

Polimeroldatok és gélek viszkozitásának és reológiai tulajdonságainak vizsgálata

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

Gyakorlat típusa: Páros.

Gyakorlat célja: Egy polimeroldat határviszkozitásának meghatározása, majd ennek birtokában a polimer viszkozitás szerinti átlagos molekulatömegének megadása. Továbbá gélek szerkezetképzésének és reológiai sajátosságainak vizsgálata.

1. Bevezetés

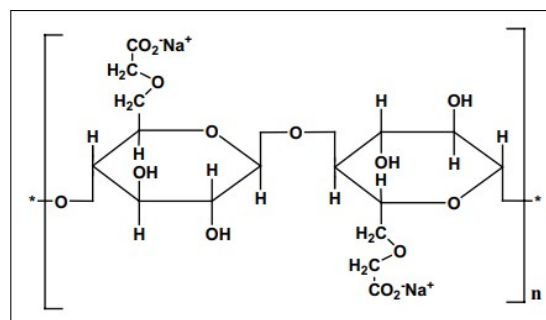
1.1. Makromolekulás oldatok, ill. gélek tulajdonságai

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*á 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 százezret is elérheti. A CMC vízben gyorsan duzzad és már viszonylag kis koncentráció esetén gélt képez.



1. ábra. A CMC szerkezeti képlete.

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 hidrofil polimerek (pl. polietilénoxid, polietilén-glikol (PEG)), és
- ionos makromolekulák, ill. polielektrolitok, amelyek kémiai kötött disszociálható / protonálható funkcionális csoportokat tartalmaznak, így töltéshordozóvá válhatnak.

A polielektrolitok a funkcionális 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 funkcionális csoportjaik minőségétől, valamint a közeg pH-jától és a jelenlévő elektrolitok minőségétől, ill. koncentrációjától is. A funkcionális 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, 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.

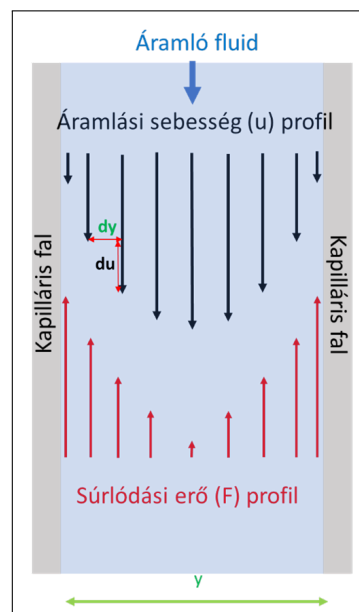
Egy csőben (kapillárisban) kialakuló áramlási viszonyokat illusztrálja a 2. ábra. Nem túl nagy áramlási sebességeknél ún. lamináris áramlás alakul ki. Ekkor a közeg rétegesen áramlik, mintha végtelen számú koaxiális henger mozogna egymáson. A részecskék mikroszkopikus szinten történő mozgásának iránya 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 egyeneses 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 egységtávolságra 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



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

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 $(m/s)/m = s^{-1}$, 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 (3. 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 közvetlenül is mérhető, a gyakorlatban inkább relatív mérésekhez használjuk. Két folyadék (pl. két eltérő koncentrációjú oldat) összehasonlításakor ugyanis

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

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 viszkozítások) aránya jó közelítéssel a dinamikai viszkozítások arányával egyezik meg, azaz

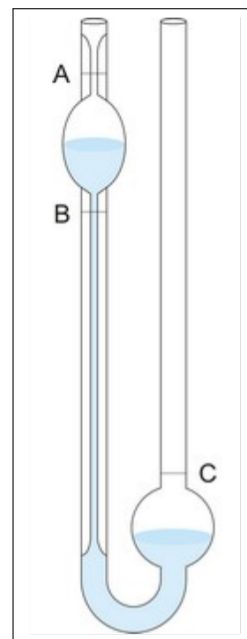
$$\frac{t_{\text{oldat}}}{t_{\text{oldószer}}} = \frac{\eta_{\text{kin, oldat}}}{\eta_{\text{kin, oldószer}}} \approx \frac{\eta_{\text{oldat}}}{\eta_{\text{oldószer}}} = \eta_{\text{rel}}, \quad (6)$$

