

2. Makromolekulás oldatok tulajdonságai

A makromolekulák kis molekulákból (un. monomerekből) kovalens kötéssel felépülő óriás molekulák, a molekulatömegük (M) általában nagyobb, mint 10000 g/mol. Eredetük szerint lehetnek természetes és mesterséges (szintetikus) anyagok; kémiai szerkezetük rendkívül változatos, így tulajdonságaik is nagy variabilitást mutatnak. Csak a lineáris láncú makromolekulák oldódnak alkalmas oldószerben, de a molekulatömeg növekedésével az oldékonyságuk csökken. Az oldódás sebessége igen lassú, a szilárd szemcsékbe hatoló oldószer molekulák szolvatálják (vízben hidratálják) a láncokat, a szemcsék térfogata nő, duzzadnak, majd a duzzadás korlátlanra válik, a szolvatált láncok kiszabadulnak és az egyedi gombolyagok az oldatban kerülnek; a térhálós szerkezetű anyagok duzzadása korlátozott (a térhálót összetartó kovalens kötések miatt).

A makromolekulák szabadon mozgó láncrészei az un. szegmensek kölcsönhatásban vannak a oldószer-molekulákkal (szolvatáció) és egymással. A gombolyag konformációja, mérete és alakja a lánc szerkezetétől, az oldószer természetétől és a hőmérséklettől függ. Változó körülményekkel a láncok össze- vagy kigombolyodhatnak, az előző a láncok kontrakciója, az utóbbi az expanziója. Jól szolvatáló un. jó oldószerben az expanziós, rossz oldószerben pedig a kontrakciós hatás a nagyobb. Vannak olyan körülmények (oldószer és hőmérséklet) amelyekben mindkét hatás fellép, és így a gombolyagok látszólag kölcsönhatásmentes, un. kvázi-ideális állapotban vannak. Elvileg minden polimer-oldószer rendszerhez tartozik egy olyan hőmérséklet, amelyen az expanziós és kontrakciós hatások éppen kompenzálják egymást. Ezt Θ -hőmérsékletnek, vagy FLORY-hőmérsékletnek nevezzük. Az az állapot pedig, amelyben e hatás megvalósul, a Θ -állapot. Theta-állapotban tehát 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. Θ -állapotban így érvényesek az ideális statisztikus gombolyagra vonatkozó megállapítások és összefüggések is. A láncmolekula kigombolyodása, a $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ reális láncvégtávolság FLORY szerint az α expanziós faktorról fejezhető ki a $\langle h^2 \rangle_0$ statisztikus láncvégtávolság figyelembevételével:

$$\langle h^2 \rangle = \langle h^2 \rangle_0 \alpha^2$$

Az expanziós faktor értéke így Θ -állapotban $\alpha = 1$, mely α értékének reális minimuma. Laboratóriumi körülmények között a Θ -hőmérséklet csak néhány oldószer-polimer rendszerrel érhető el. Szobahőmérsékleten egy adott makromolekulára a Θ -állapotot egy oldószer-kicsapószer elegyben lehet megvalósítani. Az eredetileg jó oldószerben oldott polimeroldathoz (jól szolvatált oldószer-polimer rendszerhez) a polimerre nézve kicsapószer adagolva elérhetünk egy olyan állapotot, amikor a polimer-molekulák látszólag kölcsönhatásmentes állapotba kerülnek. A kicsapószer fokozatos adagolásával tehát megvalósítható az adott hőmérsékleten a Θ -állapot; az ehhez tartozó összetétel Θ -elegy összetételnek nevezzük. A Θ -elegy összetétel meghaladó mennyiségű kicsapószer adagolva az oldathoz a polimer-molekula – a molekulatömegétől függően – kicsapódik a rendszerből, fázisátváltás történik, amelyet kezdetben a rendszer zavarosságának növekedése jelez.

Polimer oldatok fizikai-kémiai tulajdonságai sok esetben jelentősen eltérnek a kis molekulájú vegyületeknél tapasztaltaktól. Lényeges eltérés, hogy molekulatömegük nem adható meg egyetlen számmal még monodiszperz minta esetén sem, ennél is csak egy szűk méret intervallum jellemző az molekulatömeg eloszlásra. Szélesebb eloszlással bíró polidiszperz minták átlagos molekulatömeg értékei különbözőek és a meghatározási módszertől függenek. A polimer oldatok gyakran mért, jellemző tulajdonságai:

- ozmózis nyomás (membrán egyensúly)
- fényszórás (statikus és dinamikus módszerek)
- ülepedés centrifugális erőterben (ultracentrifugálás)
- viszkozitás (híg oldatok kapilláris és polimer gélek rotációs viszkozimetria)

Ezek a fontosabb mérhető tulajdonságok egyben molekulatömeg meghatározási lehetőségek, amelyek különféle átlag molekulatömegeket eredményeznek. Például az ozmózisnyomás koncentráció függésből a szám szerint, a fényszórásból és az ülepedési egyensúlyból a tömeg szerint súlyozott átlag molekulatömeg számolható.

Polimer oldatok viszkozitása

Polimeroldatok viszkozitása függ a hőmérséklettől, az oldószer minőségétől, valamint a polimer minőségétől, molekulatömegétől és koncentrációjától.

Gömbalakú kolloid részecskéket tartalmazó oldatok relatív viszkozitása (η_{rel}) kizárólag azok térfogattörtjétől (φ) függ az EINSTEIN-összefüggés szerint:

$$\eta_{rel} = 2.5 \varphi + 1$$

ahol a relatív viszkozitás $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$ megadja, hogy az oldat η viszkozitása hányszor nagyobb az oldószer η_0 viszkozitásánál. A polimer $\varphi = v_p/v_o$ összefüggéssel definiált térfogattörtje megadható az v_o térfogatú oldatban lévő polimer térfogatának (v_p) ismeretében, ez utóbbi a v_o térfogatban feloldott polimer m tömegének és a gombolyag ρ_g sűrűségének ismeretében számolható:

$$\varphi = (m/\rho_g)/v_o = (m/v_o)/\rho_g = c_p/\rho_g$$

ahol c_p a polimeroldat koncentrációja (g/ml). Az utóbbi kifejezést az Einstein egyenletbe helyettesítve kapjuk az

$$\eta_{rel} = 1 + 2.5 c_p/\rho_g \text{ összefüggést, amelyet átrendezve}$$

$$(\eta_{rel} - 1)/c_p = 2.5/\rho_g = \eta_{sp}/c_p$$

bevezethető a specifikus viszkozitás ($\eta_{sp}=(\eta-\eta_0)/\eta_0$). Ez utóbbi egyenlet csak végtelen híg oldatokban érvényes, ahol az áramló makromolekulás gombolyagok közötti kölcsönhatás elhanyagolható, ami csak nulla koncentrációra extrapolált határértéként érhető el. A η_{sp}/c_p adatokat a polimer koncentráció függvényében ábrázolva és nulla polimer koncentrációra extrapolálva megkapjuk az ún. határviszkozitást ($[\eta]$):

$$\lim_{c_p \rightarrow 0} \eta_{sp}/c_p = [\eta] = 2.5/\rho_g$$

Ez az összefüggés mutatja, hogy a polimerek oldásakor tapasztalható viszkozitásnövekedés fordítva arányos a ρ_g átlagos gombolyagsűrűséggel. A KUHN-féle gyököstörvény szerint

