

## 4. gyakorlat

POLIMER GÉLEK VISZKOZITÁSÁNAK  
MEGHATÁROZÁSA ROTÁCIÓS VISZKOZIMETRIÁVAL

## 4.1. Elméleti bevezető

## 4.1.1. Makromolekulás oldatok, ill. gélek 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 korlátlanul válik, a szolvatált láncok kiszabadulnak és az egyedi gombolyagok az oldatba kerülnek; a térhálós szerkezetű anyagok duzzadása korlátozott (a térhálót összetartó kovalens kötések miatt).

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

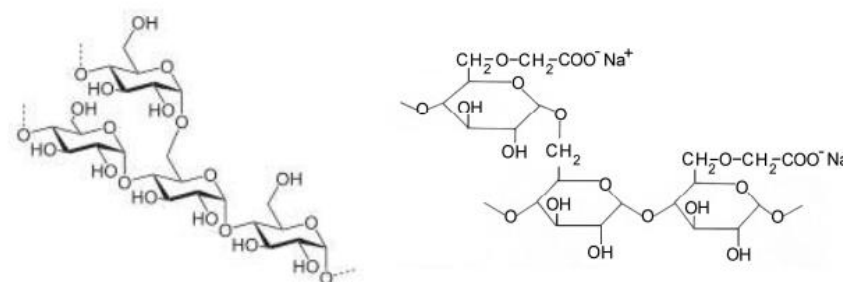
- kémiai térhálók (kovalens vagy ionos kötésekkel felépített) (pl. keratin, kitin, keményítő, cellulóz, amilopektin) vagy
- fizikai térhálók (másodlagos kötésekkel összetartott) (pl. zselatin, xantán gumi).

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 helyezve 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.

A CMA karboximetil ( $-\text{CH}_2\text{-COO}^-\text{Na}^+$ ) amilopektin (**1. 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  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ . Az építő alapelemek száma 10 és 500 ezer között változik. A keményítő két főkomponenst tartalmaz, az amilózt és az amilopektint, melyek aránya a különböző növényekben eltérő lehet.



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

A keményítő jellemző tulajdonságai közé tartozik, hogy hideg vízben oldhatatlan, forró vízben gyorsan duzzad és koloid oldatot képez, amely lehűtve gélle dermed: "csirízt" alkot. A keményítőoldatok, ill. gélek képződését és tulajdonságait oxidációval, hidrolízissel éter-, ill. észter-származékok előállításával lényeges mértékben befolyásolható. A módosított keményítőszármazékok között található legismertebbek a karboxi-metil-

keményítő- féleségek. A CMA egy tipikus anionos polielektrolit, relatív molekulatömege a százazret is elérheti. Vízben gyorsan duzzad és már viszonylag kis koncentráció esetén gél 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-hidroxibenzoát) alkoholos oldatát használják. Ennek ellenére nagyon sok iparágban (pl. élelmiszer-, gyógyszer-, kozmetikai- és textiliparban) elterjedten alkalmazzák.

A polimerek egy sor jellemző fizikai- kémiai sajátságait oldatban szokták vizsgálni. 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 a 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 esetében kapilláris- és polimer gélek esetében rotációs viszkozimetria)

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

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  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ , POLYOX; polietilén-glikol, PEG) hidrofil polimerek és

- ionos makromolekulák, ill. polielektrolitok, amelyek kémiaailag kötött disszociálható funkció csoportokat tartalmaznak, így töltéshordozóvá válhatnak.

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

- anionos vagy savas (pl.  $-\text{COO}^-$ , poliakrilsav),
- kationos vagy bázikus (pl.  $-\text{NH}_3^+$ , poliamin) és
- amfoter (pl. polipeptid lánc, fehérjék)

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

A láncokhoz kovalens kötésekkel rögzített sok funkció csoport disszociációja következtében töltéshordozóvá válnak a láncok, a gombolyagokban töltések halmozódnak fel, amelyet az ellenionok, kationok felhője semlegesít, a töltésemlegesítés a gombolyag környezetében jön létre. A gombolyagok konformációja az oldat pH-jától és az oldott elektrolitok minőségétől és koncentrációjától függ. Mindezek a paraméterek a polimer oldat, ill. gél viszkozitását is jelentősen befolyásolják, ill. a polielektrolitok oldhatósága és az oldat viszkozitása jelentősen változik pH-val és az oldott sók minőségével és mennyiségével.