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

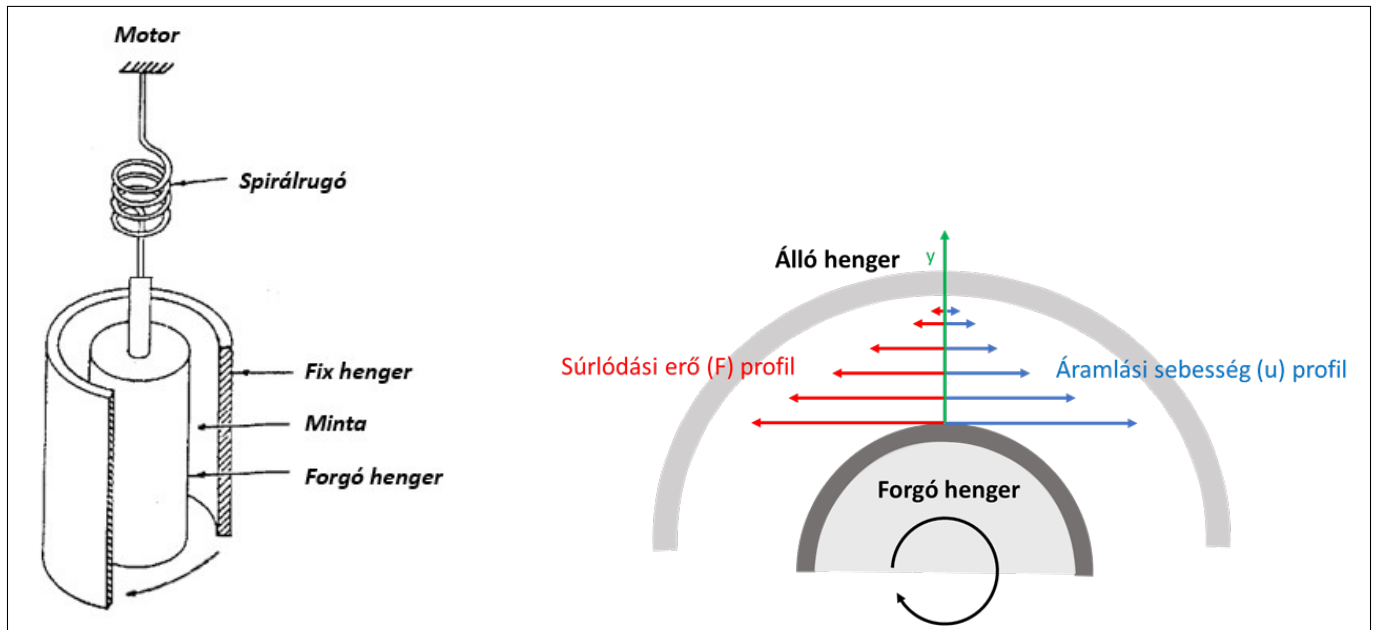
1.2.2. Rotációs viszkoziméteria

A rotációs viszkoziméterekben két koaxiális henger között helyezkedik el a vizsgálandó anyag. Az egyik henger rögzített, a másik pedig különböző szögsebességgel forgatható (lásd a 4. ábra bal oldala). A belső henger forgatása a vizsgálandó anyagot tangenciálisan deformálja (nyírja), amely a deformációval szemben ellenállást fejt ki.

Ha a két henger közötti térben levő anyagra nézve az áramlás végtelen számú koaxiális folyadék-henger forgó mozgásának tekinthető (azaz az egymás melletti folyadékrétegek most nem hosszanti irányban mozdulnak 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).



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



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

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 4. 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 fordulatszámával (v), így

$$D = \frac{du}{dy} = \frac{u_{\text{kerületi}}}{b} = \frac{(2r\pi) \cdot v}{b}, \quad (7)$$

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

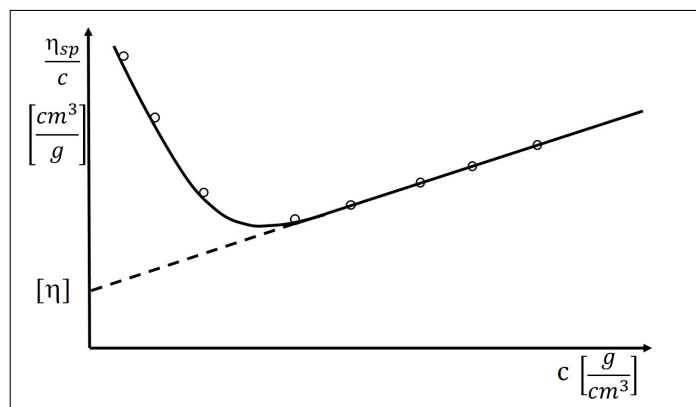
Az 1.2. fejezet elején bemutatott, csőben történő hosszirányú lamináris áramlással megegyező módon, bevezetve a $F/A = \tau$ nyírófeszültség jelölést