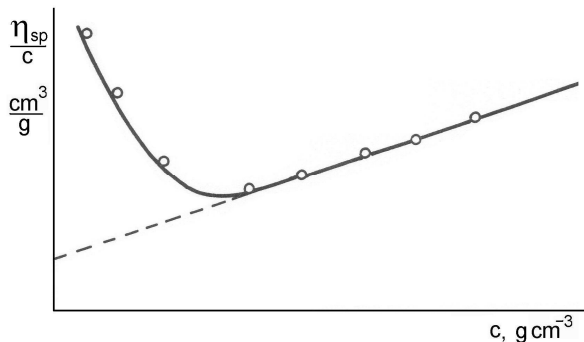
$$\rho_g = K_p M^{-1/2}$$

pedig a statisztikus gombolyag sűrűsége növekvő molekulatömeggel (M) csökken.

Az egyenleteket összevonva molekulatömeg meghatározására használható összefüggéshez jutunk:

$$[\eta] = 2.5/K_p M^{-1/2} = K_\eta M^{1/2}$$

amely a Θ -állapotban lévő, ideális statisztikus gombolyagot tartalmazó oldatra vonatkozó KUHN-féle viszkozitástörvényként ismert.



Ha a szolvatáció a polimerlánc kigombolyodását eredményezi, a ρ_g gombolyagsűrűség csökken, ami az egyenlet 1/2 exponensét növeli és így helyette az oldószer jóságától, a szolvatációtól függő értékkel (a) kell számolni. A határviszkozitás tetszőleges szolvatáció esetében a KUHN-MARK-HOUWINK-egyenlettel adható meg:

$$[\eta] = K_{\eta} M^a$$

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

A K_{η} a polimertől, az a kitevő pedig az oldószer-polimer kölcsönhatástól függő állandó, értéke általában 0,5 – 0,85 között változik. Ezen konstansok numerikus értékei nagyszámú polimer-oldószer párra megtalálhatók polimer kézikönyvekben. Néhány adatot a 2.1. táblázatban foglaltunk össze.

2.1. táblázat A KUHN-MARK-HOUWINK-egyenlet állandói különféle polimeroldatokra

Polimer	Oldószer	t °C	K_{η} (ml/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

A polimeroldatok relatív viszkozitását a legegyszerűbben az OSTWALD-féle kapilláris viszkoziméterben határozhatjuk meg a kifolyási idők mérésével. Mivel a HAGEN-POISEUILLE-törvény szerint a térfogati áramlási sebesség ($Q=V/t$)

$$Q = \frac{\pi \cdot R^4}{8 \cdot L \cdot \eta} \cdot \Delta p$$

a kapilláris geometriáján (R sugár, L hossz), a folyadékoszlop hidrosztatikai nyomásán ($\Delta p \propto h \rho$, ahol ρ a folyadék sűrűsége, h az oszlop magassága) kívül az áramló folyadék η viszkozitásától függ. Az oldószert és az oldatot azonos viszkoziméterben vizsgálva az átáramló térfogat, a kapilláris geometria és a folyadékoszlop magassága ugyanaz, így a viszkozitás az adott térfogat átáramlásához szükséges idő (t az oldat, t_0 pedig az oldószer átfolyási ideje) és a sűrűség szorzatával arányos. Ha eltekinthetünk az oldószer és a híg oldat közötti sűrűségkülönbségtől ($\rho = \rho_0$) a relatív viszkozitás felírható

$$\eta_{rel} = \eta/\eta_0 = t \rho/t_0 \rho_0 \sim t/t_0$$

a kifolyási idők hányadosaként. A híg oldat specifikus viszkozitása pedig az

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \sim (t - t_0)/t_0$$

összefüggéssel számolható. Merve az oldószer és a különböző koncentrációjú (c_p) oldatok t_0 és t kifolyási idő értékeit, a η_{sp}/c_p adatok számolhatók, amelyeket a c_p függvényében ábrázolva meghatározható a $[\eta]$ határviszkozitás (2.1. ábra).

Vízben oldódó/duzzadó makromolekulák

A vízben oldódó/duzzadó makromolekulák hidrofil jellegűek, általában vizes rendszereiket tanulmányozzák, ill. használják. Kémiai szerkezetüktől függően lehetnek:

- nem-ionos makromolekulák, a láncban heteroatomot tartalmazó (pl. polietilénoxid (-CH₂-CH₂-O)_p, POLYOX; polietilénlikol, PEG) hidrofil polimerek és
- ionos makromolekulák, ill. polielektrolitok, amelyek kémiailag kötött disszociábilis funkciós csoportokat tartalmaznak, így a töltéshordozóvá válhatnak.

Polielektrolit oldatok és hidrogélek

A polielektrolitok lineáris lánc vagy térhálós szerkezetűek, a funkciós csoportjaik minősége szerint pedig

- anionos vagy savas (pl. -COO⁻, poliakrilsav),
- kationos vagy bázikus (pl. -NH₃⁺, poliamin) és
- amfoter (pl. polipeptid lánc, fehérjék)

jellegűek lehetnek. Töltésállapotuk függ a funkciós csoportjaik minőségétől, valamint a közeg pH-jától és elektrolittartalmától. A polielektrolitok és vizes oldataik tulajdonságait (pl. duzzadókéességüket, oldatbeli stabilitásukat, viszkozitásukat, elektroforetikus vándorlási sebességüket) döntően a töltéshordozó jellegük befolyásolja.