#### 4.1.2. Rotációs viszkozimetria

Polimeroldatok viszkozitása függ a hőmérséklettől, az oldószer minőségétől, valamint a polimer minőségétől, molekulatömegétől és koncentrációjától. A polimeroldatok, gélek, szuszpenzió, ill. egyéb kolloidális rendszerek viszkozitás- meghatározásának egyik legjobb módja a rotációs viszkozimetria.

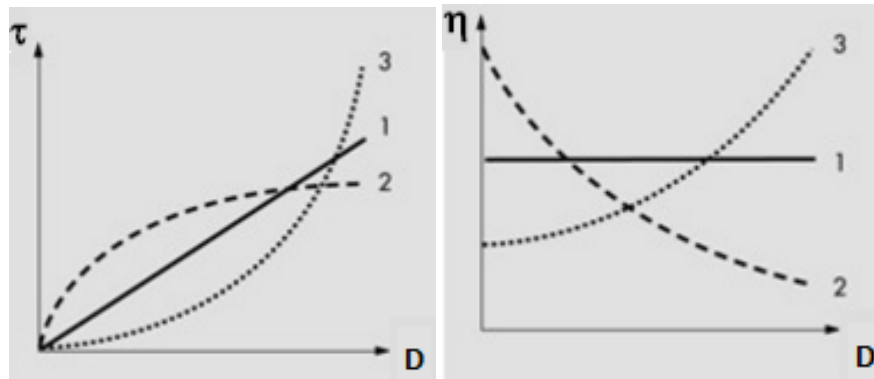
A rotációs viszkoziméterekben két koncentrikus henger között helyezkedik el a vizsgálandó anyag. Az egyik henger rögzített, a másik pedig különböző szögsebességgel forgatható. A henger forgatása a vizsgálandó anyagot tangenciálisan deformálja, amely a deformációval szemben ellenállást fejt ki. Viszkózus (newtoni) rendszereknél (pl. kismolekulás folyadékoknál) a

súrlódási ellenállás jellemezhető a súrlódási erővel. Mivel a részben lévő anyag deformációja nyírás, az ellenállás mértéke erővel, ill. az erőnek a henger felületességére vonatkoztatott nagyságával, az ún. nyírófeszültséggel jellemezhető. Jele  $\tau$ , mértékegysége  $\text{N/m}^2$  vagy Pascal (Pa). Viszkózus rendszerekre ismeretes az alábbi összefüggés:

$$\tau = \eta D$$

ahol  $D$  a deformációsebesség gradiens ( $\text{s}^{-1}$ ),  $\eta$  pedig a belső súrlódási együttható. A newtoni folyadékoknál a nyírófeszültség ( $\tau$ ) a sebességgradiens ( $D$ ) lineáris függvénye, azaz a viszkozitás ( $\eta$ ) állandó (2. **ábra** 1. számú vonal). Más anyagoknál a lineáris függés nem érvényes, a viszkozitás nem állandó. Kétféle eltérés van az ideális viselkedéstől:

- szerkezeti viszkózus, vagy nyírásra elfolyósodó (shear thinning) anyagoknál a viszkozitás csökken (2. számú vonal),
- dilatáns, vagy nyírásra szilárduló (shear thickening) rendszereknél pedig növekszik a nyírás sebességének növelésével (3. számú vonal)