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

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:

$$\tau = K \cdot D^n, \quad (8)$$

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



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

1.3. Polimeroldatok viszkozitása

1.3.1. Newtoni folyadékként viselkedő polimeroldatok

Megfelelően híg, newtoni folyadékként viselkedő polimeroldatok relatív viszkozitását legegyszerűbben az Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterrel határozhatjuk meg a kifolyási idők mérésével (lásd 1.2.1. fejezet).

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

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5\phi. \quad (9)$$

A polimer $\phi = V_{polimer}/V_{oldat}$ 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:

$$\phi = \frac{(m/\rho_g)}{V_{oldat}} = \frac{(m/V_{oldat})}{\rho_g} = \frac{c_{polimer}}{\rho_g}, \quad (10)$$

ahol $c_{polimer}$ a polimeroldat tömegkoncentrációja (g/cm³). Az utóbbi kifejezést a (9) egyenletbe helyettesítve kapjuk az

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5 \frac{c_{polimer}}{\rho_g} \quad (11)$$

összefüggést, amelyet átrendezve

$$\frac{\eta_{rel} - 1}{c_{polimer}} = \frac{2,5}{\rho_g} = \frac{\eta_{sp}}{c_{polimer}}, \quad (12)$$

ahol $\eta_{sp} = (\eta_{oldat} - \eta_{oldoszer})/\eta_{oldoszer}$ 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 ($[\eta]$, 5. ábra):

$$\lim_{c_{polimer} \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c_{polimer}} = [\eta] = \frac{2,5}{\rho_g}. \quad (13)$$

A (13) összefüggés mutatja, hogy a polimerek oldásakor tapasztalható viszkozitásvnövekedés 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

$$\rho_g = K_p (M_r)^{-1/2}, \quad (14)$$

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

ahol K_p a polimerre jellemző állandó. Ezek szerint a statisztikus gombolyag sűrűsége a növekvő relatív molekulatömeggel csökken, mivel a makromolekulaláncokat egyre kevésbé tartják kompakt formában a láncok közötti kölcsönhatások, így a polimer egyre jobban kigombolyodik. A (13) és (14) egyenleteket összevonva a molekulatömeg meghatározására használható összefüggéshez jutunk:

$$[\eta] = \frac{2,5}{K_p (M_r)^{-1/2}} = K_{\eta} (M_r)^{1/2}, \quad (15)$$

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 határviszkózítás tetszőleges solvatáció esetén a Kuhn–Mark–Houwink-egyenlettel adható meg:

$$[\eta] = K_{\eta} (M_r)^a. \quad (16)$$

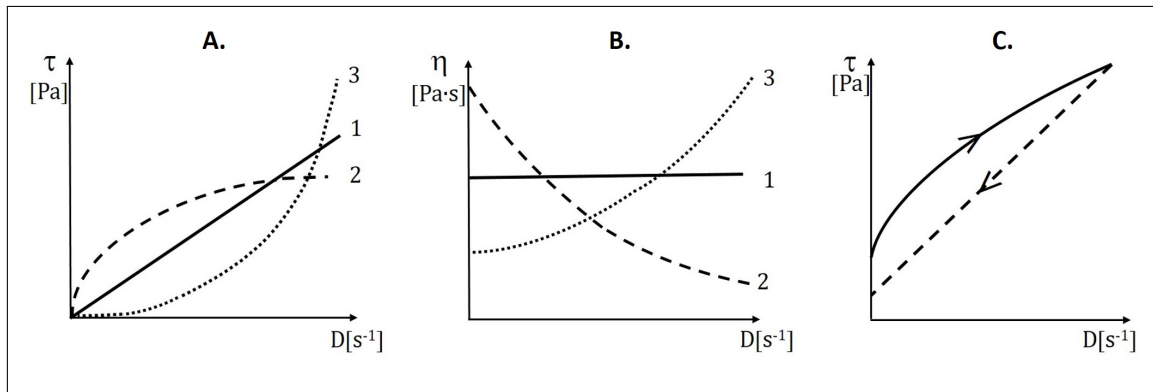
Az a kitevő az oldószer–polimer kölcsönhatástól függő állandó, melynek értéke általában 0,5–0,85 között változik, és K_{η} a polimertől függő állandó. Ezen konstansok numerikus értékei nagyszámú polimer–oldószer párra megtalálhatók polimer kézikönyvekben. Néhány adatot az 1. táblázatban foglaltunk össze.