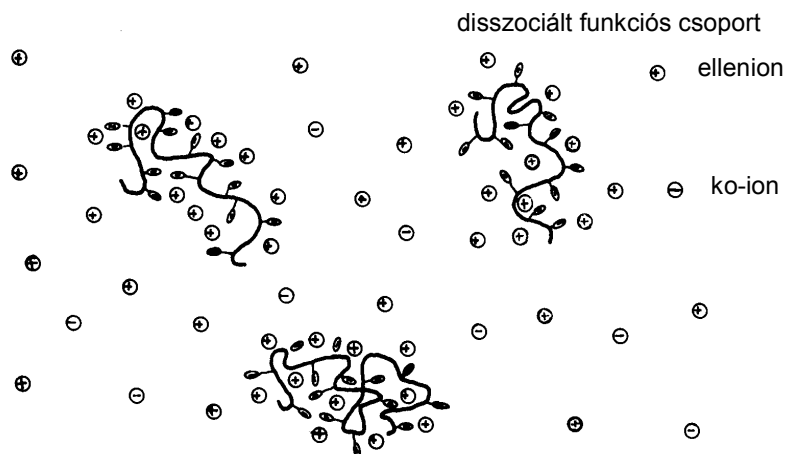
Eredetük szerint lehetnek természetes polielektrolitok (pl. fehérjék, nukleinsavak) és mesterséges, szintetikus termékek (pl. a széleskörűen használt poli-akrilsavak, poli-akrilátok). Szervetlen polielektrolitok is ismeretesek, mint például a poli-szilikátok vagy a poli-alumínium-kloridok.

A láncokhoz kovalens kötésekkel rögzített a sok funkciós csoport disszociációja következtében töltéshordozóvá válnak a láncok, a gombolyagokban töltések halmozódnak fel, amelyet az ellenionok, ko-ionok felhője semlegesít, a töltésemlegesítés a gombolyag környezetében jön létre. A gombolyagok konformációja az oldat pH-jától és az oldott elektrolitok minőségétől és koncentrációjától függ.

A szénláncokhoz, vagy térhálózathoz kémiai kötással rögzített töltések a kölcsönös taszítás miatt egymástól a lehető legtávolabbra igyekeznek elhelyezkedni. A láncok expanziója sokkal nagyobb, mint a semleges makromolekulák kigombolyodása jó oldószerben. A láncokon lévő töltések nemcsak a makroionok konformációs állapotát befolyásolják, hanem nagy lokális töltéssűrűséget hoznak létre a láncok körül, amely az oldatban lévő egyszerű elektrolitok ionjainak megoszlását megváltoztatják, amint ezt a 2.2. ábra szemlélteti. Elektromos kettősréteg alakul ki, az ellenionok (a poliion töltésével ellentétes töltésű) a gombolyag körül felhalmozódnak, árnyékolják a rögzített töltések taszító hatását. Az elektrolitok koncentrációjának növelésével növekszik a fix töltések taszításának árnyékolása és fokozatosan csökken a láncok expanziója, azaz elegendően nagy ionerősségnél a láncok össze tudnak gombolyodni.

A töltések a funkciós csoportok disszociációjával alakulnak ki, amelyet - különösen gyenge savas, vagy gyenge bázikus csoportoknál - a közeg pH-ja alapvetően befolyásol, de a kialakuló nagy lokális töltéssűrűség miatt jelentős ionerősség függést is mutat. Az ellenionok minősége, elsősorban vegyértéke, nem csak a kettősréteg szerkezetére gyakorolt hatása, hanem a funkciós csoportokkal való kémiai kölcsönhatása miatt is lényeges. Indifferens elektrolitok töltésárnyékoló hatása elősegíti a funkciós csoportok disszociációját, ezért növekvő elektrolitkoncentrációval kezdetben kismértékű láncexpanzió, majd a láncok

nagymértékű kontrakciója következik be. Amikor az ellenionok kémiai kölcsönhatásba léphetnek a funkciós csoportokkal (sóképzés, komplexálás, pl. -COOH , -OH és Ca^{2+} , Al^{3+}), akkor a felületi disszociáció mellett jelenlévő más kémiai folyamatok is befolyásolják a poliionok töltésállapotát. Általában a többértékű ellenionok már kis mennyiségben jelentősen csökkentik a töltéssűrűséget és ennek következtében gombolyodás mértékét.



2.2. ábra Lineáris láncú savas polielektrolit (polianion) gombolyagok, az ellenionok és a ko-ionok megoszlása sematikusán

A polielektrolitok oldhatósága és az oldat viszkozitása jelentősen változik pH-val és az oldott sók minőségével és mennyiségével.

A gyengén savas (pl. -COOH) vagy gyengén bázikus (pl. -NH_2) funkciós csoportot tartalmazó polielektrolitok töltésállapota elsősorban a közeg pH-jától függ. A funkciós csoportok disszociáció képessége minőségüktől függ. Általában a savas polielektrolitok lúgos oldatában negatív, míg a bázikus természetűek savas oldatában pozitív töltésű poliionok keletkeznek. Az amfoter polielektrolitok (pl. a fehérjék) kémiai összetételüknél fogva mind savas, mind pedig bázikus csoportokat tartalmaznak. Ha az oldat pH-ja egy adott érték, akkor a pozitív és negatív töltések száma a molekulán belül megegyezik, a gombolyag elektromosan semleges állapotba kerül. Ez az izoelektromos állapot, az ehhez tartozó, az amfoter polielektrolitot jellemző pH az izoelektromos pont (i.e.p.). A legtöbb fehérje inkább savas karakterű, a bázisos természetűek ritkábbak. Az izoelektromos állapotot - amikor tehát a fehérjemolekula pozitív és negatív töltéseinek száma egyenlő, vagyis a molekula netto töltése nulla - a pH változtatásával idézhetjük elő. Azt a pH értéket, amelyenél a fehérje izoelektromos állapotban van, a fehérje izoelektromos pontjának nevezzük.

Az izoelektromos pontból a fehérjemolekula tulajdonságaira következtethetünk. Ha ugyanis a pH-t a savas tartományba toljuk el és ezáltal a karboxil-csoportok disszociációja visszaszorul, az aminocsoportok sót képeznek, és sokkal nagyobb mértékben disszociálnak, mint semleges pH-nál. Ennek következtében a negatív töltések száma csökken, a pozitív töltések száma pedig növekszik. Ha tehát a fehérje izoelektromos pontja a savas tartományban van, akkor a molekulában a karboxil csoportok dominálnak, ellenkező esetben pedig az aminocsoportok. A legtöbb fehérje izoelektromos pontja 4.5 - 5.5 közötti pH-nál van. A duzzadóképeség, a viszkozitás és a stabilitás izoelektromos állapotban minimális, így e

tulajdonságok pH-függésének vizsgálata felhasználható az i.e.p. meghatározására. Az i.e.p. pH-ján lévő vizes oldataik stabilitását tekintve a fehérjék egyik csoportja izostabilis (pl. albumin, zselatin), ezek az oldatban maradnak az i.e.p. pH-ján, csak dehidratáló szerekkel csaphatók ki; a másik csoport, az izolabilis (pl. kazein) fehérjék viszont kicsapódnak az i.e.p. pH-ján.