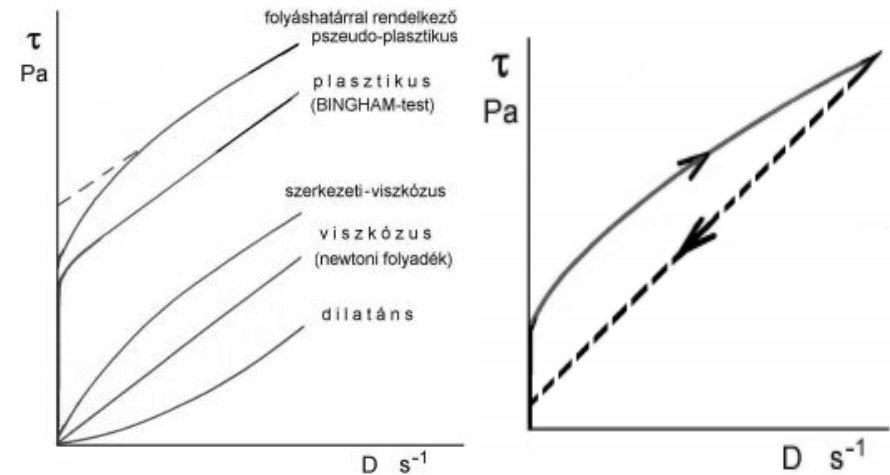
**2. ábra.** Különböző reológiai rendszerek folyás- (bal oldali ábra) és viszkozitás- (jobb oldali ábra) görbéi 1: ideálisan viszkózus (Newtoni); 2: szerkezeti viszkózus (nyírásra elfolyósodó); 3: dilatáns (nyírásra szilárduló)

Ezért ezeknek az anyagoknak a folyási tulajdonságait nem lehet egyetlen adattal, a belső súrlódási együtthatóval leírni, hanem jellemzésükhöz a  $\tau = f(D)$  (folyásgörbe) vagy az  $\eta = f(D)$  (viszkozitásgörbe) függvényeket használjuk (2. **ábra**). Ezen függvények meghatározására alkalmasak a rotációs viszkoziméterek.

Plasztikus (BINGHAM-test) és pszeudo-plasztikus rendszereknél a folyásgörbék lineáris szakaszának  $D = 0$ -ra történő extrapolálásával a BINGHAM-féle folyáshatárt ( $\tau_B$ ), a meredekségből pedig a plasztikus viszkozitást ( $\eta_{pl}$ ) kapjuk (3. **ábra**):

$$\tau = \tau_B + \eta_{pl} D$$

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



**3. ábra.** Reológiai rendszerek folyásgörbéi (bal oldali ábra) és egy tixotróp rendszer folyásgörbéje (jobb oldali ábra)

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 folyadékszerűen viselkedő rendszer szerkezete nyugalomban felépül, az izoterm reverzibilis szol-gél átalakulás a tixotróp hurokkal jellemezhető (3. ábra). ii) Ennek ellentettje 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.

A rotációs viszkoziméterben a belső henger szögsebessége különböző értékekre állítható és egyúttal meghatározható a hozzátartozó nyírófeszültség, ill. viszkozitás is. A belső henger spirálrugóval csatlakozik a forgatótengelyhez, amit szinkronmotor hajt meg. A forgatótengely fordulatszáma különböző értékekre állítható. A  $D$  sebességgradiens arányos a motor fordulatszámával, mert

$$D = du/db \sim \Delta u/\Delta b = k r \omega = 2 k \pi n,$$

ahol  $\Delta b$ : a réstávolság,  
 $\Delta u$ : a belső henger kerületi sebessége,  
 $r$ : a belső henger sugara,  
 $\omega$ : a belső henger szögsebessége,  
 $n$ : a belső henger fordulatszáma,  
 $k$ : konstans

A forgatótengely forgása a spirálrugón keresztül áttevődik a belső hengerre, ezért a belső henger rövid idő után ugyanolyan szögsebességgel forog, mint a forgató tengely. A készülék bekapcsolásakor a belső henger tehetetlensége folytán a rugó megfeszül. Ha a két henger között súrlódást okozó anyag nem lenne, a rugó feszültsége teljesen megszűnne a fordulatszám felvételekor. Súrlódó anyag jelenléte miatt azonban a rugó feszülése nem szűnik meg teljesen, ezért ilyenkor a forgató tengely és a forgatott henger egymáshoz képest bizonyos szöggel elfordulva marad az azonos szögsebesség ellenére is. A forgató tengelyhez egy potenciométer csatlakozik, melynek állító tengelye a belső hengerhez rögzített. A

potenciométer ellenállása arányos a henger szögmaradásával, ezért a szögmaradást a potenciométer ellenállásának mérésével, gyakorlatilag a potenciométeren áthaladt áram erősségének mérésével határozhatjuk meg.

