot x^2 + \frac{c_0}{1} \cdot x^1$. Ezután az $[a, b]$ intervallumra eső T terület (határozott integrál)

$$T = \int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a), \quad (7)$$

azaz a (6) kifejezésben először a felső (b), majd az alsó (a) határt helyettesítjük x helyére és képezzük a két tag különbségét. A példafüggvényre tehát $T = \frac{c_2}{3} \cdot b^3 + \frac{c_1}{2} \cdot b^2 + \frac{c_0}{1} \cdot b^1 - \left(\frac{c_2}{3} \cdot a^3 + \frac{c_1}{2} \cdot a^2 + \frac{c_0}{1} \cdot a^1 \right)$.



6. ábra. Görbe alatti terület meghatározása numerikus integrálással.

Numerikus integrálás trapézszabály alapján: Ezen módszer mindenféle függvénykapcsolat feltételezése (számolása) nélkül, véges számú trapézok területének összegével közelíti az integrált (a mért görbe alatti T területet; lásd 6. ábra, jobb panel), azaz

$$T \approx \sum_{j=0}^{n-1} \frac{f(x_{j+1}) + f(x_j)}{2} \cdot |x_{j+1} - x_j|. \quad (8)$$

Matematikailag itt tulajdonképpen feltételezzük, hogy elegendően kicsi Δx intervallumon a függvény egyenlővel közelíthető, azaz az alatta levő terület egy derékszögű trapéz területével egyenlő. A végrehajtott mérésekből természetesen következik, hogy a D sebességgradiens értékek diszkrét értékeként állnak rendelkezésre. A (8) egyenlet szerint, a 6. ábra jobb paneljén is feltüntetett trapézok területe a két sebességgradiens ($x = D/s^{-1}$) közötti különbségként, illetve a két függvényérték ($f(x) = \tau/\text{Pa}$) összegeként meghatározott oldalhosszúságú téglalap területének a fele (azaz egy derékszögű trapéz).

Amennyiben a mért adatok kiértékelése ezen módszerrel történik, az adott intervallumokra vonatkozó területeket a 3. táblázat két további oszlopaként (pl. T_{oda} és T_{vissza}) tüntesse fel. Amennyiben az adott mérési paraméterek esetén az Optigélre nyírófeszültség nem határozható meg, úgy ezen tartomány kiértékelését nem kell elvégezni. Ügyeljen arra, hogy a területszámítás elvéből kifolyólag egyel kevesebb terület határozható meg, mint ahány pontban történt a mérés. A görbék alatti teljes területek (pl. $\sum T_{\text{oda}}$ és $\sum T_{\text{vissza}}$) kiszámítása utána határozza meg a tixotróp hurok területének nagyságát ezek különbségeként.