Hidrogélek

A hidrogélek alaktartó makromolekulás rendszerek, amelyek vízben duzzadó hidrophil anyagok, gyakran kiszáritott gélek, un. xerogélek vízben való duzzadásával keletkeznek. Szerkezetüket tekintve lehetnek:

- kémiai térhálók (kovalens vagy ionos kötésekkel felépített) (pl. keratin, kitin, keményítő, cellulóz, amilopektin) vagy
- fizikai térhálók (másodlagos kötésekkel összetartott) (pl. zselatin, xantán gumi)

A hidrogélek nagy gyakorlati jelentőséggel bírnak a gyógyszer formulálásban, a kozmetikai és élelmiszeriparban; a természetes eredetű gélképzők közül a kitozánt, a hyaluronsavat és a cellulóz származékokat (pl. karboximetil-, hidroxietil- cellulóz) igen széles körben alkalmazzák.

Xerogél darabkákat vízbe dobva vagy páradús körülmények között tárolva idővel nagy, a száraz minta tömegét többszörösen meghaladó mennyiségű folyadékot képes felvenni. Eközben térfogata nő, szilárdsága, rugalmassága jelentős mértékben megváltozik, de alakja közel változatlan marad. Ezt a jelenséget nevezzük duzzadásnak. Duzzadás során a gélvázat alkotó molekulákat a víz hidratálja, a funkciós csoportjaik disszociálnak, a keletkező töltések között taszító erők lépnek fel. A duzzadást a térfogatváltozáson kívül kalorimetriásan mérhető hőfelszabadulás és igen jelentős többletnyomás fellépése is kíséri.

A duzzadás és az életjelenségek kapcsolata közismert mind az egészséges növényi és állati szervezetek fejlődése és változásai, mind pedig bizonyos kóros elváltozások (ödémák, nefritis, stb.) kapcsán.

Figyelem! Az 2.1. és 2.2. feladatokat két hallgató végzi párhuzamosan. Mindkét hallgató kezdje a 2.2. feladat géljeinek elkészítésével, mivel azokat csak 1 óra duzzadás után lehet mérni. Ezután mindkét hallgató készítse el a 2.1. feladat oldatait. A mérést az egyik hallgató a 2.1., a másik pedig a 2.2. feladattal kezdje, majd cseréljenek és a még el nem végzett feladattal folytassák.

2.1. feladat Polimerek molekulatömegének meghatározás kapilláris viszkoziméterrel

Eszközök: 1 db OSTWALD-féle kapilláris viszkoziméter, 1 db stopperóra, 1 db bemérő csónak, 1 db 50 ml-es mérőlombik, 1 db 25 ml-es és 1 db 10 ml-es hasas pipetta, 5 db 50 ml-es főzőpohár.

Anyagok: PEG (polietilen-glikol) különféle molekulatömegű minták

A vizsgálandó polimermintából mérjen ki egy adott (3,5-7,5 g közötti) mennyiséget az 50 ml-es mérőlombikba. Töltse fel a lombikot desztillált vízzel jelig.

FONTOS: A polimerek lassan oldódnak, kezdetben csak duzzadnak. Figyelje meg a PEG darabok duzzadását. A szilárd mintán lévő buborékokat távolítsa el lassú mozgással. Jelre töltés előtt a lombikot ne rázogassa. A PEG oldat erősen habzik.

A PEG oldódása után az adott töménységű törzsoldatból készítsen ismételt 2-szeres hígítással hígítási sorozatot. 25 ml oldatot pipettázzon ki a mérőlombikból az egyik 50 ml-es főzőpohárba. (Kétjelű pipetta használatánál a jel alatt maradt oldatot tegye vissza a mérőlombikba!) A maradékot hígítsa desztillált vízzel 2-szeresre, homogenizálja és vegyen ki a hígított oldatból 25 ml-t az 50 ml-s főzőpohárba; a mérőlombikban maradt 25 ml oldatot hígítsa ismét 2-szeresre, homogenizálja és vegyen ki belőle 25 ml-t; még egyszer ismétlje meg a hígítást.

Mérje az elkészített oldatsorozat 10-10 ml-es mintáinak a viszkozitását Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterben. Mérés előtt alaposan mossa át desztillált vízzel a viszkozimétert, legalább 100 ml-t szivasson át a kapillárison vízszugár-szivattyúval. A 10 ml térfogatot hasas pipettával mérje a viszkoziméterbe. Szívja fel a folyadékot a viszkoziméter gömbjének felső jele fölé, vigyázva, hogy ne menjen a műanyag csőbe. Majd hagyja szabadon áramolni a folyadékot, közben figyelje a meniszkusz süllyedését. Mérje az átfolyási időt úgy, hogy indítsa el a stoppert amikor a meniszkusz a gömb feletti jelen áthalad és állítsa meg, amikor a gömb alattin. Először határozza meg a desztillált víz két jel közötti átfolyási idejét (t_0), majd mérje az oldatok átfolyási idejét (t) a növekvő töménységnek megfelelő sorrendben, végül a törzsoldatét is. Az átfolyási idő mérést, a bemért 10 ml folyadék ismételt felszívásával, 3-szor kell megismételni minden mintánál, kivéve a túl hosszú (pl. 6-7 perc) átfolyási idejű mintákat (ezek ismétlésére nincs idő, így elegendő 1-2-szer mérni őket).

Számolja ki az oldatok relatív illetve specifikus viszkozitását és foglalja táblázatba az eredményeket:

PEG oldatok		átfolyási idő, s				$\eta_{rel}=t/t_0$	$\eta_{rel}-1 = \eta_{spec}$	η_{spec}/c_p
Hígítás	c_p , g/ml	1.	2.	3.	átlag			
∞ (víz)	0					1	0	-

Ábrázolja az η_{spec}/c_p értékeket a polimerkoncentráció függvényében. A kísérleti pontokra fektetett egyenes nulla polimerkoncentrációra való extrapolációjával határozza meg a határviszkozitást $[\eta]$. A 2.1. táblázatban lévő konstansokat használva a Kuhn-Mark-Houwink egyenlettel számolja ki a PEG minta viszkozitás átlag molekulatömegét. Értelmezze az eredményeket!