Végeredményben tehát, mérve az oldószer és a különböző koncentrációjú (c_{polimer}) oldatok t_{oldat} és $t_{\text{oldószer}}$ kifolyási idő értékeit, az $\eta_{\text{sp}}/c_{\text{polimer}}$ adatok számolhatók, melyeket a c_{polimer} függvényében ábrázolva meghatározható az $[\eta]$ határviszkózítás (5. ábra). Ebből a megfelelő empirikus konstansok ismeretében a polimer viszkozitás szerinti átlag relatív molekulatömege számítható.

1.3.2. 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 polimerek 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)



6. 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).

polimeroldatok, ill. gélek, szuszpenziók, és egyéb kolloid rendszerek folyási tulajdonságainak meghatározásának egyik legjobb módja a rotációs viszkozimetria.

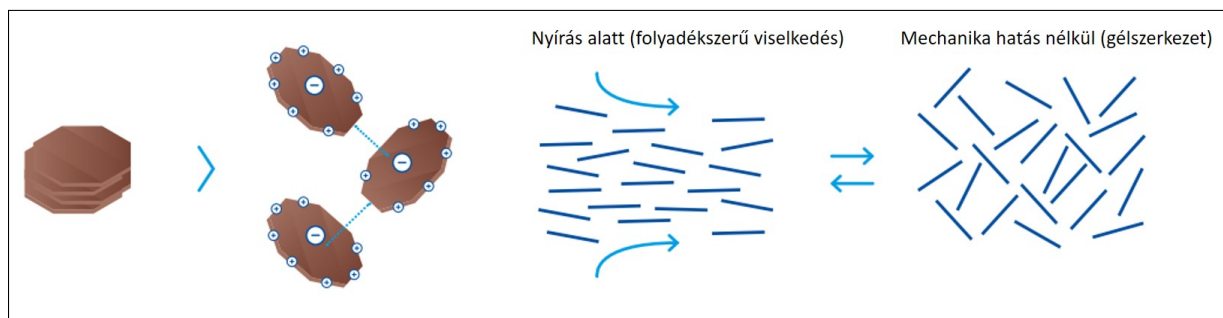
Az ideális (newtoni) viselkedéstől kétféle eltérés lehetséges:

- szerkezeti viszkózus, vagy nyírásra elfolyósodó anyagoknál a ténylegesen mérhető (látszólagos, η_D) viszkozitás csökken a forgatási sebesség növelésével (azaz $n < 1$ a (8) egyenletben; 6. ábra 2-es számú vonalak; pl. ketchup, vér, kenőanyagok),
- dilatáns, vagy nyírásra szilárduló rendszereknél pedig növekszik a nyírás sebességének növelésével ($n > 1$; 6. 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 (6. ábra).

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. Tixotrópia, amikor állás közben hosszabb-rövidebb idő alatt felépülő, alaktartó szilárd-szerű szerkezet mechanikai behatásra (pl. nyírás) összeomlik, folyékonyvá válik. A nyírás alatt folyadékszerűen viselkedő rendszer szerkezete nyugalomban újra felépül, regenerálódik. Ez a reverzibilis szol-gél átalakulás a tixotróp hurokkal jellemezhető (6C 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. kártyavárszerkezet alakul ki, mely nyírás hatására összeomlik (7. ábra). Ezen tulajdonságaik miatt a természetes (pl. montmorillonit), vagy mesterséges (pl. Optigel) rétegszilikátokat nagy mennyiségben alkalmazzák az olaj- (pl. fúróiszapok) és kozmetikaiiparban (pl. krémek, kenőcsök) is a viszkozitás beállítására, ill. tixotróp tulajdonságok kialakítására.
2. Ennek ellentettje az antitixotrópia vagy negatív tixotrópia.
3. Végezetül, a reopexia az a jelenség, amikor a szerkezet lassú keverés közben épül fel.