#### 4.2. A gyakorlat célja, az elvégezendő feladat

A mérés célja a karboximetil- cellulóz (CMC) polimer által képzett gél szerkezetképzésének és reológiai sajátosságainak vizsgálata, ill. az erre alkalmas rotációs viszkoziméter működésének elsajátítása. A gyakorlat célja továbbá, hogy megállapítsuk, a kiadott vizes CMC gél milyen típusú reológiai rendszerek közé tartozik és magyarázatot adjunk reológiai viselkedésére. Ehhez a polimer gélek folyásgörbéit ( $\tau = f(D)$ ) fogjuk meghatározni, melyből a rendszer viszkozitás ( $\eta$ ) és folyáshatár ( $\tau_B$ ) értékei szintén megadhatóak.

*Eszközök:* Rheotest típusú rotációs viszkoziméter tartozékaival, 1 db üveg mintatartó henger, 5 db 100 cm<sup>3</sup>-es főzőpohár, 4 db üvegbot, 1 db 10 cm<sup>3</sup>-es osztott pipetta, 1 db 1L-es spriccflaska

*Anyagok:* 4%-os CMC hidrogél, ioncserélt víz

1. Először a gyakorlatvezető segítségével a rotációs viszkozimétert kell üzembe helyezni
2. Ezt követően fel kell venni a kiindulási 4%-os CMC gél folyásgörbéjét (lásd 2. ábra). Az alkalmazott mérőfej (hengerpárok) megválasztását a gél viszkozitása szabja meg: minél kevésbé viszkózus az anyagunk, célszerűbb annál kisebb rést alkalmazni a belső (mozgó) és külső (álló) hengerek között. A különböző mérőfejekhez szükséges mintatérfogatókat a műszer mellé kihelyezett táblázat mutatja. Az első mérést célszerű az S/S2 hengerpárral elvégezni. A mérés előtt a belső (forgó) hengert felhelyezzük a

műszer forgatótengelyére<sup>1</sup>. A minta betöltése a külső fém hengerbe történik, majd a külső hengert (a mintával) lassan és óvatosan a belső hengerre húzzuk, a megfelelő pozícióba állítjuk és rögzítjük az erre a célra szolgáló menetes fém gyűrűvel.

Ezt követően egyre növekvő, majd csökkenő fordulatszámok (azaz nyírássebesség gradiensek) alkalmazása mellett felvesszük a minta folyásgörbéjét. A készülék jobb oldalán található 12 fokozatú váltókar segítségével tudjuk a fordulatszámot szabályozni, a mérés során minden fokozathoz meghatározzuk a műszer által mutatott  $\alpha$  skálarész kitérését.

A mérési eredményeket foglaljuk össze az alábbi táblázat szerint:

x% polimer koncentráció; T= °C; alkalmazott mérőfej: ?, z=?					
fokozat	D (1/s)	$\alpha_{oda}$	$\alpha_{vissza}$	$\tau_{oda}$ (Pa)	$\tau_{vissza}$ (Pa)

A folyásgörbék ( $\tau = f(D)$ ) elkészítéséhez szükséges nyírássebesség gradiens ( $D$ ) értékeket a műszer mellé kihelyezett táblázatból tudjuk meghatározni az alkalmazott hengerektől és fordulatszámoktól függően, míg a nyírófeszültség ( $\tau$ ) értékek  $\alpha$  skálarész kitérés értékekből számolhatóak:

$$\tau = z \cdot \alpha$$

a  $z$  (Pa/ beosztás) értékek ismeretében, melyeket az adott hengerpárokra vonatkozóan szintén a mellékelt táblázatban találjuk.