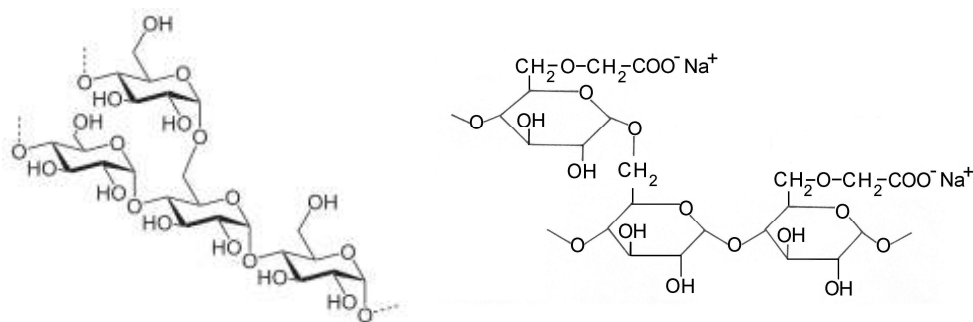
2.2. feladat CMA hidrogélek reológiai vizsgálata

A CMA karboximetil (-CH₂-COO⁻Na⁺) amilopektin (2.3. ábra) egy elágazó láncú poliszacharid, a keményítő kémiai módosításával előállított gélképző anyag. A keményítő különféle növényekben keletkezik, különböző szerkezetű glükóz molekulákból épül fel, melynek összegképlete (C₆H₁₀O₅)_n. Az építő alaplomokulák száma 10 és 500 ezer között változik. A keményítő két főkomponenst tartalmaz, az amilózt és az amilopektint, melyek aránya a különböző növényekben eltérő lehet. A keményítő jellemző tulajdonságai közé tartozik, hogy

hideg vízben oldhatatlan, forró vízben gyorsan duzzad és kolloid oldatot képez, amely lehűtve géllé dermed: "csirízt" alkot.

A keményítőoldatok, ill. gélek képződését és tulajdonságai oxidációval, hidrolízissel éter-, ill. észter-származékok előállításával lényeges mértékben befolyásható. A módosított keményítő-származékok között található legismertebbek a karboxi-metil-keményítőféleségek.

A CMA egy tipikus anionos polielektrolit, relatív moláris tömege a százezret is elérheti. Vízben gyorsan duzzad és már viszonylag kis koncentráció esetén gélt képez. Hátránya viszont, hogy érzékeny az elektrolitok és különösen a többértékű kationok jelenlétére. Géljeiben több mikroorganizmus gyorsan szaporodik, illetve szaporítható, ezért tartósítani kell, melyre elsősorban a NIPAGIN (metil-p-hidroxi-benzoát) alkoholos oldatát használják. Ennek ellenére nagyon sok iparágban (pl. élelmiszer-, gyógyszer-, kozmetikai- és textiliparban) elterjedten alkalmazzák.



2.3. ábra Egy elágazó láncú poliszacharid (bal oldal) és a karboxi-metil-amilopektin (jobb oldal) molekula szerkezetének részlete

Vizsgálat célja annak bemutatása, hogy a CMA koncentrációja vagy az oldat pH-ja hogyan befolyásolja a CMA-gélek szerkezetképzését és reológiai sajátosságait.

Eszközök: RHEOTEST-II rotációs viszkoziméter, 0,01 g pontosságú mérleg, 1 db bemérő csónak, 3 db 100 ml-es főzőpohár, 3 db üvegbot, 1 db 50 ml-es mérőhenger, 1 db 10 ml-es osztott pipetta, kanál

Anyagok: CMA minták, 0,1 M NaOH vagy KOH oldat, univerzális pH papír

Döntse el, hogy a koncentráció- vagy a pH-függést akarja tanulmányozni! Mérjen 3 főzőpohárba a koncentráció-függés tanulmányozásához 3 különböző mennyiségű CMA-t, a pH-függéshez pedig 3x egy adott tömegű CMA-t úgy, hogy a készítendő 50 g tömegű gél minták CMA koncentrációja 2,2 és 3,6 g/100 g között legyen. Adjon annyi desztillált vizet a poharakba, hogy a minták végső mennyisége 50 g legyen. Vegye a víz sűrűségét 1 g/ml-nek, [tekintszen el annak](#) hőmérséklet-függésétől (pl. 20°C 0,9982 g/ml; 25°C 0,9970 g/ml) és mérje ki mérőhengerrel a szükséges víz térfogatot (50 – a lúg ml – a bemért CMA g).

FONTOS: A vizet kis részletekben adjuk a CMA-hoz, közben az üvegbottal kevergessük intenzíven a gélesedő anyagot.

A pH-függés tanulmányozásánál maradjon a pH az egyik pohárban az eredeti, a másik 2 pohárba viszont ~10 perc kevergetés után adjon 2 különböző, 1– 5 ml közötti mennyiségű lúgot a (pl. 1 és 3, 2 és 4 vagy [2,5](#) és [5](#) ml) az osztott pipettával. Hagyja 1 órát duzzadni a

géleket, időnként kevergesse meg a poharak tartalmát. 1 óra állás után becsülje meg a gélek pH-ját pH-papírral.

Töltse be (a kanalat használva) a szükséges mennyiségű gél a viszkoziméter kiválasztott mérőfejébe és mérje meg a folyásgörbéket növekvő (1-12 fokozat), majd csökkenő (12-1 fokozat) nyírássebesség gradienseknél.

A mért adatok alapján számolja ki a D (1/s) nyírássebesség gradiens és τ (Pa) nyírófeszültség értékeket a konverziós táblázat segítségével. Foglalja táblázatba a mért és számolt adatokat.

Nyírássebesség gradiens, 1/s		Skála, α mért		Nyírófeszültség, Pa	
Fokozat 1a ...	D, 1/s	növekvő irány	csökkenő irány	növekvő τ , Pa	csökkenő τ , Pa

Ábrázolja **mindhárom** folyásgörbét (a $\tau - D$ függvényeket) **lehetőleg egy ábrán** és **hasonlítsa őket össze**, értékelje a gélek folyási tulajdonságait. Állapítsa meg, hogy a CMA-gélek milyen reológiai rendszertípushoz (ideális viszkózus, dilatáns, szerkezeti viszkózus, reális plasztikus) tartoznak. Elemezze hogyan változik a folyásgörbe jellege, **továbbá** az egy adott, 50-200 1/s közötti sebességgradiensnél az $\eta_{látsz} = \tau / D$ összefüggéssel számolt látszólagos viszkozitás a vizsgált tényező (a CMA koncentráció vagy a pH) függvényében.