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

2. A gyakorlatok kivitelezése

2.1. Newtoni folyadékként viselkedő polimeroldatok dinamikus viszkozitásának, és a polimer átlagos molekulatömegének meghatározása kapilláris viszkozimetriás módszerrel

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 vízszívószivattyúval. Az 5 cm³ térfogatot pipettával mérje a viszkoziméter vastagabbik szárába (3. ábra C oldala). Szívja fel a folyadékot a viszkoziméter gömbjének felső jele fölé (3. ábra A része), vigyázzva, 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 (3. ábra A része) áthalad és állítsa meg, amikor eléri az alsót (3. ábra B része). Az átfolyási időt először desztillált víz esetén határozza meg ($t_{\text{oldószer}}$); a mérést ismétlje 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.

2.2. 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 az oldatok 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 cm³-es főzőpohárba mérje be a szükséges CMC hidrogélt, majd adja hozzá a megfelelő mennyiségű vizet, hogy összesen 25 cm³ 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. (Amennyiben hallgatópár végzi a gyakorlatot, akkor is elegendő 1 db *ismeretlen* minta készítése.)
3. Ezt követően a gyakorlathoz tartozó mellékletben leírt instrukciók alapján helyezze üzembe a rotációs viszkozimétert.
4. A méréseket a gyakorlathoz tartozó mellékletben leírt instrukciók alapján végezze el. Legelőször a leghígabb mintát mérje, majd utána a többi a növekvő tömegkoncentráció sorrendjében.

2.3. 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 5; 10 és 15 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. Kapilláris viszkozimetria

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 (16) 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!

3.2. Rotációs viszkozimetria

3.2.1. Nemnewtoni folyadékként viselkedő hidrogélek folyás- és viszkozitásgörbéjének meghatározása

1. A mért adatokat foglalja össze a 3. táblázatnak megfelelően minden mintára külön-külön.

3. táblázat. A rotációs viszkoziméterrel mért eredmények összefoglalása.

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

D / s ⁻¹	τ / Pa	η / Pa·s

2. 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 tervezi.* 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?
3. *Figyelem: Ezt a lépést az „ismeretlen” mintára nem kell elvégezni!*

Az adott koncentrációhoz tartozó mérési eredményeket felhasználva készítsen egy ábrát a (8) egyenlet alapján. A gyakorlatvezető kérésnek megfelelően vagy az egyenlet linearizált alakját használja ($\lg(\tau/\text{Pa}) = \lg(K) + n \cdot \lg(D/\text{s}^{-1})$), 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, a 3. táblázatot egészítse ki további két oszloppal ($\lg(D/\text{s}^{-1})$ és $\lg(\tau/\text{Pa})$) és ezeket használja az ábrázoláshoz, illesztéshez.

Az illesztési paramétereket táblázatos formában adja meg (lásd 4. táblázat).

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

c _{CMC} (g/l)	K / Pa·s ⁿ	n

4. Egy közös ábrán, eltérő y-tengelyeket használva, ábrázolja a 4. táblázatnak megfelelően összefoglalt K és n számértékeit a CMC tömegkoncentrációjának függvényében, és adjon magyarázatot azok 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 folyásgörbéket tartalmazó ábrán tüntesse fel az ismeretlen minta számolt folyásgörbéjét (azaz definiáljon egy függvényt a (8) egyenlet megfelelő formája alapján). Hasonlítsa össze az ismeretlen minta esetén mért és számolt folyásgörbéket és értelmezze a tapasztalatokat.

3.2.2. Agyagásvány szuszpenziók tixotróp tulajdonságainak meghatározása

1. A mért adatokat foglalja össze az 5. 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?

5. 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. 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 cm³ desztillált vízben oldja. Hogyan készít ebből az oldatból 50 cm³ olyan oldatot, melynek az összetétele 65 %-a az eredetiének?
9. A vizes PEG oldatok határviszkozítására 19,7 cm³ 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?
10. Milyen anyagok folyási tulajdonságai jellemezhetők korrekten csak rotációs viszkozimetriával? Mit nevezünk folyásgörbének és viszkozitásgörbének? Milyen folyásgörbe típusokat ismer?
11. Milyen eltérések lehetségesek a reológiai viselkedésben a newtoni folyadékoktól? Nevezzen meg 3 példát!
12. Mi a tixotrópia? Rajzolja fel a tixotróp rendszerek jellemző folyásgörbéjét? Nevezzen meg egy példát ilyen rendszerekre!
13. Röviden írja le a rotációs viszkoziméter működési elvét!
14. Hogyan készíti 25 cm³ 3 g/l-es CMC gélt a rendelkezésre álló 30 g/l-es CMC gélből?
15. Amikor egy Optigél minta folyásgörbéjét kimérte, az alábbi táblázatban feltüntetett nyírófeszültség – sebességgradiens adatpárokat kapta. A trapékszabályon 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