A mérés után a hengereket vízzel majd desztillált vízzel alaposan mossuk el!

<sup>1</sup> Ennek során a motor forgatótengelyének végén található csatlakozót ütközésig óvatosan felemeljük és fixen tartjuk, majd a mérőfejet felhelyezzük és a csatlakozót elengedjük. A mérőfej eltávolítása, ill. cseréje ugyanígy történik, gondosan ügyelve rá, hogy a forgatótengelyt jelen esetben is felemelt pozícióban és fixen tartjuk.

3. Ezt követően a kiadott 4%-os CMC polimer oldatból készítsünk legalább 4 pontból álló hígítási sorozatot úgy, hogy a sorozat legtöményebb tagja a 4%-os minta legyen, míg a leghígabb tagja a lehető legközelebb legyen a műszer alsó mérési tartományához, azaz a legkisebb réstávolsággal rendelkező hengerpár (S/S1) alkalmazása esetén az  $\alpha$  skálarész kitérés értéke legalább 30 legyen. Amennyiben a gyakorlatvezető mást nem mond, úgy az alkalmazott polimer koncentrációk rendre 4 (kiadott gél), 3, 2 és 1% legyenek.

Vegyük fel a különböző koncentrációval rendelkező polimer oldatok folyásgörbéit az előbbieken ismertetett módon. A mérési eredményeket jelen esetben is foglaljuk össze a fenti táblázatnak megfelelően.

### 4.3. A mérési eredmények kiértékelése

1. Foglaljuk össze táblázatosan a különböző koncentrációkkal rendelkező gélek, ill. polimer oldatok viszkozimetriás mérése során kapott eredményeket.

2. Ábrázoljuk a folyásgörbéket (oda- és visszaág is) és állapítsuk meg azok jellegét. Értékeljük ki őket a típustól függően (ha plasztikus:  $\eta_{pl}$  és  $\tau_B$  értékek megadása a folyásgörbe csökkenő sebességgradiensek esetén mért szakaszából, ha szerkezeti viszkózus:  $\eta_{látszólagos}$  meghatározása).

3. Ábrázoljuk a polimer koncentráció függvényében a makromolekulás rendszer viszkozitás ( $\eta$ ) és folyáshatár ( $\tau_B$ ) értékeit és adjunk magyarázatot az értékek alakulására.

4. A legtöményebb gél esetében ábrázoljuk a rendszer viszkozitásgörbéjét ( $\eta = f(D)$ ) is és adjunk magyarázatot annak lefutására.

**Ellenőrző kérdések**

1. A polimerek definíciója
2. Milyen makromolekulák képesek vízben oldódni és melyek duzzadni?  
Irjon 1-1 példát!
3. Mik a polielektrolitok? Csoportosítsa őket a makromolekula szerkezete és funkciós csoportjaik minősége szerint!
4. Mik a hidrogélek? Jellemezzen egy anyagot, amelyből hidrogél készíthető!
5. Milyen anyagok folyási tulajdonságai jellemezhetők korrekt módon csak rotációs viszkozimetriával?
6. Mit nevezünk folyásgörbének és viszkozitásgörbének?
7. Milyen folyásgörbe típusokat ismersz?
8. Mi a nyírófeszültség? (definíció, jel, mértékegység)
9. Mik a newtoni folyadékok?
10. Milyen eltérések lehetségesek a reológiai viselkedésben a newtoni folyadékoktól?
11. Mi a tixotrópia? Rajzolja fel a tixotróp rendszerek jellemző folyásgörbéjét?
12. Mely folyásgörbe típusok lehetnek jellemzőek a koherens rendszerekre?
13. Hogyan lehet meghatározni a plasztikus viszkozitást ( $\eta_{pl}$ ) és a Bingham-féle folyáshatárt ( $\tau_B$ )?
14. Hogyan lehet befolyásolni a polimer gélek viszkozitását?