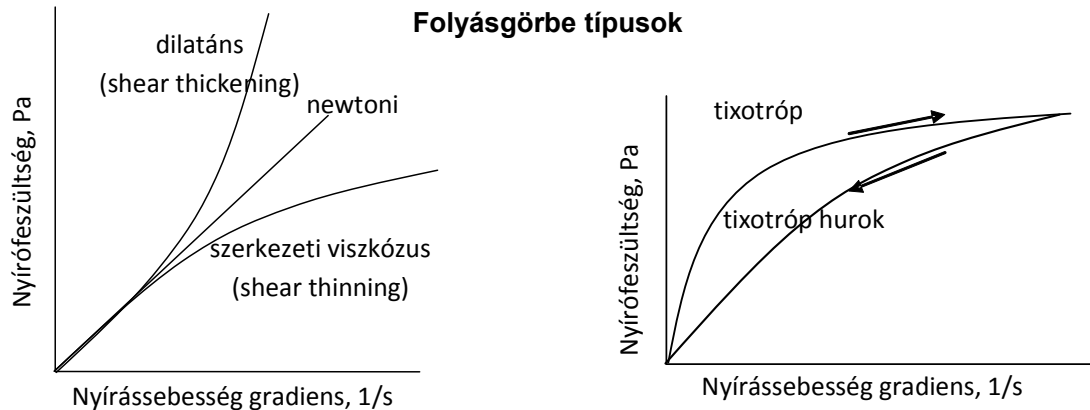
Rotációs viszkozimetria

A rotációs viszkoziméterekben két koncentrikus henger közé helyezzük a vizsgálandó anyagot. Az egyik henger rögzített, a másik pedig különböző szögsebességgel forgatható. A henger forgatása a vizsgálandó anyagot nyírja, tangenciálisan deformálja, amely a deformációval szemben ellenállást fejt ki. A viszkózus rendszereknél (pl. folyadékoknál) a nyírófeszültség (a henger felületegységére vonatkoztatott nyíróerő, τ , $N/m^2 = Pa$) arányos a deformációsebesség gradiensevel (D , 1/s), az arányossági tényező a belső súrlódási együttható (η , Pa s), így felírható a Newton összefüggés: $\tau = \eta D$.

A newtoni (ideális viszkózus) folyadékoknál a nyírófeszültség (τ) a sebességgradiens (D) lineáris függvénye, így a viszkozitás (η) állandó, nem függ az áramlási sebességtől a lamináris áramlás tartományában és állandó hőmérsékleten. Ettől az ideális viselkedéstől kétféle eltérés lehetséges: i) a szerkezeti viszkózus, vagy nyírásra elfolyósodó (shear thinning) anyagoknál a viszkozitás csökken, ii) a dilatáns, vagy nyírásra szilárduló (shear thickening) rendszereknél pedig növekszik a nyírás sebességének növelésével. Ezen anyagok folyási tulajdonságait nem lehet egyetlen adattal, a viszkozitással leírni, jellemzésükhöz a $\tau = f(D)$ (folyásgörbe) vagy az $\eta = f(D)$ (viszkozitás görbe) függvényeket használjuk (2.4. ábra). Plasztikus (BINGHAM-test) és pszeudo-plasztikus rendszereknél a folyásgörbék lineáris szakaszának $D = 0$ -ra történő extrapolálásával a BINGHAM-féle folyáshatárt (τ_B), a meredekségből pedig a plasztikus viszkozitást (η_{pl}) kapjuk: $\tau = \tau_B + \eta_{pl} D$.

Vannak olyan rendszerek (paszták, masszák, krémek, gélek), amelyeknek a viszkozitása függ az alkalmazott mechanikai hatás nagyságától és a behatás idejétől. Ezt viselkedést mérni, jellemezni lehet, ha a rendszerek relaxációs ideje ($10 - 10^3$ s) összemérhető a mérés idővel. Leggyakoribb időfüggő jelenségek: i) A tixotrópia, amikor állás közben hosszabb-rövidebb idő alatt felépülő, alaktartó szilárd-szerű szerkezet mechanikai behatásra

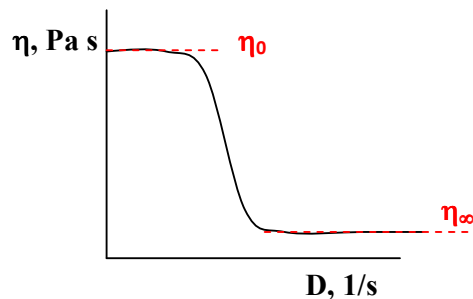
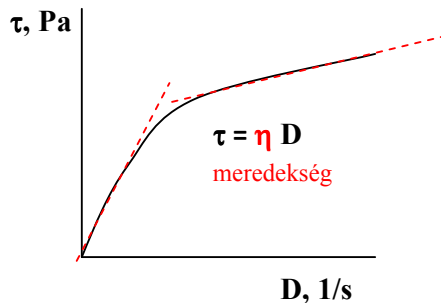
(pl. nyírás) összeomlik, folyékonyvá válik; a nyírás alatt folyadék-szerűen viselkedő rendszer szerkezete nyugalomban felépül, az izoterm reverzibilis szol-gél átalakulás a tixotróp hurokkal jellemezhető (2.4. ábra). ii) Ennek ellentétje az antitixotrópia vagy negatív tixotrópia. iii) A reopexia az a jelenség, amikor a szerkezet lassú keverés közben épül fel. Ezen jelenségek tanulmányozására és függvények meghatározására a rotációs viszkoziméterek alkalmasak.



Reális plasztikus (pseudoplasztikus) rendszerek

folyásgörbéje

viszkozitásgörbéje



2.4. ábra Különböző reológiai (folyási) viselkedés jellemzése

A RHEOTEST rotációs viszkoziméterben (2.5. ábra) a belső henger szögsebessége különböző értékekre állítható és egyúttal meghatározható a hozzátartozó nyírófeszültség is. A műszer sebességváltója 1,2...12 állásban, egy további áttétellel egy kapcsoló a, ill. b helyzetbe való állításával megkettőzhető, így a fokozatok száma 24. Minden fokozatnak megfelel egy fordulatszám és a 2.2. táblázatból leolvasható a hozzátartozó D sebességgradiens, ha a hálózati frekvencia nem tér el jelentősen az 50 Hz-től.