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 válaszát 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, ütésekkel 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 mintatér fogatot 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 gélt 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 *eltávolítására* 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 habzivacsot 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 (8. 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

$$f(x) \approx \sum_{i=0}^n c_i \cdot x^i, \quad (17)$$

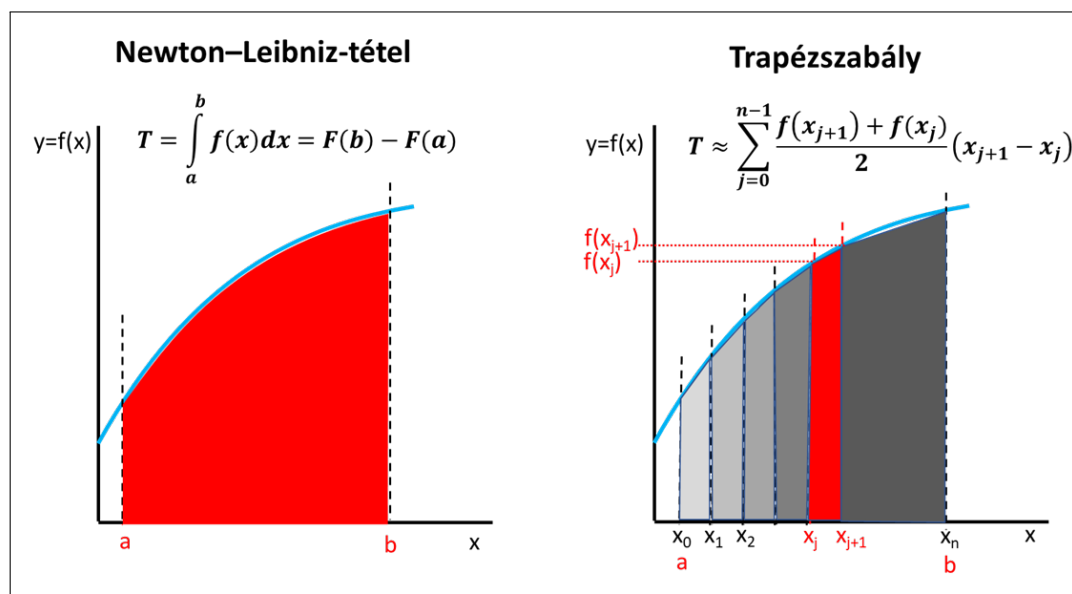
ahol c_i a különböző hatványú x együtthatója; egy másodfokú polinom esetén pl. $f(x) = c_2 \cdot x^2 + c_1 \cdot x^1 + c_0 \cdot x^0$. Ennek a primitív függvénye (határozatlan integrálja, $F(x)$) az alábbiak szerint számolható:

$$F(x) = \int f(x) dx = \sum_{i=0}^n \frac{c_i}{i+1} \cdot x^{i+1}, \quad (18)$$

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)

$$T = \int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a), \quad (19)$$

azaz a (18) kifejezésben először a felső (b), majd az alsó (a) határt helyettesítjük x helyére és képezzük a két tag különbségét. A példafüggvényre tehát $T = \frac{c_2}{3} \cdot b^3 + \frac{c_1}{2} \cdot b^2 + \frac{c_0}{1} \cdot b^1 - \left(\frac{c_2}{3} \cdot a^3 + \frac{c_1}{2} \cdot a^2 + \frac{c_0}{1} \cdot a^1 \right)$.



8. 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 8. ábra, jobb panel), azaz

$$T \approx \sum_{j=0}^{n-1} \frac{f(x_{j+1}) + f(x_j)}{2} \cdot |x_{j+1} - x_j|. \quad (20)$$

Matematikailag itt tulajdonképpen feltételezzük, hogy elegendően kicsi Δx intervallumon a függvény egyenessel 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 (20) egyenlet szerint, a 8. 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 az 5. táblázat két további oszlopaként (pl. T_{oda} és T_{vissza}) tüntesse fel. Amennyiben az adott mérési paraméterek esetén az Optigelre 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 különbségként.