A belső henger falán ébredő, a részben lévő anyag nyírási ellenállásával arányos nyírófeszültség (τ) a mért torziós nyomatékból az alábbi összefüggéssel számítható:

$$\tau = \frac{F_s}{2\pi h} = \frac{F_s}{2\pi h} \frac{r}{r} = \frac{M}{2\pi r^2 h}$$

ahol F_s a súrlódó erő, r a belsőhenger sugara és h a magassága, M pedig $F_s r$ a belső hengerre ható fékező erő forgatónyomatéka. Ez utóbbival arányos a műszer által mutatott skálárész (α) és mivel adott hengerre $2\pi r^2 h = \text{konstans}$, a nyírófeszültség (τ) számolható a műszer adott hengereire vonatkozó Z konstansok (2.3. táblázat) segítségével:

$$\tau = Z \alpha$$

A τ és D ismeretében a látszólagos viszkozitást ($\eta_{\text{látsz}}$, Pa·s egységekben), amely minden mért sebességgradiens-, ill. nyírófeszültségnél más és más érték, az alábbi összefüggéssel számoljuk:

$$\eta_{\text{látsz}} = \tau/D$$

A reológiai mérés kivitelezése

A különböző viszkozitású anyagok mérésére különböző méretű N, S, ill. H jelű - külső henger (mérőpohár) szolgál. Az S mérőpohárhoz három különböző méretű (S1, S2, ill. S3) belső henger, az N, ill. H jelű mérőpohárhoz pedig egy-egy ugyancsak N, ill. H jelű belső henger tartozik. Megfelelő mérőpohár és belső henger esetén a D a 0.16-1310 s⁻¹ tartományban 24 fokozatban változtatható. A nyírófeszültség 0.16-300 Pa, a látszólagos viszkozitás pedig 0.1-10⁵ Pa·s tartományban mérhető. A kisviszkozitású (többé-kevésbé még folyékony) anyagokat, **a növekvő viszkozitással rendben** az N, ill. S1, S2 vagy S3, a nagyviszkozitású (már pasztaszerű) anyagokat a H hengerrel és a hozzátartozó mérőpohárral vizsgáljuk.

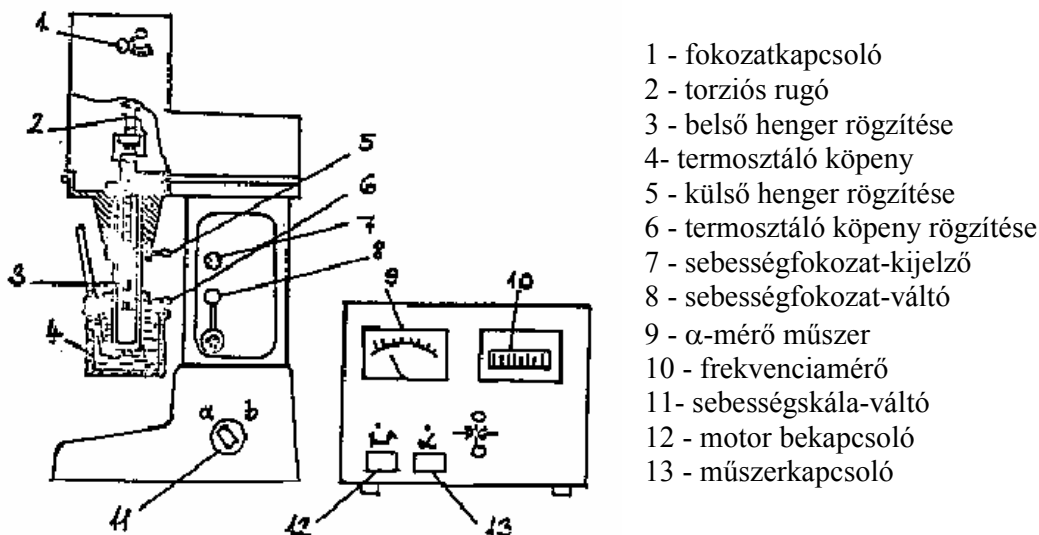
Mérés előtt mind a mérőpoharat, mind pedig a belső hengert gondosan meg kell tisztítani. A vizsgálandó anyagból - a belső henger méretétől függően - különböző mennyiségeket kell tölteni a külső hengerbe.

Határozzuk meg a műszer skálakitérését először fokozatosan növekvő, majd közvetlenül utána fokozatosan csökkenő sebességgradienseknél. A 2.2. és 2.3. táblázatok alapján számítsuk ki az egyes sebességgradiensekhez tartozó nyírófeszültségeket.

Ellenőrző kérdések:

- 2.1. Hogyan oldódnak a polimerek? Mi a jó és rossz oldószer? Mi a Θ állapot?
- 2.2. Hogyan változik az oldószer jóságával és a hőmérséklettel a polimer gombolyagok konformációja?
- 2.3. Sorolja fel a polimeroldatok gyakran mért, jellemző tulajdonságait!
- 2.4. Magyarázza a polimeroldatok egyik olyan tulajdonságát, aminek mérésével átlagos molekulatömeg határozható meg! Miért csak az átlagos molekulatömeg értelmezhető a polimerekre?
- 2.5. Milyen makromolekulák képesek vízben oldódni és melyek duzzadni? Irjon 1-1 példát!
- 2.6. Mik a polielektrolitok? Csoportosítsa őket a makromolekula szerkezete és funkciós csoportjaik minősége szerint!
- 2.7. Mitől függ a polielektrolitok duzzadása, ill. a gombolyagok konformációja a vizes oldatokban?
- 2.8. Milyen a polimer oldatok viszkozitása a kis molekulájú vegyületek oldataihoz viszonyítva? Mitől függ a polimeroldatok viszkozitása?
- 2.9. Hogyan határozható meg a határviszkozitás és milyen összefüggésben van a polimerek molekulatömegével?
- 2.10. Mik a hidrogélek? Jellemezzen egy anyagot, amelyből hidrogél készíthető!
- 2.11. Milyen anyagok folyási tulajdonságai jellemezhetők korrekt módon csak rotációs viszkozimetriával?
- 2.13. Mi a folyásgörbe? Rajzolja fel a különféle folyástípusok folyásgörbéit!
- 2.14. Mi a viszkozitásgörbe? Rajzolja fel a pszeudoplasztikus folyás viszkozitásgörbéjét!
- 2.15. Mi a tixotrópia? Rajzolja fel a tixotróp rendszerek jellemző folyásgörbéjét!

Rheotest 2 készülék kezelési útmutató



- 1 - fokozatkapcsoló
- 2 - torziós rugó
- 3 - belső henger rögzítése
- 4 - termosztáló köpeny
- 5 - külső henger rögzítése
- 6 - termosztáló köpeny rögzítése
- 7 - sebességfokozat-kijelző
- 8 - sebességfokozat-váltó
- 9 - α -mérő műszer
- 10 - frekvenciamérő
- 11 - sebességskala-váltó
- 12 - motor bekapcsoló
- 13 - műszerkapcsoló

belső henger jele	N	S1	S2	S3	H
töltési mennyiség, ml	15	25	30	35	17

2.5. ábra A Rheotest 2 (RV2) rotációs viszkoziméter felépítése

Rögzítse a kiválasztott belső hengert a forgatótengelyhez egy torziós rugó ellenében (3) úgy, hogy egyik kezével a csavart megemeli, a másik kezében tartott henger tengelyét feltolja a csavar közepén lévő részbe ütközésig, majd kis erővel felfelé nyomva lassan elfordítja kattanásig. Ezután engedje el a csavart, majd óvatosan a hengert is (vigyázzon, hogy ne essen le); ha sikerült rögzíteni, akkor a hengert a bajonett zár fenntartja, ha nem ismételve meg figyelmesebben. Helyezze el a mérendő anyag szükséges mennyiségét (lásd a táblázatot a 2.5. ábrán) a külső hengerbe és rögzítse azt a rögzítő csavar (5) segítségével. Figyeljen arra, hogy a csavart helyezze el a külső hengeren a feltolás előtt, úgy, hogy a pereme alul legyen, ezután óvatosan tolja fel a külső hengert és forgassa körbe amíg a hornyok a helyükre nem kerülnek. Figyelje meg, hogy a szemben lévő két horony mérete eltér. Ha jól pozicionálta a külső hengert, akkor csak egy vékony rést lát a henger felső részén; ha vastag a rés, akkor forgassa el ~ 180 fokkal a hengert. Ezután emelje fel a csavart és figyelve a vízszintes helyzetére és menetére rögzítse a készülékhez.

FONTOS, hogy még a rögzítés előtt ellenőrizze elegendő-e a betöltött anyag mennyisége: ha sok, akkor kifolyik a hengerből, esetleg a belső henger tengelyét is elszennyezi (szigorúan elkerülendő!), ami csak a készülék szervizelésével tisztítható; ha kevés, akkor nem fedi a hengerpalást felületét (a pozicionálás után engedje le kissé a hengert és ellenőrizze a fedést), és egy kis mennyiséget töltsön után a pontos mérés érdekében.

A belső és külső hengerek elhelyezése után indítsa a mérést. Kapcsolja be a motort a 12 gomb megnyomásával (világít és a 10 frekvenciamérő kimozdul), a műszert pedig a 8 gombbal (világít és a 9 α -mérő műszer mutatója kilendül, majd a 0-n megáll). A 8 sebességfokozat-váltó karral indítsa a motor forgatását. A forgatási sebesség a 8 karral fokozatonként állítható 1-től 12-ig. A fokozatok kétféle skálán: *a*-n, ill. *b*-n változtathatók a

11 gombbal. Az a -t választva nagyobb tartományban tud mérni (lásd a 2.2. táblázatot). Emelje a forgatási sebességet az $1a, 2a \dots 12a$, vagy az $1b, 2b \dots 12b$ sebességfokozat szerint, majd fordított sorrendben csökkentse azt. Minden egyes fokozatban várjon néhány másodpercet, amíg a nyírás stacionárius állapotba kerül és olvassa le az α -t a 9 mérő műszer mutatójának állása szerint (a mutató kissé inog, főként a kicsi sebesség fokozatokban, a nagyoknál pedig időben csökkenhet, különösen tixotróp anyagoknál). Célszerű a mérés, az α -értékek leolvasása előtt magasabb fordulatszámoknál, a ~ 7 -8 fokozatot elérve 10-15 másodpercig nyírni az anyagot. Ha a növekvő sebességgel az α -értéke közelíti a 100 skálarészt, akkor az I fokozatkapcsolóval az I-es állásból a II-be kell kapcsolni. Ezzel a nyomatékot mérő rugó erőállandója egy nagyságrenddel változik és az α -t mérő készülék méréshatára 10-szeresre nő. A leolvasott α értékeket a henger-konstanssal szorozva (2.3. táblázat) kapjuk meg a nyírófeszültség ($\tau = \alpha Z$) értékeket.

A minta mérésének befejezése után először távolítsa el a külső hengert az (5) rögzítő csavar lecsavarása után a hengert lehúzza, majd a belső hengert is a bajonett zár (3) csavarjának felemelésével. Ez utóbbi közben tartsa a másik kezét e henger alatt, hogy megtudja fogni a leeső hengert. Vigyázzon ne ejtse el, a mérendő gélek csúszások! Bőséges csapvízzel mosogassa el alaposan a hengereket, majd öblítse el desztillált vízzel, csepegtesse ki a vizet belőlük, a külsejüket törölje papír törülkövel szárazra. Figyeljen arra, hogy a belső henger szárában ne maradjon víz. (Ha mégis víz marad benne, akkor nem fogja tudni feltolni a hengert a bajonett záras rögzítéshez.)

2.2. táblázat Rheotest 2 (Typ RV2) készülék nyírássebesség gradiens értékei (D, 1/s) különböző (1a - 12a, ill. 1b-12b) sebességfokozatokon, 50 Hz hálózati frekvenciánál

Fokozat	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a	11a	12a
D, 1/s	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b	9b	10b	11b	12b
S1, N	3,0	5,4	9,0	16,2	27,0	48,6	81,0	145,8	243	437,4	729,0	1312,0
	1,5	2,7	4,5	8,1	13,5	24,3	40,5	72,9	121,5	218,7	364,5	656,0
S2	1,0	1,8	3,0	5,4	9,0	16,2	27,0	48,6	81,0	145,8	243,0	437,4
	0,5	0,9	1,5	2,7	4,5	8,1	13,5	24,3	40,5	72,9	121,5	218,7
S3, H	0,33	0,6	1,0	1,8	3,0	5,4	9,0	16,2	27,0	48,6	81,0	145,8
	0,17	0,3	0,5	0,9	1,5	2,7	4,5	8,1	13,5	24,3	40,5	72,9

2.2. táblázat Rheotest 2 (Typ RV2) készülékek hengerkonstansai

Készülékszám: 5205		
Hengerpár jele	I. állás Z, Pa/skálarész	II. állás Z, Pa/skálarész
N/N	0,340	3,35
S/S1	0,584	5,84
S/S2	0,608	5,93
S/S3	0,792	7,88
H/H	2,83	27,53